



**HAL**  
open science

# Les magmas parentaux du volcanisme récent du Bas-Vivarais (Ardèche, France) : composition, conditions de genèse et origine de leur richesse en CO<sub>2</sub>

Roxane Buso

## ► To cite this version:

Roxane Buso. Les magmas parentaux du volcanisme récent du Bas-Vivarais (Ardèche, France) : composition, conditions de genèse et origine de leur richesse en CO<sub>2</sub>. Sciences de la Terre. Université Clermont Auvergne, 2023. Français. NNT : 2023UCFA0134 . tel-04860570

**HAL Id: tel-04860570**

**<https://theses.hal.science/tel-04860570v1>**

Submitted on 1 Jan 2025

**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.

UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE

Collegium des Sciences Fondamentales

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

## Thèse de doctorat

Présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

*Spécialité : Structure et évolution de la Terre et des autres planètes*

par

**Roxane BUSO**

Titulaire du Master Sciences de la Terre, des Planètes et de l'Environnement

Spécialité Magmas et Volcans

### **Les magmas parentaux du volcanisme récent du Bas-Vivarais (Ardèche, France) : composition, conditions de genèse et origine de leur richesse en CO<sub>2</sub>**

Soutenue publiquement le 17 mai 2023 devant un jury composé de :

<b>Yann Morizet</b>	Université de Nantes	Rapporteur
<b>Sébastien Pilet</b>	Université de Lausanne	Rapporteur
<b>Fleurice Parat</b>	Université de Montpellier	Examinatrice
<b>Vittorio Zanon</b>	University of the Azores	Examinateur
<b>Nathalie Bolfan-Casanova</b>	Université Clermont Auvergne	Présidente du jury
<b>Muriel Laubier</b>	Université Clermont Auvergne	Examinatrice
<b>Didier Laporte</b>	Université Clermont Auvergne	Directeur de thèse
<b>Nicolas Cluzel</b>	Université Clermont Auvergne	Co-encadrant de thèse
<b>Federica Schiavi</b>	Université Clermont Auvergne	Co-encadrante de thèse



Cette thèse (allocation doctorale et coûts de la recherche) a été financée dans le cadre du projet :

« VolcAURA : *Volcanisme récent en région Auvergne Rhône-Alpes* :

*Activité magmatique et risque volcanique dans la Chaîne des Puys et en Ardèche* »

de l'appel à projet Pack Ambition Recherche 2018 de la **Région Auvergne Rhône-Alpes**.



Ce travail a aussi bénéficié des soutiens financiers des structures suivantes :

- le **Parc naturel régional des Monts d'Ardèche, Géoparc mondial UNESCO**



- le **programme d'excellence ClerVolc** du Centre International de Recherche 4 « Catastrophes naturelles et développement durable » de l'I-SITE CAP 20-25





# Remerciements

Au cours de ces années de thèse et plus généralement au cours de ma vie à Clermont-Ferrand, j'ai eu le privilège de rencontrer et de partager des moments avec de nombreuses personnes magnifiques. Si j'ai réussi à arriver au bout de mon aventure clermontoise et à achever ma thèse, c'est avant tout grâce à l'aide de toutes ces personnes, que ce soient des collègues de laboratoire, des amis proches ou ma famille. J'espère pouvoir trouver des mots assez forts pour vous transmettre toute ma reconnaissance et vous remercier à la hauteur de tout le soutien que vous m'avez apporté. Cette partie est la dernière à écrire, mais certainement la plus compliquée, car elle marque la fin d'une grande aventure et le début d'une nouvelle. C'est le cœur lourd de toute cette nostalgie que je vous remercie.

Mes premiers remerciements vont bien sûr à mes directeurs de thèse, sans qui toute cette grande aventure n'aurait pas été possible. **Didier**, merci de m'avoir guidée et soutenue depuis le Master 2. On me demandait souvent si vous arriviez à m'accorder du temps malgré la direction et j'affirmais que vous deviez être surhumain pour arriver à m'octroyer autant de temps et à toujours être présent pour répondre à mes questions. Expert dans l'art du doute, vous m'avez également appris à toujours remettre en question mes données et mes idées préconçues afin d'être sûre de ce que je proposais. Vous verrez par contre que j'ai mis de côté vos conseils sur l'esprit de synthèse pour cette partie... Merci pour tout ça, peut-être que j'arriverais un jour à vous tutoyer. **Federica**, merci pour ta patience et ton soutien sans faille tout au long de la thèse et surtout pendant mes moments de doute. Toujours positive et prête à rire, j'ai adoré tous nos moments de rigolade au Synchrotron, au Raman, sur le terrain, en conférence ou ailleurs. Toujours avec bienveillance, mais avec le franc-parler qui te caractérise, tu as aussi su me pousser à mon maximum durant toute ma période d'écriture. Tes morceaux de chocolat, tes conseils et surtout ta bonne humeur vont me manquer, merci pour tout ça. **Nicolas**, merci pour tes encouragements et ta constante bienveillance. Tu as toujours écouté avec attention et considération mes idées (parfois piteuses), sans jamais me dévaluer. Au contraire, tu veilles toujours à faire des remarques (toujours constructives) avec précaution et humour pour ne jamais vexer. Merci pour les bons moments que nous avons partagés à sillonner l'Auvergne, à chercher des enclaves cachées en Ardèche et à manger de la truffade. Mon seul regret est de ne pas avoir pu partager avec toi le moment de la célébration de la soutenance, ce n'est que partie remise ! Merci à vous trois pour la confiance que vous m'avez accordée et pour m'avoir permis de réaliser mon rêve d'enfant.

Un grand merci à l'ensemble du jury, **Nathalie Bolfan-Casanova**, **Muriel Laubier**, **Yann Morizet**, **Sébastien Pilet**, **Fleurice Parat**, **Vittorio Zanon**, pour avoir accepté de lire et

juger mon travail. Merci pour l'ensemble des discussions lors de la soutenance, pour vos retours et vos conseils. J'espère avoir été à la hauteur de vos attentes et j'espère avoir de nouvelles occasions de discuter avec vous dans le futur. Un merci particulier à **Muriel** et **Nathalie** pour votre soutien et pour l'ensemble des discussions (scientifiques ou non) au détour d'un couloir ou autour d'un verre.

Je tenais ensuite à remercier les personnes extraordinaires qui ont contribué à mon travail de thèse, sans votre aide je ne serais pas arrivé à récolter la plupart de mes données. Merci à **Claire Fonquernie** pour le concassage des tephres et l'analyse des standards au CHNS ; à **Jean-Luc Devidal** pour la calibration et l'aide aux mesures des échantillons à la microsonde électronique et au LA-ICP-MS ; à **Simon Falvard** pour l'analyse des olivines et des inclusions au tomographe à rayons X, mais également pour ta constante bonne humeur alors même qu'il faisait 40 °C dans la salle ; à **Franck Pointud** pour ta bienveillance, ton aide avec le piston-cylindre et pour m'avoir expliqué et accompagné pendant la fabrication des cellules de sel ; à **Antoine Mathieu** pour ton aide avec le piston-cylindre et pour m'avoir toujours rendu service quand j'en avais besoin ; à **Jean-Louis Fruquière** et **Cyrille Guillot** pour la réalisation des pièces d'assemblage du piston-cylindre ; à **Thierry Hamel** pour l'aide informatique apportée pendant toute ma thèse, à **Sylvaine Jouhanel** pour ton aide dans ma recherche de certains ouvrages bibliographiques, à **Clara Gorce** pour le concassage des tephres de la Vestide du Pal ; à **Emmanuelle Defive** pour les discussions intéressantes sur le volcanisme du Bas-Vivarais ; à **Julia Eychenne** pour m'avoir aidée avec la mesure de la densité avec le pycnomètre à eau ; à **Andrea Somogyi**, **Kadda Medjoubi** et à l'ensemble du personnel scientifique et administratif du Synchrotron SOLEIL pour leur aide lors des cartographies 2D des bulles. Enfin, un grand merci à **Mickaël Laumonier** pour les longues journées d'analyses passées au FIB et au Synchrotron. Grâce à toi, les journées à tronçonner des bulles sont passées beaucoup plus rapidement ! Merci également pour l'aide et les conseils que tu m'as apportés tout au long de ma thèse et de mon stage de M2.

Merci à l'ensemble du pôle administratif, **Audrey Chazal**, **Nathalie Elaydi**, **Angélique Chanut** et **Gilles Schweiger** pour votre aide permanente et votre disponibilité. Merci **Audrey** pour ton temps lorsque j'avais de nombreuses questions, pour ton efficacité, ta bienveillance et ta bonne humeur au quotidien. C'était toujours un plaisir d'avoir des discussions avec toi ! **Nathalie**, merci pour ton aide précieuse, pour ta gentillesse et ta joie de vivre au quotidien. Remplir des ordres de mission ne sera jamais plus aussi amusant ! J'espère que tu pourras continuer tes voyages et faire le tour du monde avant que l'on se revoie ! **Angélique**, merci pour ton aide et ta disponibilité lors de toutes mes tâches administratives. Sans toi, je ne m'en serais jamais sortie avec tous ces retours de mission. Enfin, **Gilles**, merci pour ton humour et ta gaieté au quotidien, tes petites blagues vont nous manquer. Profite bien de ta retraite !

Je tenais également à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire pour avoir rendu mes années de thèse aussi formidables. Merci à toutes les personnes avec qui j'ai partagé des moments ou simplement discuté et rigolé au laboratoire, en conférence ou autour d'un verre. Merci aux personnes avec qui j'ai partagé des moments en conférence ou en workshop : **Denis Andrault**, **Ali Bouhifd**, **Tahar Hammouda**, **Lucia Gurioli**, **Martin Guitreau** et bien d'autres... Merci à **Julien Monteux** pour m'avoir amené à participer à des événements de vulgarisation scientifique, je pars enfiinin ! Merci à **Etienne Médard** pour m'avoir permis de donner des cours et pour les verres partagés. Merci à **Pierre-Jean Gauthier**, le gerso, pour tes anecdotes toujours hilarantes. Merci à toute l'équipe géophysique, **Philippe Labazuy**, **Franck Donnadiou** et **Lydie Gailler** pour m'avoir permis de prendre l'air et de vous accompagner sur le terrain. Merci à **Olivier Merle** pour ton soutien en tant que parrain lors de ma thèse. Merci à **Nicolas Olivier** pour l'organisation de tous les comités de thèse et pour m'avoir permis de donner des cours. Merci à **Régis Doucelance**, pour toutes nos conversations et pour tes nombreuses anecdotes. Merci à **Andrew Harris** pour m'avoir permis de vous accompagner pendant deux semaines au sommet du cratère Vulcano. Merci à **Julia Dewalle** pour avoir été une première stagiaire si remarquable et agréable, j'espère avoir été à la hauteur ! Merci à **François Nauret** pour m'avoir fait découvrir le monde de la salle blanche lors de ma première véritable expérience de recherche. Un grand merci à **Tim Druiitt**, c'est grâce à toi et à une simple discussion que je peux maintenant partir en post-doc. Et enfin, merci à **Patrick Bachèlery**, ta bienveillance et ta pédagogie, lors des cours de L3 et puis lors de mon stage de M1, m'ont donné envie de me lancer dans la pétrologie.

Je me dois également de remercier l'ensemble de mes collègues doctorants, post-doctorants, jeunes permanents et amis avec qui j'ai passé des moments riches en émotions, mais surtout à mourir de rire. Grâce à vous chaque jour était rempli de joie, de rire et de bons moments. Sans vous, je n'aurai jamais pu passer une aussi bonne thèse !

Concernant les jeunes permanents, un merci particulier à **Inês Pereira** pour ta bonne humeur et pour toutes les bonnes discussions partagées en salle pétro ou ailleurs – j'espère pouvoir te recroiser en conférence ; à **Caroline Lotout** pour les moments de moqueries/plaisanteries sur un sujet en particulier (Pierre) – j'espère avoir l'occasion de déguster tes fameuses galettes bretonnes ; et enfin à **Valentin Freret** pour toutes les discussions pas très constructives, mais toujours très drôles que l'on a pu avoir.

Pour les post-doctorants, un merci particulier à **Marine Boulanger**. Même si je n'ai pu te découvrir que tardivement, tu es une personne droite, bienveillante et patiente, qui m'inspire. J'ai été très heureuse de vivre l'aventure de l'EMPG23 à Milan avec toi, entre mojitos trop corsés et fous-rires. Promis je vais travailler mon smash à Manchester !

Un grand et énorme merci à toi **Pierre**, ou devrais-je dire **Dr. Condamine**, maître du piston-cylindre et roi du phlogopite. Tu m'as tellement aidé scientifiquement et moralement au cours de ma dernière année de thèse, plus que tu ne peux l'imaginer. Merci d'avoir été toujours là pour répondre à mes questions (souvent débiles), pour m'avoir faite évoluer dans ma pensée scientifique, pour m'avoir aidée à pousser ma discussion jusqu'au bout, pour les fous-rires en Italie ou au labo, mais surtout pour avoir discuté avec moi pendant des heures, de jeux, de sport, de la vie ou d'autres choses. Nos discussions sur tout et rien vont me manquer... Mais peut-être que maintenant tu vas avoir plus de temps pour travailler (oups). J'espère que tu arrêteras de saupoudrer du phlogopite sur toutes les expériences et que tu prendras enfin le train du CO<sub>2</sub>.

Viens maintenant le moment de remercier les doctorants. Plusieurs d'entre vous ont été mes piliers pendant ces années et pour cette raison cette partie est la plus difficile à écrire.

Merci à toute l'équipe du bureau 0.63 – aussi appelé la Teens zone – avec qui j'ai partagé plein de bons moments pendant deux ans. **Masa**, merci pour les nombreux quiproquos et situations incongrues qui nous ont fait quelques fous-rires. Véritable estomac sur pattes, tu étais toujours prêt à goûter tous les plats que nous te faisons découvrir ! J'espère que nous t'avons accueilli au mieux ! **Freddy**, merci pour ta gentillesse et ta bonne humeur au quotidien. Merci également pour ta patience alors que tu as dû endurer nos moments de folie plus ou moins bruyants... **Sophie**, merci pour toutes nos discussions et pour m'avoir permis de t'accompagner pour ta première sortie terrain à Vulcano. J'ai passé avec toi deux super semaines remplies de moments plus rocambolesques les uns que les autres, mais toujours très drôles. On va se rappeler longtemps de ce terrain ! **Paul C.**, merci d'avoir été l'arbre nourricier du bureau, toujours disposé à nous fournir en gâteaux, bonbons et autres sucreries. Mais également toujours prêt à une bonne discussion ou à participer à des mauvais coups, tu m'auras fait rire de nombreuses fois. Enfin, je souhaitais te remercier **Guillaume** pour ces huit années à Clermont passées en ta compagnie, depuis la licence jusqu'à la thèse, passé d'un binôme de terrain en or à un voisin de bureau extra. Merci pour tous les gâteaux que tu nous as préparés (brioche party), pour tous les clemencello que tu nous as fait goûter, pour toutes les salles que tu m'as réservées, pour toutes les pages que tu m'as imprimées, pour tous les rêves bizarres que je t'ai expliqués, pour toutes les discussions et fous-rires que l'on a eu, pour toutes les heures passées en salle inclusion et surtout pour ton soutien à des moments où j'en avais besoin. Merci à toi.

Je voulais également remercier la Garçonnière, **Quentin D.**, **Cyril** et **Rémy**, qui était au final un peu comme mon deuxième bureau. Vous m'avez tous les trois brièvement accueillie dans votre bureau au tout début de ma thèse et je ne vous ai jamais vraiment quittés.

**Quentin D.**, merci pour les discussions plus ou moins houleuses, scientifiques ou non, les dégustations d'aliments japonais plus ou moins douteux et les préparations de bon apéros. Merci également pour ton aide sur le traitement des spectres Raman, qui finira j'espère par porter ces fruits !

Je passe maintenant à l'équipe Couleur menthe à l'eau, aussi appelée noyau dur, qui m'a finalement amené en Ardèche, par peur que je n'y aille jamais...

**Cyril**, tu es le vrai géologue du groupe. Pédagogue, les nombreuses fois où une question géographique me taraudait, tu avais toujours la réponse. Fin palais, tu es également un grand connaisseur des meilleures adresses de Clermont, bien que tu sois toujours le premier à pousser à la faute aux fast-food (notamment aux arches d'or). Drôle, toujours de bonne humeur et prêt à rire, tu as apporté de la gaieté et des fous-rires durant toutes mes années de thèse. Dissipé mais ingénieux, tu es également toujours le premier à faire des folies (à quand le ventriglisse ?). Je te remercie donc pour tous ces bons moments et surtout ces fous-rires, passés au laboratoire, au bar ou en Ardèche, mais surtout pour ton aide et ton soutien infaillible aux moments où j'en avais le plus besoin. Je suis sûre que ton futur sera glorieux, car tu réussis tout ce que tu entreprends. Merci pour ton engagement !

**Rémy**, tu le sais, tu es mon binôme de thèse. Toujours fourrés ensemble, on s'est rapidement très bien entendu. Grâce à ton humour toujours percutant et à tes blagues pas toujours très fines, tu as égayé toutes mes journées de thèse. Grâce à toi aucun jour n'a été fade. Au contraire, avec toi je passais peut-être plus de temps à rigoler ou à discuter pendant des heures qu'à travailler... Mais, malgré ton côté bavard non assumé, tu es également un travailleur acharné et un pétrologue chevronné avec une véritable humilité (les comme toi on les compte sur les doigts d'une main c'est ça ?). Tu m'as permis d'évoluer et tu m'as appris à toujours dédramatiser les choses, j'essaie de m'en inspirer chaque jour. Je voulais donc te remercier pour avoir partagé tous ces bons moments avec moi (au laboratoire, en Ardèche, en Italie, en Louisiane ou ailleurs), pour ton aide, pour toute cette huile d'olive, ainsi que pour tes conseils et ton soutien tout au long de ma thèse. Je sais que, même à distance, tu as essayé d'être là à ta manière. J'espère avoir pu t'apporter autant de joie pendant la thèse, que tout ce que tu as pu me donner. Merci Rémyno.

Un merci ne serait pas suffisant pour exprimer toute la reconnaissance que je ressens envers mes co-bureaux, mes piliers pendant cette thèse, mes deux frères, **Lukas** et **Quentin**. Vous m'avez tellement aidée, tellement soutenue, tellement conseillée pendant toutes ces années de thèse, que je vous envoie mille merci. Mention spéciale à l'aide inestimable que vous m'avez apporté avec les références lors de mon rendu de thèse, cette journée aurait pu être terrible... Tous les deux vous rendez le bureau vivant et plein de joie de vivre au quotidien. Je n'aurais pas pu rêver de meilleurs co-bureaux ! Vous allez beaucoup me manquer.

**Lukas**, tu es certainement la personne qui m'a le plus soulevée pendant ma thèse – très soucieux des autres, tu refusais que j'utilise mes jambes pour aller au bar. Héros aux multiples visages, j'ai pu rencontrer grâce à toi Kévin et André, des personnages hauts en couleur. Tu as de nombreuses qualités dont une gestion du drift sur twingo indéniable, une maîtrise du moonwalk, une résistance à la chaleur proche de mann, la capacité de doubler le temps du trajet retour depuis le bar, la pratique d'une langue complètement inventée par tes soins, mais surtout tu es toujours le premier pour aller faire la fête ! Je souhaite donc te remercier pour tous nos moments de folie, pour ton soutien lors des moments difficiles, pour tes conseils et pour toujours avoir voulu me changer les idées quand j'en avais besoin. Mankout'ri din.

**Quentin**, on se connaît depuis maintenant huit ans et pourtant tu continues de m'étonner tous les jours. Véritable commère, tu es certainement aussi bavard que moi. Nos longues conversations, philosophiques ou non, nos sessions musicales, ta capacité de concentration de poisson rouge, ton humour, tes tapes affectives sur l'épaule, tes poignées de main, ton accent aveyronnais, ton approximation, ta main verte, ton côté destructeur et nos sessions télé (ADP, Pekin Express, Koh lanta...) vont vraiment me manquer... Egalement un grand merci pour tous nos moments de folie, pour avoir su me conseiller dans mes moments de doutes et me soutenir dans les moments les plus difficiles. Merci d'être toujours prêt à me redonner le sourire et me faire rire.

Merci à vous deux pour tous ces bons moments dans le bureau, chez moi, en Ardèche, à Lyon, à Bressols, sur le parking, au bowling, en voiture, au restaurant et j'en passe... J'espère que j'aurai pu vous apporter de la joie et de la bonne humeur pendant vos thèses, tout comme vous l'avez fait pour moi. Merci pour m'avoir fait mourir de rire au quotidien. En espérant vous accueillir de nouveau chez Franck très bientôt !

Merci également à tous les doctorants qui sont passés ou qui sont encore au laboratoire et avec qui j'ai partagé de bons moments sur la terrasse, au bar, au restaurant, en conférence ou ailleurs : **Marion, Damien F., Pierre, Simon, Alexis, Baraa, Lois, Taya, Diego, Claudine, Paul F.** (merci de m'avoir gracieusement accueillie dans ton bureau avec les deux loustics), **Luca, Jean-Marie, Natacha, Rigoberto, Micaela, Victoria** (merci pour ton aide et toutes les discussions autour de l'Angleterre, qui me seront bien utiles ! Tu viens quand tu le veux à Manchester), **Adrien** (merci pour les moments partagés dans la salle pétro à discuter de Kaamelott, Top chef, l'ADP et autres...), **Damien C., Tristan L., Baptiste, Shashank, Théo, Amélie, Steve, Syro, Tristan E.** (merci pour ne jamais résister à une bière même après huit ans), **Pauline** (merci pour toutes nos discussions et pour l'opération chirurgicale de mon pull !), **Siddharth** (thanks for your good humour, I hope to be drinking limoncello with you soon!), **Garance** (merci pour tous ces bons moments passés avec toi et

pour toutes nos discussions scientifiques ou non, ma beeeelle !), **Emmie, Laurine, Romain** (merci pour les sessions badminton !), **Rémy J.** et **Jessy** (merci pour les discussions et les rigolades au détour d'un couloir), **Julie** (merci pour ton aide pour ma coiffure le jour de ma soutenance et pour les bons moments passés avec toi), **Manon** (merci pour ta douceur et ta bonne humeur, je suis sûre que tu feras une super thèse !) et à **Julien** (pour toutes nos parties de badminton – un de mes meilleurs coéquipiers, quand tu ne me donnais pas un coup de raquette sur la tête...).

Je tiens également à remercier ma promo de Master et de Licence. Mes premières années à Clermont et l'ensemble de ma vie étudiante ont été formidables grâce à vous et à la promo des parrains/marraines avec notamment **Yannis, Victoria, Cyril** et **Nicolas**. Merci à **Léa Tiatia Grenet** pour avoir été la meilleure trinôme qui soit ; à **Paul Thao** pour être encore aujourd'hui une personne entière et un ami merveilleux ; à **Guillaume Agrain** – Dark Guigs – pour toutes les barres de rire et pour être resté toujours le même ; et à **Marie-Aurore Revidon, Hélène Savary** et **Cloé Gillardie** pour les bons moments passés avec vous lors de nos petites retrouvailles annuelles aux quatre coins de la France.

**Emmy**, je tenais également à te remercier pour ton aide pour l'analyse de mes échantillons de thèse au MEB et au MEB-FIB ; mais surtout pour la personne formidable que tu es et pour tout le soutien que tu m'as apporté au cours de ma thèse. Tu es bienveillante, attentive au bien-être de ceux qui t'entourent et d'une gentillesse incomparable. Je suis tellement heureuse de t'avoir rencontré et je serais toujours là pour toi. Merci pour toutes les soirées jeux, les escapes games, les balades, les raclettes et les barbecues ; mais surtout merci pour ton soutien et ton aide dans des moments parfois difficiles. Je n'aurai pu imaginer une meilleure amie.

**Laura**, ma grosse loque, merci pour tous les bons moments et les très longues discussions que l'on partage depuis neuf ans déjà. Même si j'ai l'impression de te connaître depuis toujours, des journées entières ne seront jamais suffisantes pour se dire tout ce que l'on a à se dire. Merci pour ta bonne humeur, ta joie de vivre et ton entrain ; mais aussi pour le soutien et les encouragements que tu me donnes, même à distance. Merci d'être là quand j'en ai besoin.

Merci à l'équipe de choc, mes amis du lycée, pour les visio jeux, blind tests et discussions pendant le confinement et pour être toujours là après toutes ces années : **Sophie** (Mimi), **Caro, Lucas, Margaux, Thaïs, Jb** et **Manon**.

**Manon** – Hublot – merci d'être restée toujours à mes côtés depuis 12 ans maintenant. Tu es toujours la même et grâce à ton franc parler et à ta lucidité, tu me rappelles parfois de penser aussi un peu à moi. Merci pour ton soutien, tes bons conseils, ta patience pour écouter

et répondre à nos milliards de vocaux, ton indulgence quand notre appel dure plus de 6 heures et plus simplement pour ton immuable amitié.

Merci à vous mes loulous – ou comme je vous appelle souvent « mes copains de Riom » - alors que seulement deux personnes habitent à Riom. Vous ne vous en rendez peut-être pas compte, mais vous avez été les piliers de ma fin de thèse. Nos retrouvailles régulières et votre soutien perpétuel m'ont permis de décompresser, de me rappeler qu'il n'y a pas que la thèse dans la vie et de traverser sereinement la période d'écriture. Maintenant encore vous m'accompagnez et m'encouragez dans tous mes changements de vie. Je n'aurais pas pu imaginer de meilleurs amis que vous. Vous êtes tous géniaux et tous indispensables. Par vos caractères différents et pourtant si complémentaires, vous m'inspirez au quotidien. **Mélanie**, je suis toujours admirative de l'abnégation et du dévouement dont tu fais preuve au quotidien, que ce soit dans le monde du travail, dans ta famille ou même avec nous. **Guillaume**, je suis toujours impressionnée par le courage dont tu témoignes pour aller au bout de ce que tu as envie de faire, quitte à partir seul, à changer de lieu de vie, pour une nouvelle ville, un nouveau pays ou même un nouveau continent. **Fanny**, tu m'impressionnes toujours par ton optimisme même face aux galères (régulièrement médicales, on ne va pas se le cacher). Tu essaies toujours de tourner la situation en dérision pour triompher des difficultés. **Thomas**, je suis admirative de ta persévérance et ta détermination au quotidien. Malgré les obstacles que tu as pu rencontrer jusqu'alors, tu donnes toujours le maximum pour atteindre ton rêve professionnel. **Pierre-Louis**, je suis fascinée par ta capacité à prendre de la distance avec des choses ou des situations que d'autres pourraient prendre trop à cœur. Ta capacité à dédramatiser une situation et à passer outre m'inspire. **Solène**, je suis impressionnée par ta sincérité et ton franc-parler dans tout type de situation. Tu es une personne authentique qui ne triche pas et qui ose dire ce qu'elle pense si quelque chose ne lui convient pas. Enfin, **Alex**, je suis fascinée par la générosité dont tu fais preuve au quotidien. Tu es toujours prêt à te donner à fond pour les gens que tu aimes et à te dépasser pour organiser des choses qui vont à coup sûr leur faire plaisir. Merci d'être tous si exceptionnels, il me tarde déjà de vous revoir sur Clermont, en Angleterre et aux Canaries. Vous allez beaucoup me manquer...

Une petite pensée au moment d'achever cette thèse à mon professeur de SVT de 1<sup>ère</sup>, **Christophe Rey**, pour m'avoir transmis ta passion pour la géologie et la volcanologie.

Enfin, merci à ma famille pour leur soutien depuis mon plus jeune âge. Merci à ma sœur **Angéline** pour ton soutien et ton réconfort au quotidien ; et pour être une oreille attentive quand j'en ai besoin. J'essaie d'être la meilleure sœur possible pour toi. Je remercie également particulièrement **Laurence**, qui m'a accompagnée depuis le collège et qui m'a aidée à réviser mes fiches de brevet et de bac au moment où il le fallait. Tu aurais certainement toi aussi

préféré faire des gâteaux ou des bougies à ce moment-là, au moins ton aide et ton soutien n'auront pas été vains ! Merci à mon **Papa** pour m'avoir poussé à croire en mes rêves d'enfant et à avoir toujours répondu présent quand j'en avais besoin. J'espère que tu es fière de ton bouchon, cette thèse c'est aussi la vôtre. Enfin, merci à mon **Papi** qui n'est malheureusement plus là pour voir où j'en suis arrivée, mais qui est avec certitude la personne qui m'a donné l'attrait de la recherche et de la connaissance. J'espère que tu aurais été fier de moi.

# Résumé

L'origine du volcanisme intraplaque continental, en particulier celle des magmas alcalins pauvres en silice, est encore mal comprise. La province volcanique du Bas-Vivarais (Ardèche, Massif central), l'une des plus récentes de France métropolitaine, constitue un objet exemplaire pour aborder cette problématique. Elle se caractérise par des magmas basanitiques très peu différenciés, riches en enclaves (crustales et mantelliques), qui ont rapidement traversé la lithosphère afin d'alimenter les éruptions volcaniques en surface. Sur la base d'une étude des inclusions magmatiques piégées dans les phénocristaux d'olivine, nous apportons un ensemble d'éléments texturaux et compositionnels permettant de mieux comprendre l'origine des magmas parentaux de cette province volcanique. Nous avons caractérisé la phase vitreuse des inclusions magmatiques par microanalyse à la sonde électronique (éléments majeurs, Cl, F et S), LA-ICP-MS (éléments traces) et spectrométrie Raman ( $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ ), et obtenu des compositions basanitiques aux teneurs élevées en volatils (allant de 0,8 à 2,5 wt% de  $\text{H}_2\text{O}$  ; et jusqu'à 1,9 wt% de  $\text{CO}_2$  dissout dans les verres). Cependant, la particularité de ces inclusions est qu'en plus du verre silicaté, elles possèdent des bulles riches en  $\text{CO}_2$ . Ainsi, les teneurs en  $\text{CO}_2$  des liquides au moment de leur piégeage par les inclusions sont sous-estimées si l'on considère uniquement la phase vitreuse. Afin d'évaluer les teneurs en  $\text{CO}_2$  total de l'inclusion, nous avons (1) réalisé une caractérisation chimique et texturale des inclusions et de leur bulle à l'aide de plusieurs techniques innovantes telles que la cartographie 3D au spectromètre Raman et la microanalyse au microscope électronique à balayage à faisceau d'ions focalisé (SEM-FIB) ; et (2) développé une nouvelle technique d'homogénéisation des inclusions à haute pression et haute température au piston-cylindre. Les cartographies Raman ont montré que les bulles des inclusions sont constituées de  $\text{CO}_2$  (gaz et liquide) et de microcristaux (principalement des carbonates, plus quelques sulfures) recouvrant les parois de la bulle. Les analyses au SEM-FIB ont mis en évidence la présence de carbonates associés à une phase riche en silice, aussi bien dans la bulle qu'à l'interface olivine-inclusion. Cet assemblage témoigne de réactions de carbonatation des silicates (liquide silicaté, olivine) intervenant dans l'inclusion au cours de l'ascension du magma. Après homogénéisation, les teneurs totales en  $\text{CO}_2$  des inclusions magmatiques atteignent 4,8 wt% (3,4 wt% en moyenne). Ces teneurs importantes en  $\text{CO}_2$ , parmi les plus élevées jamais mesurées dans les inclusions magmatiques silicatées, sont compatibles avec la fusion d'une pyroxénite carbonatée contenant des phases hydratées (phlogopite et amphibole) et du grenat. La source mantellique à l'origine de ces magmas est riche en  $\text{CO}_2$  (630 ppm au minimum) et a été métasomatisée par des carbonatites et des liquides silicatés, possiblement dérivés de la fusion de lithosphère océanique varisque recyclée en profondeur. Ce modèle pourrait être généralisé à d'autres provinces volcaniques du Massif Central, du rift ouest-européen et à d'autres édifices volcaniques en contexte intraplaque.

**Mots clés** : Inclusion magmatique, pétrologie, géochimie, carbone, manteau, volcanisme intraplaque, spectrométrie Raman

# Abstract

The origin of continental intraplate volcanism, in particular that of silica-poor alkaline magmas, is still poorly understood. The Bas-Vivarais volcanic province (Ardèche, French Massif Central), one of the most recent in France, is an exemplary object to address this issue. It produced basanitic magmas with a very low degree of differentiation, rich in enclaves (of crustal and mantle origin), which rapidly crossed the lithosphere to feed volcanic eruptions at the surface. Based on a study of melt inclusions trapped in olivine phenocrysts, we provide a set of textural and compositional data that help to constrain the origin of the parent magmas of this volcanic province. We have characterized the glass phase of melt inclusions by electron probe microanalysis (major elements, Cl, F and S), LA-ICP-MS (trace elements) and Raman spectrometry ( $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ ), and obtained basanitic compositions with high volatile contents (ranging from 0.8 to 2.5 wt%  $\text{H}_2\text{O}$ ; and up to 1.9 wt%  $\text{CO}_2$  dissolved in glass). However, one peculiar feature of these melt inclusions is that, in addition to the silicate glass, they always contain  $\text{CO}_2$ -rich bubbles. Thus, the  $\text{CO}_2$  content of the melt at the time of inclusion entrapment is underestimated if only the glass phase is considered. In order to assess the total  $\text{CO}_2$  content of inclusion, we (1) performed a chemical and textural characterization of the inclusions and their bubbles using several innovative techniques such as 3D mapping with Raman spectrometer and scanning electron microscopy coupled with focused-ion-beam (FIB-SEM) ; and (2) developed a new technique of homogenization of inclusions at high pressure and high temperature in a piston cylinder. Raman mapping showed that bubbles in inclusions consist of  $\text{CO}_2$  (gas and liquid) and microcrystals (mainly carbonates, plus minor sulfides) covering the bubble walls. SEM-FIB analyses revealed the presence of carbonates associated with a silica-rich phase, both in the bubble and at the olivine-inclusion interface. This assemblage is evidence of carbonation reactions of silicates (silicate liquid, olivine) occurring in the inclusion during magma ascent. After homogenization, the total  $\text{CO}_2$  contents of melt inclusions reach 4.8 wt% (3.4 wt% on average). These high  $\text{CO}_2$  contents, among the highest ever measured in silicate magmatic inclusions, are consistent with the melting of carbonate pyroxenite containing hydrous phases (phlogopite and amphibole) and garnet. The mantle source of these magmas is rich in  $\text{CO}_2$  (630 ppm at least) and was metasomatized by carbonatites and silicate liquids, possibly derived from the melting of recycled, variscan oceanic lithosphere at depth. This model could be generalized to other volcanic provinces of the Massif Central, the West European Rift and to other volcanic edifices in intraplate settings.

**Keywords:** Melt inclusion, petrology, geochemistry, carbon, mantle, intraplate volcanism, Raman spectrometry



# Sommaire

Remerciements .....	3
Résumé .....	14
Abstract .....	15
Sommaire .....	17
Chapitre 1 : Cadre géologique de l'étude et enjeux scientifiques .....	25
1.1 Le rift cénozoïque ouest-européen .....	26
1.2 Le volcanisme du Massif Central : répartition spatio-temporelle .....	28
1.2.1 Nature et origine du substratum sous-volcanique .....	28
1.2.2 Les provinces volcaniques du Massif Central .....	29
1.3 L'origine du volcanisme intraplaque du Massif Central.....	34
1.3.1 Les causes profondes du volcanisme .....	34
1.3.2 Nature du manteau source .....	36
1.3.2.a Apport des études géochimiques des laves du Massif Central .....	36
1.3.2.b Existence de grands blocs lithosphériques sous le Massif Central ..	37
1.3.2.c L'importance du métasomatisme .....	40
1.3.2.d Le carbone dans le manteau du Massif Central .....	42
1.3.3 Conditions de fusion sous le Massif Central.....	43
1.3.4 Modèle de genèse des magmas alcalins sous-saturés en silice .....	45
1.4 La province volcanique récente du Bas-Vivarais.....	53
1.4.1 Etat des connaissances du Bas-Vivarais .....	53
1.4.2 Les édifices volcaniques quaternaires du Bas-Vivarais.....	58
1.4.2.a La Coupe de Jaujac .....	59
1.4.2.b Le volcan de Souilhol .....	60
1.4.2.c La Gravenne de Thueyts .....	62
1.4.2.d La Gravenne de Montpezat.....	64
1.4.2.e La Coupe d'Aizac .....	64

1.4.2.f La Vestide du Pal .....	65
1.4.2.g Les volcans du Bauzon .....	67
1.4.2.h Le complexe du Pic de l'Etoile et de Grange Neuve .....	68
1.4.2.i Le maar du Ray-Pic.....	68
1.4.2.j Le maar du lac d'Issarlès .....	70
1.4.2.k Le Suc de Cherchemuse.....	72
1.4.2.l Les Sucs de Breysse.....	73
1.4.2.m Les volcans septentrionaux du Bas-Vivarais.....	74
1.4.3 Le problème de la datation des éruptions du Bas-Vivarais .....	76
1.5 Enjeux scientifiques du sujet de thèse et stratégie d'étude .....	79
1.5.1 Intérêt scientifique de la province du Bas-Vivarais.....	79
1.5.2 Stratégie d'étude : caractérisation des inclusions magmatiques .....	80
1.5.3 Intérêt du sujet pour la compréhension du volcanisme intraplaque continental.....	82
1.5.4 Plan de la thèse .....	83
Chapitre 2 : Les inclusions magmatiques .....	87
2.1 Description et intérêt des inclusions magmatiques.....	88
2.1.1 Définition des inclusions magmatiques .....	88
2.1.2 Intérêt des inclusions magmatiques .....	93
2.2 Mécanismes de formation des inclusions magmatiques.....	95
2.2.1 Formation des inclusions magmatiques primaires dans l'olivine .....	95
2.2.2 Représentativité des liquides piégés dans les inclusions magmatiques selon leurs mécanismes de formation.....	98
2.3 Modifications physico-chimiques post-piégeage des inclusions magmatiques	99
2.3.1 Cristallisation post-piégeage des inclusions magmatiques .....	99
2.3.2 Rééquilibration de l'inclusion avec le milieu extérieur : Fe-Mg.....	102
2.3.3 La rééquilibration des éléments traces.....	103
2.3.4 La perte en eau .....	104
2.3.5 Evolution de la pression interne des inclusions et décrépitation .....	106
2.3.6 Formation de la bulle : causes et conséquences .....	108

2.3.6.a	Signification de la bulle .....	108
2.3.6.b	Teneur totale en éléments volatils des inclusions magmatiques : importance des bulles .....	110
2.3.6.c	Piégeage homogène versus piégeage hétérogène des inclusions	112
2.4	Corrections des modifications post-piégeage .....	114
2.4.1	Correction de la cristallisation post-piégeage .....	114
2.4.2	Correction de la perte en fer .....	115
2.4.3	Le contenu de la bulle .....	116
2.5	Revue des teneurs en CO <sub>2</sub> des inclusions à l'échelle globale .....	118
Chapitre 3 : Les techniques analytiques et expérimentales .....		125
3.1	Sélection et préparation des échantillons .....	126
3.1.1	Lieux d'échantillonnage .....	126
3.1.2	Préparation des inclusions magmatiques .....	127
3.2	Les techniques expérimentales .....	131
3.2.1	Homogénéisation en platine microthermométrie .....	131
3.2.2	Le piston-cylindre .....	133
3.2.3	Développement de la technique d'homogénéisation sous pression .....	135
3.2.4	Synthèse de verres basanitiques riches en CO <sub>2</sub> .....	162
3.3	Les techniques analytiques .....	163
3.3.1	La microsonde électronique .....	163
3.3.1.a	Le principe de fonctionnement .....	163
3.3.1.b	Les conditions analytiques .....	164
3.3.2	Le microscope électronique à balayage (MEB) .....	164
3.3.3	Le microscope électronique à balayage et à faisceau d'ions focalisé (FIB- SEM) .....	166
3.3.3.a	Les objectifs .....	166
3.3.3.b	Le principe de fonctionnement .....	167
3.3.3.c	Les conditions analytiques .....	169
3.3.3.d	Le protocole suivi .....	171
3.3.4	La tomographie à rayons X .....	173

3.3.5 Le synchrotron SOLEIL .....	174
3.3.6 La spectrométrie Raman .....	176
3.3.6.a Le principe de fonctionnement .....	176
3.3.6.b Les conditions analytiques .....	178
3.3.6.c La quantification en eau des verres des inclusions magmatiques..	179
3.3.6.d La quantification en CO <sub>2</sub> des verres des inclusions magmatiques.	181
3.3.6.e La cartographie 3D des bulles des inclusions magmatiques.....	185
3.3.7 La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	187
3.3.8 La micro-analyse élémentaire (CHNS).....	191
3.3.9 Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif couplé à l'ablation laser (LA-ICP-MS).....	193
Chapitre 4 : Pétrographie des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais.....	195
4.1 Description des produits volcaniques du Bas-Vivarais .....	196
4.2 Caractérisation des olivines hôtes des inclusions magmatiques .....	199
4.3 Description pétrographique des inclusions magmatiques.....	205
4.4 Caractérisation de la bulle des inclusions magmatiques .....	207
4.4.1 Analyse de la bulle par spectroscopie Raman .....	208
4.4.1.a Le CO <sub>2</sub> contenu dans les bulles .....	208
4.4.1.b La nature des phases minérales contenues dans la bulle.....	211
4.4.1.c L'organisation des phases dans la bulle.....	213
4.4.2 Apport de la spectroscopie de fluorescence X (XRF).....	214
4.4.3 Analyse des bulles des inclusions magmatiques au FIB-SEM.....	216
4.4.3.a La nature des phases contenues dans les bulles .....	218
4.4.3.b Contenu de la bulle : morphologie des phases, microtextures.....	223
4.4.3.c Le fond des bulles : microtextures.....	228
4.4.3.d Apport des lamelles FIB à la compréhension des microtextures....	231
4.5 Etude des interactions à l'interface inclusion-olivine hôte.....	233
Chapitre 5 : Compositions des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais .....	243
5.1 La correction des processus post-piégeage .....	244
5.2 Les compositions en éléments majeurs.....	245

5.2.1 Les compositions en éléments majeurs des inclusions magmatiques non chauffées.....	245
5.2.1.a Variations des compositions entre les différents édifices .....	247
5.2.1.b Comparaison avec les roches totales et les verres matriciels .....	250
5.2.2 Les compositions des inclusions magmatiques homogénéisées .....	252
5.3 Les compositions en éléments traces.....	255
5.3.1 Diagrammes multi-élémentaires.....	255
5.3.2 Spectres de terres rares.....	259
5.3.3 Diagrammes binaires .....	260
5.3.3.a Les compositions en éléments en traces des inclusions magmatiques .....	260
5.3.3.b Comparaison avec les roches hôtes et les verres matriciels.....	264
5.4 Les compositions en éléments volatils : H <sub>2</sub> O, S, Cl, F.....	266
5.4.1 Les teneurs en eau.....	267
5.4.2 Les teneurs en S, Cl et F.....	269
5.5 Les compositions en éléments volatils : CO <sub>2</sub> .....	273
5.5.1 Les teneurs en CO <sub>2</sub> dissous dans le verre des inclusions magmatiques non chauffées.....	274
5.5.2 L'estimation des teneurs totales en CO <sub>2</sub> des inclusions magmatiques par cartographie de la bulle .....	277
5.5.3 La quantification des teneurs totales en CO <sub>2</sub> des inclusions magmatiques via l'homogénéisation sous pression.....	280
Chapitre 6 : Discussion.....	287
6.1 Intérêt, limites et complémentarité des différentes techniques d'analyse des inclusions : nécessité d'une approche multi-technique.....	288
6.1.1 Comparaison des méthodes de détermination des compositions des magmas parents .....	288
6.1.1.a Les concentrations en éléments majeurs et traces .....	288
6.1.1.b Les teneurs en Cl, F et S .....	291
6.1.1.c Les teneurs en H <sub>2</sub> O.....	292

6.1.1.d Les teneurs en CO <sub>2</sub> .....	294
6.1.1.e Synthèse des compositions moyennes des inclusions magmatiques corrigées des processus post-piégeage .....	298
6.1.2 Apport de la tomographie à rayons X et du SEM-FIB.....	300
6.2 Conditions de formation des inclusions magmatiques et origine de la bulle de CO <sub>2</sub> et des carbonates .....	302
6.2.1 Arguments pour le piégeage homogène des inclusions .....	302
6.2.2 Réactions CO <sub>2</sub> -silicate et précipitation des carbonates.....	306
6.2.2.a Carbonatation de l'olivine hôte des inclusions magmatiques.....	306
6.2.2.b Formation des cristaux de carbonates dans la bulle des inclusions magmatiques .....	311
6.3 Compositions des magmas parents et conditions de piégeage des inclusions magmatiques.....	314
6.3.1 Conditions de piégeage des inclusions magmatiques.....	314
6.3.2 Evolution des magmas avant leur piégeage.....	317
6.3.3 Diversité inter-édifices des inclusions du Bas-Vivarais.....	318
6.3.4 Composition des magmas parents du volcanisme du Bas-Vivarais .....	321
6.4 Contraintes sur la nature du manteau source des magmas du Bas-Vivarais	326
6.4.1 Minéralogie du manteau source .....	326
6.4.2 Arguments pour la fusion d'une pyroxénite en présence de CO <sub>2</sub> .....	332
6.4.3 La teneur en carbone du manteau source.....	337
6.4.4 Nature des agents métasomatiques.....	341
6.4.4.a Rôle d'un métasomatisme carbonatitique .....	341
6.4.4.b Origine des phases hydratées .....	345
6.4.5 Genèse des magmas dans le Bas-Vivarais et extension au rift ouest-européen.....	346
Conclusions générales et perspectives .....	351
Liste des références .....	361
Annexes.....	399





## **Chapitre 1 :**

# **Cadre géologique de l'étude et enjeux scientifiques**

Ce chapitre présente d'abord le cadre géologique de l'étude, puis les grandes questions scientifiques auxquelles la thèse cherche à répondre. La première partie est consacrée au rift cénozoïque ouest-européen, la seconde aux grandes phases de l'activité volcanique dans le Massif Central et aux provinces associées, et la troisième à l'origine du volcanisme intraplaque cénozoïque à l'échelle de l'Europe et à l'échelle régionale. Dans la quatrième partie, il est fait état des connaissances sur la province volcanique du Bas-Vivarais, Ardèche, qui est la cible du sujet de thèse. Les enjeux scientifiques et les questions au cœur de la thèse sont présentés dans la cinquième partie de ce chapitre.

### **1.1 Le rift cénozoïque ouest-européen**

Le rift ouest-européen est composé de trois segments : le fossé Rhénan (orienté NNE-SSO dans sa partie sud), le graben d'Eger (orienté ENE-OSO) et le segment du Massif Central (Limagne, Bresse ; Brousse et Bellon, 1983) (Figure 1.1). Ce rift, disposé en avant de l'arc alpin, est limité au nord par le rift de la Mer du Nord et au sud par le rift nord-ouest méditerranéen (Michon et Merle, 2001). Au nord-est, le graben d'Eger est localisé dans le massif Bohémien. Le fossé Rhénan, quant à lui, est constitué des grabens de la Hesse, de la Ruhr et du Rhin. Enfin, le segment sud du rift ouest-européen est divisé en trois fossés d'effondrement orientés nord-sud : le bassin de la Limagne à l'ouest, le fossé de Roanne-Montbrison au centre et le fossé de la Bresse à l'est.

L'ensemble des grabens liés au rift ouest-européen se sont formés entre l'Eocène supérieur et le Miocène inférieur (Michon et Merle, 2001 ; Hinsken et al., 2007) et seraient le résultat d'un épisode d'extension provoqué par la formation de la chaîne alpine (Merle et Michon, 2001). A l'Oligocène, ces fossés ont été comblés par des sédiments qui, dans le cas du Massif Central, étaient d'abord de nature détritique (sables argileux, arkoses) puis marneux et calcaires, dans un second temps.

Les trois segments composant le rift ouest-européen ont été affectés par des manifestations volcaniques divisées en trois phases distinctes selon leur période de mise en place (Michon et Merle, 2001) : phase pré-rift, syn-rift et phase volcanique majeure.

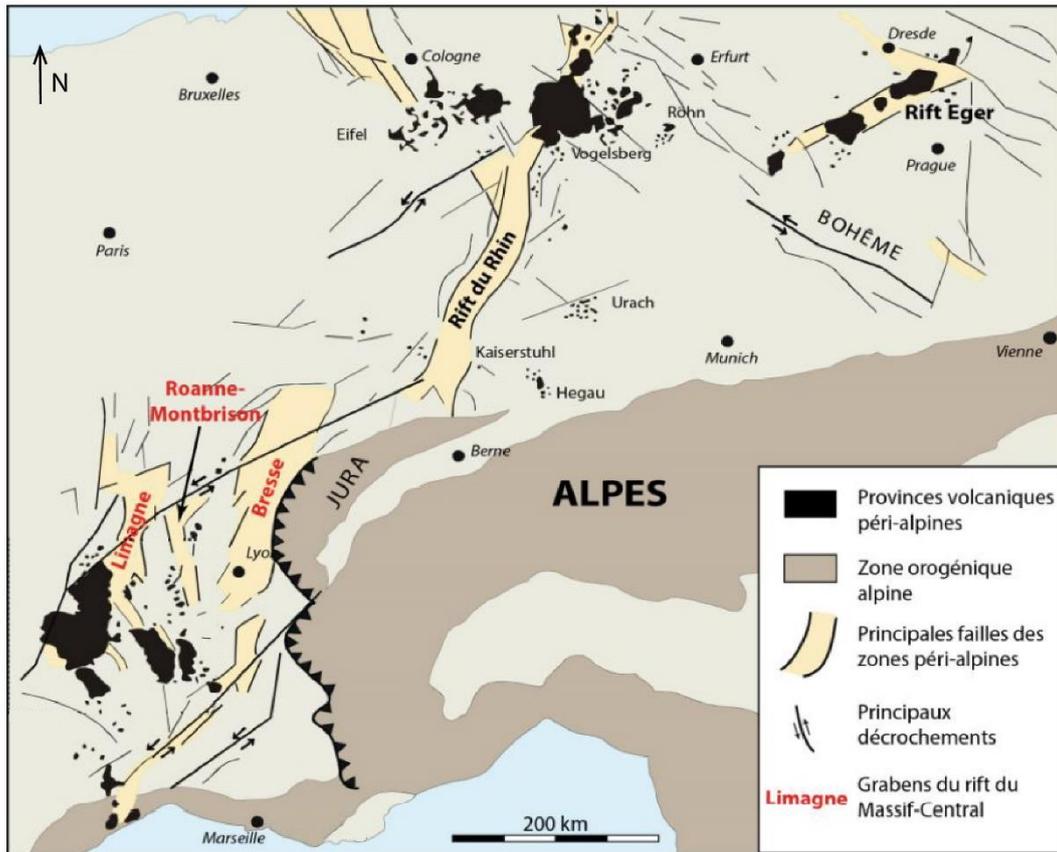


Figure 1.1 : Carte représentant le rift ouest-européen et le volcanisme associé. Modifiée d'après Nehlig et al. (2003).

Le volcanisme pré-rift, initié à partir de la fin du Crétacé, s'est traduit par un magmatisme monogénique et dispersé. En Bohême, il a débuté à la transition Crétacé-Tertiaire (67-65 Ma) et s'est terminé au Paléocène (60 Ma) (Ulrych et al., 2011). Dans la province Rhénane, les premières manifestations volcaniques surviennent au sud-est aux alentours de 100 Ma et s'intensifient entre 33 et 46 Ma (Ziegler, 1992). Dans la partie sud du graben du Rhin, les premières activités magmatiques datent du Crétacé supérieur (67-88 Ma) et se localisent principalement dans les Vosges et la Forêt-Noire (Brousse et Levêfre, 1991). Dans le Massif Central, le volcanisme pré-rift débute au Paléocène et se manifeste sous la forme de quelques édifices monogéniques localisés à l'est du Sillon Houiller.

Le volcanisme syn-rift est associé à la phase maximale d'extension et de comblement des bassins par sédimentation. En Bohême, les principales manifestations volcaniques syn-rift se manifestent entre 18 et 30 Ma avec la construction de stratovolcans (Pécksay et Birenmajer, 2013). Entre l'Oligocène supérieur et le Miocène inférieur, le volcanisme syn-rift se développe dans le fossé

Rhénan (Bouclier Rhénan) (Boogaard et Wörner, 2003) et le Massif Central (sud du bassin de la Limagne et partie ouest du graben de Montbrison).

Le volcanisme de la phase volcanique majeure désigne les manifestations magmatiques s'étant développées après l'arrêt de la sédimentation et du volcanisme syn-rift. En Bohême, cette phase, d'intensité inférieure à la phase précédente, est datée entre 3,8 et 5,5 Ma (Pécskay et Birenmajer, 2013). Dans le fossé Rhénan, cette phase volcanique a engendré l'édification de nombreuses provinces. Dans le graben du Rhin, le Kaiserstuhl s'est mis en place entre 15 et 18 Ma (Kraml et al., 2006) et a émis des produits de compositions remarquables allant des téphrites aux carbonatites (Braunger et al., 2018). Au sud du graben de la Rhur, les provinces volcaniques sont le Siebengebirge, le Westerwald (200 ka à 10 Ma ; Lippolt, 1983) et l'Eifel (dont la dernière éruption est datée autour de 12 900 ans ; Mertz et al., 2015). Enfin, à la jonction entre les trois grabens du fossé Rhénan, la province du Vogelsberg, recouvrant une surface de plus de 1000 km<sup>2</sup> (Wimmenauer, 1974), s'est mise en place entre 10 et 18 Ma. Le volcanisme de la phase volcanique majeure dans le Massif Central est divisé en deux épisodes : la premier débute au sud et au Miocène supérieur avec une activité importante et l'édification de grandes provinces volcaniques (Aubrac, Velay, Cantal...). Le second se déroule dans le sud (Devès, Bas-Vivarais, Escandorgue...) et le nord (Cézallier, Mont-Dore, Chaîne des Puys...) du Massif Central entre le Pliocène et l'Holocène.

## **1.2 Le volcanisme du Massif Central : répartition spatio-temporelle**

### **1.2.1 Nature et origine du substratum sous-volcanique**

Le Massif Central est l'un des vestiges de l'orogène varisque (ou hercynienne), tout comme le Massif Armoricaïn, les Vosges-Forêt-Noire, les Ardennes, les Cornouailles ou encore le Massif ibérique. Cette chaîne de montagnes s'étend de manière discontinue de l'Espagne à la Tchéquie et disparaît sous les Carpates. Si l'on considère une section verticale perpendiculaire à l'allongement de la chaîne, l'orogène varisque se caractérise par une disposition en éventail et une zone centrale très large où affleurent des roches métamorphiques et de nombreux granitoïdes. L'orogénèse varisque résulte de la collision entre le continent Nord-Atlantique et celui du Gondwana, principalement entre le Silurien et le Permien.

Le socle varisque du Massif Central est constitué en grande partie de roches métamorphiques ortho- et para-dérivées, recoupées par des roches plutoniques dont l'âge varie selon les zones géographiques (Michon, 2000). Parmi les nombreux plutons de ce massif, trois ensembles granitiques majeurs sont définis (Vanderhaeghe et al., 2020). Le massif de Guéret, à l'ouest du Sillon Houiller, correspond à une activité syn-orogénique survenue vers  $356 \pm 10$  Ma (Berthier et al., 1979). Au sud, la province granitique de la Margeride s'est mise en place aux alentours de  $313 \pm 2$  Ma (Laurent et al., 2017). A l'est, le dôme du Velay est un dôme d'anatexie formé lors du rééquilibrage thermique de la chaîne varisque ( $\sim 300$  Ma ; Vanderhaeghe et al., 2020 et les références qui y figurent). C'est sur ce dôme granitique que se situe la province magmatique quaternaire du Bas-Vivarais.

### **1.2.2 Les provinces volcaniques du Massif Central**

Le Massif Central comprend quinze provinces volcaniques mises en place durant le Cénozoïque au cours de deux épisodes majeurs : Oligocène à Miocène inférieur et Miocène supérieur à Holocène (Maury et Varet, 1980). Ces provinces sont placées selon trois axes (Figure 1.2) (Nehlig et al., 2003). Le plus important, situé au nord, regroupe la Chaîne des Puys, la Limagne, les Monts Dore, le Cézallier et le Cantal. La branche méridionale rassemble les provinces d'Aubrac, des Causses et se prolonge jusqu'au Cap d'Agde. Enfin, l'axe sud-est, quant à lui, comprend le massif du Devès, l'ensemble du Velay-Oriental, le Bas-Vivarais et le Coiron. Les manifestations volcaniques les plus récentes du Massif Central sont représentées par les édifices du Bas-Vivarais (15 000 à 205 000 ans), de la Chaîne des Puys (8 300 à 90 000 ans) et du groupe Pavin (6 700 à 6 920 ans ; Boivin et Thouret, 2014 ; Boivin et al., 2017 ; Raynal et Defive, 2019).

Les édifices volcaniques du Massif Central ont pu être individualisés et classés en provinces volcaniques grâce à de nombreuses campagnes de datations (e.g. Göer et Mergoïl, 1971 ; Mergoïl et Boivin, 1993 ; Miallier et al., 2012 ; Sasco et al., 2017 ; Paquette et al., 2019, 2020). En se basant sur la chronologie du volcanisme et des bassins sédimentaires à l'échelle régionale, Michon et Merle (2001) ont mis en évidence trois épisodes d'activité volcanique dans le Massif Central et dans le rift ouest-européen en général : pré-rift, syn-rift et phase volcanique majeure (Figure 1.3).

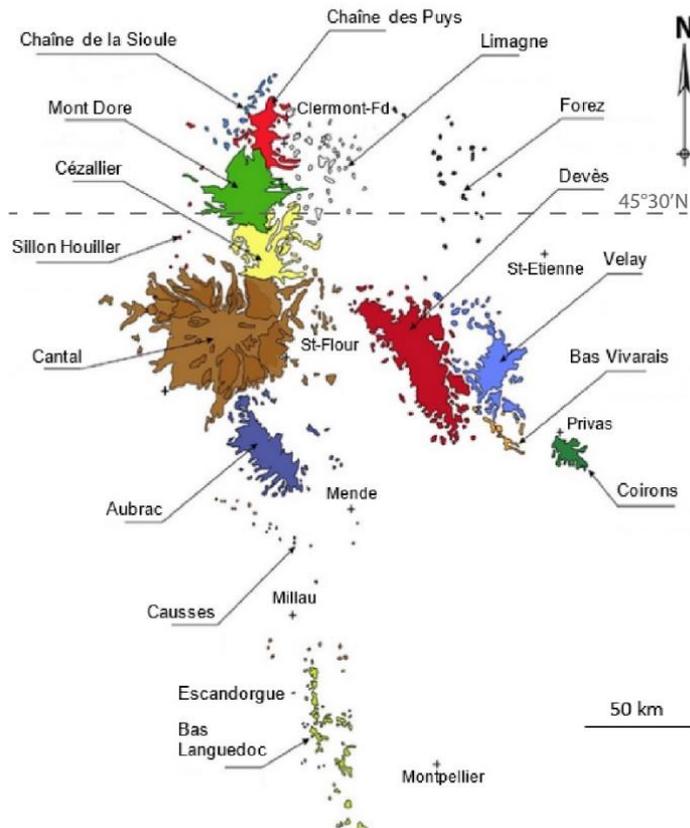


Figure 1.2 : Carte localisant les principales provinces volcaniques du Massif Central. A l'est du Sillon Houiller, le manteau lithosphérique est divisé en deux domaines, nord et sud, avec une limite située à 45°30'N selon Lenoir et al. (2000). Modifiée d'après Nehlig et al. (2003).

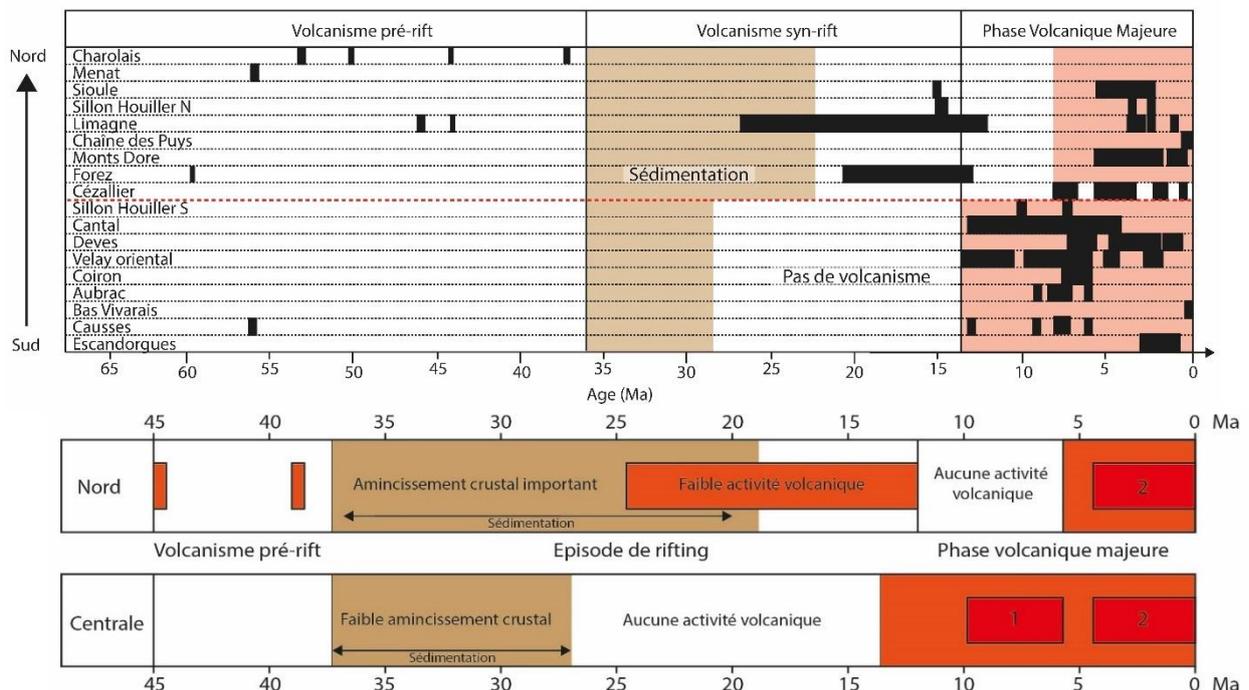


Figure 1.3 : Distribution spatio-temporelle de l'activité volcanique dans le Massif Central. La délimitation nord-sud se situe au niveau du plateau du Cézallier et est représentée en rouge dans le tableau. La première grande phase volcanique (numérotée 1 ; Cantal, Velay...) est suivie d'une seconde phase se déroulant aussi bien au sud (numérotée 2 ; Devès, Bas-Vivarais...) qu'au nord (numérotée 2 ; Monts-Dore, Chaîne des Puys...). D'après Aumar (2022), modifiée de Michon et Merle (2001).

### **Le volcanisme pré-rift**

Le volcanisme pré-rift, localisé en majorité au nord du Massif Central, se manifeste au Paléocène et à l'Eocène sous la forme d'éruptions de faible intensité, sporadiques et dispersées. Parmi les manifestations volcaniques de cet épisode, on peut citer le maar de Menat (56 Ma ; Vincent et al., 1977), le neck des Tassières au sud (57 Ma ; Baubron et Demange, 1977), le volcan du Drevin (49,6 Ma) ou encore le volcan de Saint Micaud (36,7 Ma) au nord (Bellon et al., 1974).

Les magmas produits lors de cet épisode volcanique sont des laves alcalines plus ou moins saturées (basaltes alcalins, néphélinites, mélilitites ; Bellon et al., 1974 ; Hernandez, 1976 ; Vincent et al., 1977).

### **Le volcanisme syn-rift**

L'activité magmatique de cet épisode syn-rift se manifeste dans le sud du bassin de la Limagne et dans le Forez entre l'Oligocène supérieur et le Miocène inférieur. Cet épisode volcanique, absent au sud du Massif Central, est spatialement associé aux zones d'amincissement crustal maximal (Nehlig et al., 2003).

Dans la Limagne, les dépôts volcaniques, majoritairement situés dans le graben, témoignent d'une activité phréatomagmatique. En effet, il subsiste aujourd'hui de nombreuses buttes pépéritiques (par ex., le Puy de Crouel) qui sont des anciens diatrèmes dont l'encaissant sédimentaire a été dégagé par l'érosion. Sur la bordure ouest du bassin de Limagne, le volcanisme à l'origine des mesas basaltiques présentes autour de Clermont-Ferrand (Côte de Clermont, Chateauguay, Gergovie) est daté entre 16 et 19 Ma (Nehlig et al., 2003).

Dans le Forez, le volcanisme syn-rift, du Miocène inférieur, s'est principalement manifesté à l'ouest du graben de Montbrison, sur le socle hercynien.

### **La phase volcanique majeure**

Cet épisode débute d'abord dans la partie sud du Massif Central au Miocène supérieur, puis se développe également dans la partie nord à partir du Pliocène. Cet épisode volcanique est contemporain d'une surrection généralisée du Massif Central (Michon et Merle, 2001). Ces manifestations ont permis l'édification de la majorité des provinces magmatiques et ont pris des formes variées : stratovolcans, éruptions fissurales ou volcans isolés et dispersés.

Au Miocène supérieur, l'activité magmatique se concentre dans le sud du Massif Central :

- Vers 14 Ma, les premières manifestations volcaniques débutent dans le **Velay** et se divisent en deux sous-ensembles aux périodes d'activité différentes. Au nord-ouest, dans la région de l'Emblavès, le magmatisme phonolitique se développe entre 10 et 14 Ma (Nehlig et al., 2003). Au sud-est, dans les Boutières, les laves basaltiques forment les hauts plateaux du Velay entre 8 et 11 Ma (Brousse et Lefèvre, 1991 ; Boivin et al., 2017). Puis, entre 6 et 8 Ma, les laves phonolitiques forment des protrusions, localement appelées sucs (Mergoïl et Boivin, 1993). Chazot et al. (2003) ont mis en évidence, dans les tufs de Chabrières (Velay), la présence de phases carbonatées qui constitueraient les témoins d'un magma carbonatitique dans le Massif Central.
- Simultanément débute le volcanisme des **Causses** (entre 4 et 13 Ma ; Nehlig et al., 2003) qui s'étend de la vallée du Lot jusqu'au Languedoc. Il se manifeste par des volcans dispersés recoupant des plateaux calcaires et des marnes jurassiques. Ces édifices sont aujourd'hui presque totalement érodés et seules subsistent leurs zones d'alimentation (par ex., necks et pipes de Sauclières ou de Roque Nègre ; Nehlig et al., 2003).
- De manière contemporaine s'édifie le plus grand stratovolcan d'Europe occidentale : le massif du **Cantal**. Ce dernier résulte de la succession de plusieurs épisodes différents (Nehlig et al., 2003) : (1) une phase basaltique entre 7 et 13 Ma pendant laquelle des édifices dispersés se mettent en place sur le substratum granitique et métamorphique ; (2) une phase caractérisée par des laves différenciées qui se mettent en place au centre du massif entre 6,5 et 10,5 Ma ; (3) un épisode de glissements de flancs successifs amenant à la formation de nombreuses avalanches de débris vers 7 Ma ; (4) une dernière phase basaltique recouvrant une grande partie du massif entre 2 et 7 Ma. Baubron et Demange (1977) et Leibrandt (2011) ont proposé l'existence d'une caldeira du Cantal qui se serait formée vers 8 Ma suite à un effondrement volcano-tectonique lié à la vidange des réservoirs magmatiques et aux instabilités tectoniques du socle.
- Situé à l'ouest de la vallée du Rhône, le massif du **Coiron**, orienté NO-SE, est constitué de basanites et de basaltes alcalins riches en enclaves de péridotites. Il est constitué de grandes coulées de lave et de formations pyroclastiques, reposant

essentiellement sur des terrains sédimentaires, et datées entre 6,4 et 7,7 Ma (Nehlig et al., 2003).

- Enfin, au sud du Cantal, le plateau de l'**Aubrac**, s'étend sur 40 km<sup>2</sup> et s'est mis en place entre 6 et 9 Ma. Ce dernier est majoritairement constitué d'un empilement de coulées, qui ont été en grande majorité émises autour de 7,5 Ma Göer et al. (1991)

A partir du Pliocène, de nouvelles provinces volcaniques se développent au sud et au nord du Massif Central :

- Entre 3 et 8 Ma, l'activité éruptive du **Cézallier** se met en place (Thonat, 1984). Constitué par la superposition de produits majoritairement basaltiques, ce vaste plateau volcanique fait la jonction entre les Monts-Dore et le Cantal.
- Le massif **Monts Dore – Sancy** s'étend sur environ 500 km<sup>2</sup> et réunit deux grands stratovolcans. Les premiers signes d'activité volcanique dans cette région sont datés aux alentours de 15 Ma et sont associés à des produits différenciés (Nehlig et al., 2003). Le stratovolcan des Monts-Dore s'est édifié entre 1,5 et 3,8 Ma suite à un évènement caldérique (Nomade et al., 2014), tandis que le stratovolcan du Sancy s'est mis en place entre 0,25 et 1,1 Ma (Nomade et al., 2012 ; Paquette et al., 2019).
- Le massif du **Devès**, qui s'étend sur 90 km, est constitué d'un empilement de coulées de grande superficie, parsemées de cônes basaltiques. Mis en place sur le socle, les centres éruptifs de ce massif sont datés entre 0,6 et 6 Ma (Paquette et al., 2020). Ce volcanisme a connu un paroxysme principal vers 2 Ma, puis un second vers 1,2 Ma.
- Les manifestations les plus méridionales sont associées à l'**Escandorgue** (1,1 à 1,9 Ma) et au volcanisme d'**Agde** (0,85 à 1 Ma ; Gastaud et al., 1983).
- Au Quaternaire récent, l'activité volcanique se manifeste particulièrement dans le **Bas-Vivarais** (15 000 à 205 000 ans ; Raynal et Defive, 2019) et dans la **Chaîne des Puys** (8 300 à 90 000 ans ; Boivin et Thouret, 2014). Cette province, constituée d'environ 80 édifices volcaniques, s'est mise en place sur le horst cristallin du plateau des Dômes. Les volcans sont principalement des édifices monogéniques et sont alignés parallèlement à la faille de la Limagne. Enfin, la dernière activité volcanique du Massif Central est représentée par le groupe Pavin, et est datée aux alentours de 6730 ans (Juvigné et Miallier, 2016).

## **1.3 L'origine du volcanisme intraplaque du Massif Central**

### **1.3.1 Les causes profondes du volcanisme**

La majorité de l'activité volcanique terrestre est associée aux limites de plaques convergentes (zones de subduction) ou divergentes (dorsales océaniques). Cependant, une fraction notable des éruptions volcaniques se manifestent en domaine intraplaque (océanique ou continental). C'est notamment le cas dans le rift ouest-européen qui est un exemple de volcanisme intraplaque continental. L'origine du volcanisme en contexte intraplaque est communément associée à la présence d'un panache mantellique profond ou d'une remontée asthénosphérique en régime extensif. Dans le cas du rift ouest-européen, et particulièrement dans le Massif Central, l'origine du volcanisme est toujours une source de débat.

Un premier modèle suppose la présence d'un point chaud profondément enraciné sous le Massif Central (Granet et al., 1995). Cette hypothèse est proposée pour la première fois par Froidevaux et al., (1974) sur la base de la répartition des centres éruptifs du Massif Central. Elle est reprise par (Coisy et Nicolas, 1978) qui concluent à la remontée d'un diapir mantellique sous le Massif Central sur la base d'une étude régionale des textures des xénolites de péridotites remontés par les volcans. Dans ce modèle, l'ascension d'un corps asthénosphérique serait à l'origine à la fois de l'ouverture du rift et de l'ensemble du volcanisme récent (Brousse et Bellon, 1983). Nicolas et Christensen (1987) réinterprètent les résultats de leur étude des textures des xénolites mantelliques du Massif Central et proposent la présence de plusieurs petits diapirs individualisés au lieu d'un diapir unique. Par la suite, les données géochimiques et géophysiques relancent le débat sur la présence d'un panache mantellique sous le Massif Central (Granet et al., 1995 ; Wilson et Downes, 2006 ; Sobolev et al., 2007). Au vu des compositions des laves proches des OIB (Ocean Island Basalts) (e.g Chauvel et Jahn, 1984) et de l'anomalie thermique mise en évidence sous le Massif Central par la tomographie sismique, il a été proposé que chaque province volcanique était associée à un panache de petite taille (e.g. Granet et al., 1995). Le premier modèle n'est donc pas un modèle classique de point chaud, mais admettrait la présence d'un panache mantellique principal sous l'Europe, se subdivisant pour donner naissance à des panaches secondaires.

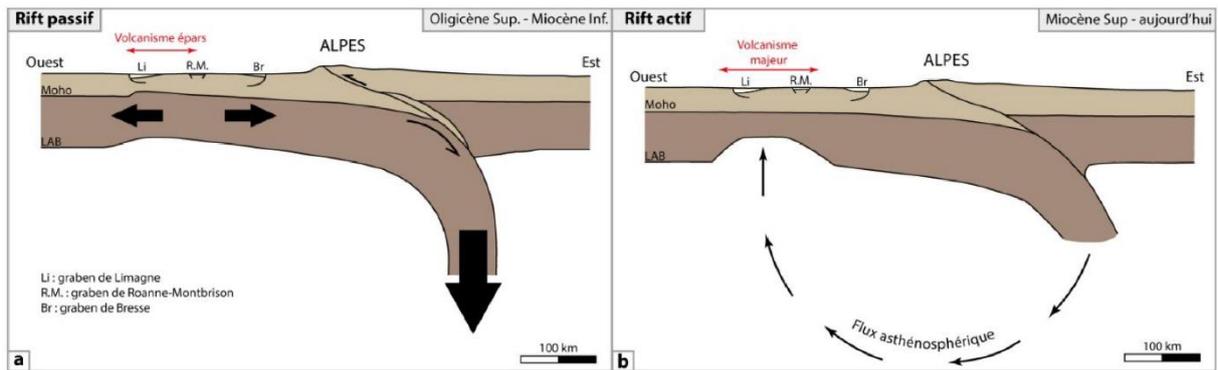


Figure 1.4 : Modèle de l'origine du volcanisme et du rifting dans le Massif Central proposé par Merle et Michon (2001). (a) Phase de rift passif : extension et amincissement de la lithosphère en avant des Alpes et ouvertures des fossés d'effondrement. (b) Phase de rift actif : érosion thermique causée par la remontée de l'asthénosphère déplacée par la racine de la chaîne alpine. D'après Portal (2015), modifié de Merle et Michon (2001).

Par la suite, un second modèle dans lequel l'orogénèse alpine est l'unique cause de l'ouverture des rifts et du volcanisme, a été mis en avant (Merle et Michon, 2001). Il s'appuie sur la chronologie des événements volcaniques (Michon et Merle, 2001) et sur des modélisations analogiques (Merle et al., 1998) et numériques (Channell et Mareschal, 1989), mais également sur les données géophysiques acquises auparavant (e.g. Granet et al., 1995). Ce modèle implique deux phases de rifting : une première phase passive et une seconde active (Figure 1.4). Entre l'Eocène et l'Oligocène, lors de l'orogénèse alpine, le plongement de la lithosphère eurasienne sous la plaque apulienne provoquerait une extension et un amincissement de la lithosphère à l'avant de la chaîne et l'ouverture des rifts périalpins (rifting passif). Par la suite, la racine lithosphérique alpine se serait enfoncée dans l'asthénosphère, initiant ainsi la remontée d'un flux asthénosphérique chaud sous la plaque eurasienne. L'épisode volcanique majeur ainsi que le soulèvement du Massif Central auraient donc pour origine l'érosion thermique de la lithosphère causée par l'arrivée de ce flux d'asthénosphère à partir du Miocène supérieur (rifting actif ; Merle et Michon, 2001).

### 1.3.2 Nature du manteau source

#### 1.3.2.a Apport des études géochimiques des laves du Massif Central

Les produits issus du volcanisme intraplaque du Massif Central possèdent une affinité alcaline (e.g. Villemant et al., 1980). Les provinces volcaniques composant ce massif sont caractérisées par la coexistence de deux séries magmatiques : une série évoluant vers les termes sursaturés en silice et une série évoluant vers des termes sous-saturés (Figure 1.5). Ces laves proviennent de la fusion d'un manteau source à des degrés de fusion variables, mais pouvant être très faibles (e.g. Chauvel et Jahn, 1984 ; Nehlig et al., 2003). Dans la plupart des provinces du Massif Central, les produits émis en surface sont plus ou moins différenciés et la composition des magmas primaires n'est pas connue. La composition des liquides parents a été déterminée via l'analyse des inclusions magmatiques dans les phénocristaux d'olivine et de clinopyroxène pour la Chaîne des Puys (Jannot, 2005 ; Jannot et al., 2005 ; Haddadi, 2016) et via l'analyse des laves de Montcineyre (Villemant et al., 2016). Ces travaux ont montré que les magmas parents étaient dans le champ des basanites-téphrites et des basaltes alcalins.

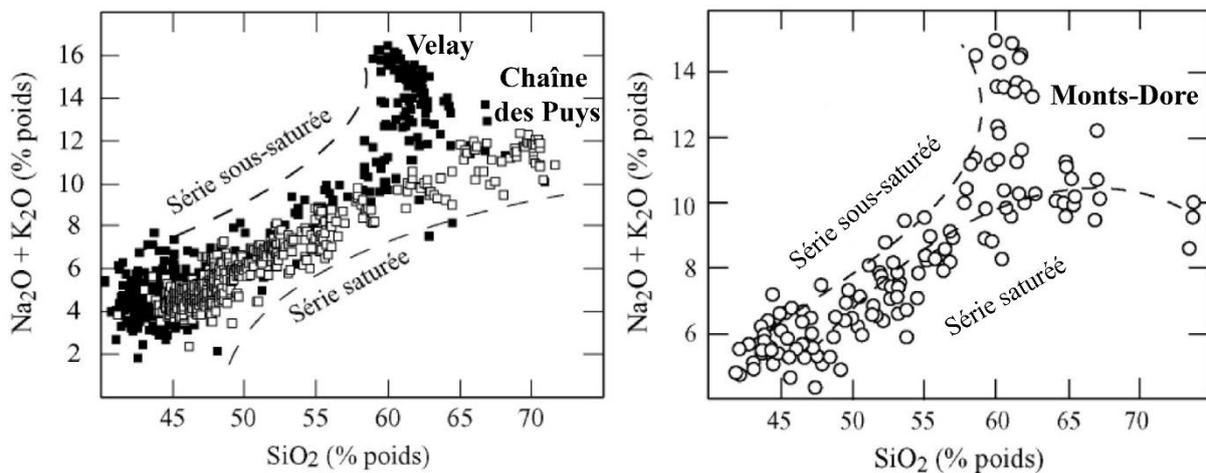


Figure 1.5 : Total des éléments alcalins en fonction de la teneur silice de la série saturée de la Chaîne des Puys (à gauche), de la série sous-saturée du Velay (à gauche) et des deux séries des Monts-Dore (à droite). Modifiée d'après Jannot (2005).

Plusieurs études géochimiques et pétrologiques se sont concentrées sur les produits des différentes provinces volcaniques du Massif Central, apportant des précisions sur la nature de la source mantellique à l'origine du magmatisme français (Chauvel et Jahn, 1984 ; Wilson et Downes, 1992 ; Jannot et al., 2005). D'après Jannot

et al. (2005) et sur la base d'analyse en éléments traces des inclusions magmatiques, les magmas parents du volcanisme de la Chaîne des Puys ont des signatures proches du pôle EM (*Enriched Mantle*). Ils proviendraient d'un manteau source enrichi, susceptible d'avoir incorporé de petites quantités de matériel continental recyclé (sédiments, lithosphère sous-continentale). Les teneurs en soufre et chlore mesurées dans les inclusions magmatiques de la Chaîne des Puys sont élevées et rappellent les contextes de zones de subduction (Jannot, 2005 ; Haddadi, 2016). Cette richesse en éléments volatils a été interprétée comme le témoin du métasomatisme ayant affecté le manteau source des laves de la Chaîne des Puys.

Wilson et Downes (1992) se sont, quant à elles, intéressées aux compositions en éléments traces et isotopiques des laves associées au rift ouest-européen, dont celles du Massif Central. Ces compositions ont été interprétées comme résultant d'un mélange entre un composant A, à la signature intermédiaire entre les pôles HIMU (« *high  $\mu$*  » =  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ) et DMM (*Depleted MORB [mid-ocean ridge basalt] Mantle*), et un composant B, proche du pôle EM. Le composant A est interprété comme le résultat de la fusion partielle d'un matériel mantellique asthénosphérique contenant des fragments de lithosphère océanique subduite. Le composant B serait lié, selon elles, à l'interaction des magmas avec le manteau lithosphérique métasomatisé. Les données isotopiques obtenues par Chauvel et Jahn (1984) pour les laves du Massif Central correspondent également à des valeurs intermédiaires entre les différents pôles isotopiques (DMM, HIMU et EM). Les auteurs en déduisent que les laves alcalines sont issues de la fusion d'un manteau enrichi métasomatisé.

Bien qu'il persiste des divergences d'interprétation quant à la nature précise du manteau source à l'origine des laves du Massif Central, les auteurs de ces différentes études s'accordent sur le fait que ce manteau est métasomatisé.

### *1.3.2.b Existence de grands blocs lithosphériques sous le Massif Central*

De nombreuses enclaves mantelliennes ont été remontées à la surface par le volcanisme du Massif Central, permettant ainsi d'obtenir des informations sur la nature du manteau traversé par les magmas au cours de leur ascension. Les xénolites mantelliennes retrouvés présentent une forte variabilité texturale et chimique (Mercier et Nicolas, 1975 ; Coisy et Nicolas, 1978 ; Downes et Dupuy, 1987 ; Zangana et al., 1997, 1999). Il est possible de rencontrer des lherzolites, des harzburgites, des

wehrlites et des pyroxénites (Zangana et al., 1999 ; Lenoir et al., 2000 ; Yoshikawa et al., 2010 ; Martin et al., 2017). Ces hétérogénéités de composition seraient corrélées avec la position géographique (Lenoir et al., 2000 ; Downes et al., 2003 ; Wittig et al., 2007 ; Uenver-Thiele et al., 2014, 2017 ; Puziewicz et al., 2015 ; Gu et al., 2016). Si l'on se base sur le principe que les xénolites retrouvés dans les laves représentent le manteau lithosphérique sous-jacent au moment de l'éruption, il existerait deux blocs distincts sous la partie orientale du Massif Central : (1) au nord, un manteau lithosphérique réfractaire (harzburgite), plus oxydé (QFM + 1 [tampon Quartz – Fayalite – Magnétite]) et enrichi en terres rares légères (LREE) ; (2) au sud, un manteau lithosphérique plus fertile (lherzolite), moins oxydé (QFM + 0,6 ± 0,3), possédant une signature en éléments traces proche du manteau source des MORB, et moins enrichi en terres rares légères. Ces deux domaines présentent tous deux une anomalie négative en éléments fortement chargés (ou HFSE pour « *High Field Strength Elements* »). Il existe également un troisième bloc lithosphérique sous la partie occidentale du Massif Central, à l'ouest du Sillon Houiller. N'ayant pas de volcanisme à l'ouest du Sillon Houiller (Alard et al., 1996), on connaît ce bloc uniquement via les études géophysiques (Babuška et al., 2002).

La limite entre les deux blocs lithosphériques de la partie orientale du Massif Central, orientée est-ouest, est située à 45°30'N ou 45°20'N selon les études (Figure 1.2 ; Lenoir et al., 2000 ; Uenver-Thiele et al., 2017). L'existence de ces deux blocs a été confirmée par l'étude de nombreux paramètres physiques et chimiques : analyses texturales et éléments traces sur roches totales (Lenoir et al., 2000) ; anisotropie sismique (Babuška et al., 2002) ; éléments traces sur clinopyroxènes (e.g. Puziewicz et al., 2020) ; isotopes du Sr et du Nd (Downes et al., 2003), du Pb et du Lu-Hf (Wittig et al., 2007), du Li (Gu et al., 2016) ; barométrie (Yoshikawa et al., 2010) ; fugacité en oxygène (Uenver-Thiele et al., 2014). Pour Lenoir et al. (2000), les différences chimiques observées entre ces deux domaines ne peuvent pas être expliquées uniquement par l'interaction du manteau lithosphérique avec du matériel asthénosphérique ascendant : elles témoignent de l'existence de deux blocs lithosphériques d'origine distincte, appartenant à des microcontinents qui auraient été soudés au cours de l'orogénèse varisque.

En ce qui concerne l'origine de ces deux domaines mantelliques, l'interprétation la plus couramment admise dans la littérature est que : (1) les compositions

harzburgitiques présentes au nord seraient les témoins d'un domaine mantellique ayant subi une fusion partielle importante ainsi que de multiples épisodes de métasomatisme ; tandis que (2) les lherzolites, dominantes au sud du Massif Central, auraient été affectées par un plus faible degré de fusion partielle mais très peu par le métasomatisme (voir Uenver-Thiele et al., 2017 et les références qui y figurent).

Le bloc lithosphérique de la partie nord du Massif Central représenterait le coin mantellique formé dans la zone de collision varisque et devrait son caractère appauvri à un événement de fusion lié à l'orogénèse (e.g. Lenoir et al., 2000). Il aurait subi plusieurs épisodes de métasomatisme par des fluides provenant de la plaque océanique subduite, par des carbonatites (Downes et al., 2003 ; Wittig et al., 2007 ; Yoshikawa et al., 2010 ; Uenver-Thiele et al., 2017), ou par des magmas alcalins carbonatés (Lorand et al., 2003 ; Puziewicz et al., 2015). Selon les auteurs, le domaine mantellique nord aurait été principalement métasomatisé par des fluides associés à la subduction et à la déshydratation de la lithosphère océanique au cours de l'orogénèse varisque ou aurait été majoritairement affecté par un métasomatisme plus récent lors des prémices du volcanisme intraplaque cénozoïque (e.g. Wittig et al. 2007).

Plusieurs interprétations ont été proposées pour le bloc sud du Massif Central. Par rapport au bloc nord, le bloc sud a d'abord été interprété comme une lithosphère mantellique plus juvénile, ayant subi un plus faible degré de fusion (Downes et al., 2003) et qui aurait pu être affectée par un certain degré de refertilisation à la fin de l'orogénèse varisque (Lenoir et al., 2000). Ce domaine sud aurait été également affecté par différents épisodes de métasomatisme par des fluides et principalement par des liquides silicatés (Zangana et al., 1999 ; Wittig et al., 2007 ; Denis et al., 2015). Plus récemment, sur la base d'une analyse texturale et cristallographique des enclaves du rift ouest-européen, Puziewicz et al. (2020) ont proposé que les lherzolites du bloc lithosphérique sud seraient le résultat d'une refertilisation des harzburgites par métasomatisme. Ce processus a déjà été invoqué pour la formation des lherzolites dans le massif de Lherz (Le Roux et al., 2007). Cette refertilisation aurait pu intervenir, soit au terme de l'orogénèse varisque, soit au cours du Cénozoïque par interaction du manteau lithosphérique avec les liquides produits lors de la remontée de l'asthénosphère sous le Massif Central et de l'ouverture du rift (Lorand et al., 2003). Dans tous les cas, cette hypothèse, déjà évoquée par Harvey et al. (2010), laisse

supposer que le domaine sud a été intensivement affecté par le métasomatisme, au contraire de ce qui est communément avancé.

### *1.3.2.c L'importance du métasomatisme*

De nombreuses études portant sur les enclaves mantelliques contenues dans les laves ont montré que la lithosphère mantellique sous le Massif Central a subi des épisodes de métasomatisme cryptique (changement de composition de la roche totale et des phases minérales présentes suite à la percolation d'un liquide ou d'un fluide) et/ou modal (formation d'une ou plusieurs nouvelles phases minérales). Ce métasomatisme a été mis en évidence sur la base : (1) d'analyses texturales (Puziewicz et al., 2020) ; (2) d'analyses en éléments majeurs et traces de clinopyroxène (Touron et al., 2008 ; Gu et al., 2016 ; Uenver-Thiele et al. 2017 ; Puziewicz et al., 2020), d'olivine (Gu et al., 2016), de spinelles (Lorand et al., 2003), d'amphibole (Touron et al., 2008 ; Denis et al., 2015) ; (3) des teneurs en eau (Denis et al., 2015) et soufre (Lorand et al., 2003) des cristaux dans des xénolites ; (4) de mesures de l'état d'oxydation des xénolites (Uenver-Thiele et al., 2014, 2017 ; Martin et al., 2017) ; (5) d'analyses des isotopes du Li (Gu et al., 2016) et des systèmes Sr-Nd (Zangana et al., 1997 ; Downes et al., 2003 ; Touron et al., 2008 ; Yoshikawa et al., 2010), Re-Os (Harvey et al., 20010), U-Th-Pb et Lu-Hf (Wittig et al., 2007).

D'après ces études, des agents métasomatiques de natures variées ont modifié la composition du manteau au cours de plusieurs évènements : fluides riches en eau, liquides silicatés, silico-carbonatés et carbonatitiques. Le domaine lithosphérique nord aurait été majoritairement métasomatisé par des liquides carbonatitiques, à la différence du domaine sud qui aurait été métasomatisé par des liquides silicatés (Figure 1.6 ; Lenoir et al., 2000 ; Downes et al., 2003 ; Wittig et al., 2007 ; Harvey et al., 2010 ; Yoshikawa et al., 2010). Cependant, des signatures typiques d'un métasomatisme par un liquide carbonatitique ou silico-carbonaté ont également été notées dans des xénolites du domaine sud du Massif Central (Zangana et al., 1997 ; Dautria et al., 2010 ; Denis et al., 2015).

Des évidences pétrographiques du métasomatisme ayant affecté le manteau du domaine sud ont également été apportées par la découverte d'inclusions magmatiques dans les cristaux des enclaves mantelliques (Schaino et Clocchiatti, 1994 ; Harvey et al., 2010). Ces inclusions magmatiques se distinguent par des

compositions riches en silice et en alcalins, renferment toujours une bulle riche en CO<sub>2</sub> et sont systématiquement associées à des inclusions fluides riches en CO<sub>2</sub>. Même si la signification de leurs compositions est encore débattue, il a été proposé que ces inclusions magmatiques sont d'origine métasomatique (Harvey et al., 2010) et que les liquides riches en silice et alcalins qu'elles contiennent, sont une variété d'agent métasomatique du manteau lithosphérique.

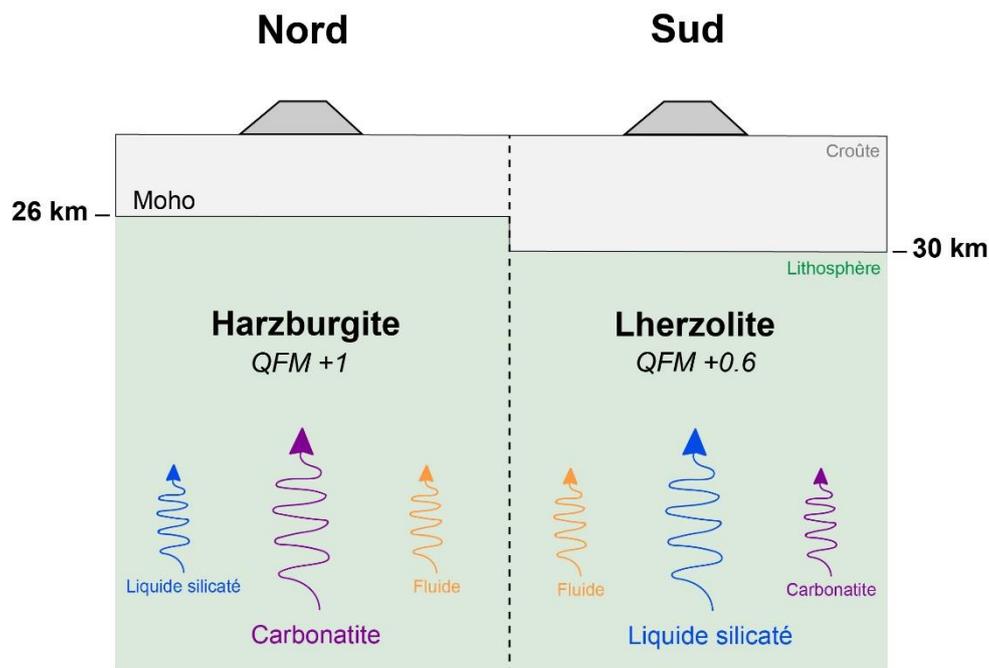


Figure 1.6 : Caractéristiques des deux domaines lithosphériques constituant la partie orientale du Massif Central. Le domaine nord a majoritairement été métasomatisé par des liquides carbonatitiques, tandis que le domaine sud l'a principalement été par des liquides silicatés (voir le texte pour les références).

En ce qui concerne le métasomatisme modal, des phases minérales symptomatiques telles que l'amphibole ou le phlogopite ont été décrites dans de nombreuses enclaves mantelliques du Massif Central (Downes et Dupuy, 1987 ; Touron et al., 2008 ; Yoshikawa et al., 2010 ; Wagner et Pascal, 2012 ; Denis et al., 2015 ; Martin et al., 2017 ; Uenver-Thiele et al., 2017). Elles semblent présentes en plus grande quantité dans le domaine sud (Denis et al., 2015). La nature de l'agent métasomatique à l'origine de la cristallisation de l'amphibole et du phlogopite n'est pas connue avec certitude, mais il doit s'agir de fluides riches en eau (Uenver-Thiele et al., 2017) ou de liquides magmatiques riches en volatils (Denis et al., 2015).

La présence de phlogopite ou d'amphibole dans le manteau du Massif Central est nécessaire pour expliquer certaines caractéristiques géochimiques du volcanisme.

Par exemple, la formation des laves potassiques du Massif Central (leucites et néphélinites ; Wilson et Downes, 1991) requiert la participation du phlogopite à la réaction de fusion du manteau. De même, les anomalies en K et Nb des inclusions magmatiques des laves de la Chaîne des Puys indiquent la présence d'une phase enrichie en ces éléments, probablement l'amphibole, dans le manteau source de ces magmas (Jannot, 2005).

### *1.3.2.d Le carbone dans le manteau du Massif Central*

La richesse en carbone du manteau sous le Massif Central a été mise en évidence par plusieurs études. Comme cela a été précédemment expliqué, le métasomatisme du manteau par des fluides carboniques ou des liquides carbonatitiques ou silico-carbonatés a été évoqué à de multiples reprises, que ce soit pour le domaine nord ou le domaine sud du Massif Central (e.g. Liotard et al., 1995 ; Zangana et al., 1997 ; Wittig et al., 2007 ; Dautria et al., 2010 ; Yoshikawa et al., 2010 ; Denis et al., 2015). Dès les années soixante et soixante-dix, des études avaient montré l'abondance des inclusions fluides carboniques dans les minéraux des enclaves de péridotites (et de granulites) remontées par les basaltes du Massif Central (e.g. Bilal et Touret, 1977). Plus récemment, Schiano et Clocchiatti (1994), Jannot et al. (2005), Harvey et al. (2010) et Yoshikawa et al. (2010) ont noté la présence d'inclusions fluides de CO<sub>2</sub> et d'inclusions magmatiques possédant une bulle de CO<sub>2</sub>, au sein des enclaves mantelliques. Indépendamment de leur origine, ces inclusions témoignent de la richesse en CO<sub>2</sub> de la lithosphère mantellique sous le Massif Central.

Un argument supplémentaire en faveur de l'abondance du carbone dans le manteau vient de l'observation de carbonatites dans le Massif Central. Au nord, les carbonates présents dans les pépérites du bassin de la Limagne ont été interprétés comme des évidences de l'éruption de magmas carbonatitiques associés à des magmas silicatés (Bailey et al., 2006 ; Chazot et Mergoïl-Daniel, 2012). Au sud, dans le Velay, Chazot et al. (2003) ont signalé la présence de globules de dolomite au sein de dépôts de tufs volcaniques trachytiques. La présence de carbonates associés à un verre trachytique au sein des xénolites mantelliques a également été notée. Au vu des signatures magmatiques des carbonates présents dans les tufs trachytiques et les xénolites, Chazot et al. (2003) ont interprété ces dépôts comme le résultat de l'éruption synchrone d'un magma carbonatitique et d'un magma trachytique.

### 1.3.3 Conditions de fusion sous le Massif Central

Des informations sur la pression et la température de fusion du manteau à l'origine des produits volcaniques du Massif Central ont pu être recueillies en étudiant les xénolites mantelliques et les inclusions magmatiques.

Les températures et pressions d'équilibre des xénolites mantelliques du Massif Central représentent les conditions auxquelles ces fragments de manteau se trouvaient au moment de leur incorporation dans les magmas ascendants. Cela nous donne ainsi des indications sur les pressions minimales à laquelle la fusion du manteau source de ces magmas a pu survenir. Tout d'abord, il faut rappeler que la très grande majorité des péridotites en enclaves dans les volcans du Massif Central sont des faciès à spinelle : à notre connaissance, la seule exception reportée dans la littérature est une enclave de lherzolite à grenat (0,7 %) et spinelle (2,3 %) provenant du pipe d'Eglazines en Lozère (Berger et Brousse, 1976). Cela implique que les enclaves de péridotite proviennent de profondeurs inférieures à 70-80 km (soit 2,1-2,4 GPa) pour l'ensemble du Massif Central (Wittig et al., 2007 ; Puziewick et al., 2015).

Des estimations affinées de la pression et de la température ont été principalement obtenues à l'aide des thermobaromètres basés sur les deux pyroxènes (Brey et Kohler, 1990) et sur le calcium dans l'olivine (Kohler et Brey, 1990). Au sud, les profondeurs d'équilibre des xénolites mantelliques sont variables selon les édifices : Allègre, 32-52 km (0,9-1,5 GPa ; Gu et al., 2016) ; Mont Briançon, 33-65 km (0,9-1,9 GPa ; Tournon et al., 2008 ; Harvey et al., 2010 ; Yoshikawa et al., 2010) ; Ray-Pic, 32-50 km (0,9-1,5 GPa ; Zangana et al., 1997 ; Yoshikawa et al., 2010). Au nord, seules les pressions d'équilibre des xénolites du Puy de Beaunit ont été estimées ; elles correspondent à des profondeurs aux alentours de 26 km (0,6-0,7 GPa ; Yoshikawa et al., 2010). L'analyse de la densité du CO<sub>2</sub> des inclusions fluides et magmatiques présentes dans les xénolites mantelliques du Massif Central donne des profondeurs dans la même gamme que les valeurs ci-dessus (Schiano et Clocchiatti, 1994 ; Harvey et al., 2010 ; Yoshikawa et al., 2010).

Ces estimations suggèrent des profondeurs différentes pour les xénolites mantelliques du sud et du nord du Massif Central (Yoshikawa et al., 2010) : de 30 à 65 km au sud, contre moins de 30 km au nord. Cependant, il faut noter que le Puy de Beaunit, seul gisement étudié au nord, correspond à une configuration particulière. Les

trachy-basaltes du Puy de Beaunit sont en effet des magmas relativement évolués, formés par cristallisation fractionnée dans une grande chambre, dont le toit est situé juste sous le Moho (Boivin et al., 2017). Pour cette raison, les péridotites qu'ils échantillonnent ont une provenance très superficielle.

D'après les études sismiques, la profondeur actuelle du Moho n'excède pas 30 km sous la majorité du Massif Central (Zeyen et al., 1997). Néanmoins, cette discontinuité se situe à une profondeur plus faible au niveau du domaine nord et en particulier sous les bassins Cénozoïques (~ 26 km) (Zeyen et al., 1997). La lithosphère est, quant à elle, plus épaisse dans la partie nord que dans la partie sud du Massif Central : la limite lithosphère-asthénosphère (LAB) se trouve autour de 60-80 km de profondeur au sud et autour de 100-140 km au nord (Babuška et al., 2002). En comparant les profondeurs de provenance des xénolites mantelliques et l'épaisseur de la lithosphère, on peut conclure que l'ensemble des xénolites du Massif Central ont une origine lithosphérique (Yoshikawa et al., 2010). Cependant, il faut noter que certaines enclaves mantelliques du sud du Massif Central proviennent de profondeurs proches de la limite lithosphère-asthénosphère (Harvey et al., 2010).

Ces profondeurs élevées de provenance des enclaves mantelliques, en particulier au sud, suggèrent que le lieu de formation des magmas parents à l'origine du volcanisme du Massif Central est relativement profond. D'après l'étude des inclusions magmatiques, les liquides parents de la Chaîne des Puys seraient issus d'une source mantellique enrichie qui aurait fondu à une pression de 2,5 GPa (soit aux alentours de 80 km), et auraient été piégés dans leurs cristaux-hôtes à plus de 1230 °C (Jannot, 2005 ; Boivin et al., 2017). Berger (1977, 1979) avait déjà suggéré une origine par fusion partielle d'un manteau profond (à 2,8 GPa, pour des températures proches de 1200 °C) pour les basaltes alcalins du Massif Central. Néanmoins, cette conclusion reposait sur l'hypothèse que les xénolites mantelliques de la région représentaient le manteau source des laves.

L'étude des inclusions magmatiques et des xénolites mantelliques du Massif Central a également permis l'estimation des conditions redox du manteau sous-jacent. Jannot (2005) a estimé, à partir de la fugacité du soufre mesurée dans les inclusions magmatiques, les conditions de  $fO_2$  régnant lors du piégeage des liquides parents de la Chaîne des Puys. Ces dernières étaient comprises entre les tampons quartz-fayalite-magnétite et Ni-NiO (QFM et NNO, respectivement) : QFM+1 en moyenne.

D'autre part, Harvey et al. (2010) se sont basés sur le comportement du V dans les xénolites du Mont Briançon (province du Devès) afin d'obtenir une estimation des conditions redox régnant au moment de la remobilisation des enclaves. Les teneurs en V obtenues suggèrent des  $fO_2$  proches du tampon NNO pour des pressions de 1,5 GPa. Enfin, Uenver-Thiele et al. (2014) ont déterminé l'état d'oxydation d'enclaves de péridotite à spinelle de quarante-cinq volcans du Massif Central. Leur étude confirme la distinction entre les domaines lithosphériques nord et sud. En effet, la lithosphère mantellique du domaine nord est plus oxydée et présente des  $fO_2$  proches ou supérieures au tampon QFM+1. Le domaine sud, quant à lui, possède des  $fO_2$  plus variables, mais souvent proches du tampon QFM.

### **1.3.4 Modèle de genèse des magmas alcalins sous-saturés en silice**

Même si le volcanisme basaltique intraplaque est capable de produire d'énormes stratovolcans et d'aboutir à des compositions différenciées saturées en silice (trachytes, voire rhyolites), il s'exprime le plus souvent sous la forme de petits édifices monogéniques produisant des laves alcalines sous-saturées en silice, allant des néphélinites/basanites aux phonolites (Smith et Németh, 2017). Ces laves se retrouvent dans l'ensemble des contextes intraplaques, tels que les volcans intracontinentaux, les zones de rift continentaux ou les îles océaniques. Les laves alcalines se distinguent des tholéiites et des laves subalcalines, par leur association régulière aux carbonatites (e.g. Woolley, 2019) et par le volume de lave émis. En effet, les éruptions à l'origine de ces laves sont le plus souvent dispersées temporellement et spatialement, et de courte durée (semaines à quelques années). Ainsi, ces éruptions sont rarement à l'origine d'édifice volcanique de grande taille et représentent un volume de lave émis à l'échelle du globe plus faible que celui des tholéiites ( $< 0,1 \text{ km}^3/\text{ka}$  ; Kereszturi et al., 2013). Les laves alcalines ont été mises en place tout au long de l'histoire de la Terre (e.g. Manikyamba et Kerrich, 2011). Cependant, à l'Archéen, les roches alcalines semblent être moins abondantes que les autres roches basaltiques (tholéiites ou laves subalcalines). Cette disparité peut être liée à un biais de préservation ou à des conditions de fusion inadéquates dans le manteau à cette période, telles que des températures et des degrés de fusion plus élevés.

Les laves alcalines peu évoluées se mettent souvent en place sous la forme d'éruptions explosives (phréatomagmatiques ou stromboliennes) au contraire des

laves subalcalines peu évoluées (Brenna et al., 2021). De plus, ces laves possèdent régulièrement des enclaves mantelliques (e.g. Chen et al., 2007), indiquant une ascension directe et rapide du magma jusqu'à la surface (Spera 1984 ; Demouchy et al., 2006 ; O'Reilly et Griffin, 2010). Ainsi, à cause de l'absence de phase de stockage et de résidence au sein de la croûte, ces laves sont très peu sujettes aux modifications de composition, ce qui est en accord avec leur nature primitive (McGee et Smith, 2016). L'ensemble de ces caractéristiques font des laves alcalines un outil utile pour l'étude des processus profonds intervenant au sein de la lithosphère mantellique et du manteau sous-jacent.

Les processus à l'origine des laves alcalines sous-saturées restent une source de débat et plusieurs modèles pétrogénétiques ont été proposés pour expliquer leurs spécificités géochimiques (éléments majeurs, éléments en traces, rapports isotopiques). Parmi ces spécificités, deux sont particulièrement notables : (1) un enrichissement en éléments incompatibles, que ce soit en HFSE (e.g. Nb, Ta ou U) ou en LILE (« *Large Ion Lithophile Elements* » : e.g. Rb, Sr, Cs ou Ba) ; (2) une anomalie négative en K et Pb ainsi qu'en Zr, Hf et Ti pour les laves les plus riches en alcalins (Zeng et al., 2010). A noter que l'anomalie négative en K n'est pas visible pour les magmas alcalins potassiques. Dans les premiers modèles génétiques mis en avant, les laves alcalines ont souvent été interprétées comme le résultat d'un très faible taux de fusion d'une péridotite (e.g. Hirose et Kushiro, 1993). Dans ce contexte, les spectres d'éléments traces de ces laves (enrichis en éléments incompatibles) étaient considérés comme la signature d'un très faible taux de fusion d'une péridotite à grenat (Gast, 1968). Depuis, les expériences de fusion ont montré que les compositions en éléments majeurs des laves alcalines sous-saturées en silice, telles que les basanites et les néphélinites, ne pouvaient pas être produites par la fusion d'une péridotite en l'absence de composants volatils (e.g. Kogiso et al., 1998 ; Dasgupta et al., 2010 ; Davis et al., 2011 ; Xu et al., 2020). De plus, le manteau péridotitique standard (i.e. non enrichi) n'est pas assez riche en éléments incompatibles pour produire la gamme de composition des laves alcalines. Un enrichissement préalable est donc nécessaire et doit être similaire dans tous les contextes pour expliquer la relative homogénéité compositionnelle des laves alcalines sous-saturées. La nature de cet enrichissement a été précisée en étudiant les rapports en éléments traces de laves de compositions isotopiques variées (EM ou HIMU) et émises en contexte intraplaque (e.g. Chauvel et

al., 1992 ; Halliday et al., 1995 ; Willbold et Stracke, 2006). Selon ces études, l'incorporation de matériel lithosphérique recyclé dans le manteau source est requise pour rendre compte de la variabilité isotopique des laves alcalines intraplaques. Ainsi, il est maintenant communément admis que la présence de volatils et/ou d'un composant recyclé dans la source est nécessaire pour expliquer les compositions en éléments majeurs, les teneurs élevées en éléments incompatibles et la signature isotopique des laves alcalines (e.g. Pilet, 2015 ; Brenna et al., 2021).

La nature du composant recyclé dans le manteau source des laves alcalines sous-saturées reste toujours une source de débat. Le recyclage de la lithosphère océanique subductée est le processus le plus couramment invoqué (Kogiso et Hirschmann, 2006 ; Sobolev et al., 2007). Cependant d'autres processus peuvent également participer à l'apport de matériel recyclé au sein du manteau, tels que la délamination de la croûte continentale inférieure ou le mélange de portion du coin mantellique enrichi par la subduction dans le manteau supérieur (Elliott et al., 2006 ; Stracke, 2012). A l'aide des compositions des laves alcalines et de données expérimentales, il a été démontré que les laves alcalines sous-saturées ne pouvaient pas être directement issues de la fusion d'un fragment de croûte océanique (e.g. Niu et O'Hara, 2003 ; Pilet, 2015). Par exemple, la fusion partielle de certaines éclogites (i.e. enrichies en silice) à haute pression produit des magmas dacitiques (Yaxley et Green, 1998 ; Spandler et al., 2008). En règle générale, les liquides issus de la fusion de croûte océanique recyclée (i.e. éclogite ou pyroxénite), en présence ou non de CO<sub>2</sub>, sont caractérisés par une forte variabilité de composition (e.g. Yaxley et Green, 1998 ; Hirschmann et al., 2003 ; Spandler et al., 2008 ; Lambart et al., 2009 ; Gerbode et Dasgupta, 2010 ; Kiseeva et al., 2012, 2013). Or, on n'observe pas une telle variabilité compositionnelle dans les termes primitifs des laves alcalines. En outre, la fusion d'éclogite et de pyroxénite ne peut pas expliquer les teneurs en Zr, Hf et Ti des laves alcalines (Zeng et al., 2010). Enfin, les liquides produits expérimentalement par la fusion de pyroxénite possèdent des teneurs en K<sub>2</sub>O plus faibles que celles des laves alcalines (Hirschmann et al., 2003 ; Kogiso et al., 2003). Ainsi, il apparaît peu probable que la fusion de matériel recyclé soit le seul processus intervenant dans la formation des laves alcalines (Pilet, 2015).

Si ce n'est pas directement le matériel recyclé qui fond pour produire les laves alcalines, il est nécessaire d'invoquer une contribution indirecte du matériel recyclé,

via des processus d'interactions en profondeur entre un composant recyclé et le manteau. Par exemple, une autre hypothèse quant à l'origine de ces laves suppose la percolation d'un agent métasomatique riche en volatils et en éléments incompatibles dans la lithosphère, puis la fusion de la lithosphère métasomatisée (e.g. McKenzie et O'Nions, 1995 ; Pilet et al., 2005, 2008 ; Dasgupta et al., 2007). Par ailleurs, il est de plus en plus communément admis que l'intervention d'un composant carbonaté est essentielle à la formation des magmas alcalins sous-saturés (Dasgupta et al., 2007 ; Zeng et al., 2010 ; Mallik et Dasgupta, 2014 ; Hammouda et Keshav, 2015 ; Xu et al., 2020 ; Brenna et al., 2021).

Sur la base d'une revue bibliographique des compositions (majeurs et traces) des laves alcalines et des liquides produits expérimentalement, Pilet (2015) a défini trois catégories de modèles pour l'origine du volcanisme intraplaque. Le premier modèle suggère que, lors d'une remontée mantellique, plusieurs lithologies fertiles, riches en carbone et possédant des températures de solidus faibles (i.e. la croûte océanique recyclée et les sédiments), fondent partiellement à grande profondeur. Les liquides produits viennent ensuite percoler et métasomatiser le manteau sus-jacent. En présence de CO<sub>2</sub>, le manteau métasomatisé, riche en éléments incompatibles et en volatils, fond ensuite à son tour à faible profondeur, afin de former des liquides alcalins sous-saturés en silice (Figure 1.7). En effet, l'ajout d'eau et/ou de CO<sub>2</sub> à la péridotite va affecter ses températures de fusion et abaisser son solidus (Presnall et Gudfinnsson, 2005 ; Dasgupta et al., 2007 ; Green et al., 2014). Ainsi, même si les liquides issus de la fusion d'une croûte océanique ne correspondent pas aux laves alcalines présentes en surface, ils peuvent interagir et métasomatiser le manteau environnant.

Ce modèle, déjà avancé dans de nombreuses études (e.g. Hirose, 1997 ; Dasgupta et al., 2007, 2013 ; Sisson et al., 2009 ; Zeng et al., 2010 ; Mazza et al., 2019 ; Deng et al., 2020 ; Yaxley et al., 2022) implique la fusion d'un manteau métasomatisé riche en carbone. La présence de CO<sub>2</sub> modifie de manière significative les teneurs en silice des liquides produits par la fusion de la péridotite (Kushiro, 1975 ; Wyllie and Huang, 1976 ; Dasgupta et al., 2007). En effet, les premiers liquides formés par la fusion de péridotite en présence de CO<sub>2</sub> sont des liquides carbonatitiques et/ou des liquides carbonatés silicatés sous-saturés en silice (Hirose, 1997 ; Gudfinnsson et Presnall, 2005 ; Dasgupta et al., 2007 ; Foley et al., 2009). Les laves alcalines sous-

saturées en silice pourraient ainsi être produites par de faibles taux de fusion (1 à 5 %) d'une péridotite métasomatisée contenant 0,1 à 0,25 wt% CO<sub>2</sub> (Dasgupta et al., 2007).

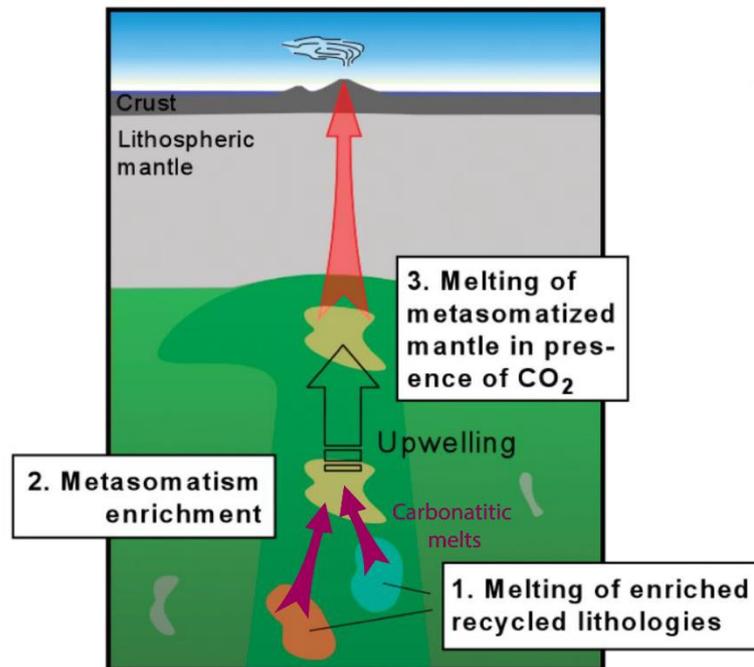


Figure 1.7 : Modèle schématique illustrant la formation des laves alcalines à partir de la fusion d'un manteau métasomatisé riche en carbone (étape 3). Le manteau serait métasomatisé par des liquides carbonatitiques issus de la fusion en profondeur de matériel recyclé, potentiellement de la croûte océanique (étapes 2 et 1, respectivement). Modifiée d'après Pilet (2015).

Les teneurs en CO<sub>2</sub> du manteau source des MORB sont très faibles ( $\sim 36 \pm 12$  ppm ; Workman et Hart, 2005). L'agent métasomatique le plus apte à enrichir en carbone de manière importante la péridotite source des laves alcalines, est un liquide carbonatitique (Dasgupta et al., 2007). Outre le carbone, les carbonatites sont des liquides fortement enrichis en éléments incompatibles (excepté en K, Zr, Hf et Ti). La fusion à faible degré (1,5 à 3 %) d'un manteau métasomatisé par un liquide carbonatitique produirait donc des liquides enrichis possédant des anomalies négatives en K, Zr, Hf et Ti, similaires aux laves alcalines sous-saturées en silice (Zeng et al., 2010). Ces liquides carbonatitiques seraient le résultat de la fusion en profondeur d'un fragment de croûte océanique recyclée contenant du carbone (Dasgupta et al., 2007). Il a été prouvé expérimentalement que les premiers liquides produits par la fusion d'une éclogite ou d'une pyroxénite avec du CO<sub>2</sub> étaient bien des carbonatites (Hammouda, 2003 ; Dasgupta et al., 2004 ; Yaxley and Brey, 2004 ; Gerbode et Dasgupta, 2010 ; Kiseeva et al., 2012, 2013).

Cependant, avant de valider ce modèle, il est nécessaire de vérifier la similitude entre les compositions en éléments traces des liquides produits expérimentalement avec celles des laves alcalines (Pilet, 2015). De plus, les liquides produits expérimentalement par la fusion de péridotite carbonatée possèdent des teneurs en  $\text{TiO}_2$  plus faibles que celles des laves alcalines (Hirose, 1997 ; Dasgupta et al., 2007). D'après Dasgupta et al. (2007), deux facteurs pourraient expliquer cette différence. Premièrement, les degrés de fusion partielle des liquides produits au cours des expériences sont plus élevés que ceux attendus lors de la formation des laves alcalines. Deuxièmement, les teneurs en  $\text{CO}_2$  ajoutées dans les produits de départ des expériences pourraient être trop élevées par rapport aux sources des laves alcalines. En extrapolant leurs résultats expérimentaux aux conditions naturelles, Dasgupta et al. (2007) avancent que la fusion à faible degré d'une péridotite contenant du carbone pourrait reproduire la chimie des laves alcalines, y compris les teneurs en  $\text{TiO}_2$ .

Ainsi, la fusion d'un manteau métasomatisé par des liquides carbonatitiques provenant de la fusion en profondeur de matériel recyclé (Figure 1.7 ; Pilet, 2015) constitue un premier modèle pour expliquer, dans les grandes lignes, la formation des laves alcalines en domaine intraplaque.

Dans le second modèle proposé par Pilet (2015 ; Figure 1.8), les différentes lithologies fertiles recyclées (i.e. la croûte océanique recyclée, les sédiments et la lithosphère océanique recyclée) entrent en fusion partielle en profondeur, suite à une remontée mantellique. Après cette première étape (qui est similaire à la première étape du modèle précédent), les liquides produits (liquides silicatés et/ou carbonatitiques) migrent et réagissent avec la péridotite sus-jacente (au niveau de l'asthénosphère ou de la lithosphère ; Figure 1.8). Ces réactions aboutissent à une modification importante de la composition des liquides et à la mise en place de laves alcalines en surface.

Ce modèle a de nombreuses fois été avancé et propose la fusion d'éclogites à grenat ou de pyroxénites pauvres en silice, souvent en présence de  $\text{CO}_2$ , comme source des laves alcalines (Hirschmann et al., 2003 ; Kogiso et al., 2003 ; Kogiso et Hirschmann, 2006 ; Gerbode et Dasgupta, 2010 ; Mallik et Dasgupta, 2014, 2015 ; Xu et al., 2020 ; Brenna, 2021 ; Zou et al., 2022). Ces éclogites et pyroxénites proviendraient de la croûte océanique recyclée et auraient été appauvries en silice par l'extraction de liquides riches en silice lors de la subduction. Les processus de réaction entre les liquides issus de ces roches et les péridotites encaissantes peuvent faire

varier la composition des liquides, mais ils ont un effet limité sur certains éléments et rapports d'éléments, en particulier les rapports  $Al_2O_3/TiO_2$  ou  $Na_2O/K_2O$  (Lambart et al., 2012 ; Mallik et Dasgupta, 2012, 2013, 2014).

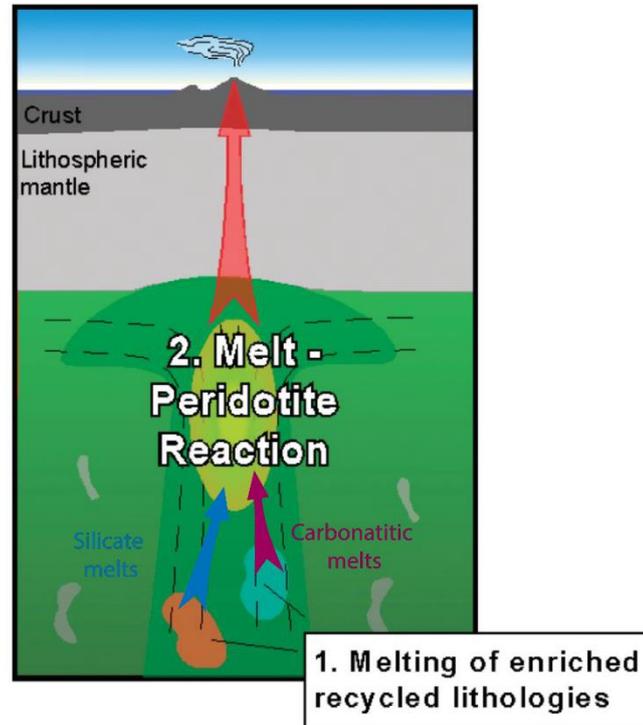


Figure 1.8 : Modèle schématique illustrant la formation des laves alcalines à partir de la fusion en profondeur de matériel recyclé. Les liquides produits percoleraient ensuite dans le manteau sus-jacent et réagiraient, modifiant ainsi leur composition. Modifiée d'après Pilet (2015).

Le troisième modèle dans la revue de Pilet (2015 ; Figure 1.9) a été proposé pour la première fois par Sun et Hanson (1975). Il a ensuite été repris dans des études se basant sur la chimie des laves alcalines (Pilet et al., 2004, 2005, 2008 ; Rooney et al., 2017 ; Park et al., 2022) et sur des expériences haute pression (Pilet et al., 2008). Dans ce modèle, la formation des laves alcalines s'effectuerait en deux temps. Premièrement, la fusion d'un manteau asthénosphérique hétérogène produit des liquides silicatés aux compositions variables qui vont percoler à la base de la lithosphère et former des veines métasomatiques. Deuxièmement, la fusion des veines hydratées donne naissance à des liquides qui peuvent réagir avec la péridotite sus-jacente et former les laves alcalines sous-saturées observées à la surface (Figure 1.9). La première étape de fusion à la base de la lithosphère peut s'expliquer par des processus divers tels que l'extension ou un flux mantellique ascendant (Pilet, 2015).

La percolation de liquides silicatés, produits par de faibles degrés de fusion du manteau asthénosphérique, entrainerait la formation de veines hydratées constituées d'amphibole et assimilables à une hornblendite (Pilet, 2015). Les liquides produits expérimentalement par la fusion (à forts degrés) de veines hydratées constituées d'amphibole et ayant réagi avec le manteau sus-jacent, reproduiraient en grande partie les caractéristiques géochimiques (éléments majeurs et traces) des roches alcalines (Pilet et al., 2008). En se basant sur ces résultats expérimentaux, Pilet et al. (2008) ont suggéré que les variations chimiques observées au sein des roches alcalines (telles que l'augmentation des teneurs en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ainsi que la diminution en alcalins,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{CaO}$ ) pourraient résulter d'un degré variable de réaction entre les liquides alcalins et la péridotite.

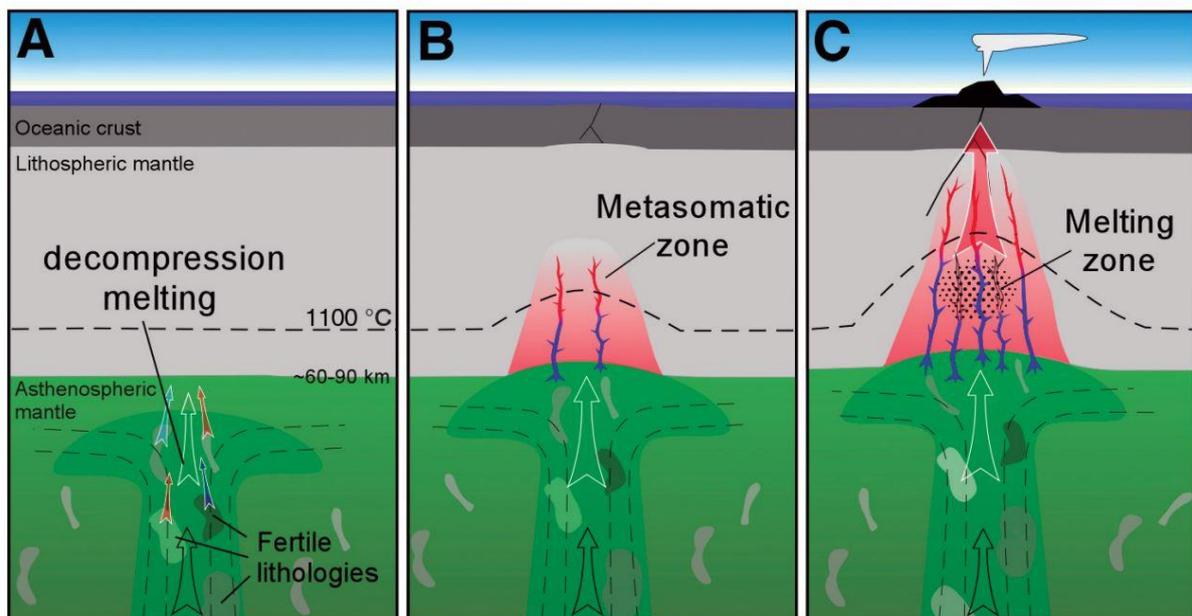


Figure 1.9 : Modèle schématique illustrant la formation des laves alcalines à partir de la fusion en profondeur d'une lithosphère métasomatisée. Source : Pilet (2015). (A) Fusion du manteau asthénosphérique à faible degré et production de liquides silicatés. (B) Percolation des liquides produits et formation des veines d'amphiboles à la base de la lithosphère. (C) Fusion des veines d'amphiboles et production de liquides alcalins sous-saturés en silice.

Cependant, le modèle de fusion de veines amphiboliques n'est pas dépourvu de défauts. Par exemple, pour une teneur totale en alcalins donnée, la teneur en  $\text{TiO}_2$  d'un liquide issu de la fusion d'une hornblendite est toujours supérieure à celle des laves alcalines et ce même en faisant varier le taux de fusion (Zeng et al., 2010). En effet, l'hornblendite est composée d'amphibole riche en Ti. L'anomalie négative en Ti, visible dans les spectres d'éléments traces des laves alcalines, ne peut donc pas être

reproduite par la fusion d'hornblendite. De même, la fusion d'hornblendite ne permet pas d'expliquer la richesse en carbone et l'association des carbonatites aux laves alcalines (Woolley, 2019).

Les trois modèles ci-dessus impliquent au départ un processus de fusion intervenant au sein de l'asthénosphère, en présence de matériel recyclé. La fusion de l'asthénosphère par décompression est souvent associée à un panache mantellique (Morgan, 1972). Cependant, la remontée du manteau asthénosphérique peut également résulter d'autres processus tels que la délamination lithosphérique (Lustrino, 2005 ; Hoernle et al., 2006), des phénomènes de convection à petite échelle (King et Anderson, 1998) ou bien l'enfoncement de plaque subduite dans le manteau (Rosenbaum et al., 2018).

## **1.4 La province volcanique récente du Bas-Vivarais**

Quatre provinces volcaniques différentes affleurent dans le département d'Ardèche : le Velay Oriental, le Devès, le Coiron et le Bas-Vivarais. L'ensemble de ces provinces constitue la partie sud-est du volcanisme du Massif Central.

### **1.4.1 Etat des connaissances du Bas-Vivarais**

La province volcanique quaternaire du Bas-Vivarais, située au sud-est du Massif Central, s'étend sur 500 km<sup>2</sup> (Rochette et al., 1993). Les dix-sept centres éruptifs qui la composent sont répartis selon trois axes parallèles d'orientation nord-ouest/sud-est (Figure 1.10). Rochette et al. (1993) ont proposé que cette organisation était liée à la présence de fentes crustales en échelon d'orientation N145. Le volcanisme du Bas-Vivarais s'est majoritairement manifesté par des éruptions phréatomagmatiques suivies d'une activité strombolienne associée à des coulées de laves (e.g. le volcan du Ray-Pic, le maar de la Vestide du Pal, le complexe du Pic de l'Etoile, etc.). Cependant, six édifices ont été formés à la suite d'une activité exclusivement strombolienne et effusive (la Coupe de Jaujac, le Volcan de Souilhol, la Gravenne de Thueyts, la Coupe d'Aizac, le Suc de Bauzon et la Gravenne de Montpezat) et, dans un seul cas (Saint-Martial), la phase strombolienne a précédé la phase phréatomagmatique (Berger, 1973, 2007 ; Bambier et al. 1985 ; Defive et al., 2011). Des dépôts interprétés comme des coulées de boue (ou lahars) ayant remanié

les projections volcaniques sont associés à plusieurs édifices du Bas-Vivarais (les maars de la Vestide du Pal et du Chambon, le complexe de Borée-Echamps et le maar de Saint-Martial ; Bambier et al., 1985 ; Berger, 2007). Les appareils volcaniques sont en majorité implantés sur le socle cristallin. Cependant, ce n'est pas le cas de la Coupe de Jaujac qui est située sur les sédiments stéphaniens du bassin houiller de Prades-Jaujac. Certains édifices reposent également sur des produits issus d'anciennes provinces volcaniques.

Les volcans du Bas-Vivarais ont pour la première fois été décrits au XVIII<sup>e</sup> siècle par Faujas de Saint Fond (1778, 1789) et Giraud-Soulavie (1781). Par la suite, plusieurs études ont porté attention à ces volcans au cours du XIX<sup>e</sup> siècle (Burat, 1833 ; Forbes, 1850 ; Dalmas, 1852, 1872). C'est Bozon (1963) qui publie pour la première fois une étude morphologique de ces édifices et Berger (1973) qui réalise la première étude pétrographique des laves produites et des enclaves qu'elles contiennent.

La Figure 1.11 montre l'ensemble des analyses sur roche totale de la littérature (Berger, 1973, 1981 ; Berger et Prinzhofer, 1977 ; Boiron, 2011 ; Sasco, 2015) dans le diagramme TAS (Total Alkali versus Silica ; Le Bas et al., 1986), ainsi que les analyses du Tableau 1.1. En très grande majorité, les produits volcaniques du Bas-Vivarais se placent dans le champ des basanites-téphrites, avec quelques analyses qui débordent dans les champs des basaltes, des trachy-basaltes et des foïdites. Il s'agit donc de produits peu différenciés qui rentrent dans les gammes de composition des basanites et basaltes alcalins du Massif Central (Liotard et al. 1983 ; 1988 ; Bourdier et Cantagrel 1983 ; Chauvel et Jahn 1984 ; Dautria et al. 2004 ; Pastre et al. 2004). Dans la classification chimique des roches volcaniques de Le Bas et al. (1986), les basanites et les téphrites partagent le même champ du diagramme TAS et sont discriminées sur la base du pourcentage d'olivine dans la norme CIPW : les basanites ont plus de 10 % d'olivine normative, les téphrites moins de 10 %. La majorité des laves du Bas-Vivarais sont des basanites (93 %) et possèdent plus de 10 % d'olivine normative. Seul quelques produits volcaniques sont des téphrites (7 %).

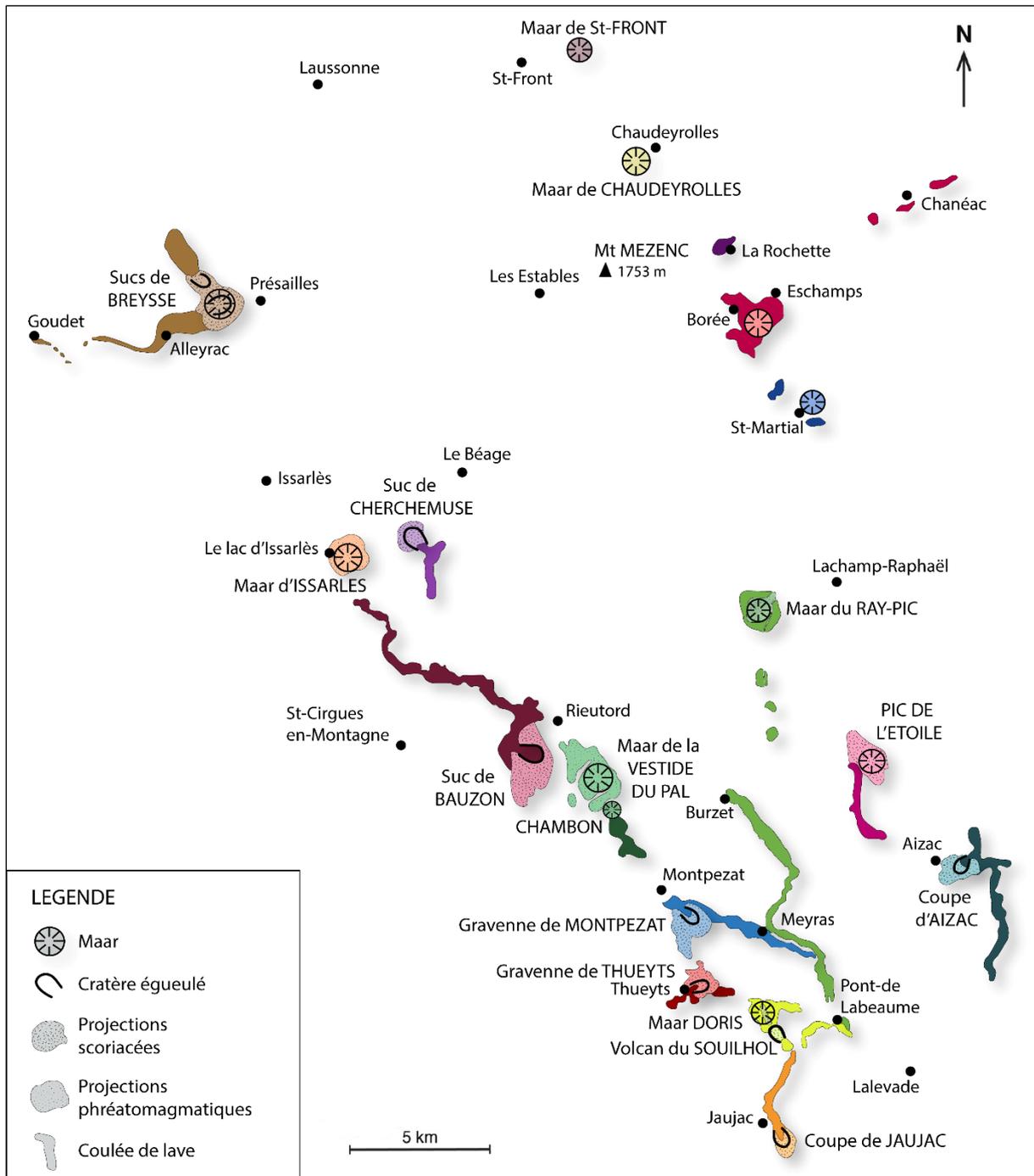


Figure 1.10 : Carte schématique des édifices quaternaires du Bas-Vivarais (Ardèche). D'après Raynal et Defive (2019).

Tableau 1.1 : Compositions en roche totale de deux laves quaternaires du Bas-Vivarais (Thueyts). Analyses réalisées à l'aide de l'ICP-AES. PF : perte au feu.

Echantillon	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3T</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PF	Total
Thu3-1	44,1	2,4	13,7	11,6	0,2	11,0	10,1	4,0	1,7	0,7	0,5	100,0
Thu3-2	44,0	2,4	13,7	11,6	0,2	11,0	10,0	4,0	1,8	0,8	0,4	99,8

Les roches volcaniques du Bas-Vivarais sont affectées à des degrés divers par une double contamination crustale et mantellique qui se manifeste à toutes les échelles : depuis des enclaves pluridécimétriques de roches mantelliques et crustales jusqu'à des grains isolés ou de petits agrégats de minéraux d'origine mantellique (olivine, clinopyroxène, orthopyroxène, spinelle) ou crustale (quartz, feldspaths...). Dans certains édifices (Coupe d'Aizac, volcan de Grange Neuve, maar de Saint-Martial), la composante mantellique semble plus discrète, ce qui n'exclut pas la présence de fragments millimétriques ou de xénocristaux provenant de péridotites. Cette double contamination affecte de manière significative les analyses chimiques en roche totale. La contamination mantellique se traduit par une diminution des alcalins dans le diagramme TAS (Figure 1.11) ou par un enrichissement en magnésium des échantillons (Tableau 1.1). La contamination crustale se manifeste, entre autres, par un fort enrichissement en SiO<sub>2</sub> en roche totale, bien visible dans trois analyses de Sasco (2015 ; Figure 1.11). Nous verrons plus loin (section 1.4.3) que cette contamination rend difficile la datation des produits de ces édifices.

Les roches volcaniques du Bas-Vivarais présentent des associations minérales similaires : des phénocristaux d'olivine et de clinopyroxène (augite) ainsi qu'une mésostase composée de microlites d'olivine, de clinopyroxène, de plagioclase, de titanomagnétite et de verre (Berger, 1973, 1981 ; Boiron, 2011). Berger (1981) a défini l'ordre de cristallisation suivant : olivine, titanomagnétite, clinopyroxène, plagioclase. En lame mince, on distingue généralement bien les cristaux endogènes, des cristaux et agrégats de cristaux d'origine étrangère, soit par des critères morphologiques (cristaux fragmentés, formes de dissolution) soit par la présence de couronnes réactionnelles. Ces couronnes sont particulièrement bien développées autour des orthopyroxènes et des spinelles mantelliques et autour des xénocristaux de quartz provenant du substratum (Berger, 1973, 1981 ; Boiron, 2011).

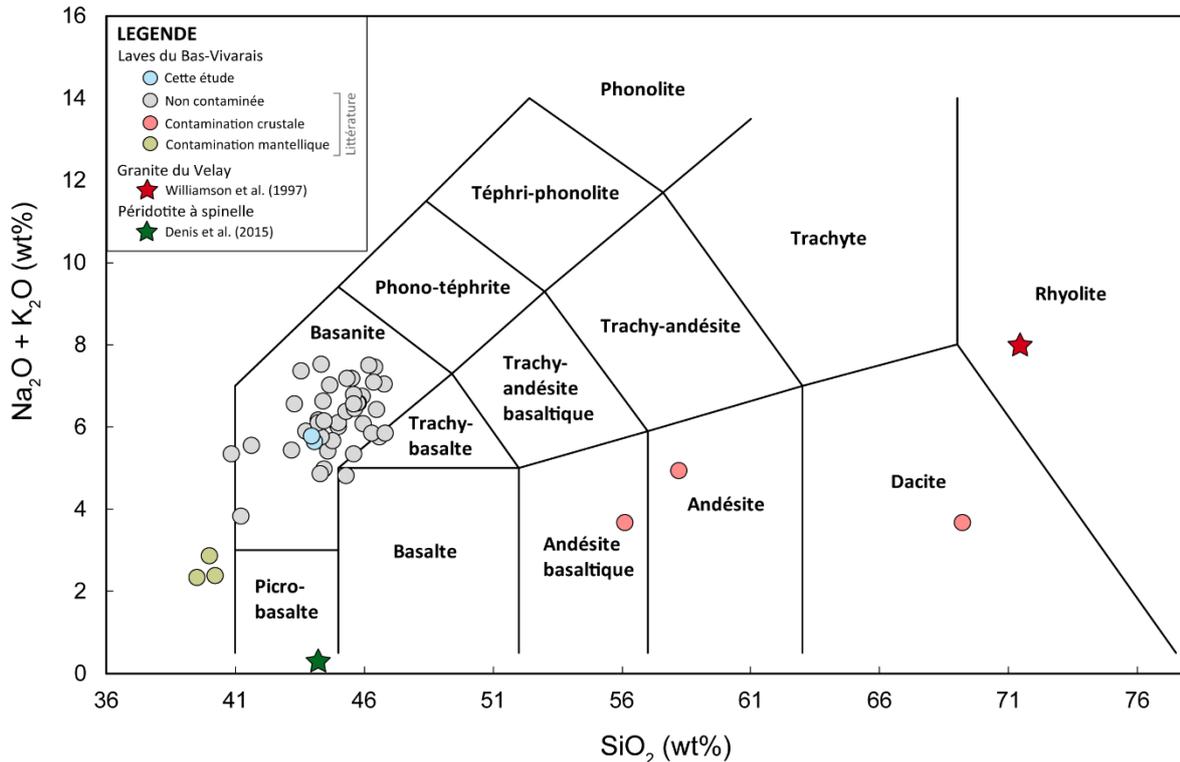


Figure 1.11 : Diagramme  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  en fonction de  $\text{SiO}_2$  (Le Bas et al., 1986) montrant les compositions des laves quaternaires du Bas-Vivarais. Les données reportées correspondent exclusivement à des analyses en roche totale. Afin d'illustrer la contamination crustale et mantellique observée dans les laves du Bas-Vivarais, les compositions représentatives du granite du Velay et du manteau sous-jacent ont été reportées. Les cercles en rose et en vert correspondent à des analyses qui auraient subi une contamination importante : contamination crustale dominante pour les cercles roses et contamination mantellique pour les cercles verts. Source des données : Berger, 1973, 1981 ; Berger et Prinzhofer, 1977 ; Williamson et al., 1997 ; Boiron, 2011 ; Denis et al., 2015 ; Sasco, 2015 ; cette étude (Tableau 1.1).

L'analyse des spectres de terres rares des roches volcaniques du Bas-Vivarais révèle une grande homogénéité compositionnelle et une origine commune pour l'ensemble de ces produits (Rochette et al., 1993). Le faible degré de différenciation des produits émis et leur homogénéité suggèrent l'absence d'une chambre magmatique de grande taille sur le trajet des magmas entre leurs sources dans le manteau et la surface terrestre, et par conséquent une ascension rapide ainsi qu'un faible temps de résidence des magmas dans la croûte continentale (Berger, 1973 ; Rochette et al., 1993).

Concernant les conditions de formation des magmas à l'origine des laves alcalines sous-saturées du Bas-Vivarais, Berger (1973) a suggéré une fusion du manteau à plus de 50 km de profondeur. Cette estimation est basée sur l'analyse des

enclaves de péridotite de cette province qui a livré des pressions d'équilibre équivalentes à une cinquantaine de kilomètres de profondeur. Ainsi, les magmas formés à plus grande profondeur auraient arraché ces fragments du manteau lors de leur remontée. Ce modèle a été confirmé dans ses grandes lignes par les études plus récentes de Zangana et al. (1997) et Yoshikawa et al. (2010) qui ont calculé des profondeurs de provenance de 30 à 50 km pour les xénolites du Bas-Vivarais.

Comme on l'a vu ci-dessus (section 1.3), le manteau source des laves du sud du Massif Central, et particulièrement du Bas-Vivarais, a subi des épisodes de métasomatisme et se distingue par sa richesse en carbone. L'importance du métasomatisme a été mise en évidence par l'étude des enclaves mantelliques (Zangana et al., 1997, 1999 ; Uenver-Thiele et al., 2014, 2017 ; Denis et al., 2015). Zangana et al. (1997, 1999) ont interprété la présence d'amphibole et l'enrichissement en éléments incompatibles des enclaves du volcan Ray-Pic comme le résultat d'un épisode métasomatique. Denis et al. (2015) attribuent l'enrichissement en LREE et LILE sans enrichissement en HFSE des clinopyroxènes à du métasomatisme par de petits volumes de liquide silicaté enrichi en volatils. Pour ces auteurs, tout comme pour Lorand et al. (2003), les compositions des phases minérales des enclaves mantelliques sont dues à la percolation d'un liquide carbonatitique ou silico-carbonaté. Zangana et al. (1995, 1997) interprètent également la présence de wehrlites au sein des enclaves comme un indicateur de l'interaction du manteau avec des liquides riches en carbone. Cette richesse en carbone du manteau source avait déjà été suggérée par Berger (1981) et est en accord avec la présence de dépôts de pyroclastites riches en carbonates dans les produits du Velay Oriental (Chazot et al., 2003). Cette formation se situe sur le site de Chabrières, localisé à deux kilomètres à l'Ouest du maar de Borée-Echamps (qui fait partie de la province volcanique du Bas-Vivarais).

### **1.4.2 Les édifices volcaniques quaternaires du Bas-Vivarais**

Cette section est consacrée à une présentation détaillée des dix-sept centres éruptifs du Bas-Vivarais (Figure 1.10), qui vont être décrits un par un du sud au nord. La connaissance cartographique de cette province s'appuie principalement sur les travaux de Berger (1973, 1981, 2007), mais également sur les notices des cartes géologiques de Burzet, Le Monastier-sur-Gazeille et Privas (Bambier et al., 1985,

Defive et al., 2011 ; Thierry et al., 2014). Le travail de synthèse effectué ici se base sur ces différents travaux.

### *1.4.2.a La Coupe de Jaujac*

La Coupe de Jaujac est un cône strombolien égueulé, aux pentes fortes, situé au Sud-Est de la commune de Jaujac. C'est le seul édifice du Bas-Vivarais à reposer sur les sédiments stéphaniens du bassin houiller de Prades-Jaujac. La Coupe de Jaujac est à l'origine d'une coulée de lave qui s'est épanchée dans la vallée du Lignon (Figure 1.12). Cette coulée fait partie des plus emblématiques du Bas-Vivarais : on peut contempler sa structure interne caractéristique (de bas en haut : colonnade, entablement, fausse colonnade) à Jaujac même ou au panorama du Pont de l'Echelette.

La coulée de Jaujac se caractérise par son épaisseur importante (25 à 30 mètres), quasiment constante d'amont en aval, pour une longueur n'excédant pas 3,5 km. Pour expliquer l'épaisseur importante de cette coulée, Berger (1973) a proposé que sa progression aurait été bloquée par la coulée du Souilhol, et a déduit, de cette observation chronologique, que l'éruption de Jaujac était la dernière manifestation volcanique du Bas-Vivarais. Les nouvelles données à disposition ne vont pas dans le sens de cette interprétation. D'une part, les nouvelles datations, même si elles sont imprécises (voir la section 1.4.3 ci-dessous ; Sasco et al., 2017 ; Raynal et Defive, 2019), donnent le volcan du Souilhol plus récent que celui de Jaujac. D'autre part, de nouvelles mesures morphologiques (Carrio, 2014 ; Vincent, 2014) montrent que le sommet de la coulée ne reste plan que sur le premier kilomètre amont de la coulée, avec une altitude comprise entre 400 et 405 m. Sur les deux kilomètres aval, l'altitude du sommet de la coulée diminue de 400 m à 360 m environ, avec un profil topographique parallèle à celui du lit de la rivière Lignon. Cette géométrie ne semble pas compatible avec un modèle de barrage par une coulée volcanique antérieure et suggère plutôt que c'est le volume de magma émis à Jaujac, couplé à des paramètres rhéologiques et topographiques, qui a déterminé la distance parcourue par la coulée.

Comme de nombreux produits volcaniques de l'Ardèche, les produits de l'éruption du Jaujac ont une composition basanitique et sont riches en enclaves diverses (fragments du manteau, du socle ou du terrain houiller). Ceux constituant le sommet de l'édifice présentent une grande richesse en bulles attestant d'un dégazage

incomplet du magma au moment de sa mise en place (Berger, 1973, 2007). Des observations similaires ont été faites sur d'autres édifices du Bas-Vivarais, notamment la Gravenne de Thueyts, la Gravenne de Monpezat, la Vestide du Pal ou le Suc de Cherchemuse.



*Figure 1.12 : Photo de la coulée prismée du volcan de Jaujac, vue depuis le panorama des « prismes de basalte bleu » de Prades. Dans cette partie de la coulée, située dans la partie aval, la colonnade à la base et la fausse colonnade au sommet sont très développées aux dépens de l'entablement de faux prismes au milieu. La partie scoriacée de la coulée, au-dessus de la fausse colonnade, est peu développée et à peine visible.*

### 1.4.2.b Le volcan de Souilhol

Le volcan de Souilhol est un cône de scories égueulé situé au sud de la commune de Neyrac-les-Bains et reposant directement sur le socle migmatitique. Il est à l'origine de deux coulées de lave principale. La première coulée s'est épanchée vers le sud, dans le lit du Lignon puis dans celui de l'Ardèche. A Pont-de-Labeaume, à la confluence de l'Ardèche et de la Fontaulière, elle s'est mise en place sur la coulée du Ray-Pic, plus ancienne, pour donner un exemple fameux de superposition de coulées volcaniques (Figure 1.13 ; Berger, 2007). La seconde coulée du Souilhol s'est épanchée en direction du nord, vers Neyrac-les-Bains. Un promontoire granitique la divise en deux branches peu après son point d'émission, puis les deux branches se rejoignent finalement dans le lit de l'Ardèche. Les laves produites par le Souilhol sont des basanites contenant de nombreuses enclaves de péridotites de taille moyenne et des fragments du socle migmatitique.



*Figure 1.13 : Superposition de la coulée du Souilhol sur la coulée du Ray-Pic à Pont-de-Labeaume. De haut en bas, on distingue l'entablement de la coulée de Souilhol, la colonnade de Souilhol, une discontinuité occupée par un sol et de la végétation, puis la coulée du Ray-Pic qui est constituée d'une partie bien prismée en haut et d'une partie plus massive en bas.*

Les projections de lave présentes au sommet de l'édifice possèdent une forme torsadée (« twisted ribbon bombs »), caractéristique d'un magma très fluide (Figure 1.14). Elles présentent une autre particularité : les gaz juvéniles (entre autres, le gaz carbonique) se trouveraient encore dans les bulles (Berger, 2007). En effet, lorsque l'on casse certaines bombes volcaniques du sommet du Souilhol, des traces d'humidité apparaissent sur les parois avant de sécher rapidement. Localement ces roches sont nommées « les basaltes qui pleurent ». La signification exacte de ce phénomène reste à expliquer.

Situé entre les deux bras de la coulée émise au nord du volcan de Souilhol, on retrouve le cratère subcirculaire du maar Doris. Cet édifice, à l'origine de dépôts phréatomagmatiques riches en enclaves du socle, fait partie, avec le volcan du Souilhol, du dernier épisode éruptif ardéchois selon Berger (1973, 2007). Dans ce maar, situé sur le site de la station thermale, on peut retrouver des zones d'émission de gaz carbonique en grande quantité (notamment la mofette de Neyrac).

Deux formations sédimentaires singulières, associées à ce maar, sont visibles dans le lit de l'Ardèche : (1) des alluvions sous-basaltiques dont les galets sont cimentés par de la calcite ; et (2) des tufs calcaires formés par interaction entre le gaz carbonique libéré au niveau du maar Doris et le calcium libéré par l'altération des

roches volcaniques présentes. La présence de ces deux formations sédimentaires est un indice de l'importante émission de gaz carbonique dans le maar Doris et dans toute l'Ardèche en général (Berger, 2007).



Figure 1.14 : Bombes volcaniques provenant du sommet du volcan du Souilhol : leur forme torsadée (« twisted ribbon bombs ») est caractéristique d'un magma très fluide.

#### 1.4.2.c La Gravenne de Thueyts

La Gravenne de Thueyts, ou volcan du Prat, est un cône de scories situé sur la commune du même nom, dominant le socle d'une centaine de mètres (Figure 1.15). Le volcan est considérablement éventré par plusieurs carrières, encore en activité aujourd'hui (Carrières Dodet SAS), qui produisent de la pouzzolane et des blocs d'ignimbrites soudées (Figure 1.16). Outre les tephres basanitiques de la Gravenne, l'éruption de Thueyts est à l'origine de plusieurs coulées de lave dont la principale est à l'origine de l'égueulement du cône.

La principale coulée de lave produite par le volcan de Thueyts s'est mise en place dans le lit de l'Ardèche sur trois kilomètres. Cette coulée se caractérise par son épaisseur importante (localement supérieure à 50 mètres ; Figure 1.16). Cette épaisseur importante serait attribuée à un effet de barrage, la coulée ayant été partiellement bloquée à l'aval par les dépôts du cône qui encombraient le lit de l'Ardèche.



*Figure 1.15 : Dépôts de base du volcan de Thueyts. Entre la base des dépôts stromboliens de Thueyts au sommet du monticule, et le socle migmatitique en bas, on observe sur une cinquantaine de cm, des produits finement lités de couleur beige, composés de grains d'origine crustale mélangés en proportions à peu près égales à des grains sombres d'origine volcanique, surmontés par un niveau de de pyroclastes noirs, à forte vésicularité. On ne sait pas si ces niveaux sont à rattacher au volcan de Thueyts ou si ce sont des dépôts distaux de la Gravenne de Montpezat qui est relativement proche. A la base des dépôts stromboliens de Thueyts, on note une abondance de petites bombes de socle et un niveau de couleur beige ou terre qui pourrait correspondre à un sol ou marquer une phase d'arrêt.*



*Figure 1.16 : Photographies des produits de la Gravenne de Thueyts.(Gauche) Photographie des dépôts stromboliens du volcan de Thueyts dans les Carrières Godet SAS à Thueyts. (Droite) La coulée de Thueyts, vue depuis le belvédère de la gueule d'enfer. La partie entablement de cette coulée est particulièrement développée.*

### *1.4.2.d La Gravenne de Montpezat*

La Gravenne de Montpezat, située au sud-est de la commune de Montpezat, est un cône de scories culminant à 806 m et présentant un cratère égueulé (localement appelé cratère de la Croze). La mise en place de ce cône, suite à une activité strombolienne, a été accompagnée par la production de plusieurs coulées de lave, épanchées dans la vallée de la Fontaulière.

Après une étude stratigraphique, Berger (1973) a établi la chronologie de la mise en place de cet appareil éruptif. Un premier épanchement a entraîné la mise en place d'une coulée de lave sur la coulée du Ray-Pic. C'est sur cette coulée initiale, de cinq kilomètres de long et de 45 mètres d'épaisseur, que le cône de scories se forma. L'édification du cône fut accompagnée de petites coulées de lave peu épaisses (un mètre d'épaisseur au maximum). Enfin, l'égueulement du cratère fut provoqué par l'épanchement plus tardif de plusieurs petites coulées à l'amont. Cette chronologie de mise en place diffère des autres appareils éruptifs.

### *1.4.2.e La Coupe d'Aizac*

La Coupe d'Aizac est un cône strombolien égueulé vers le nord-ouest, culminant à 808 mètres. Cet édifice est à l'origine d'une coulée de lave qui s'est d'abord épanchée vers l'est en direction de la vallée étroite et encaissée de la Volane. La coulée a descendu cette vallée de cinq kilomètres vers le sud, mais l'a aussi remontée de 800 m vers le nord. Les lambeaux de la coulée de lave conservés sont perchés à 20-30 mètres au-dessus du fond du talweg. Du fait de l'érosion importante de la coulée de lave, Berger (1973, 2007) affirme que la Coupe d'Aizac serait plus ancienne que les autres édifices présents au sud de la province du Bas-Vivarais, tels que Jaujac, Souilhol ou Thueyts.

Les laves de la Coupe d'Aizac se distinguent par la rareté des enclaves et leur petite taille. En particulier, les enclaves de périclase sont absentes, à la différence de nombreux édifices du Bas-Vivarais. Du point de vue pétrographique, ses produits sont des basanites contenant des phénocristaux d'olivine et d'augite.

L'origine de l'édifice de Crau, situé à l'Est de la Coupe d'Aizac, est débattue. Sa structure sub-circulaire et sa prismation verticale évoque un neck ou un lac de lave. Thierry et al. (2014) avance que sa composition très sous-saturée rapproche l'édifice

de Crau de la coulée de la Volane, suggérant qu'il pourrait constituer le point d'émission de la lave. La seconde hypothèse attribue la coulée de lave à la Coupe d'Aizac et l'édifice de Crau à une intrusion contemporaine des émissions du Coiron (Berger, 1973, 2007).

### 1.4.2.f La Vestide du Pal

Le complexe volcanique de la Vestide du Pal, situé au sud de Rieutord, est constitué d'un maar de grande taille à l'intérieur duquel se sont mis en place, plus tardivement, cinq petits cônes associés à des coulées (Figure 1.17). Ce complexe forme une cuvette de 1700 mètres de diamètre et de 150 mètres de profondeur, qui possède des parois granitiques mises à nues par l'éruption phréatomagmatique. Sur les pourtours du maar de la Vestide du Pal, notamment au niveau du Suc du Pal et du Suc de Moulas, des dépôts phréatomagmatiques, appelés localement « Formation du Pal », forment un croissant bien visible (Figure 1.18).



*Figure 1.17 : L'intérieur du maar de la Vestide du Pal vu depuis le Suc du Pal. Les pâturages correspondent à l'ancien cratère de maar ; la colline boisée au centre correspond à l'un des cônes de scories de la phase strombolienne qui a succédé à la phase phréatomagmatique. Le volcan à droite dans l'arrière-plan est le Suc de Bauzon.*

Une activité strombolienne a succédé à la phase phréatomagmatique initiale et a donné les cinq cônes de scories situés à l'intérieur du maar (Berger, 1973). D'après Berger (2007), ces petits édifices, constitués de scories et de coulées de lave, sont

des spatter cones formés par la retombée et l'accumulation de scories et de paquets de lave non complètement solidifiés.



*Figure 1.18 : (Haut) Le Suc du Pal vu depuis l'intérieur du maar. Le ravin à droite est entaillé dans le croissant de tufs phréatomagmatiques. A gauche on distingue des aiguilles de socle qui correspondent aux parois du cratère de maar. (Bas) Photographie montrant la structure interne des tufs phréatomagmatiques, les laminations, le mélange de grains d'origine crustale et volcanique, l'abondance des enclaves de socle et de péridotite (plus rares ; en bas à gauche) et la présence de bombes volcaniques (au-dessus du manche du marteau).*

A peine plus au sud, le cratère du Chambon, entaillé dans le socle, est interprété comme appartenant au complexe de la Vestide du Pal (Berger, 1973). Ce cratère de maar, où l'on peut retrouver des scories et des dépôts phréatomagmatiques, est le point de départ d'une coulée de lave de sept kilomètres de long, atteignant Montpezat. Berger (2007) avance que l'éruption à l'origine de cet édifice s'est terminée par l'égueulement du cône et par l'effondrement d'une partie du maar. Sur la coulée de lave, on observe des dépôts interprétés comme des lahars issus de la remobilisation des tufs (Berger, 1981, 2007 ; Bambier et al., 1985) ; ces dépôts sont bien visibles au hameau du Fau.

Les roches volcaniques constituant ce complexe sont des basanites contenant de très nombreuses enclaves de péridotite, de socle (microgranite, granites à cordiérite, amphibolites, micaschistes), de granulite à grenat et de norite (Berger, 1973).

### *1.4.2.g Les volcans du Bauzon*

L'appareil éruptif du Bauzon, situé au nord-ouest de la Vestide du Pal, est constitué d'un alignement de quatre édifices volcaniques (Berger, 1973, 1981). Du sud au nord, on a : le volcan de Narçon, la Vestide du Barbonnet, le cône de la Serre de Reboul et enfin le Suc de Bauzon.

Le cône de Narçon, situé au sud, s'élève d'une trentaine de mètres au-dessus du socle. Situé immédiatement au nord de ce dernier, le volcan de la Vestide du Barbonnet domine le socle de 40 mètres au maximum et possède un cratère peu marqué. Enfin, le cône de la Serre de Reboul présente des dépôts, peu visibles à cause de la végétation, partiellement recouverts par les projections du Suc de Bauzon. D'après Berger (2007), ces trois petits cônes auraient précédé la formation du Suc de Bauzon.

Edifice principal de cet ensemble volcanique, le Suc de Bauzon est un cône de scories au cratère égueulé dominant de 200 mètres le socle sous-jacent. Il a produit une coulée, appelée coulée de Lapalisse ou coulée de la Loire, épaisse de 40 mètres au maximum, qui s'est épanchée dans le lit de la Loire sur 7,5 kilomètres. Cet appareil serait à l'origine d'un dépôt de scories situé au nord-ouest de la Vestide du Pal (Bambier et al., 1985).

Les roches volcaniques constituant ces quatre édifices sont des basanites riches en enclaves mantelliques et crustales. D'après Berger (1973), ces quatre édifices se seraient succédés du sud au nord et présenteraient des xénolites de moins en moins grosses au cours du temps.

### *1.4.2.h Le complexe du Pic de l'Etoile et de Grange Neuve*

Ce complexe volcanique est constitué, au sud, du Pic de l'Etoile (ou maar de la Sapède) et, au nord, du cône de Grange Neuve. Le Pic de l'Etoile est composé d'un cône de scories couronnant un maar. Les produits stromboliens constituant le cône sont essentiellement des scories soudées, des bombes volcaniques ou des blocs de lave massive ou scoriacée. Ils sont riches en enclaves variées du socle (gneiss, micaschistes...) et du manteau. Des mégacristaux d'amphibole, de taille pluricentimétrique, ainsi que des enclaves de norite sont également observables. Le Pic de l'Etoile est à l'origine d'une coulée de lave de 4.5 kilomètres de long et pouvant atteindre une trentaine de mètres d'épaisseur. Cette coulée semble être la dernière manifestation volcanique de cet édifice.

D'après Berger (2007), le cône de Grange Neuve serait à peine plus ancien que le Pic de l'Etoile et recouvrirait des dépôts phréatomagmatiques, non visibles en surface. Ce dernier suggère cette phase phréatomagmatique initiale en s'appuyant sur l'abondance de blocs et de xénocristaux provenant du socle dans le cône. A la différence du Pic de l'Etoile, les péridotites et les mégacristaux d'amphibole sont absents au sein des produits du cône de Grange Neuve.

### *1.4.2.i Le maar du Ray-Pic*

Situé au sud du mont Gerbier-de-Jonc, le complexe du Ray-Pic, aussi appelé Coupe de la Fialouse, est constitué d'un maar et d'un cône de scories égueulé vers l'Est et dominant de 100 mètres le plateau ardéchois. La phase strombolienne, à l'origine du cône et d'une coulée de lave, a été précédée par une phase phréatomagmatique ayant entaillé le socle migmatitique. Les produits de cette phase initiale, riches en éléments du socle, sont visibles sur les abords nord et est du cratère. Les produits stromboliens sont, quant à eux, constitués de scories et de bombes de tailles variées (centimétriques à métriques). A la base du dépôt de la phase strombolienne, une formation constituée de projections à structure en « nid d'abeille »

a été décrite par Berger (2007) et interprétée comme reflétant la richesse en gaz des magmas au moment de l'éruption. Cet ensemble, mal soudé, est riche en xénolites de péridotites de grande taille.

Le volcan du Ray-Pic est à l'origine d'une coulée de lave de 21 kilomètres de long, faisant d'elle une des plus longues du Massif Central. Cette coulée, en plus de se démarquer par sa longueur, se caractérise par la fraîcheur et les dimensions remarquables des enclaves de péridotite qu'elle contient (Figure 1.19). Cette coulée principale a été précédée par plusieurs petites coulées d'épaisseur métriques, visibles à l'est du cône. Au niveau de la cascade du Ray-Pic, on peut voir une falaise de basalte d'une cinquantaine de mètres avec une prismation en gerbes caractéristique (Figure 1.20). Berger (2007) suppose qu'il s'agit de la bordure d'un lac de lave qui aurait rempli le cratère du volcan, ce qui expliquerait l'épaisseur de lave présente au niveau de la cascade. Cette coulée est recouverte, à divers endroits, par des coulées plus tardives : la coulée issue de la Gravenne de Montpezat et celle issue du volcan du Souilhol.



*Figure 1.19 : Enclave de péridotite de très grande taille provenant de la base des dépôts de la phase strombolienne du maar du Ray-Pic.*



*Figure 1.20 : Cascade du Ray-Pic. La cascade recoupe une puissante formation basaltique qui est interprétée comme la bordure d'un ancien lac de lave qui occupait le cratère du maar. On distingue bien à droite de la cascade de grandes fractures subverticales qui recoupernt la formation basaltique ainsi que des prismes qui se sont développés perpendiculairement à ces fractures.*

#### *1.4.2.j Le maar du lac d'Issarlès*

Le maar du lac d'Issarlès se compose d'un cratère de plus de 1,5 kilomètres de diamètre où réside un lac et d'un anneau de tufs bien visible (Figure 1.21). La profondeur du cratère est de 108 mètres selon les dernières estimations (Defive, com. pers.). L'éruption phréatomagmatique à l'origine de cet édifice a dégagé le socle qui forme de puissantes falaises à l'est du lac.

Les dépôts, présents tout autour du lac, attestent de la diminution de l'influence de l'eau au fur et à mesure de l'éruption phréatomagmatique. Au nord-ouest du lac, les tufs, riches en enclave variés du socle (gneiss, granite, amphibolites, pegmatites), abritent des habitations troglodytes (Figure 1.22). Au nord du lac, au niveau du camping, une formation plus litée semble reposer sur ces tufs. Cette formation est constituée de xénolites du socle (de taille millimétrique à décimétrique) et de projections de nature magmatique. Au sud du lac, au niveau de la carrière sur la D116, un peu en-dessous du Col de Gage (en venant de Lac-d'Issarlès), on observe une

formation riche en scories mais présentant de nombreuses enclaves du socle. L'origine de cette formation est débattue. Bambier et al. (1985), dans la notice de la carte géologique du Burzet, privilégient le saupoudrage issu du Suc de Cherchemuse, situé au nord-est. Berger (2007) avance que cette formation représente la phase finale de l'éruption du maar du lac d'Issarlès et en conclut que l'influence de l'eau aurait décréu de manière progressive au cours de cette éruption. Cette transition progressive diffèrerait des transitions plus brutales remarquées pour d'autres maars du Bas-Vivarais tels que la Vestide du Pal, le Ray-Pic ou le Pic de l'Etoile. Le rattachement des dépôts de la carrière du Col de Gage à l'éruption de Cherchemuse ou à celle du lac d'Issarlès est une question qui reste ouverte.



*Figure 1.21 : Le maar du lac d'Issarlès vu depuis l'embarcadère. Les falaises qui surplombent le lac ont été taillées dans le socle lors de l'éruption phréatomagmatique.*

Le cratère du maar du lac d'Issarlès n'étant pas circulaire, il a récemment été suggéré que la cuvette abritant le lac représenterait en réalité deux cratères emboîtés, témoignant possiblement d'un décalage du conduit éruptif ou de la présence de deux conduits distincts (Defive, com. pers.). En outre, une coulée de lave de faible épaisseur, visible lors de l'assèchement du lac, serait présente à l'interface entre le socle et les dépôts phréatomagmatiques du cratère. Des études doivent être menées pour déterminer si cette coulée est liée à l'éruption du lac d'Issarlès ou plus probablement à un épisode volcanique ancien.



Figure 1.22 : Habitation troglodyte taillée dans les dépôts phréatomagmatiques du maar du lac d'Issarlès. Les dépôts sont riches en enclaves du socle crustal (gneiss, granite, etc.).

#### 1.4.2.k Le Suc de Cherchemuse

Le Suc de Cherchemuse se situe à trois kilomètres au nord-est de Lac-d'Issarlès. Cet édifice s'est mis en place sur les coulées basaltiques de la vallée de la Veyradeyre datées à 8,2 Ma, associées à la province du Velay Oriental. La formation du cône de scories constituant le Suc de Cherchemuse a été précédée par une phase phréatomagmatique. Les formations témoignant de cette phase, bien que peu visibles, se situent à la base du cône. Elles sont litées et présentent de nombreuses bombes fuselées, pouvant être décimétriques à métriques, associées à des enclaves de socle et de péridotite en abondance. Certains lits sont même constitués exclusivement de fragments du socle, suggérant une influence phréatomagmatique. D'après Berger (2007), cette phase phréatomagmatique a pu être causée par l'interaction entre le magma et la nappe phréatique située sous les coulées de la Veyradeyre.

Le cône de scories, égueulé vers le sud-est, est à l'origine d'une coulée de lave de plusieurs kilomètres, mise en place dans la vallée du Gage. Riche en xénolites du socle et du manteau, cette coulée présente également de nombreux cristaux de pyroxène et d'amphibole de grande taille (Figure 1.23). La particularité de cette formation est également la présence d'enclaves de norite provenant de la croûte

continentale profonde. D'après Berger (2007), ces xénolites correspondraient à d'anciennes roches basiques ayant été affectées par le métamorphisme varisque (plus de 300 Ma).



*Figure 1.23 : Photo d'une bombe volcanique de la carrière de scories du volcan de Cherchemuse : l'abondance d'enclaves et de xénocristaux d'origine mantellique (péridotite) et d'origine crustale (granite, migmatite, etc.) est une caractéristique quasiment générale des produits volcaniques du Bas-Vivarais.*

#### 1.4.2.1 Les Sucs de Breysse

Situés au sud de Monastier-sur-Gazeille, les Monts de Breysse (ou Sucs de Breysse) sont constitués du Petit Suc et du Grand Suc. Ces édifices sont des cônes stromboliens qui reposent sur les coulées de lave du plateau d'Alleyrac.

Le Grand Suc présente un cône de scories égueulé vers le sud-ouest dont la mise en place a été précédée par une phase phréatomagmatique. Les dépôts de cette phase initiale ont été mis en évidence par l'exploitation récente de la carrière Eyraud à Préssailles. Le Grand Suc est à l'origine d'une coulée de lave s'étant épanchée dans la vallée de l'Holme sur plus de cinq kilomètres. Le cône égueulé du Petit Suc a émis une coulée de lave qui s'est épanchée vers le nord.

Au vu de leur fraîcheur, de leur forme et de leurs fortes pentes, ces cônes pourraient être rattachés à un épisode tardif de la province du Devès ou du Bas-Vivarais (Defive et al., 2011). La datation de ces édifices n'est pas facilitée par la richesse des produits volcaniques en enclaves du socle et du manteau.

*1.4.2.m Les volcans septentrionaux du Bas-Vivarais*

Les édifices quaternaires présents au Nord de l'Ardèche sont considérés comme étant les plus vieilles manifestations volcaniques de la province du Bas-Vivarais (Pléistocène moyen à supérieur). Les témoins de ces volcans ont été plus ou moins bien conservés au cours du temps. Dans la plupart des cas, seule une dépression circulaire, souvent remplie par un lac, reste visible dans le paysage. Cet épisode ancien comprendrait, du Nord au Sud, les volcans de Saint-Front, Chaudeyrolles, La Rochette, Borée et de Saint-Martial (Raynal et Defive, 2019).

Le cas du maar de Saint-Martial est une exception dans la province du Bas-Vivarais : c'est le seul exemple du passage de la phase strombolienne à la phase phréatomagmatique. Cette transition est visible sur la rive gauche de l'Escoutay où les projections stromboliennes sont recouvertes par des projections phréatomagmatiques. D'après Defive et al. (2011), la coulée de lave produite par l'édifice et épanchée dans la vallée de l'Escoutay, a pu causer la formation d'une retenue d'eau aboutissant à l'ouverture d'un maar, au niveau de l'emplacement actuel du lac. Les dépôts phréatomagmatiques ont par ailleurs été remobilisés, de manière rapide ou syn-éruptive, par un lahar. Les laves produites par cet édifice contiennent uniquement des enclaves et des xénocristaux provenant du socle.

Le complexe de Borée-Echamps, situé au sud-est du Mont Mézenc, a été édifié sur le socle, suite à deux phases volcaniques. La phase phréatomagmatique initiale a permis la formation du cratère de maar et des dépôts, riches en fragments du socle, visibles sur le flanc sud-ouest, au niveau de la carrière de Molines (Figure 1.24). Au sein de ces dépôts, une discordance a été interprétée comme le résultat de l'effondrement partiel de l'anneau de tufs vers le cratère (Berger, 1973, 1978 ; Berger et Prinzhofer, 1977). Ces dépôts s'enrichissent de plus en plus en matériel juvénile jusqu'à être recouverts de lapillis, témoins de la phase strombolienne (Figure 1.25). Lors de la phase finale de l'éruption, divers petits cônes stromboliens se sont édifiés sur les pourtours du maar. Ces cônes ont aussi produit des écoulements de lave fluide, riche en enclaves du socle et du manteau, qui ont causé la formation dans le cratère du maar d'un lac de lave de plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur (Berger, 1981 ; Defive et al., 2011). Ce lac de lave aurait débordé en deux points et alimenté deux coulées de lave. Le premier point de débordement, situé à l'ouest du complexe, au

niveau de Borée, a permis l'épanchement d'une coulée de lave dans la vallée de l'Eysse. Le second point, situé à l'est, au niveau d'Echamps, a donné une coulée de lave de plus de sept kilomètres de long dans la vallée de l'Azette. L'éruption à l'origine du complexe de Borée-Echamps a connu un remaniement par des lahars, synchrones des projections. Les dépôts de lahars ont été recouverts par les coulées de lave dans la vallée de l'Eysse et de l'Azette. Des lits de retombées stromboliennes se retrouvent intercalés au sein des dépôts de lahars de la vallée de l'Eysse, représentant 20 à 30 mètres d'épaisseur.



*Figure 1.24 : Carrière de Molines dans les produits phréatomagmatiques du maar de Borée. On note la stratification bien marquée des dépôts, qui sont dominés par les matériaux d'origine crustale finement broyés, d'où le nom de la carrière : «Carrière de sable de Borée».*

L'édifice de La Rochette est situé à l'est du Mont Mézenc dans la vallée de la Sialouse. Une activité strombolienne a permis la mise en place d'une courte coulée de lave et d'un cône de scories, plus reconnaissable aujourd'hui.

Le maar de Chaudeyrolles, situé au nord du Mont Mézenc, est actuellement constitué d'une dépression circulaire comblée par des sédiments détritiques tourbeux (Defive et al., 2011). Un forage a été réalisé au sein de ces dépôts (Werth, 1996) et a mis en évidence la présence de projections phréatomagmatiques à plus de 50 mètres de profondeur (Raynal et Defive, 2019).

Enfin, le maar de Saint-Front est situé au nord de Chaudeyrolles et présente un lac. Des projections stromboliennes sont observables aux abords du maar et sont interprétées comme des vestiges érodés d'édifices stromboliens (Defive et al., 2011).



*Figure 1.25 : Dans la partie supérieure de la carrière, on observe une très nette discordance entre les produits phréatomagmatiques de la base et un panneau supérieur possédant un pendage différent. Dans ce panneau supérieur, on distingue de bas en haut : (1) des niveaux phréatomagmatiques épais de quelques mètres, plus riches en composant magmatique que les produits phréatomagmatiques visibles à la base de la carrière ; (2) des niveaux stromboliens très noirs ; puis (3) une coulée peu épaisse et discontinue.*

### **1.4.3 Le problème de la datation des éruptions du Bas-Vivarais**

Plusieurs études ont porté sur la datation des produits volcaniques quaternaires du Bas-Vivarais (Berger et al., 1975 ; Rochette et al., 1993 ; Guérin, 1983 ; Sanzelle et al., 2000 ; Guérin et Gillot, 2007 ; Defive et al., 2011 ; Nomade et al., 2014 ; Sasco et al., 2017 ; Raynal et Defive, 2019). Bien que le Bas-Vivarais soit considéré, avec la Chaîne des Puys, comme l'une des provinces volcaniques les plus récentes du Massif Central, les âges des édifices volcaniques ardéchois, récemment compilés par Raynal et Defive (2019), sont très disparates et varient, pour un même édifice, selon les méthodes de datation. Cette variabilité et cette méconnaissance des âges sont principalement liées à la difficulté de trouver des produits permettant la datation par le radiocarbone et à l'abondance d'enclaves mantelliques et surtout crustales dans les laves qui biaisent les datations K-Ar et  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ .

Les observations réalisées sur le terrain, notamment par Berger (1973), peuvent apporter des éléments de datation relative. Le meilleur exemple est la superposition des coulées du Ray-Pic et du Souilhol à Pont-de-Labeaume qui démontre que la coulée du Souilhol est plus récente (Figure 1.13). Sur la base d'observations du même type, Berger (1973) a conclu que la coulée du Chambon est postérieure aux coulées de la Gravenne de Montpezat, qui sont elles-mêmes postérieures à la coulée du Ray-Pic. Néanmoins, même si les éléments de chronologie relative sont très utiles, ils ne renseignent pas sur les âges absolus du volcanisme du Bas-Vivarais, qui ont fait l'objet de plusieurs études.

Sur la base d'une étude paléomagnétique, Rochette et al. (1993) ont proposé l'existence de trois groupes d'appareils volcaniques, répartis selon trois axes N145 (Figure 1.26). Ces trois groupes d'édifices auraient fonctionné sur de courtes périodes de temps (100 ans au maximum) et auraient été séparés par de longues périodes de repos, de l'ordre de 50 000 ans. Sur la base de différentes méthodes, telles que la thermoluminescence du plagioclase (Guérin, 1983) ou l'analyse stratigraphique du maar de Saint-Front, les âges proposés pour ces trois épisodes volcaniques sont de 130, 80 et 47 ka. L'épisode le plus ancien comprendrait les édifices septentrionaux de Saint-Martial, Borée, La Rochette, Chaudeyrolles et Saint-Front. Le second épisode regrouperait la Gravenne de Montpezat, la Coup d'Aizac, le Pic de l'Etoile, le maar du Ray-Pic, le Suc de Bauzon, le maar d'Issarlès et le suc de Cherchemuse. L'épisode le plus récent correspondrait à la Coupe de Jaujac, le volcan du Souilhol, la Gravenne de Thueyts et la Vestide du Pal. A l'aide de datations réalisées par thermoluminescence sur des plagioclases et des quartz, Guérin et Gillot (2007) confirment l'existence de ces trois périodes éruptives, mais révisent le temps de repos entre chaque épisode : 90 000 ans entre la phase ancienne et la phase intermédiaire, et 30 000 ans entre la phase intermédiaire et la plus récente. Ainsi, les âges des trois phases sont estimés à  $166 \pm 15$  ka,  $78 \pm 5,3$  ka et  $45,4 \pm 3,2$  ka, respectivement.

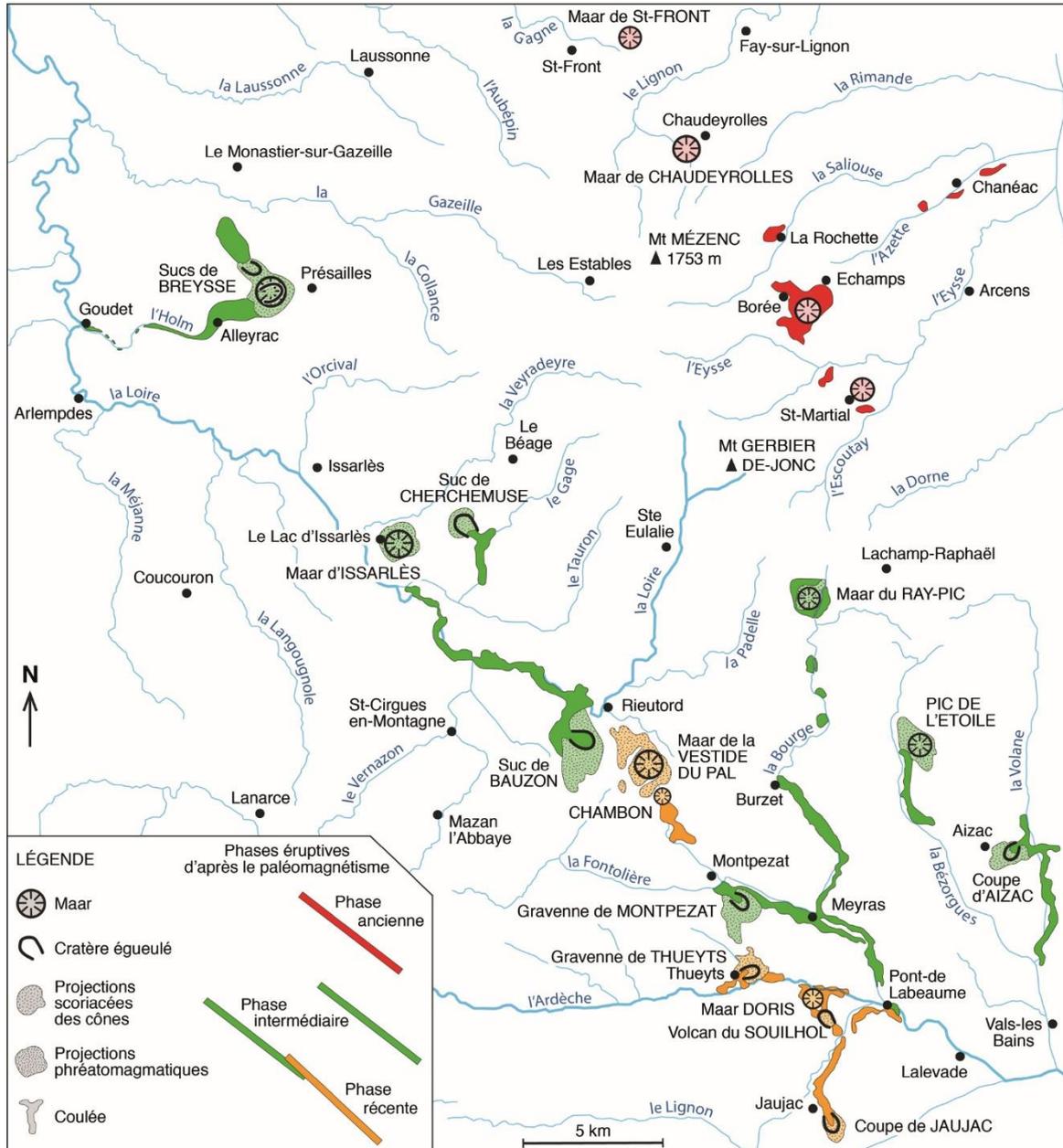


Figure 1.26 : Carte chronologique des édifices quaternaires du Bas-Vivarais (Ardèche) : les données paléomagnétiques (Rochette et al., 1993) suggèrent que le volcanisme est composé de trois phases successives représentées par des couleurs différentes sur la carte. D'après Raynal et Defive (2019).

Plus récemment, de nouvelles datations ont été obtenues par K-Ar et  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  (Nomade et al., 2014 ; Sasco, 2015 ; Sasco et al., 2017). Les datations  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  ont été retenues par les auteurs malgré de plus grandes incertitudes parce qu'elles sont considérées comme plus proches des âges réels. L'âge proposé pour la phase ancienne est légèrement plus élevé ( $187,3 \pm 19$  ka) que celui de Guérin et Gillot (2007), mais reste dans la marge d'erreur. En revanche, la méthode  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  donne des âges plus récents pour les édifices de la phase intermédiaire et de la phase

récente :  $31,1 \pm 3,9$  et  $23,9 \pm 8,1$  ka, respectivement. Les âges minimums de plusieurs maars du Bas-Vivarais ont pu être déterminés à l'aide de la datation des dépôts lacustres (Defive et al., 2011). Pour les maars de Saint-Front, de Chaudeyrolles et du Lac-d'Issarlès, ces dépôts sont datés à 140 ka, 130 ka et 12 ka, respectivement. Sachant qu'il s'agit d'âges minimums, ces datations sont cohérentes avec celles obtenues par  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ .

Les premières estimations des âges du volcanisme ardéchois ont été acquises par la méthode du radiocarbone (Berger, 1973 ; Berger et al., 1975). Cependant, d'après Raynal et Defive (2019), au vu de la nature des échantillons analysés, les âges obtenus ont pu être biaisés. Plus récemment, un échantillon de bois carbonisé, récupéré sous la coulée du Chambon, a été daté à  $15\,100 \pm 360$  BP (Berger, 2007). Cet âge est cohérent avec ceux obtenus par la méthode  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  (Sasco et al., 2017) et va dans le sens d'un volcanisme ardéchois contemporain de celui de la Chaîne des Puys. Avec des âges aussi récents, et compte tenu des durées des périodes de quiescence suggérées par les diverses études, il est clair que le Bas-Vivarais, au même titre que la Chaîne des Puys, doit être considéré comme une province volcanique active.

### **1.5 Enjeux scientifiques du sujet de thèse et stratégie d'étude**

#### **1.5.1 Intérêt scientifique de la province du Bas-Vivarais**

Cette thèse est financée dans le cadre du projet VolcAURA : « Le volcanisme récent en région Auvergne Rhône-Alpes : activité magmatique et risque volcanique dans la Chaîne des Puys et en Ardèche » (appel à projet Pack Ambition Recherche 2018 de la région Auvergne Rhône-Alpes). Ce projet se concentre sur l'étude des provinces volcaniques de la Chaîne des Puys et du Bas-Vivarais. Ses trois grands axes de recherche sont : (1) la caractérisation des magmas primaires et des conditions pré-éruptives, en particulier dans le cas du Bas-Vivarais ; (2) la localisation des réservoirs magmatiques sous la Chaîne des Puys et la caractérisation de leur état ; et (3) l'estimation des vitesses d'ascension des magmas basiques et la quantification des masses de volatils libérées lors des éruptions.

Cette thèse se focalise sur le volcanisme du Bas-Vivarais et est rattachée principalement à l'axe n° 1 ci-dessus et, de manière plus secondaire, à l'axe n° 3. Ses objectifs principaux sont de caractériser la composition des magmas parents de la province du Bas-Vivarais (concentrations en éléments majeurs, traces et volatils) et de clarifier leurs conditions de formation (profondeur et température de fusion sous le Massif Central, nature de la source). En plus de ces enjeux régionaux, la thèse a l'objectif, à l'échelle plus globale, d'apporter des contraintes sur l'origine du volcanisme intraplaque continental.

Les motivations pour travailler sur le volcanisme du Bas-Vivarais sont multiples. Premièrement, cette province volcanique est l'une des plus récentes de France métropolitaine et ne doit pas être considérée comme éteinte compte tenu de son jeune âge. Il y a donc des enjeux d'aléa volcanique. Deuxièmement, les travaux d'Emmanuel Berger depuis les années soixante-dix ont apporté une très bonne connaissance des édifices volcaniques (cartographie, succession des phases éruptives, nature des produits). Cependant, très peu d'études mettant en œuvre les outils modernes de la pétrologie et de la géochimie ont été dédiées aux produits du Bas-Vivarais, et les conditions de genèse des magmas restent méconnues. Troisièmement, les jeunes volcans d'Ardèche offrent de bonnes conditions d'affleurement et donnent accès à des produits peu ou pas différenciés qui sont parfaitement adaptés à une étude de l'origine des laves alcalines sous-saturées en silice dans le Massif Central. D'autant plus que les travaux préliminaires de Manon Hardiagon ont mis en évidence des inclusions magmatiques dans les phénocristaux d'olivine magnésienne du Bas-Vivarais.

### **1.5.2 Stratégie d'étude : caractérisation des inclusions magmatiques**

Afin de s'affranchir de la contamination crustale et mantellique importante, nous avons choisi d'étudier les inclusions magmatiques piégées dans les phénocristaux des laves du Bas-Vivarais. Les inclusions magmatiques sont de petites gouttelettes de magma piégées en profondeur lors de la croissance des cristaux hôtes. Une fois la gouttelette enfermée dans le cristal hôte, elle est isolée du milieu extérieur et relativement préservée des processus ultérieurs de différenciation magmatique et de dégazage. Les inclusions magmatiques présentes dans les cristaux les plus précoces du magma, tels que des olivines magnésiennes, permettent d'approcher la composition du magma primaire en profondeur : teneurs en éléments majeurs, en

éléments volatils (chlore, fluor, soufre, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) et en éléments en traces. Les travaux réalisés sur les inclusions du Bas-Vivarais peuvent être subdivisés en cinq grandes tâches.

*Tâche 1 : Caractérisation des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais par les méthodes conventionnelles.* Premièrement, les outils standards d'étude des inclusions magmatiques ont été utilisés : observation sous loupe binoculaire et en microscopie optique, préparation des inclusions pour les analyses par spectrométrie Raman, microsonde électronique, ICP-MS couplé à l'ablation laser, tomographie à rayons X, etc. L'analyse et l'observation détaillée des inclusions de différents édifices volcaniques du Bas-Vivarais a permis de mettre en évidence leur très grande richesse en CO<sub>2</sub>. Cette richesse se manifeste par des teneurs élevées en CO<sub>2</sub> dissous dans la phase vitreuse des inclusions magmatiques, par la présence de bulles de CO<sub>2</sub> fluide dans les inclusions et par l'abondance de microcristaux de carbonates sur les parois de ces bulles. Afin de comprendre et de quantifier cette richesse en CO<sub>2</sub>, il a été nécessaire de développer des techniques d'étude originales (tâches 3 et 4).

*Tâche 2 : Mesure du CO<sub>2</sub> dans les verres basanitiques par spectrométrie Raman.* Afin de pouvoir utiliser de manière systématique la spectrométrie Raman pour mesurer le CO<sub>2</sub> dissous dans les verres des inclusions du Bas-Vivarais, il a été nécessaire de synthétiser des standards de verres basanitiques riches en CO<sub>2</sub> en piston-cylindre. La quantification de leurs teneurs en volatils a été effectuée à l'aide du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et de l'analyseur élémentaire CHNS.

*Tâche 3 : Etude détaillée du contenu des bulles dans les inclusions magmatiques du Bas-Vivarais.* Nous avons utilisé différentes techniques pour caractériser de manière approfondie le contenu des bulles : spectrométrie Raman (mesure de la densité de la phase fluide, identification des phases cristallines), microscopie électronique à balayage couplé à un faisceau d'ions focalisés (caractérisation texturale et chimique à haute résolution des microcristaux à l'intérieur des bulles) et synchrotron SOLEIL (caractérisation chimique).

*Tâche 4 : Quantification des teneurs totales en CO<sub>2</sub> des inclusions magmatiques.* Deux techniques différentes ont été développées afin d'estimer la teneur totale en CO<sub>2</sub> au moment du piégeage de l'inclusion magmatique. La première est une reconstruction théorique basée sur le calcul des proportions volumiques des différentes phases

porteuses de carbone (verre, CO<sub>2</sub> fluide, microcristaux de carbonates) et sur leurs concentrations respectives en CO<sub>2</sub>. Cette technique se base sur l'imagerie deux et trois dimensions des bulles par spectroscopie Raman (Schiavi et al., 2020 ; voir plus loin). La seconde est basée sur des expériences d'homogénéisation des inclusions. Comme les inclusions du Bas-Vivarais sont trop riches en volatils pour être homogénéisées en platine chauffante à 1 atmosphère, il a été nécessaire de développer une technique d'homogénéisation à haute pression et haute température des inclusions magmatiques dans un piston-cylindre. Nous avons pu ainsi homogénéiser des inclusions dont la teneur totale en CO<sub>2</sub> dépassait 4 wt%.

*Tâche 5: Synthèse de l'ensemble des données acquises sur les inclusions magmatiques du Bas-Vivarais.* La partie finale du travail a consisté à faire la synthèse de l'ensemble des données acquises sur différents édifices volcaniques du Bas-Vivarais pour en tirer des implications sur la source, la genèse, l'ascension et l'explosivité des magmas, ainsi que sur les conditions de piégeage des inclusions magmatiques. Cette synthèse s'appuie sur un très large spectre de données chimiques et de méthodes d'analyse, avec ou sans homogénéisation préalable des inclusions : composition en éléments majeurs, chlore, fluor et soufre (microsonde électronique), concentrations en eau (spectrométrie Raman), teneurs initiales en CO<sub>2</sub> (spectrométrie Raman, homogénéisation sous pression), éléments en traces (LA-ICP-MS).

### **1.5.3 Intérêt du sujet pour la compréhension du volcanisme intraplaque continental**

Le volcanisme intraplaque continental se manifeste fréquemment sous la forme de petits édifices monogéniques produisant des laves alcalines sous-saturées en silice. La composition très peu différenciée de ces magmas suggère qu'ils remontent directement depuis un réservoir profond jusqu'à la surface, sans subir de différenciation dans un réservoir intermédiaire (Brenna et al., 2021). Ces laves sont également caractérisées par une abondance d'enclaves de péridotite mantellique. Leur présence indique elle aussi un transport rapide de ces magmas vers la surface (O'Reilly et Griffin, 2010), associant ainsi ces éruptions à un risque élevé pour la population. Leur ascension à grande vitesse, ainsi que l'absence de différenciation, font des magmas alcalins sous-saturés en silice un outil pertinent pour la

compréhension des conditions de fusion et pour l'étude du manteau source du volcanisme intraplaque.

L'origine du volcanisme intraplaque et plus particulièrement des laves alcalines sous-saturées en silice reste encore une source de débat. Trois processus ont été invoqués afin d'expliquer leur genèse : (1) la fusion d'une péridotite riche en carbone (e.g. Zeng et al., 2010 ; Mazza et al., 2019 ; Deng et al., 2020) ; (2) la fusion de matériel recyclé, en présence ou non de CO<sub>2</sub>, dans l'asthénosphère (e.g. Xu et al., 2020 ; Brenna, 2021 ; Zou et al., 2022) ; (3) la fusion de veines hydratées formées suite au métasomatisme de la lithosphère (e.g. Pilet et al., 2008 ; Park et al., 2022). Quelle que soit la source considérée, les interactions des liquides avec les péridotites encaissantes peuvent contribuer à la formation des magmas alcalins (Mallik and Dasgupta, 2012, 2014). Même si la nature de la source à l'origine de ces magmas est controversée, l'implication d'un composant carbonaté est de plus en plus mise en avant (e.g. Dasgupta et al., 2007 ; Zeng et al., 2010 ; Mallik and Dasgupta, 2014 ; Hammouda and Keshav, 2015 ; Xu et al., 2020 ; Brenna et al., 2021 ; Yaxley, 2022). L'association récurrente des laves alcalines avec des carbonatites (e.g. Woolley, 2019) constitue un argument fort pour une participation du carbone à la genèse du volcanisme intraplaque.

Avec les fortes teneurs en CO<sub>2</sub> détectées dans les inclusions magmatiques du Bas-Vivarais (Buso et al., 2022 ; voir plus loin), cette province constitue clairement une cible de choix pour comprendre le rôle du CO<sub>2</sub> dans la formation des magmas alcalins sous-saturés. Comprendre l'origine de ce CO<sub>2</sub> et les implications pour le cycle profond du carbone à l'échelle du Massif Central constitue l'un des enjeux principaux de cette thèse.

### **1.5.4 Plan de la thèse**

Ce manuscrit de thèse se subdivise en six chapitres. Le premier chapitre (ce chapitre) est consacré à la présentation du cadre géologique de l'étude et de ses enjeux scientifiques. Le deuxième chapitre se concentre sur la description des inclusions magmatiques, principaux objets d'étude de cette thèse. Le troisième chapitre porte sur la préparation des inclusions magmatiques, sur les techniques analytiques utilisées ainsi que sur la technique d'homogénéisation sous pression. Le

quatrième chapitre s'intéresse à la description pétrographique des laves et des grains d'olivine hôte, et à la caractérisation chimique et texturale des bulles des inclusions magmatiques. Le cinquième chapitre est consacré à la description chimique (éléments majeurs, traces et volatils) des inclusions magmatiques non chauffées et homogénéisées. Enfin, le sixième chapitre porte sur la discussion des résultats obtenus et discute (1) l'intérêt et les limites des techniques analytiques utilisées ; (2) la formation de la bulle et des carbonates contenus ; (3) la composition des magmas parents et les conditions de piégeage par les inclusions ; et (4) la nature du manteau source des magmas et la genèse des magmas dans le Bas-Vivarais.





**Chapitre 2 :**

**Les inclusions magmatiques**

Ce chapitre est consacré à la description des inclusions magmatiques qui sont les principaux objets d'étude de cette thèse. Le but de leur étude était d'arriver à se soustraire de la contamination crustale et mantellique qui affecte systématiquement les laves émises en surface afin d'obtenir la composition et les conditions pré-éruptives des magmas parents à l'origine du volcanisme du Bas-Vivarais. Ce chapitre traite (1) de la description et de la formation des inclusions magmatiques, (2) des modifications post-piégeage pouvant intervenir et des corrections communément appliquées, et (3) des teneurs en CO<sub>2</sub> mesurées dans les diverses inclusions à travers le monde. Cette dernière partie permettra notamment de contextualiser les teneurs en éléments volatils mesurées dans les inclusions magmatiques du Bas-Vivarais.

### **2.1 Description et intérêt des inclusions magmatiques**

#### **2.1.1 Définition des inclusions magmatiques**

Les inclusions magmatiques sont des gouttelettes de magma, le plus souvent un liquide silicaté, piégées au sein des cristaux au cours de leur croissance (Schiano, 2003). Les inclusions peuvent se former à tous les stades de l'évolution et de la remontée du magma (e.g. Métrich et Wallace, 2008 ; Esposito, 2021) et se retrouvent aussi bien dans les termes primitifs des séries magmatiques (p.ex., inclusions de liquide basique dans des olivines) que dans les termes les plus évolués (inclusions de liquide rhyolitique dans des phénocristaux de quartz). Les inclusions magmatiques ont été décrites dans les cristaux de nombreuses roches volcaniques, plutoniques, mantelliques ou métamorphiques (e.g. Schiano et Bourdon, 1999 ; Schiano et al., 2004 ; Hidas et al., 2010 ; Bartoli et al., 2013 ; Ferrero et Angel, 2018). En plus d'être fréquemment trouvées dans les roches terrestres, elles sont également répandues dans les roches basaltiques lunaires ou martiennes ainsi que dans les météorites (e.g. Bombardieri et al. 2005 ; Nekvasil et al. 2007 ; Usui et al., 2012 ; Faure et al., 2017 ; Ni et al., 2017, 2019).

Il est communément admis, qu'après le piégeage, les petits volumes de liquide en inclusion évoluent en système fermé et se trouvent isolés des processus intervenant au sein du système magmatique, tels que la cristallisation fractionnée, le mélange de magma, l'assimilation, la contamination par l'encaissant ou le dégazage (e.g. Frezzotti et al., 2001a). Par conséquent, l'étude des inclusions peut donner accès

à la composition du magma au moment du piégeage en profondeur (e.g. Kent, 2008). Cependant, pour déchiffrer les informations enregistrées dans les inclusions magmatiques et les interpréter convenablement, plusieurs étapes sont nécessaires (Schiano, 2003 ; Cannatelli et al., 2016 ; Rose-Koga et al., 2021) : (1) un examen pétrographique minutieux afin de caractériser et sélectionner les inclusions représentatives ; (2) la préparation des inclusions et, si besoin, la réalisation d'expériences d'homogénéisation ; (3) l'analyse chimique par différentes méthodes ; et (4) la comparaison avec les compositions en roche totale.

Les inclusions magmatiques dans les phénocristaux des roches volcaniques peuvent être constituées en majorité ou en totalité de verre silicaté, résultat du refroidissement rapide du liquide silicaté piégé (Figure 2.1a). Néanmoins, elles contiennent parfois des minéraux fils (i.e. cristallisés à partir du liquide piégé), des minéraux co-piégés (i.e. un ou des cristaux piégés en même temps que la gouttelette de liquide ; Figure 2.1b) et/ou une ou plusieurs bulles (e.g. Roedder, 1979). Les inclusions constituées de verre homogène (sans cristaux) sont les inclusions les plus recherchées pour l'analyse, car leur composition s'approche de celle du liquide piégé en profondeur (Figure 2.1a). Cependant, il est important de noter que même les inclusions vitreuses ont subi de la cristallisation, qui se localise au niveau de l'interface avec le minéral hôte. Les inclusions possédant des minéraux fils issus de la cristallisation du liquide piégé (i.e. avant la transition vitreuse) sont appelées inclusions cristallisées (Figure 2.1c), tandis que celles dont les minéraux sont issus de la cristallisation du verre (i.e. après la transition vitreuse) sont appelées inclusions dévitrifiées (Figure 2.1d). La formation de ces minéraux fils modifie la composition du liquide initialement piégé ; le liquide résiduel n'est donc plus représentatif du système magmatique en profondeur (Frezzotti, 2001). Les inclusions cristallisées ou dévitrifiées devront donc subir une homogénéisation avant d'être analysées.

Les inclusions magmatiques ont une taille variable, généralement inférieures à 300  $\mu\text{m}$ . Généralement de forme ovoïde (Figure 2.1a), elles peuvent également posséder une forme plus complexe (Figure 2.1e). Certaines inclusions miment la structure cristallographique du minéral hôte, afin de minimiser l'énergie de surface : on parle alors de forme en cristal négatif (Figure 2.1f) (Manley, 1996). L'examen de la distribution des inclusions au sein d'un cristal permet de distinguer deux types d'inclusions : primaires et secondaires. Les inclusions primaires se sont formées lors

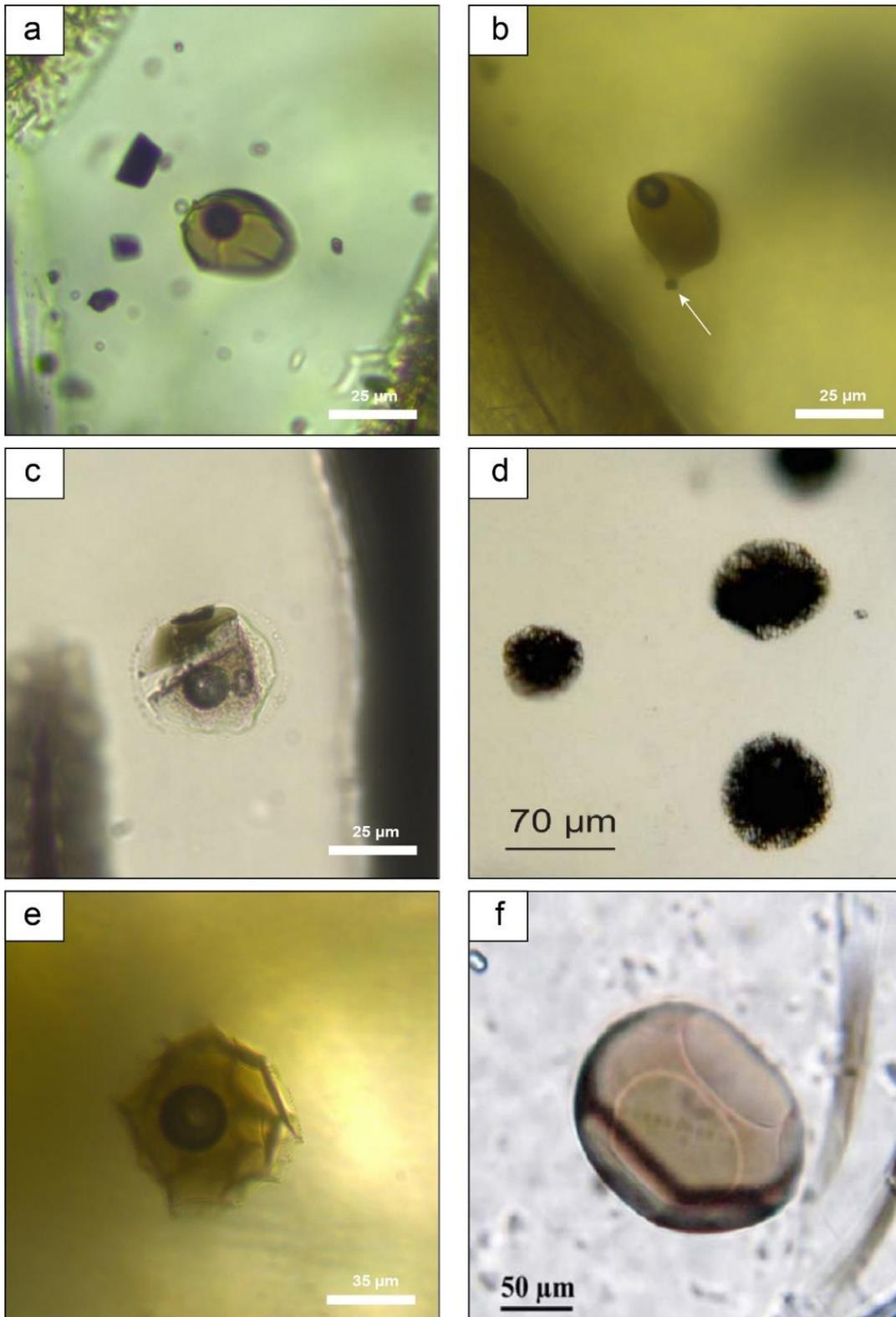


Figure 2.1 : Photographie en microscopie optique (lumière transmise) d'inclusions magmatiques piégées dans les cristaux d'olivine du Bas-Vivarais. (a) Inclusion vitreuse ovoïde de Thueyts contenant une bulle ; (b) Inclusion vitreuse de Thueyts contenant une bulle et un minéral co-piégé indiqué par une flèche ; (c) Inclusion cristallisée de la Vestide du Pal contenant une bulle. Phases cristallines : clinopyroxène et titanomagnétite ; (d) Inclusions dévitrifiées provenant du Puy de la Vache, Chaîne des Puys (d'après Jannot, 2005) ; (e) Inclusion vitreuse de Lac-d'Issarlès contenant une bulle ; (f) Inclusion vitreuse de MORB ARP73-10-03 (zone FAMOUS, ride médio-Atlantique Nord ; d'après Laubier, 2006) en forme de cristal négatif.

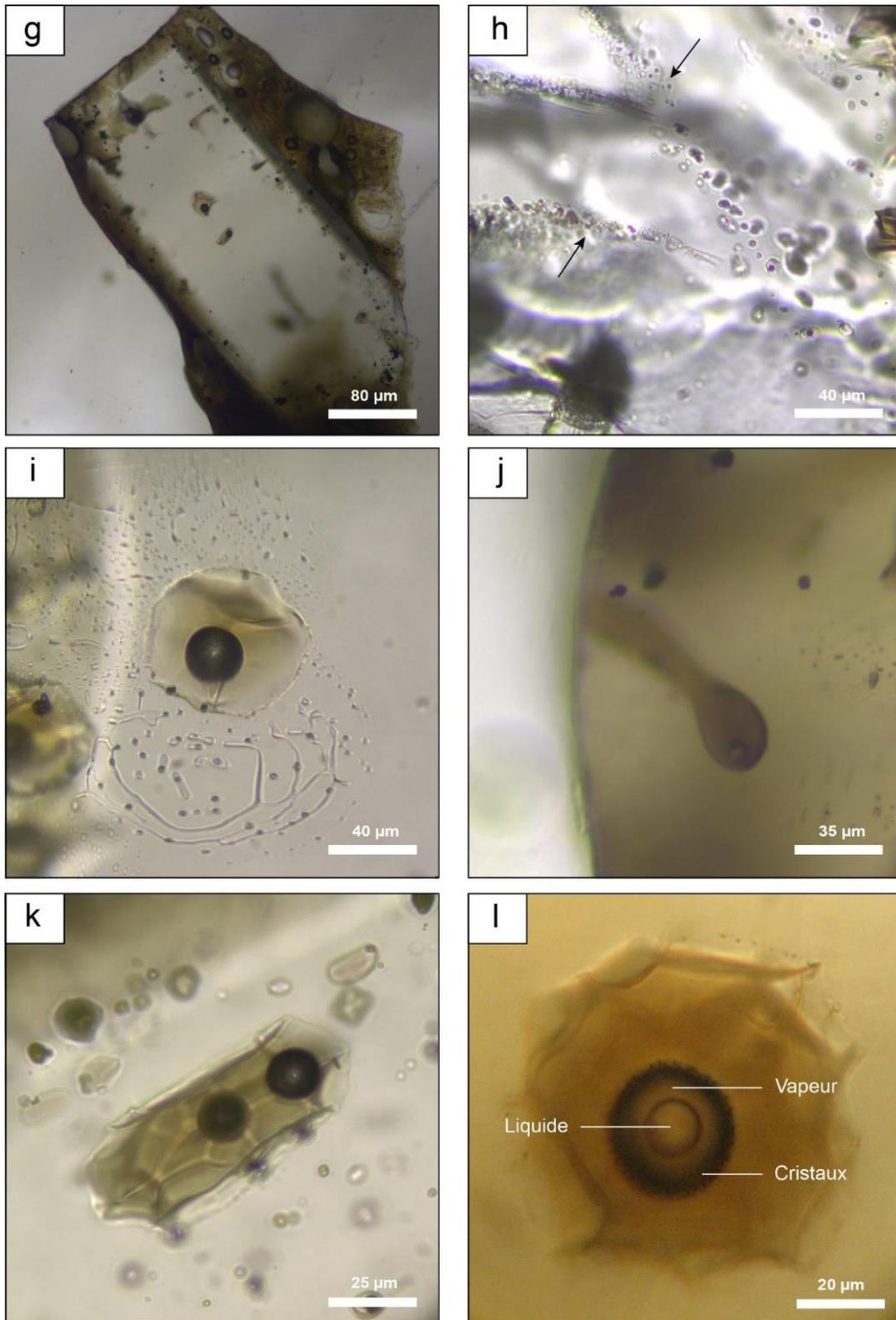


Figure 2.1 (suite) : (g) Cristal d'olivine de Thueyts contenant des inclusions vitreuses avec une bulle ; (h) Cristal d'olivine de Thueyts montrant des plans d'inclusions secondaires (flèches) ; (i) Inclusion décrépitée du Lac d'Issarlès contenant une bulle ; autour de l'inclusion, le film de liquide et de vapeur formé lors de la décrépitation s'est décomposé en micro-inclusions et en diverticules amiboïdes ; (j) Inclusion en golfe (« embayment ») contenue dans un cristal d'olivine de Thueyts ; (k) Inclusion vitreuse de Thueyts contenant deux bulles ; (l) Inclusion vitreuse de Lac-d'Issarlès contenant une bulle constituée de deux phases fluides (liquide et vapeur) et de microcristaux à l'interface bulle-verre.

de la croissance de la phase minérale hôte et possèdent une distribution aléatoire dans le grain (Figure 2.1g) ; dans certains cas, elles soulignent les zones de croissance du cristal. Au contraire, les inclusions secondaires, souvent de plus petite taille, s'alignent le long de plans dans les cristaux et ont été formées après la cristallisation du minéral (Figure 2.1h). Elles recoupent les zones de croissance des cristaux et marquent la cicatrisation d'anciens plans de fractures. Ainsi, seules les inclusions primaires possèdent un lien cogénétique certain avec leurs minéraux hôtes et renseignent sur les compositions des liquides au moment du piégeage. C'est pourquoi, au cours de cette thèse, je me suis uniquement intéressée aux inclusions primaires.

Certaines inclusions magmatiques peuvent subir un processus de décrépitation qui se produit quand la différence entre la pression interne dans l'inclusion et la pression externe devient suffisamment grande pour fracturer le minéral hôte (Roedder, 1979). Une partie du contenu de l'inclusion (liquide + vapeur) est injectée dans la fracture et donne, après cicatrisation (minimisation de l'énergie interfaciale), un plan d'inclusions secondaires (Figure 2.1i). La décrépitation peut être partielle ou totale selon que la fracture s'arrête à l'intérieur du minéral hôte ou qu'elle atteint la bordure du minéral hôte et le milieu extérieur. Les inclusions décrépitées sont à éviter quand on s'intéresse aux teneurs en éléments volatils du liquide parental parce qu'elles risquent de donner des valeurs sous-estimées. Enfin, il existe également des inclusions qui n'ont pas été complètement isolées et piégées au sein du cristal et qui sont encore connectées au milieu extérieur : on les nomme « embayments » en anglais ou golfes en français (Figure 2.1j ; Anderson, 1991).

Qu'elles soient vitreuses, cristallisées ou dévitrifiées, les inclusions magmatiques contiennent régulièrement une ou plusieurs bulles de taille variable (Figures 2.1a, c, k ; Roedder, 1979). Bien que ces bulles contiennent généralement uniquement une phase gazeuse, elles peuvent également être constituées d'un fluide dense (liquide + vapeur) et de microcristaux (Figure 2.1l ; e.g. Kamenetsky et al., 2002 ; Moore et al., 2015). Dans la majorité des cas, la gouttelette de magma piégée est une phase liquide dépourvue de bulles (et de cristaux). La bulle se forme alors postérieurement lors du refroidissement : on parle de piégeage homogène. Cependant, une bulle peut être incorporée en même temps que le liquide au moment

du piégeage (cas du piégeage hétérogène). Ces notions qui sont primordiales dans le cadre de cette thèse, font l'objet d'une section dédiée (section 2.3.6.c).

### 2.1.2 Intérêt des inclusions magmatiques

L'étude des inclusions magmatiques apporte des avantages par rapport à la seule étude des roches totales ou des verres matriciels. Tout d'abord, étant piégées à plus haute pression, les inclusions peuvent préserver les teneurs en éléments volatils ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , Cl, S, F) dissous dans le magma en profondeur (Lowenstern, 2003 ; Métrich et Wallace, 2008 ; Esposito, 2021). Ce n'est pas le cas du reste du magma qui est presque totalement dégazé quand il arrive en surface. En effet, lors de l'ascension magmatique, les éléments volatils, dont la solubilité décroît fortement avec la chute de pression (Iacono-Marziano et al., 2012 ; Shishkina et al., 2014 ; Baker et Alletti, 2012), sont exsolvés et forment des bulles. A la différence des roches totales et des verres matriciels, les teneurs en éléments volatils des inclusions sont très peu affectées par les processus de dégazage superficiels (Saal et al. 2002 ; Cervantes et Wallace, 2003 ; Spilliaert et al., 2006 ; Kawaguchi et al., 2022) et approchent celles des magmas au moment du piégeage. De surcroît, les inclusions piégées à différentes profondeurs peuvent enregistrer l'histoire du dégazage du magma lors de son ascension. Ainsi, en association avec les mesures de gaz volcaniques, les inclusions magmatiques constituent un outil puissant pour la compréhension de l'histoire du dégazage du magma (Métrich et Wallace, 2008).

Outre son intérêt pour la caractérisation des éléments volatils, l'étude des inclusions permet d'accéder à la gamme de composition (majeurs, traces, isotopes) des liquides magmatiques présents à différents niveaux du système d'alimentation. En effet, une fois isolés dans leurs minéraux hôtes, les liquides piégés échappent à une grande partie des processus de différenciation qui affectent le reste du magma. Les inclusions présentent souvent une variabilité de compositions qui ne se retrouve pas dans les laves émises en surface. Cette variabilité peut s'expliquer, par exemple, par le piégeage de différents magmas avant ou pendant leur homogénéisation par mélange en profondeur (e.g. Reubi et Blundy, 2009 ; Rudge et al., 2013 ; Neave et al., 2014). Les inclusions peuvent également piéger des liquides dont la composition est plus primitive que celles des laves en surface, et constituent ainsi des outils précieux dans la quête des magmas parentaux. En outre, dans le cas de roches qui ont été

ultérieurement altérées par des processus de surface ou par un métamorphisme de faible température, les inclusions magmatiques peuvent préserver la composition des magmas avant altération (e.g. Kamenetsky et al. 2002). Enfin, comme c'est le cas dans les basanites du Bas-Vivarais, les compositions des produits volcaniques sont fréquemment contaminées par les interactions avec l'encaissant et par l'incorporation d'enclaves d'origine mantellique et crustale. Dans ces cas-là, c'est par l'étude des inclusions magmatiques que l'on peut s'affranchir des effets de la contamination pour remonter à la composition initiale du liquide.

Néanmoins, malgré des avantages certains, l'étude des inclusions magmatiques est souvent associée à des difficultés spécifiques. D'abord, les inclusions magmatiques sont parfois absentes, souvent de petite taille et difficiles à identifier et analyser. Dans ce cas, les compositions mesurées (majeurs, traces, volatils, isotopes) peuvent avoir des incertitudes importantes. De plus, à cause des modifications chimiques intervenant après le piégeage, les compositions observées peuvent différer des liquides initialement piégés (e.g. Roedder, 1979 ; Danyushevsky et al., 2000). Dans la plupart des cas, on peut utiliser des programmes pour corriger ces modifications post-piégeage lorsqu'elles sont identifiées (voir section 2.3). Cependant, le risque existe d'interpréter à tort des artefacts de composition produits par les modifications post-piégeage en termes de processus pétrologiques en profondeur.

En outre, il est important de ne pas négliger la question de la représentativité des inclusions magmatiques. Les processus de formation des inclusions pourraient être sélectifs et ne pas produire une population représentative de la gamme de composition des liquides en profondeur ou échantillonner des compositions « anormales » : par exemple, des couches limites autour de cristaux croissant rapidement ou en cours de dissolution sont piégées au sein de certaines catégories d'inclusions (e.g. Faure and Schiano 2005 ; Baker 2008 ; voir section 2.2.2). Enfin, il est également possible que la sélection et la préparation des échantillons entraînent un biais et aboutissent à une surreprésentation de certaines compositions. Ainsi, les inclusions magmatiques sélectionnées sont souvent celles de grande taille, plus faciles à préparer et analyser, mais pas nécessairement représentatives de l'ensemble de la population d'inclusions.

## 2.2 Mécanismes de formation des inclusions magmatiques

Les phases minérales utilisées pour l'étude des inclusions magmatiques dans les roches basaltiques sont l'olivine, le plagioclase, le spinelle, le clinopyroxène et l'orthopyroxène. Les inclusions magmatiques dans les olivines sont les plus fréquemment étudiées pour plusieurs raisons : (1) l'olivine est transparente et permet l'observation des inclusions ; (2) elle est souvent la première phase minérale à cristalliser, ou l'une des premières, et enregistre donc les premières étapes de l'évolution du magma ; (3) à de rares exceptions près (comme Cr et V), les éléments traces lithophiles sont incompatibles avec la structure cristalline de l'olivine, donc assez peu sensibles aux modifications post-piégeage de la composition du liquide piégé. Ainsi, l'incorporation d'un petit volume de minéral hôte lors de l'analyse de l'inclusion ou la cristallisation d'olivine aux parois de l'inclusion n'affecteront pas les rapports de la plupart des éléments traces.

### 2.2.1 Formation des inclusions magmatiques primaires dans l'olivine

La fréquence des inclusions magmatiques dans les cristaux d'olivine atteste que les processus menant au piégeage de gouttelettes de liquide interviennent au cours de l'évolution de la plupart des magmas basaltiques. Lors de la formation d'une inclusion, un petit volume de magma au contact d'un cristal est encerclé et finalement piégé par la croissance du cristal. Plusieurs scénarios ont été proposés pour expliquer le piégeage de l'inclusion (Roedder, 1979 ; Nakamura et Shimikata, 1998 ; Faure et Schiano, 2005), entre autres : (1) une étape de croissance rapide du cristal (squelettique, dendritique) suivie d'une croissance plus lente (Figure 2.2D-E) ; (2) la présence d'une autre phase à l'interface cristal-liquide (un spinelle dans le cas de l'olivine ou une bulle par exemple ; voir la section 2.3.6 ci-dessous) perturbant la croissance du cristal et aboutissant au co-piégeage de cette autre phase avec le liquide silicaté (Figure 2.2B) ; (3) la dissolution partielle d'un cristal entraînant la formation de golfes de corrosion qui seront scellés par la suite lors d'une phase de croissance ultérieure (Figure 2.2A). Un état de surface irrégulier avec des golfes de liquide enracinés dans le cristal, comme celui de la Figure 2.2A, peut aussi être produit

dans le régime de croissance cellulaire qui a été observé expérimentalement dans l'olivine par Laumonier et al. (2019).

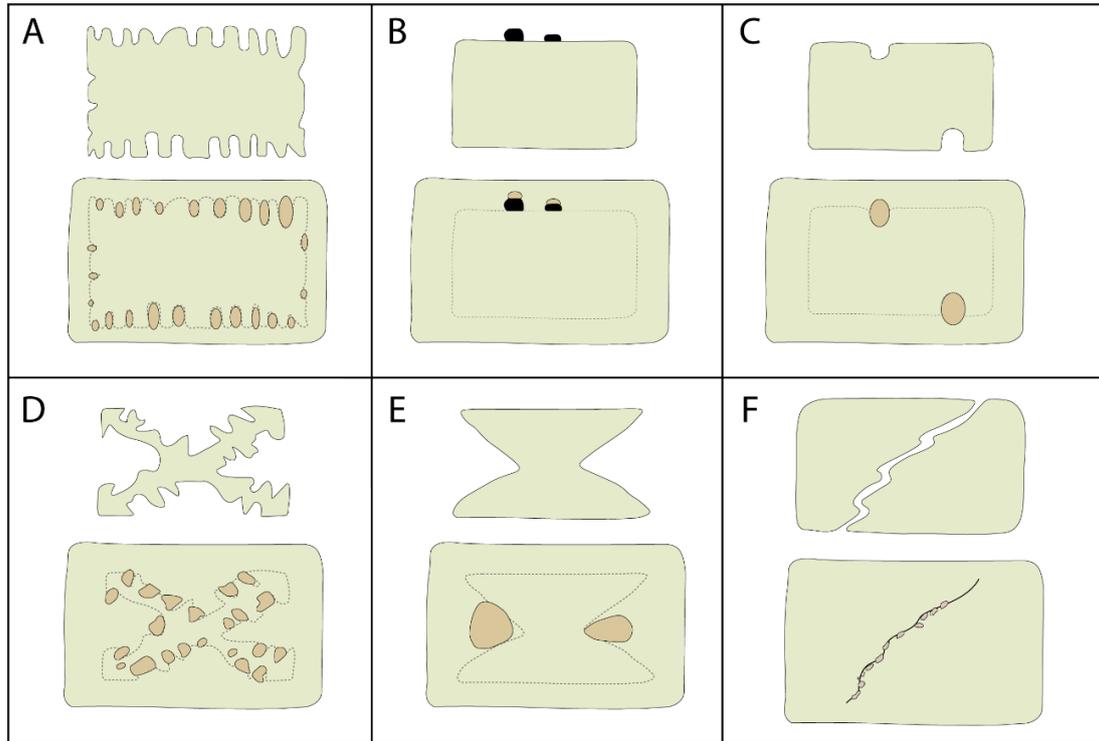


Figure 2.2 : Schémas représentant différents mécanismes de formation des inclusions magmatiques. (A) Dissolution rapide suivie de la croissance lente du cristal. (B) Piégeage synchrone de liquide silicaté et d'une « impureté » (minéral, bulle) qui perturbe la croissance du cristal. (C) Piégeage d'inclusions magmatiques au niveau de défauts de croissance de l'interface cristal-liquide. (D-E) Cristallisation rapide du minéral suivie par une période de croissance lente. (F) Fracturation du cristal, injection de liquide et cicatrisation de la fracture. Dans le dernier cas, les inclusions sont alignées et de petite taille, et sont considérées comme secondaires. Modifiée d'après Kent (2008) et Roedder (1979).

Les principaux facteurs contrôlant la croissance cristalline dans le système olivine-basalte sont la vitesse de refroidissement et le degré de surfusion (ou sous-refroidissement ; « *undercooling* » ou « *supercooling* » en anglais), c'est-à-dire la différence  $\Delta T$  entre la température de liquidus et la température à laquelle la cristallisation débute. Faure et Schiano (2005) ont réalisé une série d'expériences de cristallisation dynamique de la forstérite dans le système simplifié  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  à 1 atm afin d'étudier les relations entre la formation des inclusions et les formes de croissance de l'olivine. Dans ces expériences, des cristaux automorphes aux faces bien définies se forment pour des degrés de surfusion faibles à modérés ( $\leq 50$  °C) et contiennent souvent des inclusions sphériques ou allongées. L'augmentation du degré de surfusion entraîne la formation de cristaux squelettiques ou dendritiques et favorise

le piégeage d'inclusions. Récemment, des expériences de refroidissement d'un basalte naturel ont montré que cette transition de morphologie n'était pas seulement fonction du degré de surfusion, mais aussi du temps (Mourey et Shea, 2019). Des expériences réalisées à des degrés de surfusion modérés à forts (25-60 °C) ont permis la formation de cristaux squelettiques de grande taille (~1 mm), qui ont, avec le temps, évolué vers des morphologies automorphes avec des inclusions sphériques. Ainsi, la formation d'inclusions sphériques peut intervenir pour un faible degré de surfusion ou pour un degré de surfusion élevé suivi d'une période de maturation cristalline (Figure 2.3).

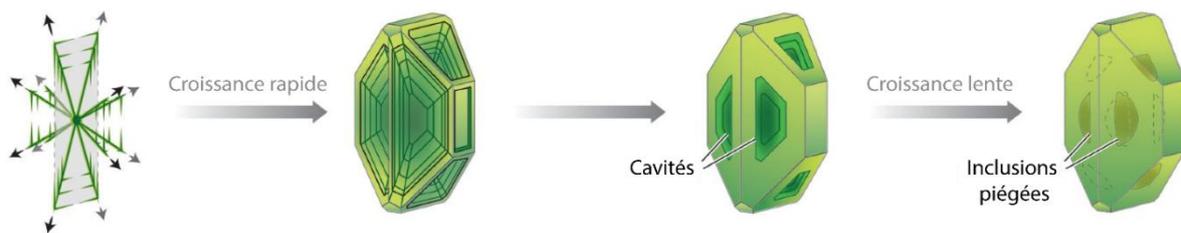


Figure 2.3 : Schéma représentant les processus à l'origine du piégeage de plusieurs inclusions magmatiques dans un cristal d'olivine. Modifiée d'après Wallace et al. (2021) sur la base de Shea et al. (2019).

Plusieurs études expérimentales avaient déjà mis en évidence l'importance d'une croissance cristalline rapide suivie d'une cristallisation lente dans la formation des inclusions magmatiques. Kohut et Nielsen (2004) ont formé des inclusions magmatiques dans des cristaux d'olivine et de plagioclase lors d'un refroidissement rapide (60 à 600 °C/heure) suivi d'une croissance cristalline isotherme (palier de 1 à 24 heures). La formation des inclusions magmatiques était donc expliquée par une première phase de croissance squelettique, favorisant le développement de cavités, suivie d'une phase de croissance planaire donnant un cristal automorphe, lors d'un refroidissement lent. Goldstein et Luth (2006) ont formé des inclusions magmatiques dans des olivines pour une gamme de vitesses de refroidissement de 7 à 250 °C/heure. Dans ce cas, les inclusions étaient plus nombreuses lorsque la phase de refroidissement était suivie d'une phase isotherme de six heures avant la trempe. Baker (2008) a également formé des inclusions magmatiques dans des plagioclases et des clinopyroxènes à 1 GPa pour une vitesse de refroidissement de 50 °C/minute et pour un degré de surfusion de 75 °C. Ce refroidissement rapide était suivi d'une phase isotherme de 36 minutes à 14 heures. A l'instar des études précédentes, les inclusions étaient plus nombreuses dans le cas d'une phase isotherme de longue

durée. Par conséquent, l'ensemble des études expérimentales soulignent l'importance d'une cristallisation rapide suivie d'une croissance cristalline isotherme pour la formation des inclusions magmatiques.

Du fait de la phase finale de croissance de l'olivine, la morphologie initiale des cristaux n'est pas visible en fin d'expérience (ou dans les cas naturels). Cependant, les zonations du phosphore présentes dans les cristaux d'olivine peuvent permettre de distinguer les portions des cristaux issues d'une croissance rapide (Welsch et al. 2014 ; Shea et al. 2019). Dans certains cas, les inclusions magmatiques sont localisées à proximité des régions riches en phosphore, suggérant que les cavités hébergeant les inclusions se sont formées durant une phase de croissance rapide.

### **2.2.2 Représentativité des liquides piégés dans les inclusions magmatiques selon leurs mécanismes de formation**

Les inclusions magmatiques piègent le liquide silicaté à partir duquel le minéral hôte a cristallisé. Le liquide piégé est donc censé être à l'équilibre avec son minéral hôte. Cependant, compte tenu des différents modes de formation des inclusions, il est important de se demander si les liquides piégés sont toujours représentatifs du système magmatique dans lequel le minéral a cristallisé. Plusieurs études ont montré qu'un gradient chimique pouvait se développer à l'interface liquide-cristal au cours de la croissance cristalline (Kent, 2008 et les références qui y figurent). Cette zone, nommée couche limite (i.e. « *boundary layer* »), est due à l'incorporation préférentielle de certains éléments dans le cristal par rapport au liquide distal. Cette zone est donc appauvrie en éléments compatibles avec la phase cristalline et enrichie en éléments incompatibles. Dans le cas où le liquide piégé dans une inclusion provient majoritairement de cette couche limite, la composition de l'inclusion ne sera pas représentative de celle du magma parent.

L'étude expérimentale de Faure et Schiano (2005) a démontré qu'il existait un lien entre les conditions de croissance du cristal hôte et la représentativité des inclusions magmatiques. Dans le cas d'une croissance cristalline rapide (cristal squelettique ou dendritique), la vitesse d'incorporation des éléments dans le cristal est beaucoup plus rapide que la vitesse de diffusion des éléments dans le liquide. Dans ces conditions, la couche limite acquiert des caractéristiques compositionnelles très

différentes de celles du liquide parent, et les inclusions magmatiques, qui piègent une partie de cette couche limite, ont des compositions qui ne sont pas du tout représentatives : elles sont très enrichies en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (jusqu'à 18-20 wt% contre 15-16 wt% pour le liquide distal ; Faure et Schiano, 2005) ou en  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Milman-Barris et al., 2008). Dans le cas d'une croissance lente (croissance planaire), la vitesse d'incorporation des éléments dans le cristal est plus lente que la vitesse de diffusion des éléments dans le liquide. L'interface cristal-liquide ne présente donc pas de couche limite et les inclusions piègent un liquide représentatif du magma parent. L'étude expérimentale de Kohut et Nielsen (2004) a également démontré que la représentativité des inclusions était liée à l'histoire thermique du magma. En effet, les inclusions magmatiques formées au cours d'expériences avec un palier final isotherme ont des compositions représentatives du magma parent. En effet, la phase de croissance lente pendant le palier isotherme permet d'homogénéiser la couche limite formée lors de la phase antérieure de croissance rapide.

Il y a peu d'évidence indiquant le piégeage de la couche limite dans les inclusions magmatiques naturelles. En effet, la composition des inclusions magmatiques ne diffère pas de celle des verres matriciels ou des roches totales, sauf dans le cas d'inclusions de petite taille ( $< 15 \mu\text{m}$  ; Kuzmin et Sobolev, 2004 ; Kent, 2008). Ainsi, bien que le progrès des techniques analytiques permette maintenant d'analyser des inclusions de petite taille ( $10 \mu\text{m}$ ), la sélection d'inclusions de grande taille reste préférable afin d'écartier le risque lié au piégeage de la couche limite.

### **2.3 Modifications physico-chimiques post-piégeage des inclusions magmatiques**

#### **2.3.1 Cristallisation post-piégeage des inclusions magmatiques**

La cristallisation post-piégeage peut se manifester par l'apparition de nouveaux minéraux (i.e. les minéraux fils) ou par la croissance du minéral hôte. Dans le cas d'un refroidissement rapide des roches, comme c'est le cas avec les tephres ou avec la croûte vitreuse des basaltes en coussin, les minéraux fils sont absents des inclusions magmatiques (Roedder, 1979). Dans le cas d'un refroidissement lent, les inclusions magmatiques peuvent contenir des minéraux fils développant des morphologies de croissance rapide (squelettique ou dendritique) ou lente (automorphe). De la formation

de ces minéraux fils résulte un fractionnement chimique entre les phases minérales et le liquide résiduel de l'inclusion magmatique : la composition du verre de l'inclusion n'est donc plus représentative de la composition du liquide initialement piégé (Frezzotti, 2001). Si l'inclusion magmatique a déjà passé la transition vitreuse, un chauffage prolongé à haute température ou un refroidissement lent peut engendrer sa dévitrification. Ce processus entraîne la formation de microlites (agrégats dendritiques, fibres ou sphérulites) dans la phase vitreuse de l'inclusion. Les inclusions provenant de dépôts pyroclastiques sont fréquemment vitreuses. Au contraire, celles provenant de coulées de laves présentent souvent des minéraux fils.

Quelle que soit la vitesse de refroidissement, une inclusion magmatique subit une cristallisation du minéral hôte au niveau de ses parois (PEC pour « *post-entrapment crystallization* » ; Sobolev, 1996). En effet, une fois que le liquide a été piégé, le refroidissement continu induit la cristallisation de la phase hôte à ses parois aux dépens de l'inclusion (Danyushevsky et al., 2002a ; Gaetani et Watson, 2002). Dans le cas où le minéral hôte est une olivine magnésienne, la cristallisation post-piégeage perturbe principalement les teneurs en Mg et  $\text{Fe}^{2+}$  de l'inclusion (Figure 2.4). La cristallisation de chaque incrément d'olivine appauvrit le liquide de l'inclusion en Mg relativement au  $\text{Fe}^{2+}$  et éloigne le liquide piégé de l'équilibre avec l'olivine de départ. On suppose que l'équilibre chimique est maintenu localement à l'interface olivine-liquide, donc chaque nouvel incrément d'olivine est plus pauvre en Mg que le précédent. Dans certains cas plus rares, l'olivine hôte est dissoute après le piégeage du liquide (PED pour « *post-entrapment dissolution* ») ce qui affecte également les teneurs en Mg et  $\text{Fe}^{2+}$  de l'inclusion.

La cristallisation post-piégeage d'olivine éloigne l'inclusion de l'équilibre avec son hôte de départ et cause une diffusion de Fe-Mg. Ce processus, nommé perte en fer, produit un enrichissement progressif en fer de l'olivine aux abords de l'inclusion, ainsi qu'un appauvrissement de l'inclusion en fer dans le but de conserver l'équilibre Fe-Mg (Figure 2.4 ; Danyushevsky et al., 2000 ; Gaetani et Watson, 2000). Lorsque le refroidissement est rapide, l'effet de la perte en fer est moindre sur le système. En effet, un faible intervalle de temps entre la formation de l'inclusion et la transition vitreuse permettra uniquement des échanges limités entre l'inclusion et son hôte. Dans le cas d'un refroidissement lent, l'appauvrissement en fer de l'inclusion et l'enrichissement de l'olivine hôte deviennent significatifs. L'importance de ce

processus couplé tend à augmenter lorsque la teneur en forstérite (Fo) de l'olivine augmente (Figure 2.4 ; Wallace et al., 2021). Des méthodes ont été développées afin de corriger les inclusions de l'effet de la cristallisation post-piégeage et de la perte en fer (voir la section 2.4.1 ci-dessous).

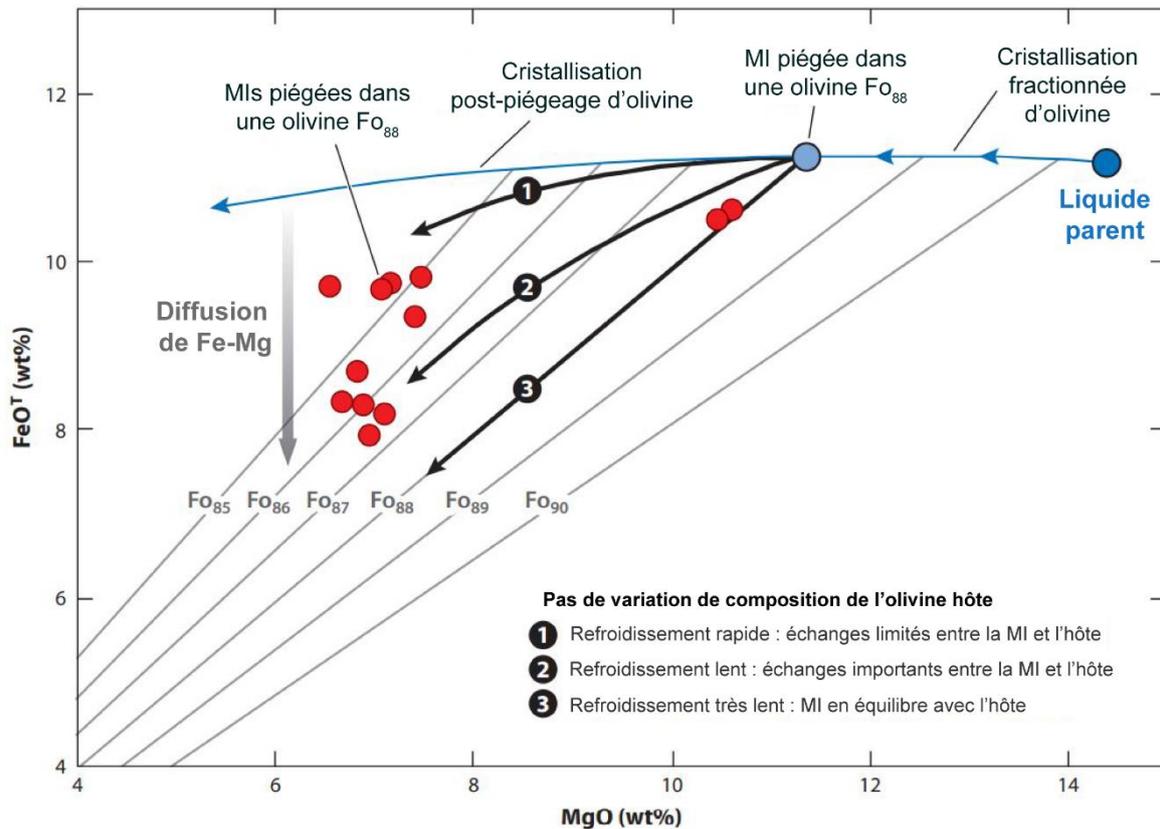


Figure 2.4 : Evolution de la composition des inclusions magmatiques (MIs) après piégeage dans le cas où l'olivine hôte ne change pas de composition (système fermé). Cette hypothèse est valable pour des échelles de temps inférieures à quelques années, en fonction de la température et du diamètre de l'olivine. Les symboles rouges représentent des inclusions magmatiques vitreuses piégées dans des olivines Fo<sub>88</sub> provenant d'Hawaï (Tuohy et al., 2016). Les lignes grises représentent les concentrations en MgO et FeO<sub>T</sub> du liquide à l'équilibre avec une olivine Fo<sub>90</sub> à Fo<sub>85</sub>. Dans le cas de notre exemple, un liquide parent cristallise de l'olivine. Des cristaux d'olivine de Fo<sub>88</sub> piègent ensuite ce liquide qui forme des inclusions magmatiques. En refroidissant, les inclusions subissent de la cristallisation post-piégeage aux parois (flèche bleue). Ce processus appauvrit l'inclusion en MgO et l'éloigne de l'équilibre avec son cristal hôte de départ. Ce déséquilibre entraîne l'échange Fe-Mg entre le liquide piégé et l'hôte : il se produit une perte en fer du liquide afin de s'approcher de l'équilibre avec une olivine Fo<sub>88</sub>. Plus le refroidissement est lent, plus la perte en fer est importante (trajets numérotés 1 à 3). Modifiée d'après Wallace et al. (2021) sur la base de Danyushevsky et al. (2000).

### 2.3.2 Rééquilibrage de l'inclusion avec le milieu extérieur : Fe-Mg

Au-delà du processus de cristallisation post-piégeage, il a été suggéré que les inclusions magmatiques ne se comportent pas toujours comme des systèmes fermés au cours du refroidissement (e.g. Qin et al., 1992 ; Gaetani et Watson, 2000, 2002 ; Cottrell et al., 2002 ; Portnyagin et al., 2008 ; Chen et al., 2011 ; Bucholz et al., 2013). Le processus que l'on considère ici est celui de la rééquilibrage partielle ou totale de l'inclusion avec son milieu environnant par interdiffusion au travers du réseau cristallin du minéral hôte. Plusieurs facteurs affectent ce processus dont la vitesse de refroidissement, la taille de l'inclusion et du minéral hôte, ainsi que le temps de résidence du cristal dans le magma.

Gaetani et Watson (2000, 2002) ont étudié le cas des échanges Fe-Mg entre l'inclusion, l'olivine hôte et le milieu environnant. Ils ont modélisé la diffusion Fe-Mg et l'évolution de la composition de l'olivine hôte en réponse au refroidissement et à la cristallisation du magma environnant. Leurs résultats indiquent que pour des vitesses de refroidissement lentes (inférieures à 2-3 °C/an), le liquide piégé dans l'inclusion magmatique peut se rééquilibrer avec le cristal hôte et le liquide environnant par diffusion chimique (Figure 2.5). Dans ce cas, les compositions initiales en MgO et FeO<sub>T</sub> de l'inclusion au moment du piégeage sont perdues et les conséquences de cette rééquilibrage sont irréversibles : des expériences de chauffage en laboratoire ne permettraient pas de remonter à la composition initiale du liquide piégé. Dans le cas d'un refroidissement rapide, l'olivine conserve en grande partie sa composition initiale (Figure 2.5). L'inclusion évolue donc comme un système fermé et conserve sa composition de départ. A noter que les effets de cette rééquilibrage avec le milieu extérieur sont d'autant plus importants que le contraste de composition entre le liquide piégé et le magma environnant est grand (p. ex., lors d'un mélange de magma).

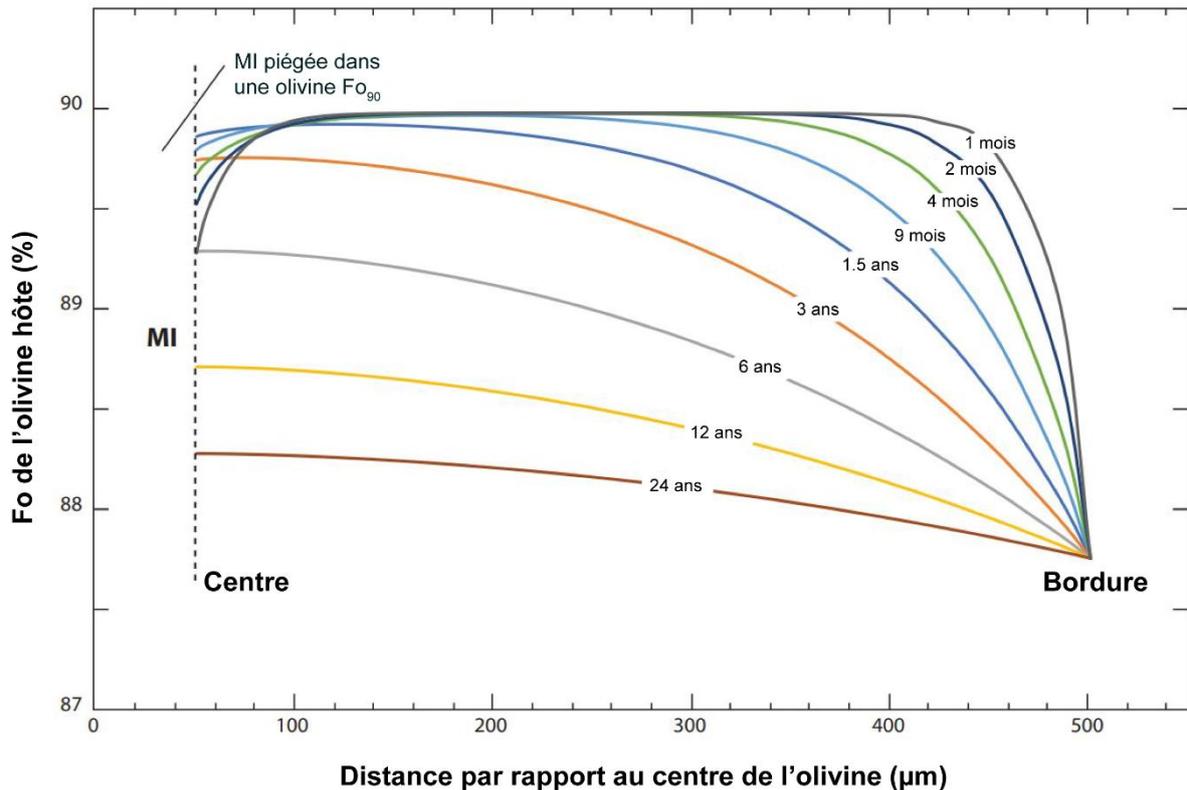


Figure 2.5 : Evolution de la composition du cristal d'olivine hôte par rééquilibration avec le magma environnant pour des temps de refroidissement de 1 mois à 24 ans. Au départ, l'olivine hôte de Fo<sub>90</sub> est à l'équilibre avec le magma environnant. Le refroidissement et la cristallisation d'olivine amène le magma environnant à être en équilibre avec Fo<sub>88</sub>. Au centre du cristal se trouve une inclusion magmatique (MI) de 50 µm de rayon. Pour des temps de refroidissement inférieurs à 1,5 ans, l'intérieur de l'olivine reste à Fo<sub>90</sub>. Dans ce cas, le système inclusion-olivine peut être considéré comme un système fermé. Pour des temps de refroidissement supérieurs à 1,5 ans, l'intérieur de l'olivine n'a plus une composition de Fo<sub>90</sub> et sa composition approche Fo<sub>88</sub> (pour des temps longs). Dans ce cas, l'inclusion s'équilibre avec la nouvelle composition d'olivine à son contact et ne possède plus sa composition initiale. Modifiée d'après Wallace et al. (2021) sur la base de Gaetani et Watson (2000, 2002).

### 2.3.3 La rééquilibration des éléments traces

L'impact des processus de rééquilibration et d'échanges avec le milieu extérieur sur la composition en éléments traces des inclusions magmatiques reste encore une source de débat. Cottrell et al. (2002) ont développé un modèle numérique permettant de simuler les effets de la rééquilibration entre l'hôte (olivine ou plagioclase) et l'inclusion. Selon leurs résultats, les concentrations en éléments traces sont peu affectées par la rééquilibration par diffusion post-piégeage lorsque le minéral hôte est l'olivine, à la différence du plagioclase. De plus, dans le cas où l'hôte est l'olivine, les concentrations en HREE des inclusions sont plus affectées par le processus de

rééquilibrage que les LREE ou les éléments incompatibles. En règle générale, selon l'étude de Cottrell et al. (2002), les inclusions magmatiques contenues dans l'olivine semblent conserver les concentrations en éléments traces initialement piégées.

Cependant, l'étude expérimentale de Spandler et al. (2007) a mis en évidence la rapidité de diffusion des éléments traces (Terres Rares) au travers de l'olivine. Ces auteurs ont placé des grains d'olivine contenant des inclusions dans un liquide basaltique dopé en Terres Rares à 1300 °C et 1 atm. Sur la base de leurs expériences, ils ont conclu que la cinétique de rééquilibrage des éléments traces est suffisamment rapide (quelques années) par rapport à la durée des processus volcaniques (ascension, stockage) pour avoir un impact sur les concentrations en éléments traces des inclusions magmatiques. Cependant, plus récemment, Cherniak (2010) a déterminé des coefficients de diffusion plus faibles que ceux obtenus par Spandler et al. (2007). Sur la base de simulations numériques de la rééquilibrage entre une inclusion magmatique et son olivine hôte, Cherniak (2010) a conclu que le temps nécessaire pour rééquilibrer les concentrations en éléments traces d'une inclusion dépasse la durée entre le piégeage de l'inclusion et l'éruption. Les résultats de cette étude sont en accord avec ceux de Cottrell et al. (2002) et suggèrent que les compositions en éléments traces des inclusions magmatiques piégées dans l'olivine sont peu affectées par la rééquilibrage post-piégeage.

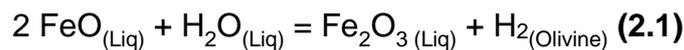
De fait, la majorité des concentrations en éléments traces des inclusions magmatiques piégées dans l'olivine ne semble pas refléter de rééquilibrage post-piégeage. En effet, elles correspondent souvent à celles des laves en roche totale (Kent, 2008). De plus, une rééquilibrage significative du système n'est attendue qu'en présence d'un gradient chimique important. Ainsi, dans le cas d'une inclusion piégée dans un cristal restant dans son magma parent ou dans un magma de composition proche, il y aura peu ou pas de variation de la composition en éléments traces de l'inclusion.

### **2.3.4 La perte en eau**

La détermination du contenu en éléments volatils du liquide parent initialement piégé est un enjeu important de l'étude des inclusions magmatiques. En effet, connaître la teneur en éléments volatils, et en particulier en eau, donne par exemple

accès à la pression minimum de piégeage du magma. Malheureusement, la diffusion rapide de l'eau remet en question la représentativité des concentrations en eau mesurées dans les inclusions magmatiques (Qin et al., 1992). En effet, de nombreuses études ont démontré que les teneurs en eau pouvaient se rééquilibrer avec le milieu extérieur via la diffusion de protons (H<sup>+</sup>) au travers de l'olivine, sur des échelles de temps pouvant être très courtes (de l'ordre de quelques minutes à plusieurs jours) selon la température (Hauri, 2002 ; Massare et al., 2002 ; Demouchy et al. 2006 ; Portnyagin et al., 2008, 2019 ; Chen et al., 2011, 2013 ; Gaetani et al., 2012 ; Ferriss et al., 2018). Cette perte en eau est notamment bien documentée dans les expériences de chauffage d'inclusions magmatiques (Massare et al., 2002 ; Chen et al., 2011 ; Schiavi et al., 2016).

Selon Danyushevsky et al. (2002b), la diffusion de l'eau au travers de l'olivine hôte suit la réaction **(2.1)** :



Dans ce cas, lorsque deux protons H<sup>+</sup> diffusent au travers de l'olivine, un anion O<sup>2-</sup> reste dans le liquide et oxyde le fer impliqué dans la réaction. Cette oxydation de l'inclusion peut donner lieu à la précipitation de magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) le long de l'interface inclusion-olivine (Danyushevsky et al., 2002b).

D'après Gaetani et al. (2012), la perte en l'eau au travers de l'olivine implique également un appauvrissement en silice de l'inclusion magmatique. Selon eux, l'eau et la silice du liquide réagissent avec le Fe<sup>2+</sup> et le O<sup>2-</sup> de l'olivine afin de former deux groupements hydroxyles, un site vacant (lacune) et de la fayalite dans l'olivine le long des parois de l'inclusion **(2.2)** :



où V correspond au site métallique octaédrique vacant et les crochets matérialisent l'association des deux OH<sup>-</sup> avec la lacune. Récemment, cette réaction, suggérant une perte en eau et en silice concomitante de l'inclusion, a été expérimentalement observée par Portnyagin et al. (2019). Dans certains cas, les teneurs en silice mesurées dans les inclusions pourraient donc ne pas être représentatives des liquides initialement piégés.

Outre la cinétique de diffusion de l'hydrogène, le processus de perte en eau est fortement dépendant de la  $fO_2$  du système, de la taille de l'inclusion et de l'olivine, et de sa teneur en forstérite (Qin et al., 1992 ; Chen et al., 2011 ; Barth et Plank, 2021 ; Barth et al., 2023). Ainsi, toutes les inclusions magmatiques ne subissent pas de perte en eau significative. Par exemple, des inclusions supérieures à 50  $\mu\text{m}$  de diamètre dans des olivines de plus de 500  $\mu\text{m}$  de diamètre n'enregistrent pas de perte en eau si le taux de décompression est supérieur à 0,01 MPa/s et la température inférieure à 1100 °C (Chen et al., 2011, 2013 ; Barth et al., 2019 ; Barth et Planck, 2021). La perte en eau peut aussi se produire si le cristal hôte séjourne assez longtemps dans un magma plus pauvre en eau (par exemple suite au dégazage) : dans ce cas-là, la préservation de la teneur initiale en eau des inclusions magmatiques ne serait possible que pour des temps de résidence de l'ordre de quelques heures (Portnyagin et al., 2008). Ainsi, bien que la perte en eau soit observable dans certaines inclusions magmatiques, le processus ne semble pas être systématique.

### 2.3.5 Evolution de la pression interne des inclusions et décrépitation

Au moment du piégeage, la pression interne et la température de l'inclusion ( $P_{\text{int}}$ ,  $T_0$ ) sont les mêmes que celles régnant dans le milieu environnant ( $P_0$ ,  $T_0$ ). Lors de la remontée du magma vers la surface, la pression et la température du système changent. Au cours de ces changements, la température de l'inclusion reste identique à celle du liquide environnant, mais ce n'est pas le cas de la pression. En effet, le liquide de l'inclusion et le minéral hôte ont des compressibilités et des coefficients de dilatation thermique différents, et l'inclusion n'est pas libre de se dilater en réponse aux changements des conditions extérieures (Ferrero et Angel, 2018). Par conséquent, lorsque les conditions extérieures changent, la pression interne dans l'inclusion ( $P_{\text{int}}$ ) ne suit pas l'évolution de la pression du magma environnant,  $P_{\text{ext}}$  (Zhang, 1998 ; Schiano et Bourdon, 1999) : la pression interne dans l'inclusion baisse, mais moins vite que la pression externe, d'où le développement d'un état de surpression dans l'inclusion (Figure 2.6 ; Tait, 1992 ; Schiano et Bourdon, 1999).

Il est communément admis que la pression interne de l'inclusion est principalement contrôlée par la température, car  $\Delta P/\Delta T$  est directement lié au coefficient de dilatation thermique du liquide et à sa compressibilité (Lowenstern, 1995). Cependant, plusieurs auteurs ont souligné l'effet de la déformation

thermoélastique de la phase hôte sur l'évolution de la pression dans l'inclusion (Tait, 1992 ; Zhang, 1998 ; Schiano et Bourdon, 1999 ; Schiavi et al., 2016). Au cours de la remontée, une surpression se produit à l'intérieur des inclusions, car le module d'élasticité du liquide piégé est inférieur d'environ un ordre de grandeur au module d'élasticité du minéral hôte. En d'autres termes, les liquides piégés ont tendance à se dilater davantage lors de la décompression que leurs phases hôtes. La surpression qui en résulte pourrait être plus élevée si des éléments volatils, initialement dissous, s'exsolvent en réponse à la décompression. Du fait de ces deux processus, la pression au sein de l'inclusion ne varie que très peu lors de la majorité de la remontée (Figure 2.6 ; Tait, 1992 ; Schiano et Bourdon, 1999). C'est seulement lors de la phase de refroidissement final que s'observe la plus grande décompression de l'inclusion (Figure 2.6), en raison de la dilatation thermique plus élevée du liquide par rapport à celle du cristal hôte. Cette perte de pression au sein de l'inclusion explique pourquoi le chauffage d'une inclusion à 0,1 MPa dans la platine chauffante (voir section 2.4.3) ne permet pas la disparition systématique des bulles contenues.

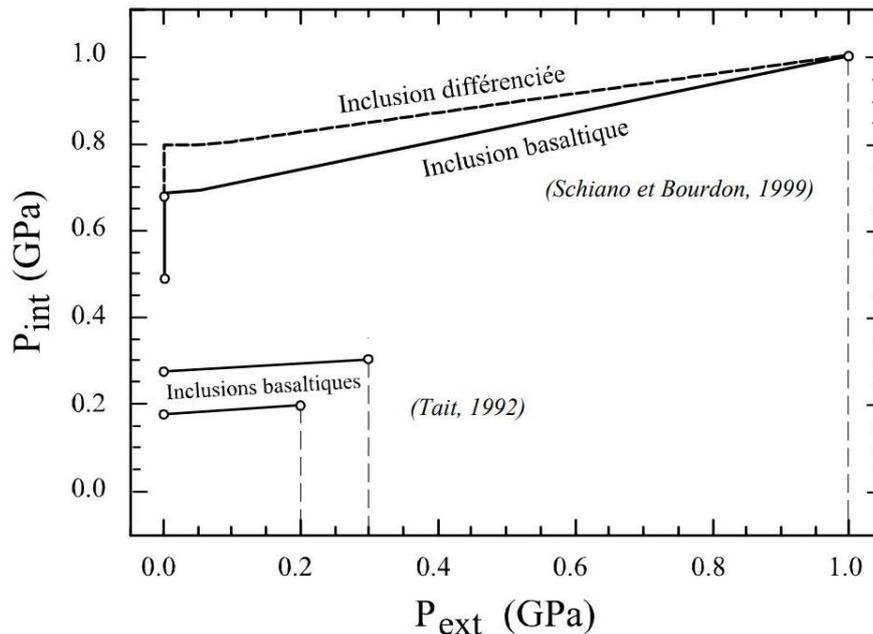


Figure 2.6 : Evolution de la pression interne de l'inclusion ( $P_{int}$ ) en fonction de la pression externe ( $P_{ext}$ ) lors de l'ascension magmatique pour des compositions basaltiques et différenciées. Les pressions de piégeage varient de 0,2 à 1 GPa. Le minéral hôte considéré est l'olivine. Les pressions internes sont calculées en considérant une remontée adiabatique. Les courbes d'évolution se basent sur les travaux de Tait (1992) et Schiano et Bourdon (1999). D'après Laubier (2006) sur la base de Schiano (2003).

Lorsque la différence de pression entre l'inclusion et l'hôte devient trop importante ( $\geq 250$  MPa ; Maclennan, 2017), le minéral hôte se fracture et l'inclusion décrépète (Figure 2.1i ; Tait, 1992). Dans ce cas, l'inclusion se rééquilibre en pression avec le milieu extérieur et perd une partie de sa matière (liquide + vapeur) ; l'inclusion restante n'est donc plus représentative des conditions de piégeage, au moins concernant les concentrations en éléments volatils. Dans le cas d'un refroidissement lent, les inclusions magmatiques sont plus sujettes au développement d'une forte surpression et à la décrépitation partielle ou totale (Portnyagin et al. 2005 ; Maclennan, 2017). Le seuil critique de surpression à partir duquel une inclusion décrépète dépend de la taille et de la forme de l'inclusion, mais également de sa distance à la bordure du minéral hôte ou d'un plan de faiblesse (Tait, 1992).

D'après Maclennan (2017), la majorité des inclusions magmatiques dans des systèmes basaltiques possèdent des teneurs en CO<sub>2</sub> impliquant des pressions de piégeage plus faibles que celles obtenues à partir d'autres baromètres. D'après lui, cette observation signifierait que la plupart des inclusions ont subi une décrépitation lors de la remontée du magma vers la surface. Cependant, cette conclusion reste à démontrer, car dans beaucoup de cas, il n'y a pas de témoins visibles de décrépitation autour des inclusions concernées.

### **2.3.6 Formation de la bulle : causes et conséquences**

#### *2.3.6.a Signification de la bulle*

Les inclusions magmatiques contiennent régulièrement une bulle, parfois plusieurs (Figure 2.1). La présence de bulles au sein des inclusions a depuis longtemps été notée (Anderson, 1974 ; Roedder, 1979 ; Anderson et Brown, 1993). Dans certains cas, la bulle a pu être piégée en même temps que le liquide au moment de la formation de l'inclusion : on parle de piégeage hétérogène (voir section 2.3.6c). Cependant, on admet communément que le liquide piégé était dépourvu de bulle (« piégeage homogène ») et que la ou les bulles se sont formées après le piégeage suite à une diminution de la pression interne dans l'inclusion (Roedder, 1979 ; Moore et al., 2015 ; Wallace et al., 2015). Ces bulles sont couramment appelées bulles de retrait ou de rétraction thermique (ou « *shrinkage bubbles* »). La Figure 2.7 schématise

l'évolution de l'inclusion, du piégeage jusqu'à la trempe finale en passant par la formation de la bulle de retrait.

La première cause de diminution de la pression interne dans l'inclusion est la différence de coefficient de dilatation thermique entre le liquide silicaté et son hôte : au cours du refroidissement, le liquide de l'inclusion se rétracte plus que son minéral hôte, ce qui produit une baisse de pression variant de 0,5 à 1,5 MPa/°C (Lowenstern, 1995). La cristallisation post-piégeage du minéral hôte est un autre facteur qui contribue à la diminution de la pression interne. En effet, le volume molaire de l'olivine (par exemple) qui précipite sur la paroi de l'inclusion est inférieur au volume molaire partiel de l'olivine en solution dans le liquide (Steele-MacInnis et al., 2011). Il existe plusieurs autres facteurs qui peuvent affecter la pression interne dans l'inclusion et la formation d'une bulle, mais de manière moins systématique que les deux précédents : la perte en fer, car le FeO possède un volume molaire plus élevé que le MgO (Lange et Carmichael, 1987) ; la perte en hydrogène par diffusion dans le minéral hôte (Bucholz et al. 2013 ; Schiavi et al. 2016) ; une variation de la fugacité d'oxygène ; la décrépitation, qui peut être à l'origine de bulles ayant un rapport volumique bulle/inclusion très élevé (Portnyagin et al. 2005) ; l'enrichissement en CO<sub>2</sub> du liquide (par cristallisation du minéral hôte) qui favorise la nucléation de la bulle de retrait (Steele-MacInnis et al., 2011 ; Sides et al., 2014 ; Aster et al., 2016 ; MacLennan, 2017) ; etc.

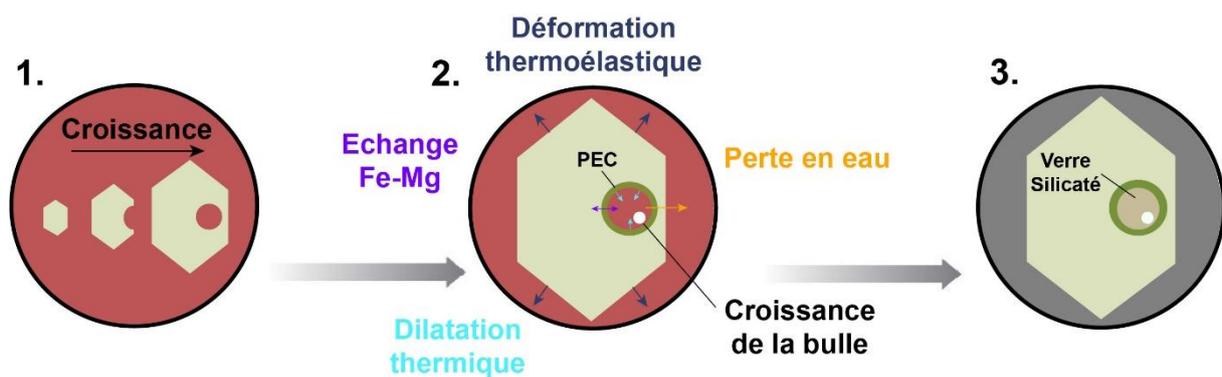


Figure 2.7 : Les processus post-piégeage intervenant dans l'inclusion magmatique. (1) Croissance cristalline et formation d'une inclusion magmatique ; (2) Processus post-piégeage menant à la diminution de la pression interne et à la croissance de la bulle ; (3) Trempe finale menant à la formation d'une inclusion vitreuse. Abréviations : PEC, cristallisation aux parois ; Fe, fer ; Mg, magnésium. Modifiée d'après Rasmussen et al. (2020).

Avec la diminution de la pression interne dans l'inclusion, le liquide finit par franchir sa pression de saturation en volatils et par atteindre un degré de sursaturation suffisant pour provoquer la nucléation de la bulle de retrait. Étant donné que la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les silicates fondus est beaucoup plus faible que celle des autres éléments volatils (H<sub>2</sub>O, S, Cl et F), on s'attend à ce que les bulles des inclusions magmatiques soient majoritairement constituées de CO<sub>2</sub>. Cependant, certains autres éléments (S ou H<sub>2</sub>O) peuvent également entrer dans la composition de la bulle (e.g. Venugopal et al., 2020). Par exemple, Esposito et al. (2016) ont décrit la présence d'eau liquide dans les bulles de la Somma-Vésuve (Italie).

### *2.3.6.b Teneur totale en éléments volatils des inclusions magmatiques : importance des bulles*

Comme dit précédemment, l'analyse des inclusions magmatiques est un des moyens privilégiés pour accéder aux teneurs en éléments volatils du liquide parent, en particulier en CO<sub>2</sub>, au moment du piégeage. D'une part, les inclusions donnent des informations sur le contenu en CO<sub>2</sub> des magmas et de leur source (Saal et al., 2002 ; Taracsák et al., 2019 ; Miller et al., 2019). D'autre part, la solubilité du CO<sub>2</sub> et de l'eau étant dépendante de la pression, il est possible d'utiliser les inclusions comme un baromètre afin de connaître la profondeur à laquelle les magmas sont stockés.

Cependant, jusqu'à maintenant, la plupart des mesures d'éléments volatils dans les inclusions magmatiques se sont focalisées sur les volatils dissous dans la phase vitreuse de l'inclusion et ont négligé les volatils contenus dans les bulles (Lowenstern, 2015). Depuis quelques années, plusieurs études ont mis en évidence le potentiel de stockage en éléments volatils, et en particulier en CO<sub>2</sub>, des bulles présentes dans les inclusions magmatiques (Figure 2.8 ; e.g. Hartley et al., 2014 ; Moore et al., 2015 ; Wallace et al., 2015 ; Aster et al., 2016 ; Esposito et al., 2016 ; Robidoux et al., 2018 ; Tucker et al., 2019 ; Rasmussen et al., 2020 ; Venugopal et al., 2020 ; Wieser et al., 2021). Selon les estimations, jusqu'à 90 % du CO<sub>2</sub> total de l'inclusion magmatique peut être piégé dans la bulle. Ainsi, l'analyse limitée à la phase vitreuse des inclusions peut mener à une sous-estimation importante des teneurs en CO<sub>2</sub> et donc à la sous-estimation de la pression de piégeage du magma, à des trajectoires de dégazage erronées et à des budgets en éléments volatils incorrects.

En plus d'une phase fluide (gazeuse, liquide ou mixte ; Figure 2.1i), les bulles des inclusions magmatiques peuvent également contenir des micro- ou des nano-cristaux situés sur les parois de la bulle (Kamenetsky et al., 2002 ; Kamenetsky et Kamenetsky, 2010 ; Moore et al., 2015 ; Esposito et al., 2016 ; Robidoux et al., 2018 ; Guzmics et al., 2019 ; Schiavi et al., 2020 ; Venugopal et al., 2020 ; Liptai et al., 2021 ; Feignon et al. 2022). Les phases cristallines couramment retrouvées dans les bulles des inclusions sont des carbonates, des sulfures, des sulfates ou du soufre natif, c'est-à-dire des phases porteuses d'éléments volatils : C, S, parfois H (dans le cas de minéraux hydratés ou sous forme de nahcolite  $\text{NaHCO}_3$ ). Par conséquent, les teneurs totales en éléments volatils des inclusions peuvent être fortement sous-estimées si l'on néglige les minéraux contenus dans les bulles (jusqu'à ~ 40 % pour le  $\text{CO}_2$  et 60 % pour S, selon Schiavi et al., 2020). Il est donc essentiel de prendre en compte les cristaux et les fluides présents dans les bulles des inclusions afin de quantifier au mieux les teneurs en éléments volatils initialement piégés.

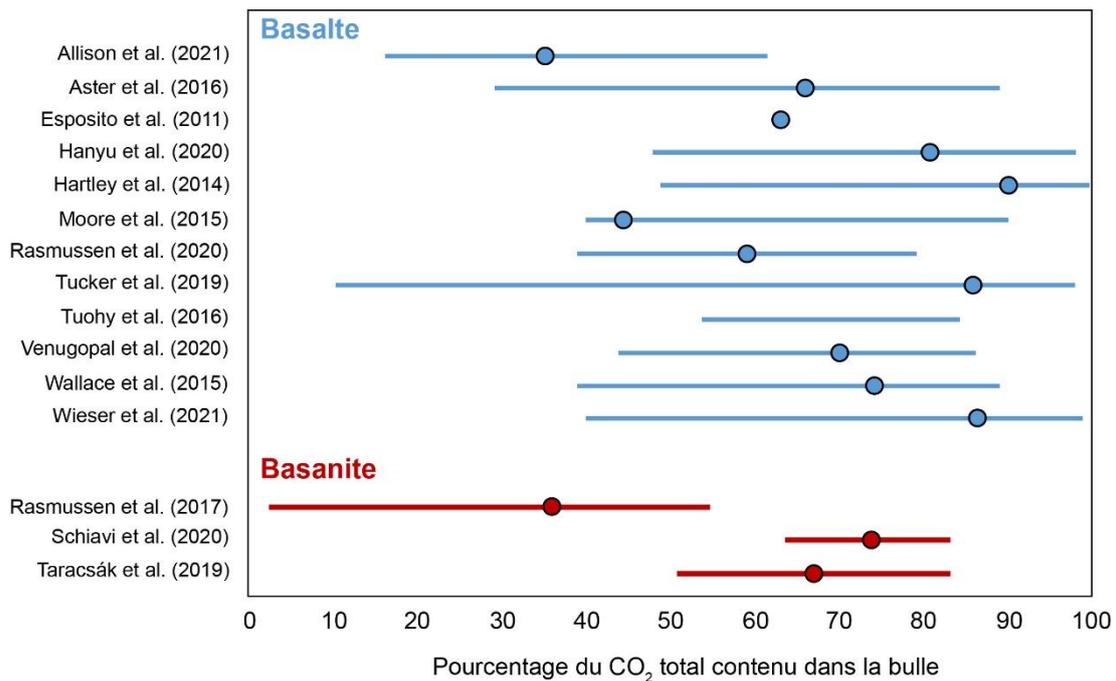


Figure 2.8 : Pourcentage du  $\text{CO}_2$  total contenu dans la bulle des inclusions magmatiques de composition basaltique et basanitique. Ces pourcentages ont été obtenus grâce à diverses techniques incluant l'homogénéisation, l'analyse par spectroscopie Raman ou le calcul d'équilibre de phases. Les cercles représentent les moyennes obtenues et les traits la dispersion des pourcentages mesurés.

### 2.3.6.c Piégeage homogène versus piégeage hétérogène des inclusions

Il est important de garder à l'esprit que la bulle contenue dans l'inclusion magmatique peut résulter d'un piégeage hétérogène (e.g. Steele-MacInnis et al., 2017 ; Allison et al., 2021). Dans ce cas, lors de sa formation, l'inclusion piège une bulle en plus du liquide silicaté (Figure 2.9 ; Lowenstern, 1995). Il faut noter que la notion de piégeage hétérogène peut s'appliquer à tout fluide immiscible présent dans le liquide silicaté : bulles de CO<sub>2</sub>, gouttelettes de liquide carbonaté ou sulfuré, solution aqueuse (e.g. Roedder, 1992 ; Kamenetsky et Kamenetsky, 2010).

Si l'on revient aux cas des inclusions magmatiques avec des bulles à dominante de CO<sub>2</sub>, il est critique de pouvoir distinguer celles issues du piégeage homogène de celles issues d'un piégeage hétérogène. En effet, les secondes ont des teneurs totales en éléments volatils anormalement élevées, qui ne sont pas représentatives des teneurs en volatils dissouts dans le liquide silicaté au moment du piégeage. Dans certains cas, il est facile d'identifier les inclusions magmatiques issues d'un piégeage hétérogène. C'est notamment le cas lorsque la bulle de CO<sub>2</sub> occupe une grande partie de l'inclusion ou que le rapport entre le volume de la bulle et celui de l'inclusion varie considérablement dans des inclusions magmatiques voisines (e.g. Steele-MacInnis et al., 2017 ; Esposito, 2021). Dans d'autres cas, il est plus difficile de conclure sur l'origine des bulles. Il est communément admis que les bulles de petite taille (c-à-d., avec un volume relatif bulle/inclusion  $\leq 10$  vol%), ayant une fourchette réduite en volume relatif (i.e.  $V_{\text{bulle}}/V_{\text{inclusion}}$ ) et s'homogénéisant aux mêmes conditions (P et T) sont issues d'un piégeage homogène. Dans certains cas, la preuve que le liquide silicaté était saturé au moment du piégeage est fournie par la coexistence d'inclusions magmatiques et d'inclusions fluides au sein du même cortège d'inclusions (Hidas et al., 2010 ; Esposito, 2021).

Le seuil de rapport de volume bulle/inclusion utilisé pour départager piégeage homogène et hétérogène varie selon les études : 5 vol% pour Hartley et al. (2014), Moore et al. (2015) ou Steele-MacInnis et al. (2017) ; 6 à 8 vol% pour Aster et al. (2016). Ces valeurs de seuil basses sont basées sur des modèles de croissance des bulles de retrait qui permettent de calculer la taille de la bulle au moment de la trempe (Riker, 2005 ; Aster et al., 2016). Ces modèles, qui ont été développés pour des systèmes relativement pauvres en CO<sub>2</sub> (e.g. les tholéites de Mauna Loa pour Riker,

2005) et des pressions de quelques centaines de MPa, prédisent des volumes relatifs de la bulle de seulement quelques % volumiques dans le cas du piégeage homogène. A ce stade, il est difficile de déterminer la valeur de seuil à utiliser pour les systèmes riches en CO<sub>2</sub>, car il n'existe pas de modèle décrivant la formation et l'évolution de la taille des bulles dans le cas d'un magma riche en CO<sub>2</sub> avec des pressions de piégeage de l'ordre du GPa. Récemment, Hanyu et al. (2020) ont utilisé un seuil plus élevé (12 vol%) dans le cas d'inclusions très riches en CO<sub>2</sub>.

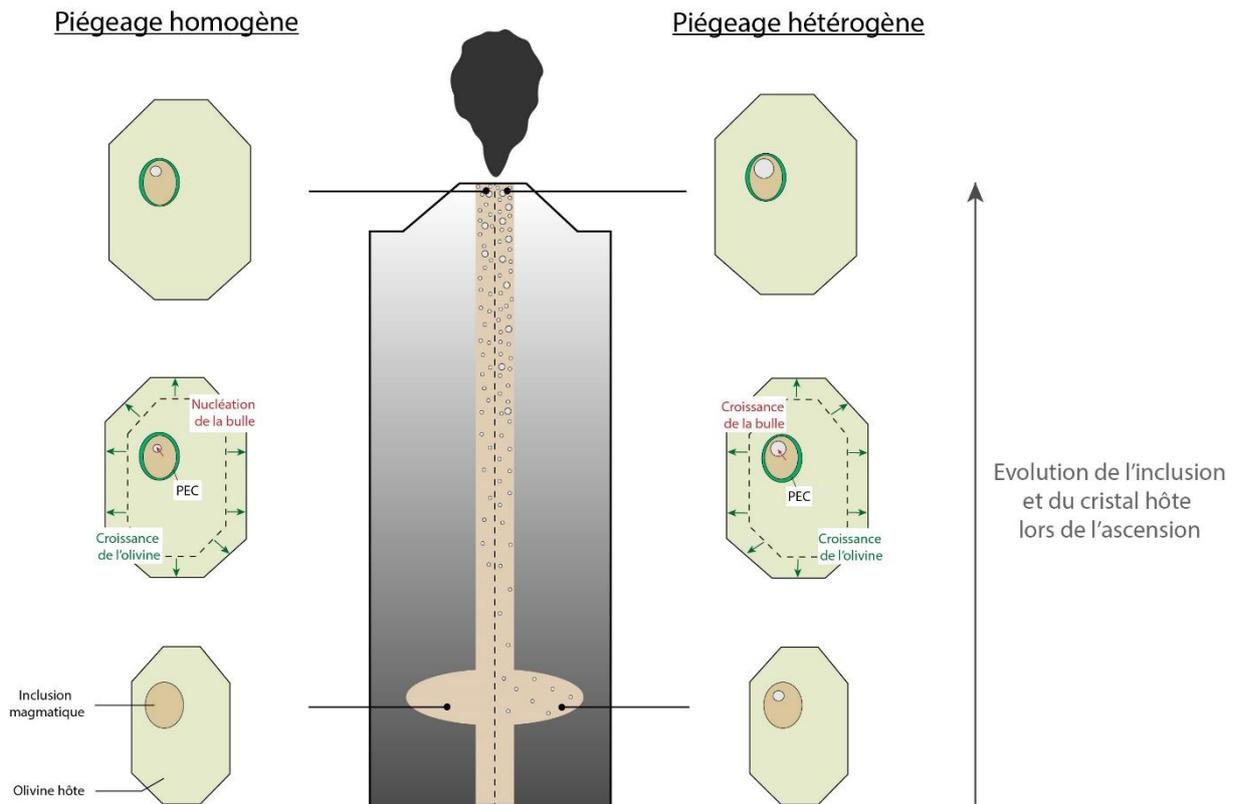


Figure 2.9 : Evolution de l'inclusion selon le mode de piégeage : homogène ou hétérogène. Lors de la formation de l'inclusion en profondeur, le cristal hôte peut piéger soit uniquement du liquide silicaté (piégeage homogène) soit du liquide silicaté et une bulle (piégeage hétérogène). Le second cas n'est possible que si le magma a commencé à vésiculer. Au cours de l'ascension, la pression interne dans l'inclusion va diminuer et la cristallisation aux parois débute (PEC). Dans le cas du piégeage hétérogène, cela va s'accompagner d'une croissance diffuse de la bulle de départ, alimentée par l'exsolution des éléments volatils (surtout le CO<sub>2</sub>) dissous dans le liquide. Dans le cas d'un piégeage homogène, la diminution de la pression interne aboutit à la formation d'une bulle. Après la trempe, le piégeage hétérogène se distingue par des rapports volumiques bulle/inclusion qui peuvent être beaucoup plus élevés que dans le cas d'un piégeage homogène.

## 2.4 Corrections des modifications post-piégeage

Après leur formation, les inclusions magmatiques peuvent être affectées par divers processus post-piégeage entraînant la modification de leur composition. Dans le cas des processus réversibles, les compositions des inclusions peuvent être corrigées. Plusieurs études ont notamment compilé les démarches à suivre afin de reconstituer les compositions initialement piégées et les interpréter au mieux (e.g. Cannatelli et al., 2016 ; Esposito, 2021 ; Rose-Koga et al., 2021).

### 2.4.1 Correction de la cristallisation post-piégeage

Le processus de cristallisation aux parois de l'inclusion (PEC) entraîne la modification des teneurs en éléments majeurs du liquide piégé, et en particulier celles en MgO, FeO<sub>T</sub> et SiO<sub>2</sub> (quand le minéral hôte est l'olivine). L'ensemble des éléments (majeurs, incompatibles ou volatils) qui n'entrent pas dans la phase hôte sont concentrés dans le liquide résiduel. Les cas inverses où l'inclusion a subi une dissolution de la phase hôte à ses parois (post-entrapment dissolution ou PED), sont connus, mais moins fréquents. Des méthodes numériques ont été développées afin de corriger l'effet de PEC (ou de PED) et restaurer la composition du liquide piégé en équilibre avec son hôte, telles que le logiciel Petrolog3 ou le code MIMiC (Anderson, 1974 ; Sobolev, 1996 ; Danyushevsky et al., 2002a ; Danyushevsky et Plechov, 2011 ; Rasmussen et al., 2020). Les données d'entrée de ces modèles numériques sont : la composition en éléments majeurs et volatils du verre, la teneur en forstérite de l'olivine et l'état d'oxydation du verre. Les valeurs de coefficient de partage olivine-liquide ( $K_D$ ), de pression et de température sont ensuite majoritairement calculés par ces programmes en utilisant des modèles numériques indépendant (e.g. Ford et al., 1983 ; Newman et Lowenstern, 2002 ; Toplis, 2005 ; Putirka et al., 2007).

La correction de la PEC consiste à dissoudre par le calcul des incréments d'olivine dans le liquide de l'inclusion jusqu'à ce que la composition du liquide soit à l'équilibre avec la composition de l'olivine hôte. Dans le cas de la PED, le principe de correction est le même, mais avec des incréments de cristallisation d'olivine au lieu d'incrément de dissolution. La correction de PEC/PED est terminée quand le coefficient de distribution du fer (Fe<sup>2+</sup>) et du magnésium (Mg) entre l'olivine hôte et le liquide,  $K_D$ , atteint la valeur d'équilibre (qui dépend de la température, de la pression,

de la teneur en eau et en éléments alcalins ; Ford et al., 1983 ; Toplis, 2005). Après chaque incrément, la valeur du paramètre  $K_D$  est calculée de nouveau (Roeder et Emslie, 1970) **(2.3)** :

$$K_D = \frac{(Fe^{2+}/Mg)_{\text{olivine}}}{(Fe^{2+}/Mg)_{\text{liquide}}} \quad \text{(2.3)}$$

où les rapports  $(Fe^{2+}/Mg)$  sont des rapports molaires. Pour calculer le rapport  $(Fe^{2+}/Mg)_{\text{liquide}}$ , il est nécessaire de connaître le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  du liquide piégé (où  $\Sigma Fe$  correspond au nombre total de moles de fer) qui est une donnée indispensable pour la correction de PEC. Ce rapport peut être estimé à partir des données de la littérature pour des échantillons correspondant à des fugacités d'oxygène comparables, ou bien il peut être déterminé à partir de la spéciation du soufre (e.g. Jugo et al., 2005), de rapports d'éléments en traces (e.g. V/Yb ; Laubier et al., 2014), ou par analyse de la spéciation du fer dans les inclusions par spectroscopie Mössbauer ou Xanes (Gaborieau et al., 2020).

Lors de la correction de la PEC, le rapport  $(Fe^{2+}/Mg)$  de l'olivine évolue à chaque nouvel incrément et correspond à la composition de l'olivine à l'équilibre avec le liquide calculé lors du précédent incrément (Danyushevsky et al., 2000). Les itérations continuent jusqu'à ce que le liquide calculé soit à l'équilibre avec la composition de l'olivine hôte. La composition de l'olivine hôte est mesurée à la microsonde électronique, à proximité de l'inclusion mais pas au contact même afin d'éviter la couronne d'olivine cristallisée après le piégeage.

### 2.4.2 Correction de la perte en fer

Pour des inclusions piégées dans une olivine, le processus de perte en fer intervenant après la PEC est souvent identifié grâce à (1) des teneurs en  $FeO_T$  des inclusions plus faibles que celles des roches totales ou des verres matriciels ; (2) un coefficient de distribution  $Fe^{2+}/Mg$  entre olivine et liquide,  $K_D$ , élevé ( $> 0,30$ ) ; (3) des températures d'homogénéisation anormalement élevées ; et (4) la présence de profils de diffusion Fe-Mg dans l'olivine hôte. Danyushevsky et al. (2000) sont les premiers à avoir développé une méthode permettant de corriger numériquement les effets de la perte en fer. Des modules de correction de la perte en fer sont proposés dans les logiciels Petrolog3 (Danyushevsky et Plechov, 2011) et MIMiC (Rasmussen et al.,

2020). Pour utiliser ces modules, il est nécessaire de fixer la teneur en fer de l'inclusion au moment du piégeage (que l'on va appeler  $\text{FeO}_{\text{Init}}$  ci-dessous). Pour corriger la perte en fer, il faut donc avoir à disposition des compositions de référence qui permettent de déterminer la valeur de  $\text{FeO}_{\text{Init}}$ . C'est le cas par exemple si les roches totales permettent de définir une série de différenciation avec une relation bien marquée entre  $\text{FeO}_T$  et  $\text{SiO}_2$  (ou un autre indice de différenciation) : on peut alors utiliser cette relation pour fixer  $\text{FeO}_{\text{Init}}$  connaissant la valeur de  $\text{SiO}_2$  dans les inclusions. Cependant, il est fréquemment impossible d'accéder à  $\text{FeO}_{\text{Init}}$  : c'est notamment le cas dans le Bas-Vivarais à cause de l'absence de série de différenciation et de la forte contamination crustale et mantellique de l'ensemble des roches totales. Par conséquent, nos compositions d'inclusions n'ont pas pu être corrigées d'une éventuelle perte en fer.

L'ensemble des modèles corrigeant l'effet de la perte en Fe simulent des échanges Fe-Mg intervenant au cours de la PEC jusqu'à atteindre la valeur  $\text{FeO}_{\text{Init}}$ . Dans l'application, MIMiC (Rasmussen et al., 2020) diffère de Petrolog3 (Danyushevsky et Plechov, 2011). En effet, au contraire de Petrolog3, MIMiC recalcule le  $K_D$  après chaque ajout d'olivine ou échange Fe-Mg et incorpore l'effet de la pression.

### 2.4.3 Le contenu de la bulle

La bulle peut contenir une grande quantité du  $\text{CO}_2$  total de l'inclusion magmatique (Figure 2.7 ; e.g. Hartley et al., 2014 ; Moore et al., 2015 ; Wallace et al., 2015 ; Aster et al., 2016 ; Esposito et al., 2016 ; Tucker et al., 2019 ; Rasmussen et al., 2020 ; Wieser et al., 2021). Elle peut également contenir d'autres éléments volatils, tels que du soufre ou de l'eau (Esposito et al., 2016 ; Robidoux et al., 2018 ; Venugopal et al., 2020). Ainsi, il est important de prendre en compte le contenu de la bulle afin de ne pas sous-estimer les teneurs totales en éléments volatils de l'inclusion magmatique.

Plusieurs techniques ont été développées afin d'estimer ou de quantifier les teneurs totales en éléments volatils : l'homogénéisation (sous pression ou à pression ambiante), la reconstruction par le calcul ou la reconstruction par analyse au spectromètre Raman.

La technique d'homogénéisation implique le chauffage d'une inclusion magmatique dans le but de faire disparaître les minéraux fils et la bulle. Les expériences d'homogénéisation sont souvent réalisées à pression ambiante (i.e. 1

atm) à l'aide d'un four (e.g. Rowe et al., 2006 ; Tuohy et al., 2016) ou d'une platine d'homogénéisation (e.g. Sobolev et Danyushevsky, 1994 ; Massare et al., 2002 ; Wallace et al., 2015 ; Cannatelli et al., 2016 ; Schiavi et al., 2016 ; Hanyu et al., 2020). Cependant, dans certains cas, l'utilisation d'une technique à plus haute pression est nécessaire afin de faire disparaître totalement la bulle des inclusions magmatiques. Les différents outils utilisés sont : l'autoclave (i.e « *gas pressure vessels* » ; *IHPV*) à chauffage externe (Student et Bodnar, 2004 ; Thomas et al., 2006) ou interne (Skirius et al., 1990 ; Anderson et al., 2000 ; Mironov et al., 2015 ; Barth, 2019 ; Portnyagin et al., 2019) ; le piston-cylindre (Sparks et Mavrogenes, 2005 ; Bartoli et al., 2013, 2016 ; Cesare et al., 2015 ; Hudgins et al., 2015 ; Ferrero et al., 2019 ; Rasmussen et al., 2020 ; Lewis et al., 2021) et la cellule à enclumes de diamant (Li et Li, 2014 ; Li et al., 2022). L'objectif est de soumettre les cristaux contenant des inclusions magmatiques à une pression de confinement à l'aide d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide afin d'atteindre la pression de solubilité des éléments volatils et faire disparaître la bulle.

Une approche couramment utilisée pour estimer les teneurs en CO<sub>2</sub> initiales des inclusions magmatiques repose sur le calcul de la masse de CO<sub>2</sub> contenue dans la bulle. La masse de CO<sub>2</sub> dans la bulle de vapeur est calculée en utilisant une équation d'état (EOS) et en ajoutant ce CO<sub>2</sub> à la phase vitreuse de l'inclusion par bilan de masse (e.g. Riker, 2005 ; Shaw et al., 2010 ; Steele-MacInnis et al., 2011 ; Aster et al., 2016 ; Rasmussen et al., 2020). Cette méthode nécessite de connaître différents paramètres de l'inclusion tels que la pression, la température et le volume de la bulle. Afin de déterminer ces paramètres, deux approches peuvent être utilisées : la première est basée sur une mesure de volume de bulle (e.g. Shaw et al., 2010 ; Hartley et al., 2014 ; Wanless et al., 2014 ; Tucker et al., 2019) et la seconde sur un calcul de volume de bulle (e.g. Anderson et Brown, 1993 ; Riker, 2005 ; Steele-MacInnis et al., 2011 ; Aster et al., 2016 ; MacLennan, 2017 ; Rasmussen et al., 2020). Dans les deux cas, la pression utilisée est déterminée avec les modèles de saturation en éléments volatils sur la base des teneurs en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> du verre de l'inclusion (e.g. Newman et Lowenstern, 2002).

Plus récemment, les quantités d'éléments volatils (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, S) piégées dans les bulles des inclusions magmatiques ont été estimées en utilisant la spectroscopie Raman (Esposito et al., 2011 ; Hartley et al., 2014 ; Moore et al., 2015 ; Wallace et al., 2015 ; Aster et al., 2016 ; Guzmics et al., 2019 ; Hanyu et al., 2020 ; Schiavi et al.,

2020 ; Venugopal et al., 2020 ; Liptai et al., 2021 ; Wieser et al., 2021 ; Feignon et al., 2022). Les masses d'éléments volatils contenu dans la phase gazeuse et sous la forme de microcristaux sont ajoutées à celle dissoute dans le verre par bilan de masse afin d'obtenir la masse d'éléments volatils total de l'inclusion.

### 2.5 Revue des teneurs en CO<sub>2</sub> des inclusions à l'échelle globale

Les inclusions magmatiques apportent des informations importantes sur les teneurs en CO<sub>2</sub> des magmas et du manteau source (Saal et al., 2002 ; Taracsák et al., 2019 ; Miller et al., 2019). Comme le CO<sub>2</sub> est au centre de ce sujet de thèse, on propose ici une revue des teneurs en CO<sub>2</sub> mesurées dans les inclusions magmatiques à l'échelle du globe. Il faut noter que cette revue inclut à la fois des mesures limitées au CO<sub>2</sub> dissout dans la phase vitreuse des inclusions et des reconstructions incluant également le carbone contenu dans les bulles (CO<sub>2</sub> liquide ou gazeux, microcristaux de carbonates).

La plupart des inclusions magmatiques piégées dans des olivines ont des teneurs en CO<sub>2</sub> de l'ordre de quelques centaines à quelques milliers de ppm en poids (Figure 2.10). Les inclusions provenant des basaltes de rides océaniques sont particulièrement pauvres en CO<sub>2</sub>. Par exemple, la moyenne pour la ride des Galápagos est de 458 ppm (Colman et al., 2015) ; 287 ppm pour East Pacific Rise (Saal et al., 2002 ; Wanless et al., 2012) ; 632 ppm pour Juan de Fuca (Wanless et al., 2012) ; 627 ppm pour Lucky Strike (Wanless et al., 2015) ; 776 ppm pour la dorsale de Gakkel (Wanless et al., 2014) et 407 ppm pour la partie équatoriale de la ride médio-Atlantique (Le Voyer et al., 2017).

Les basaltes d'îles océaniques (i.e. OIB pour « *ocean island basalts* ») présentent des teneurs en CO<sub>2</sub> variables selon les édifices. Par exemple, la moyenne pour le Piton de la Fournaise (île de la Réunion) est de 98 ppm (Di Muro et al., 2014) ; 210 ppm pour le Kīlauea Iki (archipel d'Hawaï ; Anderson et Brown, 1993 ; Sides et al., 2014 ; Moore et al., 2015 ; Wallace et al., 2015) ; 584 ppm pour l'archipel des Galápagos (Koleszar et al., 2009) ; 682 ppm pour le Laki (Islande ; Hartley et al., 2014) ; 1250 ppm pour l'archipel des îles Cook (Cabral et al., 2014) ; 1854 ppm pour l'archipel des Azores (Métrich et al., 2014) ; 5513 ppm pour el Hierro (archipel des Canaries ; Taracsák et al., 2019). Cette variabilité des teneurs en CO<sub>2</sub> des inclusions

magmatiques se retrouve également en contexte de volcanisme intraplaque continental. Par exemple, la teneur moyenne en CO<sub>2</sub> pour la Terre Victoria (Antarctique) est de 655 ppm (Giacomoni et al., 2020) ; 8700 ppm pour l'île de Ross (Antarctique ; Rasmussen et al., 2017) ; 971 ppm pour le Volcan Nyamuragira (République Démocratique du Congo ; Head et al., 2011) ; 1090 ppm pour le rift est-africain (Hudgins et al., 2015).

Les inclusions magmatiques des laves en contexte d'arc présentent généralement des teneurs en CO<sub>2</sub> proches du millier de ppm ou supérieures. Par exemple, on a en moyenne 526 ppm pour El Jorullo (Mexique ; Johnson et al., 2008) ; 699 ppm pour le volcan Seguam (Alaska ; Moore et al., 2015 ; Rasmussen et al., 2020) ; 706 ppm pour l'arc volcanique des Cascades (Ruscitto et al. 2010) ; 1288 ppm pour le volcan Fuego (Guatemala ; Moore et al., 2015 ; Rasmussen et al., 2020) ; 3800 ppm pour le volcan Klioutchevskoï (Kamtchatka ; Mironov et al., 2015) ; 4559 ppm pour la ceinture volcanique de Garibaldi (Canada ; Venugopal et al., 2020).

En parallèle de ces inclusions magmatiques aux teneurs en CO<sub>2</sub> de quelques centaines à quelques milliers de ppm, il y a de plus en plus d'exemples d'inclusions riches en éléments volatils et dont les teneurs en CO<sub>2</sub> atteignent un à plusieurs pourcents poids. C'est notamment la prise en compte du CO<sub>2</sub> contenu dans la bulle qui permet la mise en évidence des concentrations en CO<sub>2</sub> les plus extrêmes. Cette richesse en CO<sub>2</sub> peut se retrouver dans tous les types de contexte tectonique (Figure 2.11). Cependant, elle est particulièrement bien marquée pour les basaltes d'îles océaniques et les basaltes intraplaques continentaux, c'est-à-dire en contexte intraplaque. Pour les inclusions magmatiques de basaltes intraplaques continentaux, les teneurs en CO<sub>2</sub> les plus élevées sont de : 1,0 wt% pour le Rift est-africain (Hudgins et al., 2015) ; 1,1 wt% pour le système de rift de Baikal (Sibérie ; Naumov et al., 2003) ; 1,8 wt% pour l'île de Ross (Antarctique ; Rasmussen et al., 2017) ; 2,5 wt% pour le champ volcanique de Kapan (Arménie ; Nikogosian et al., 1997) ; et 3,2-4,3 wt% pour la province volcanique du Bas-Vivarais (Buso et al., 2022). Concernant les OIB, on retrouve des inclusions magmatiques avec 0,9 wt% CO<sub>2</sub> sur le volcan Kama'ehuakanaloa, anciennement Lō'ihi (archipel d'Hawaï ; Tucker et al., 2019) ; 1,1 wt% CO<sub>2</sub> à Tenerife (archipel des Canaries ; Allison et al., 2019) ; 1,5 wt% CO<sub>2</sub> dans les îles Australes (Polynésie française ; Hanyu et al., 2020) ; 1,9 wt% CO<sub>2</sub> sur le volcan Pico do Fogo (archipel du Cap-Vert ; DeVitre et al., 2023) ; 2,5 wt% CO<sub>2</sub> sur l'île de

Lanzarote (archipel des Canaries ; Gómez-Ulla, 2018 ; Schiavi et al., 2020). Ces fortes teneurs en CO<sub>2</sub> pour les îles océaniques sont en accord avec les études géochimiques qui suggèrent jusqu'à plusieurs wt% de CO<sub>2</sub> dans les magmas parents sur la base des rapports entre le CO<sub>2</sub> et les éléments traces incompatibles (e.g. Nb, Ba, Rb ; Rosenthal et al., 2015 ; Miller et al., 2019 ; Taracsák et al. 2019).

Une teneur maximale en CO<sub>2</sub> de 0,9 wt% (Barth, 2021) a été mesurée dans les inclusions magmatiques de l'Etna, dont les magmas présentent des caractéristiques (signature géochimique et isotopique) intermédiaires entre celles des magmas d'OIB et d'arc. Ces signatures chimiques particulières sont liées au contexte géodynamique complexe dans lequel l'Etna se situe (Schiano et al., 2001 ; Peccerillo et Frezzotti, 2015).

A la différence des inclusions magmatiques en contexte intraplaque, les teneurs en CO<sub>2</sub> les plus élevées pour les contextes d'arc et de ride océanique sont inférieures à 1 wt%. Ainsi, la teneur maximale en CO<sub>2</sub> pour le contexte d'arc est de 0,8 wt% pour le Mont Meager (Canada ; Venugopal et al., 2020), tandis que pour les rides océaniques, il est de 0,9 wt% pour la ride de Juan de Fuca (Helo et al., 2011). Considérant qu'une partie des inclusions magmatiques sont piégées à des pressions crustales dans un liquide déjà partiellement dégazé, Wallace (2005) estime que les magmas basaltiques subalcalins en contexte d'arc contiennent au départ jusqu'à ~1 wt% de CO<sub>2</sub>.

Ces teneurs élevées en CO<sub>2</sub> dans des inclusions magmatiques peu différenciées suggèrent une grande richesse en carbone du manteau source, et ce dans la plupart des contextes tectoniques.

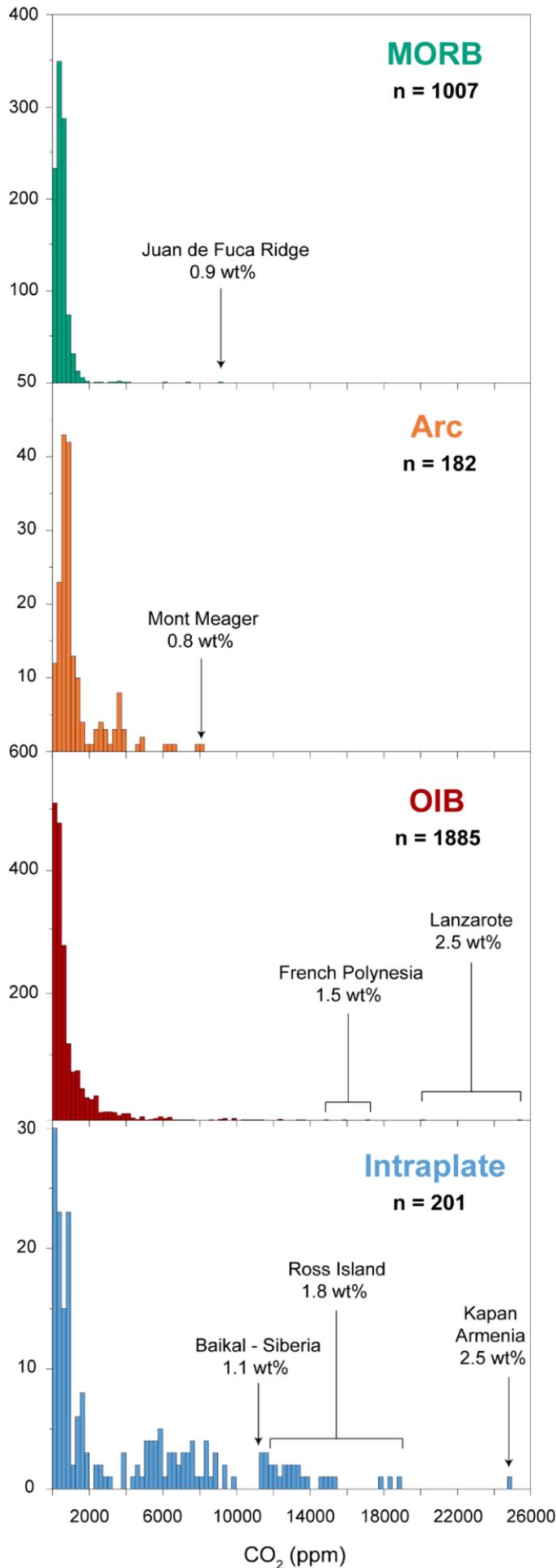


Figure 2.10 : Teneurs en CO<sub>2</sub> des inclusions magmatiques selon le contexte géodynamique. Pour chaque histogramme, on donne le nombre de mesures (n) et la teneur maximale en CO<sub>2</sub>. Sources : Anderson et Brown (1993) ; Nikogosian et al. (1997) ; Saal et al. (2002) ; Naumov et al. (2003) ; Kamenetsky et al. (2007) ; Johnson et al. (2008) ; Koleszar et al. (2009) ; Ruscitto et al. (2010) ; Head et al. (2011) ; Helo et al. (2011) ; Oppenheimer et al. (2011) ; Wanless et al. (2012, 2015) ; Cabral et al. (2014) ; Di Muro et al. (2014) ; Hartley et al. (2014) ; Métrich et al. (2014) ; Neave et al. (2014, 2015) ; Sides et al. (2014) ; Colman et al. (2015) ; Hudgins et al. (2015) ; Mironov et al. (2015) ; Moore et al. (2015) ; Wallace et al. (2015) ; Tuohy et al. (2016) ; Le Voyer et al (2017) ; Rasmussen et al. (2017, 2020) ; Gómez-Ulla (2018) ; Allison et al. (2019) ; Portnyagin et al. (2019) ; Taracsák et al. (2019) ; Tucker et al. (2019) ; Walowsky et al. (2019) ; Giacomoni et al. (2020) ; Hanyu et al. (2020) ; Schiavi et al. (2020) ; Venugopal et al. (2020) ; Wieser et al. (2021).

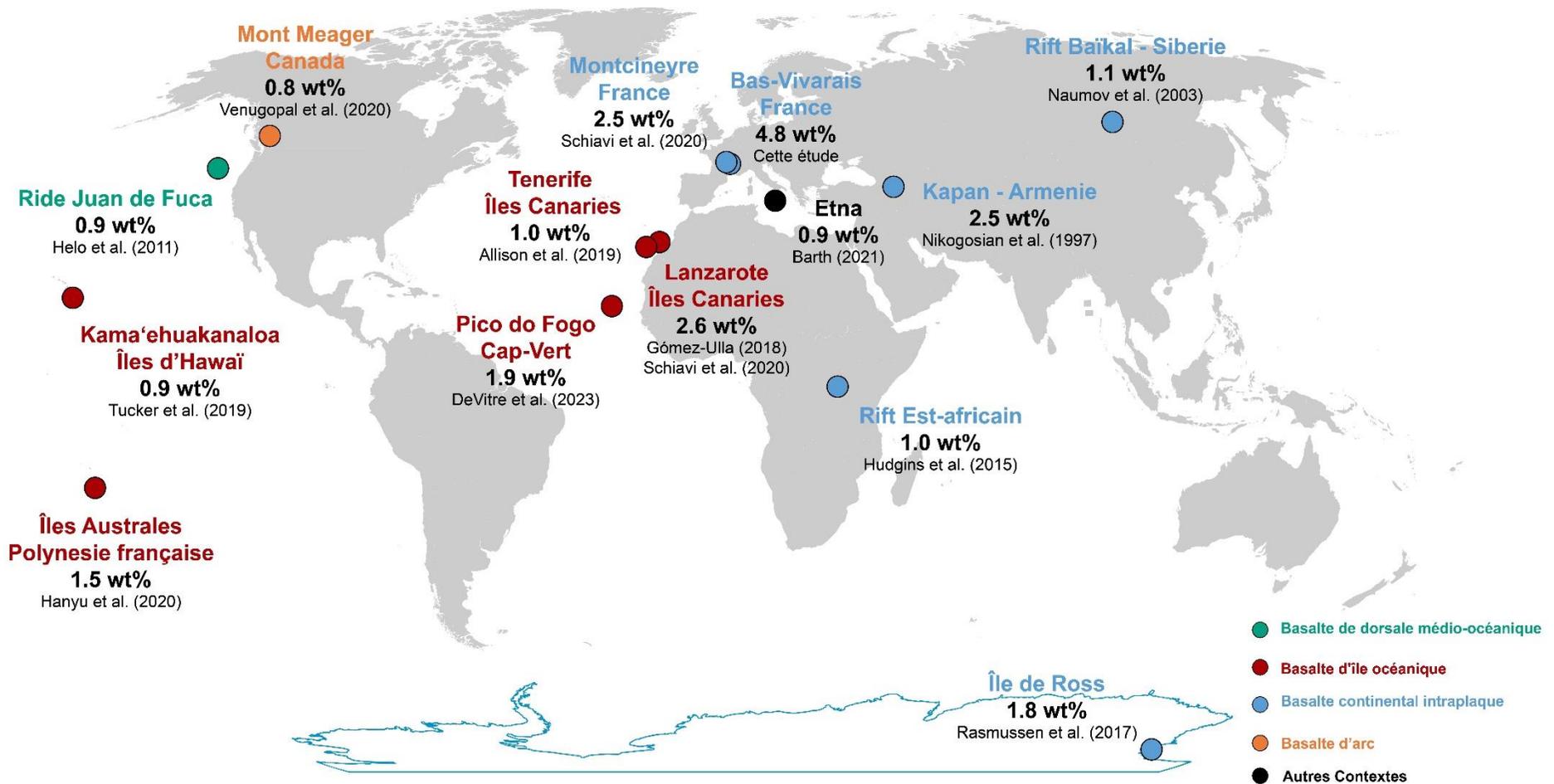


Figure 2.11 : Carte des zones volcaniques possédant les inclusions magmatiques basiques les plus riches en CO<sub>2</sub>. Les îles océaniques (rouge) et le volcanisme intraplaque continental (bleu) sont les contextes où l'on retrouve les inclusions magmatiques avec les teneurs en CO<sub>2</sub> les plus élevées (> 2 wt%). En contexte d'arc (orange) ou de ride océanique (vert), les teneurs maximales en CO<sub>2</sub> sont inférieures à 1 wt%. L'Etna a été catégorisé comme OIB afin de faciliter la présentation des observations (voir texte). Source : Nikogosian et al. (1997) ; Naumov et al. (2003) ; Helo et al. (2011) ; Hudgins et al. (2015) ; Rasmussen et al. (2017) ; Gómez-Ulla (2018) ; Allison et al. (2019) ; Tucker et al. (2019) ; Hanyu et al. (2020) ; Schiavi et al. (2020) ; Venugopal et al. (2020) ; Barth (2021) ; DeVitre et al. (2023).





## **Chapitre 3 :**

# **Les techniques analytiques et expérimentales**

Ce chapitre est consacré à la description des techniques de préparation des échantillons et à la présentation des instruments utilisés au cours de cette thèse. Les inclusions magmatiques constituent les principaux échantillons étudiés. Après leur préparation, les inclusions magmatiques ont été réparties en trois groupes : (1) une partie des inclusions a directement été analysée afin de servir à la caractérisation des magmas piégés ; (2) une seconde partie a été réservée à l'homogénéisation sous pression ; (3) une dernière partie des inclusions a été utilisée pour l'étude des bulles par microscopie électronique à balayage, spectrométrie Raman ou faisceau synchrotron. Ce chapitre traite en premier la sélection et la préparation des échantillons étudiés, puis les techniques analytiques utilisées et les techniques expérimentales développées.

### **3.1 Sélection et préparation des échantillons**

Les échantillons étudiés au cours de cette thèse sont des inclusions magmatiques piégées dans des cristaux d'olivine issus des tephres provenant de divers volcans du Bas-Vivarais, des bombes volcaniques et des nodules de périclase.

#### **3.1.1 Lieux d'échantillonnage**

Afin de caractériser les magmas parents à l'origine du volcanisme du Bas-Vivarais, nous avons choisi d'étudier les inclusions magmatiques primaires piégées dans des olivines magmatiques magnésiennes ( $Fo > 80\%$ ) provenant des tephres de divers volcans quaternaires du Bas-Vivarais : Coupe de Jaujac (Ja), volcan du Souilhol (So), Gravenne de Thueyts (Thu), Gravenne de Montpezat (Mpt), complexe Pic de l'Etoile-Grange Neuve (GN), maar de la Vestide du Pal (VdP), maar du Ray-Pic (RP), maar du lac d'Issarlès (Iss) et Suc de Cherchemuse (CM) (Figure 3.1). Les inclusions magmatiques de la Vestide du Pal et du maar du Ray-Pic ont été étudiées au cours du stage de L3 de Julia Dewalle (2022). Les tephres sélectionnés proviennent exclusivement de dépôts stromboliens de faciès gris à noir (dépôts peu ou pas oxydés de « bas de cône »). Ces tephres ont été choisis pour plusieurs raisons : (1) ils ont refroidi rapidement, limitant ainsi les processus post-piégeage intervenant dans les inclusions ; (2) les dépôts sont frais et ne semblent pas avoir subi d'altération ; (3) ils ont été préservés des conditions oxydantes à haute température qui caractérisent les

faciès « cœur de cône » ; (4) comme ils sont chimiquement très peu évolués, les olivines sont les plus primitives possible ; (5) ils sont relativement riches en cristaux d'olivine présentant des inclusions magmatiques.

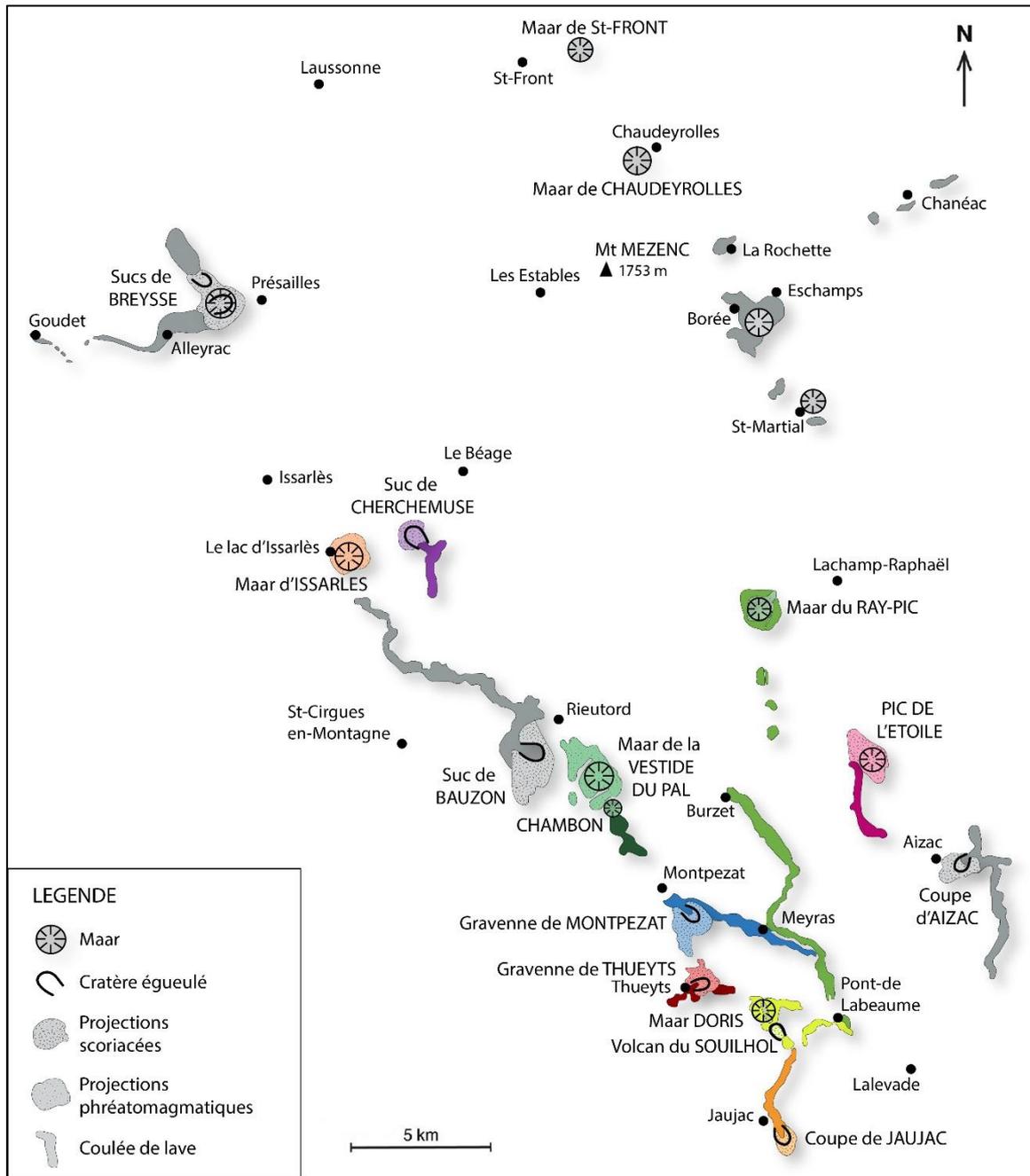


Figure 3.1 : Carte des édifices échantillonnés au cours de la thèse. Les édifices en couleur sont les édifices qui ont été échantillonnés pour l'étude des inclusions. D'après Raynal et Defive (2019).

### 3.1.2 Préparation des inclusions magmatiques

La préparation des échantillons utilisés pour l'étude des inclusions magmatiques commence par le concassage des tephres au broyeur à mâchoires et

par le tamisage. Deux fractions (F) sont récupérées :  $630 \mu\text{m} < F < 1 \text{ mm}$  et  $300 \mu\text{m} < F < 630 \mu\text{m}$ . Les grains d'olivine de chaque fraction sont ensuite séparés magnétiquement, puis manuellement sous la loupe binoculaire. Par la suite, les cristaux sélectionnés sont collés sur des lames de verre à l'aide d'une résine thermofixante (« *Crystalbond*® » *Crystalbond* 509 adhésive, fondant vers  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et polis à l'aide de tapis de carbure de silicium et de solution diamantée. Le but est d'obtenir une surface plane et d'éliminer la couche de verre matriciel entourant les cristaux et gênant la recherche d'inclusions. La recherche des inclusions magmatiques se réalise à l'aide d'un microscope optique. Les olivines sélectionnées sont celles ayant des inclusions vitreuses, sans connexion avec l'environnement extérieur ou avec un plan de fracture et non alignées selon un plan. Ces cristaux ont ensuite été séparés en plusieurs fractions. Chacune de ces fractions a subi une préparation différente en fonction de l'application visée (Figure 3.2).

*Caractérisation de la composition des inclusions magmatiques à la microsonde électronique, au spectromètre Raman et au LA-ICP-MS.* Les olivines de la première fraction ont été individuellement incluses dans la résine époxy et polies à l'aide de tapis à base de carbure de silicium ou de suspension diamantée ( $6 \mu\text{m}$ ,  $3 \mu\text{m}$  et  $1/4 \mu\text{m}$ ). Le but était d'amener le verre des inclusions magmatiques à l'affleurement. Ces inclusions étaient destinées à la caractérisation des liquides piégés via l'analyse des éléments majeurs, volatils et traces par microsonde électronique, spectroscopie Raman et ICP-MS couplé à l'ablation laser (LA-ICP-MS). Si la bulle de ces inclusions n'avait pas été exposée et détruite au cours du polissage, elle était également analysée au spectromètre Raman.

*Caractérisation des bulles des inclusions magmatiques par spectrométrie Raman ou microscopie électronique à balayage à faisceau d'ions focalisé.* Les inclusions de la seconde fraction ont été individuellement polies afin d'amener la bulle au plus proche de la surface, sans jamais la percer. Le but était de diminuer au maximum l'épaisseur entre la surface du grain et le sommet de la bulle ( $< 4 \mu\text{m}$ ). Les bulles de ces inclusions magmatiques ont ensuite été analysées au spectromètre Raman (caractérisation du contenu de la bulle, de sa structure interne, cartographie de la bulle) ou au microscope à balayage à faisceau d'ions focalisé (caractérisation des phases solides présentes dans la bulle). Les olivines passées au spectromètre Raman pouvaient être incluses

dans la résine epoxy. Au contraire, celles destinées au microscope électronique à balayage et à faisceau d'ions focalisé n'étaient pas incluses.

*Caractérisation des bulles des inclusions magmatiques par spectrométrie de fluorescence X au Synchrotron.* Les cristaux d'olivine de la troisième fraction ont été polis sur six faces afin de réduire au maximum la taille des cristaux (< 400  $\mu\text{m}$  de long et < 250  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) pour être amenés au Synchrotron. Les olivines choisies étaient particulièrement riches en inclusions magmatiques et chaque face du grain devait présenter au moins une inclusion magmatique après le polissage. Les bulles de ces inclusions devaient être amenées au plus proche de la surface (< 2  $\mu\text{m}$ ) sans jamais être percées. Ces olivines n'ont jamais été incluses dans la résine époxy : pour faciliter le polissage, on a utilisé la résine thermofixante.

*Homogénéisation des inclusions.* Les olivines de la quatrième fraction étaient destinées à l'homogénéisation (sous pression ou à pression ambiante en platine chauffante). Pour cette fraction, on a sélectionné des olivines dont les inclusions étaient éloignées de la bordure des cristaux et également éloignées de fractures. Ces olivines ont été double polies à l'aide de la résine thermofixante et n'ont jamais été incluses dans la résine époxy. Le but était d'éliminer le verre matriciel enrobant les cristaux d'olivine pour permettre l'observation des inclusions magmatiques piégées. Les inclusions magmatiques de cette fraction ne devaient jamais être amenées à l'affleurement ou trop proche de la surface. Après l'homogénéisation sous pression, les grains d'olivine ont été à nouveau double polis pour éliminer la couche de cristaux enrobant les olivines formée pendant l'expérience et permettre l'observation des inclusions magmatiques homogénéisées. Finalement, les olivines chauffées (sous pression ou à pression ambiante) ont été individuellement incluses dans la résine époxy et polies dans le but de mettre les inclusions à l'affleurement. Les inclusions homogénéisées ont été analysées par microsonde électronique et spectrométrie Raman, et celles de grande taille également par ICP-MS couplé à l'ablation laser.

*Tomographie des inclusions.* Un certain nombre d'olivines contenant de nombreuses inclusions ont été analysées au tomographe à rayons X. Pour cette étape, le cristal ne doit pas être inclus dans la résine époxy et il est préférable qu'il ne soit pas poli pour maintenir les bords le plus possible arrondis.

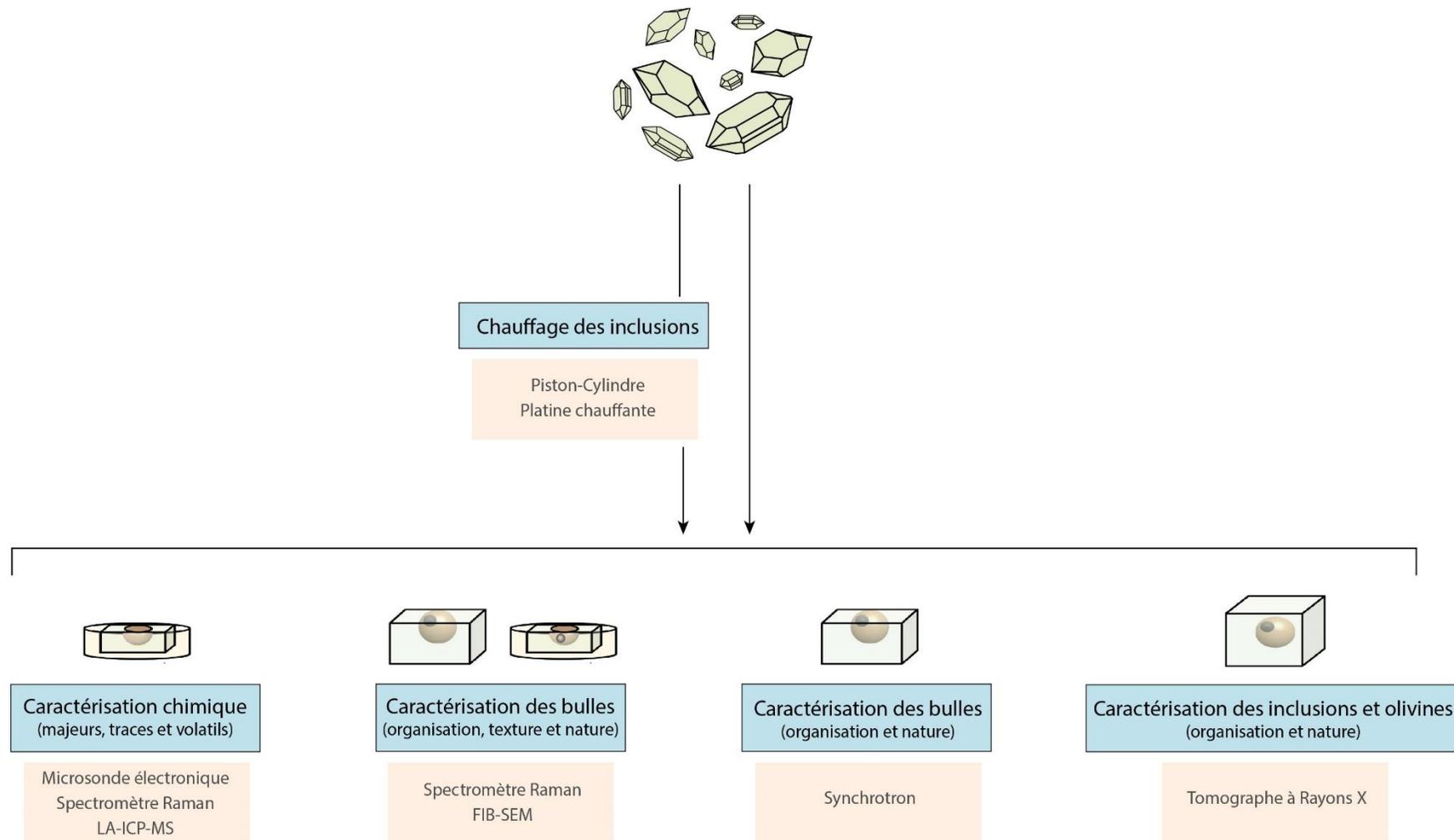


Figure 3.2 : Préparation appliquée à chaque fraction d'olivines issues des tephres du Bas-Vivarais. Une fois les grains d'olivine polis et les inclusions magmatiques repérées, les cristaux ont été séparés en plusieurs fractions afin d'être préparés pour les différents types d'analyse. Une partie des cristaux d'olivine a subi un chauffage en piston-cylindre (haute pression) ou en platine chauffante avant analyse. Voir le texte pour plus de détails sur la préparation de chaque fraction.

## 3.2 Les techniques expérimentales

Une partie des cristaux d'olivine issus des tephres volcaniques quaternaires du Bas-Vivarais a été utilisée pour l'homogénéisation des inclusions magmatiques. Dans le cas des inclusions du Bas-Vivarais, l'homogénéisation était primordiale afin de retrouver les teneurs initiales en éléments volatils, et en particulier en CO<sub>2</sub>, des liquides initialement piégés. En effet, toutes les inclusions magmatiques de cette province possèdent des bulles contenant une grande partie du CO<sub>2</sub> total de l'inclusion (voir sections 2.3.6 et 2.4.3). Des homogénéisations en platine chauffante à pression atmosphérique ( $P_{\text{atm}} = 0,1 \text{ MPa}$ ) ont été réalisées, mais n'ont pas permis de faire disparaître la bulle des inclusions magmatiques. Afin d'homogénéiser les inclusions magmatiques riches en CO<sub>2</sub> du Bas-Vivarais, nous avons développé une technique d'homogénéisation sous pression en piston-cylindre.

Le piston-cylindre a également été utilisé pour la synthèse de deux verres basanitiques riches en CO<sub>2</sub>. Ces verres ont été utilisés comme verres de référence lors des analyses au spectromètre Raman.

### 3.2.1 Homogénéisation en platine microthermométrie

Le but de l'homogénéisation en platine microthermométrie à  $P_{\text{atm}}$  est de chauffer les inclusions magmatiques jusqu'à la température de piégeage de l'inclusion afin d'inverser les processus post-piégeage (i.e. cristallisation de minéraux fils, dévitrification, formation d'une bulle). On peut ainsi avoir accès aux températures de piégeage et aux compositions initiales des inclusions magmatiques. L'utilisation de la platine chauffante permet l'observation directe du déroulement de l'expérience à l'aide d'un microscope optique et d'une caméra CCD. Lors de ces expériences, les inclusions doivent être maintenues à haute température pendant un temps limité, afin de limiter les échanges chimiques avec le cristal hôte et de réduire la perte en eau. Les détails techniques de la platine utilisée lors de cette thèse sont décrits par Laubier (2006) et Le Voyer (2009).

Le chauffage de cinq grains d'olivine provenant des tephres de Thueyts a été mené à l'aide d'une platine chauffante de type Vernadsky équipée d'un four étanche, à atmosphère contrôlée, à pression atmosphérique et refroidi à l'eau (Figure 3.3 ;

Sobolev et al., 1980 ; Schiano, 2003). Les grains, doublement polis, ont été placés sur une rondelle de saphir (~ 2 mm de diamètre), elle-même disposée sur un porte-échantillon. La température a été calibrée à l'aide d'un point d'or (température de fusion à 1064 °C).

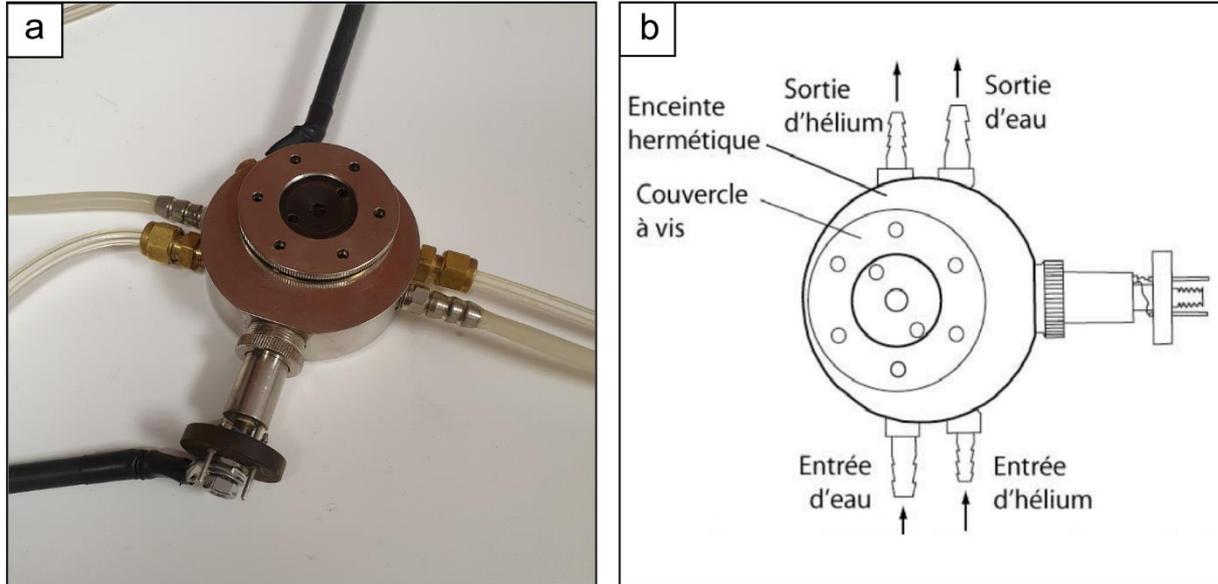


Figure 3.3 : La platine chauffante de type Vernadsky. (a) Photographie de la platine utilisée lors des expériences d'homogénéisation. (b) Schéma légendé de la platine Vernadsky. D'après Le Voyer (2009), modifié de Sobolev et al. (1980).

Les inclusions magmatiques et les bulles ont été observées en continu lors des expériences par microscopie optique. Pour éviter l'oxydation de l'olivine, des conditions réductrices ( $fO_2 < 10^{-10}$  atm) sont imposées pendant l'expérience grâce à un flux d'hélium, purifié au préalable au contact de zirconium chauffé à 700 °C. Les cristaux d'olivine ont été progressivement chauffés jusqu'à une température comprise entre 1218 et 1230 °C (1305 °C dans un cas), puis maintenus 10 min à cette température avant la trempe. L'évolution de la température a été enregistrée par un thermocouple de type S (Pt–Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub>) soudé au porte-échantillon. Les expériences d'homogénéisation ont été menées avec une vitesse de chauffe de 50 °C/min jusqu'à ~ 950 °C, puis de 10 °C/min jusqu'à la température maximale. La durée totale des expériences est comprise entre 35 et 60 minutes, avec un temps de trempe effectif de 2 s. Les bulles de toutes les inclusions ont persisté pendant l'expérience, démontrant que les inclusions magmatiques de Thueyts ne peuvent pas être complètement homogénéisées à 0,1 MPa. Dans une expérience (HOP-Thu3-6), les inclusions magmatiques ont décrépit à ~1140 °C, avant que la température finale ne soit atteinte.

### 3.2.2 Le piston-cylindre

Les expériences d'homogénéisation sous pression et de synthèse des verres basanitiques riches en CO<sub>2</sub> ont été réalisées dans une presse de type piston-cylindre 1/2" (i.e. le diamètre interne de l'enceinte est de ½ pouce, soit 12,7 mm) avec contre-pression (Boyd et England, 1960). Un piston-cylindre est un appareil à pression solide. Au contraire des appareils à pression de gaz (p. ex., autoclave), la pression sur la capsule est exercée via un assemblage de pièces solides. L'assemblage contenant l'échantillon est disposé dans une chambre cylindrique en carbure de tungstène (Figure 3.4). L'assemblage est comprimé à l'aide d'un piston, également en carbure de tungstène. L'appareil utilisé est à contre-pression, c'est-à-dire que l'enceinte (i.e. la chambre cylindrique en carbure de tungstène) est également comprimée par un vérin externe, lui permettant ainsi de supporter des pressions internes plus importantes. Les matériaux constituant l'assemblage autour de la capsule ont des comportements ductiles à haute température, permettant ainsi la conversion de la pression anisotrope uniaxiale appliquée par le piston sur l'assemblage en pression isotrope. La pression appliquée à l'échantillon ( $P_{\text{éch}}$ ) est liée à la pression d'huile dans le vérin actionnant le piston ( $P_{\text{huile}}$ ) et au rapport de surfaces entre le vérin ( $S_{\text{vérin}}$ ) et le piston ( $S_{\text{piston}}$ ) **(3.1)** :

$$P_{\text{éch}} = P_{\text{huile}} \times \frac{S_{\text{vérin}}}{S_{\text{piston}}} \quad \text{(3.1)}$$

La pression est mesurée à l'aide d'un capteur de pression à jauges au niveau du circuit d'huile. Les frictions entre les différents composants de l'assemblage et les parois de la chambre cylindrique peuvent être à l'origine d'une perte de pression. Afin de limiter ces frictions et les incertitudes sur la pression, nous avons utilisé des cellules de sel (NaCl) lors des expériences (Boettcher et al., 1981 ; Condamine et al., 2022).

Le passage d'un courant de fort ampérage (300-400 A, 4-5 V) au sein du four en graphite permet, par effet Joule, de chauffer l'assemblage (Figure 3.4). La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un thermocouple en alliage de tungstène-rhénium 5%-26% (W<sub>95</sub>Re<sub>5</sub>-W<sub>74</sub>Re<sub>26</sub>) situé au plus près de la capsule et isolé par une gaine de mullite. L'incertitude sur la mesure de la température est principalement liée à (1) l'écart entre la pointe du thermocouple et l'échantillon et à (2) l'existence de gradients thermiques importants dans l'assemblage. Compte tenu de

ces incertitudes, la précision sur la température des expériences en piston-cylindre 1/2" est estimée à  $\pm 15$  °C (Lambart, 2010 ; Condamine, 2015 ; Haddadi, 2017).

Les capsules utilisées dans les expériences de cette thèse sont en or-palladium  $Au_{80}Pd_{20}$ . Cet alliage permet de limiter la perte en fer du système (par rapport aux capsules en platine) et est adapté pour des températures élevées ( $T > 1200$  °C).

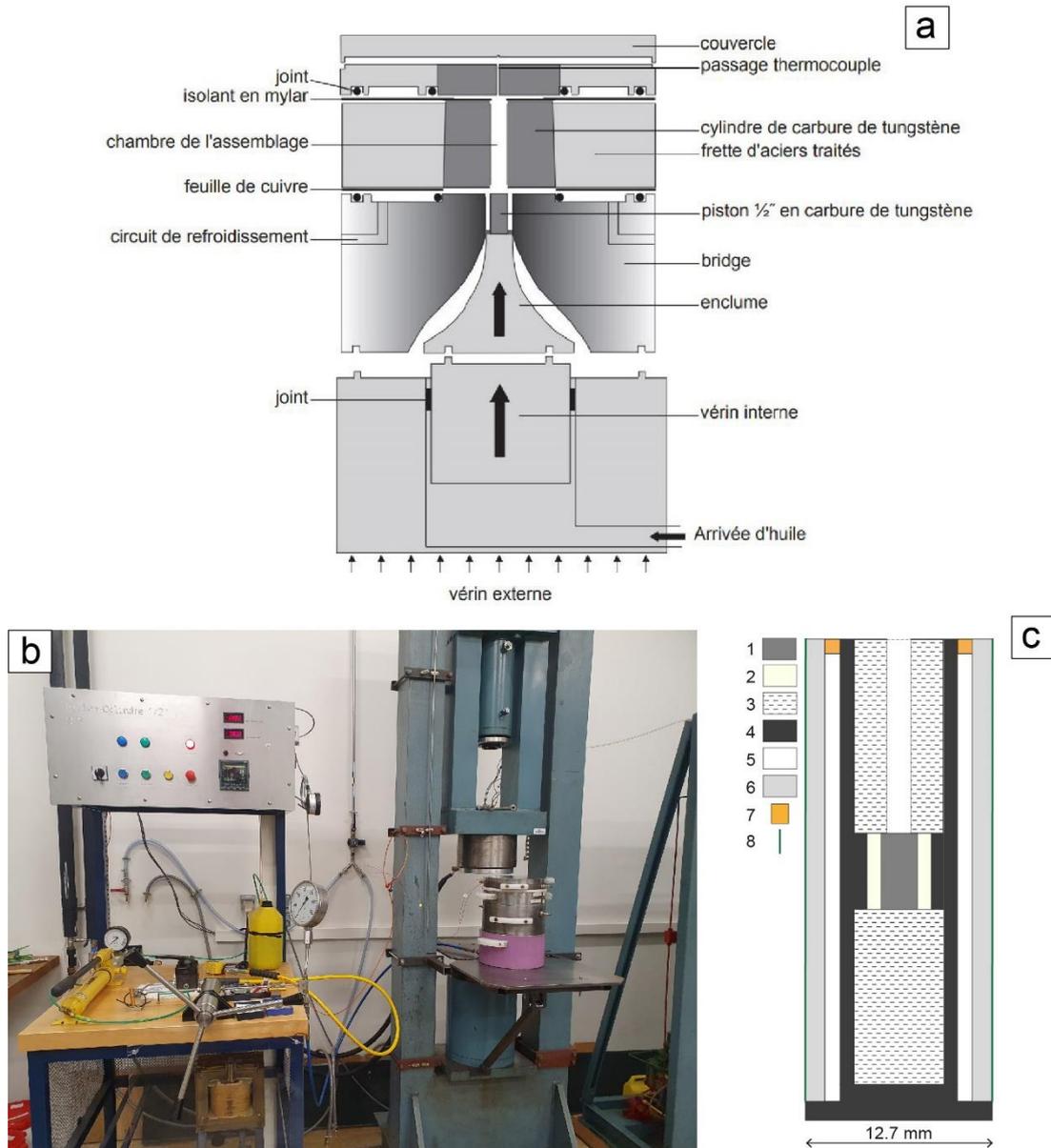


Figure 3.4 : Piston-cylindre 1/2" avec contre-pression. (a) Schéma du piston-cylindre utilisé. Le système comporte deux vérins : un vérin externe (non représenté), situé sous la colonne du piston-cylindre, appliquant la contre-pression, et un vérin interne permettant de pousser le piston dans le cylindre et d'exercer la pression sur l'assemblage. D'après Lambart (2010), modifié de Zamora (2000). (b) Photographie du piston-cylindre n°3 du Laboratoire Magmas et Volcans. (c) Schéma de l'assemblage utilisé pour les synthèses de standards de verre basanitique : 1 – capsule ; 2 – nitrure de bore ; 3 – MgO ; 4 – graphite ; 5 – cylindre en pyrex ; 6 – cellule de sel ; 7 – anneau en laiton ; 8 – feuille de téflon.

### **3.2.3 Développement de la technique d'homogénéisation sous pression**

Les inclusions magmatiques piégées dans les olivines issues des basanites du Bas-Vivarais contiennent toutes une ou plusieurs bulles riches en CO<sub>2</sub>. Aucune des expériences d'homogénéisation en platine microthermométrique n'a abouti à la disparition de ces bulles, démontrant que les inclusions magmatiques de Thueyts ne peuvent pas être complètement homogénéisées à 0,1 MPa. Afin de quantifier le CO<sub>2</sub> total des inclusions magmatiques (i.e., la somme du CO<sub>2</sub> dissous dans la phase vitreuse et du CO<sub>2</sub> contenu dans la bulle), nous avons développé une technique d'homogénéisation permettant de chauffer des inclusions piégées dans des cristaux d'olivine sous des pressions hydrostatiques allant jusqu'à 3-4 GPa dans un piston-cylindre. Ce développement technique a fait l'objet d'une publication qui est reprise ci-dessous. Le Tableau S1 compile l'ensemble des paramètres expérimentaux des homogénéisations à haute pression.

*High-pressure homogenization of olivine-hosted CO<sub>2</sub>-rich melt inclusions in a piston cylinder: insight into the volatile content of primary mantle melts. Buso R., Laporte D., Schiavi F., Cluzel N., Fonquernie C., 2022. European Journal of Mineralogy Special Volume: Experiments and Mineral Physics at mantle depths. Eur. J. Mineral., 34, 325-349. <https://doi.org/10.5194/ejm-34-325-2022>*



## High-pressure homogenization of olivine-hosted CO<sub>2</sub>-rich melt inclusions in a piston cylinder: insight into the volatile content of primary mantle melts

Roxane Buso, Didier Laporte, Federica Schiavi, Nicolas Cluzel, and Claire Fonquernie

Laboratoire Magmas et Volcans, OPGC, Université Clermont-Auvergne, CNRS, IRD,  
 63000 Clermont-Ferrand, France

Correspondence: Roxane Buso (roxane.buso@etu.uca.fr)

Received: 6 November 2021 – Revised: 6 April 2022 – Accepted: 21 April 2022 – Published: 24 May 2022

**Abstract.** Experimental homogenization of olivine-hosted melt inclusions representative of near-primary basic and ultrabasic magmas is a powerful approach to investigate the nature of their source regions and the melting conditions in Earth's mantle. There is growing evidence that the total CO<sub>2</sub> contents of olivine-hosted melt inclusions may reach values of the order of a single to several weight percent, especially in intraplate continental basalts. To be able to homogenize melt inclusions with such high CO<sub>2</sub> contents, we developed a technique allowing for heat treating of the melt inclusions under hydrostatic pressures up to 3–4 GPa in a piston cylinder, using thick-walled Au<sub>80</sub>–Pd<sub>20</sub> containers and molten NaCl as the surrounding medium for the inclusion-bearing olivines. We applied this technique to olivine phenocrysts from Thueyts basanite, Bas-Vivarais volcanic province, French Massif Central. Thueyts melt inclusions were chosen because of their high CO<sub>2</sub> contents, as indicated by up to 1.19 wt % dissolved CO<sub>2</sub> in the glasses and by the presence of shrinkage bubbles containing abundant carbonate microcrystals in addition to a CO<sub>2</sub> fluid phase. The homogenization experiments were conducted at pressures of 1.5 to 2.5 GPa, temperatures of 1275 and 1300 °C, and run durations of 30 min.

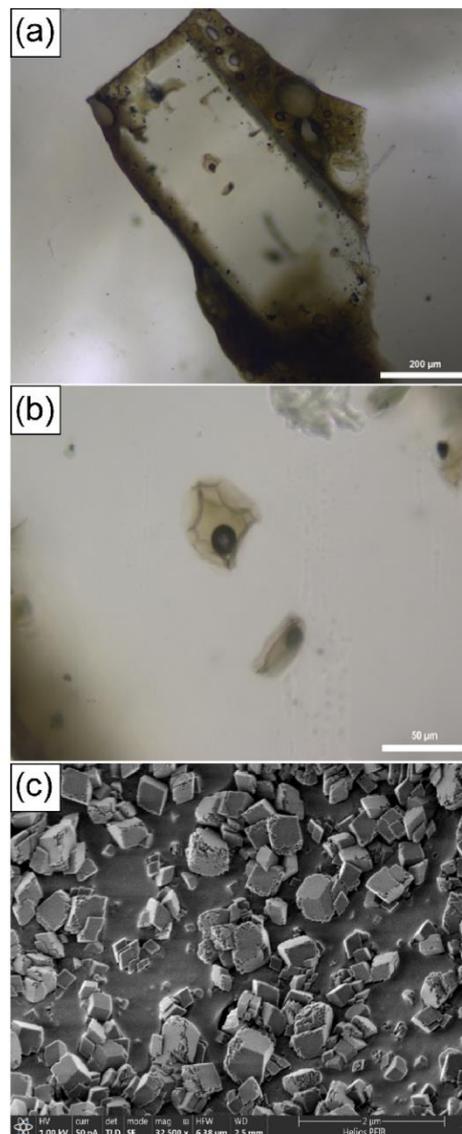
In all the melt inclusions treated at 2.5 GPa–1300 °C and half of those treated at 2 GPa–1300 °C, we were able to completely homogenize the inclusions, as indicated by the disappearance of the starting bubbles, and we obtained total CO<sub>2</sub> contents ranging from 3.2 wt % to 4.3 wt % (3.7 wt % on average). In all the other melt inclusions (equilibrated at 1.5 or 2 GPa and 1300 °C or at 2.5 GPa–1275 °C), we obtained lower and more variable total CO<sub>2</sub> contents (1.4 wt % to 2.9 wt %). In the inclusions with the highest total CO<sub>2</sub> contents, the size of the shrinkage bubble was in most cases small (< 5 vol %) to medium (< 10 vol %): this is a strong argument in favor of an origin of these melt inclusions by homogeneous entrapment of very CO<sub>2</sub>-rich basanitic liquids (~ 4 wt %) at pressures of 2 to 2.5 GPa. The lower total CO<sub>2</sub> contents measured in some inclusions could reflect a natural variability in the initial CO<sub>2</sub> contents, due for instance to melt entrapment at different pressures, or CO<sub>2</sub> loss by decrepitation. An alternative scenario is heterogeneous entrapment of basanitic liquid plus dense CO<sub>2</sub> fluid at lower pressures but still at least on the order of 1 GPa as indicated by dissolved CO<sub>2</sub> contents up to 1.19 wt % in the glasses of unheated melt inclusions. Whatever the scenario, the basanites from the Bas-Vivarais volcanic province were generated in a mantle environment extremely rich in carbon dioxide.

## 1 Introduction

Melt inclusions are tiny volumes of melt ( $\pm$  immiscible fluid) trapped at depth within crystals growing in a magma. Once the inclusion is enclosed in the host crystal, it may be preserved from most of the changes affecting the magma until final cooling (e.g., Frezzotti, 2001). Thus, it provides very valuable information on the composition and physical state of the magma at the time of entrapment (e.g., Roedder, 1979; Frezzotti, 2001; Schiano, 2003; Kent, 2008; Métrich and Wallace, 2008; Audétat and Lowenstern, 2014; Esposito, 2021). In particular, melt inclusions are often the only way to characterize the initial volatile contents of magmas at depth (H<sub>2</sub>O; CO<sub>2</sub>; and S, F, or Cl species) because volcanic products at the surface are almost fully degassed.

Many changes may take place in a melt inclusion after its entrapment. The most common one is the formation of a shrinkage bubble during cooling (Fig. 1a–b), which is due to crystallization of the host mineral from the melt onto the inclusion walls and to the greater thermal contraction of the melt relative to its host mineral, among others. Upon cooling, the internal pressure of the inclusion decreases, so at some point the melt becomes saturated with a volatile phase, and a bubble nucleates (Roedder, 1979; Lowenstern, 1995). The shrinkage bubble can store a significant fraction of the volatiles initially dissolved in the melt; thus it is necessary to measure or calculate this fraction to restore the initial volatile content (e.g., Anderson and Brown, 1993; Hartley et al., 2014; Moore et al., 2015; Maclennan, 2017). Recent studies found that an average of 20% to 90% of the carbon dioxide initially dissolved in olivine-hosted melt inclusions is present as a fluid phase in the shrinkage bubbles (e.g., Hartley et al., 2014; Moore et al., 2015; Wallace et al., 2015; Tucker et al., 2019). In addition to the volatile species present in the fluid phase filling the shrinkage bubble, a significant amount of carbon and sulfur may also be stored in micro- or nanocrystals on the bubble walls, mainly carbonates, sulfides, and sulfates (Fig. 1c; Kamenetsky et al., 2002; Kamenetsky and Kamenetsky, 2010; Moore et al., 2015; Esposito et al., 2016; Robidoux et al., 2018; Venugopal et al., 2020; Schiavi et al., 2020).

The mass of CO<sub>2</sub> contained in the bubble and in the carbonate crystals must be added to the CO<sub>2</sub> dissolved in the glass to reconstruct the bulk CO<sub>2</sub> content in the inclusion at the time of entrapment. In the first studies (e.g., Anderson and Brown, 1993; Shaw et al., 2010; see also Wallace et al., 2015), computational methods were used to calculate the amount of CO<sub>2</sub> in the bubble based on the bubble volume and on the assumption that bubble and melt were at equilibrium at the time of eruption. More recently, the mass of CO<sub>2</sub> in the shrinkage bubble has been inferred from direct measurement of CO<sub>2</sub> density by Raman spectroscopy (e.g., Esposito et al., 2011; Steele-MacInnis et al., 2011; Hartley et al., 2014; Moore et al., 2015; Aster et al., 2016). An alternative approach is to homogenize the olivine-hosted melt inclu-



**Figure 1.** (a) Euhedral olivine phenocryst from Thueyts showing a large melt inclusion and a smaller one in its core and several small melt inclusions and embayments along its rims. (b) Zoom on the large melt inclusion showing the CO<sub>2</sub>-rich bubble and the characteristic shape of the Bas-Vivarais melt inclusions: the melt inclusion is an irregular polyhedron with rounded faces convex towards the interior of the inclusion. (c) Field-emission scanning electron microscope (SEM) microphotograph showing rhombohedral carbonate microcrystals on the bubble wall of a melt inclusion from Lac d'Issarlès, Bas-Vivarais (microphotograph taken by Dr. Letian Li with a Helios G4 PFIB CXe system at the Thermo Fisher Scientific NanoPort in Eindhoven, the Netherlands). Scale bars: 200 μm in (a), 50 μm in (b), and 2 μm in (c).

sion at high temperature and to analyze the CO<sub>2</sub> dissolved in the glass after quenching. This has been done both at room pressure using a high-temperature heating stage (Wallace et al., 2015; Hanyu et al., 2020) and under pressure in an internally heated pressure vessel (300–500 MPa, Mironov et al., 2015) or in a piston cylinder (600 MPa, Hudgins et al., 2015; 500–800 MPa, Rasmussen et al., 2020). Hanyu et al. (2020) combined homogenization in a heating stage, X-ray microtomography to measure precisely the volumes of melt inclusions and bubbles (after heating), and Raman spectroscopy to measure CO<sub>2</sub> density in bubbles. With these, they were able to estimate the total CO<sub>2</sub> content in the inclusions with an error of ~ 10 %. Most of the above studies were primarily concerned with the CO<sub>2</sub> stored as a fluid in the shrinkage bubble. A first attempt to estimate the contribution of carbonate microcrystals to the bulk CO<sub>2</sub> content of the melt inclusion was made by visual inspection of optical photomicrographs to obtain a rough estimate of the volume of carbonates (Moore et al., 2015). Recently, Schiavi et al. (2020) developed a novel application of Raman microtomography allowing for simultaneously identifying the microcrystals on the bubble walls and estimating their volumes along with the bubble volume. They showed that carbonates can occupy up to a third of the bubble cavity.

Although many olivine-hosted melt inclusions have CO<sub>2</sub> contents of a thousand to a few thousand parts per million (e.g., MacLennan, 2017), there is a growing evidence that the total CO<sub>2</sub> contents of melt inclusions may reach much higher values, on the order of a single to several weight percent (Naumov et al., 2003; Helo et al., 2011; Hudgins et al., 2015; Rasmussen et al., 2017; Hanyu et al., 2020; Schiavi et al., 2020), especially in ocean island basalts and to an even greater extent in intraplate continental basalts. These volatile-rich melt inclusions cannot be homogenized at ambient pressure with a heating stage (Schiavi et al., 2016; see also Rasmussen et al., 2020, and references therein). So to be able to homogenize melt inclusions with such high CO<sub>2</sub> contents, we developed a technique allowing for heat treating olivine-hosted melt inclusions under hydrostatic pressures up to 3–4 GPa in a piston cylinder. Below we firstly present the details of the technique and then we show the results of an application to CO<sub>2</sub>-rich melt inclusions hosted in olivine phenocrysts in basanites from the Bas-Vivarais volcanic province (Ardèche, France).

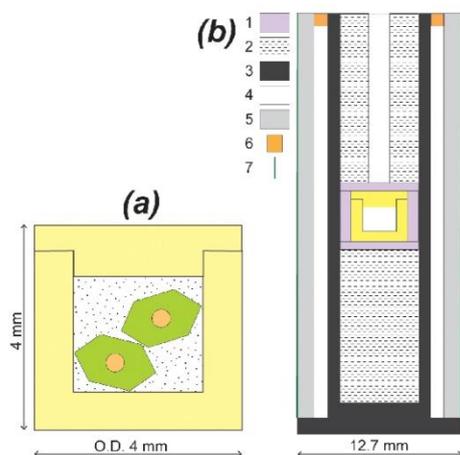
## 2 Experimental setup

### 2.1 Melt inclusion homogenization at high pressure: choice of the experimental configuration

The most conventional tool to homogenize melt inclusions is the microscope heating stage, in which the inclusion can be monitored continuously under the microscope during heating to determine precisely the homogenization temperature

(e.g., Danyushevsky et al., 2002; Massare et al., 2002; Canatelli et al., 2016). However, during heating at 1 atm, the increase in the internal pressure of the melt inclusion can overcome the strength of the host mineral and lead to its failure and to the decrepitation of the inclusion (Ferrero and Angel, 2018); plastic deformation and volumetric re-equilibration of the host mineral are also possible (e.g., Schiavi et al., 2016; Drignon et al., 2021). Even if the host mineral does not fail and the inclusion keeps its volatiles, heating at ambient pressure does not allow for the total homogenization of CO<sub>2</sub>-rich melt inclusions and the disappearance of the bubble. Different high-pressure techniques may be used to avoid decrepitation during homogenization of volatile-rich melt inclusions: gas pressure vessels, either externally heated (Student and Bodnar, 2004; Thomas et al., 2006) or internally heated (Skirius et al., 1990; Anderson et al., 2000; Mironov et al., 2015; Portnyagin et al., 2019); piston-cylinder apparatuses (Sparks and Mavrogenes, 2005; Perchuk et al., 2008; Bartoli et al., 2013, 2016; Cesare et al., 2015; Hudgins et al., 2015; Ferrero et al., 2018; Rasmussen et al., 2020; Lewis et al., 2021; see also Malaspina et al., 2006, for the case of solute-rich aqueous inclusions); and hydrothermal diamond anvil cells (Li and Li, 2014). The principle is to subject crystals containing unexposed melt inclusions to a confining pressure using a gas, a liquid, or a solid medium in order to balance the high internal pressure of the melt inclusion. Among these high-pressure techniques, only the hydrothermal diamond anvil cell allows for continuous, in situ observation of the changes that occur in the melt inclusion during heating and homogenization (Li and Li, 2014). In the other high-pressure techniques, the homogenized inclusions can only be observed after quenching. This drawback is to some extent compensated for by much larger volumes of the sample chamber ( $\geq 100 \text{ mm}^3$  in gas pressure vessel and  $\sim 10 \text{ mm}^3$  in a piston cylinder vs.  $0.1\text{--}1 \text{ mm}^3$  in the hydrothermal diamond anvil cell), which allow for several melt inclusion-bearing crystals to be treated in a single experiment.

To homogenize CO<sub>2</sub>-rich magmatic inclusions in olivine phenocrysts, we chose a piston-cylinder apparatus rather than an internally heated pressure vessel (e.g., Mironov et al., 2015), because the latter is limited to pressures well below 1 GPa. The piston-cylinder technique offers excellent performance in pressure and temperature (3–4 GPa and up to 1500 °C and more), high quench rate, large sample chamber, and relative ease of use. Of the previous homogenization experiments in a piston cylinder, most have been applied to garnet-hosted melt inclusions in high-grade metamorphic rocks (e.g., Bartoli et al., 2013; Cesare et al., 2015; Ferrero et al., 2018) and only a few to basaltic melt inclusions in olivine (Hudgins et al., 2015; Rasmussen et al., 2020) or in plagioclase (Lewis et al., 2021). For our application, we opted for a new configuration, in which the olivine crystals are placed inside a thick-walled sample chamber and surrounded by molten NaCl to ensure a hydrostatic environ-



**Figure 2.** (a) Two olivine phenocrysts are loaded in a thick-walled Au<sub>80</sub>-Pd<sub>20</sub> container along with a mixture of NaCl and powdered olivine. The homogenization experiments are run at  $P$ - $T$  conditions above the melting curve of sodium chloride, ensuring hydrostatic conditions inside the container. (b) Sketch of the 1/2 in. piston-cylinder assembly: 1 – fired pyrophyllite, 2 – crushable MgO, 3 – graphite furnace, 4 – pyrex cylinder, 5 – NaCl cell, 6 – brass ring, and 7 – Teflon foil.

ment during the experiment (Fig. 2). This configuration is designed to meet the following specifications: protect crystals from non-hydrostatic stresses to prevent fracturing even at confining pressures of several GPa, avoid chemical contamination of the melt inclusions during the homogenization step, and allow for easy recovery of crystals after the experiment. Compared to previous studies, the main differences are (i) the use of a thick-walled, precious metal container (Fig. 2a) to minimize deformation of the sample chamber during the experiment and (ii) the choice of molten salt as matrix. In most previous experiments, thin-walled metal containers, or even just a graphite container (Hudgins et al., 2015), were used, and the matrix was a silicate powder, with or without added water: for example, silica powder in the case of garnet-hosted melt inclusions (Bartoli et al., 2013; Cesare et al., 2015) or basalt powder in the case of olivine-hosted melt inclusions (e.g., Mironov et al., 2015). Nevertheless, Perchuk et al. (2008), Rasmussen et al. (2020), and Lewis et al. (2021) have already used halide salts (NaCl, KBr, and CsI, respectively) as a matrix in their high-pressure homogenization experiments.

A sketch of the sample chamber is shown in Fig. 2a. It is composed of a thick-walled ( $\sim 0.75$  mm) Au<sub>80</sub>-Pd<sub>20</sub> container capped by a 1 mm thick lid. The inner diameter of the container is 2.5 mm. The sample chamber goes into a casing of fired pyrophyllite at the center of a 1/2 in. piston-cylinder assembly (Fig. 2b). The thick walls of the capsule and the fired pyrophyllite are intended to minimize de-

formation of the capsule during the experiment. To ensure hydrostatic conditions for the olivine, the crystals are surrounded by a fluid medium during the experiment. Among the low-melting-point compounds used as solvents to grow large crystals of silicates in the flux-growth methods (PbO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, tungstates, molybdates, borates, alkali halides, etc.; Carlson, 1986; Skogby, 1999), we selected NaCl because the solubility of silicate components in alkali halides is much lower than in the other solvents (Carlson, 1986) and because sodium chloride is very easy to dissolve at the end of the experiments. Accordingly, the olivine phenocrysts in the homogenization experiments were surrounded by a mixture of 80 wt % reagent grade NaCl and 20 wt % powdered olivine (same composition as the phenocrysts). The purpose of adding small grains of olivine to NaCl was to minimize the amount of dissolution undergone by the large olivine crystals.

Olivine phenocrysts hosting melt inclusions were selected, prepared, and fully characterized before the experiment (see next section). Two phenocrysts, about 1200  $\mu$ m long, were loaded in the Au<sub>80</sub>-Pd<sub>20</sub> container along with the dry NaCl-olivine mixture. On average, the ratio of olivine (phenocrysts + powder) to olivine + NaCl is equal to 26 wt %. After loading, the thick lid was pushed into the borehole of the container using a bench vise. Finally, the lid and the container were welded together, and the whole was placed in the center of the piston-cylinder assembly.

## 2.2 Choice and preparation of the starting olivine phenocrysts

All the olivine phenocrysts used in this study were collected in basanitic tephra from the strombolian pyroclastic fallout of Thueyts volcano, Ardèche, France. This volcano belongs to the quaternary intraplate volcanic province of Bas-Vivarais, in the southeast of the French Massif Central (e.g., Nomade et al., 2016). Thueyts olivine phenocrysts have high forsterite contents (Fo > 85 %) and contain bubble-bearing, CO<sub>2</sub>-rich melt inclusions (Fig. 1a–b). Indeed quantitative characterization of volatiles by Raman microtomography yielded a total CO<sub>2</sub> content in excess of 2 wt % in a melt inclusion from Thueyts (Schiavi et al., 2020). The high total CO<sub>2</sub> content of Bas-Vivarais melt inclusions is due to the combination of a high level of dissolved CO<sub>2</sub> in the glass phase of the melt inclusions (in excess of 1 wt %; see below), the presence of CO<sub>2</sub> fluid in the bubbles, and the abundance of carbonate microcrystals on the bubble walls (Fig. 1c). The dominant carbonate phase is most often magnesian calcite, but dolomite or magnesite are dominant in some bubbles (as determined from the wavenumbers of the Raman modes; Perrin et al., 2016). Due to this high total CO<sub>2</sub> content, all our attempts to homogenize Thueyts inclusions at room pressure and temperature up to 1230 °C failed: in no case was it possible to make the CO<sub>2</sub> bubbles disappear (see Supplement and Table S4 for details on heating experiments at 1 atm). Ac-

cordingly, Thueyts melt inclusions are perfect candidates for homogenization at high pressures.

A population of olivine grains with melt inclusions was prepared for this study. Some grains were ground and polished to expose the inclusions at the surface in order to analyze the basaltic glasses before homogenization using electron probe microanalysis (major elements, S, Cl, and F) and Raman spectrometry (water and CO<sub>2</sub>). Olivine crystals (generally in the size range 650–1750 μm) hosting several melt inclusions far from any cracks and from the grain surface, not connected to the external melt, and randomly distributed were selected for the experiments. These melt inclusions are polyhedral; in general larger than 40 μm; and contain one or more bubbles (Fig. 1b), which occupy on average 8.6 (±1.0) vol % of the inclusion volume (from 3.3 ± 0.7 vol % to 26.6 ± 3.0 vol %). Before the experiment, the olivines were doubly polished to remove the surrounding glass and allow for clear observation of the melt inclusions inside. The melt inclusions and the bubbles were measured and photographed using an optical microscope.

### 2.3 Experimental techniques and run conditions

Our homogenization experiments cover pressure ( $P$ ) and temperature ( $T$ ) ranges of 1.5 to 2.5 GPa and 1275 to 1300 °C, respectively (see Table 1 for a summary of the experimental parameters); the run duration was 30 min in all the experiments. They can be separated into three groups. The first group corresponds to our standard experimental conditions ( $P = 2.5$  GPa,  $T = 1300$  °C,  $t = 30$  min), for which we observed a complete homogenization of the melt inclusions. The choice of 2.5 GPa was dictated by the need to be above the volatile saturation pressure of a basaltic melt that could contain up to 3 wt % CO<sub>2</sub> or even more. To guide us in this choice, a first-order estimate of the solubility of CO<sub>2</sub> in our basaltic composition was obtained using the models of Duan (2014) and Eguchi and Dasgupta (2018), considering a temperature of 1300 °C and pressures between 1.5 and 2.5 GPa. In the absence of water, Duan's model yields CO<sub>2</sub> solubilities ranging from 2.0 wt % at 1.5 GPa to 2.7 wt % at 2.0 GPa and to 3.2 wt % at 2.5 GPa. Assuming 2 wt % dissolved water (close to the maximum water content measured in Thueyts melt inclusions: 1.94 wt %; Table 2), it yields slightly lower CO<sub>2</sub> solubilities: 1.9 wt %, 2.6 wt %, and 3.0 wt % CO<sub>2</sub> at 1.5, 2.0, and 2.5 GPa, respectively. The CO<sub>2</sub> solubilities computed using the model of Eguchi and Dasgupta (2018) are significantly larger: 3.1 wt %, 4.5 wt %, and 5.9 wt % at 1.5, 2.0, and 2.5 GPa, respectively (assuming a molar ratio of  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0.19$ ; Gaborieau et al., 2020). These larger values are in better agreement with the CO<sub>2</sub> solubilities measured in low-silica alkaline magmas (Thibault and Holloway, 1994; Brooker et al., 2001). The CO<sub>2</sub> solubility measured by Brooker et al. (2001) in a Ca-rich nephelinite and an Mg-rich nephelinite is equal to 4.1 wt % and 4.6 wt %, respectively, at 2 GPa–1400 °C. In the case of a

tephrite close to our melt composition (SiO<sub>2</sub>: 44.1 wt %; CaO: 14.3 wt %; Na<sub>2</sub>O: 3.2 wt %; K<sub>2</sub>O: 3.5 wt %), Thibault and Holloway (1994) report CO<sub>2</sub> solubilities equal to 4.5 wt % at 1.5 GPa–1300 °C and 6.2 wt % at 2 GPa–1350 °C. From this dataset, we estimate that it should be feasible to homogenize basaltic melt inclusions with 3 wt % to 4 wt % CO<sub>2</sub> at 2.5 GPa and possibly even at 2 GPa. Regarding the temperature, our choice of 1300 °C is based on the temperature computed from the composition of unheated melt inclusions corrected for post-entrapment crystallization and their hosts (Table 2) using the olivine–liquid thermometer of Putirka et al. (2007) and assuming equilibrium at a pressure of 2.5 GPa.

In the second group of experiments, the run parameters were varied one by one relative to their values in the standard experiments, with (i) three experiments at lower pressure (one at 1.5 and two at 2 GPa, at  $T = 1300$  °C), (ii) one experiment at lower temperature (1275 °C, at  $P = 2.5$  GPa), and (iii) one experiment with water added to the NaCl–olivine mixture to evaluate the effect on water loss in the melt inclusions ( $P = 2.5$  GPa,  $T = 1300$  °C).

The third group includes two experiments designed to evaluate the importance of the interactions between olivine and molten NaCl: HOP no. 1 is identical to the standard experiments ( $P = 2.5$  GPa,  $T = 1300$  °C,  $t = 30$  min), except that the two natural olivine crystals are devoid of melt inclusions; HOP no. 16 was done under the same  $P$ – $T$ – $t$  conditions but with a cube of synthetic forsterite in a matrix of pure NaCl. The purpose of these two experiments was to verify that the amount of olivine dissolved in the molten salt is small and to determine the reaction of olivine dissolution.

Target pressure and temperature, for instance 2.5 GPa and 1300 °C, were reached in three steps: (1) pressurization to 300 MPa at room temperature, (2) heating to 900 °C and pressurization to 400 MPa in ~ 18 min, and (3) heating to target  $T$  at 25 °C min<sup>-1</sup> and simultaneous pressurization to target  $P$  at ~ 100 MPa min<sup>-1</sup>. After 30 min at the target  $P$  and  $T$  (homogenization step), the experiments were terminated by shutting off the power of the apparatus, resulting in an average quench rate of 160 °C s<sup>-1</sup> over the first 600 °C. From the end of step 2 to the end of the homogenization step, the  $P$ – $T$  conditions were at all times above the melting curve of sodium chloride (from 801 °C at ambient pressure to 1227 °C at 2.5 GPa; Akella et al., 1969), ensuring hydrostatic conditions inside the container. At the end of the experiment, the container was slightly shortened and deformed into a barrel. The lid was cut off, and the salt was dissolved in water to recover the olivine crystals.

### 3 Analytical techniques

We describe below the main techniques used to characterize the melt inclusions before and after high-pressure (HP) homogenization: electron microprobe analysis and Ra-

**Table 1.** Summary of experimental parameters (run duration was 30 min in all experiments). Cpx: clinopyroxene; Fo: forsterite; Ol: olivine.

Run number	P (GPa)	T (°C)	Ol/(Ol + NaCl) <sup>a</sup>	Main results and comments <sup>b</sup>
HOP no. 1 <sup>c</sup>	2.5	1300	0.25	Ol–NaCl interaction experiment
HOP no. 3	2.5	1300	0.31	Homogenization: total
HOP no. 4 <sup>d</sup>	2.5	1300	0.34	Homogenization: total
HOP no. 5	2.5	1300	0.26	Homogenization: total
HOP no. 6	2.5	1300	0.30	Homogenization: total
HOP no. 10	1.5	1300	0.24	Homogenization: partial (2/3)
HOP no. 13	2.0	1300	0.26	Homogenization: partial (2/3)
HOP no. 16 <sup>e</sup>	2.5	1300	0.20	Fo–NaCl interaction experiment
HOP no. 18	2.5	1275	0.23	Homogenization: total + Cpx
HOP no. 20	2.0	1300	0.23	Homogenization: total

<sup>a</sup> Mass ratio of olivine in the starting material; the mass of olivine includes the mass of the large olivine grains and the mass of olivine powder mixed with NaCl. <sup>b</sup> “Homogenization: total” means that all the melt inclusions were fully homogenized (bubble-free) at the end of the experiment. “Homogenization: partial (2/3)” means that only two out of three melt inclusions were fully homogenized, with the third one containing a residual bubble at the end of the experiment. In run HOP no. 18 at 1275 °C, a daughter mineral (clinopyroxene) grew during the experiment. <sup>c</sup> In HOP no. 1, we used two olivine grains without melt inclusions (control experiment to evaluate the extent of olivine dissolution in molten NaCl). <sup>d</sup> HOP no. 4 is the only experiment in which we added some water to the mixture of NaCl and olivine powder in order to minimize water loss from the melt inclusions during high-pressure homogenization. The amount of added water was equal to 1.98 wt %, which corresponds to a ratio of H<sub>2</sub>O/(H<sub>2</sub>O + NaCl) equal to 2.97 wt %. <sup>e</sup> In HOP no. 16, the starting material was a cube of synthetic forsterite embedded in pure NaCl. The cube was cut in a piece of forsterite kindly provided by Kazuhiko Ito (Ito et al., 2003).

**Table 2.** Glass compositions of unheated melt inclusions. The compositions are corrected from post-entrapment crystallization with the software MIMiC (melt inclusion modification corrections; Rasmussen et al., 2020), using a ratio of Fe<sup>3+</sup>/ΣFe equal to 0.19 (Gaborieau et al., 2020).

Sample	Thu3-6a	Thu3-6b	Thu3-7a	Thu3-7b	Thu3-7c	Thu3-12	Thu3-14	Thu3-15	Thu3-16	Thu3-17	Average <sup>f</sup>
SiO <sub>2</sub>	43.8	43.7	44.8	44.1	44.6	43.8	44.7	44.6	44.8	44.6	44.4
TiO <sub>2</sub>	2.9	2.9	2.9	3.0	2.8	3.8	2.9	2.9	2.6	3.0	3.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.9	14.9	15.7	15.7	15.7	17.3	15.8	15.3	15.0	15.1	15.6
FeO <sub>T</sub>	8.9	9.9	8.9	9.0	9.1	8.5	9.6	10.6	10.5	9.4	9.4
MnO	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
MgO	7.0	8.1	6.9	7.2	7.3	6.1	7.5	7.3	8.0	7.9	7.3
CaO	14.1	13.5	13.9	13.7	13.5	12.2	12.1	13.0	11.8	13.3	13.1
Na <sub>2</sub> O	4.5	4.1	4.5	4.4	4.2	4.8	4.5	3.8	4.3	4.2	4.3
K <sub>2</sub> O	1.8	1.9	1.7	1.8	1.7	2.2	1.8	1.5	1.8	1.6	1.8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.8	0.9	0.8	0.9	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Σ EPMA <sup>a</sup>	96.2	96.2	96.3	95.9	97.1	95.9	97.7	96.9	98.4	96.4	96.7
F <sup>b</sup>	1122	1118	1188	1182	1174	1376	1068	1227	1038	1345	1184
Cl	2098	1916	1764	1914	1954	1979	1911	1481	1949	1929	1889
S	2320	1939	2531	2053	1900	2683	1583	1798	1291	1751	1985
H <sub>2</sub> O	1.35	1.56	1.48	1.29	1.14	1.37	1.29	1.29	1.01	1.94	1.37
CO <sub>2</sub>	1.19	0.87	0.84	0.88	0.39	0.75	0.48	0.43	b.d.l.	0.30	0.61
Total <sup>c</sup>	99.5	99.5	99.3	98.7	99.3	98.7	100.2	99.2	99.9	99.3	99.4
Ol–Fo <sup>d</sup>	86.5	86.6	86.4	86.7	86.6	86.0	86.1	84.4	85.9	86.9	86.2
Mg# <sup>d</sup>	62.6	63.5	62.8	63.1	63.2	61.1	62.2	59.7	62.1	64.3	62.4
X <sub>Ol</sub> <sup>e</sup>	8.1	11.7	3.2	6.5	7.9	2.8	11.8	5.7	8.0	7.1	7.3

<sup>a</sup> Oxide concentrations are given in weight percent. Major and minor elements are given after normalization to a total of 100 wt % (excluding volatile elements). “Σ EPMA” is the original analytical total of the electron probe microanalysis. <sup>b</sup> Volatile elements are given in parts per million (F, Cl, and S) or in wt % (H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>); “b.d.l.” stands for below detection limit. All the volatile elements are corrected using MIMiC, except F, which is not taken into account by the software. Fluorine was corrected so that the ratio of F/incompatible elements after correction is equal to the ratio of F/incompatible elements of the electron probe microanalysis. <sup>c</sup> “Total” equals the sum of major and minor oxides (Σ EPMA) plus the volatile elements. <sup>d</sup> The molar ratio of Mg<sup>2+</sup>/(Mg<sup>2+</sup> + Fe<sup>2+</sup>) corresponds to the percentage of forsterite of the olivine (Ol–Fo) and the ratio of magnesium to iron in the glass of the melt inclusion (Mg#), where the total iron in the sample is considered Fe<sup>2+</sup>. <sup>e</sup> X<sub>Ol</sub> is the percentage of olivine added to melt composition by the software MIMiC in the case of post-entrapment crystallization. <sup>f</sup> Average composition of unheated melt inclusions.

man spectroscopy. In addition to these techniques, we used CHNS elemental analysis and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) to measure the volatile contents of two new basanitic reference glasses that were synthesized to complete our set of standards for quantification of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> by Raman spectroscopy. These two techniques are detailed in the Supplement.

### 3.1 Electron microprobe analysis (EMPA)

Melt inclusions, homogenized or not, and their host olivines were analyzed for major and volatile (Cl, F, and S) elements with a CAMECA SXFive-TACTIS electron microprobe using a 15 kV accelerating voltage. Major elements analyses of olivine were performed with a 1 μm diameter focused beam and a current of 15 nA, whereas melt inclusions were analyzed using a defocused beam of 5–10 μm diameter and a current of 4–8 nA. Volatiles were measured with a 5 μm beam size and a 40 nA current (Rose-Koga et al., 2020) after all other analyses have been performed.

The raw compositions obtained by EMPA are given in the Supplement (Tables S2 and S3). The compositions listed in Tables 2 and 3 have been corrected for post-entrapment crystallization (PEC) or post-entrapment dissolution (PED) of the host olivine: PEC (or more rarely PED) occurs after melt entrapment in response to changing physicochemical conditions in the magma during ascent and eruption (Sobolev, 1996; Danyushevsky et al., 2002) or due to olivine–liquid exchanges that may occur at the end of the experiments during quench. In the case of PEC, a layer of olivine crystallizes at the expense of the liquid along the inclusion walls (or a layer of olivine is dissolved in the liquid in the case of PED), resulting in significant changes in the major element compositions of the liquid, in particular its Fe and Mg contents. In this study, melt inclusion compositions were corrected for PEC/PED using the software MIMiC (Rasmussen et al., 2020). The correction involves adding increments of olivine back into the liquid until the Fe–Mg partition coefficient between olivine and liquid,  $K_D$ , reaches the equilibrium value (calculated using the model of Toplis, 2005). The software MIMiC applies an iterative correction requiring as input data the major element composition of the melt, its S, Cl, H<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub> contents; the forsterite content of the host olivine; and the oxidation state of the melt. For the latter, we used an oxygen fugacity of +1 log unit relative to the quartz–fayalite–magnetite oxygen reference buffer ( $\Delta QFM + 1$ ), as determined by Jannot et al. (2005) for the Chaîne des Puys, another volcanic province of French Massif Central. In addition to the corrected major element composition of the melt, the output data include the degree of post-entrapment crystallization or melting. All the natural melt inclusions from Thueyts experienced PEC, with a degree comprised between 2.8 % and 11.8 % (7.3 % on average). In the case of the compositions measured in the homogenization experiments, MIMiC output is PEC for eight inclusions, and PED is out-

put for the other five, with ranges from 3.0 % olivine crystallization to 3.7 % olivine dissolution (0.5 % crystallization on average). It is possible that the natural melt inclusions have suffered some Fe loss. We cannot evaluate to what extent, however, because the FeO content of bulk rocks in the Bas-Vivarais volcanic province is biased by systematic contamination by crustal and mantle xenocrysts.

### 3.2 Raman spectroscopy

Water and CO<sub>2</sub> contents of the glass inclusions and their bubbles were measured in back-scattered geometry using a Renishaw inVia confocal Raman micro-spectrometer equipped with a  $532.1 \pm 0.3$  nm diode laser (180 mW output power), a CCD (charge-coupled device) detector of  $1040 \times 256$  pixels, a Rayleigh rejection edge filter, and a Leica DM2500 M optical microscope with a motorized XYZ stage. Daily calibration of the spectrometer was performed using a silicon standard ( $520.5 \text{ cm}^{-1}$  peak). During analysis, a grating of  $2400 \text{ grooves mm}^{-1}$ , a  $\times 100$  microscope objective (numerical aperture = 0.9), a 20 μm slit aperture (high-confocality setting), and a 3 mW laser power on the sample were used. Under these analytical conditions, the spectral resolution was  $\sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$ , while the lateral and vertical spatial resolutions were, respectively, 1 μm and 2–3 μm near the sample surface. The spectra of the glass were recorded using the WiRE™ 4.4 (Windows-based Raman Environment) software in the wavenumber ranges from  $\sim 100$  to  $1350 \text{ cm}^{-1}$  (aluminosilicate network region) and from  $\sim 2900$  to  $3800 \text{ cm}^{-1}$  (water region) for eight cycles of 30 s. For the analysis of the CO<sub>2</sub> bubbles present in unheated melt inclusions and in two inclusions homogenized at medium pressure, the spectra were acquired in the  $\sim 200$ – $1400 \text{ cm}^{-1}$  range for four cycles of 15 s. The Raman spectra measured in some inclusions are contaminated by the signal of the host crystal. To correct for this effect, we subtracted the purely olivine spectrum (measured in the same analytical conditions as for the melt inclusions) from the glass spectra.

For quantification of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in glasses, five basanitic reference glasses with known CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O contents (Schiavi et al., 2018) were used as external standards and analyzed several times during each session using the same analytical conditions. In order to extend the calibration to the highest CO<sub>2</sub> concentrations measured in studied glass inclusions, two more basanitic reference glasses with higher CO<sub>2</sub> contents were synthesized (BSN150121 and BSN210121, with 3.69 wt % and 4.46 wt % CO<sub>2</sub>, respectively; see Table S1 in the Supplement). Basanite powder was loaded along with the required amount of oxalic acid dihydrate, (COOH)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, in thin-walled Au<sub>80</sub>–Pd<sub>20</sub> capsules. After welding, the capsules were subjected to  $P = 2.5 \text{ GPa}$  and  $T = 1390 \text{ °C}$  for 3 h in an end-loaded piston cylinder and then quenched.

The water content in the polished inclusion glasses was determined at 1 μm depth following the method described by

**Table 3.** Glass compositions of melt inclusions after high-pressure homogenization experiments. The compositions are corrected from post-entrapment crystallization or olivine dissolution with the software MIMfC (Rasmussen et al., 2020), using a ratio of Fe<sup>3+</sup>/ΣFe equal to 0.19 (Gaborceau et al., 2020).

Sample	HOP3b- MIA Stdd	HOP5a- MI Stdd	HOP5b- MI Stdd	HOP6a- P1-MIA Stdd	HOP6a- P1-MIB Stdd	HOP6b- P1-MI Stdd	Average Stdd <sup>e</sup>	HOP10b- MIB 1.5 GPa	HOP13b1- MI 2.0 GPa	HOP18a- MI 1275 °C	HOP18b- MI 1275 °C	HOP4a- MIA + H <sub>2</sub> O	HOP4a- MIB + H <sub>2</sub> O
SiO <sub>2</sub>	42.8	41.9	42.2	40.9	41.4	42.1	41.9	41.8	42.3	41.4	40.8	44.0	44.1
TiO <sub>2</sub>	2.7	2.7	3.0	2.8	2.8	2.7	2.8	2.9	2.9	3.3	3.3	2.3	2.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.0	14.7	15.1	14.6	15.0	14.9	14.9	15.1	15.2	15.4	15.7	12.4	12.8
FeO <sup>r</sup>	10.7	11.4	9.9	12.5	12.3	11.1	11.3	11.5	11.2	10.2	12.2	12.4	12.0
MnO	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2
MgO	8.5	8.4	7.7	8.5	8.2	8.9	8.4	8.6	8.5	7.1	7.9	10.9	10.5
CaO	13.0	13.7	14.1	13.2	13.2	12.9	13.3	12.7	12.7	12.5	9.8	11.8	11.3
Na <sub>2</sub> O	4.4	4.1	4.7	4.3	4.0	4.6	4.3	4.6	4.5	6.0	6.1	3.6	4.1
K <sub>2</sub> O	1.7	1.9	2.0	1.7	1.7	1.7	1.8	1.7	1.8	2.5	2.8	1.4	1.5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.1	0.9	1.2	1.2	1.3	1.0	1.1	0.9	0.9	1.5	1.1	1.0	1.0
Σ EPMA <sup>b</sup>	94.3	94.3	94.8	94.8	94.4	95.5	94.7	97.6	98.4	94.7	96.4	91.2	91.7
Fe	1146	1257	1209	1209	1312	1236	1228	1165	1180	1667	1537	728	1188
Cl	1958	1708	2173	1981	1989	1897	1951	1753	1920	2569	2761	1408	1500
S	1308	1290	1109	1709	1800	1395	1435	2022	1490	1216	1503	1770	2061
H <sub>2</sub> O	0.36	0.13	0.48	b.d.l.	b.d.l.	0.16	0.16	0.94	0.10	0.74	0.16	2.16	2.64
CO <sub>2</sub>	4.27	3.35	4.19	3.20	3.70	3.74	3.74	1.88	1.84	2.93	2.07	3.23	4.11
Total <sup>d</sup>	99.4	98.3	99.9	98.5	98.5	99.5	99.0	100.9	100.8	99.0	99.3	97.2	98.6
Ol-F <sup>o</sup>	87.1	86.3	87.2	85.2	85.1	87.4	86.4	86.4	86.5	86.7	86.0	87.1	87.3
Mg#	63.7	61.8	63.2	59.6	59.8	64.0	62.0	62.2	62.3	60.5	58.7	65.7	65.8
X <sub>Ol</sub> <sup>f</sup>	-0.1	2.0	-0.7	1.6	-1.9	-3.3	-0.4	0.9	1.6	1.7	3.1	3.0	-3.7

<sup>a</sup> Run conditions: "Stdd", standard conditions (2.5 GPa–1300 °C, no added water); "+ H<sub>2</sub>O", 2.5 GPa–1300 °C with added water; "1.5 GPa", 1.5 GPa–1300 °C; "2.0 GPa", 2.0 GPa–1300 °C; "1275 °C", 2.5 GPa–1275 °C. <sup>b</sup> Oxide concentrations are given in weight percent. Major and minor elements are given after normalization to a total of 100 wt% (excluding volatile elements). <sup>c</sup> Σ EPMA<sup>a</sup> is the original analytical total of the electron probe microanalysis. <sup>d</sup> Volatile elements are given in parts per million (F, Cl, and S) or in weight percent (H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>). <sup>e</sup> "b.d.l." stands for below detection limit. All the volatile elements are corrected using MIMfC, except F, which is not taken into account by the software. Fluorine was corrected so that the ratio of F<sup>-</sup>/incompatible elements after correction is equal to the ratio of F<sup>-</sup>/incompatible elements of the electron probe microanalysis. <sup>f</sup> "Total" equals the sum of major and minor oxides (ΣEPMA) plus the volatile elements. <sup>g</sup> Ol-F<sup>o</sup> is the percentage of forsterite of the olivine after experiment, defined as the molar ratio of Mg<sup>2+</sup>/(Mg<sup>2+</sup> + Fe<sup>2+</sup>). <sup>h</sup> X<sub>Ol</sub> is the percentage of olivine added to or subtracted from melt composition by the software MIMfC; olivine is added (positive figures) in the case of post-entrapment crystallization; olivine is subtracted from the melt composition (negative figures) to correct for the effect of olivine dissolution. <sup>i</sup> "Average Stdd" corresponds to the average values of the melt inclusions homogenized under standard conditions (2.5 GPa–1300 °C).

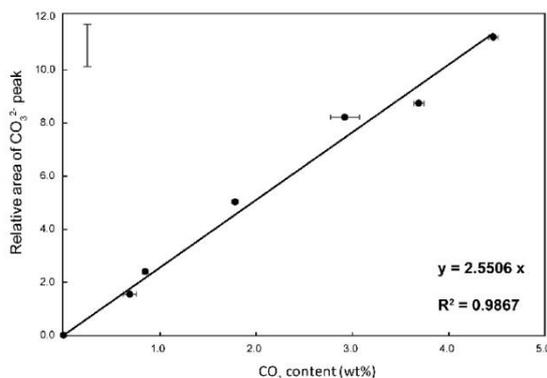
Schiavi et al. (2018). This method uses both an external calibration, based on the absolute intensities of the water band compared to that of the reference glasses, and an internal calibration, which normalizes the intensity of the water band to the area of the bands in the silicate network region. The areas of the water and silicate bands were determined after subtraction of a cubic and a multi-linear baseline, respectively, using PeakFit© software.

For determination of the CO<sub>2</sub> content of the inclusion glasses, first Long's correction was applied to the raw data of the silicate band (Long, 1977), then a cubic baseline was subtracted from spectra fixing two peak-free anchor intervals at 100–250 and 1160–1350 cm<sup>-1</sup>. The spectra of the glasses show three bands: a low-frequency band (200–625 cm<sup>-1</sup>), a middle-frequency band (625–830 cm<sup>-1</sup>), and a high-frequency band (830–1200 cm<sup>-1</sup>). The dissolved CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in the glass phase produces a peak near 1083 cm<sup>-1</sup>, whose intensity increases with the CO<sub>2</sub> content (Morizet et al., 2013). We performed spectral peak fitting using WiRE™ 4.4 software, in order to identify and quantify the spectral components of the silicate band. The entire spectrum was fitted with 10 Gaussian components (9 for the silicate band and 1 for the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peak) using a multiple-peak fit tool and following the method described by Morizet et al. (2013). This method consists of several steps. (i) The number of components is determined. The number of 10 components was chosen because it gave the best fit quality (expressed as chi-square,  $\chi^2$ ): tests with either more or fewer components resulted in poorer quality fits with higher values of  $\chi^2$ . (ii) A first set of iterations is executed in which peak positions and full widths at half maximum (FWHM) are fixed until  $\chi^2$  remains stable on a minimum value. (iii) A second set of iterations is performed with peak positions, FWHM, and heights left free to evolve until the best fit (i.e., the lowest  $\chi^2$ ) is attained. The 10 components best fitting the samples and reference glasses have the following positions (Fig. S1 in the Supplement): (I) 422 cm<sup>-1</sup> on average (400–458 cm<sup>-1</sup>, minimum and maximum, respectively), (II) 512 cm<sup>-1</sup> (489–528 cm<sup>-1</sup>), (III) 580 cm<sup>-1</sup> (574–587 cm<sup>-1</sup>), (IV) 725 cm<sup>-1</sup> (686–768 cm<sup>-1</sup>), (V) 797 cm<sup>-1</sup> (780–825 cm<sup>-1</sup>), (VI) 880 cm<sup>-1</sup> (842–895 cm<sup>-1</sup>), (VII) 958 cm<sup>-1</sup> (872–976 cm<sup>-1</sup>), (VIII) 1009 cm<sup>-1</sup> (970–1033 cm<sup>-1</sup>), (IX) 1098 cm<sup>-1</sup> (1028–1133 cm<sup>-1</sup>), and (X) 1085 cm<sup>-1</sup> (1081–1088 cm<sup>-1</sup>). Component X corresponds to the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peak.

The CO<sub>2</sub> concentration of unknown glass samples was obtained from an independent linear relationship between the relative area of the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peak and the CO<sub>2</sub> concentration of the known reference glasses measured by CHNS elemental analysis and FTIR spectroscopy (see Table S1). The calibration line (Fig. 3) providing the best fit ( $R^2 = 0.987$ ) is

$$C_{\text{CO}_2} \text{ (wt \%)} = (A_{\text{compX}}/A_{\text{tot}})/2.5506, \quad (1)$$

where  $A_{\text{compX}}$  is the area of the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peak and  $A_{\text{tot}}$  is the entire area of the silicate and carbonate bands.



**Figure 3.** Raman calibration line: plot of the relative area of the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peak of the Raman spectra ( $A_{\text{compX}}/A_{\text{tot}}$  in Eq. 1) as a function of the CO<sub>2</sub> concentration of the reference glasses. The error bar represents the 95 % confidence interval.

In line with the results of Morizet et al. (2013), we found that precise assignment of each Gaussian component to specific structural units of the glass is not essential for our calibration, since this is built on the  $A_{\text{compX}}/A_{\text{tot}}$  ratio. Nonetheless, we highlight that the number and positions of the components resulting from the fitting are in good agreement with previous studies (Morizet et al., 2013, and references therein). Moreover, Long's correction (Long, 1977) amplifies the intensity of the bands at higher frequencies, including the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peak, compared to the low-frequency bands, which facilitates fitting the spectra around the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peak. Noticeably, the FWHM of the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peak is 43–44 cm<sup>-1</sup> for the reference glasses and ranges from 38 to 44 cm<sup>-1</sup> in the studied samples; this is consistent with observations by Morizet et al. (2013).

## 4 Results

### 4.1 Composition of Thueyts melt inclusions

Analyses of 10 unheated melt inclusions (corrected for PEC) are reported in Table 2 (see Table S2 for the raw data). All melt inclusions have undergone post-entrapment crystallization to a variable degree: from 2.8 % to 11.8 %. Thueyts melt inclusions have a basanitic composition, with a restricted range of oxide concentrations: 43.7 wt %–44.8 wt % SiO<sub>2</sub>, 6.1 wt %–8.1 wt % MgO, 8.5 wt %–10.6 wt % FeO<sub>T</sub>, 11.8 wt %–14.1 wt % CaO, 14.9 wt %–17.3 wt % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.8 wt %–4.8 wt % Na<sub>2</sub>O, 1.5 wt %–2.2 wt % K<sub>2</sub>O, and 2.6 wt %–3.8 wt % TiO<sub>2</sub>. Basanites are the typical rock types of the Bas-Vivarais volcanic province (Rochette et al., 1993) and are interpreted as near-primary magmas ascending rapidly from mantle depths to Earth's surface without any significant chemical differentiation in the crust.

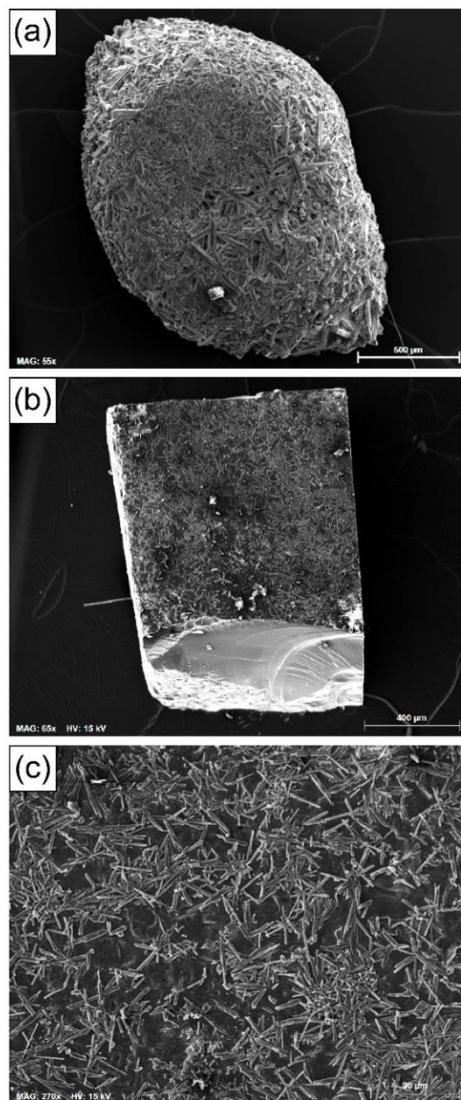
The melt inclusions are rich in volatiles, in particular in CO<sub>2</sub>. The ranges of volatile concentrations measured in the glass phase of the inclusions are as follows: from < 0.20 wt % to 1.19 wt % CO<sub>2</sub>, from 1.01 wt % to 1.94 wt % H<sub>2</sub>O, from 1291 to 2683 ppm S, from 1481 to 2098 ppm Cl, and from 1038 to 1376 ppm F. Although such elevated CO<sub>2</sub> concentrations have rarely been documented in the glass phase of melt inclusions, they represent only a small part of the total amount of CO<sub>2</sub> in Thueyts inclusions. Indeed, Schiavi et al. (2020) estimated that 66 % of the total CO<sub>2</sub> in a melt inclusion from Thueyts was stored in the bubble as CO<sub>2</sub> fluid and as carbonate microcrystals along the bubble walls (Fig. 1c) and that the total CO<sub>2</sub> was larger than 2 wt %. In addition to carbon, 20 % of the sulfur is stored in the bubbles as sulfide microcrystals.

For two unheated melt inclusions, we computed the mass of CO<sub>2</sub> vapor contained in the bubble by multiplying the bubble volume by the CO<sub>2</sub> density. The later was measured by Raman spectroscopy using the relationship between the Fermi diad split and CO<sub>2</sub> density (Song et al., 2009). By adding the CO<sub>2</sub> vapor and the CO<sub>2</sub> in the glass, we obtain 2.02 wt % and 2.69 wt % CO<sub>2</sub> (Table S2). These are minimum values because we did not take into account the CO<sub>2</sub> stored in the carbonates, but they confirm the abundance of CO<sub>2</sub> in the Bas-Vivarais melt inclusions.

#### 4.2 Interactions between olivine and NaCl at high pressure and temperature

After NaCl dissolution at the end of the experiments, some grains come out intact, while others are broken into a few pieces. The intact grains are covered by a crust of prismatic crystals that is characteristic of the chemical interactions between olivine and the NaCl matrix (Fig. 4a). In the broken grains, the fractures show smooth olivine surfaces devoid of crust, indicating that fracturing occurred late, during quench and unloading or during capsule opening. The olivine grains were doubly polished to remove the crust and to expose the homogenized melt inclusions. Some melt inclusions observed before experiments were lost during polishing or because of fracturing of the grains during decompression and unloading of the piston-cylinder experiment.

The scanning electron microscopy (SEM) photograph in Fig. 4a shows an intact olivine grain, 2 mm long, recovered at the end of experiment HOP no. 4. The olivine itself is not visible, as it is covered by a crust of crystals welded together by films and patches of interstitial silicate glass. The most abundant crystals are elongated prisms of orthopyroxene. In addition to orthopyroxene, some clinopyroxene and oxide grains were also observed. The growth of orthopyroxene, which is absent in the starting material, indicates a process of incongruent dissolution of olivine during the reaction with molten salt. In experiment HOP no. 4, some water was added to the mixture of NaCl + olivine powder (Table 1), resulting in enhanced interactions between olivine and molten salt. In other



**Figure 4.** (a) SEM photograph of one of the olivine grains recovered at the end of experiment HOP no. 4 after NaCl dissolution: the grain is intact, and its surface is fully covered by a crust of prismatic crystals (mostly orthopyroxene). (b) SEM photograph of the forsterite parallelepiped at the end of experiment HOP no. 16: the crystal is practically unchanged from its original form and is partially covered by orthopyroxene needles. The crystal broke at the end of the experiment, which explains the conchoidal fracture surface on the lower side of the image. (c) Zoom showing the orthopyroxene needles partially covering the surface of the forsterite crystal (run HOP no. 16). Scale bars: 500 μm in (a), 400 μm in (b), and 90 μm in (c).

experiments under the same conditions but without added water (such as HOP no. 1), the crust is less developed but is also characterized by the predominance of orthopyroxene rods.

In experiments with natural olivines, the interactions between the mineral and the molten salt are made more chemically complex because of the presence of some basaltic glass on the starting olivine crystals. This is why we performed an experiment with a forsterite parallelepiped in pure NaCl (HOP no. 16; Table 1). The SEM photographs in Fig. 4b–c show that the parallelepiped remains practically unchanged from its original shape at the end of the experiment and that it is partially covered by orthopyroxene needles. Orthopyroxene presumably results from incongruent dissolution of forsterite according to the following reaction:



where the subscripts *salt* and *xl* stand for molten salt and crystalline silicates, respectively, and most of the sodium oxide is expected to be dissolved in the molten salt (e.g., Kimura, 2011; Sheikh, 2016) and some in the orthopyroxene. The fact that the dimensions and shape of the parallelepiped hardly change during the experiment and the absence of rounding at the edges and corners (Fig. 4b) demonstrate that the degree of dissolution of forsterite is negligible. This observation supports the choice of molten NaCl as a matrix for HP homogenization of melt inclusions hosted in Mg-rich olivines and suggests that the addition of small grains of olivine to NaCl to minimize the amount of dissolution undergone by the large olivine crystals is not necessary.

### 4.3 Homogenization experiments: textures and phase assemblages

#### 4.3.1 Homogenization experiments at 2.5 GPa–1300 °C–30 min

All experiments at 2.5 GPa–1300 °C gave consistent results and ended in successful homogenization of the starting melt inclusions. Photographs of a melt inclusion before and after experiment HOP no. 3 (2.5 GPa–1300 °C, no added water; Table 1) are shown in Fig. 5a–b. Overall, the shape and size of the inclusions remain almost unchanged after homogenization. In particular, the melt inclusion in Fig. 5a–b maintains the same polyhedral shape during the experiment. In most cases, we lacked well-defined reference points so that it was not possible to make very precise measurements of length before and after the experiment (Table S3). As illustrated in Fig. 5b, the main change in the experiments at 2.5 GPa–1300 °C is the complete disappearance of the bubble, with the whole volume of the inclusion being occupied by glass (plus one or a few small grains of sulfide in most experiments; Fig. 5b and Table S3). This suggests that all the CO<sub>2</sub> initially stored in the bubble has been dissolved in

the silicate liquid. The experiment at 2.5 GPa–1300 °C with added water (HOP no. 4) also resulted in complete homogenization of the melt inclusions and total resorption of bubbles.

#### 4.3.2 Effect of temperature

The choice of 2.5 GPa and 1300 °C as standard *P–T* conditions for our homogenization experiments is supported by the results of experiments at lower pressure or temperature. The effect of a lower temperature is illustrated by experiment HOP no. 18, which was conducted at *P* = 2.5 GPa and *T* = 1275 °C instead of 1300 °C. In this experiment, the melt inclusion partially crystallized, resulting in a significant change in the composition of the liquid phase (see below). In addition to olivine, the new mineral phase that grew at 1275 °C is clinopyroxene (see Fig. S2). No bubble was observed at the end of this experiment.

#### 4.3.3 Effect of pressure

Three runs were conducted at a pressure lower than 2.5 GPa: HOP no. 13 and HOP no. 20 at 2.0 GPa and HOP no. 10 at 1.5 GPa. Unlike the experiments at 2.5 GPa, melt inclusions in the experiments at 1.5 or 2 GPa show contrasting behaviors. Indeed, in the same run, we can observe inclusions with a residual bubble characteristic of an incomplete homogenization and inclusions without a bubble. The first case is illustrated in Fig. 5c–d, which shows a melt inclusion before and after the experiment at 1.5 GPa–1300 °C (HOP no. 10): a CO<sub>2</sub> bubble smaller than the initial bubble is still present at the end of the experiment. The two other inclusions heat-treated at 1.5 GPa–1300 °C were completely homogenized (that is, bubble-free; Table S3). At the end of the experiments at 2 GPa, four out of five inclusions were completely homogenized, but the last one still had a bubble, which was filled by a dense CO<sub>2</sub> phase (0.91 g cm<sup>-3</sup>). Unlike the bubbles before homogenization, the bubbles remaining after the experiments are devoid of carbonate microcrystals along their walls.

#### 4.3.4 Cases of leaking melt inclusions

In most experiments, at least one melt inclusion was destroyed or did not behave as a closed system during HP homogenization. This is due to fracturing of the olivine phenocrysts during the preparation stage, the loading stage, or the high-temperature stage of the experiment. The most obvious case of failure corresponds to melt inclusions that show visual signs of decrepitation (e.g., planes of inclusions in the adjacent olivine) and/or chemical evidence of contamination by the molten salt, with Cl and Na<sub>2</sub>O contents that may exceed 3 wt % and 9 wt %, respectively. More rarely, especially in the experiments at 1.5 GPa (see below), we suspect that some melt inclusions may have lost part of their volatile components even though there is no visual evidence of decrepitation or chemical evidence of NaCl contamination. To min-

imize the risk of leaking melt inclusions during HP homogenization, only robust olivine phenocrysts should be retained for experiments, i.e., those that are of sufficient size, that are free of visible defects, and that contain a melt inclusion or a small number of melt inclusions well in the center.

#### 4.4 Compositions of homogenized melt inclusions: major elements, F, Cl, and S

##### 4.4.1 Homogenization experiments under standard conditions (2.5 GPa–1300 °C; no added water)

The compositions of homogenized melt inclusions are reported in Table 3 and illustrated in Figs. 6 and 7. Melt inclusions homogenized under our standard conditions are characterized by low analytical totals (94.7 wt % on average) and have basaltic compositions with 41.9 wt % SiO<sub>2</sub>, 8.4 wt % MgO, 11.3 wt % FeO<sub>T</sub>, 4.3 wt % Na<sub>2</sub>O, and 1.8 wt % K<sub>2</sub>O (oxide concentrations are given after correction and normalization to 100 wt % of the sum of the major elements). Compared to unheated melt inclusions, the compositions after homogenization at 2.5 GPa–1300 °C (no added water) are significantly enriched in MgO and FeO<sub>T</sub> and depleted in SiO<sub>2</sub> (Fig. 6). The average F and Cl contents (~1230 and 1950 ppm, respectively) are comparable to the F and Cl contents in the unheated inclusions (Fig. 7a). The similarity of chlorine and Na<sub>2</sub>O contents before and after homogenization demonstrates the absence of contamination of the melt inclusions by molten salt.

##### 4.4.2 Homogenization experiments under non-standard conditions

The melt inclusions homogenized at lower pressure (1.5 or 2.0 GPa) yield normalized compositions close to those measured in the experiments under standard conditions but with higher EMPA totals. In contrast, the compositions of the melt inclusions in the lower-temperature experiment and in the experiment with added water differ significantly from the compositions obtained under standard experimental conditions. In run HOP no. 18 at 2.5 GPa–1275 °C, melt compositions are strongly enriched in alkalis (~6.0 wt % Na<sub>2</sub>O, 2.6 wt % K<sub>2</sub>O; Fig. 6b), TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, F, and Cl (Fig. 7a) and depleted in MgO and CaO relative to melt inclusions homogenized at 2.5 GPa–1300 °C. These features indicate significant liquid crystallization at 1275 °C, in perfect agreement with the observation of a large clinopyroxene crystal in the inclusion (Fig. S2 in the Supplement). This result confirms our choice of 1300 °C as standard temperature. In run HOP no. 4 at 2.5 GPa–1300 °C with added water, the average melt composition is enriched in SiO<sub>2</sub> (44.0 wt %) and MgO (10.7 wt %) and depleted in all incompatible elements in comparison with the composition in the standard conditions (same *P* and *T* but with no added water). If we compare now the melt in run HOP no. 4 with the average composition

of unheated melt inclusions, we find evidence of a significant amount of olivine dissolution: strong enrichment in MgO and depletion in CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub>, at a nearly constant SiO<sub>2</sub> level.

##### 4.4.3 The case of sulfur

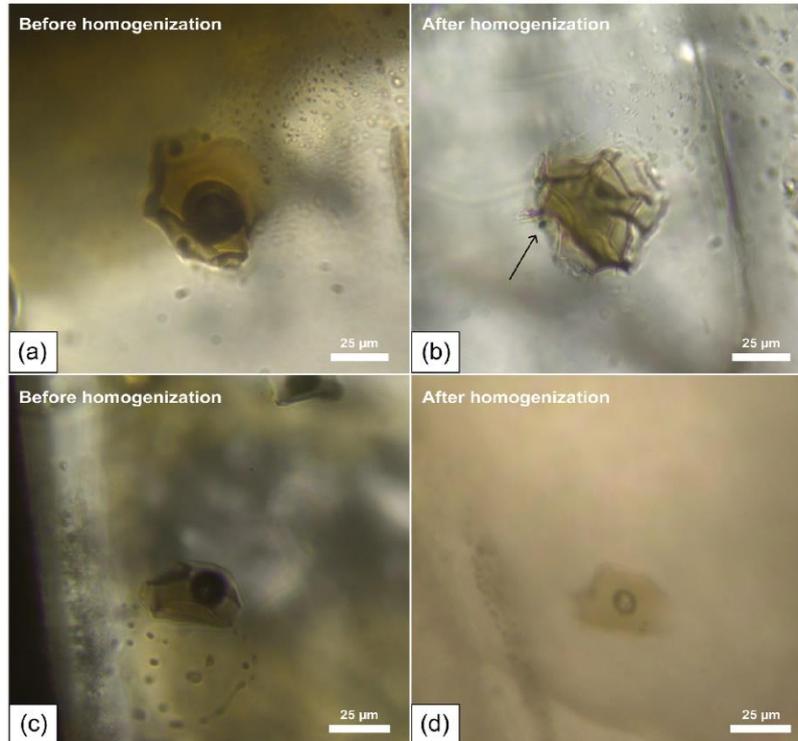
On average, the S content is ~430 ppm lower in the homogenized melt inclusions than in the unheated ones (1556 vs. 1985 ppm S, respectively; Fig. 7b) and even 550 ppm lower if we consider only the inclusions homogenized under standard conditions (1435 ppm S on average). In many homogenized melt inclusions, S is still within the range of the values measured in the unheated melt inclusions (from 1291 to 2683 ppm S), but in some inclusions it is outside this range (down to 1109 ppm S). As most homogenized melt inclusions contain one or a few grains of sulfide in addition to the glass phase (Table S3), the lower average S content presumably results from sulfide immiscibility during HP homogenization. There are two notable exceptions (Fig. 7b). The first corresponds to the melt inclusion in run HOP no. 10 at 1.5 GPa, which is rich in sulfur (> 2000 ppm) while containing sulfide grains. The second exception corresponds to the experiment with added water (HOP no. 4), in which we did not detect sulfide grains. The average S content in this sample (1916 ppm) is close to that of natural samples and would be even higher if we took into account the fact that the addition of water resulted in excessive dissolution of the host olivine and thus in sulfur dilution.

#### 4.5 Compositions of homogenized melt inclusions: carbon dioxide

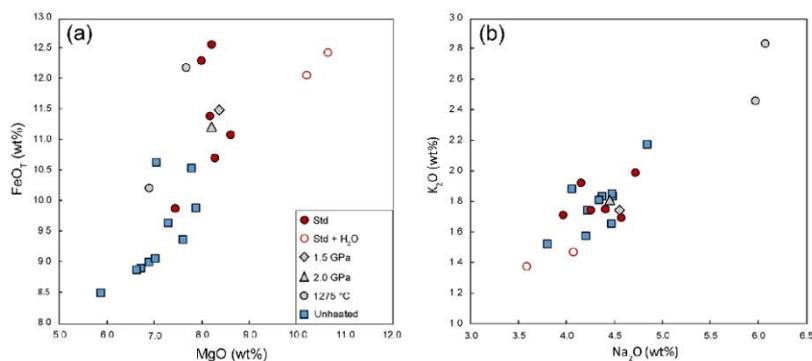
A first qualitative assessment of the CO<sub>2</sub> content of the melt inclusions after homogenization was done by analyzing the glass (not yet exposed) through the olivine crystal by Raman spectroscopy. By comparison with the Raman spectrum before homogenization, this allowed us to quickly evaluate the success of the experiment and observe a significant increase in the CO<sub>2</sub> content of melt inclusions homogenized at high pressure. The glass was then exposed, and its CO<sub>2</sub> concentration was precisely quantified by Raman spectroscopy (Fig. 8). The CO<sub>2</sub> contents are reported in Table 3, with additional data in Table S3 for melt inclusions that were not analyzed with the electron microprobe (the compositions in Tables 3 and S3 are slightly different because the former have been corrected with the MIMiC software but the latter have not). The CO<sub>2</sub> concentrations are plotted as a function of MgO contents in Fig. 9.

##### 4.5.1 Experiments at 2.5 GPa–1300 °C

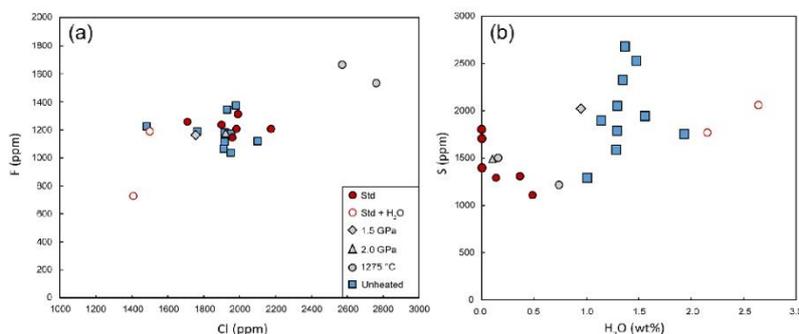
The CO<sub>2</sub> contents of melt inclusions homogenized at 2.5 GPa–1300 °C (both without added water and with added water) are extremely high: from 3.20 wt % to 4.27 wt % CO<sub>2</sub> (Table 3; Fig. 9). This is highlighted in Fig. 8, which com-



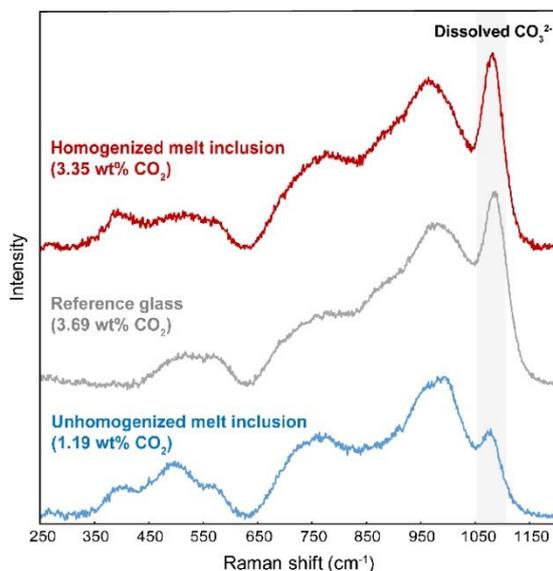
**Figure 5.** (a–b) Optical microphotographs of a melt inclusion before (a) and after (b) homogenization at 2.5 GPa–1300 °C–30 min (HOP no. 3b-M1a). Note the complete disappearance of the bubble, which indicates that all the CO<sub>2</sub> initially stored in the bubble has been dissolved in the liquid. The arrow points to a small sulfide grain. (c–d) Optical microphotographs of a melt inclusion before (c) and after (d) homogenization at medium pressure (1.5 GPa–1300 °C–30 min; HOP no. 10a-M1b): the pressure was not sufficient to completely homogenize the inclusion, as shown by the persistence of a small CO<sub>2</sub> bubble.



**Figure 6.** Major element compositions of unheated and homogenized melt inclusions. Symbols are as follows: solid blue squares, unheated melt inclusions; red circles, homogenization experiments at 2.5 GPa–1300 °C without water (solid red circles) or with added water (empty red circles); solid grey diamond, experiment at 1.5 GPa–1300 °C; solid grey triangle, experiment at 2 GPa–1300 °C; and solid grey circles, experiment at 2.5 GPa–1275 °C. All the compositions are corrected from PEC/PED and normalized to a total of 100 % (on a volatile-free basis).



**Figure 7.** (a) Fluorine (ppm) as a function of chlorine (ppm) in melt inclusion glasses. (b) Sulfur (ppm) vs. H<sub>2</sub>O (wt %) in melt inclusion glasses. Melt inclusions contaminated by NaCl during homogenization experiments are not shown because of their high Cl contents (more than 3 wt %). Symbols are as follows: solid blue squares, unheated melt inclusions; red circles, homogenization experiments at 2.5 GPa–1300 °C without water (solid red circles) or with added water (empty red circles); solid grey diamond, experiment at 1.5 GPa–1300 °C; solid grey triangles, experiment at 2 GPa–1300 °C; and solid grey circles, experiment at 2.5 GPa–1275 °C. The data are corrected for PBC/PED.



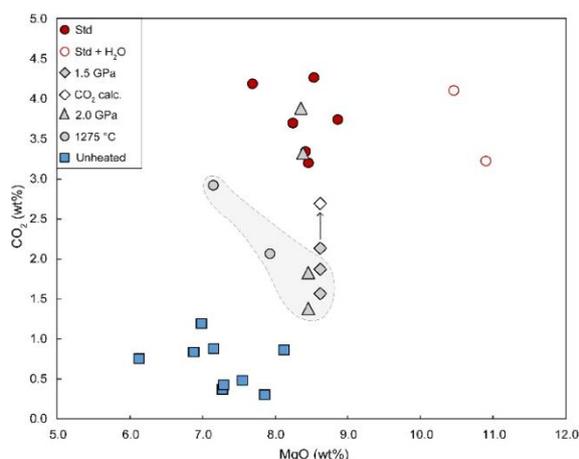
**Figure 8.** Comparison of the Raman spectrum of basanitic standard BSN150121 (3.69 wt % CO<sub>2</sub>) in grey with a spectrum representative of an unheated melt inclusion (Thu3-6a) in blue and a spectrum after homogenization at 2.5 GPa–1300 °C (HOP no. 5a-MI) in red. The size of the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> band at 1080 cm<sup>-1</sup> in the glass homogenized at 2.5 GPa is as big as the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> band in the basanitic standard with 3.69 wt % CO<sub>2</sub>.

compares the Raman spectrum of basanitic standard BSN150121 (3.69 wt % CO<sub>2</sub>) with a spectrum representative of an unheated melt inclusion and a spectrum after homogenization at 2.5 GPa–1300 °C. The striking feature in the later Raman spectrum is the size of the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> band at 1080 cm<sup>-1</sup>, which

is as big as the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> band in the basanitic standard with 3.69 wt % CO<sub>2</sub>. We emphasize that the bubble volume in the melt inclusions that yielded these extreme values of CO<sub>2</sub> was relatively small compared to the inclusion volume: from 3.5 (±0.5) vol % to 13.3 (±0.6) vol % (8.9 ± 0.8 vol % on average; Table S3). The CO<sub>2</sub> contents measured in the experiments at 2.5 GPa–1300 °C are slightly to significantly higher than the solubility value of 3.2 wt % predicted by the model of Duan (2014), indicating that the model underestimates the solubility of CO<sub>2</sub> for compositions like ours. In contrast, they are well below the solubility of 5.9 wt % CO<sub>2</sub> calculated using the model of Eguchi and Dasgupta (2018). Considering the average CO<sub>2</sub> contents measured in the glass phase of unheated melt inclusions (0.61 wt %) and in the melt inclusions homogenized at 2.5 GPa (3.74 wt %), we estimate that in Thueyts melt inclusions, ~84 % of the total CO<sub>2</sub> is initially sequestered in bubbles, both as CO<sub>2</sub> fluid and as carbonate microcrystals.

#### 4.5.2 Experiments at 2 GPa–1300 °C

In the two experiments at 2 GPa, four out of five melt inclusions were completely homogenized. These four bubble-free inclusions yield a wide range of CO<sub>2</sub> contents: 1.39 wt %, 1.87 wt %, 3.31 wt %, and 3.88 wt %. This observation suggests that the initial CO<sub>2</sub> content is variable from one melt inclusion to the other and that the CO<sub>2</sub> solubility at 2 GPa–1300 °C is larger than 3.88 wt %. For comparison, Duan's model predicts a much lower CO<sub>2</sub> solubility (2.7 wt %; Duan, 2014), whereas the model of Eguchi and Dasgupta (2018) yields a CO<sub>2</sub> solubility equal to 4.5 wt %. The fifth inclusion contains a bubble with a dense CO<sub>2</sub> phase (0.91 g cm<sup>-3</sup>; melt inclusion HOP no. 13a in Table S3), and the glass shows a sharp CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> band. Unfortunately, the CO<sub>2</sub> content of the glass could not be quantified by Raman spectroscopy due to a fluorescence problem specific to this inclusion. We inter-



**Figure 9.** CO<sub>2</sub> contents in glasses plotted as a function of MgO. Symbols are as follows: solid blue squares, unheated melt inclusions; red circles, homogenization experiments at 2.5 GPa–1300 °C without water (solid red circles) or with added water (empty red circles); solid grey diamonds, experiment at 1.5 GPa–1300 °C; solid grey triangles, experiments at 2 GPa–1300 °C; and solid grey circles, experiment at 2.5 GPa–1275 °C. The solid grey diamond and empty diamond joined by an arrow corresponding to melt inclusion HOP no. 10a-MIb: the empty diamond shows the total CO<sub>2</sub> content estimated by adding the CO<sub>2</sub> contained in the residual bubble to the CO<sub>2</sub> dissolved into the glass. With the exception of this one, all the melt inclusions presented are bubble-free and completely homogenized. The grey area surrounded by a dashed line corresponds to the melt inclusions that may have undergone CO<sub>2</sub> loss through cryptic decrepitation (see Sect. 4.5 for explanation). The MgO contents correspond to the values after normalization to 100 wt % of the sum of major and minor elements (on a volatile-free basis); the CO<sub>2</sub> contents correspond to the values after PEC/PED correction (or to the raw data when the glass composition was not analyzed with the electron microprobe).

pret inclusion HOP no. 13a as the most CO<sub>2</sub>-rich melt inclusion of the set of five inclusions tested at 2 GPa, with an initial CO<sub>2</sub> content slightly above the saturation value at this pressure.

#### 4.5.3 Experiment at 1.5 GPa–1300 °C

For the experiment at 1.5 GPa, the three inclusions analyzed give dissolved CO<sub>2</sub> contents of 1.57 wt %, 1.90 wt %, and 2.14 wt %. The two poorest inclusions were bubble-free, while the richest inclusion contains a bubble of 2.9 (±0.7) vol %, with a CO<sub>2</sub> density equal to 0.53 g cm<sup>-3</sup> (Fig. 5d; inclusion HOP no. 10a-MIb in Table S3). Knowing the total volume of the inclusion and the volume of the bubble, we calculated a total content of 2.69 wt % CO<sub>2</sub>. This is only a semi-quantitative estimate because of the complex shape of the inclusion and therefore the large uncertainty in the volume. From these observations, we infer that the initial

CO<sub>2</sub> content in melt inclusion HOP no. 10a-MIb was above the CO<sub>2</sub> solubility at 1.5 GPa–1300 °C and that the latter is equal to ~2.1 wt %. For comparison, the CO<sub>2</sub> solubilities computed using the models of Duan (2014) and Eguchi and Dasgupta (2018) are equal to 2.0 wt % and 3.1 wt %, respectively.

#### 4.5.4 Experiment at 2.5 GPa–1275 °C

The two inclusions in experiment HOP no. 18 at 2.5 GPa–1275 °C are bubble-free and have CO<sub>2</sub> contents of 2.07 wt % and 2.93 wt % (Table 3). The higher value is close to the CO<sub>2</sub> contents measured in homogenized melt inclusions at 2.5 GPa–1300 °C, while the other value is much lower (Fig. 9). The high degree of crystallization of the liquid in the experiment at 1275 °C led to a significant increase in all incompatible elements (Fig. 6b): +30 % for F, +37 % for Cl, and +47 % for K<sub>2</sub>O (taking as reference the average composition of melt inclusions homogenized under standard conditions). Considering a closed-system behavior (but see below) and an average enrichment in incompatible elements of 38 %, the corrected CO<sub>2</sub> contents fall to 1.5 wt % and 2.1 wt %.

#### 4.5.5 Cases of cryptic decrepitation?

Figure 9 shows a wide range of CO<sub>2</sub> contents in the heated melt inclusions: from 1.39 wt % to 4.27 wt %. It is common that inclusions trap melts with different amounts of dissolved CO<sub>2</sub>, for instance when olivine phenocrysts crystallize at various depths (Esposito, 2021). Statistically, however, we note that all the inclusions homogenized at 2.5 GPa–1300 °C are systematically very rich in dissolved CO<sub>2</sub> (≥ 3.20 wt %), whereas the inclusions homogenized at 1.5 GPa yield much lower values: between 1.57 wt % and 2.69 wt % CO<sub>2</sub>. In the experiments at 2 GPa, an intermediate situation is observed, with both CO<sub>2</sub>-rich melt inclusions (3.31 wt % and 3.88 wt %) and CO<sub>2</sub>-poor ones (1.39 wt % and 1.87 wt %). It is therefore possible that some inclusions in the 1.5 and 2 GPa experiments have lost part of their CO<sub>2</sub> when the pressure difference between the inclusion and the molten salt exceeded a decrepitation threshold on the order of a few hundred megapascals (e.g., 250 MPa; MacLennan, 2017). Since there is no clearly visible evidence of leakage, at least under the optical microscope, or signs of chemical contamination, we call this hypothetical process cryptic decrepitation. In addition to the experiments at 1.5 and 2 GPa, cryptic decrepitation could also be involved in the experiment at 2.5 GPa–1275 °C. If we assume that the melt inclusions in this experiment had initial CO<sub>2</sub> contents in the range of the other experiments at 2.5 GPa (on average 3.74 wt % CO<sub>2</sub>), the crystallization of the liquid would cause a significant increase in CO<sub>2</sub> content (up to 4.9 wt % or 5.5 wt % depending on whether we take F or K<sub>2</sub>O as a reference) and thus an increase in the internal pressure in the inclusion that could ultimately lead to decrepitation. In the future, it would be interesting

to couple high-pressure homogenization experiments with high-resolution X-ray computed tomography (e.g., Hanyu et al., 2020) to try to identify microtextures characteristic of cryptic decrepitation and confirm the existence of this process.

#### 4.6 Compositions of homogenized melt inclusions: water

In all experiments except HOP no. 4 (the run with added water), a significant water loss is observed in the melt: the water contents measured at the end of the experiments are between < 0.10 wt % and 0.95 wt % (on average 0.33 wt %) as compared to water contents between 1.01 wt % and 1.94 wt % (on average 1.37 wt %) in unheated melt inclusions. Water loss is a well-known problem in homogenization experiments in a heating stage and is due to rapid diffusion of H<sup>+</sup> through the host olivine at high temperature (Chen et al., 2011; Gaetani et al., 2012; see also Portnyagin et al., 2008). In run HOP no. 4, we added 2 wt % H<sub>2</sub>O to the system (corresponding to a ratio of H<sub>2</sub>O to H<sub>2</sub>O + NaCl equal to 2.97 wt %; Table 1) to minimize the gradient in water activity between the melt inclusion and its environment. Water contents in HOP no. 4 melt inclusions (2.16 wt %–2.64 wt % H<sub>2</sub>O) are significantly higher than in all experiments without added water and even than in the unheated melt inclusions. As no water was found in the bubbles of Thueyts melt inclusions (Schiavi et al., 2020), these higher water contents may be attributed to a diffusive water gain during the experiment. Therefore, by adding water to the surrounding environment, it is possible to reduce or even reverse the water activity gradient between the melt inclusion and the exterior (see also Mironov et al., 2015; Rasmussen et al., 2020). A good knowledge of the activity–composition relation for H<sub>2</sub>O in NaCl at high *P* and *T* would be required to calculate the exact amount of added water required to cancel the water gradient between the melt inclusion and the molten salt. The melt inclusions of experiment HOP no. 4 have the lowest EMPA totals (91.2 wt %–91.7 wt %) in perfect agreement with their high contents in both CO<sub>2</sub> and water.

## 5 Discussion

### 5.1 The success of HP homogenization experiments of CO<sub>2</sub>-rich melt inclusions

Our experiments show that it is possible to homogenize melt inclusions very rich in volatiles (here, up to 4.3 wt % total CO<sub>2</sub>) provided that a sufficient pressure is applied. The minimum pressure required to homogenize the most CO<sub>2</sub>-rich melt inclusions from Thueyts is between 2 and 2.5 GPa: at 2.5 GPa, we observe the complete disappearance of the initial bubbles and the formation of homogeneous liquids whose Raman spectra have CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peaks as big as those in our richest reference glasses (3.69 wt % and 4.46 wt % CO<sub>2</sub>;

Fig. 8). At *P* ≤ 2 GPa, the most CO<sub>2</sub>-rich melt inclusions retain a residual bubble at the end of the experiments, and the liquid in equilibrium is not as rich in CO<sub>2</sub> as at 2.5 GPa: such features indicate that the experimental pressure is insufficient to dissolve the total CO<sub>2</sub> content of the inclusion in the liquid phase. These observations demonstrate that olivine-hosted melt inclusions behave as closed systems for CO<sub>2</sub> during HP homogenization experiments and that olivine constitutes a tight container with respect to CO<sub>2</sub> exchanges (at the timescale of our experiments).

Because of the uncertainty in the physicochemical parameters at the time of melt inclusion entrapment, it is unlikely to reproduce exactly the initial composition of the inclusion at the end of a homogenization experiment. For example, the melt inclusion can be overheated during HP homogenization, which will result in excessive dissolution of the host olivine and thus in CO<sub>2</sub> dilution. Conversely, the melt inclusion may be underheated, resulting in insufficient dissolution of the host crystal and overconcentration of CO<sub>2</sub>. It is possible to correct for CO<sub>2</sub> dilution by estimating the amount of excess olivine dissolved (e.g., Wallace et al., 2015) or the deficit of dissolved olivine in the case of CO<sub>2</sub> overconcentration.

### 5.2 Behavior of F, Cl, and S during HP homogenization experiments

If we take into account the effects of dissolution or crystallization of the host crystal as a function of the experimental parameters, we find that there is a good match between the concentrations of F and Cl in unheated melt inclusions and those in homogenized melt inclusions (except in the case of decrepitation and NaCl contamination by the molten salt). This indicates that olivine-hosted melt inclusions behave as a closed system for these two volatile elements for at least 30 min during HP homogenization.

A closed-system behavior is presumably the rule in the case of sulfur as well, but this is more complicated to assess for two reasons. First, S concentrations in the starting melt inclusions are not precisely known because, in addition to the sulfur dissolved in the glass phase, sulfur is also present as sulfide microcrystals along the bubble walls. It is well known indeed that large amounts of sulfur may be stored in the bubbles of melt inclusions (e.g., Esposito et al., 2016; Venugopal et al., 2020). In the Bas-Vivarais province, FeS<sub>2</sub> has been identified by Raman microtomography in a melt inclusion from Thueyts and CuFeS<sub>2</sub> in a melt inclusion from the nearby Lac d'Issarlès volcano (Schiavi et al., 2020). Schiavi et al. (2020) estimated that 20 % of the total sulfur was stored in these sulfides in the melt inclusion from Thueyts. The second reason is that a microscopic sulfide phase is present at the end of most homogenization experiments (see Table S3), suggesting the formation of an immiscible sulfide liquid in the melt inclusion at high temperature. This process is well known in the literature and has been explained in different ways based on the interrelationship between water loss, iron

loss, oxygen fugacity, and the solubility of sulfur (Danyushevsky et al., 2002; Baker and Moretti, 2011; Wallace and Edmonds, 2011). As a result of sulfide immiscibility, the S content in the silicate glass of the experiments homogenized under standard conditions is 550 ppm lower than in the glass phase of unheated melt inclusions (on average 1435 ppm vs. 1985 ppm, respectively; Fig. 7b). Based on these average values and considering that 20 % of the total sulfur in the starting melt inclusions is stored as sulfide microcrystals lining the bubble walls, it is estimated that the total sulfur content is about 2500 ppm and that, in homogenization experiments under our standard conditions, the sulfide phase accounts for slightly more than 40 % of total sulfur.

Another lesson from the experiments is that the addition of water to minimize the gradient in water activity between the melt inclusion and the external environment is also beneficial for the homogenization of sulfur. Indeed, in run HOP no. 4 with ~2 wt % added water, there is no evidence of the formation of an immiscible sulfide liquid in the melt inclusion at high temperature, and all the sulfur is dissolved in the silicate glass at the end of the experiment (Fig. 7b). Further experiments with added water would be necessary to confirm this observation and to establish the link between water loss or gain, oxygen fugacity, and sulfur solubility.

### 5.3 Behavior of H<sub>2</sub>O during HP homogenization experiments

With respect to water, the two main findings of our study are the following: (1) a rapid and systematic loss of water from melt inclusions in experiments without added water, in agreement with previous work (Portnyagin et al., 2008; Chen et al., 2011; Gaetani et al., 2012), and (2) the possibility of minimizing this loss, or even increasing the water content in the melt inclusions, by adding water to the surrounding medium (see also Rasmussen et al., 2020). In our case, the initial water contents of the melt inclusions are low (1.37 wt % on average), and our priority was not to keep constant the water concentrations during the experiments but to estimate the total CO<sub>2</sub> content of the melt inclusions. Nevertheless, keeping water during homogenization experiments is important in order to fully recover the melt composition and the temperature at the time of melt inclusion entrapment (Danyushevsky et al., 2002; Chen et al., 2011). This is all the more important as water loss can be accompanied by a significant decrease in the silica content of the melt inclusion and thus lead to an underestimation of the SiO<sub>2</sub> content of the original magma (Portnyagin et al., 2019). According to these authors, the coupled loss of silica and water is caused by the growth along the inclusion walls of a defect olivine, in which vacancies in metal sites are occupied by hydrogen. In the case of water-rich melt inclusions such as in island-arc systems, this effect could lead to concomitant depletion of melt in H<sub>2</sub>O and SiO<sub>2</sub> of up to 4 wt %–5 wt % (Portnyagin et al., 2019).

In our standard experiments at 2.5 GPa–1300 °C, the SiO<sub>2</sub> content of the glasses is 41.9 wt % (on a volatile-free basis), and the H<sub>2</sub>O content is 0.16 wt % on average (Table 3). In comparison, the SiO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O contents of unheated melt inclusions are equal to 44.4 wt % and 1.37 wt % (Table 2). On its own, water loss during the experiments cannot explain the decrease in SiO<sub>2</sub> from 44.4 wt % to 41.9 wt %, but, following Portnyagin et al. (2019), it could contribute to a decrease in SiO<sub>2</sub> in melt on the order of 1 wt %. The other factor that contributes to the decrease in SiO<sub>2</sub> in our experiments is the incorporation into the silicate liquid of the carbonate microcrystals contained in the bubbles, as discussed in the next section. The importance of water and the coupling between H<sub>2</sub>O and SiO<sub>2</sub> are also well demonstrated by our experiment with added water (HOP no. 4), in which both H<sub>2</sub>O and SiO<sub>2</sub> are significantly higher than in our standard experiments: 2.40 wt % vs. 0.16 wt % for H<sub>2</sub>O and 44.1 wt % vs. 41.9 wt % for SiO<sub>2</sub>. Given the importance of water and its impact on other compositional parameters, more experiments with added water are needed to properly control water concentrations after homogenization and thus better constrain the original melt composition of trapped liquids and the trapping temperature.

### 5.4 Importance of HP homogenization for major and trace elements

In the case of melt inclusions such as those of Bas-Vivarais, where large quantities of carbonate microcrystals and to a lesser extent of sulfides are observed inside the bubbles (Fig. 1; Schiavi et al., 2020), a significant effect of homogenization on melt composition can be anticipated not only for volatile elements but also for major and trace elements too and probably also in terms of isotope ratios, particularly those of carbon and sulfur. For trace elements, all the elements present in carbonates and sulfides are concerned, the first of which is Cu because chalcopyrite was identified in most of the bubbles in the melt inclusions studied by Schiavi et al. (2020). Regarding the major elements, the main elements concerned are Ca, Mg (contained in carbonates), and Fe (contained in carbonates and sulfides). To illustrate the effect of homogenization on major elements, the bulk composition of a bubble was calculated and then mixed in different proportions with the average composition of Thueyts melt inclusions (Table 4). To compute the bubble composition, we used the masses of carbonate, FeS<sub>2</sub>, and fluid CO<sub>2</sub> given by Schiavi et al. (2020) for a melt inclusion from Thueyts, and we considered a composition of 70 % CaCO<sub>3</sub>, 27 % MgCO<sub>3</sub>, and 3 % FeCO<sub>3</sub> (mol %) for the carbonate phase. With these parameters, we obtain the bulk composition Bub 33 (33 stands for the percentage of carbonates in the bubble: 33 vol %): 51.3 wt % CO<sub>2</sub>, 34 wt % CaO, 9.4 wt % MgO, 3.7 wt % FeO, and 1.6 wt % S. We “homogenized” this composition with the average composition of Thueyts melt inclusions to produce mixtures with 2, 3, and 4 wt %

CO<sub>2</sub> (Table 4). Besides the increase in total CO<sub>2</sub> content, the main effects of homogenization are a decrease in SiO<sub>2</sub> from 44.3 wt % to 42.8 wt % (on a volatile-free basis) and an increase in CaO from 13.1 wt % to 15.1 wt %. The MgO content increases slightly, and the FeO<sub>T</sub> content is nearly constant. These chemical trends are not very sensitive to the choice of carbonate composition (dolomite vs. Mg-calcite).

In terms of weight, the proportions of bubbles needed to reach 2 wt % to 4 wt % CO<sub>2</sub> after homogenization range from 2.7 % to 6.7 % (Table 4). In terms of volume, this corresponds to proportions of 6.4 % to 14.8 % if we consider the whole bubble and 4.3 % to 9.9 % if we consider only the CO<sub>2</sub> fluid. The main parameters that control these proportions are the CO<sub>2</sub> content of the silicate glass and especially the percentage of carbonates in the bubble, which strongly affects the bulk density of the bubble. The percentage of carbonates is variable and can exceed 50 vol % in some bubbles of Bas-Vivarais (unpublished data). Thus, we made a mixing calculation considering a bubble with 42 vol % carbonates and a silicate glass with 1.2 wt % CO<sub>2</sub> (the maximum measured in unheated melt inclusions), instead of 33 vol % carbonates and 0.61 wt % dissolved CO<sub>2</sub> in the calculations above. With these new parameters, the bubble volume required to reach 4 wt % CO<sub>2</sub> after homogenization falls to 10.7 vol % (6.2 vol % of CO<sub>2</sub> fluid), instead of 14.8 vol %.

These calculations are exploratory because there are currently very few constraints on the compositions and quantities of carbonates and sulfides contained in melt-inclusion-hosted bubbles and thus on the bulk composition and density of bubbles. However, if we compare the compositions of unheated melt inclusions and of melt inclusions homogenized under standard conditions, we see that the dissolution of the bubble components into the silicate liquid contributes to the evolution of major elements, in particular the decrease in SiO<sub>2</sub> and the slight increase in CaO. On the other hand, the high concentrations of FeO<sub>T</sub> and MgO in the homogenized melt inclusions require in addition a dissolution of the host olivine. In the mixing calculations of Table 4, it is interesting to note that it is not possible to reach SiO<sub>2</sub> contents as low as in our standard homogenization experiments (41.9 wt % SiO<sub>2</sub>), even in the most CO<sub>2</sub>-rich compositions (BMI-4, 42.8 wt % SiO<sub>2</sub>; BMI\*-4, 43.0 wt % SiO<sub>2</sub>). Therefore, some of the decrease in SiO<sub>2</sub> content (~1 wt %) observed in these experiments may be coupled to water loss, as proposed by Portnyagin et al. (2019).

### 5.5 The need for a multi-analytical-technique approach

High-pressure homogenization is a powerful tool to access the total CO<sub>2</sub> content of volatile-rich melt inclusions. There is, however, an intrinsic limitation to this technique which comes from the impossibility to accurately measure the parameters of the melt inclusions before homogenization: glass composition, water content, and nature and abundance of microcrystals in the bubbles. This limitation stems from the

need to keep the inclusion at a significant depth in the host crystal to avoid decrepitation. The inability to individually characterize each melt inclusion prior to HP homogenization is a source of uncertainty due to the significant heterogeneity in major and trace elements in melt inclusion suites, even within the same sample, the same crystal, or the same melt inclusion assemblage (e.g., Helo et al., 2011; Esposito et al., 2014; Wallace et al., 2015). Therefore, prior to any series of HP homogenization experiments, a thorough petrographic study of the suite of melt inclusions (location, shape, and size of melt inclusions; bubble sizes) is required, and a number of representative inclusions must be characterized by conventional glass analysis techniques (EPMA, vibrational spectroscopies, ion microprobe) and other less conventional techniques such as Raman microtomography, X-ray computed tomography, and dual-beam approaches (focused ion beam and field-emission scanning electron microscopy) to quantify the content of the bubbles (Schiavi et al., 2020).

In the future, it would be highly beneficial to systematically couple HP homogenization experiments with high-resolution X-ray computed tomography (e.g., Hanyu et al., 2020; Drignon et al., 2021). Prior to homogenization, this nondestructive technique would allow for accurate ( $\leq 0.5 \mu\text{m}$ ) measurement of the shape and size of melt inclusions and bubbles, characterization of additional phases (crystals, immiscible phases), and possibly discarding melt inclusions with hidden defects. After homogenization, X-ray computed tomography should be used to determine the final shape and size of the melt inclusions, to identify any residual or newly grown phases (bubbles, sulfides, silicate crystals, etc.) and quantify their volumes, to detect decrepitation microtextures, etc. The benefits will include the following: (1) accurate quantification of size and shape variations in melt inclusions during homogenization that will help confirm excess dissolution or crystallization of the host crystal, (2) the ability to precisely calculate the total CO<sub>2</sub> content of melt inclusions with a residual bubble through reliable measurement of volumes, and (3) the possibility of detecting experimental failure even though there is no visual evidence under the optical microscope.

### 5.6 Homogeneous vs. heterogeneous melt inclusion entrapment

As our study shows, homogenization at high pressure (up to 3–4 GPa) in a piston cylinder is a powerful approach to characterize melt inclusions very rich in volatile elements. One must be careful, however, in the interpretation of the results because there is a risk of mistakenly homogenizing melt inclusions resulting from heterogeneous entrapment. In the case of heterogeneous entrapment, the bubble is not a shrinkage bubble but comes from a primary bubble trapped with the silicate liquid at the time of the inclusion formation. Heterogeneous entrapment can involve a wide variety of immiscible fluids, such as silicate melt–CO<sub>2</sub> fluid, silicate

**Table 4.** Theoretical composition of bubbles in melt inclusions from Thueyts (Bub 33 and Bub 42) and bulk compositions (BMI and BMI\*<sup>c</sup>; bulk melt inclusion) obtained by homogenizing these bubbles with the glass phase of Thueyts melt inclusions. For BMI and BMI\*<sup>c</sup>, the number in the suffix corresponds to the weight percentage of CO<sub>2</sub> in the mixture: 2 wt %, 3 wt %, or 4 wt % CO<sub>2</sub>.

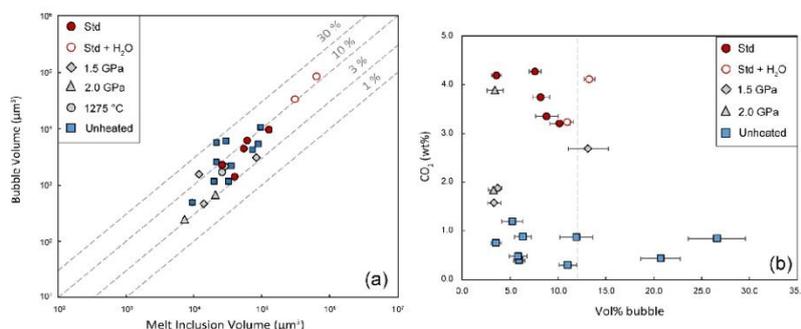
	Bub 33 <sup>a</sup>	MI <sup>b</sup>	BMI-2 <sup>c</sup>	BMI-3	BMI-4	Bub 42 <sup>d</sup>	BMI*-4 <sup>e</sup>	HOP Stdd <sup>f</sup>
SiO <sub>2</sub>		44.4	43.7	43.3	42.8		43.0	41.9
TiO <sub>2</sub>		3.0	2.9	2.9	2.9		2.9	2.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		15.6	15.4	15.3	15.1		15.2	14.9
FeO <sub>T</sub>	3.7	9.4	9.4	9.4	9.4	3.4	9.4	11.3
MnO		0.2	0.2	0.2	0.2		0.2	0.2
MgO	9.4	7.3	7.5	7.6	7.8	9.8	7.7	8.4
CaO	34.0	13.1	13.9	14.5	15.1	35.2	14.8	13.4
Na <sub>2</sub> O		4.3	4.3	4.2	4.2		4.2	4.4
K <sub>2</sub> O		1.8	1.8	1.7	1.7		1.7	1.8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.9	0.9	0.9	0.9		0.9	1.1
Σ maj.		96.7	96.1	95.1	94.1		94.1	95.6
F (ppm)		1184	1157	1134	1110		1115	1239
Cl (ppm)		1889	1849	1811	1774		1782	1970
S (ppm)	16200	1985	2384	2664	2944	13200	2625	1451
H <sub>2</sub> O		1.37	1.36	1.33	1.31		1.31	0.17
CO <sub>2</sub>	51.33	0.61	2.00	3.00	4.00	50.28	4.00	3.77
wt % bubble <sup>g</sup>			2.7	4.7	6.7		5.7	
wt % MI			97.3	95.3	93.3		94.3	
vol % bubble			6.4	10.7	14.8		10.7	
vol % CO <sub>2</sub> fl.			4.3	7.2	9.9		6.2	

<sup>a</sup> Bubble composition Bub 33 is based on the masses of carbonate, FeS<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> fluid reported by Schiavi et al. (2020) in the bubble of a melt inclusion from Thueyts, which contains 33 vol % carbonate. For the carbonate phase, we consider a mixture of 70 mol % CaCO<sub>3</sub>, 27 mol % MgCO<sub>3</sub>, and 3 mol % FeCO<sub>3</sub>. <sup>b</sup> MI is the average glass composition measured in unheated melt inclusions from Thueyts (corrected for PBC). For all the silicate liquids in the table (but not for the bubble), the major and minor elements (SiO<sub>2</sub> to P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) are normalized to a total of 100 %; the total before normalization is given in the line “Σ maj.” (major). <sup>c</sup> BMI-2 to BMI-4 are obtained by mixing Bub 33 and MI in different proportions to obtain bulk compositions with 2 wt %, 3 wt %, or 4 wt % CO<sub>2</sub>, respectively. <sup>d</sup> Bubble composition based on the same data as for Bub 33 but considering 42 vol % of carbonates instead of 33 vol % to take into account the uncertainty in Raman tomography ( $\pm 9$  vol %; Schiavi et al., 2020). <sup>e</sup> BMI\*-4 is a composition with 4 wt % CO<sub>2</sub> obtained by mixing Bub 42 with the average melt inclusion composition MI recalculated with 1.2 wt % dissolved CO<sub>2</sub> (see text for explanation). <sup>f</sup> HOP Stdd is the average composition of melt inclusions homogenized under standard conditions, with all iron recalculated as FeO. <sup>g</sup> Weight percentages of bubble and silicate glass required to produce the mixtures with 2 wt %, 3 wt %, and 4 wt % CO<sub>2</sub>. The volume percentages of the whole bubble and of CO<sub>2</sub> fluid (fl.) are given for comparison and were computed using a bulk density of 1.15 g cm<sup>-3</sup> for Bub 33 or 1.41 g cm<sup>-3</sup> for Bub 42, a density of 2.8 g cm<sup>-3</sup> for the silicate liquid, and a percentage of fluid CO<sub>2</sub> of 67 vol % in Bub 33 and 58 vol % in Bub 42.

melt–carbonate melt, silicate melt–sulfide melt, and silicate melt–aqueous solutions (e.g., Roedder, 1992; Kamenetsky and Kamenetsky, 2010). In some cases, it is straightforward to identify melt inclusions issued from heterogeneous entrapment, such as when the CO<sub>2</sub> bubble occupies a large part of the inclusion volume or the bubble / melt inclusion volume ratio varies greatly in nearby, coeval melt inclusions (e.g., Bodnar and Student, 2006; Steele-MacInnis et al., 2017; Esposito, 2021). In other cases, it is more difficult. In general, the bubble / melt inclusion volume ratio below which a melt inclusion is considered likely to result from homogeneous entrapment is  $\leq 10$  vol %: for example, 5 vol % for Hartley et al. (2014) and Moore et al. (2015) or 6 vol % to 8 vol % for Aster et al. (2016). Recently, Hanyu et al. (2020) made a series of homogenization of CO<sub>2</sub>-rich melt inclusions in olivine phenocrysts from ocean island basalts and used a threshold of 12 vol % to distinguish homogeneous from heterogeneous entrapment. At this stage, it is difficult to set the exact threshold value to be considered for our melt inclusions because of

the lack of a model describing the formation and evolution of shrinkage bubbles in the specific case of a CO<sub>2</sub>-rich magma rising rapidly from mantle depths.

In the population of melt inclusions studied, there is a positive correlation between bubble size and inclusion size, with bubble / melt inclusion ratios mostly between 3 vol % and 10 vol % (Fig. 10a). These characteristics are consistent with an origin by homogeneous entrapment for the majority of melt inclusions but do not exclude cases of heterogeneous entrapment. Some bubbles exceed 10 vol %, and there are two melt inclusions with large bubbles ( $> 20$  vol %) that must correspond to heterogeneous entrapment. Most of the melt inclusions used for the homogenization experiments had bubbles  $< 10$  vol %, with only two inclusions exceeding the 12 vol % threshold (Fig. 10b). Two major results that emerge from Fig. 10b are that there is no positive correlation between bubble volume percentage and total CO<sub>2</sub> content and that most of the highest CO<sub>2</sub> contents are related to small ( $< 5$  vol %) to medium-sized bubbles ( $< 10$  vol %).



**Figure 10.** (a) Plot of bubble volumes ( $\mu\text{m}^3$ ) as a function of melt inclusion volumes ( $\mu\text{m}^3$ ) for both the unheated melt inclusions and the melt inclusions used in the homogenization experiments (same symbols as in Fig. 9). Isovolumetric lines corresponding to bubble/melt inclusion volume ratios of 1 %, 3 %, 10 %, and 30 % are also shown. Bubble volumes were calculated from the bubble diameters assuming a spherical shape. Melt inclusion volumes and associated errors were computed following the method described by Moore et al. (2015). Most of the melt inclusions have complex shapes that were approximated by an ellipsoidal shape. (b) Plot of the total CO<sub>2</sub> contents measured in the homogenization experiments and the CO<sub>2</sub> contents measured in the glasses of unheated melt inclusions as a function of bubble sizes (in vol %). The dashed line at 12 vol % is the threshold used by Hanyu et al. (2020) to separate homogeneous from heterogeneous entrapment.

The volumetric analysis above and the relationship between bubbles' percentage by volume and total CO<sub>2</sub> contents provide strong arguments in favor of homogeneous entrapment of very CO<sub>2</sub>-rich basanitic liquids (~4 wt %) at pressures of 2 to 2.5 GPa. As low-silica alkaline liquids are expected to be generated at pressures mostly in the range 2–4 GPa depending on the model (Dasgupta et al., 2007; Foley et al., 2012; Mallik and Dasgupta, 2014; Pilet, 2015), such entrapment pressures correspond to near-source mantle depths. In this scenario of homogeneous entrapment, the lower total CO<sub>2</sub> contents measured in some inclusions could reflect a natural variability in the initial CO<sub>2</sub> contents, due for instance to melt entrapment at different pressures. Alternatively, melt inclusion entrapment could be heterogeneous and occur at lower pressures but still at least on the order of 1 GPa as indicated by dissolved CO<sub>2</sub> contents up to 1.19 wt % in the glasses of unheated melt inclusions. In this case, the wide range of total CO<sub>2</sub> contents (from 1.39 wt % to 4.27 wt %) would result from the entrapment of CO<sub>2</sub> bubbles in addition to the silicate liquid. The presence of these bubbles could be due either to deep gas exsolution during ascent of CO<sub>2</sub>-rich primary magmas or to CO<sub>2</sub> fluxing from depth. Whatever the scenario, one cannot escape the conclusion that the basanites from the Bas-Vivarais volcanic province were generated in a mantle environment rich in carbon dioxide.

It is beyond the scope of this paper to make a definitive choice between these different petrogenetic scenarios. This will be the focus of a subsequent paper based on systematic studies of melt inclusions from several volcanoes of the Bas-Vivarais province (homogenization experiments at medium to high pressure; trace and major element analyses of unheated and homogenized inclusions).

### 5.7 Insights into the mantle source of Bas-Vivarais volcanism and the origin of carbon dioxide

Thueyts melt inclusions are characterized by very high CO<sub>2</sub> contents. High CO<sub>2</sub> contents have already been reported in other alkaline magmas from different continental intraplate settings but not to the same extent as in the Bas-Vivarais volcanic province: for instance, up to 1.8 wt % in basanites from Ross Island, within the West Antarctic Rift System (Rasmussen et al., 2017), or 2.5 wt % in Montcineyre basanite, in the French Massif Central (Schiavi et al., 2020). In basanites from the East African Rift, Hudgins et al. (2015) measured total CO<sub>2</sub> contents up to 1 wt % and calculated initial CO<sub>2</sub> contents in the primary magmas of 3 wt % to 5 wt % or 5 wt % to 10 wt % on the basis of CO<sub>2</sub>-Nb and CO<sub>2</sub>-Cl systematics, respectively.

The abundance of CO<sub>2</sub> in Thueyts melt inclusions is in good agreement with current petrogenetic models of low-silica alkaline lavas. It is now well accepted that low-silica magmas such as nephelinites and basanites cannot be produced directly from dry lherzolites and that the presence of volatiles and/or recycled components in the source region is required to explain their major element compositions, their high content of incompatible trace elements, and their isotopic signature (e.g., Pilet, 2015). The nature of the recycled components (oceanic crust, delaminated lower crust) is still a matter of debate, but the participation of a carbonate component is increasingly recognized as being critical (Dasgupta et al., 2007; Zeng et al., 2010; Mallik and Dasgupta, 2014; Hammouda and Keshav, 2015; Xu et al., 2020; Brenna et al., 2021). For example, Xu et al. (2020) concluded that the Cenozoic low-silica alkaline lavas of eastern China were produced in two stages: first partial melting of recycled oceanic crust (eclogite) in the presence of pervasive

carbonate melt that yielded relatively silica-rich melts and then reaction between these silica-rich melts and peridotite to generate silica-undersaturated alkaline magmas. Alternatively, low-silica alkaline lavas could be produced directly by low-degree melting of a metasomatized peridotite enriched in CO<sub>2</sub> (0.1 wt %–0.25 wt % CO<sub>2</sub>) by the addition of a carbonatitic melt (Dasgupta et al., 2007).

Direct evidence of carbonatitic magmatism in the French Massif Central is very rare: a few occurrences of carbonatites mixed with Cenozoic volcanic products, with negligible erupted volumes (Chazot and Mergoïl-Daniel, 2012), or subtle geochemical signatures of metasomatism by carbonatitic melts or by carbonated alkali basalt melts in some xenoliths from the lithospheric mantle (e.g., Uenver-Thiele et al., 2017; Puziewicz et al., 2020). The generation of low-silica alkaline magmas, such as the basanites of the Bas-Vivarais volcanic province, and the abundance of CO<sub>2</sub> in these magmas are arguments in favor of a more pervasive presence of interstitial carbonatitic melt in the deeper mantle of the French Massif Central, beneath the lithosphere–asthenosphere boundary.

## 6 Conclusions

In this paper, we present a new technique to homogenize volatile-rich olivine-hosted melt inclusions in a piston-cylinder apparatus at pressures up to 3–4 GPa. We applied this technique to olivine phenocrysts from Thueyts basanite, of the Bas-Vivarais volcanic province, in the French Massif Central. Thueyts melt inclusions were chosen because of their high CO<sub>2</sub> contents, as indicated by up to 1.19 wt % dissolved CO<sub>2</sub> in the glasses and by the presence of shrinkage bubbles containing a multitude of carbonate microcrystals in addition to CO<sub>2</sub> fluid. In all the melt inclusions treated at 2.5 GPa–1300 °C and half of those treated at 2 GPa–1300 °C, we were able to completely homogenize the melt inclusions, and we obtained total CO<sub>2</sub> contents ranging from 3.20 wt % to 4.27 wt % (3.7 wt % on average). In all the other melt inclusions (equilibrated at 1.5 or 2 GPa and 1300 °C or at 2.5 GPa–1275 °C), we obtained lower and more variable total CO<sub>2</sub> contents (1.39 wt % to 2.93 wt %), either because of a natural variability in the initial CO<sub>2</sub> contents or because of CO<sub>2</sub> loss by decrepitation. The abundance of CO<sub>2</sub> in the primary magmas of the Bas-Vivarais volcanic province is in good agreement with the presence of a carbonatite component in the mantle source regions of low-silica alkaline magmas, as advocated by most current petrogenetic models. High-pressure homogenization of melt inclusions representative of near-primary mantle magmas is a powerful approach to investigate the nature of their source regions and the melting conditions.

**Data availability.** Most of the relevant data are included in the article (in Tables 2 and 3) or the Supplement (Tables S2, S3, and S4). Raw data not included can be provided by the corresponding author upon request.

**Supplement.** The supplement related to this article is available online at: <https://doi.org/10.5194/ejm-34-325-2022-supplement>.

**Author contributions.** DL designed the experiments at high pressure, and RB carried them out. RB prepared the samples and performed the measurements with FS. RB and NC carried out the experiments with the heating stage. CF performed the measurements with the CHNS. RB, DL, FS, and NC analyzed the data. RB and DL prepared the manuscript with contributions from all other co-authors.

**Competing interests.** The contact author has declared that neither they nor their co-authors have any competing interests.

**Disclaimer.** Publisher's note: Copernicus Publications remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

**Special issue statement.** This article is part of the special issue "Probing the Earth: experiments and mineral physics at mantle depths". It is not associated with a conference.

**Acknowledgements.** The authors thank the following people for their help and technical assistance: Jean-Luc Devidal (electron probe microanalysis), Emmy Voyer (scanning electron microscopy), Franck Pointud and Antoine Mathieu (management and maintenance of experimental facilities), and Jean-Louis Fruquière and Cyrille Guillot (machine shop). We also thank Hans Kerppler (Bayerisches Geoinstitut), Ali Bouhifd, Mickaël Laumonier, Manon Hardiagon, and Emmanuelle Defive for scientific discussions and advice. The field-emission SEM image in Fig. 1c was made with a Helios G4 PFIB CXe DualBeam at the Thermo Fisher Scientific NanoPort in Eindhoven, the Netherlands. Letian Li and Laurent Vassé are warmly thanked for their hospitality and expertise. We are grateful to the two reviewers, Rosario Esposito and Maxim Portnyagin, for their constructive comments, and to Max Wilke for editorial handling and patience as well as Elisabetta Rampone. Roxane Buso thanks the region of Auvergne-Rhône-Alpes for funding her doctoral thesis. This is a contribution of the Laboratory of Excellence ClerVolc (Clermont-Ferrand Centre for Volcano Research; no. 535).

**Financial support.** This research has been supported by the Région Auvergne-Rhône-Alpes (Pack Ambition Recherche; grant no. VolcAURA-LS172914).

*Review statement.* This paper was edited by Max Wilke and reviewed by Rosario Esposito and Maxim Portnyagin.

## References

- Akella, J., Vaidya, S. N., and Kennedy, G. C.: Melting of sodium chloride at pressures to 65 kbar, *Phys. Rev.*, 185, 1135–1140, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.185.1135>, 1969.
- Anderson, A. T. and Brown, G. G.: CO<sub>2</sub> contents and formation pressures of some Kilauean melt inclusions, *Am. Mineral.*, 78, 794–803, 1993.
- Anderson, A. T., Davis, A. M., and Lu, F.: Evolution of Bishop Tuff rhyolitic magma based on melt and magnetite inclusions and zoned phenocrysts, *J. Petrol.*, 41, 449–473, <https://doi.org/10.1093/petrology/41.3.449>, 2000.
- Aster, E. M., Wallace, P. J., Moore, L. R., Watkins, J., Gazel, E., and Bodnar, R. J.: Reconstructing CO<sub>2</sub> concentrations in basaltic melt inclusions using Raman analysis of vapor bubbles, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 323, 148–162, <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.04.028>, 2016.
- Audétat, A. and Lowenstern, J. B.: Melt inclusions, in: *Treatise on Geochemistry*, 2nd Edn., edited by: Holland, H. D. and Turekian, K. K., Elsevier, Oxford, 143–173, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01106-2>, 2014.
- Baker, D. R. and Moretti, R.: Modeling the solubility of sulfur in magmas: A 50-year old geochemical challenge, *Rev. Mineral. Geochem.*, 73, 167–213, <https://doi.org/10.2138/rmg.2011.73.7>, 2011.
- Bartoli, O., Cesare, B., Poli, S., Acosta-Vigil, A., Esposito, R., Turina, A., Bodnar, R. J., Angel, R. J., and Hunter, J.: Nanogranite inclusions in migmatitic garnet: behavior during piston cylinder re-melting experiments, *Geofluids*, 13, 405–420, <https://doi.org/10.1111/gfl.12038>, 2013.
- Bartoli, O., Acosta-Vigil, A., Ferrero, S., and Cesare, B.: Granitoid magmas preserved as melt inclusions in high-grade metamorphic rocks, *Am. Mineral.*, 101, 1543–1559, <https://doi.org/10.2138/am-2016-5541CCBYNCND>, 2016.
- Bodnar, R. J. and Student, J. J.: Melt inclusions in plutonic rocks: petrography and microthermometry, in: *Melt inclusions in plutonic rocks*, edited by: Webster J. D., Mineralogical Association of Canada Short Course, 36, 1–25, <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2007.00192.x>, 2006.
- Brenna M., Ubide, T., Nichols, A. R. L., Mollo, S., and Pontesilli, A.: Anatomy of Intraplate Monogenetic Alkaline Basaltic Magmatism: Clues From Magma, Crystals, and Glass, in: *Crustal Magmatic System Evolution: Anatomy, Architecture, and Physico-Chemical Processes*, edited by: Masotta, M., Beier, C., and Mollo, S., American Geophysical Union, *Geophys. Monogr.*, 264, 79–103, <https://doi.org/10.1002/9781119564485.ch4>, 2021.
- Brooker, R. A., Kohn, S. C., Holloway, J. R., and McMillan, P. F.: Structural controls on the solubility of CO<sub>2</sub> in silicate melts, Part I: bulk solubility data, *Chem. Geol.*, 174, 225–239, [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00353-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00353-3), 2001.
- Cannatelli, C., Doherty, A. L., Esposito, R., Lima, A., and De Vivo, B.: Understanding a volcano through a droplet: A melt inclusion approach, *J. Geochem. Explor.*, 171, 4–19, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.10.003>, 2016.
- Carlson, W. D.: Vanadium pentoxide as a high-temperature solvent for phase equilibrium studies in CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, *Contrib. Mineral. Petr.*, 92, 89–92, <https://doi.org/10.1007/BF00373966>, 1986.
- Cesare, B., Acosta-Vigil, A., Bartoli, O., and Ferrero, S.: What can we learn from melt inclusions in migmatites and granulites?, *Lithos*, 239, 186–216, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.09.028>, 2015.
- Chazot, G. and Mergoïl-Daniel, J.: Co-eruption of carbonate and silicate magmas during volcanism in the Limagne graben (French Massif Central), *Lithos*, 154, 130–146, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.06.032>, 2012.
- Chen, Y., Provost, A., Schiano, P., and Cluzel, N.: The rate of water loss from olivine hosted melt inclusions, *Contrib. Mineral. Petr.*, 162, 625–636, <https://doi.org/10.1007/s00410-011-0616-5>, 2011.
- Danyushevsky, L. V., McNeill, A. W., and Sobolev, A. V.: Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications, *Chem. Geol.*, 183, 5–24, [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00369-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00369-2), 2002.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M. M., and Smith, N. D.: Partial melting experiments of peridotite + CO<sub>2</sub> at 3 GPa and genesis of alkalic ocean island basalts, *J. Petrol.*, 48, 2093–2124, <https://doi.org/10.1093/petrology/egm053>, 2007.
- Drignon, M. J., Arbaret, L., Cluzel, N., Nielsen, R. L., and Bodnar, R. J.: Experimentally induced volumetric re-equilibration of plagioclase-hosted melt inclusions, *Geochem. Geophys. Geosy.*, 22, 2020GC009357, <https://doi.org/10.1029/2020GC009357>, 2021.
- Duan, X.: A general model for predicting the solubility behaviour of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> fluids in silicate melts over a wide range of pressure, temperature and compositions, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 125, 582–609, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.018>, 2014.
- Eguchi, J. and Dasgupta, R.: A CO<sub>2</sub> solubility model for silicate melts from fluid saturation to graphite or diamond saturation, *Chem. Geol.*, 487, 23–38, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.04.012>, 2018.
- Esposito, R.: A protocol and review of methods to select, analyze and interpret melt inclusions to determine pre-eruptive volatile contents of magmas, in: *Fluid and Melt Inclusions: Applications to Geologic Processes*, edited by: Lecumberri-Sanchez, P., Steele-MacInnis, M., and Kontak, D. J., Mineralogical Association of Canada Short Course, 49, 163–194, 2021.
- Esposito, R., Bodnar, R. J., Danyushevsky, L. V., De Vivo, B., Fedele, L., Hunter, J., Lima, A., and Shimizu, N.: Volatile evolution of magma associated with the Solchiaro eruption in the Phlegrean Volcanic District (Italy), *J. Petrol.*, 52, 2431–2460, <https://doi.org/10.1093/petrology/egr051>, 2011.
- Esposito, R., Hunter, J., Schiffbauer, J., Shimizu, N., Bodnar, R. J.: An assessment of the reliability of melt inclusions as recorders of the pre-eruptive volatile content of magmas, *Am. Mineral.*, 99, 976–998, <https://doi.org/10.2138/am.2014.4574>, 2014.
- Esposito, R., Lamadrid, H. M., Redi, D., Steele-MacInnis, M., Bodnar, R. J., Manning, C. E., De Vivo, B., Cannatelli, C., and Lima, A.: Detection of liquid H<sub>2</sub>O in vapor bubbles in reheated melt inclusions: Implications for magmatic fluid composition and volatile budgets of magmas?, *Am. Mineral.*, 101, 1691–1695, <https://doi.org/10.2138/am-2016-5689>, 2016.

- Ferrero, S. and Angel, R. J.: Micropetrology: Are Inclusions Grains of Truth?, *J. Petrol.*, 59, 1671–1700, <https://doi.org/10.1093/ptology/egy075>, 2018.
- Ferrero, S., O'Brien, P. J., Borghini, A., Wunder, B., Wälle, M., Günter, C., and Ziemann, M. A.: A treasure chest full of nanogranitoids: an archive to investigate crustal melting in the Bohemian Massif, in: *Metamorphic Geology: Microscale to Mountain Belts*, edited by: Ferrero, S., Lanari, P., Goncalves, P., and Grosch, E. G., *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 478, 13–38, <https://doi.org/10.1144/SP478.19>, 2018.
- Foley, S. F., Link, K., Tiberindwa, J. V., and Barifajjo, E.: Patterns and origin of igneous activity around the Tanzanian craton, *J. Afr. Earth Sci.*, 62, 1–18, <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2011.10.001>, 2012.
- Frezzotti, M. L.: Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications to petrology, *Lithos*, 55, 273–299, [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(00\)00048-7](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(00)00048-7), 2001.
- Gaboricau, M., Laubier, M., Bolfan-Casanova, N., McCammon, C. A., Vantelon, D., Chumakov, A. I., Schiavi, F., Neuville, D. R., and Venugopal, S.: Determination of Fe<sup>3+</sup>/ΣFe of olivine-hosted melt inclusions using Mössbauer and XANES spectroscopy, *Chem. Geol.*, 547, 119646, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119646>, 2020.
- Gactani, G. A., O'Leary, J. A., Shimizu, N., Buchholz, C. E., and Newville, M.: Rapid reequilibration of H<sub>2</sub>O and oxygen fugacity in olivine-hosted melt inclusions, *Geology*, 40, 915–918, <https://doi.org/10.1130/G32992.1>, 2012.
- Hammouda, T. and Keshav, S.: Melting in the mantle in presence of carbon: review of experiments and discussion on the origin of carbonatites, *Chem. Geol.*, 418, 171–188, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.05.018>, 2015.
- Hanyu, T., Yamamoto, J., Kimoto, K., Shimizu, K., and Ushikubo, T.: Determination of total CO<sub>2</sub> in melt inclusions with shrinkage bubbles, *Chem. Geol.*, 557, 119855, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119855>, 2020.
- Hartley, M. E., Maclennan, J., Edmonds, M., and Thordarson, T.: Reconstructing the deep CO<sub>2</sub> degassing behaviour of large basaltic fissure eruptions, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 393, 120–131, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.02.031>, 2014.
- Helo, C., Longpré, M.-A., Shimizu, N., Clague, D. A., and Stix, J.: Explosive eruptions at mid-ocean ridges driven by CO<sub>2</sub>-rich magmas, *Nat. Geosci.*, 4, 260–263, <https://doi.org/10.1038/ngeo1104>, 2011.
- Hudgins, T. R., Mukasa, S. B., Simon, A. C., Moore, G., and Barifajjo, E.: Melt inclusion evidence for CO<sub>2</sub>-rich melts beneath the western branch of the East African Rift: implications for long-term storage of volatiles in the deep lithospheric mantle, *Contrib. Mineral. Petr.*, 169, 46, <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1140-9>, 2015.
- Ito, K., Sato, H., Kanazawa, H., Kawame, N., Tamada, O., Miyazaki, K., Uehara, S., Iio, Y., Takei, H., Kitazawa, T., Koike, M., Matsushita, Y., and Ito, Y.: First synthesis of olivine single crystal as large as 250 carats, *J. Cryst. Growth*, 253, 557–561, [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01029-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01029-7), 2003.
- Jannot, S., Schiano, P., and Boivin, P.: Melt inclusions in scoria and associated mantle xenoliths of Puy Beauvit Volcano, Chaîne des Puys, Massif Central, France, *Contrib. Mineral. Petr.*, 149, 600–612, <https://doi.org/10.1007/s00410-005-0670-y>, 2005.
- Kamenetsky, V. S. and Kamenetsky, M. B.: Magmatic fluids immiscible with silicate melts: examples from inclusions in phenocrysts and glasses, and implications for magma evolution and metal transport, *Geofluids*, 10, 293–311, <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2009.00272.x>, 2010.
- Kamenetsky, V. S., Davidson, P., Mernagh, T. P., Crawford, A. J., Gemmill, J. B., Portnyagin, M. V., and Shinjo, R.: Fluid bubbles in melt inclusions and pillow-rim glasses: high-temperature precursors to hydrothermal fluids?, *Chem. Geol.*, 183, 349–364, [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00383-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00383-7), 2002.
- Kent, A. J. R.: Melt inclusions in basaltic and related volcanic rocks, *Rev. Mineral. Geochem.*, 69, 273–331, <https://doi.org/10.2138/rmg.2008.69.8>, 2008.
- Kimura, T.: Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders, in: *Advances in Ceramics – Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, chap. 4, edited by: Sikalidis, C., *IntechOpen*, 75–100, <https://doi.org/10.1002/chin.201326193>, 2011.
- Lewis, K. R., Ustunisik, G. K., and Nielsen, R. L.: Experimental constraints on homogenization of plagioclase-hosted melt inclusions from plagioclase ultraphyric basalts, *Front. Earth Sci.*, 8, 584371, <https://doi.org/10.3389/feart.2020.584371>, 2021.
- Li, J. and Li, S.: Application of hydrothermal diamond anvil cell to homogenization experiments of silicate melt inclusions, *Acta Geol. Sin.-Engl.*, 88, 854–864, <https://doi.org/10.1111/1755-6724.12242>, 2014.
- Long, D. A.: Raman Spectroscopy, in: *The Characterization of Chemical Purity: Organic Compounds*, edited by: Staveley, L. A. K., Elsevier, New-York, 276 pp., 1977.
- Lowenstern, J. B.: Applications of silicate melt inclusions to the study of magmatic volatiles, in: *Magmas, Fluids and Ore Deposits, Volume #23*, edited by: Thompson J. F. H., *Mineralogical Association of Canada Short Course*, 71–99, 1995.
- Maclennan, J.: Bubble formation and decrepitation control the CO<sub>2</sub> content of olivine-hosted melt inclusions, *Geochem. Geophys. Geosy.*, 18, 597–616, <https://doi.org/10.1002/2016GC006633>, 2017.
- Malaspina, N., Hermann, J., Scambelluri, M., and Compagnoni, R.: Polyphase inclusions in garnet-orthopyroxenite (Dabie Shan, China) as monitors for metasomatism and fluid-related trace element transfer in subduction zone peridotite, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 249, 173–187, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.07.017>, 2006.
- Mallik, A. and Dasgupta, R.: Effect of variable CO<sub>2</sub> on eclogite-derived andesite and lherzolite reaction at 3 GPa – Implications for mantle source characteristics of alkalic ocean island basalts, *Geochem. Geophys. Geosy.*, 15, 1533–1557, <https://doi.org/10.1002/2014GC005251>, 2014.
- Massare, D., Métrich, N., and Clocchiatti, R.: High-temperature experiments on silicate melt inclusions in olivine at 1 atm: Inference on temperatures of homogenization and H<sub>2</sub>O concentrations, *Chem. Geol.*, 183, 87–98, [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00373-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00373-4), 2002.
- Métrich, N. and Wallace, P. J.: Volatile abundances in basaltic magmas and their degassing paths tracked by melt inclusions, *Rev. Mineral. Geochem.*, 69, 363–402, <https://doi.org/10.2138/rmg.2008.69.10>, 2008.
- Mironov, N., Portnyagin, M., Botcharnikov, R., Gurenko, A., Hoernle, K., and Holtz, F.: Quantification of the CO<sub>2</sub> budget and H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> systematics in subduction-zone magmas

- through the experimental hydration of melt inclusions in olivine at high H<sub>2</sub>O pressure, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 425, 1–11, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.05.043>, 2015.
- Moore, L. R., Gazel, E., Tuohy, R., Lloyd, A., Esposito, R., Steele-MacInnis, M., Hauri, E. H., Wallace, P. J., Plank, T., and Bodnar, R. J.: Bubbles matter: An assessment of the contribution of vapor bubbles to melt inclusion volatile budgets, *Am. Mineral.*, 100, 806–823, <https://doi.org/10.2138/am-2015-5036>, 2015.
- Morizet, Y., Brooker, R. A., Iacono-Marziano, G., and Kjarsgaard, B. A.: Quantification of dissolved CO<sub>2</sub> in silicate glasses using micro-Raman spectroscopy, *Am. Mineral.*, 98, 1788–1802, <https://doi.org/10.2138/am.2013.4516>, 2013.
- Naumov, V. B., Portnyagin, M. V., Tolstykh, M. L., and Yarmolyuk, V. V.: Composition of magmatic melts from the Southern Baikal volcanic region: A study of inclusions in olivine from trachybasalts, *Geochem. Int.*, 41, 213–223, 2003.
- Nomade, S., Genty, D., Sasco, R., Scao, V., Féreglio, V., Baffier, D., Guillou, H., Bourdier, C., Valladas, H., Reigner, E., Debard, E., Pastre, J.-F., and Geneste, J.-M.: A 36,000-year-old volcanic eruption depicted in the Chauvet-Pont d'Arc Cave (Ardèche, France)?, *PLoS ONE*, 11, e0146621, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0146621>, 2016.
- Perchuk, A. L., Burchard, M., Maresch, W. V., and Schertl, H. P.: Melting of hydrous and carbonate mineral inclusions in garnet host during ultrahigh pressure experiments, *Lithos*, 103, 25–45, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2007.09.008>, 2008.
- Perrin, J., Vielzeuf, D., Laporte, D., Ricolleau, A., Rossman, G. R., and Floquet, N.: Raman characterization of synthetic magnesian calcites, *Am. Mineral.*, 101, 2525–2538, <https://doi.org/10.2138/am-2016-5714>, 2016.
- Pilet, S.: Generation of low-silica alkaline lavas: Petrological constraints, models, and thermal implications, in: *The Interdisciplinary Earth: A Volume in Honor of Don L. Anderson*, edited by: Foulger, G. R., Lustrino, M., and King, S. D., *Geol. S. Am. S. 514 and American Geophysical Union Special Publication 71*, 281–304, [https://doi.org/10.1130/2015.2514\(17\)](https://doi.org/10.1130/2015.2514(17)), 2015.
- Portnyagin, M., Almeev, R., Matveev, S., and Holtz, F.: Experimental evidence for rapid water exchange between melt inclusions in olivine and host magma, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 272, 541–552, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.05.020>, 2008.
- Portnyagin, M., Mironov, N., Botcharnikov, R., Gurenko, A., Almeev, R. R., Luft, C., and Holtz, F.: Dehydration of melt inclusions in olivine and implications for the origin of silica-undersaturated island-arc melts, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 517, 95–105, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.04.021>, 2019.
- Putirka, K. D., Perfit, M., Ryerson, F. J., and Jackson, M. G.: Ambient and excess mantle temperatures, olivine thermometry, and active vs. passive upwelling, *Chem. Geol.*, 241, 177–206, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.01.014>, 2007.
- Puziewicz, J., Matusiak-Matek, M., Ntaflou, T., Grégoire, M., Kaczmarek, M.-A., Aulbach, S., Ziobro, M., and Kukuła, A.: Three major types of subcontinental lithospheric mantle beneath the Variscan orogen in Europe, *Lithos*, 362–363, 105467, <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105467>, 2020.
- Rasmussen, D. J., Kyle, P. R., Wallace, P. J., Sims, K. W. W., Gaetani, G. A., and Phillips, E. H.: Understanding degassing and transport of CO<sub>2</sub>-rich alkalic magmas at Ross Island, Antarctica using olivine-hosted melt inclusions, *J. Petrol.*, 58, 841–862, <https://doi.org/10.1093/ptrology/egx036>, 2017.
- Rasmussen, D. J., Plank, T. A., Wallace, P. J., Newcombe, M. E., and Lowenstern, J. B.: Vapor-bubble growth in olivine-hosted melt inclusions, *Am. Mineral.*, 105, 1898–1919, <https://doi.org/10.2138/am-2020-7377>, 2020.
- Robidoux, P., Frezzotti, M. L., Hauri, E. H., and Aiuppa, A.: Shrinkage bubbles: the C-O-H-S magmatic fluid system at San Cristobal volcano, *J. Petrol.*, 59, 2093–2122, <https://doi.org/10.1093/ptrology/egy092>, 2018.
- Rochette, P., Bertrand, H., Braun, C., and Berger, E.: La province volcanique Pléistocène Supérieur du Bas-Vivarais (Ardèche, France): propagation de fentes crustales en échelons?, *CR Acad. Sci.*, 316, 913–920, 1993.
- Roedder, E.: Origin and significance of magmatic inclusions, *B. Mineral.*, 102, 487–510, 1979.
- Roedder, E.: Fluid inclusion evidence for immiscibility in magmatic differentiation, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 56, 5–20, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90113-W](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90113-W), 1992.
- Rose-Koga, E. F., Koga, K. T., Devidal, J.-L., Shimizu, N., Le Voyer, M., Dalou, C., and Döbeli, M.: In-situ measurements of magmatic volatile elements, F, S, and Cl, by electron microprobe, secondary ion mass spectrometry, and heavy ion elastic recoil detection analysis, *Am. Mineral.*, 105, 616–626, <https://doi.org/10.2138/am-2020-7221>, 2020.
- Schiano, P.: Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals, *Earth Sci. Rev.*, 63, 121–144, [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(03\)00034-5](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(03)00034-5), 2003.
- Schiavi, F., Provost, A., Schiano, P., and Cluzel, N.: P–V–T–X evolution of olivine-hosted melt inclusions during high-temperature homogenization treatment, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 172, 1–21, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.09.025>, 2016.
- Schiavi, F., Bolfan-Casanova, N., Withers, A. C., Médard, E., Laumonier, M., Laporte, D., Flaherty, T., and Gómez-Ulla, A.: Water quantification in silicate glasses by Raman spectroscopy: Correcting for the effects of confocality, density and ferric iron, *Chem. Geol.*, 483, 312–331, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.02.036>, 2018.
- Schiavi, F., Bolfan-Casanova, N., Buso, R., Laumonier, M., Laporte, D., Medjoubi, K., Venugopal, S., Gómez-Ulla, A., Cluzel, N., and Hardiagon, M.: Quantifying magmatic volatiles by Raman microtomography of glass inclusion-hosted bubbles, *Geochem. Perspect. Lett.*, *European Association of Geochemistry*, 16, 17–24, <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2038>, 2020.
- Shaw, A. M., Behn, M. D., Humphris, S. E., Sohn, R. A., and Gregg, P. M.: Deep pooling of low degree melts and volatile fluxes at the 85° E segment of the Gakkel Ridge: Evidence from olivine-hosted melt inclusions and glasses, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 289, 311–322, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.11.018>, 2010.
- Sheikh, R. A.: The synthesis of cementitious compounds in molten salts, Doctoral dissertation, University College London, 2016.
- Skirius, C. M., Peterson, J. W., and Anderson, A. T.: Homogenizing rhyolitic glass inclusions from the Bishop Tuff, *Am. Mineral.*, 75, 1381–1398, 1990.
- Skogby, H.: Mineral synthesis by flux-growth methods, in: *Microscopic properties and processes in minerals*, edited by: Wright, K. and Catlow, R., Kluwer academic Publishers, the Netherlands, 189–199, 1999.
- Sobolev, A. V.: Melt inclusions in minerals as a source of principle petrological information, *Petrology*, 4, 228–239, 1996.

- Song, Y., Chou, I.-M., Hu, W., Burruss, R., and Lu, W.: CO<sub>2</sub> density-Raman shift relation derived from synthetic inclusions in fused silica capillaries and its application, *Acta Geol. Sin.-Eng.*, 83, 932–938, <https://doi.org/10.1111/j.1755-6724.2009.00090.x>, 2009.
- Sparks, H. A. and Mavrogenes, J. A.: Sulfide melt inclusions as evidence for the existence of a sulfide partial melt at Broken Hill, Australia, *Econ. Geol.*, 100, 773–779, <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.100.4.773>, 2005.
- Steele-MacInnis, M., Esposito, R., and Bodnar, R. J.: Thermodynamic model for the effect of post-entrapment crystallization on the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> systematics of vapor-saturated, silicate melt inclusions, *J. Petrol.*, 52, 2461–2482, <https://doi.org/10.1093/petrology/egr052>, 2011.
- Steele-MacInnis, M., Esposito, R., Moore, L. R., and Hartley, M. E.: Heterogeneously entrapped, vapor-rich melt inclusions record pre-eruptive magmatic volatile contents, *Contrib. Mineral. Petr.*, 172, 18, <https://doi.org/10.1007/s00410-017-1343-3>, 2017.
- Student, J. J. and Bodnar, R. J.: Silicate melt inclusions in porphyry copper deposits: identification and homogenization behavior, *Can. Mineral.*, 42, 1583–1599, <https://doi.org/10.2113/gscanmin.42.5.1583>, 2004.
- Thibault, Y. and Holloway, J. R.: Solubility of CO<sub>2</sub> in a Ca-rich leucite: effects of pressure, temperature, and oxygen fugacity, *Contrib. Mineral. Petr.*, 116, 216–224, 1994.
- Thomas, R., Webster, J. D., and Davidson, P.: Understanding pegmatite formation: the melt and fluid inclusion approach, *Mineralogical Association of Canada, Short Course, Montreal, Quebec*, 36, 189–210, 2006.
- Toplis, M. J.: The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: Criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems, *Contrib. Mineral. Petr.*, 149, 22–39, <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0629-4>, 2005.
- Tucker, J. M., Hauri, E. H., Pietruszka, A. J., Garcia, M. O., Marske, J. P., and Trusdell, F. A.: A high carbon content of the Hawaiian mantle from olivine-hosted melt inclusions, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 254, 156–172, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.04.001>, 2019.
- Uenver-Thiele, L., Woodland, A. B., Seitz, H.-M., Downes, H., and Altherr, R.: Metasomatic processes revealed by trace element and redox signatures of the lithospheric mantle beneath the Massif Central, France, *J. Petrol.*, 58, 395–422, <https://doi.org/10.1093/petrology/egx020>, 2017.
- Venugopal, S., Schiavi, F., Mouné, S., Bolfan-Casanova, N., Druitt, T., Williams-Jones, G.: Melt inclusion vapour bubbles: the hidden reservoir for major and volatile elements, *Sci. Rep.-UK*, 10, 9034, <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65226-3>, 2020.
- Wallace, P. J. and Edmonds, M.: The sulfur budget in magmas: Evidence from melt inclusions, submarine glasses, and volcanic gas emissions, *Rev. Mineral. Geochem.*, 73, 215–246, <https://doi.org/10.2138/rmg.2011.73.8>, 2011.
- Wallace, P. J., Kamenetsky, V. S., and Cervantes, P.: Melt inclusion CO<sub>2</sub> contents, pressures of olivine crystallization, and the problem of shrinkage bubbles, *Am. Mineral.*, 100, 787–794, <https://doi.org/10.2138/am-2015-5029>, 2015.
- Xu, R., Liu, Y., Wang, X.-C., Foley, S. F., Zhang, Y., and Yuan, H.: Generation of continental intraplate alkali basalts and implications for deep carbon cycle, *Earth Sci. Rev.*, 201, 103073, <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.103073>, 2020.
- Zeng, G., Chen, L. H., Xu, X. S., Jiang, S. Y., and Hofmann, A. W.: Carbonated mantle sources for Cenozoic intra-plate alkaline basalts in Shandong, North China, *Chem. Geol.*, 273, 35–45, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.02.009>, 2010.

**Tableau 3.1.** Conditions de synthèse et teneurs en volatils des verres basanitiques de référence (ce tableau correspond à la Table S1 de l'article de Buso et al., 2022).

Glasses	Synthesis method	Analytical technique	P	T	Time	Thickness <sup>1</sup>	±	Density <sup>2</sup>	±	FTIR <sup>3</sup>				CHNS <sup>4</sup>				References
										Water content	± 1 σ	CO <sub>2</sub> content	± 1 σ	Water content	± 1 σ	CO <sub>2</sub> content	± 1 σ	
										wt%		wt%		wt%		wt%		
BSN050417	GMF	FTIR	0	1300	4	0.0410	0.0005	2841	37	0.023	0.001	0.00						Schiavi et al. (2018)
BSN081117-1	PC	FTIR/ CHNS	1.5	1325	3	0.0054	0.0007	2811	21	2.21	0.13	0.54	0.02	2.46	0.02	0.69	0.05	Schiavi et al. (2018)
BSN081117-2	PC	FTIR/ CHNS	1.5	1325	3	0.0055	0.0007	2794	11	2.48	0.10	1.76	0.03	2.57	0.06	1.76	0.04	Schiavi et al. (2018)
BSN101117-1	PC	FTIR/ CHNS	1.5	1325	3	0.0095	0.0001	2793	43	1.92	0.07	0.82	0.03	1.87		0.85	0.05	Schiavi et al. (2018)
BSN101117-2	PC	FTIR/ CHNS	2.2	1325	3	0.0015	0.0003	2790	48	2.86	0.17	2.59	0.06	3.06	0.06	2.91	0.01	Schiavi et al. (2018)
BSN150121	PC	FTIR/ CHNS	2.5	1390	3	0.0034	0.0002	2778		3.02		3.94		2.78		3.69	0.05	This study
BSN210121	PC	FTIR/ CHNS	2.5	1390	3	0.0017	0.0002	2772		2.89		4.44		2.83		4.46	0.05	This study

Abbreviations: GMF, gas-mixing furnace; PC, piston cylinder apparatus; P, pressure; T, temperature; t, time; FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy; CHNS, Elemental analysis; n.d. not determined.

<sup>1</sup>Thickness of BSN150121 and BSN210121 was determined 1) by counting the interference fringes on the IR spectra collected in reflective mode during the FTIR analysis and 2) by measuring the microscope vertical displacement between the two polished surfaces of the reference glasses when Raman laser is focused on them.

<sup>2</sup>Density of BSN150121 and BSN210121 was calculated by extrapolation of the linear regression defined by the five glasses of Schiavi et al. (2018) (see text). Density of the reference glasses of Schiavi et al. (2018) was measured by Archimedes' method.

<sup>3</sup>Water contents were determined using the molar absorption coefficient for water band at 3500 cm<sup>-1</sup> (57.3 ± 1.8 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) provided by Shishkina et al. (2014). CO<sub>2</sub> contents of reference glasses were quantified using the molar absorption coefficients determined in this study (this explains little differences with the values reported in Schiavi et al., 2018). The values given are the average of several measurements, with the exception of BSN150121 and BSN210121.

<sup>4</sup>Water and CO<sub>2</sub> contents are the average of several measurements, with the exception of BSN101117-1, BSN150121 and BSN210121. The error associated with the CO<sub>2</sub> contents given for BSN081117-1, BSN101117-1, BSN150121 and BSN210121 is the largest difference between the CO<sub>2</sub> contents of the glasses obtained for two sessions.

### 3.2.4 Synthèse de verres basanitiques riches en CO<sub>2</sub>

Afin de réaliser une quantification des teneurs en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O par spectrométrie Raman, cinq verres basanitiques de référence aux teneurs en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O connus, issus du travail de Schiavi et al. (2018), ont été utilisés comme standards externes. Cependant, les teneurs en CO<sub>2</sub> des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais sont particulièrement élevées et bien supérieures aux teneurs de ces verres de référence. Il était donc nécessaire de réaliser de nouveaux verres basanitiques afin d'étendre la calibration aux teneurs élevées en CO<sub>2</sub> mesurées dans les inclusions magmatiques. Deux nouveaux verres basanitiques de référence ont été synthétisés : BSN150121 (3,69 ± 0,05 wt% CO<sub>2</sub>) et BSN210121 (4,46 ± 0,05 wt% CO<sub>2</sub>). Le Tableau 3.1 ci-dessus (équivalent à la Table S1 de Buso et al., 2022) présente l'ensemble des conditions de synthèse et les compositions en éléments volatils des verres basanitiques de référence utilisés au cours de cette thèse.

La poudre utilisée dans ces expériences de synthèse provient de tephres basanitiques échantillonnés à Thueyts. La composition en éléments majeurs de ces tephres est présentée dans le Tableau 1.1. La poudre basanitique a été chargée avec de l'acide oxalique dihydrate (COOH)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O dans une capsule Au<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> de 4 mm de diamètre externe et 0,2 mm d'épaisseur de paroi. Après avoir été soudée, la capsule a été placée au centre de l'assemblage du piston-cylindre (Figure 3.4).

Les deux nouvelles synthèses ont été menées à 2,5 GPa et 1390 °C pendant trois heures (Tableau 3.1). Comme dans les expériences d'homogénéisation d'inclusions magmatiques sous pression (section 3.2.3), le choix de la pression a été guidé par les modèles de solubilité de Duan (2014) et Eguchi et Dasgupta (2018). Les conditions expérimentales ont été atteintes en quatre étapes: (1) mise en pression à 0,3 GPa à température ambiante ; (2) chauffage à 650 °C (50 °C/min) et pressurisation à 0,9 GPa (50 °C/min) ; (3) palier en température à 650 °C pendant 15 min et pressurisation à 1,2 GPa ; (4) chauffage jusqu'à la température cible (50 °C/min) et montée en pression simultanée jusqu'à la pression cible.

Les verres synthétisés ont été coupés et polis sur une ou deux faces pour la caractérisation des éléments majeurs par microsonde électronique et les mesures de concentration en eau et CO<sub>2</sub> par spectroscopies infrarouge et Raman. Cette étape de

polissage a été particulièrement délicate pour les fragments de verre destinés au spectromètre infrarouge. En effet, leurs teneurs en CO<sub>2</sub> étant très élevées, les épaisseurs des verres devaient être très faibles pour éviter la sursaturation du détecteur. Après l'étape de polissage, les verres basanitiques de référence BSN150121 et BSN210121 analysés au spectromètre infrarouge mesuraient 34 et 17 µm d'épaisseur, respectivement. Ces verres de référence ont également été analysés à l'analyseur élémentaire (CHNS). L'homogénéité des verres a été vérifiée au microscope au préalable. Aucun des verres synthétisés ne présentaient de bulles ou de cristaux.

### 3.3 Les techniques analytiques

Cette section décrit l'ensemble des techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des échantillons. Les inclusions magmatiques non chauffées et les inclusions homogénéisées ont été analysées à la microsonde électronique (éléments majeurs, Cl, F et S), au spectromètre Raman (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et caractérisation des bulles), au microscope électronique à balayage et à faisceau d'ions focalisé, au tomographe à rayons X, au Synchrotron et à l'ICP-MS couplé à l'ablation laser. Les verres basanitiques de référence ont été analysés par microsonde électronique, par spectrométries Raman et infrarouge à transformée de Fourier, et par analyseur élémentaire.

#### 3.3.1 La microsonde électronique

##### 3.3.1.a *Le principe de fonctionnement*

La microsonde électronique est un dispositif d'analyse in-situ non destructive qui a été utilisé pour la mesure des concentrations en éléments majeurs et volatils (Cl, F et S) des échantillons. L'analyse à la microsonde se base sur la spectrométrie de dispersion des longueurs d'onde (WDS) des rayons X émis par l'échantillon. La surface polie de l'échantillon, placée dans une chambre sous vide, est bombardée par un faisceau incident d'électrons. Sous l'effet des électrons, l'échantillon émet des rayons X dont les longueurs d'onde sont caractéristiques des éléments composant l'échantillon et les intensités proportionnelles à leur concentration. Ces rayons X sont ensuite sélectionnés par dispersion de longueur d'onde : ils sont diffractés par un

cristal monochromateur d'orientation variable et leur intensité est détectée par un compteur à gaz. En comparant les intensités obtenues avec celles émises par les standards, la concentration de chaque élément peut être déterminée de manière quantitative.

### 3.3.1.b Les conditions analytiques

Les teneurs en éléments majeurs, Cl, F et S des inclusions magmatiques et des verres basanitiques de référence ont été obtenues au Laboratoire Magmas et Volcans sur une microsonde électronique CAMECA SXFive-TACTIS en utilisant un faisceau d'électrons incident avec une tension d'accélération de 15 kV. Les teneurs en éléments majeurs des cristaux d'olivine ont également été mesurées avec cet instrument. L'ensemble des échantillons a été métallisé au carbone. Les analyses des éléments majeurs de l'olivine ont été effectuées avec un faisceau focalisé de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre et un courant de 15 nA, tandis que les inclusions magmatiques ont été analysées en utilisant un faisceau défocalisé de 5-10  $\mu\text{m}$  de diamètre et un courant de 4-8 nA. Avec ces conditions analytiques, aucune instabilité géochimique (perte de sodium principalement) n'est détectée lors de l'analyse des verres (e.g. Oladottir et al. 2011). Les volatils (Cl, F et S) ont été mesurés avec un faisceau de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre et un courant de 40 nA (Rose-Koga et al., 2020) après que toutes les analyses des éléments majeurs, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> aient été effectuées, lors d'une session séparée. Les teneurs en volatils prennent en compte la composition de la matrice du verre et sont obtenues après cinq acquisitions à la même position dans les verres. Les temps de comptage pour chaque élément et la calibration utilisée pour chaque session d'analyse de verre sont décrits dans Rose-Koga et al. (2020).

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

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM pour « *scanning electron microscope* ») a été utilisé de manière occasionnelle au cours de cette thèse afin (1) d'étudier les lames minces des bombes volcaniques du Bas-Vivarais ; (2) de caractériser la texture des grains d'olivine après les expériences d'homogénéisation ; (3) d'observer les inclusions magmatiques non chauffées et homogénéisées afin de vérifier la présence de cristaux ; et (4) de confirmer l'absence de cristaux dans les verres basanitiques de référence. Le MEB utilisé au Laboratoire Magmas et Volcans

est de type JEOL JSM 5910LV. Il est couplé à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS ; « *energy dispersive spectroscopy* ») pour l'analyse chimique semi-quantitative.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à projeter un faisceau d'électrons incidents en balayant la surface de l'échantillon à analyser. La surface de l'échantillon est excitée et émet des particules ou des rayonnements. Les détecteurs que nous avons utilisés récupèrent soit des électrons secondaires ou rétrodiffusés (mode imagerie), soit des photons X (mode analyse chimique). Les images obtenues en électrons secondaires (SEI pour « *secondary electron imagery* ») montrent la topographie de la surface de l'échantillon. En effet, les électrons secondaires sont des électrons arrachés à la surface d'un solide lors de son exposition au faisceau incident. Les images obtenues en électrons rétrodiffusés (BSEI pour « *back scattered electron imagery* ») rendent compte des contrastes chimiques présents dans l'échantillon étudié. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui ont interagi avec les noyaux d'atomes de l'échantillon et qui sont réémis vers le détecteur. Les électrons rétrodiffusés émanent d'une zone en profondeur dans l'échantillon et leur énergie est dépendante des éléments rencontrés. En effet, les éléments avec un numéro atomique plus élevé réémettent plus fortement les électrons incidents que les éléments avec un numéro atomique inférieur. Ainsi, plus l'élément est lourd, plus l'image est brillante. En ce qui concerne l'analyse chimique, les rayons X produits par l'interaction des électrons incidents avec l'échantillon sont récupérés par le détecteur EDS, permettant une analyse semi-quantitative de l'échantillon.

Lors de nos analyses, la tension d'accélération était de 15 kV pour une distance de travail de 13 mm. Les échantillons avaient également été préalablement métallisés au carbone.

### **3.3.3 Le microscope électronique à balayage et à faisceau d'ions focalisé (FIB-SEM)**

#### *3.3.3.a Les objectifs*

Le microscope électronique à balayage et à faisceau d'ions focalisé (FIB-SEM pour « *focused ion beam-scanning electron microscopy* ») a été utilisé au cours de cette thèse afin de (1) caractériser les cristaux contenus dans les bulles des inclusions magmatiques et (2) caractériser la phase vitreuse des inclusions magmatiques. Le FIB-SEM a déjà été employé sur des inclusions fluides (Berkesi et al., 2012 ; Bali et al., 2020 ; Carvalho et al., 2020) ou des inclusions magmatiques dans des roches ignées (e.g. néphéline ; Guzmics et al., 2012, 2019), des roches métamorphiques (e.g. granulite ; Tacchetto et al., 2019), des roches mantelliques (e.g. péridotite ; Liptai et al., 2021), des météorites (Bleiner et al., 2006) ou des roches issues de précipitations hydrothermales (Zhou et al., 2022). Jusqu'alors, très peu de bulles d'inclusions magmatiques ont été caractérisées au FIB-SEM (Guzmics et al., 2019 ; Schiavi et al., 2020).

L'objectif premier était d'ouvrir la bulle des inclusions magmatiques à l'aide du faisceau d'ions et d'observer son contenu à haute résolution. La bulle d'une inclusion magmatique peut être mise à l'affleurement et ouverte par polissage manuel. Cependant, l'abrasion lors du polissage étant importante, une ouverture modérée de la bulle est difficile. De plus, la présence d'eau lors de l'étape de polissage peut entraîner la dissolution des microcristaux présents au sein de la bulle (carbonates, sulfates, etc.). Enfin, une fois que la bulle est ouverte, son contenu peut être contaminé par des éléments extérieurs (fragments de silicate, microdiamants, SiC). L'ouverture des bulles des inclusions au FIB-SEM est une technique alternative très fiable pour la caractérisation des cristaux présents sur les parois.

Le FIB-SEM du Laboratoire Magmas et Volcans est aussi équipé d'un détecteur de microscopie électronique en transmission à balayage (STEM pour « *scanning transmission electron microscopy* ») qui peut être utilisé pour imager des lamelles de très faible épaisseur usinées avec le faisceau d'ions focalisé (« lamelles FIB » de l'ordre de 100 nm d'épaisseur). Pour apporter des informations supplémentaires sur la formation des bulles, des lamelles FIB ont été usinées dans plusieurs inclusions

magmatiques pour caractériser à très haute résolution par STEM et EDS les interfaces entre la bulle, la phase vitreuse et l'olivine-hôte.

### 3.3.3.b *Le principe de fonctionnement*

Le microscope électronique à balayage et à faisceau d'ions focalisé est aussi appelé microscope à double colonne (Dual-Beam). Il combine un microscope électronique à balayage (voir section 3.3.2) et un faisceau d'ions focalisé pour l'usinage ionique de haute précision. Le faisceau d'ions focalisé est un système destructif qui permet d'abraser la surface de l'échantillon et d'enlever de très fines couches de matière (jusqu'à quelques dizaines de nm ; Figure 3.5). La nouvelle surface exposée peut être imagée avec les détecteurs du MEB avec une excellente résolution (jusqu'à 1-10 nm en fonction du type d'imagerie) : imagerie électronique (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés), imagerie chimique (EDS), etc. En alternant des cycles de FIB et des cycles d'imagerie, on peut arriver à une reconstruction tridimensionnelle (tomographie) d'un petit volume d'échantillon. Le faisceau d'ions focalisé permet aussi de préparer des lames minces (lames FIB) qui peuvent être étudiées avec un microscopie électronique en transmission ou imagées directement dans le FIB-SEM lorsqu'il est équipé d'un détecteur STEM.

Le principe de fonctionnement d'un faisceau d'ions focalisé consiste à pulvériser la surface de l'échantillon en la bombardant avec des ions lourds accélérés. Les ions les plus couramment employés traditionnellement sont les ions de gallium (e.g. Wirth et al., 2009). Dans notre cas, les ions utilisés pour la découpe sont des ions de xénon ( $\text{Xe}^+$ ). Dans la source, le xénon sous forme de gaz est bombardé par des électrons, amenant à la formation d'ions  $\text{Xe}^+$ . Ces ions vont ensuite s'écouler le long d'une aiguille de tungstène de faible diamètre. Un fort champ électrique est appliqué à l'extrémité de l'aiguille menant à la projection d'un flux continu d'ions  $\text{Xe}^+$  sur l'échantillon. La découpe de l'échantillon se fait ainsi par couches successives, la finesse et l'uniformité de ces couches déterminant la résolution en profondeur de la reconstruction tomographique (Figure 3.5).

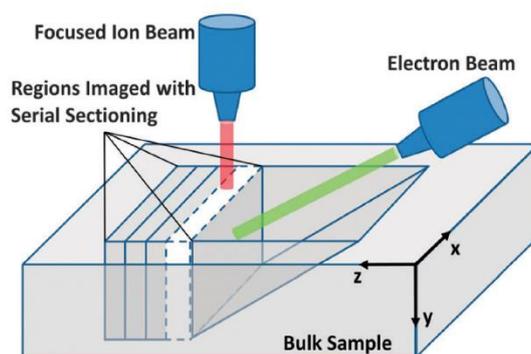


Figure 3.5 : Schéma de la procédure de découpe et d'observation d'un échantillon par microscopie électronique à balayage à faisceau d'ions focalisé (FIB-SEM). La disposition des deux faisceaux est illustrée : le faisceau d'électrons pour l'imagerie et le faisceau d'ions pour la découpe. D'après Cocco et al. (2013).

Le FIB-SEM est l'instrument idéal pour la préparation de lames d'échantillon suffisamment minces (moins de 200 nm) pour être transparentes aux électrons. Il permet en effet de produire des lames d'échantillon de 15 à 20  $\mu\text{m}$  de large, de 10 à 15  $\mu\text{m}$  de haut et d'environ 100 à 150 nm d'épaisseur pour différents types de matériaux (Wirth et al., 2009). Ces lames, parfois appelées lames FIB, peuvent ensuite être caractérisées à l'échelle du nanomètre par microscopie électronique en transmission soit en utilisant un microscope dédié soit en utilisant un détecteur STEM installé dans le FIB-SEM. Dans le cas de la microscopie électronique en transmission, le faisceau d'électrons incident traverse l'échantillon et les électrons sont diffractés, avec des directions de déplacement à sortie de l'échantillon qui dépendent des éléments du milieu traversé. En effet, la diffraction des électrons incidents par les atomes de l'échantillon est fonction du numéro atomique de l'atome (Williams et Carter, 1996). Le détecteur, situé à la sortie de l'échantillon, est composé de trois sections concentriques en forme d'anneau qui permettent de récupérer les électrons transmis avec différents angles : (1) la section intérieure reçoit les électrons peu ou pas déviés, pour l'imagerie dite « Bright Field » (BF) ; (2) la section intermédiaire correspond à des électrons plus fortement déviés, pour l'imagerie dite « Dark Field » (ou ADF, pour *Annular Dark Field*) ; et (3) la section extérieure correspond aux électrons avec les plus fortes déviations, pour l'imagerie dite « Dark Field à angle élevé » (ou HAADF, pour *High Angle Annular Dark Field*).

### 3.3.3.c Les conditions analytiques

Sept inclusions magmatiques ont été caractérisées au FIB-SEM Thermo Fisher de type Helios 5 PFIB CXe du Laboratoire Magmas et Volcans au cours de cette thèse avec l'aide de Mickaël Laumonier (Thu3-23 ; Thu3-51 ; Ja3-10 ; Ja3-11 ; SO8-4 ; SO8-6 ; Iss3-21). Trois inclusions ont également pu être caractérisées lors des essais de FIB-SEM chez les fournisseurs Zeiss, Thermo Fisher et Tescan (Iss3-04 ; Iss3-01-7 ; Thu3-04-8). Dans une démarche de microscopie corrélative, quatre des olivines-hôtes des inclusions magmatiques caractérisées au FIB-SEM avaient été imagées au préalable par tomographie à rayons X. Dans le FIB-SEM du LMV, le MEB est un modèle à canon à émission de champ (FEG pour « *Field Emission Gun* ») permettant d'atteindre une très haute résolution d'imagerie. Il est équipé de détecteurs BSE, SE et STEM. Il est également doté de deux détecteurs EDS Bruker : un détecteur conventionnel et un détecteur amovible FlatQUAD. A la différence d'un détecteur EDS conventionnel, le FlatQUAD se positionne dans l'axe du faisceau d'électrons, entre la pièce polaire et l'échantillon, donc au plus près de la surface d'intérêt. Cette configuration originale permet d'augmenter l'angle solide de détection et d'atteindre des taux de comptage exceptionnels (240 000 coups/seconde). Le FlatQUAD est particulièrement adapté à l'analyse des lames FIB destinées au STEM. L'ensemble des cartographies chimiques de nos échantillons ont été obtenues à l'aide du détecteur FlatQUAD.

Pour l'imagerie en BSE et SE des échantillons, le courant du faisceau d'électrons était de 50 pA, tandis que la tension d'accélération était de 2-6 kV pour une distance de travail de 4-5 mm. Pour l'imagerie en transmission, le courant du faisceau d'électrons était de 0,20 nA à 50 pA avec une tension d'accélération de 24-30 kV pour une distance de travail de 4-5 mm. Enfin, lors des analyses chimiques, le courant du faisceau d'électrons était de 200 pA avec une tension d'accélération de 6 kV pour une distance de travail de 13-16 mm.

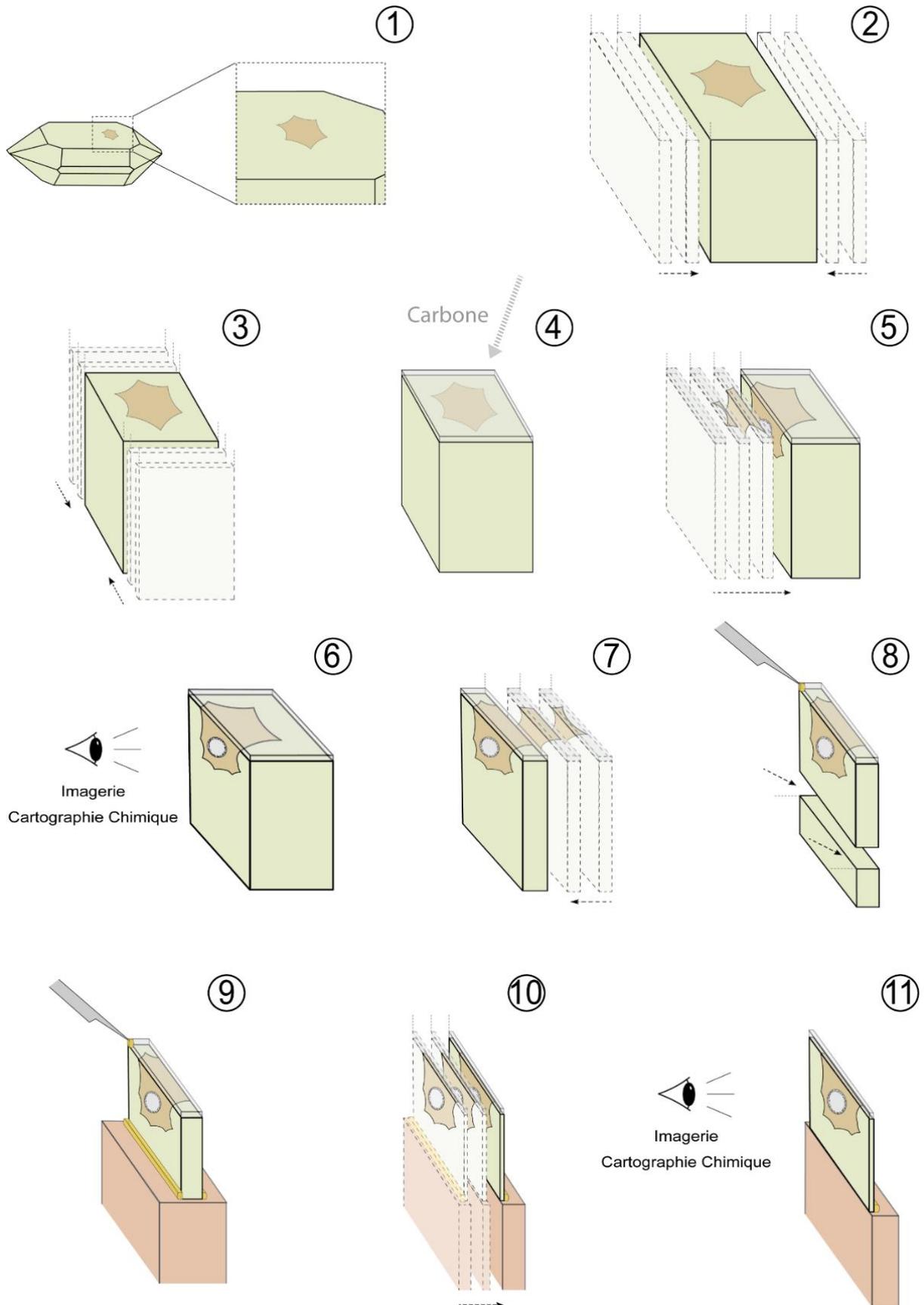


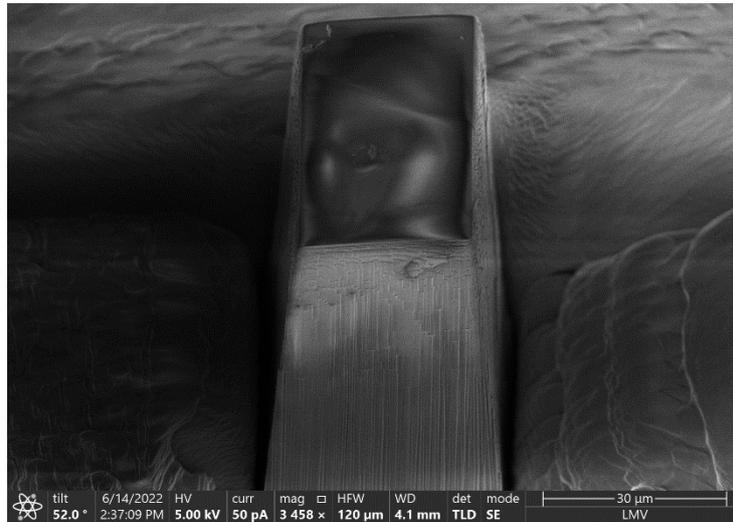
Figure 3.6 : Protocole suivi pour le traitement des inclusions magmatiques au FIB-SEM. Les flèches représentent le sens de la découpe. Les tranches d'échantillon représentées avec des traits tiretés correspondent aux parties ablatées. Voir le texte pour les détails.

3.3.3.d *Le protocole suivi*

Le protocole suivi pour la caractérisation des bulles et de la phase vitreuse des inclusions magmatiques au FIB-SEM est décrit dans la Figure 3.6. Les olivines analysées au FIB-SEM ont été préalablement double polies. Les inclusions ont été mises à l'affleurement afin de faciliter la localisation de la zone d'intérêt au FIB-SEM. La bulle a été amenée au plus proche de la surface sans être pour autant percée. Ensuite, les grains d'olivine contenant les inclusions à l'affleurement ont été collés sur un porte-échantillon cylindrique en carbone de 1 mm de diamètre et métallisés au carbone.

Le protocole mis au point pour l'observation des bulles des inclusions comporte onze étapes (Figure 3.6) : les étapes 1 à 6 permettent d'exposer l'intérieur de la bulle pour l'imager et l'analyser ; les étapes 7 à 11 correspondent à la fabrication d'une lame FIB passant (idéalement) au centre de la bulle. **(1)** Une fois l'échantillon dans le FIB-SEM, l'inclusion est repérée à la surface du grain d'olivine. **(2-3)** Des tranches d'olivine aux abords de l'inclusion sont retirées de manière grossière avec le FIB afin d'isoler l'inclusion magmatique sur un pilier (Figure 3.7 ; 1 à 2 heures). Le fait d'isoler l'inclusion permet de minimiser le redépôt de matériel ablaté lors des étapes ultérieures de découpe de l'inclusion, en particulier après l'ouverture de la bulle. **(4)** Une couche de carbone est ensuite déposée afin de faciliter l'obtention d'une surface de découpe nette lors des étapes suivantes d'usinage FIB (1 heure). **(5)** De fines tranches de l'échantillon sont retirées jusqu'à l'ouverture de la bulle (1 à 2 heures). **(6)** Une fois la bulle à moitié ouverte, l'intérieur de la bulle est imagé et analysé par cartographie chimique (2 à 3 heures). **(7)** Le travail de découpe reprend par l'ablation de tranches fines d'échantillon à l'arrière de la bulle (1 heure). L'objectif est de mettre à l'affleurement la bulle sur le côté opposé et de réduire l'épaisseur de la tranche comprenant la bulle. **(8)** Lorsque la tranche restante ne mesure plus que quelques microns d'épaisseur, elle est soudée à une aiguille en tungstène et détachée du grain d'olivine à l'aide du FIB (Figure 3.8). **(9)** L'aiguille amène l'échantillon sur un porte-échantillon en cuivre prédécoupé et pré-incliné. Une fois la lame posée, elle est soudée au porte-échantillon en cuivre. Puis, la soudure liant l'aiguille en tungstène à la lame est retirée à l'aide du FIB (Figure 3.8). Les étapes 8 et 9 prennent environ 2 heures au total. **(10)** Des tranches très fines d'échantillon et de porte-échantillon sont retirées jusqu'à obtenir une lame de moins de 150 nm d'épaisseur (1 à 2 heures). **(11)** La lame

terminée est ensuite imagée en BSE, SE et STEM, et cartographiée chimiquement (2 à 3 heures).



*Figure 3.7 : Photographie du pilier taillé dans le cristal d'olivine et contenant l'inclusion magmatique.*

Plusieurs difficultés ont été rencontrées au cours de la caractérisation des inclusions magmatiques au FIB-SEM. Tout d'abord, il a été nécessaire de travailler sur le problème du « redépôt ». Lors des premiers essais de découpe des échantillons et d'ouverture des bulles, le matériel ablaté par le FIB était en partie redéposé dans la bulle de l'inclusion. Ce redépôt nous empêchait de caractériser la texture et l'organisation des cristaux présents dans la bulle, et de réaliser des cartographies chimiques. Ce problème a été partiellement réglé grâce aux étapes 2 et 3 au cours desquelles un maximum de matériel « inutile » (olivine-hôte) est éliminé autour de l'inclusion avant de percer la bulle. Cependant, ce problème apparaît toujours à partir de l'étape 7. Il est donc important de différencier le matériel redéposé le long de la paroi des bulles, des cristaux initialement présents afin de ne pas commettre des erreurs d'interprétation. La deuxième difficulté rencontrée concerne la fabrication des lames FIB (étapes 7 à 9). En effet, sur sept tentatives de réalisation de lame FIB, seulement trois ont été une réussite. Cette difficulté est avant tout à imputer à la présence d'un espace vide de grande taille au sein de la lame (i.e. la bulle de l'inclusion magmatique), mais également à un effet de charge important dû à l'accumulation d'électrons à la surface d'une grande partie de nos échantillons. Malheureusement, l'échec de la réalisation de quatre lames FIB sur sept nous prive d'informations précieuses sur les bulles des inclusions magmatiques. Enfin, malgré ses nombreux

avantages, l'inconvénient majeur de l'utilisation du FIB-SEM est son aspect chronophage. En plus des temps d'imagerie et d'analyse chimique, les temps de découpe au FIB sont particulièrement longs, surtout si l'on veut parvenir à des surfaces de découpe uniformes et sans aspérité. La réalisation de la lame FIB est également une étape chronophage, en plus d'être risquée. Au total, la caractérisation d'une inclusion magmatique représente 4 à 5 jours de découpe et d'analyse au FIB-SEM.

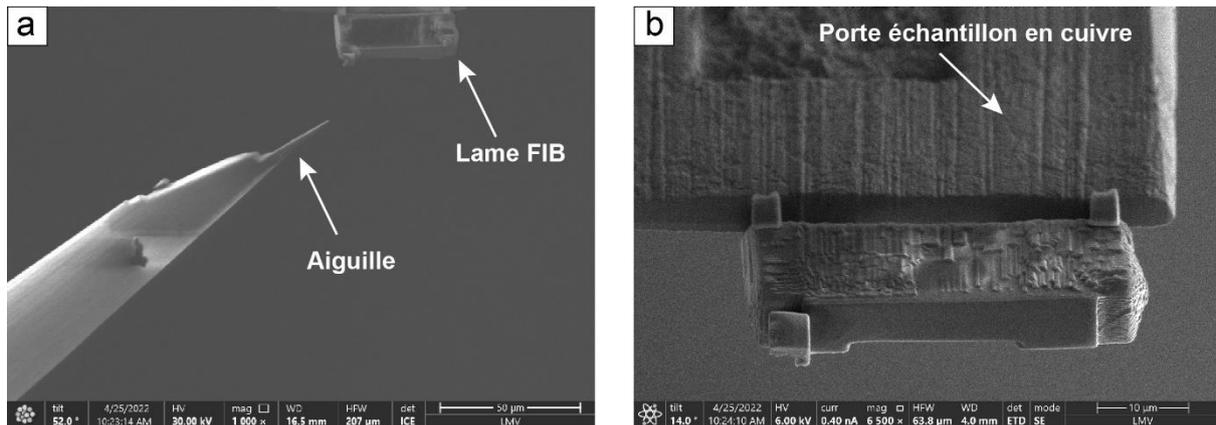


Figure 3.8 : Photographies d'une lame FIB d'échantillon. (a) L'aiguille en tungstène qui était préalablement soudée à la lame d'échantillon vient d'être détachée de celle-ci. L'aiguille a permis le transport de la lame depuis le cristal d'olivine jusqu'au porte-échantillon en cuivre prédécoupé et pré-incliné. (b) Zoom sur la lame FIB. La lame est soudée sur le porte-échantillon en cuivre. La lame mesure ~ 30 µm de long et 4-5 µm d'épaisseur.

### 3.3.4 La tomographie à rayons X

Le tomographe à rayons X a été utilisé pour différentes applications : (1) caractériser des grains d'olivine issus des tephras du Bas-Vivarais (position en profondeur des inclusions, présence éventuelle de fractures) ; (2) étudier la forme et taille des inclusions magmatiques et des bulles ; et (3) étudier la forme et taille des inclusions avant et après les expériences d'homogénéisation sous pression.

La tomographie par rayons X est une technique d'imagerie non destructive permettant de caractériser l'intérieur d'un échantillon : structure interne, présence d'hétérogénéités, dimensions... Le principe consiste à envoyer un faisceau de rayons X (RX) sur un échantillon et à enregistrer l'image des rayons ayant traversé l'échantillon à l'aide d'un détecteur à rayons X. On obtient ainsi une première radiographie, c'est-à-dire, une image 2D en niveaux de gris correspondant aux différents degrés d'absorption des RX par l'échantillon. L'absorption des RX dépend

de la densité, de l'épaisseur et de la composition chimique de l'échantillon traversé. Dans un tomographe à rayons X, l'échantillon est placé sur un plateau rotatif, ce qui permet de répéter l'acquisition des radiographies 2D pour de multiples angles de rotation (typiquement inférieur à 1° par pas). Les radiographies obtenues sont ensuite reconstruites afin de former une image tridimensionnelle de l'échantillon.

L'image de l'échantillon sur le détecteur est agrandie. Ce grandissement dépend des distances entre la source de RX et l'échantillon et entre l'échantillon et le détecteur. Plus l'échantillon est proche de la source et éloigné du détecteur, plus il sera agrandi sur le détecteur, permettant ainsi la visualisation de détails de petite taille.

Le tomographe à rayons X de haute résolution installé au Laboratoire Magmas et Volcans est le modèle EasyTom produit par RX Solutions. Il est équipé de deux générateurs de rayons X, Micro et Nano foyers (qui peuvent atteindre une résolution de 2 et 0,4  $\mu\text{m}$ , respectivement) et de deux détecteurs : un capteur plan et une caméra CCD. La tension d'accélération et le courant du faisceau incident utilisés sur les échantillons étaient 60-70 kV et 100-170  $\mu\text{A}$ , respectivement. La reconstruction 3D des échantillons a été réalisée en utilisant le logiciel XAct.

### 3.3.5 Le synchrotron SOLEIL

Treize bulles d'inclusions magmatiques provenant du Bas-Vivarais ont été caractérisées de manière non-destructive au synchrotron SOLEIL (Gif-sur-Yvette, France). Le rayonnement électromagnétique synchrotron, permettant l'analyse d'échantillons à l'aide des rayons X, est émis suite à l'accélération des électrons et à leur perte d'énergie, provoquée par la courbure de leur trajectoire. Au synchrotron SOLEIL, les rayons X sont émis par les électrons dans un anneau de stockage. Ce rayonnement est récupéré à plusieurs emplacements afin d'alimenter les différentes lignes de lumière (ou *beamline*).

Au cours de cette thèse et dans le cadre de l'article de Schiavi et al. (2020), des micro-tomographies et des cartographies 2D d'inclusions magmatiques ont été réalisées sur la ligne Nanoscopium à l'aide de la nano-sonde à rayons X à balayage (Medjoubi et al., 2013 ; Somogyi et al., 2015). L'ensemble de ces analyses se base sur le principe de la spectrométrie de fluorescence X (XRF pour « *X-ray fluorescence* »). Sous l'effet d'un faisceau incident de rayons X, l'échantillon restitue

l'énergie absorbée sous la forme, entre autres, d'une émission secondaire de rayons X dont les énergies sont caractéristiques des éléments composant l'échantillon.

Avant l'analyse, la taille des cristaux d'olivine a été considérablement réduite (voir section 3.1.2). Afin de minimiser l'absorption par la matrice de la fluorescence X émise par les éléments cibles et ainsi obtenir un signal significatif, les bulles devaient avoir une profondeur inférieure à quelques microns. Une fois taillés, les grains d'olivine ont été collés sur un cylindre en aluminium ou en laiton qui était fixé sur un support en aluminium.

En premier lieu, une micro-tomographie à rayons X plein champ (taille de voxel de  $0,65 \mu\text{m}^3$ ) a été réalisée sur chaque cristal avec un faisceau à 14 keV. Ces tomographies ont fourni des informations sur la position, la profondeur, la forme et la taille des inclusions et des bulles, ainsi que sur la présence éventuelle de fractures. Dans un second temps, des cartographies XRF 2D des bulles des inclusions magmatiques ont été réalisées en utilisant un faisceau à 7 ou 11 keV. Le faisceau incident a pénétré sous la surface de l'échantillon, ainsi la cartographie obtenue fournit un signal intégré sur l'épaisseur de la bulle. La distribution spatiale des éléments a été obtenue à partir de l'analyse du spectre de fluorescence des RX mesuré pour chaque pixel. Pour chaque élément, nous avons présélectionné une région du spectre XRF complet afin de reconstruire la carte de distribution élémentaire (Medjoubi et al., 2013 ; Somogyi et al., 2015). Les cartographies XRF 2D des inclusions magmatiques et de leurs bulles ont été réalisées en deux fois : (1) dans un premier temps, des cartographies 2D de résolution modérée ont été collectées avec un faible temps d'intégration ; (2) ensuite, des cartographies 2D des bulles à haute résolution ont été réalisées avec un temps d'intégration élevé. Les détails analytiques sont donnés dans l'article de Schiavi et al. (2020) en annexe.

Certains éléments comme Cu, Fe et Ca ont fourni des cartes de distributions avec un rapport signal/bruit très significatif, tandis que des éléments plus légers (e.g. Mg et Na) n'ont pas pu être distingués du bruit de fond. Les cartes de distributions du Ca et du Fe étaient souvent constituées de signaux superposés provenant des minéraux à l'intérieur de la bulle, du verre de l'inclusion et de l'olivine hôte ; au contraire, le Cu était principalement détecté dans les bulles, produisant ainsi des cartes claires et non contaminées. Afin d'éviter la contamination des cartes de distribution par les signaux du verre et de l'olivine hôte, ainsi que le phénomène d'auto-absorption, les

échantillons les plus appropriés pour la cartographie XRF sont ceux avec des bulles très proches de la surface et riches en éléments d'intérêt.

### **3.3.6 La spectrométrie Raman**

La spectrométrie Raman a été utilisée au cours de cette thèse afin de (1) quantifier les teneurs en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> de la phase vitreuse des inclusions non chauffées et des inclusions homogénéisées ; (2) identifier les phases présentes au sein des bulles des inclusions magmatiques ; (3) mesurer la densité de CO<sub>2</sub> des bulles des inclusions magmatiques ; (4) quantifier la teneur totale en volatils dans la bulle des inclusions magmatiques par micro-tomographie.

#### *3.3.6.a Le principe de fonctionnement*

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse vibrationnelle non destructive utilisée pour la caractérisation (composition et structure) des échantillons. Elle consiste à envoyer une lumière monochromatique à l'aide d'un laser sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée. Lorsque les photons issus d'un laser sont envoyés sur un échantillon, une grande partie des photons diffusés ne modifient pas leur énergie. Dans ce cas, la diffusion est dite élastique et la longueur d'onde du photon diffusé n'est pas décalée, c'est la diffusion de Rayleigh (Figure 3.9).

Cependant, une petite partie des photons interagissant avec l'échantillon va réaliser des échanges d'énergie avec les molécules de l'échantillon par vibrations, c'est la diffusion inélastique. Le gain ou la perte d'énergie des photons inélastiques émis par rapport aux photons incidents se traduit sur les spectres par un décalage en fréquence, c'est l'effet Raman. Lorsque l'énergie du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (i.e. la molécule a absorbé de l'énergie), on parle de diffusion de Stokes. Dans le cas où le photon diffusé a plus d'énergie que le photon incident (i.e. la molécule a perdu de l'énergie), on parle de diffusion anti-Stokes.

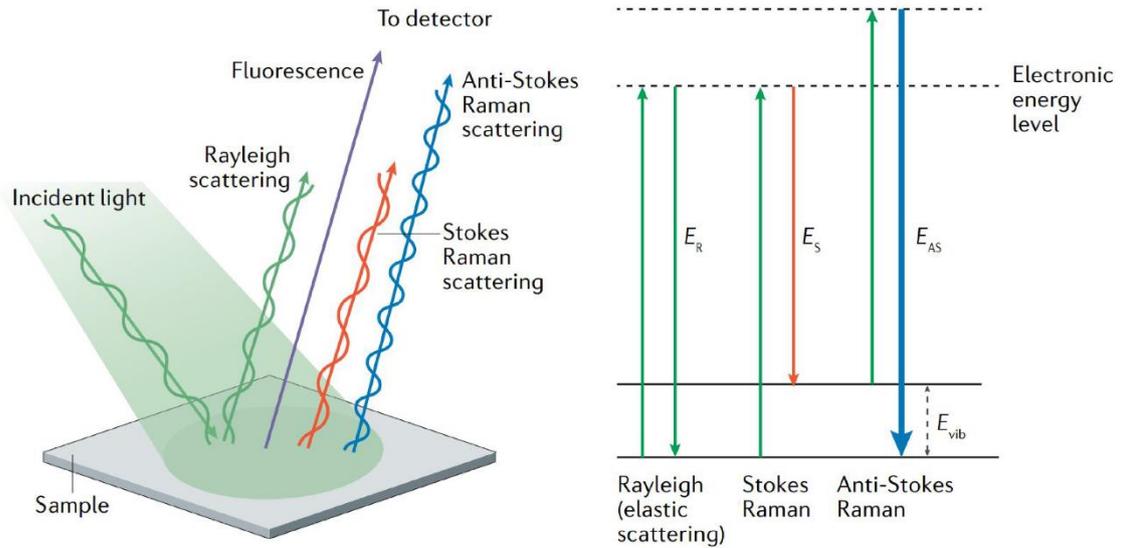


Figure 3.9 : Diffusion élastique (Rayleigh) et inélastique (Raman) de la lumière par un échantillon. Lorsqu'un échantillon est soumis à un rayonnement, une partie des photons peuvent être réfléchis ou réémis par l'échantillon. Les photons émis depuis l'échantillon sans changement de longueur d'onde correspondent à la diffusion élastique. Lorsque les photons émis par l'échantillon possèdent une énergie différente de celle des photons incidents, on parle de diffusion inélastique. Voir le texte pour plus de détails. Modifiée d'après Mosca et al. (2021).

Le schéma d'un spectromètre Raman est illustré sur la Figure 3.10. Une fois l'échantillon irradié par le laser, le rayonnement diffusé issu de l'échantillon passe par un filtre de rejet du signal Rayleigh. Seuls les photons diffusés inélastiquement sont récupérés au cours de cette étape. Ces derniers entrent par une fente qui contrôle la confocalité et sont dirigés sur un réseau (« *grating* ») dispersant les photons selon leur longueur d'onde. A la fin, ces différents photons sont focalisés par une lentille sur un détecteur CCD (dispositif à couplage de charge). Chaque mesure réalisée au spectromètre Raman affichera ainsi un spectre de nombre d'onde (i.e. l'inverse de la longueur d'onde) en fonction de l'intensité.

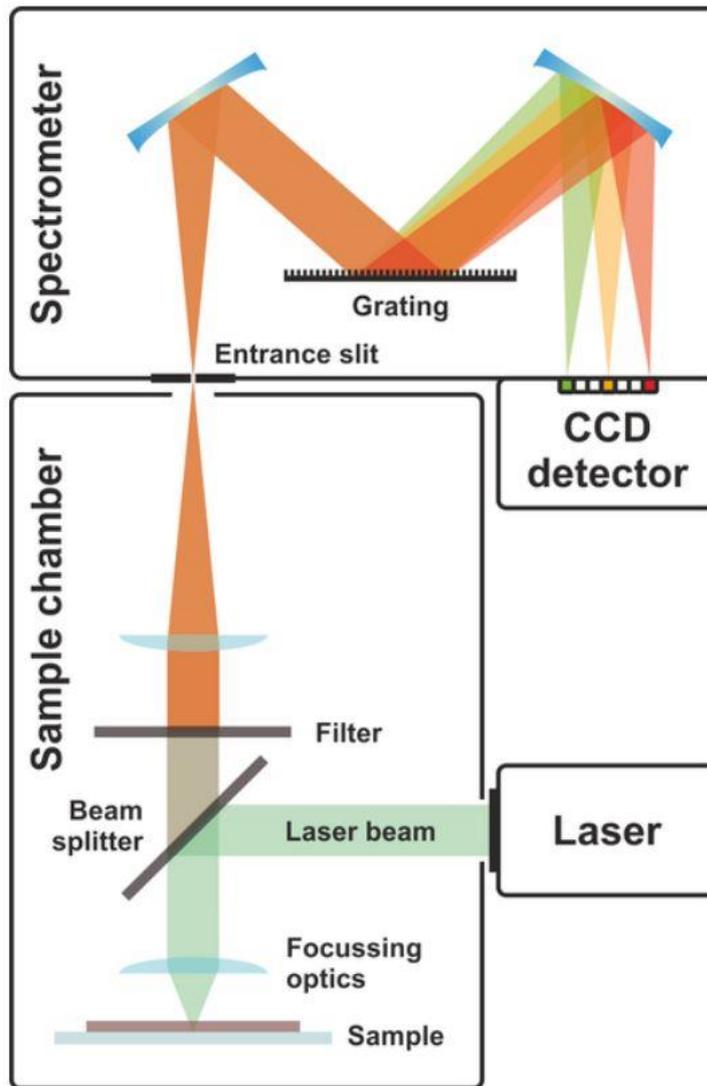


Figure 3.10 : Schéma d'un spectromètre Raman. Le rayon laser est envoyé vers l'échantillon. Les photons diffusés de manière inélastique sont collectés et filtrés. Le rayonnement est ensuite dispersé à l'aide d'un réseau et envoyé sur un détecteur CCD. D'après Pierru (2022), modifiée d'après Schmid et Dariz (2019).

### 3.3.6.b Les conditions analytiques

Les inclusions magmatiques et leurs bulles ont été analysées au Laboratoire Magmas et Volcans à l'aide d'un micro-spectromètre Raman confocal inVia de Renishaw équipé d'une diode laser de longueur d'onde  $532,1 \pm 0,3$  nm et de puissance de sortie de 180 mW, d'un détecteur CCD de  $1040 \times 256$  pixels, d'un filtre de rejet de type « edge » et d'un microscope optique Leica DM2500 M avec une platine XYZ motorisée. L'étalonnage quotidien du spectromètre est effectué à l'aide d'un standard en silicium (pic à  $520,5$   $\text{cm}^{-1}$ ). Pendant l'analyse, un réseau de 2400 traits par mm, un

objectif de microscope  $\times 100$  (ouverture numérique de 0,9), une ouverture de fente de  $20\ \mu\text{m}$  (configuration de haute confocalité) et une puissance laser de 3 mW sur l'échantillon ont été utilisés. Dans ces conditions d'analyse, la résolution spectrale était de  $\sim 0,5\ \text{cm}^{-1}$ , tandis que les résolutions spatiales horizontale et verticale étaient, respectivement, de  $1\ \mu\text{m}$  et de  $2\text{-}3\ \mu\text{m}$  près de la surface de l'échantillon. Les spectres des verres ont été enregistrés à l'aide du logiciel WiRE™ 4.4 (Windows-based Raman Environment) dans les gammes de nombres d'onde  $\sim 100$  à  $1350\ \text{cm}^{-1}$  (région des vibrations du réseau aluminosilicaté de verres et minéraux) et  $\sim 2900$  à  $3800\ \text{cm}^{-1}$  (région des vibrations O-H) pendant huit cycles de 30 s. Pour l'analyse des bulles de  $\text{CO}_2$  présentes dans les inclusions magmatiques non chauffées et dans deux inclusions homogénéisées à moyenne pression, les spectres ont été acquis dans la gamme  $\sim 200\text{-}1440\ \text{cm}^{-1}$  pendant quatre cycles de 15 s. Les spectres Raman mesurés dans certaines inclusions sont contaminés par le signal du cristal hôte. Afin de corriger cet effet, nous avons soustrait arithmétiquement le spectre d'olivine pure (mesuré dans les mêmes conditions analytiques que les inclusions magmatiques) des spectres du verre.

#### *3.3.6.c La quantification en eau des verres des inclusions magmatiques*

La spectroscopie Raman a permis la quantification des teneurs en eau des inclusions magmatiques non chauffées et homogénéisées. Pour la quantification de ces teneurs en eau, sept verres basanitiques de référence possédant des teneurs en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  connues, ont été utilisés (Tableau 3.1). Pendant chaque session d'analyse, ces verres de référence ont été analysés à plusieurs reprises dans les mêmes conditions que les échantillons.

Les teneurs en eau des inclusions magmatiques polies ont été mesurées à  $1\ \mu\text{m}$  de profondeur à l'aide d'une calibration externe et interne en suivant la méthode décrite par Schiavi et al. (2018). Le traitement des spectres a été fait en utilisant le logiciel PeakFit™. La première étape de traitement des spectres nécessite la soustraction d'une ligne de base polynomiale d'ordre 3 dans le domaine des vibrations O-H et d'une ligne de base multilinéaire dans la région des vibrations du réseau silicaté. Trois points d'ancrage ont été appliqués pour la ligne de base dans le domaine silicaté : (1)  $340\text{-}360\ \text{cm}^{-1}$  ; (2)  $630\text{-}640\ \text{cm}^{-1}$  ; (3)  $1190\text{-}1200\ \text{cm}^{-1}$ . Pour le domaine de l'eau, la ligne de base a été ajustée de  $2970$  à  $3008\ \text{cm}^{-1}$  et de  $3720$  à  $3780\ \text{cm}^{-1}$ . La

soustraction de cette ligne de base permet l'obtention de l'aire sous les bandes du domaine silicaté ( $A_{Si}$ ) et sous la bande des vibrations O-H ( $A_{OH}$ ). Ces aires sont ensuite normalisées au temps de comptage et à la puissance du laser.

La calibration externe se base sur la comparaison avec les intensités absolues des aires de la bande de l'eau des verres de référence. L'intensité absolue de l'aire augmente avec la concentration en eau de manière linéaire. Cette relation linéaire est déterminée pour chaque session à l'aide des verres de référence, puis elle est utilisée pour calculer les teneurs en eau des échantillons à partir de l'aire de leur bande de l'eau.

La calibration interne se base sur la corrélation entre la concentration en eau de l'échantillon et le rapport entre l'intensité de l'aire de la bande de l'eau et celle des bandes dans le domaine silicaté ( $A_{OH}/A_{Si}$ ). Ce rapport augmente avec la teneur en eau. Le rapport  $A_{OH}/A_{Si}$  est déterminé pour chaque échantillon et pour les verres de référence, et la teneur en eau des échantillons est calculée à partir de cette corrélation entre la concentration en eau et le rapport  $A_{OH}/A_{Si}$ .

Les teneurs en eau des échantillons retenues sont celles obtenues par calibration externe. Dans la plupart des cas, ces teneurs sont en accord avec celles obtenues par calibration interne (écart relatif  $\leq 5\%$ ). Dans certains cas, les teneurs en eau des échantillons obtenues par calibration externe et interne différaient par un écart relatif plus important. Dans ces cas-là, les teneurs retenues étaient celles obtenues par calibration externe pour plusieurs raisons : (1) les verres basanitiques de référence possèdent une composition très proche de celle des échantillons, les analyses ne sont donc pas concernées par les effets de matrice ; (2) les mesures des verres de référence et des échantillons ont été réalisées dans les mêmes conditions analytiques ; (3) l'ensemble des verres de référence a été analysé plusieurs fois au cours de chaque session Raman afin de corriger l'influence de l'énergie délivrée sur l'intensité des bandes ; (4) pour la calibration interne, la quantification des aires des bandes du domaine silicaté peut être biaisée par la présence de magnétite dans l'inclusion (vibration Raman principale à  $670\text{ cm}^{-1}$ ) et par la présence du pic du  $\text{CO}_3^{2-}$ . L'incertitude est calculée à partir des erreurs liées à la régression linéaire pour un intervalle de confiance de 95% :  $\sim 0,2\text{ wt}\%$  ( $2\sigma$ ).

### 3.3.6.d La quantification en CO<sub>2</sub> des verres des inclusions magmatiques

Pour la détermination de la teneur en CO<sub>2</sub> dissous dans la phase vitreuse des inclusions magmatiques, nous avons utilisé un jeu de sept verres basanitiques de référence : cinq verres de Schiavi et al. (2018) et deux nouveaux verres plus riches en CO<sub>2</sub> synthétisés en piston-cylindre au cours de cette thèse (Tableau 3.1 ; section 3.2.4).

Les verres silicatés présentent généralement trois bandes larges dans le domaine de vibration principal du spectre Raman (200 à 1250 cm<sup>-1</sup>). La position des bandes, leur intensité relative, leur forme et leur largeur à mi-hauteur (FWHM pour « full width at half maximum ») varient d'un verre à l'autre, car elles dépendent de la structure du verre, de sa composition chimique et de son état d'oxydation. Plus précisément, les spectres des verres de référence et des inclusions magmatiques basanitiques présentent les trois bandes suivantes : une bande de basse fréquence (200-625 cm<sup>-1</sup>), une bande de moyenne fréquence (625-830 cm<sup>-1</sup>) et une bande de haute fréquence (830-1200 cm<sup>-1</sup>). Le CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dissous dans la phase vitreuse produit un pic proche de 1083 cm<sup>-1</sup>, dont l'intensité augmente avec la teneur en CO<sub>2</sub> (Morizet et al., 2013).

La première étape du traitement menant à la quantification des teneurs en CO<sub>2</sub> est l'application de la correction de Long aux données brutes du domaine de vibrations du réseau silicaté (Long, 1977). Cette correction permet de se soustraire de la dépendance de la diffusion Raman à la fréquence de vibration et à la température. Une ligne de base polynomiale d'ordre 3 a ensuite été soustraite à ces spectres en utilisant deux points d'ancrage à 100-250 et 1160-1350 cm<sup>-1</sup>.

Ensuite, un ajustement des spectres à l'aide du logiciel WiRE™ 4.4 a été réalisé, afin d'identifier et de quantifier les composantes spectrales dans la région de vibrations du réseau silicaté. Le spectre entier a été ajusté avec dix composantes gaussiennes (neuf composantes liées aux différentes unités structurales du verre et une composante pour la vibration  $\nu_1$  du carbonate, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) en utilisant un outil d'ajustement de pics multiples et en suivant la méthode décrite par Morizet et al. (2013). Cette méthode comprend trois étapes : (1) La première étape est la détermination du nombre de composantes gaussiennes. Le nombre de dix composantes a été choisi en s'appuyant sur des travaux antérieurs consacrés à l'étude de la structure des verres

(e.g. Mysen et al., 1982 ; Di Muro et al., 2009 ; Rossano et Mysen, 2012 ; Morizet et al., 2013) et car il donnait la meilleure qualité d'ajustement (exprimée par le paramètre khi-deux,  $\chi^2$ ). En effet, les tests faits avec un nombre supérieur ou inférieur de composantes ont donné des ajustements de moins bonne qualité avec des valeurs de  $\chi^2$  plus élevées. (2) Une première série d'itérations est réalisée : la position du centre et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de chaque composante sont fixées l'un après l'autre jusqu'à ce que le  $\chi^2$  reste stable sur une valeur minimale. (3) Une seconde série d'itérations est ensuite réalisée : les positions des composantes, leurs FWHM et leurs hauteurs sont laissées libres d'évoluer jusqu'à ce que le meilleur ajustement (c'est-à-dire le  $\chi^2$  le plus bas) soit atteint. Les dix composantes qui donnent le meilleur ajustement des spectres de nos échantillons et de nos verres basanitiques de référence ont les positions suivantes (Figure 3.11) : I) 422  $\text{cm}^{-1}$  en moyenne (400-458  $\text{cm}^{-1}$ , minimum et maximum respectivement), II) 512  $\text{cm}^{-1}$  (489-528  $\text{cm}^{-1}$ ), III) 580  $\text{cm}^{-1}$  (574-587  $\text{cm}^{-1}$ ), IV) 725  $\text{cm}^{-1}$  (686-768  $\text{cm}^{-1}$ ), V) 797  $\text{cm}^{-1}$  (780-825  $\text{cm}^{-1}$ ), VI) 880  $\text{cm}^{-1}$  (842-895  $\text{cm}^{-1}$ ), VII) 958  $\text{cm}^{-1}$  (872-976  $\text{cm}^{-1}$ ), VIII) 1009  $\text{cm}^{-1}$  (970-1033  $\text{cm}^{-1}$ ), IX) 1098  $\text{cm}^{-1}$  (1028-1133  $\text{cm}^{-1}$ ), X) 1085  $\text{cm}^{-1}$  (1081-1088  $\text{cm}^{-1}$ ). Le composant X correspond au pic de  $\text{CO}_3^{2-}$ .

L'aire relative du pic de  $\text{CO}_3^{2-}$  (c'est-à-dire, la surface du pic de  $\text{CO}_3^{2-}$  divisée par la surface totale du domaine des vibrations du réseau silicaté et du carbonate) est proportionnelle à la concentration en  $\text{CO}_2$  dissout dans le verre (Morizet et al., 2013). La relation linéaire entre l'aire relative du pic de  $\text{CO}_3^{2-}$  et la concentration en  $\text{CO}_2$  a été établie en utilisant les verres basanitiques de référence dont les teneurs en  $\text{CO}_2$  ont été mesurées indépendamment par analyse élémentaire CHNS et spectrométrie infrarouge. La droite d'étalonnage (Figure 3.12) fournissant le meilleur ajustement ( $R^2 = 0,987$ ) est **(3.2)** :

$$C_{\text{CO}_2} (\text{wt}\%) = (A_{\text{compX}}/A_{\text{tot}})/2,5506 \quad \text{(3.2)}$$

où  $C_{\text{CO}_2}$  est la concentration en  $\text{CO}_2$  dissout,  $A_{\text{compX}}$  la surface du pic  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $A_{\text{tot}}$  l'aire totale du domaine des vibrations du réseau silicaté et du carbonate après traitement des spectres (Figure 3.12). Cette droite d'étalonnage a été utilisée pour quantifier la teneur en  $\text{CO}_2$  des phases vitreuse des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais (inclusions naturelles non chauffées ou après expériences d'homogénéisation).

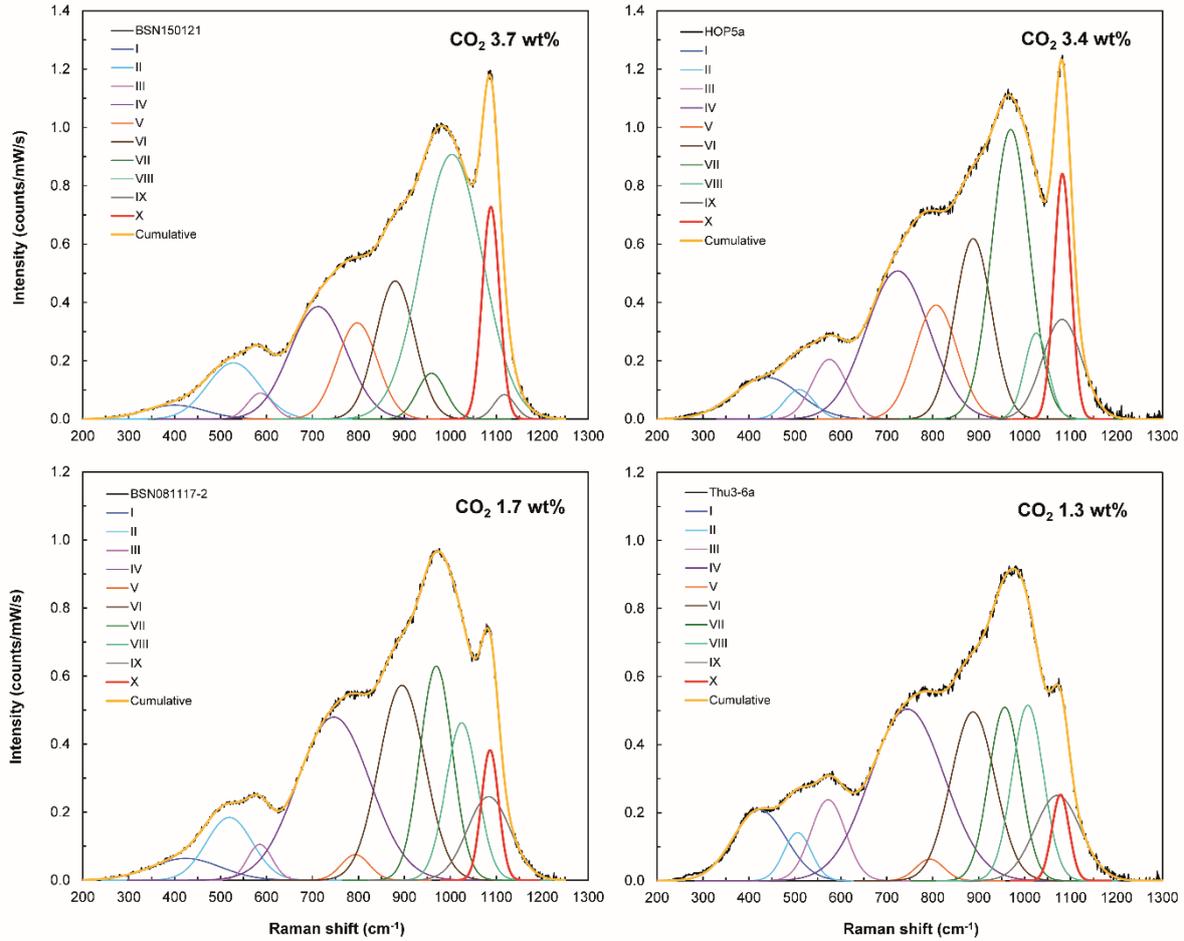


Figure 3.11 : Spectres d'inclusions magmatiques et de verres de référence dans le domaine principal du réseau silicaté, ajustés à l'aide de dix composantes gaussiennes. Les verres basanitiques de référence sont BSN150121 et BSN081117-2, tandis que les inclusions sont HOP#5a (inclusion homogénéisée) et Thu3-6a (inclusion non chauffée). Les composantes I à IX sont liées aux différentes unités structurales du verre, tandis que la composante X (rouge) correspond à la vibration  $\nu_1$  des carbonates,  $\text{CO}_3^{2-}$ . La valeur du khi-deux,  $\chi^2$ , est comprise entre 0,7 et 0,8 pour tous les verres excepté BSN210121 ( $\chi^2 = 1,1$ ). L'intensité des spectres est normalisée à la puissance du laser et au temps d'acquisition. Cette figure correspond à la Figure S1 de l'article de Buso et al., 2022.

En accord avec les résultats de Morizet et al. (2013), l'attribution précise de chaque composante gaussienne à des unités structurales spécifiques du verre n'est pas essentielle pour notre calibration puisque celle-ci est construite sur le rapport  $A_{\text{comp}x}/A_{\text{tot}}$ . Néanmoins, il est à noter que le nombre et les positions des composantes résultant de l'ajustement sont en bon accord avec les études antérieures (voir Morizet et al., 2013). De plus, la correction de Long (1977) amplifie l'intensité du spectre à haute fréquence (830-1200  $\text{cm}^{-1}$ ), y compris le pic de  $\text{CO}_3^{2-}$ , par rapport aux bandes de basse fréquence, ce qui facilite l'ajustement des spectres autour du pic de  $\text{CO}_3^{2-}$ . Il est à noter que la largeur à mi-hauteur du pic de  $\text{CO}_3^{2-}$  est de 43-44  $\text{cm}^{-1}$  pour les

verres de référence et varie de 38 à 44  $\text{cm}^{-1}$  dans les échantillons étudiés, ce qui est cohérent avec les observations de Morizet et al. (2013).

Plusieurs sources d'erreur ont été mises en évidence par Morizet et al. (2013) : une erreur associée à l'ajustement des pics, une autre à l'estimation de l'aire des pics, une troisième à la droite de régression (Fig. 3.12) et une dernière source d'erreur potentielle liée aux variations de la section efficace de diffusion Raman des différentes composantes spectrales du domaine silicaté. Selon Morizet et al. (2013), l'erreur associée à l'ajustement des pics est généralement très faible, de l'ordre de 0,05 wt%  $\text{CO}_2$ , et les valeurs moyennes de la deuxième et de la troisième source d'erreur sont comparables (0,3 wt%  $\text{CO}_2$ ). En ce qui concerne les potentielles incertitudes associées à la section efficace de diffusion Raman, elles peuvent être minimisées ou supprimées par l'utilisation de verres de référence ayant la même composition que les inclusions magmatiques étudiées.

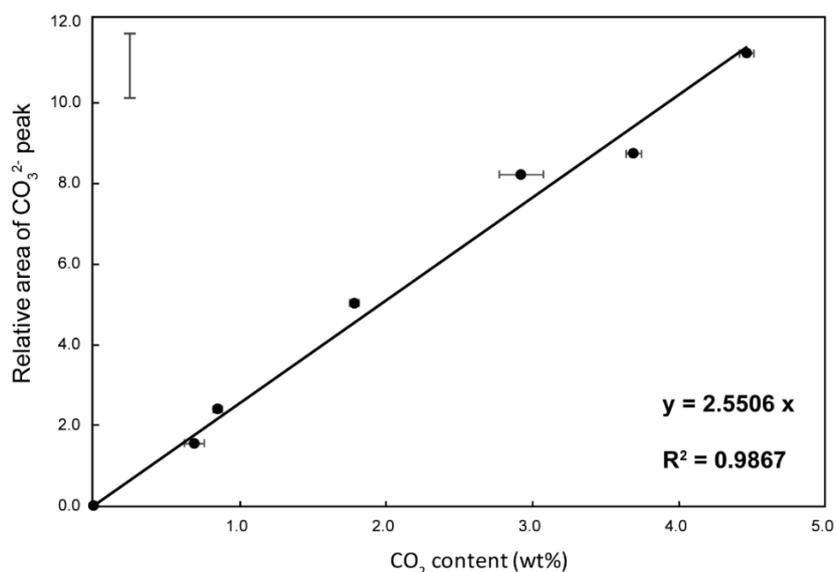


Figure 3.12 : Droite de calibration pour la quantification en  $\text{CO}_2$  des verres par spectrométrie Raman : l'aire relative du pic de  $\text{CO}_3^{2-}$   $100 \times (A_{\text{compX}}/A_{\text{tot}})$  est reportée en fonction de la teneur en  $\text{CO}_2$  des verres de référence. La barre d'erreur verticale représente l'intervalle de confiance à 95%. Cette figure correspond à la Figure 3 de l'article de Buso et al., 2022.

Le calcul de l'erreur associée à la quantification du  $\text{CO}_2$  dans les inclusions du Bas-Vivarais donne des résultats comparables à ceux de Morizet et al. (2013). La reproductibilité des concentrations en  $\text{CO}_2$  obtenues pour des ajustements répliqués sur les mêmes spectres varie avec la teneur en  $\text{CO}_2$  : en terme relatif, l'incertitude associée à la quantification du  $\text{CO}_2$  est plus faible dans le cas des teneurs élevées (8

% relatif en moyenne) que dans le cas des teneurs faibles en CO<sub>2</sub> (15 % relatif en moyenne). Cela vient du fait que le pic de carbonate est plus haut et mieux défini dans les verres riches en CO<sub>2</sub>, ce qui facilite l'ajustement du pic par la composante X. Dans les verres ayant des teneurs en CO<sub>2</sub> inférieures à 0,4 wt%, proches de la limite de détection du CO<sub>2</sub> par spectroscopie Raman (0,2 wt%), le pic de carbonate est mal défini et il est plus difficile d'ajuster correctement la composante X, d'où une erreur associée plus importante. L'erreur associée à la droite de régression, montrée dans la Figure 3.12 pour un intervalle de confiance de 95 %, est égale à  $\pm 0,38$  wt% ( $2\sigma$ ). Ces erreurs cumulées donnent une incertitude totale maximale d'environ  $\pm 0,4$  wt% pour la quantification de CO<sub>2</sub> dissout dans les verres par spectroscopie Raman.

#### 3.3.6.e La cartographie 3D des bulles des inclusions magmatiques

J'ai participé au développement de la technique de micro-tomographie des bulles des inclusions magmatiques par spectrométrie Raman (Schiavi et al., 2020). L'objectif pour la thèse était de caractériser en 3D le contenu des bulles des inclusions magmatiques afin de permettre l'identification simultanée et la quantification volumétrique des phases présentes. En effet, on suspectait qu'une part importante des éléments volatils de l'inclusions magmatique, plus particulièrement du carbone, était stockée dans la bulle, sous forme phase vapeur ou sous forme de microcristaux (carbonates, sulfures, etc.). La caractérisation quantitative du contenu de la bulle a permis d'estimer les masses de carbone et de soufre stockées dans la bulle des inclusions magmatiques et, en les ajoutant aux masses de volatils contenues dans la phase vitreuse, de déduire la teneur totale en CO<sub>2</sub> et en S de l'inclusion magmatique. Ce développement méthodologique a fait l'objet d'un article en 2020 (en Annexe) : « *Quantifying magmatic volatiles by Raman microtomography of glass inclusion-hosted bubbles*. Schiavi F., Bolfan-Casanova N., Buso R., Laumonier M., Laporte D., Medjoubi K., Venugopal S., Gómez-Ulla A., Cluzel N., Hardiagon M. *Geochemical Perspectives Letters, European Association of Geochemistry, 2020, 16 : 17 - 24. (10.7185/geochemlet.2038)* ». Cet article est accessible en *open access*, p. ex. à l'adresse : <https://www.geochemicalperspectivesletters.org/article2038/>

Les cartographies 3D Raman permettent de caractériser l'intérieur des bulles des inclusions magmatiques de manière non destructive et avec une haute résolution spatiale et spectrale. La technique a été mise au point sur des bulles d'inclusions

magmatiques riches en éléments volatils, dont plusieurs venant de volcans du Bas-Vivarais (Thueyts, Lac-d'Issarlès). Pour chaque bulle, la cartographie 3D a produit un fichier compilant plusieurs dizaines de milliers de spectres dans un espace X-Y-Z défini (*hypermap*). Au cours des analyses, un spectre a été obtenu en tout point de la bulle. Le temps d'acquisition de chaque spectre en un point donné était supérieur ou égal à 10 s, impliquant un temps d'acquisition total atteignant 2 à 3 jours pour une seule tomographie. Par exemple, la cartographie 3D d'une bulle de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre avec un pas d'échantillonnage de 0,5  $\mu\text{m}$  et un temps d'acquisition de 15 s/point prend environ 3 jours. Des temps significativement plus longs ( $\geq 1$  semaine) seraient nécessaires pour des bulles plus grandes ( $\geq 20$   $\mu\text{m}$  de diamètre). Le logiciel WiRE™ a été utilisé pour acquérir, traiter et visualiser les données volumiques, ce qui permet d'analyser les informations spectrales dans toutes les dimensions simultanément.

Le traitement de l'ensemble des spectres acquis permet d'aboutir à une reconstruction 3D de l'intérieur de la bulle, dans laquelle les différentes phases en présence sont identifiées et leurs contours délimités. Cette reconstruction nécessite de nombreuses étapes et peut prendre plusieurs heures à plusieurs jours dans certains cas complexes (voir Schiavi et al., 2020, pour les détails techniques). Une fois le traitement effectué, les données en volume sont converties en masse à l'aide des densités appropriées. Enfin, la teneur totale en  $\text{CO}_2$  de l'inclusion est calculée en ajoutant la masse de  $\text{CO}_2$  fluide, la masse de  $\text{CO}_2$  stockée dans les microcristaux de carbonate de la bulle et la masse de  $\text{CO}_2$  sous forme dissoute dans la phase vitreuse. Pour le soufre, les termes de l'addition incluent le S stocké sous forme de microcristaux de sulfure ou de sulfate et le S dissout dans la phase vitreuse.

Les principaux résultats obtenus à la suite du développement de la technique de micro-tomographie Raman appliquée aux bulles des inclusions magmatiques sont les suivants : (1) des phases minérales sont présentes systématiquement et en quantités significatives sur les parois des bulles étudiées ; (2) les teneurs pré-éruptives en élément volatils dans les magmas peuvent être largement sous-estimées si les phases minérales présentes dans la bulle sont ignorées ; (3) les teneurs totales en  $\text{CO}_2$  des inclusions magmatiques provenant des contextes de volcanisme intraplaque peuvent dépasser plusieurs % en poids.

### 3.3.7 La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR pour « *Fourier Transform InfraRed spectroscopy* ») a été utilisé afin de quantifier les teneurs en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> dissous (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) des verres basanitiques de référence utilisés pour la quantification des volatils des inclusions magmatiques au spectromètre Raman (Tableau 3.1). La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier repose sur l'absorption des rayons infrarouges (IR) par l'échantillon. Un rayonnement IR est envoyé sur l'échantillon. Lorsque ce rayonnement passe au travers de l'échantillon, les photons IR provoquent la rotation et la vibration des molécules constituant l'échantillon. Selon la longueur d'onde de la radiation incidente, certains photons IR sont absorbés, tandis que d'autres sont transmis. L'absorption de l'énergie IR par la molécule se produit si la vibration provoque une modification du moment dipolaire de la molécule. Lors de l'analyse d'un échantillon, le but est de comparer l'intensité du rayonnement transmis par l'échantillon à celle du rayonnement incident pour différentes longueurs d'onde dans le domaine IR. On obtient ainsi un spectre d'absorption de l'échantillon.

Le principe de la transformée de Fourier consiste à utiliser un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de lumière et à mesurer l'absorption de l'échantillon. Le faisceau IR est divisé en deux et est partiellement modifié par un miroir mobile dans l'interféromètre afin de contenir une nouvelle gamme de fréquences, puis recombinaison et dirigé vers l'échantillon et le détecteur, où l'absorption est de nouveau mesurée. L'opération est répétée plusieurs fois. Une fois le signal brut acquis sous forme d'un interférogramme (i.e. intensité de la lumière absorbée en fonction de la position du miroir mobile), il est converti à l'aide de la transformée de Fourier en spectre IR (i.e. intensité d'absorption en fonction du nombre d'onde en cm<sup>-1</sup>).

Le spectromètre FTIR utilisé au Laboratoire Magmas et Volcans est un spectromètre Bruker Vertex 70 couplé à un microscope Hyperion utilisant une source de lumière en carbure de silicium (Globar), une séparatrice de faisceau KBr et un détecteur MCT (alliage Mercure-Cadmium-Tellure). Les spectres des verres ont été enregistrés à l'aide du logiciel OPUS en absorbance avec une résolution spectrale de 4 cm<sup>-1</sup> dans la gamme 700-7500 cm<sup>-1</sup>. Les fragments de verre, doublement polis et à

la surface lisse, ont été placés sur une fenêtre en CaF<sub>2</sub> et analysés en transmission par un faisceau de taille 25×25 μm ou 35×35 μm. Pour les spectres d'absorption des échantillons et du fond d'absorption (background), 300 et 100 scans ont respectivement été acquis. Plusieurs analyses ont été effectuées sur chaque verre basanitique de référence.

Les concentrations des espèces volatiles dissoutes dans le verre ont été déterminées en utilisant la loi de Beer-Lambert (e.g. Stolper, 1982) **(3.3)** :

$$C = 100 \times \frac{(\text{Abs} \times M_M)}{e \times \rho \times \mathcal{E}} \quad \text{(3.3)}$$

avec C la concentration de l'espèce volatile en wt% ; Abs l'absorbance mesurée (hauteur du pic) ; M<sub>M</sub> la masse molaire en g.mol<sup>-1</sup> ; e l'épaisseur en cm ; ρ la densité en g.L<sup>-1</sup> (ou kg.m<sup>-3</sup>); et  $\mathcal{E}$  le coefficient d'absorption molaire (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). La préparation, le polissage et la mesure précise de l'épaisseur de fragments de verre très fins constituent un défi. Par conséquent, l'épaisseur des fragments de verre analysés a été mesurée à l'aide de deux méthodes : (1) par décompte des franges d'interférence sur les spectres IR collectés en réflexion sur les mêmes spots analysés en transmission (Nichols et Wysoczanski, 2007 ; von Aulock et al., 2014) ; (2) par mesure du déplacement vertical au microscope entre les deux surfaces polies du fragment de verre à l'aide de la focalisation du laser Raman. Les fragments de verre ont été progressivement réduits en épaisseur jusqu'à ce qu'aucun signe de saturation ne subsiste dans les spectres (34 et 17 μm pour BSN150121 et BSN210121, respectivement). L'incertitude sur l'estimation de l'épaisseur (± 2 μm) reste une des principales sources d'erreur pour la quantification des volatils dans les verres de très faible épaisseur (< 30 μm).

La petite taille des fragments de verre empêche les mesures de densité par la méthode d'Archimède. La densité des verres BSN150121 et BSN210121 a donc été déterminée en extrapolant la relation linéaire entre la densité et la teneur en espèces volatiles (H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>) des cinq verres de référence de Schiavi et al. (2018) (Figure 3.13). Nous soulignons que : (1) aucune donnée de densité n'est disponible dans la littérature pour des verres basanitiques avec des teneurs en CO<sub>2</sub> aussi élevées que les nôtres ; (2) des études antérieures ont montré des relations linéaires entre la densité et la teneur en H<sub>2</sub>O (voir Schiavi et al. 2018) et entre la densité et la teneur en

CO<sub>2</sub> (Bourgue et Richet, 2001) des verres silicatés ; (3) de petites variations de densité ont un impact négligeable sur la quantification de la teneur en volatils dans les échantillons étudiés.

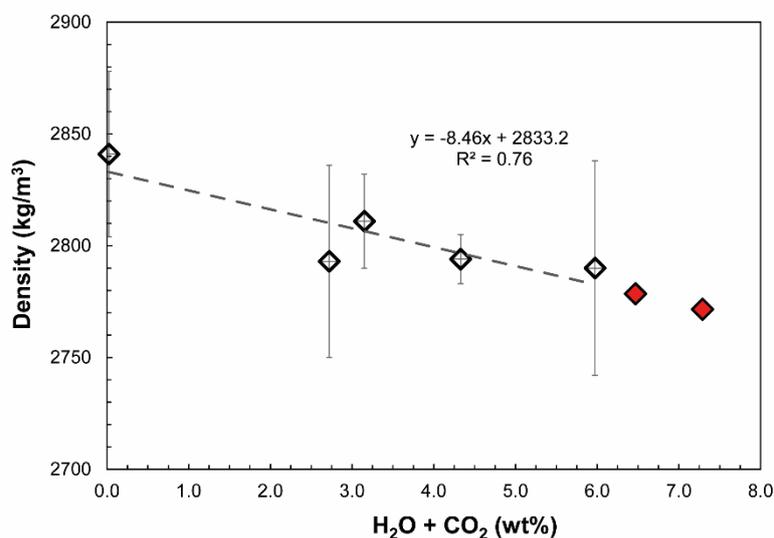


Figure 3.13 : Densité en fonction de la teneur en volatils (H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>) des verres basanitiques de référence. La densité des verres de référence de Schiavi et al. (2018, diamants vides) a été mesurée par la méthode d'Archimède. Les grandes incertitudes associées à la mesure de densité de trois verres sont liées à la petite taille des fragments. La densité des deux verres riches en CO<sub>2</sub> (BSN150121 et 210121) a été calculée par extrapolation de la régression linéaire définie par les cinq autres verres (diamants rouges). Les teneurs en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O utilisées dans ce graphique ont été déterminées par analyse élémentaire CHNS. Cette figure correspond à la Figure S3 de l'article de Buso et al., 2022.

Les teneurs en H<sub>2</sub>O et en CO<sub>2</sub> des verres basanitiques de référence sont indiquées dans le Tableau 3.1. Les teneurs en eau ont été déterminées sur la base de la hauteur de la bande d'absorbance à 3500 cm<sup>-1</sup> en suivant la procédure décrite dans Schiavi et al. (2018) et en utilisant le coefficient d'absorption molaire fourni par Shishkina et al. (2014) (57,3 ± 1,8 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Les valeurs obtenues correspondent à celles déterminées par micro-analyse CHNS (section suivante) à 8 % près.

Les teneurs en CO<sub>2</sub> ont été déterminées à partir des hauteurs des bandes d'absorption centrées à 1430 et 1520 cm<sup>-1</sup> (Figure 3.14), correspondant à l'étiement antisymétrique des groupements carbonates (e.g. Dixon et Pan, 1995). Dans les spectres mesurés, les deux pics des groupements carbonates sont clairement identifiés et la ligne de base peut être facilement tracée, car la bande de l'eau à 1630 cm<sup>-1</sup> est absente ou très petite. L'absence de pics à 2350 cm<sup>-1</sup> dans les spectres

indique que le carbone ne se dissout pas sous forme de  $\text{CO}_2$  moléculaire dans ces verres, ce qui est conforme aux études précédentes (e.g. Dixon et Pan, 1995 ; Shishkina et al., 2014).

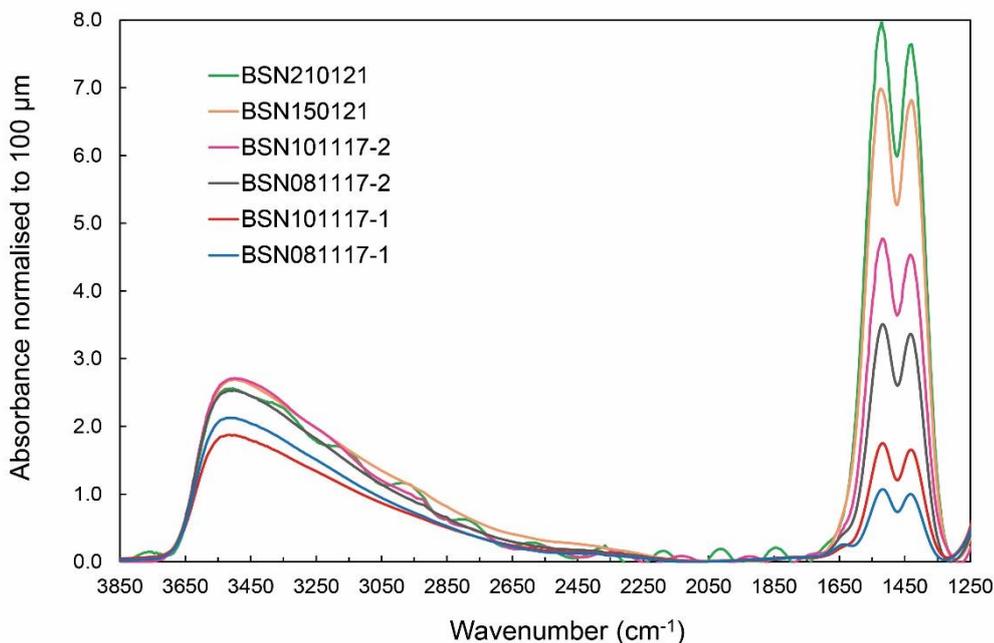


Figure 3.14 : Spectres infrarouges des verres basanitiques de référence. La bande de l'eau asymétrique se situe à  $3500\text{ cm}^{-1}$ , tandis que les deux pics du  $\text{CO}_3^{2-}$  se situent à  $1430$  et  $1520\text{ cm}^{-1}$ . La teneur en  $\text{CO}_2$  des verres augmente progressivement du spectre du bas vers celui du haut. Les absorbances sont normalisées à  $100\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le fragment de verre BSN210121 est très mince ( $17\text{ }\mu\text{m}$ ) ; son spectre présente des franges d'interférence. Cette figure correspond à la Figure S4 de l'article de Buso et al., 2022.

Afin de quantifier le  $\text{CO}_2$  dissous sous forme d'ions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), l'absorptivité molaire  $\mathcal{E}_{\text{CO}_2}$  pour la composition basanitique des verres étudiés a été déterminée en utilisant la loi de Beer-Lambert (3.3) avec la concentration en  $\text{CO}_2$  mesurée par micro-analyse élémentaire CHNS. Les valeurs de  $\mathcal{E}_{1430}$  et  $\mathcal{E}_{1520}$  ont été calculées à partir de la pente de la régression linéaire de l'absorbance normalisée en fonction de la concentration en  $\text{CO}_2$  (Figure 3.15). Les valeurs obtenues ( $\sim 280 \pm 25\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour  $\mathcal{E}_{1520}$ ,  $\sim 267 \pm 25\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour  $\mathcal{E}_{1430}$ ) sont proches de celles fournies par Dixon et Pan (1995) pour des verres basanitiques contenant jusqu'à 2,5 wt% de  $\text{CO}_2$  ( $281$  et  $284\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour  $\mathcal{E}_{1520}$  et  $\mathcal{E}_{1430}$ , respectivement).

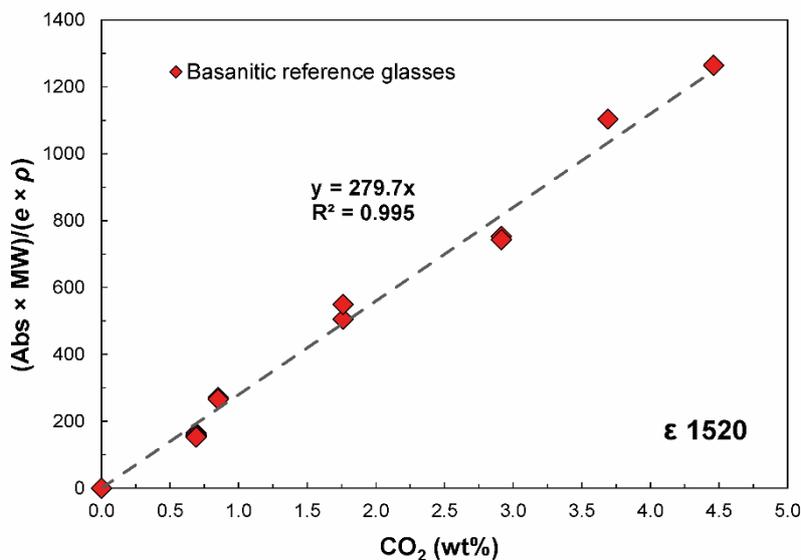


Figure 3.15 : Détermination du coefficient d'absorption molaire  $\epsilon_{1520}$ . Graphique représentant l'absorbance normalisée  $(Abs \times MW)/(e \times \rho)$  en fonction de la teneur en  $CO_2$  déterminée par micro-analyse élémentaire. Le coefficient directeur de cette droite passant par l'origine permet d'extraire le coefficient d'absorption molaire à  $1520\text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon_{1520}$ , voir équation 3.3). Cette figure correspond à la Figure S5 de l'article de Buso et al., 2022.

### 3.3.8 La micro-analyse élémentaire (CHNS)

Les teneurs en carbone et hydrogène des verres basanitiques de référence utilisés pour la quantification en  $H_2O$  et  $CO_2$  des inclusions magmatiques par spectrométrie Raman ont été mesurées à l'aide d'un analyseur élémentaire CHNS (pour carbone, hydrogène, azote et soufre) au Laboratoire Magmas et Volcans (Tableau 3.1). Cette technique relève du principe de combustion flash : l'échantillon est brûlé sous excès d'oxygène et les produits de combustion ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NO_2$  et  $SO_2$ ) sont séparés par chromatographie gazeuse avant d'être quantifiés par conductimétrie thermique. Les mesures ont été réalisées avec l'aide de Claire Fonquernie, la responsable technique de la microanalyse élémentaire au Laboratoire Magmas et Volcans.

L'instrument utilisé est un analyseur élémentaire CHNS-O Thermo Scientific™ Flash 2000 équipé d'un passeur d'échantillon MAS 200R. Avant l'analyse, de petits fragments des verres de référence (BSN 150121 et BSN 210121) ont été sélectionnés et soigneusement préparés avant d'être broyés : toutes les substances étrangères (capsule ou pièces d'assemblage) ont été retirées du verre afin d'éviter toute

contamination pendant l'analyse. La masse des verres de référence utilisés pour l'analyse était d'environ 11-13 mg. La pesée des échantillons et des matériaux de référence a été effectuée dans une capsule en étain avec une microbalance d'une précision d'affichage de 1  $\mu\text{g}$ . Quelques milligrammes de  $\text{V}_2\text{O}_5$  ont été ajoutés à l'échantillon pour optimiser la combustion. Comme le FLASH 2000 CHNS est un système de micro-analyse destiné à des échantillons de seulement quelques mg à une vingtaine de mg, une pesée des échantillons au  $\mu\text{g}$  près est primordiale pour mesurer les volatils avec une bonne précision.

Trois standards de référence ont été utilisés pour l'étalonnage : l'acide ascorbique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), le BBOT ( $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ) et un échantillon de terre de référence (portion de terre homogène fournie par Thermo Scientific™) pour l'analyse du carbone, de l'azote et du soufre. Les paramètres utilisés lors des analyses étaient : 2,4 bar d'hélium avec un débit de 140 mL/min pour le gaz porteur des échantillons et un débit de 120 mL/min pour le gaz de référence ; 2,2 bar d'oxygène avec un débit de 90 mL/min et une durée d'injection de 11 secondes. Les échantillons ont été introduits par le passeur d'échantillon dans un réacteur à haute température (950 °C) constitué d'un tube de quartz, à moitié rempli par du CuO et de cuivre réduit. Une combustion flash de l'échantillon à ~1800 °C est provoquée par la combustion exothermique de la capsule d'étain en présence d'un excès d' $\text{O}_2$ . Les composés gazeux, libérés lors de cette combustion, sont entraînés par le flux d'hélium à travers le CuO et le cuivre réduit ( $T \sim 840$  °C). Cette étape de réduction convertit le  $\text{SO}_3$  en  $\text{SO}_2$ , le  $\text{NO}_2$  en  $\text{N}_2$ , tandis que le cuivre piège l'oxygène en excès.

Les gaz sont séparés dans une colonne chromatographique de 2 mètres de long à une température de 70 °C. À la fin de la colonne chromatographique,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{SO}_2$  sont analysés séquentiellement par conductivité thermique à l'aide d'un détecteur mesurant la différence entre le circuit de référence et le circuit de transport de l'échantillon. L'analyse de chaque échantillon dure environ 600 s.

La précision instrumentale est de 2 % relatif pour une concentration de 1 wt%  $\text{CO}_2$ . Afin de vérifier la reproductibilité des mesures et l'homogénéité des échantillons, trois verres de référence de Schiavi et al. (2018) ont été mesurés lors de deux sessions différentes. Les valeurs de  $\text{CO}_2$  données dans le Tableau 3.1 sont celles utilisées pour la calibration Raman et correspondent aux valeurs moyennes de ces deux sessions.

L'erreur associée est la différence entre les teneurs en CO<sub>2</sub> des verres obtenues pour les deux sessions (0,05 wt%).

### **3.3.9 Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif couplé à l'ablation laser (LA-ICP-MS)**

Le spectromètre de masse à torche plasma à couplage inductif couplé à l'ablation laser (LA-ICP-MS pour « *laser ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry* ») est une méthode analytique multi-élémentaire in-situ destructive. Cette technique m'a permis d'obtenir les concentrations en éléments traces des verres des inclusions magmatiques non chauffées, des inclusions homogénéisées, et des verres matriciels des basanites du Bas-Vivarais.

Au cours d'une analyse, le faisceau laser est focalisé à la surface de l'échantillon, placé dans une chambre remplie d'hélium. L'échantillon se désagrège sous l'impact du rayonnement laser et se condense en aérosol. Cet aérosol est ensuite dirigé vers un plasma d'argon, où il est ionisé à haute température. Puis, les ions rentrent dans le spectromètre de masse qui va les séparer et les détecter.

Lors de cette thèse, les concentrations en éléments traces (terres rares, incompatibles, compatibles) des inclusions et des verres matriciels ont été obtenues au Laboratoire Magmas et Volcans à l'aide d'un spectromètre Thermo Element XR équipé d'un système d'ablation de type laser Excimer Resonetics M-50E entièrement piloté par ordinateur et équipé d'un laser ATL à durée d'impulsion ultra-courte (< 4 ns). Le traitement des données brutes a été effectué grâce au logiciel Glitter. Ce dernier permet de convertir le nombre de coups comptés par le détecteur en concentration, tout en intégrant les données des standards. Pour chaque analyse d'échantillon, on sélectionne la partie du signal qui ne présente pas de variation au cours du temps ou de contamination par le cristal hôte. Afin de calibrer l'analyse des échantillons, un élément chimique composant l'échantillon et de concentration connue (e.g. Al) sert de standard interne. De plus, des standards externes de composition connue (BCR, GSD et GSE) sont analysés avant, au milieu et après chaque série d'échantillons. Cette calibration permet d'étalonner la relation entre les nombres de coup et les rapports de concentration. L'analyse des inclusions magmatiques a été réalisée à l'aide d'un faisceau de 15 à 20 µm de diamètre pour des fréquences d'ablation de 2 Hz.



## **Chapitre 4 :**

# **Pétrographie des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais**

Les laves quaternaires issues du volcanisme du Bas-Vivarais sont des basanites contenant de nombreuses enclaves mantelliques et crustales. Afin de contraindre la composition et les conditions de genèse des liquides parents à l'origine de ce volcanisme, il était nécessaire de caractériser les inclusions magmatiques piégées au sein des cristaux d'olivine. Plusieurs techniques ont été utilisées afin de caractériser la texture et la forme de ces inclusions magmatiques, dont le tomographe à rayons X et le microscope électronique à balayage couplé à un faisceau d'ions focalisé (FIB-SEM). Ces techniques ont notamment mis en évidence la complexité de la bulle et de la phase vitreuse des inclusions magmatiques. Le contenu de la bulle des inclusions magmatiques a fait l'objet d'une étude approfondie à l'aide de diverses techniques : la spectrométrie Raman, la spectrométrie de fluorescence X (synchrotron SOLEIL) et la microscopie « dual beam » (FIB-SEM).

Ce chapitre est consacré à la description pétrographique des échantillons étudiés au cours de cette thèse. Il porte notamment sur (1) la description des produits volcaniques du Bas-Vivarais ; (2) la description des olivines hôtes des inclusions magmatiques ; (3) la pétrographie des inclusions magmatiques étudiées ; (4) la caractérisation chimique et texturale des bulles des inclusions magmatiques ; et (5) la caractérisation de l'interface inclusion-olivine à l'échelle microscopique.

### **4.1 Description des produits volcaniques du Bas-Vivarais**

Les lames minces de bombes volcaniques provenant de la Coupe de Jaujac, du volcan du Souilhol, de la Gravenne de Thueyts, du cône de Grange Neuve (complexe du Pic de l'étoile), du maar de Lac-d'Issarlès et du Suc de Cherchemuse ont été étudiées au cours de cette thèse. Ces bombes sont plus ou moins vésiculées et peuvent contenir des cristaux (phénocristaux ou xénocristaux) dont la taille va d'une centaine de microns à quelques millimètres. Ces cristaux sont dans une mésostase composée de microlites de plagioclase en baguettes, de clinopyroxènes, d'oxydes et de verre (Figure 4.1). Les phénocristaux sont des olivines automorphes à sub-automorphes (15 à 20 % en volume) et des clinopyroxènes zonés (5 à 10 % en volume). Leur taille dépasse rarement le millimètre.

Les xénocristaux sont, par ordre décroissant d'abondance, des olivines, des orthopyroxènes, des clinopyroxènes, des quartz, des feldspaths et des spinelles. Les

xénocristaux peuvent se présenter sous la forme de cristaux individuels ou sous la forme de petits agrégats (Figure 4.1c). Les xénocristaux d'orthopyroxène sont couramment associés à des olivines, des clinopyroxènes et des spinelles, et affichent une texture de déséquilibre au contact de la lave hôte. En effet, ils sont entourés par une couronne de réaction constituée d'olivine, de clinopyroxène, de verre et d'oxydes (Figure 4.1c-e), au milieu desquels on peut trouver des reliques du grain d'orthopyroxène de départ. Une couronne de réaction est également visible en bordure de certains cristaux de quartz et de spinelle. Les xénocristaux de feldspath, de quartz, d'olivine et de clinopyroxène peuvent également présenter des figures de dissolution telles que des contours arrondis ou résorbés (Figure 4.1). En outre, les xénocristaux d'olivine peuvent posséder une bordure plus riche en fer qui témoigne à la fois d'une rééquilibration du xénocristal avec la lave hôte et d'une surcroissance d'une nouvelle olivine (Figure 4.1f).

La texture de certains échantillons peut nous apporter des indications sur l'ordre de cristallisation des phases minérales au sein des magmas du Bas-Vivarais. D'une part, les cristaux de clinopyroxène peuvent contenir des olivines d'origine magmatique ( $Mg\# < 89$ , avec  $Mg\# = 100 \times Mg/[Mg+Fe]$ ) en inclusion indiquant que ces olivines étaient présentes avant la formation du clinopyroxène (Figure 4.1g). De plus, les cristaux d'olivine présentent régulièrement des oxydes en inclusion (Figure 4.1). Les inclusions d'oxydes sont le plus souvent situées dans la bordure des phénocristaux d'olivine, mais on peut aussi les observer au cœur. La première phase minérale à cristalliser au sein des laves du Bas-Vivarais semble donc être les oxydes, suivie de l'olivine puis du clinopyroxène ; le plagioclase cristallise tardivement et est uniquement visible sous la forme de microlites.

Les analyses chimiques des olivines attestent de la présence de deux populations distinctes. La première se caractérise par des compositions très magnésiennes ( $Mg\# > 90$ ) et correspond à des xénocristaux d'origine mantellique. La seconde possède des  $Mg\#$  généralement compris entre 82 et 88 et correspond à des olivines d'origine magmatique. Les clinopyroxènes sont des diopsides ou des augites et présentent régulièrement une zonation chimique (Figure 4.1).

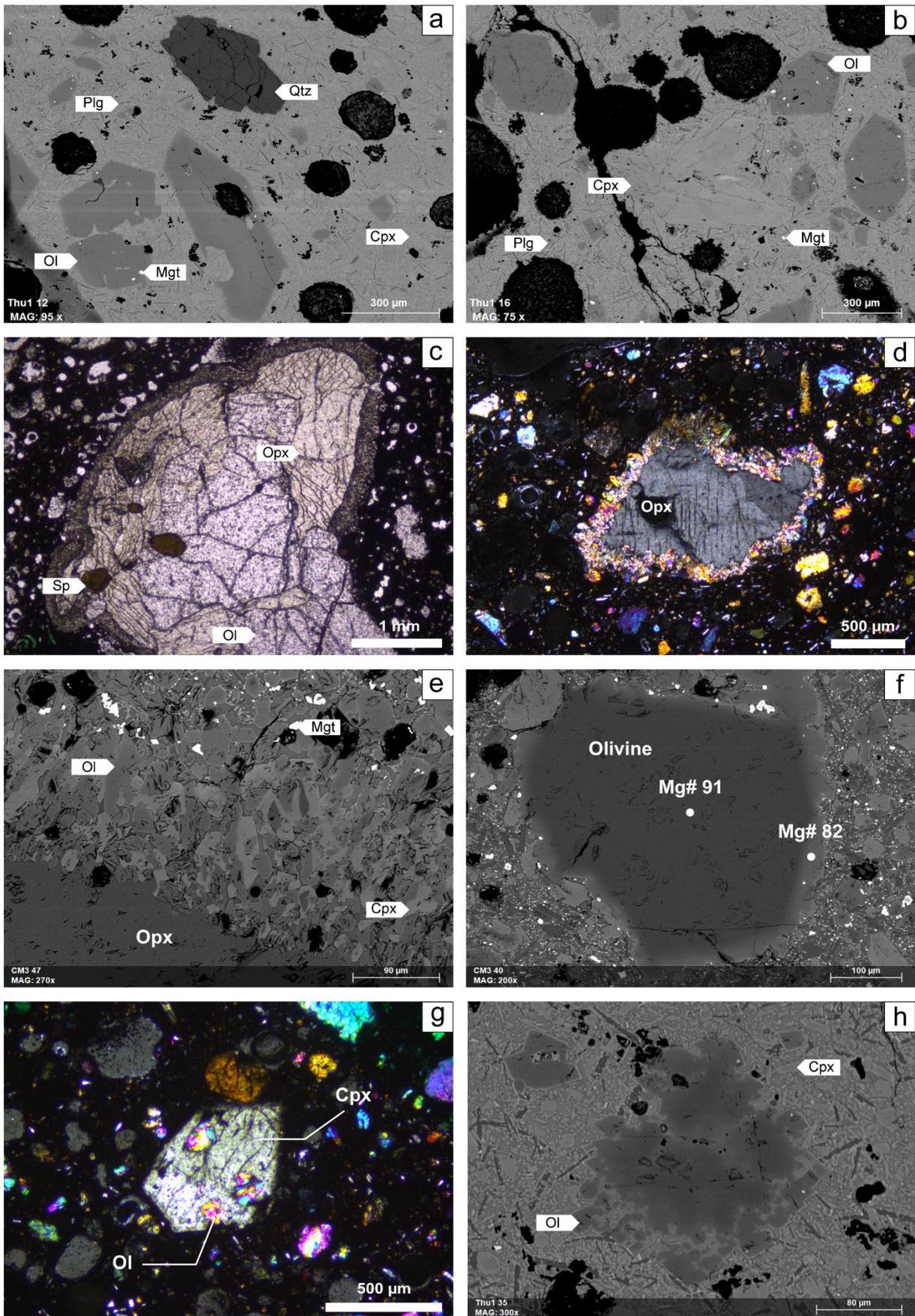


Figure 4.1.

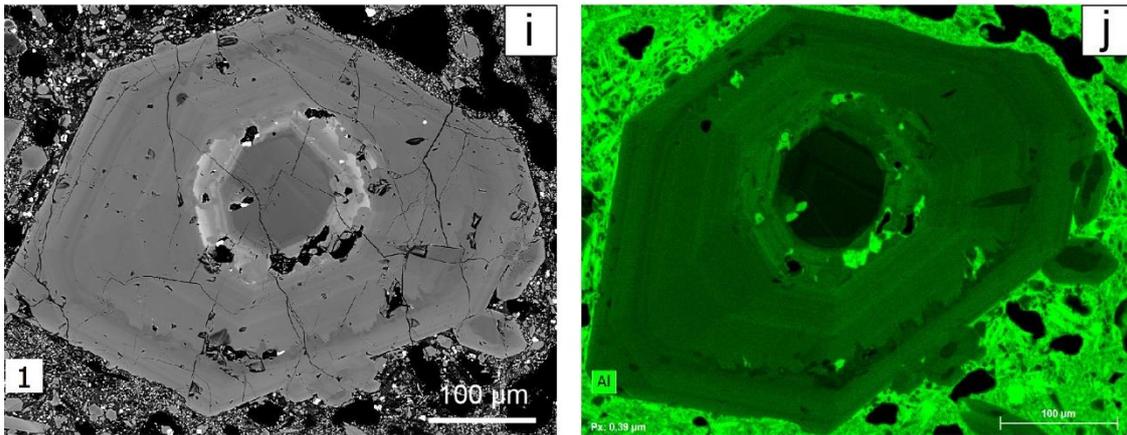


Figure 4.1 (Suite) : Photographies de lames minces de bombes volcaniques du Bas-Vivarais. (a-b) Vues d'ensemble au MEB en électrons rétrodiffusés (BSE) ; un xénocrystal de quartz est visible en (a). (c-d) Photographies en lumière naturelle et en lumière polarisée analysée (LPA) de xénocristaux d'origine mantellique présentant une couronne de réaction. (e) Image BSE d'une couronne de réaction autour d'un xénocrystal d'orthopyroxène. (f) Image BSE d'un xénocrystal d'olivine possédant une bordure plus riche en fer. (g) Photographie en LPA d'un cristal de clinopyroxène contenant trois grains d'olivine en inclusion. (h) Image BSE d'un xénocrystal d'olivine mantellique en partie dissous. (i-j) Image BSE et image chimique (carte élémentaire de l'Al) des zonations d'un phénocrystal de clinopyroxène possédant un cœur de clinopyroxène. L'image haute résolution (i) a été prise par Jean-Marc Hénot. La carte chimique Al a été réalisée par M. Philippe Lasson, de la société Synergie<sup>4</sup>, lors des essais en vue d'acquérir un détecteur EDS Bruker (modèle Flat Quad). Les échantillons (a, b, h) proviennent de la Gravenne de Thueyts, (c, d, e, f, g) du Suc de Cherchemuse, et (i-j) du cône de Grange Neuve (Pic de l'Etoile). Abréviations : Cpx : clinopyroxène ; Mgt : magnétite ; Opx : orthopyroxène ; Ol : olivine ; Pl : plagioclase ; Qtz : quartz ; Sp : spinelle.

## 4.2 Caractérisation des olivines hôtes des inclusions magmatiques

Au vu des textures observées dans les lames minces des laves, l'olivine semble avoir cristallisé précocement et être un bon candidat pour avoir piégé les liquides parents du volcanisme du Bas-Vivarais. L'examen des olivines a confirmé la présence d'inclusions magmatiques piégées. Les cœurs des phénocristaux d'olivine étudiés ont des teneurs en forstérite élevés (Fo : 83 à 87 ; 86 en moyenne) et mesurent généralement entre 600 μm et 2 mm. Les teneurs en forstérite des bordures des phénocristaux d'olivines sont majoritairement plus faibles (Fo : 82 à 86 ; 84 en moyenne).

Les olivines isolées sont systématiquement recouvertes par une couche de verre matriciel et de microlites, empêchant ainsi une observation claire de l'intérieur du cristal (Figure 4.2). Les olivines préparées pour cette étude possèdent plus ou moins d'inclusions magmatiques. La majorité des inclusions ont une distribution aléatoire, sont situées loin de la surface des cristaux d'olivine et ne sont pas connectées à l'extérieur. Une partie des cristaux d'olivine possèdent uniquement des inclusions magmatiques isolées (Figure 4.2a). D'autres grains sont nettement plus complexes (Figure 4.2b-d). Dans ces grains, la tomographie à rayons X a mis en évidence la présence de grandes cavités remplies par une ou plusieurs bulles, montrant parfois des microcristaux sur leurs parois (Figure 4.3). Ces cavités, également visibles au microscope optique, peuvent mesurer plusieurs centaines de microns et traverser presque entièrement le cristal d'olivine ; dans certains cas, elles forment de véritables golfes ouverts sur l'extérieur (par ex., coupes Y-1454 à Y-1622 dans le grain Thu3-4 ; Figure 4.3). Dans ces cavités, la fraction volumique occupée par la ou les bulles est souvent élevée à très élevée, et bien supérieure à celle observée dans les inclusions magmatiques. Dans certains cas, la phase vitreuse dominante (le verre silicaté) est associée à une phase moins dense (apparaissant plus sombre sur les tomographies à rayons X) qui tend à former des ménisques au contact de l'olivine hôte (Figure 4.3).

Les cristaux d'olivine sont parfois traversés par des fractures ou des plans d'inclusions fluides qui sont reliés à l'extérieur du cristal (Figure 4.4). Ces microtextures peuvent être invisibles au microscope optique et seulement discernables en tomographie à rayons X. Certaines fractures ou plans d'inclusions fluides traversent les grandes cavités à l'intérieur des olivines et les connectent au milieu extérieur.

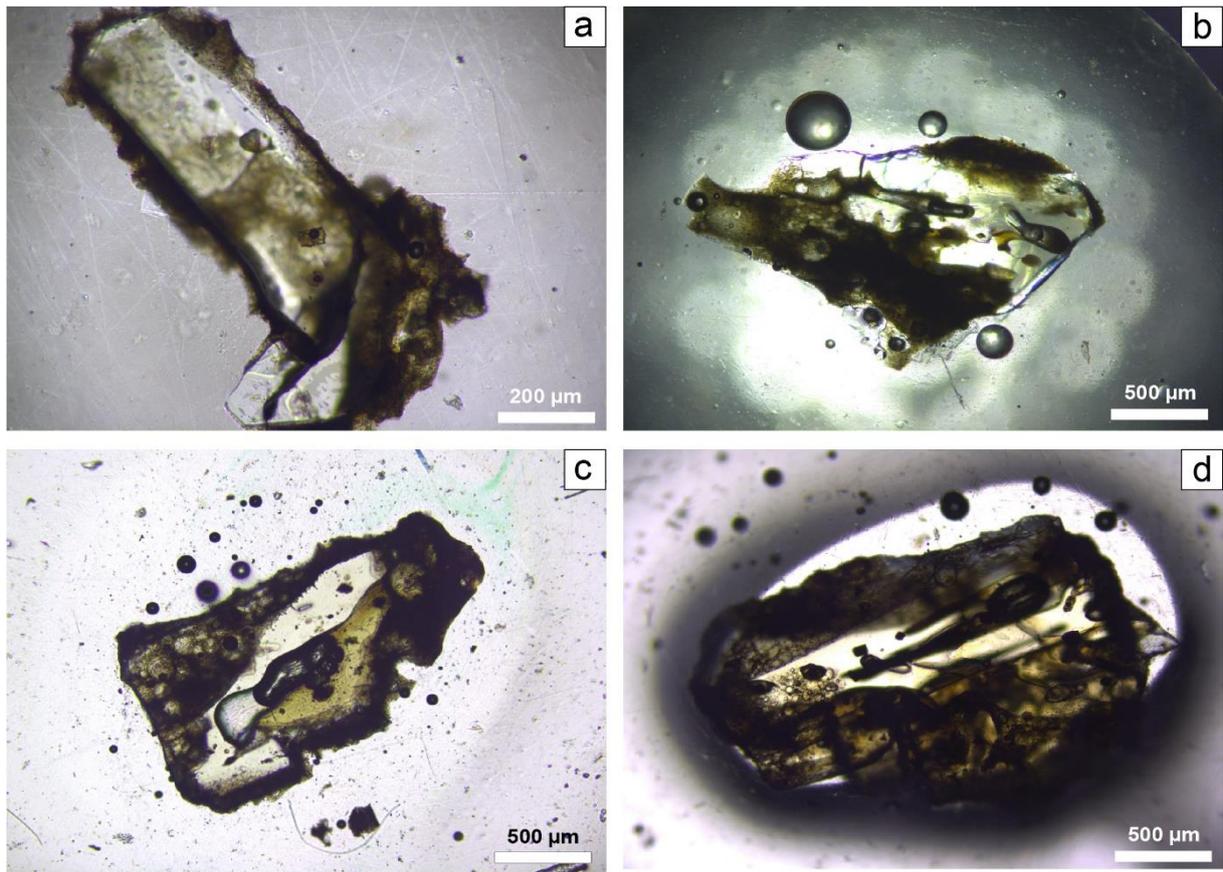


Figure 4.2 : Photographies de grains d'olivine du Bas-Vivarais. (a) Cristal d'olivine présentant deux inclusions magmatiques avec des bulles (dans le tiers inférieur droit). (b-d) Cristaux d'olivine contenant à la fois des inclusions magmatiques fermées et de grandes cavités allongées, remplies par un mélange de verre et de fluide et ouvertes sur le milieu extérieur. Provenance : (a) Ja-Plot5-gr2, Jaujac ; (b) grain Thu3-15b, Thueyts ; (c) grain Thu3-4, Thueyts ; et (d) grain Iss3-7, Lac-d'Issarlès. Voir la Figure 4.3 pour des images de tomographie à rayons X des grains Thu3-4 et Iss3-7.

Iss3-7

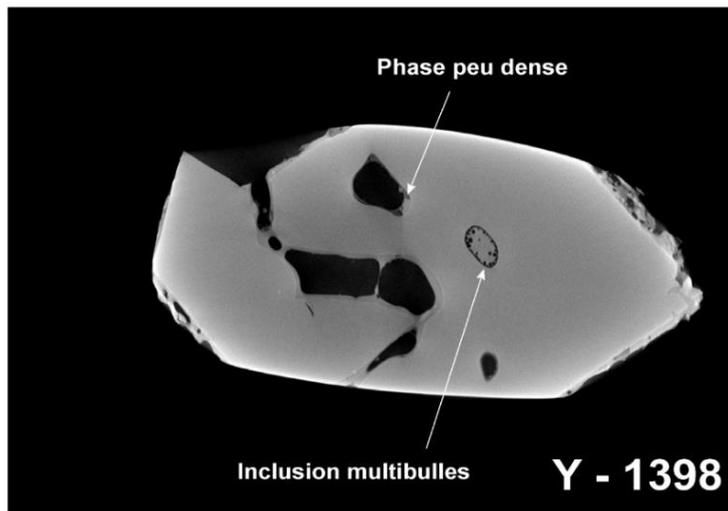
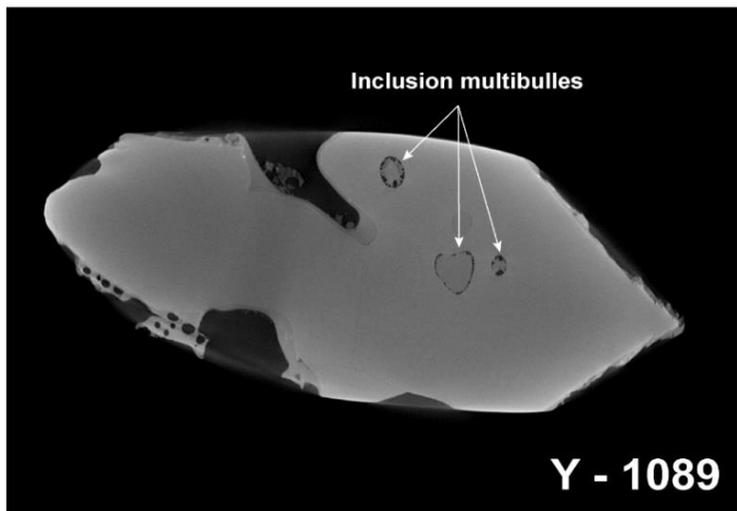
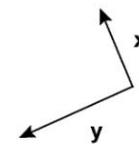
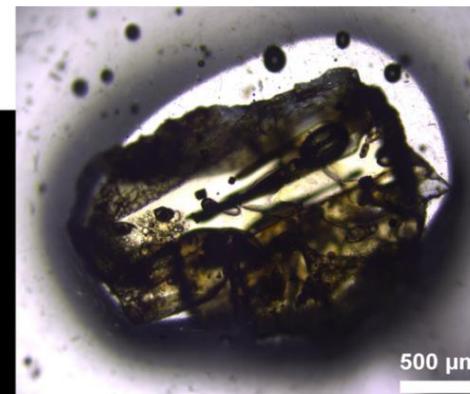
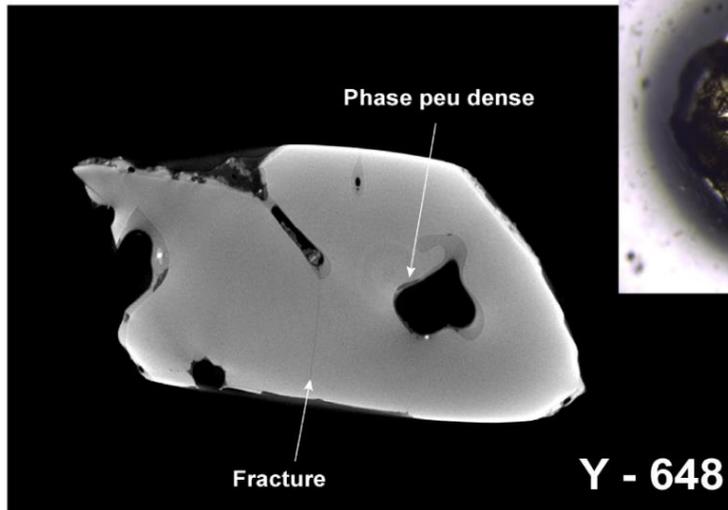
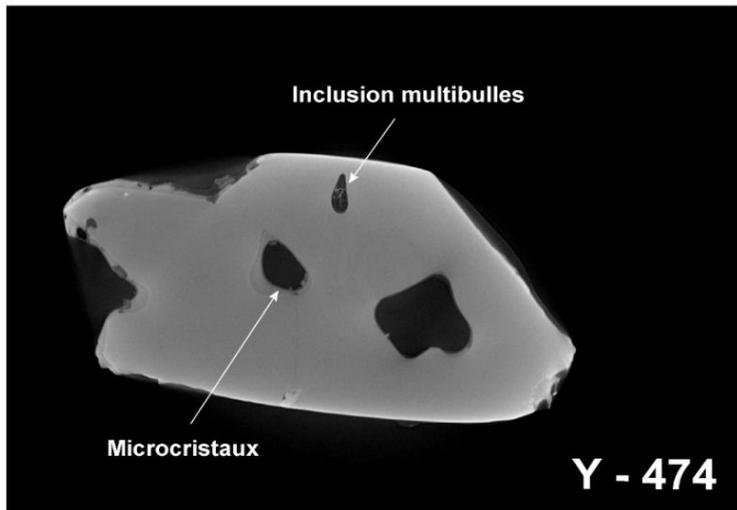


Figure 4.3 (série 1).

## Thu3-4

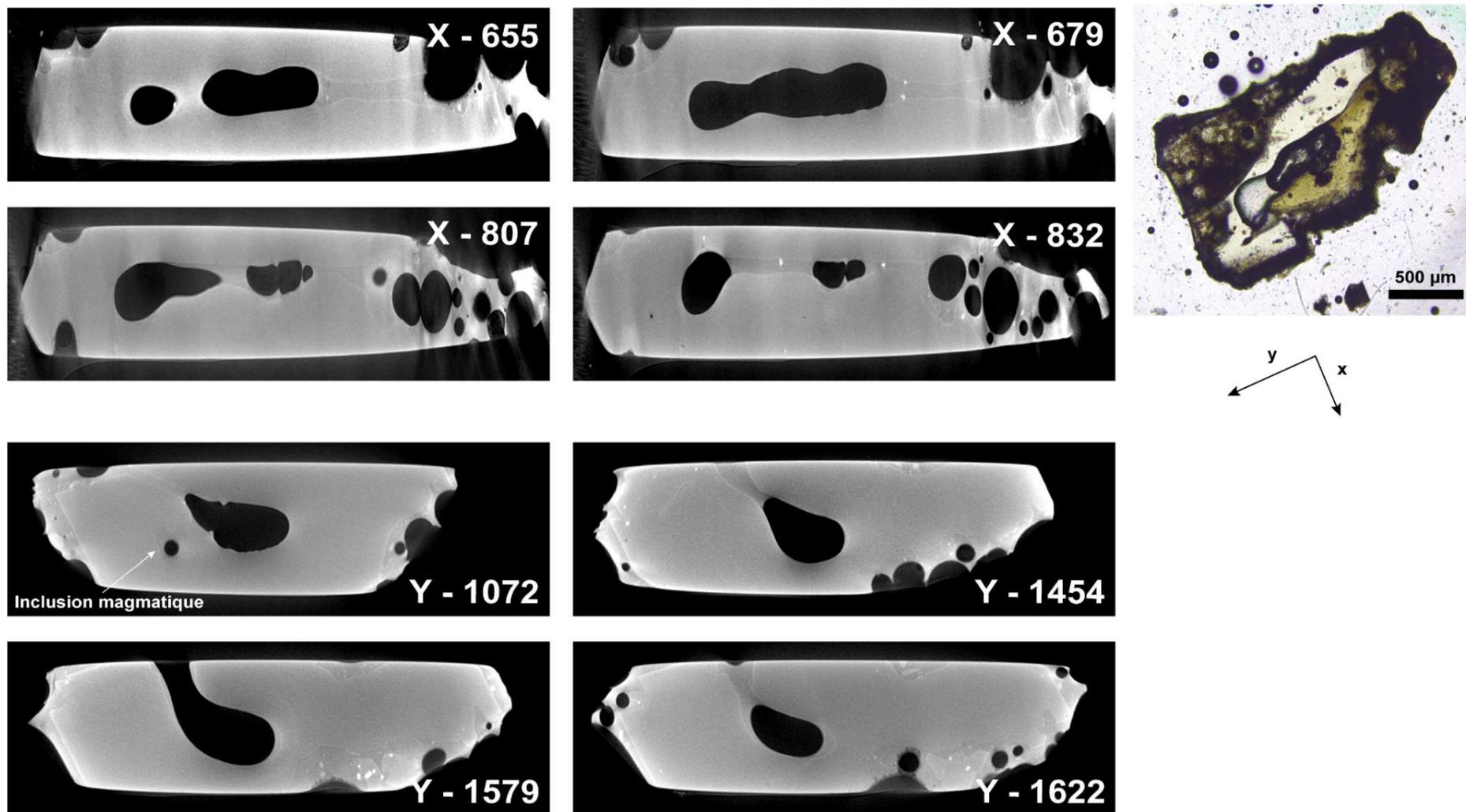


Figure 4.3 (série 2). Deux séries de coupes 2D issues de la reconstruction 3D de deux grains d'olivine par tomographie à rayons X. La série 1 montre quatre coupes dans le grain Iss3-7 (Lac-d'Issarlès) ; les coupes sont dans le plan x-z (z vertical) et sont identifiées par leur coordonnée y (y croissant de droite à gauche). La série 2 montre deux sets de quatre coupes dans le grain Thu3-4 (Thueyts) : quatre sections dans le plan y-z, identifiées par leur coordonnée x (croissant de haut en bas), et quatre sections dans le plan x-z, identifiées par leur coordonnée y (croissant de droite à gauche).

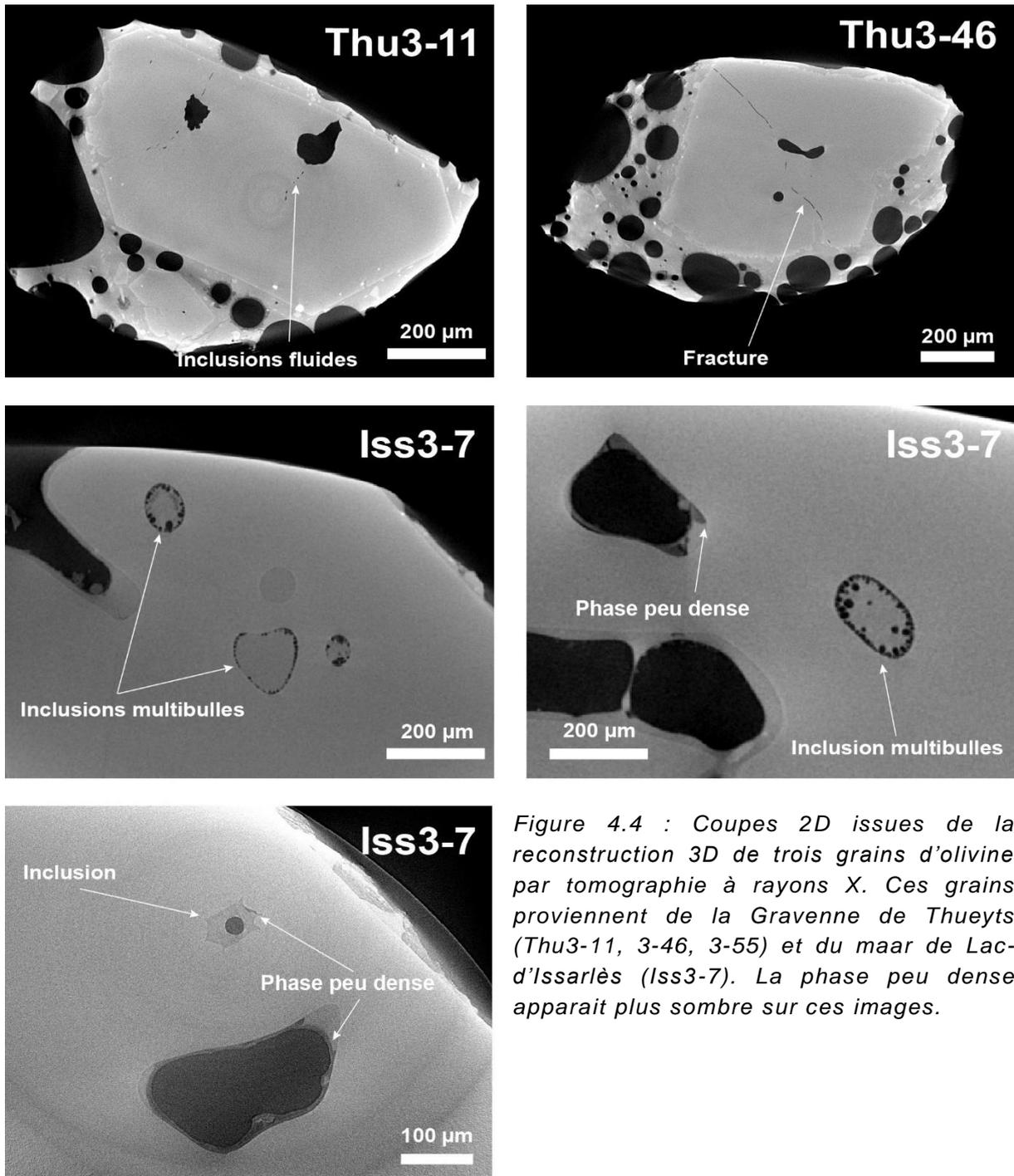


Figure 4.4 : Coupes 2D issues de la reconstruction 3D de trois grains d'olivine par tomographie à rayons X. Ces grains proviennent de la Gravenne de Thueyts (Thu3-11, 3-46, 3-55) et du maar de Lac-d'Issarlès (Iss3-7). La phase peu dense apparait plus sombre sur ces images.

L'observation au microscope optique et au microscope électronique à balayage a permis de mettre en évidence la présence de spinelle en inclusion dans les cristaux d'olivine hôte (Figures 4.5 et 4.6). Ces spinelles peuvent se retrouver isolés dans le cristal ou associés à une inclusion magmatique. Ils sont toujours de petite taille, les plus gros atteignant 6-7  $\mu\text{m}$ . En règle générale, les cristaux de spinelle n'affichent aucune évidence de déséquilibre au contact de l'olivine ou de la phase vitreuse de l'inclusion.

Dans la suite du chapitre, nous nous focalisons sur les inclusions magmatiques fermées (Figures 4.2a et 4.4) en laissant de côté les grandes cavités qui sont souvent en communication avec le milieu extérieur et remplies majoritairement par des bulles de gaz (Figures 4.2b-d et 4.3). On écarte aussi les inclusions « multibulles » mises en évidence par la tomographie à rayons X (Figures 4.3 et 4.4). Ces inclusions ont été observées, par exemple, dans le grain Iss3-7 (coupes Y-1089 et Y-1398 ; Figures 4.3 et 4.4). Elles se caractérisent par une multitude de bulles micrométriques situées à l'interface inclusion-olivine. Dans ces inclusions, la fraction gazeuse peut être plus importante que la fraction vitreuse.

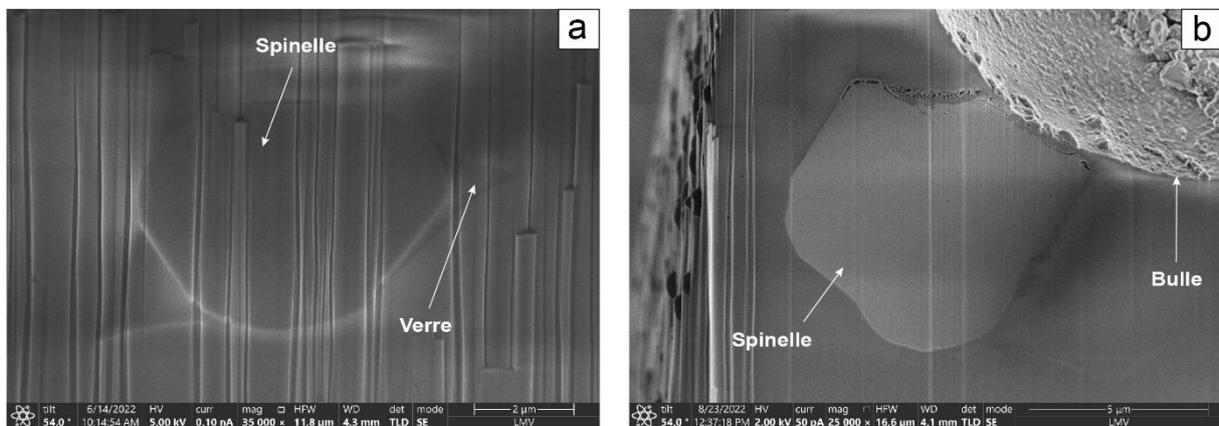


Figure 4.5 : Grains de spinelle en inclusion dans les olivines du Bas-Vivarais photographiés au FIB-SEM. Ces spinelles sont associés à des inclusions magmatiques. Les échantillons sont Ja3-10 (a) et Iss3-21 (b).

### 4.3 Description pétrographique des inclusions magmatiques

Les inclusions magmatiques piégées au sein des olivines du Bas-Vivarais mesurent généralement moins de 100  $\mu\text{m}$  (40  $\mu\text{m}$  en moyenne). Elles ont une forme de polyèdres irréguliers, avec des facettes légèrement à nettement concaves (Figure 4.6a-b). Les inclusions sont constituées d'un verre brun moyen à foncé et ne présentent généralement pas de minéraux fils ou de fractures. Cependant, elles possèdent systématiquement une ou plusieurs bulles qui sont remplies par une ou deux phases fluides et des phases solides (Figure 4.6). Dans certaines bulles, la présence de deux phases fluides immiscibles est notamment visible au microscope optique, où l'on peut observer, au centre, une sphère de fluide rebondir sur les parois de la bulle sous l'effet du faisceau de lumière. Cette sphère de fluide peut occuper une part importante de la bulle (43 à 58 % du rayon de la bulle). Bien que la sphère de

fluide située au centre soit généralement considérée comme du CO<sub>2</sub> gazeux baignant dans du CO<sub>2</sub> liquide (e.g. Roedder, 1965 ; Lowenstern, 2003 ; Naumov et al., 2003 ; Fall et al., 2011 ; Wieser et al., 2021), cette sphère est en réalité du CO<sub>2</sub> liquide (voir section 4.4.1.a). La présence de microcristaux sur les parois de la bulle peut gêner l'observation des deux phases fluides présentes au sein de la bulle.

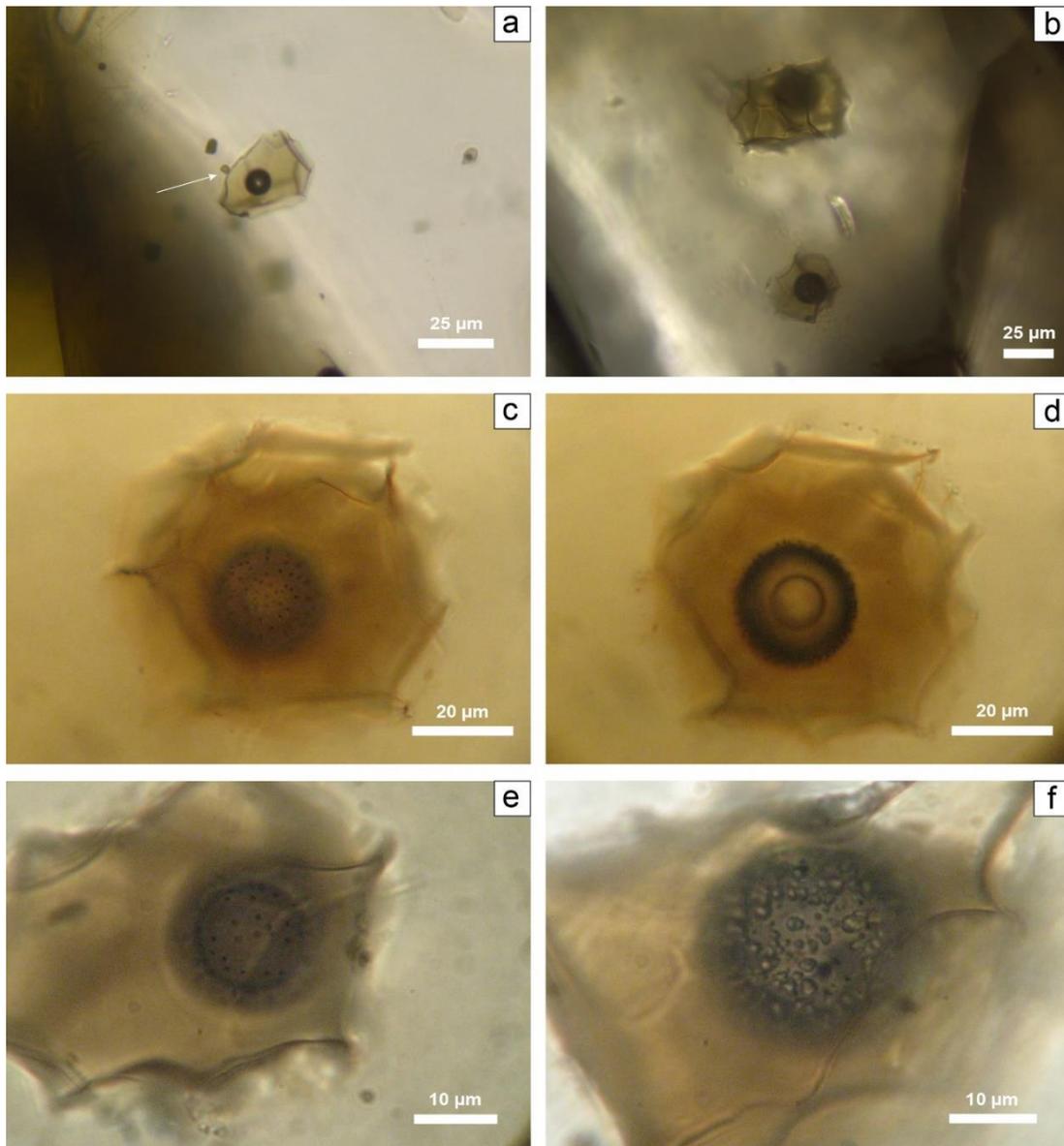


Figure 4.6 : (a-b) Allure caractéristique des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais avec des formes polyédriques à faces concaves et des bulles de CO<sub>2</sub> bien distinctes ; une inclusion de spinelle (flèche) est visible dans l'olivine en (a). (c-d) Inclusion magmatique avec une bulle constituée de deux phases fluides immiscibles et de microcristaux. Les photos c et d représente la même inclusion observée à différentes profondeurs. (e) Inclusion dont la bulle contient deux phases fluides immiscibles et des microcristaux. (f) Cas d'une inclusion avec des microcristaux relativement gros sur les parois de la bulle. Provenance : (a) Thueyts ; (b) Jaujac ; (c-f) Lac-d'Issarlès.

Il existe une corrélation positive entre la taille des bulles et celles des inclusions magmatiques hôtes (Figure 4.7). La bulle occupe de 0,8 à 32,7 % du volume de l'inclusion magmatique, avec une valeur moyenne de 8,7 ( $\pm 6,6$ ) vol%. En général, le rapport bulle/inclusion limite en dessous duquel une inclusion est susceptible de résulter d'un piégeage homogène est fixé à 10-12 vol% selon les auteurs (Moore et al., 2015 ; Aster et al., 2016 ; Hanyu et al., 2020). Dans notre cas, 77 % des inclusions présentent un rapport bulle/inclusion inférieur à 12 vol%.

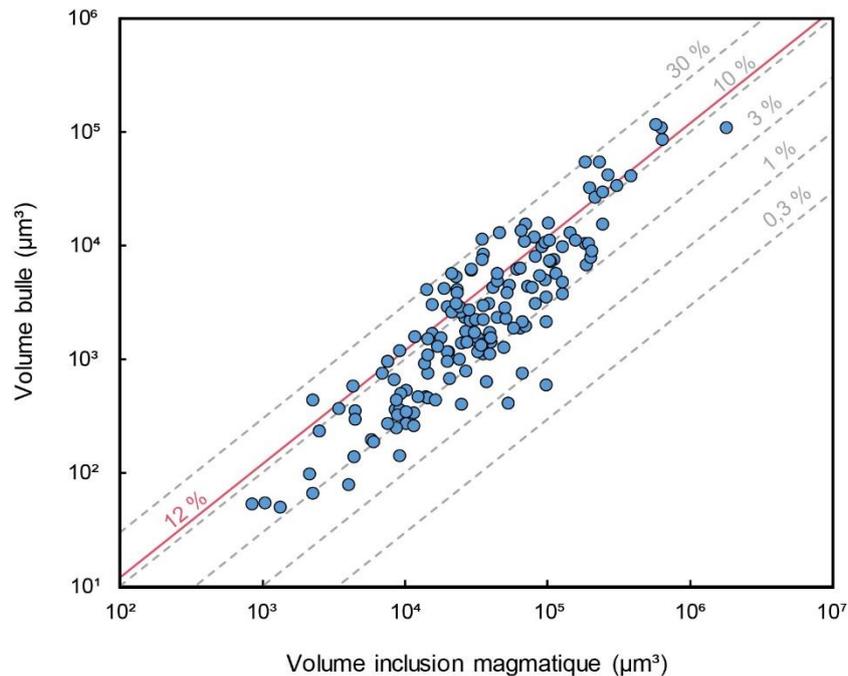


Figure 4.7 : Volume de la bulle en fonction du volume de l'inclusion magmatique. Les lignes isovolumétriques correspondent à un rapport du volume de la bulle sur le volume de l'inclusion de 0,3 %, 1 %, 3 %, 10 % et 30 %. Le volume des bulles (en  $\mu\text{m}^3$ ) a été calculé à partir du diamètre des bulles en faisant l'hypothèse d'une forme sphérique. Le volume des inclusions (en  $\mu\text{m}^3$ ) a été calculé selon la méthode décrite par Moore et al. (2015) en faisant l'hypothèse d'une forme ellipsoïdale. La limite de 12% déterminée par Hanyu et al. (2020) est reporté en rouge.

#### 4.4 Caractérisation de la bulle des inclusions magmatiques

Les inclusions magmatiques du Bas-Vivarais contiennent systématiquement une bulle et ce quel que soit l'édifice d'où elles proviennent. En plus de contenir une partie fluide, ces bulles renferment diverses phases minérales. Cette section est consacrée à la caractérisation chimique et texturale des phases contenues dans les bulles des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais. Elle expose notamment les résultats obtenus à l'aide de trois différentes méthodes : (1) l'analyse de la bulle par

spectroscopie Raman ; (2) la cartographie 2D de la bulle par spectroscopie de fluorescence X (XRF) au synchrotron SOLEIL ; et (3) la découpe et l'analyse de l'inclusion au microscope électronique à balayage couplé à un faisceau d'ions focalisé (FIB-SEM).

#### 4.4.1 Analyse de la bulle par spectroscopie Raman

##### 4.4.1.a Le CO<sub>2</sub> contenu dans les bulles

L'analyse des bulles des inclusions magmatiques par spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence la présence systématique de CO<sub>2</sub> fluide en plus des phases minérales. Le CO<sub>2</sub> se distingue sur les spectres Raman par la présence de deux pics aux alentours de 1284 et 1387 cm<sup>-1</sup> : les deux bandes de Fermi (Figure 4.8). La distance entre ces deux bandes ( $\Delta$  ; Figure 4.8) dépend de la densité du CO<sub>2</sub> (Song et al., 2009). Cette relation a été utilisée pour déterminer la densité du CO<sub>2</sub> des bulles de 257 inclusions magmatiques (Tableau S9). Pour l'analyse des densités de CO<sub>2</sub>, les inclusions sont séparées en deux groupes : celles provenant des volcans de Jaujac, Souilhol, Thueyts, Montpezat et Grange Neuve (groupe 1), et celles provenant de Lac-d'Issarlès et de Cherchemuse (groupe 2). Cette distinction est fondée sur un certain nombre de critères chimiques (éléments majeurs, traces et volatils) qui sont présentés dans le Chapitre 5.

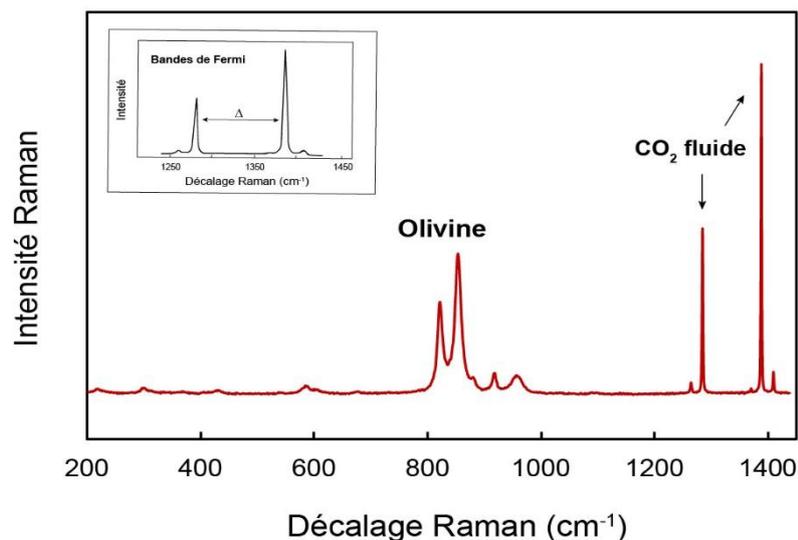


Figure 4.8 : Spectre Raman du CO<sub>2</sub> présent au sein de la bulle d'une inclusion magmatique. Le signal de l'olivine est également visible car l'inclusion se trouve en profondeur. La distance entre les bandes de Fermi ( $\Delta$ ) est indiquée dans l'encadré. La bulle analysée provient de l'inclusion HOP-Thu3-25G.

Les densités de CO<sub>2</sub> des bulles sont variables pour un même édifice, pour une même olivine hôte et également au sein d'une seule inclusion. En effet, dans le cas où une inclusion possède plusieurs bulles, ces bulles ne présentent pas nécessairement la même densité en CO<sub>2</sub>. En moyenne, les densités de CO<sub>2</sub> sont plus élevées dans le groupe de volcans 1 que dans le groupe 2 (Figure 4.9) : elles vont de 0,03 à 0,78 g.cm<sup>-3</sup> dans les bulles des inclusions du groupe 1 (0,38 g.cm<sup>-3</sup> en moyenne), contre 0,02 à 0,58 g.cm<sup>-3</sup> pour le groupe 2 (0,29 g.cm<sup>-3</sup> en moyenne). Nous verrons dans le Chapitre 5 qu'une densité de CO<sub>2</sub> élevée dans la bulle n'est pas nécessairement corrélée à une teneur totale en CO<sub>2</sub> de l'inclusion magmatique plus élevée (Tableau 5.5). En effet, les bulles ayant des densités en CO<sub>2</sub> élevées possèdent généralement moins de cristaux de carbonates.

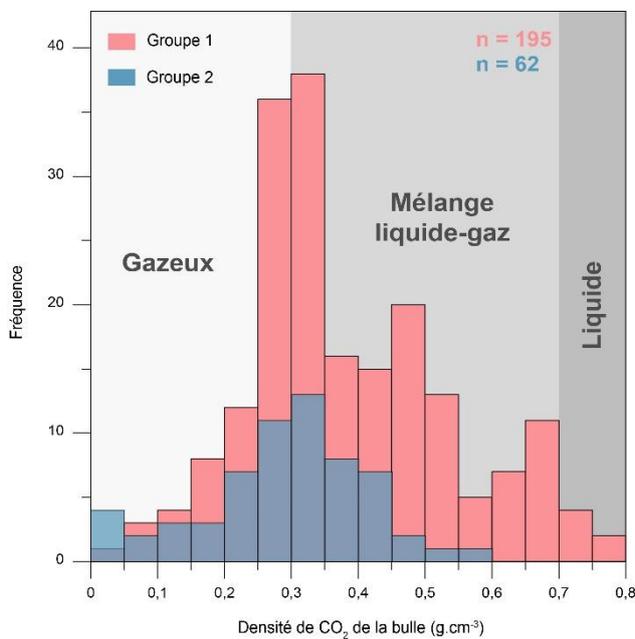


Figure 4.9 : Histogrammes des densités de CO<sub>2</sub> des bulles des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais. Les inclusions du groupe 1 (Jaujac, Souilhol, Thueyts, Montpezat, Grange Neuve) sont en rouge ; celles du groupe 2 (Lac-d'Issarlès, Cherchemuse) sont en bleu. Les effectifs (n) de chaque groupe sont reportés.

Pour les deux groupes d'inclusions, les histogrammes de densité de CO<sub>2</sub> montrent un pic principal proche de 0,3 g.cm<sup>-3</sup> (Figure 4.9), indiquant que le CO<sub>2</sub> contenu dans les bulles est majoritairement sous forme gazeuse. En plus de ce pic principal à 0,3 g.cm<sup>-3</sup>, l'histogramme du groupe 1 affiche des pics vers 0,5 g.cm<sup>-3</sup> et 0,7 g.cm<sup>-3</sup>. Des valeurs de densité entre 0,5 g.cm<sup>-3</sup> et 0,6 g.cm<sup>-3</sup> existent aussi dans le groupe 2, mais elles sont minoritaires.

Les valeurs de densité supérieures à 0,5 g.cm<sup>-3</sup> traduisent la présence de CO<sub>2</sub> sous forme liquide dans certaines bulles. En effet, comme cela a été décrit dans la section 4.3, le CO<sub>2</sub> coexiste sous forme gazeuse et liquide au sein de certaines bulles

(Figure 4.6). Cependant, les densités intermédiaires (entre  $0,25$  et  $0,5 \text{ g.cm}^{-3}$ ) représentent la moyenne des deux phases (liquide et gaz) et sont au plus proche de la densité moyenne de la bulle (Lamadrid et al., 2017). L'obtention de ces densités intermédiaires s'explique soit par le degré de focalisation du faisceau laser qui permet de moyenniser la densité des deux phases en présence lors de l'analyse, soit par le chauffage ( $> 31 \text{ °C}$ ) et l'homogénéisation du  $\text{CO}_2$  en une seule phase de fluide supercritique sous l'effet du faisceau laser. Néanmoins, la coexistence de faibles et de fortes densités témoigne de l'absence d'homogénéisation de la bulle dans certains cas.

Dans les bulles où le  $\text{CO}_2$  coexiste sous forme gazeuse et liquide, les densités les plus élevées sont systématiquement obtenues au centre de la bulle et les densités les plus faibles sur la bordure (Figure 4.10). Cette observation indique que le  $\text{CO}_2$  liquide est au centre de la bulle et le  $\text{CO}_2$  gazeux autour. C'est la configuration inverse de celle habituellement observée dans les bulles et inclusions biphasées, dans lesquelles le  $\text{CO}_2$  gazeux est au centre et le  $\text{CO}_2$  liquide contre la paroi (e.g. Roedder, 1965 ; Lowenstern, 2003 ; Naumov et al., 2003 ; Fall et al., 2011 ; Wieser et al., 2021). Il s'agit peut-être d'un effet capillaire lié à l'abondance des microcristaux de carbonates sur les parois des bulles du Bas-Vivarais : dans ce contexte, il est possible que la configuration avec le  $\text{CO}_2$  gazeux en bordure, au contact des cristaux, soit favorisée parce qu'elle permettrait de réduire l'énergie interfaciale du système.

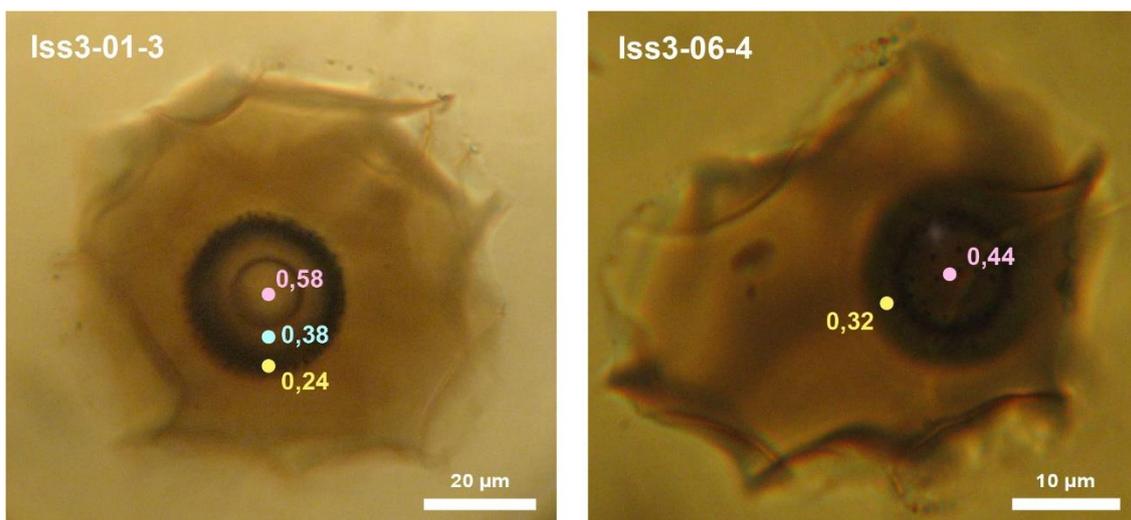


Figure 4.10 : Mesures des densités de  $\text{CO}_2$  dans la bulle des inclusions magmatiques. La densité de  $\text{CO}_2$  (en  $\text{g.cm}^{-3}$ ) de la bulle a été mesurée à divers endroits (centre, bordure). Les inclusions proviennent du maar de Lac-d'Issarlès.

4.4.1.b La nature des phases minérales contenues dans la bulle

L'analyse et la cartographie des bulles des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais par spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence la présence systématique de phases minérales. Il s'agit majoritairement de carbonates et, en moindre quantité, de sulfures : pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) et chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ). La position des pics dans les spectres Raman indique que les carbonates appartiennent à différentes familles incluant la Mg-calcite  $[(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3]$ , la ferro-magnésite  $[(\text{Mg},\text{Fe})\text{CO}_3]$ , la dolomite  $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$  et plus rarement la nahcolite ( $\text{NaHCO}_3$ ) (Figure 4.11). Les spectres Raman des carbonates montrent des pics élargis par rapport aux spectres de référence. Cet élargissement est principalement dû au fait que les carbonates analysés sont des solutions solides : dans la série des calcites magnésiennes par exemple, la largeur à mi-hauteur du pic à  $\approx 1090 \text{ cm}^{-1}$  augmente de 3 à  $12 \text{ cm}^{-1}$  quand la fraction molaire de  $\text{MgCO}_3$  augmente de 0 à 25 % (Perrin et al., 2016). Dans certains cas, l'élargissement des pics peut traduire un spectre composite qui inclut la contribution de deux grains de carbonates distincts (Figure 4.11). A la différence des carbonates, les grains de sulfure ne sont pas détectés systématiquement au sein des bulles des inclusions ; seuls les plus gros grains sont détectés. Les sulfures semblent donc être présents en moindre quantité.

Le Tableau 4.1 détaille l'ensemble des phases minérales détectées dans les bulles des inclusions magmatiques. La majorité des carbonates précédemment cités sont présents dans les bulles d'inclusions provenant des divers édifices du Bas-Vivarais. Il ne semble donc pas y avoir de variabilité des phases minérales en fonction des édifices volcaniques.

Tableau 4.1 : Nature des carbonates présents au sein des bulles des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais.

Edifice	Jaujac	Souilhhol	Thueyts	Montpezat	Grange Neuve	Lac-d'Issarlès	Cherchemuse
Mg-calcite		<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>		<b>X</b>	<b>X</b>
Ferro-magnésite	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>
Dolomite	<b>X</b>		<b>X</b>		<b>X</b>		<b>X</b>
Nahcolite	<b>X</b>	<b>X</b>				<b>X</b>	<b>X</b>

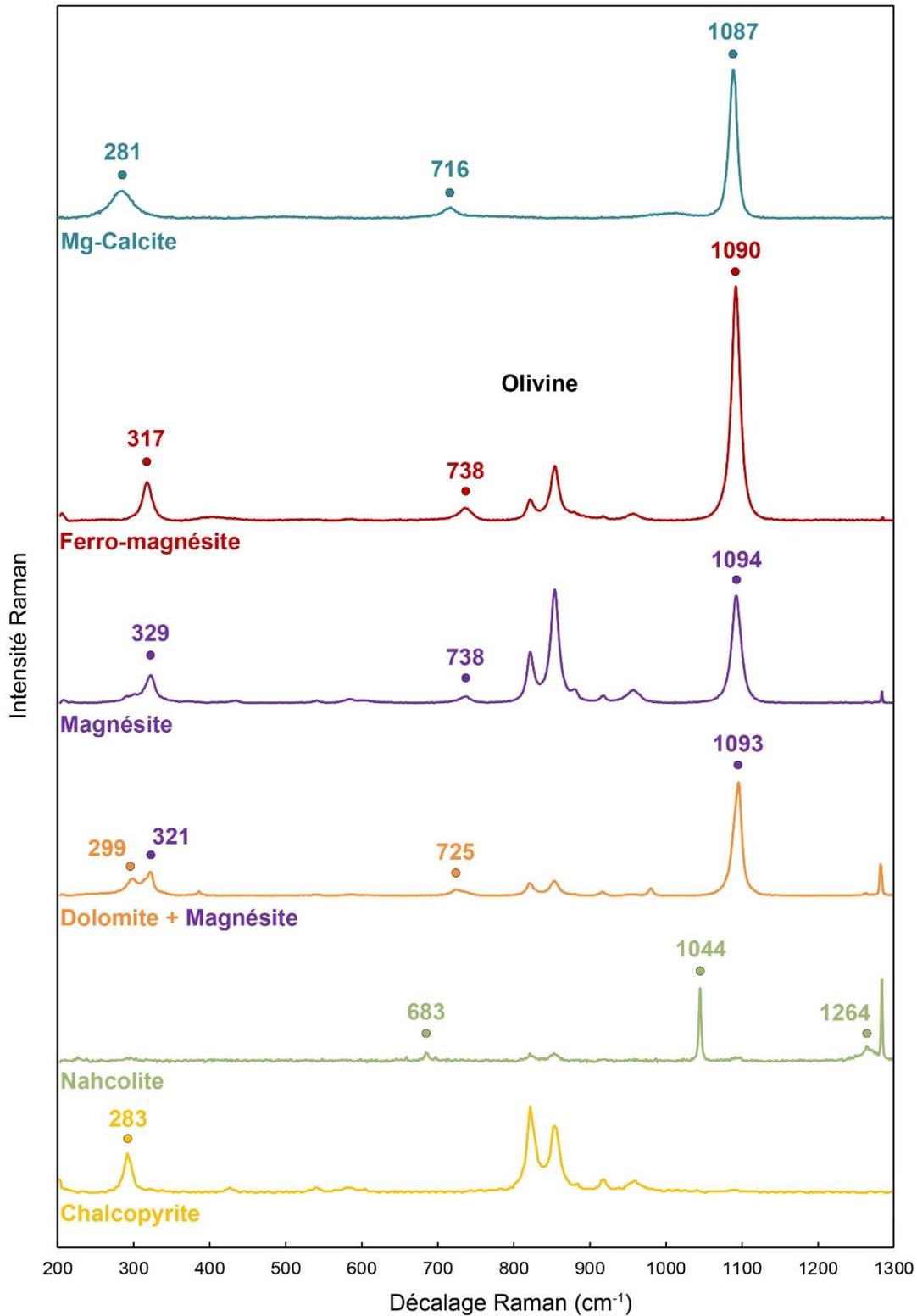


Figure 4.11 : Spectres Raman des phases dans la bulle des inclusions du Bas-Vivarais. Les signaux de l'olivine et du  $\text{CO}_2$  sont visibles dans certains spectres.

4.4.1.c L'organisation des phases dans la bulle

Les cartographies 2D des bulles réalisées au spectromètre Raman ont permis de dévoiler l'organisation des phases contenues au sein de ces dernières. Les phases minérales (carbonates et sulfures) sont majoritairement situées à la paroi de la bulle, tandis que le CO<sub>2</sub> fluide occupe le centre de la bulle. Bien que la plupart des cristaux semblent localisés entièrement dans la bulle, certains sont à cheval sur l'interface bulle-verre, avec une partie enracinée dans la phase vitreuse de l'inclusion.

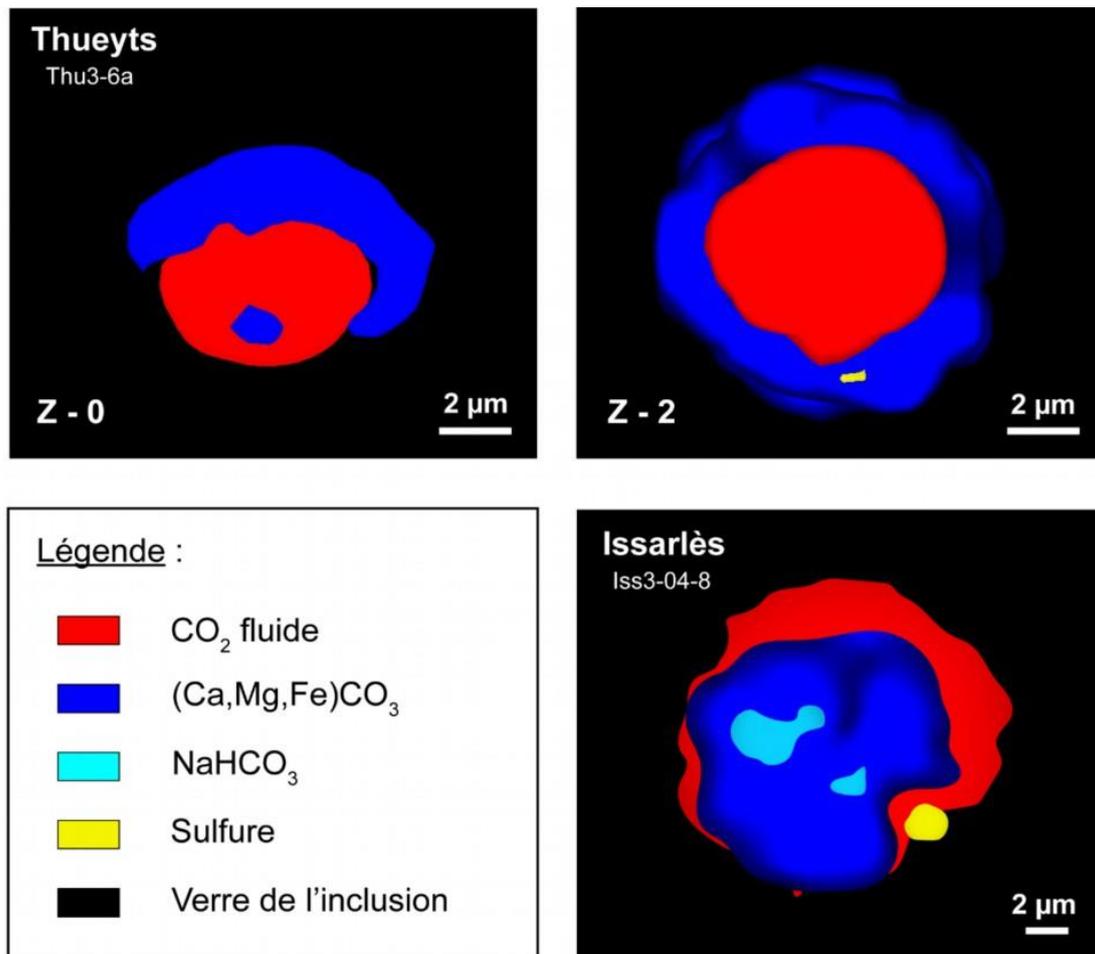


Figure 4.12 : Cartes 2D de bulles d'inclusions du Bas-Vivarais obtenues par spectroscopie Raman. (En haut) Deux cartes d'une même bulle d'une inclusion de Thueyts (Thu3-6a) acquises à deux profondeurs différentes (Z, μm). (En bas) Carte 2D de la bulle d'une inclusion issue du maar de Lac-d'Issarlès (Iss3-04-8). Les données de cette inclusion ont été publiées dans Schiavi et al. (2020). Les phases représentées sont : le CO<sub>2</sub> fluide (rouge), les carbonates de Ca-Mg-Fe (bleu marine), la nahcolite (bleu clair), les sulfures (jaune) et la phase vitreuse de l'inclusion (noir). Les ombrages de couleur indiquent les variations d'intensité du signal Raman de la phase identifiée, qui sont principalement causées par des variations d'épaisseur de la phase.

Les carbonates (Mg-calcite, ferro-magnésite, dolomite) représentent la phase minérale la plus abondante dans les bulles des inclusions du Bas-Vivarais (25 à 74 % du volume de la bulle). Ils peuvent apparaître sous la forme d'une couche continue le long de la paroi de la bulle ou de cristaux ou agrégats isolés selon les bulles étudiées (Figure 4.12). Dans certains cas, les cristaux de carbonates se développent jusque dans la partie centrale de la bulle. Les cristaux de nahcolite sont plus rares que les autres carbonates et forment de petits agrégats isolés qui occupent une petite fraction de la bulle (3,3 % du volume de la bulle). Les sulfures représentent la phase minoritaire des bulles des inclusions du Bas-Vivarais (moins de 1 vol%). Ils semblent être présents de manière sporadique et sous la forme de très petits grains ou agrégats (Figure 4.12).

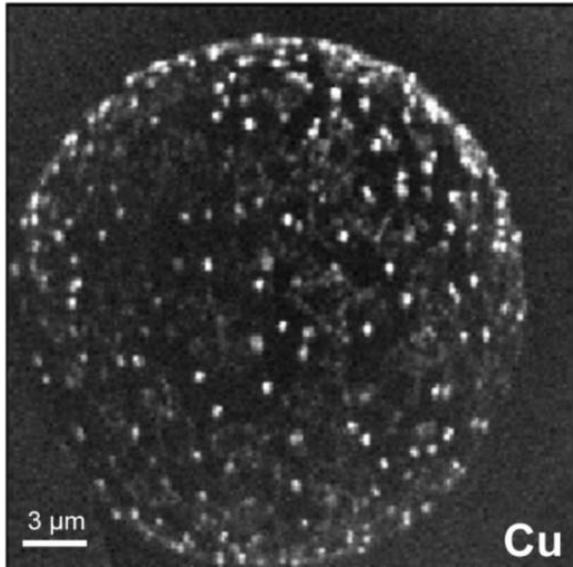
### 4.4.2 Apport de la spectroscopie de fluorescence X (XRF)

Les cartes de spectroscopie de fluorescence obtenues au synchrotron SOLEIL fournissent des informations complémentaires à celles issues des analyses Raman. La méthode a été appliquée à des bulles des inclusions magmatiques provenant de la Gravenne de Thueyts et du maar de Lac-d'Issarlès. Les cartes XRF montrent la distribution spatiale des éléments chimiques en intégrant toute la profondeur de la bulle. Pour certains éléments tels que Ca ou Mg, les cartes chimiques XRF ne permettent pas de discerner les phases minérales présentes dans la bulle parce que le signal est trop affecté par la présence du verre de l'inclusion et de l'olivine. Les éléments chimiques les moins affectés par ces interférences sont le Cu et le Fe. Par exemple, la Figure 4.13 montre les cartes XRF du cuivre de quatre bulles provenant de Lac-d'Issarlès. Le cuivre présent au sein des bulles est très souvent, mais pas systématiquement, associé au fer. Cette association traduit la présence de chalcoppyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ). Dans les cartes XRF, les sulfures sont plus ou moins abondants et ont une taille inférieure à celle des carbonates. Ils peuvent être distribués de manière uniforme sur l'ensemble des parois de la bulle ou être concentrés d'un côté de la bulle ; dans certains cas, ils forment des linéaments (Figure 4.13 ; Iss3-07-10b-fB-MI1).

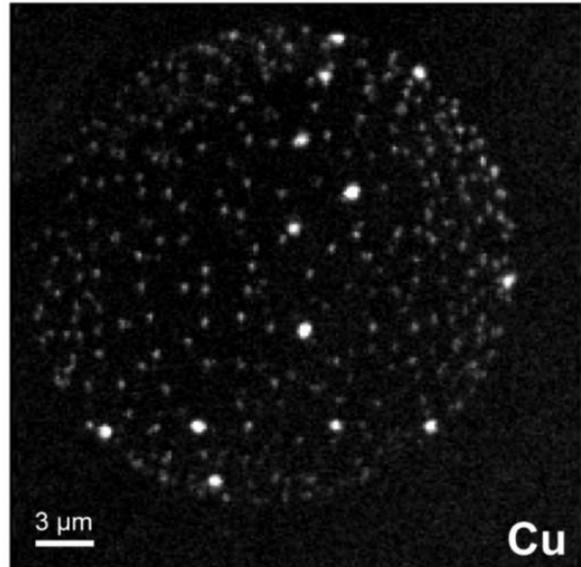
Certains cristaux de carbonates riches en Fe peuvent également être visibles sur les cartes XRF bien qu'ils soient difficiles à discerner à cause du signal du verre de l'inclusion (Figure 4.14). L'étude des carbonates sur les cartes XRF confirme les observations sur l'organisation des phases réalisées sur la base des analyses Raman.

Dans certaines bulles, les cartes XRF suggèrent que la couche de verre au contact direct de la bulle est appauvrie en Fe (Figure 4.14).

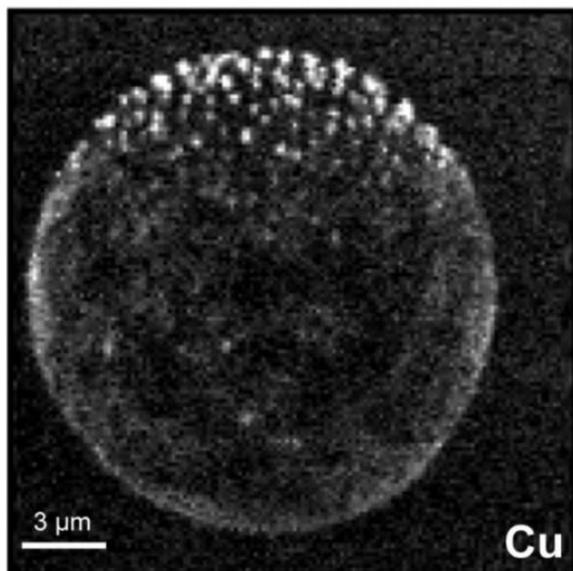
**Iss3-07-10b-fB-MI1**



**Iss3-01-11-fA-MI1**



**Iss3-01-9-fC-MI1**



**Iss3-01-11-fE-MI1**

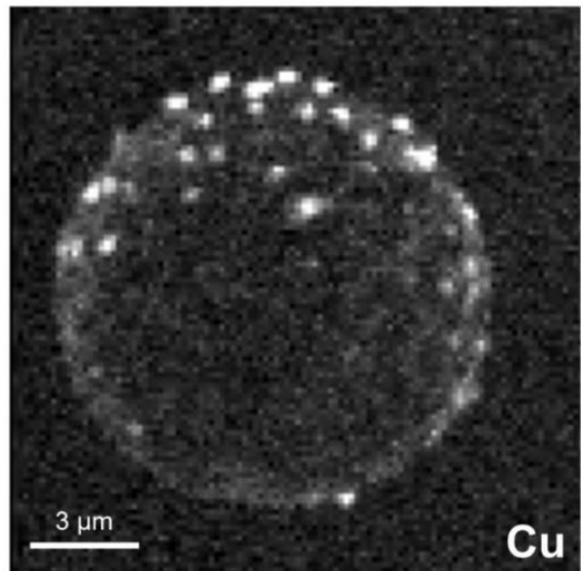


Figure 4.13 : Cartes XRF du cuivre de bulles d'inclusions du maar de Lac-d'Issarlès. Ces cartes montrent la répartition des sulfures riches en Cu (spots gris clair à blancs).

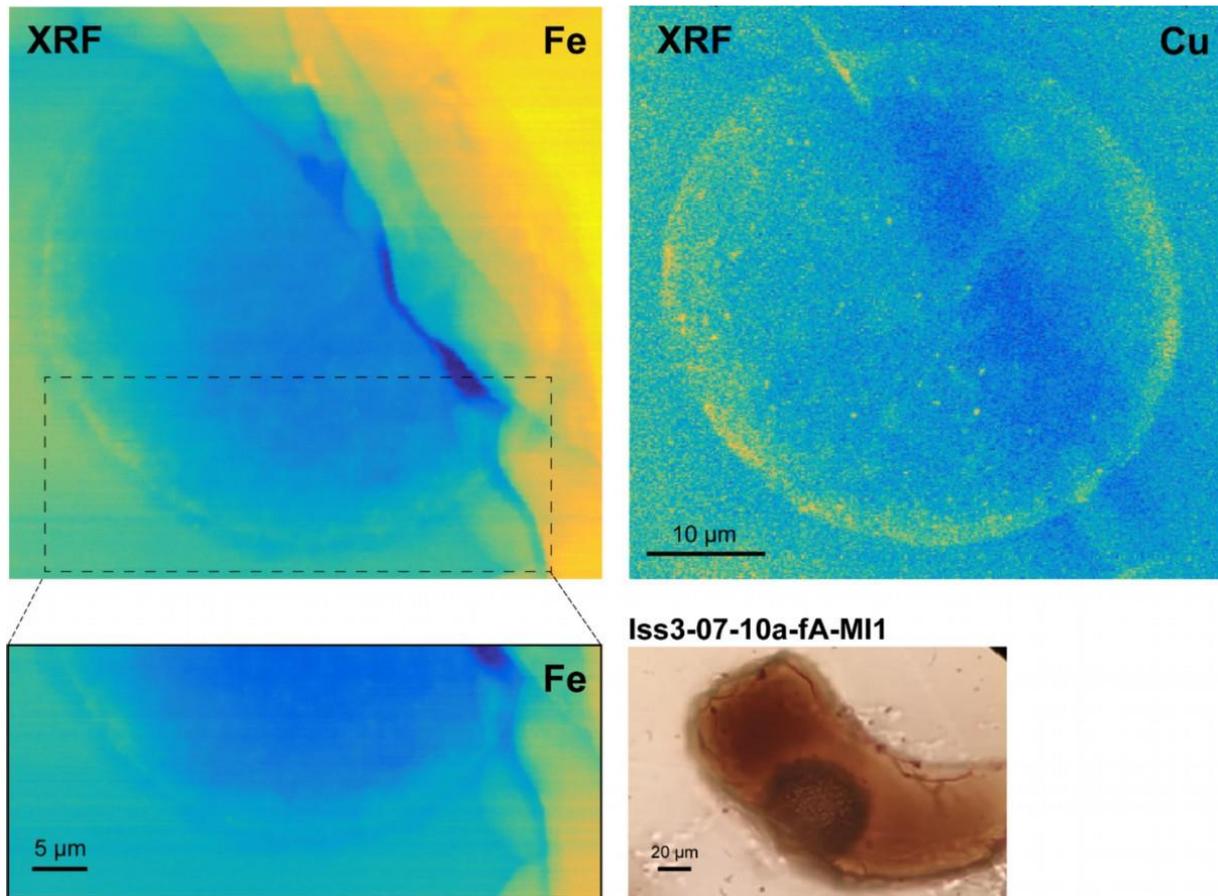


Figure 4.14 : Caractérisation d'une bulle d'une inclusion du maar de Lac-d'Issarlès par spectroscopie de fluorescence X. (En haut) La carte XRF du Fe montre la répartition des sulfures et des carbonates (les carbonates sont à peine discernables sur le fond bleu), tandis que la carte du Cu montre la répartition des sulfures. Plus l'élément est abondant, plus la couleur jaune est intense. (En bas à gauche) Zoom de la carte XRF du Fe montrant la paroi inférieure de la bulle. (En bas à droite) Photographie optique de l'inclusion étudiée et de sa bulle (Iss3-07-10a-fA-MI1).

#### 4.4.3 Analyse des bulles des inclusions magmatiques au FIB-SEM

Dix inclusions magmatiques du Bas-Vivarais ont été étudiées à l'aide du microscope électronique à balayage à faisceau d'ions focalisé : sept avec le FIB-SEM du LMV et trois lors d'essais chez les constructeurs de FIB-SEM (Thermo Fisher Scientific, Zeiss, Tescan). L'objectif des analyses au FIB-SEM était la caractérisation chimique et texturale du contenu de la bulle et l'étude des relations de la bulle avec son environnement : d'une part la phase vitreuse de l'inclusion qui contient la bulle, d'autre part l'olivine hôte. En effet, les bulles ne sont pas situées au cœur de l'inclusion, mais presque toujours à proximité de l'olivine, voire en contact direct ou presque avec l'olivine.

Deux types d'applications ont été réalisés au FIB-SEM. La première application a consisté à mettre à l'affleurement la bulle de l'inclusion par ablation à l'aide du faisceau d'ions focalisé pour exposer et imager l'intérieur de la bulle. Les images obtenues confirment la présence systématique et en grand nombre de cristaux dans les bulles, et révèlent une très grande diversité de contenu et de texture d'une bulle à l'autre (Figure 4.15). La deuxième application a consisté à fabriquer des lames FIB pour étudier à l'échelle microscopique les relations entre la bulle et le verre de l'inclusion, et entre le verre et l'olivine hôte.

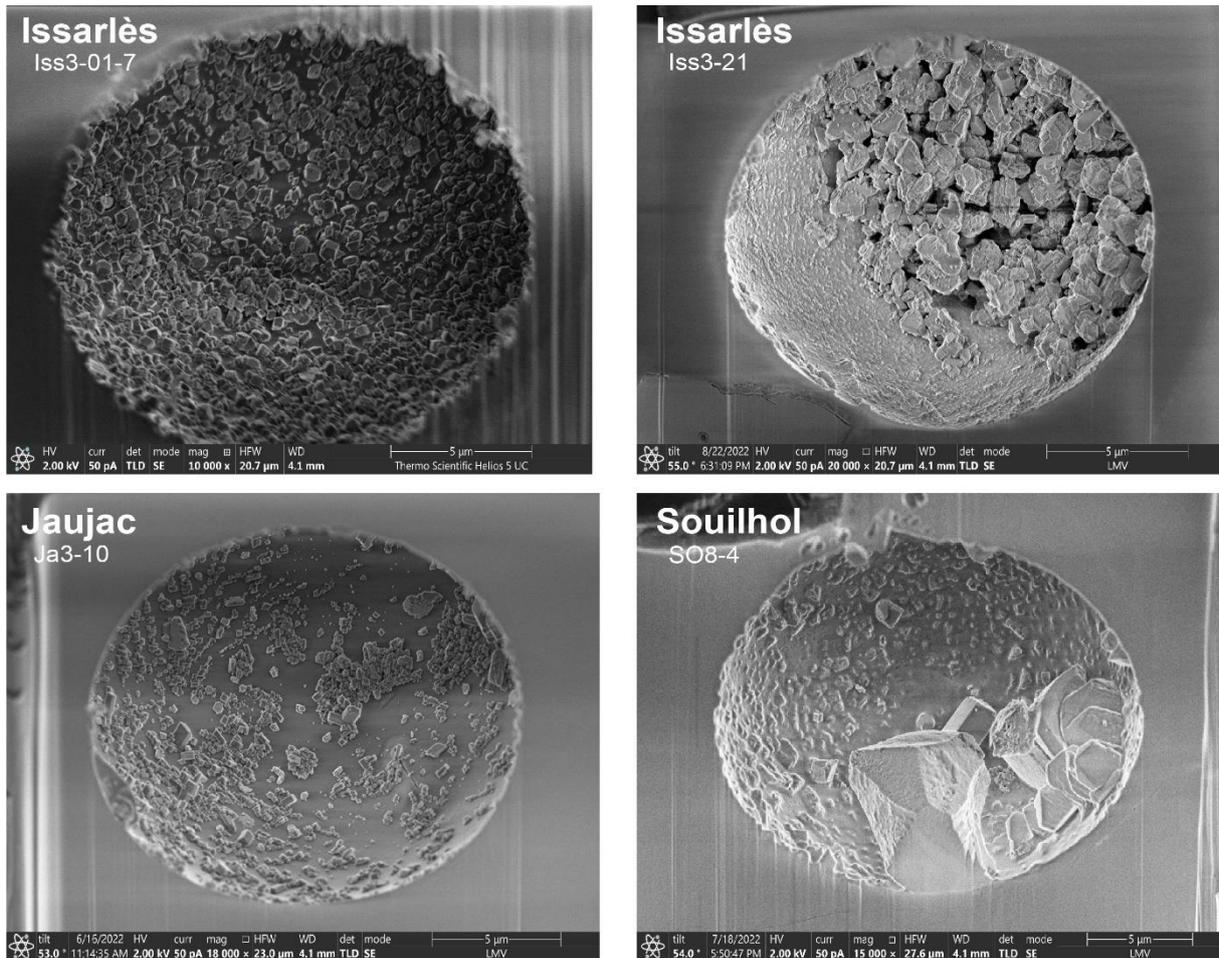


Figure 4.15 : Images en électrons secondaires montrant l'intérieur des bulles d'inclusions provenant de Lac-d'Issarlès, Jaujac et Souilhol : la quantité de cristaux (principalement des carbonates), leur distribution de taille et leur répartition spatiale sont très variables d'une bulle à l'autre. La photographie en haut à gauche (bulle A de l'inclusion Iss3-01-7 [Lac-d'Issarlès]) a été prise par Dr. Letian Li avec un système FIB-SEM Helios G4 PFIB CXe lors d'essais au NanoPort Thermo Fisher Scientific (Eindhoven, Pays-Bas). Les autres photographies ont été prises avec le FIB-SEM du Laboratoire Magmas et Volcans.

*4.4.3.a La nature des phases contenues dans les bulles*

Les analyses des inclusions au FIB-SEM ont confirmé la présence systématique et en grand nombre de cristaux dans les bulles (Figures 4.16 à 4.18). Ces phases minérales sont divisées en trois groupes : (1) les carbonates, incluant la Mg-calcite [(Ca,Mg)CO<sub>3</sub>], la ferro-magnésite [(Mg,Fe)CO<sub>3</sub>] et plus rarement la nahcolite (NaHCO<sub>3</sub>) ; (2) les sulfures ; et (3) un phosphate de sodium (Figure 4.17). Les deux phases prédominantes au sein des bulles sont la Mg-calcite et la ferro-magnésite, qui peuvent coexister au sein de la même bulle (Figure 4.16). D'après les cartographies chimiques obtenues, certains cristaux de ferro-magnésite contiennent également une petite quantité de Ca. Pour les sulfures, les cartes élémentaires du cuivre, quand elles ont pu être acquises, indiquent que la chalcopryrite est prédominante par rapport à la pyrite.

Parmi les phases ci-dessus, seul le phosphate de sodium n'a pas été détecté par spectrométrie Raman ou XRF. Ce phosphate n'a été observé que dans une seule bulle et ni son état structural, ni son spectre Raman, ni sa composition précise ne sont connus : en l'absence de ces informations, on retient la formule Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> comme hypothèse. Dans certaines inclusions, une phase supplémentaire, composée majoritairement de Ca, C et O, a été identifiée : elle se présente sous la forme de films carbonatés qui couvrent en partie les parois de la bulle (Figure 4.18).

La Tableau 4.2 détaille l'ensemble des phases détectées par FIB-SEM. La Mg-calcite et la chalcopryrite sont présentes dans l'ensemble des édifices étudiés. La ferro-magnésite n'a pas été observée par FIB-SEM dans les inclusions de Thueyts alors qu'elle a été détectée par spectrométrie Raman. Il en va de même de la nahcolite à Lac-d'Issarlès. Ces différences s'expliquent probablement par le petit nombre d'inclusions étudiées par FIB-SEM : deux à Jaujac, deux à Souilhol, trois à Thueyts et trois à Lac-d'Issarlès (Tableau 4.2). Enfin, seule une bulle d'une inclusion de la Coupe de Jaujac renfermait du phosphate de sodium.

## Chapitre 4. Pétrographie des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais

Tableau 4.2 : Nature des phases détectées par FIB-SEM dans les bulles des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais : le nombre d'inclusions traitées par volcan est donné entre parenthèses dans la 1<sup>ère</sup> ligne. Les phases détectées par FIB-SEM sont représentées par les X ; les R correspondent à des phases détectées par spectrométrie Raman, mais pas par FIB-SEM.

Edifice	Jaujac (2)	Souilhol (2)	Thueyts (3)	Lac-d'Issarlès (3)
Mg-calcite	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>
Ferro-magnésite	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>R</b>	<b>X</b>
Nahcolite	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>R</b>
Sulfure	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>
Na-phosphate	<b>X</b>			
Films carbonatés	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	

## Souilhol

SO8-4

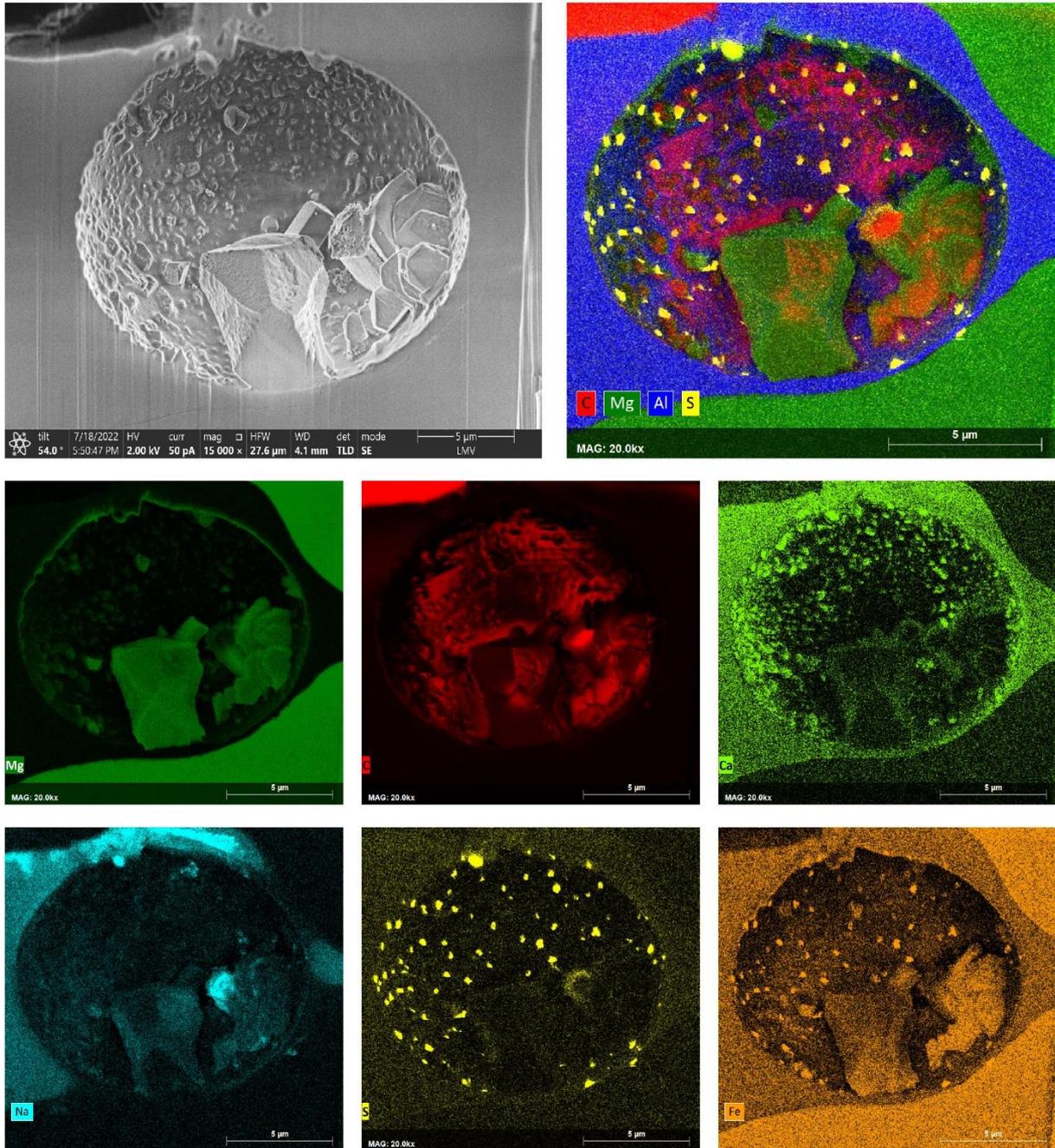
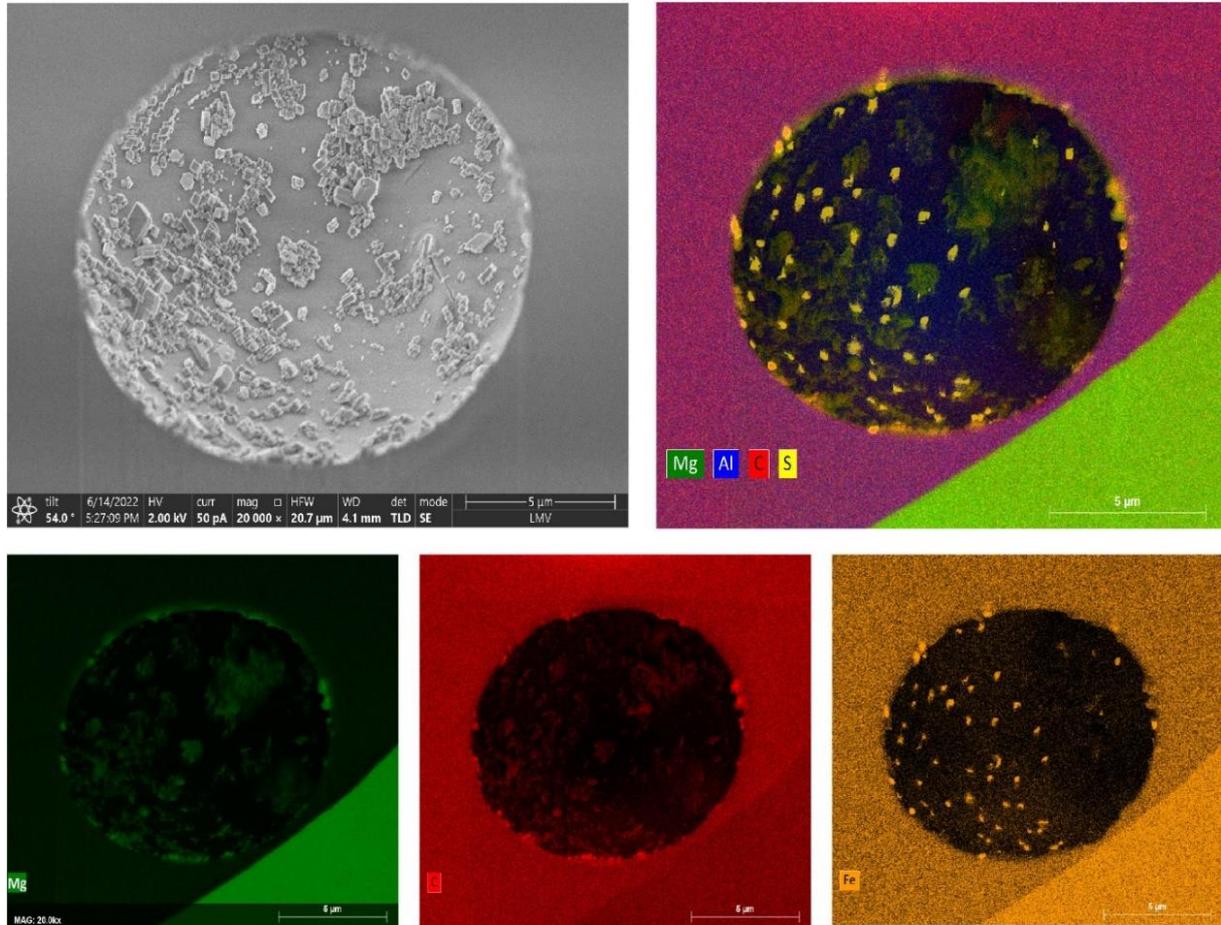


Figure 4.16 : Caractérisation chimique et texturale par FIB-SEM du contenu de la bulle de l'inclusion SO8-4 (Souilhol). En haut à gauche, image en électrons secondaires de la bulle. En haut à droite, image chimique obtenue en combinant les cartes élémentaires C, Mg, Al, S : on distingue très bien la bulle et son contenu, en particulier les grands cristaux de ferro-magnésite (en bas à droite) et les nombreux petits cristaux de sulfure, la phase vitreuse de l'inclusion (en bleu) et l'olivine hôte (en vert). A côté des grands cristaux de ferro-magnésite, on note l'abondance des petits cristaux de calcite magnésienne (voir la carte du calcium en dessous). Au milieu et en bas : cartes élémentaires Mg, C, Ca, Na, S et Fe, acquises par spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

## Jaujac

Ja3-10



### Zoom bordure gauche

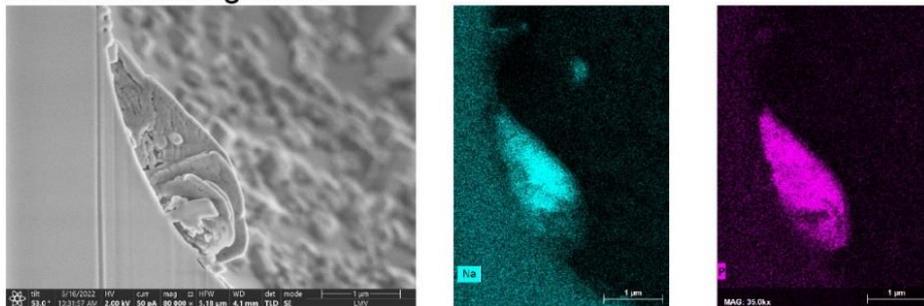


Figure 4.17 : Caractérisation chimique et texturale par FIB-SEM du contenu de la bulle de l'inclusion Ja3-10 (Jaujac). En haut à gauche, image en électrons secondaires de la bulle. En haut à droite, image chimique obtenue en combinant les cartes élémentaires Mg, Al, C, S : on distingue la Mg-calcite, en agrégats de petits cristaux ou sous forme de cristaux bien formés, et les nombreux cristaux de chalcopirite concentrés sur la moitié gauche de la bulle. Les cartes EDS sont montrées en-dessous pour les éléments chimiques suivants : Mg, C, Ca, S et Fe. En bas : zoom sur un grain de phosphate de sodium situé sur la bordure gauche de la bulle, avec de gauche à droite, l'image électronique et les cartes de Na et P.

## Jaujac

Ja3-11

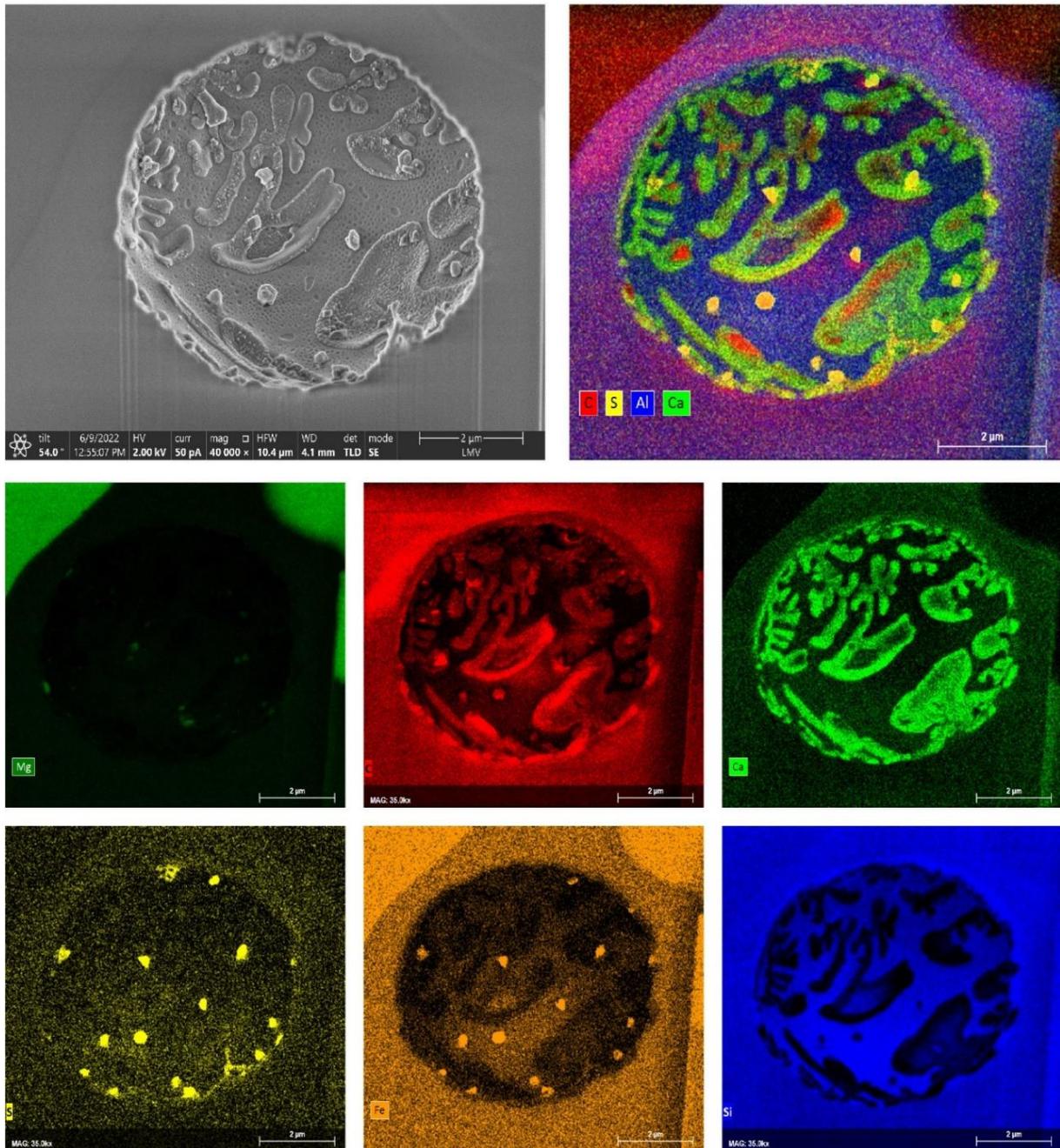


Figure 4.18 : Caractérisation chimique et texturale par FIB-SEM du contenu de la bulle de l'inclusion Ja3-11 (Jaujac). En haut à gauche, image en électrons secondaires de la bulle. En haut à droite, image chimique obtenue en combinant les cartes élémentaires C, S, Al, Ca. Outre les cristaux de sulfure bien visibles et quelques petits cristaux de ferromagnésite, on note la présence de films carbonatés qui couvrent une grande partie de la paroi de la bulle. Les cartes EDS sont montrées en-dessous pour les éléments chimiques suivants : Mg, C, Ca, S, Fe et Si.

### 4.4.3.b Contenu de la bulle : morphologie des phases, microtextures

Les phases cristallines : carbonates. La Figure 4.15 illustre la grande diversité du contenu des bulles, aussi bien dans l'abondance des cristaux, leur taille et leur distribution de taille, et leur répartition spatiale. Les cristaux de Mg-calcite et de ferro-magnésite, qui sont les plus abondants, se présentent sous la forme de cristaux isolés, d'agrégats ou d'une couche continue de cristaux qui peut recouvrir partiellement ou totalement le fond de la bulle. Ils sont automorphes ou sub-automorphes et se présentent le plus souvent sous la forme de rhomboédres, qui peuvent être trapus ou plus allongés (Figure 4.19a-d). Dans l'inclusion Iss3-01-7, certains cristaux rhomboédriques montrent des formes en gradins qui font penser à des figures de croissance (Figure 4.19b-c). Les cristaux de Mg-calcite et de ferro-magnésite peuvent afficher des habitus différents, comme par exemple dans la Figure 4.19i.

Les cristaux de Mg-calcite et de ferro-magnésite mesurent généralement de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Quelques cristaux, isolés ou non, peuvent atteindre un à plusieurs  $\mu\text{m}$  de long (Figure 4.19g-i). Les bulles peuvent être particulièrement riches en cristaux de carbonates de grande taille, ou au contraire, contenir uniquement de petits amas de cristaux isolés. Une distribution bimodale des cristaux est fréquente au sein des bulles, avec des grands cristaux à une extrémité et des cristaux de petite taille à l'autre (par exemple, Figure 4.16).

A la différence de la Mg-calcite et de la ferro-magnésite, la nahcolite est généralement une phase mineure qui se présente sous la forme de cristaux isolés xénomorphes (Figure 4.19j). Au sein de deux bulles de la même inclusion (SO8-6), elle est plus abondante et forme des agrégats (Figure 4.19k). Les cristaux de nahcolite mesurent plusieurs centaines de nm à plusieurs  $\mu\text{m}$ . Cette phase est très sensible au faisceau d'électrons du FIB-SEM et peut se détériorer au cours de l'analyse.

Autres phases cristallines. Les sulfures apparaissent sous la forme de cristaux isolés, automorphes ou sub-automorphes, allant de plusieurs centaines de nm à 1  $\mu\text{m}$  (Figure 4.19l). Ils peuvent être dispersés de manière quasi uniforme sur l'ensemble de la paroi de la bulle (Figure 4.16) ou bien concentrés d'un côté de la bulle (Figure 4.17). Fréquemment, les cristaux de sulfure sont en partie immergés dans le verre silicaté. Comme ils peuvent être recouverts par des cristaux de carbonates (Figure 4.20), il arrive qu'ils ne soient pas détectés lors de la réalisation des cartes chimiques par EDS.

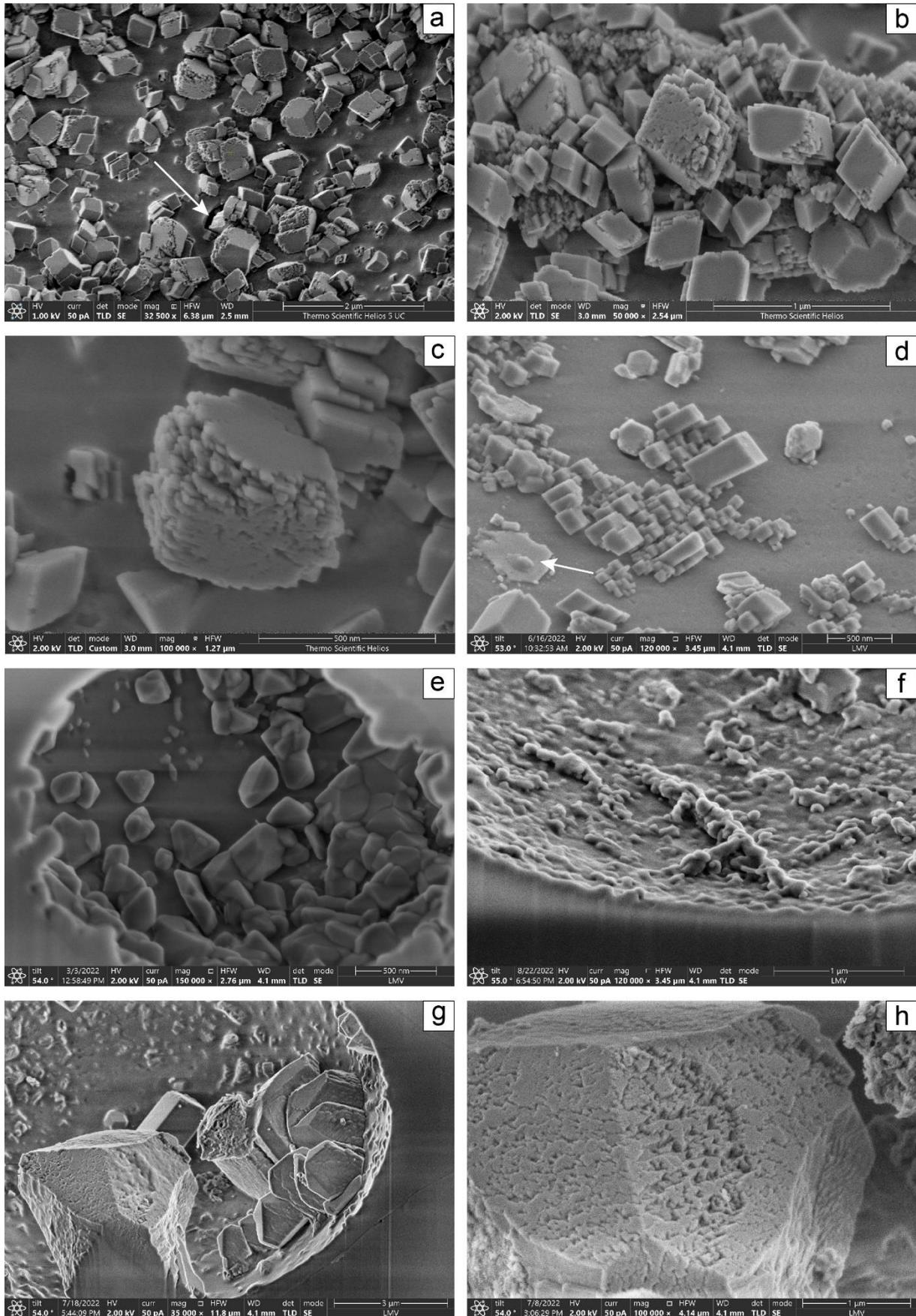


Figure 4.19a-h.

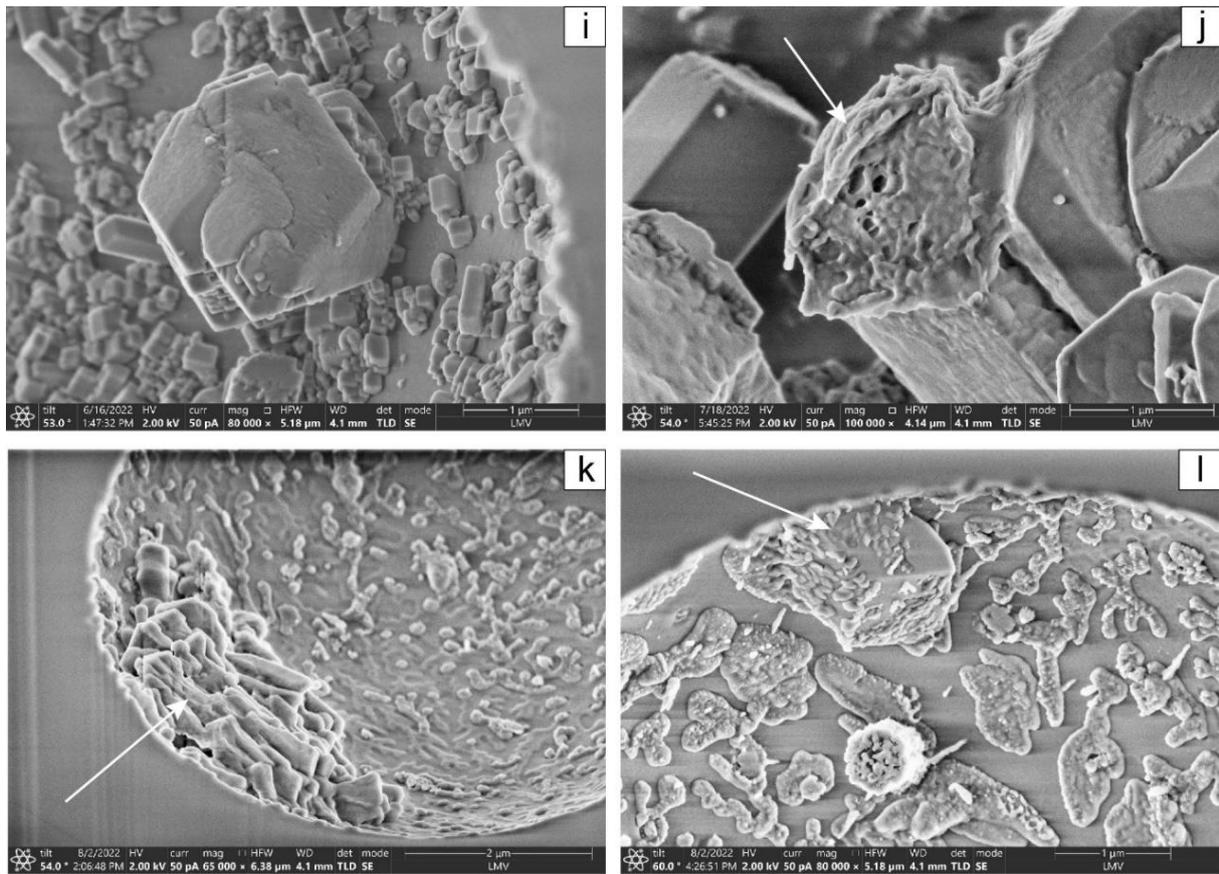


Figure 4.19i-l : Photographies en électrons secondaires du contenu des bulles des inclusions du Bas-Vivarais réalisées au FIB-SEM. (a) Intérieur d'une bulle de l'inclusion Iss3-01-7 (bulle A ; Lac-d'Issarlès) montrant des cristaux de carbonates automorphes ; on observe des arrachements entre certains cristaux et le fond de la bulle (flèche). (b-c) Détails de (a) illustrant la coexistence de grains avec des surfaces bien lisses et d'autres avec des formes en gradins. (d) Cristaux automorphes de ferro-magnésite, regroupés en agrégats, à l'intérieur de la bulle de l'inclusion Ja3-10 (Jaujac) ; la flèche pointe vers un grain de sulfure xénomorphe. (e) Cristaux de carbonates dans la bulle de l'inclusion Thu3-51 (Thueyts). (f) Globules et linéaments carbonatés recouvrant la paroi de la bulle de l'inclusion Iss3-21 (Issarlès). (g-h) Cristaux micrométriques de ferro-magnésite dans la bulle de l'inclusion SO8-4 (Souilhol) ; la surface du plus gros cristal est piquetée. (i) Cristal micrométrique de Mg-calcite, au milieu d'un parterre de petits cristaux de ferro-magnésite; inclusion Ja3-10 (Jaujac). (j) Nahcolite (flèche) accrochée à un grain de ferro-magnésite ; inclusion SO8-4 (Souilhol). (k) Agrégat de nahcolite (flèche) ; bulle A de l'inclusion SO8-6 (Souilhol). (l) Cristal micrométrique de pyrite de forme pseudocubique (flèche), recouvert de carbonates et de sulfures de petite taille, dans la bulle A de l'inclusion SO8-6 (Souilhol) ; on note la présence d'un autre cristal de pyrite (le grain brillant d'apparence hexagonale, en bas) et de films carbonatés sur la paroi de la bulle. Les photographies a-c ont été prises par le Dr. Letian Li avec un système Helios G4 PFIB CXe au NanoPort Thermo Fisher Scientific (Eindhoven, Pays-Bas). Les autres photographies ont été prises avec le FIB-SEM du Laboratoire Magmas et Volcans.

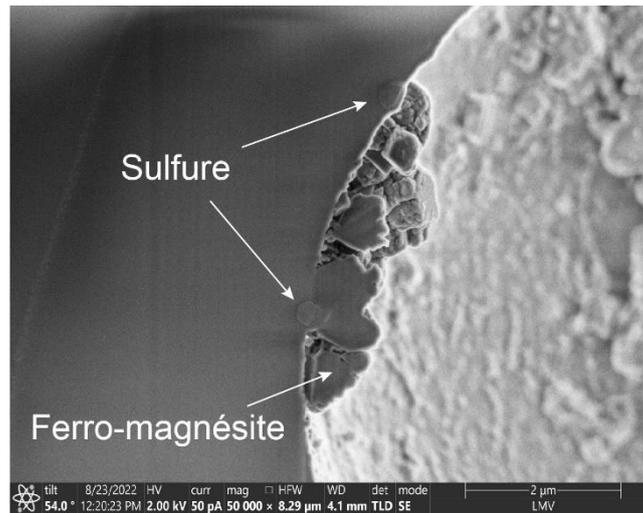


Figure 4.20 : Photographie en électrons secondaires de la bordure de la bulle de l'inclusion Iss3-21 (Lac-d'Issarlès) montrant que les grains de sulfure sont partiellement immergés dans la phase vitreuse de l'inclusion et qu'ils peuvent être enfouis sous les carbonates.

Le seul grain de phosphate observé au sein des dix inclusions analysées était xénomorphe et présentait une surface irrégulière (Figure 4.17). Il mesurait plus de 2  $\mu\text{m}$  de long et reposait directement sur la paroi de la bulle.

*Les films carbonatés.* Les parois de certaines bulles sont recouvertes par un film carbonaté de ~50 à 200 nm d'épaisseur, dont les principaux constituants sont Ca, C et O. Ces films sont bien visibles dans trois inclusions provenant d'édifices variés : Jaujac (Ja3-11 ; Figures 4.18, 4.21), Souilhol (SO8-6 ; Figure 4.22a-e), et Thueyts (Thu3-23 ; Figure 4.22f). Ils ne constituent pas une couche continue, mais des plages discontinues, d'extension micrométrique à pluri-micrométrique, avec des contours lobés. La surface des films peut être lisse ou couverte de minuscules cristaux (moins de 10 nm à une centaine de nm) ; les deux textures peuvent coexister sur une même plage (Figure 4.21c). Outre ces minuscules cristaux, des cristaux de ferro-magnésite de plus grande taille (quelques centaines de nm à ~500 nm) et des cristaux de sulfure sont visibles sur les plages de films carbonatés dans la bulle de l'inclusion Ja3-11 (Figure 4.21e).

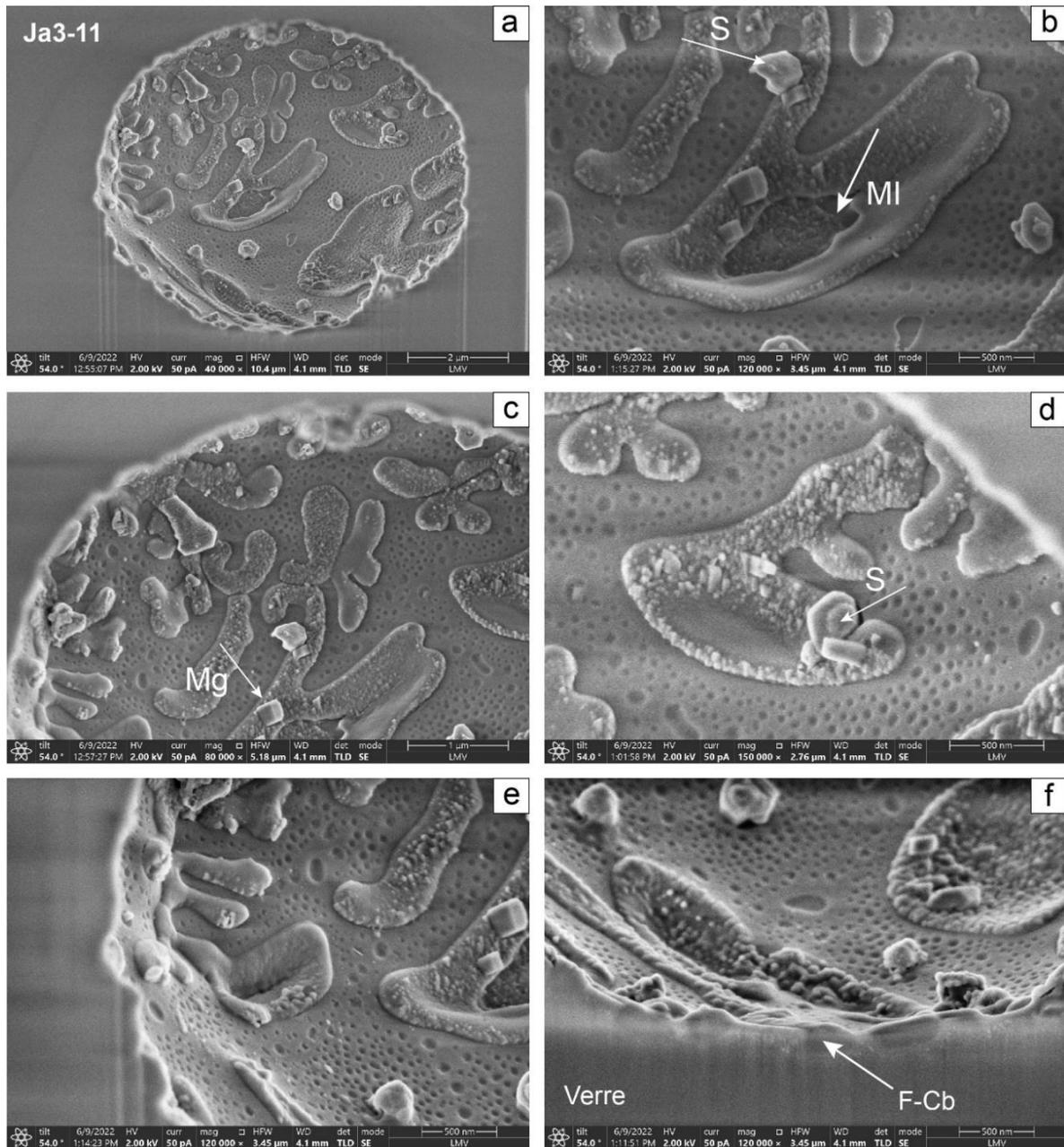


Figure 4.21 : (a) Vue d'ensemble de la bulle de l'inclusion Ja3-11 (Jaujac). (b-f) Détails montrant les plages de films carbonatés (« F-Cb ») et le fond de la bulle constellé de minuscules cratères. En (b), la flèche « MI » indique une potentielle fenêtre dans un grand film carbonaté, au travers de laquelle on aurait accès au verre de l'inclusion magmatique. En (f), la mise au point est faite sur le rebord de la bulle : la flèche avec le label « F-Cb » montre la section d'un film carbonaté. Les flèches avec le label « S » en (b) et (d) pointent vers des grains de sulfure ; la flèche « Mg » en (c) indique un cristal de ferro-magnésite posé sur le film carbonaté.

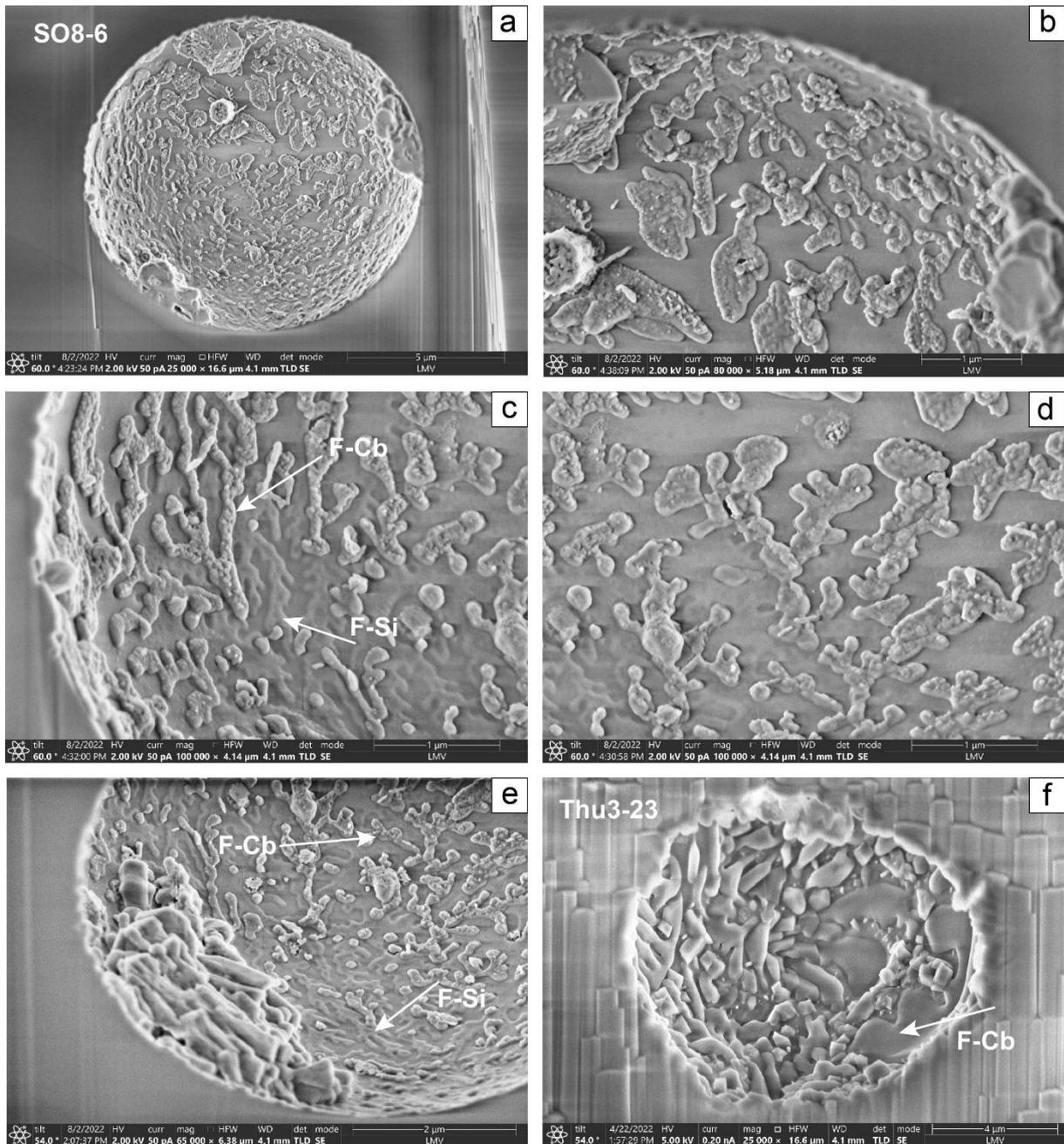


Figure 4.22 : (a-d) Vue d'ensemble de la bulle A de l'inclusion SO8-6 (Souilhol) et détails montrant les plages de films carbonatés (« F-Cb ») qui couvrent la paroi de la bulle. (e) Autre détail de la bulle A de l'inclusion SO8-6. Les flèches avec le label « F-Si » en (c) et (e) pointent vers un 2ème type de films sur le fond de la bulle. (f) Vue d'ensemble de la bulle de l'inclusion Thu3-23.

#### 4.4.3.c Le fond des bulles : microtextures

Si l'on se place à distance des cristaux de carbonates et de sulfures, on s'attend à ce que la paroi de la bulle soit une portion de sphère avec une surface lisse qui correspond au verre de l'inclusion. Certaines images sont, à première vue, en accord avec ce schéma : par exemple, la vue d'ensemble de la bulle de l'inclusion Ja3-10

(Figure 4.17). Même dans ces cas, un examen plus détaillé révèle que la paroi de la bulle n'a pas un aspect vitreux : elle apparaît piquetée, couverte de petites dépressions, dont les plus grosses peuvent héberger des cristaux (Figure 4.23a-b). Le fond de la bulle peut également être fracturé : une fracture de plus de 2  $\mu\text{m}$  est visible dans la paroi de la bulle Ja3-10 (Figure 4.23a).

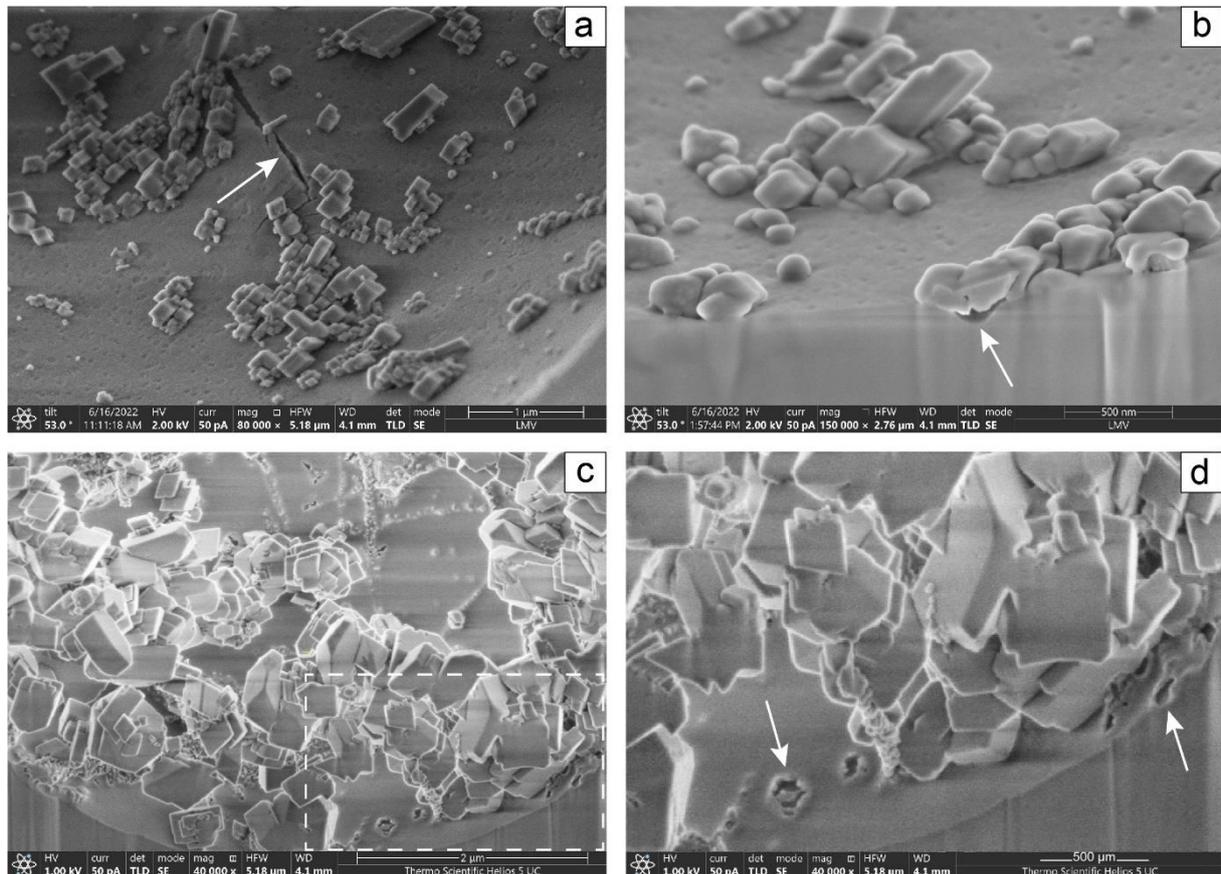


Figure 4.23 : Photographies en électrons secondaires (FIB-SEM) illustrant les microtextures observées sur les parois des bulles et les relations entre les cristaux et les parois. (a-b) Parois de bulles relativement pauvres en cristaux de carbonates (inclusions Ja3-10 [Jaujac]) : le fond des bulles est piqueté ; la flèche en (a) montre une fracture dans la paroi de la bulle, celle en (b) une microcavité sous des cristaux. (c) Intérieur de la bulle B de l'inclusion Iss3-01-7 (Lac-d'Issarlès) ; dans la partie de la paroi qui n'est pas recouverte de cristaux de carbonates, on observe des linéaments constitués par un alignement d'aspérités et de minuscules arrachements (haut au milieu). (d) Zoom sur le cadre tireté de (c) montrant que le fond de la bulle est recouvert par une pellicule presque continue de 20-30 nm d'épaisseur, localement déchirée (flèches) ; en section (coin inférieur droit ; flèche), la pellicule se distingue par une couleur un peu plus sombre. La photographie (c) a été prise par le Dr. Letian Li avec un FIB-SEM Helios G4 PFIB CXe au NanoPort Thermo Fisher Scientific de Eindhoven (Pays-Bas).

Dans un certain nombre d'inclusions, les microtextures aux parois de la bulle sont nettement plus complexes. L'illustration la plus claire vient des deux bulles de l'inclusion SO8-6 dans lesquelles on voit coexister deux types de films : les films carbonatés « F-Cb » discutés dans la section précédente et d'autres films, encore plus minces (50 à 70 nm), qui forment des vermicules lobés à dendritiques (Figure 4.22c, e). Ces films ont pour substrat le verre silicaté de l'inclusion et sont parfois recouverts par les films carbonatés. Localement, ils sont plus développés et couvrent alors en totalité la paroi à l'exception de quelques trous où le fond de la bulle est visible (Figure 4.22c, d). Sur les cartes EDS du fond des bulles, les films carbonatés sont visibles tandis que les autres films ne sont pas distinguables du fond silicaté. C'est probablement dû à leur épaisseur qui est faible par rapport à l'épaisseur du volume excité par le faisceau d'électrons incidents (par ex., 400 nm pour du SiO<sub>2</sub> pur dans les conditions d'analyse : 6 kV). Dans la section 4.5, nous montrons que l'association de films carbonatés avec des films riches en silice est un trait caractéristique des inclusions du Bas-Vivarais. Sur la base de cette observation et dans l'attente d'informations supplémentaires, nous considérons que le 2<sup>ème</sup> type de films dans la Figure 4.22c correspond à du matériel riche en silice (label « F-Si »).

Des microtextures originales sont aussi visibles sur les parois des bulles des inclusions Iss3-01-7 (Lac-d'Issarlès) et Ja3-11 (Jaujac). Dans la bulle B de l'inclusion Iss3-01-7, la paroi montre des espèces de rayures qui sont en fait des alignements de minuscules cristaux et d'arrachements (Figure 4.23c). A plus fort grossissement (Figure 4.23d), on voit qu'elle est recouverte par une pellicule presque continue, qui est localement déchirée et décollée ; cette pellicule ne fait que 20-30 nm d'épaisseur. On pense que le fond de la bulle A de l'inclusion Iss3-01-7 est recouvert par une pellicule similaire : cela expliquerait pourquoi les plus petits cristaux de carbonate apparaissent comme ennoyés et pourquoi il y a des arrachements au bord de certains gros cristaux (Figure 4.19a). Le fond de la bulle de l'inclusion Ja3-11 (Figures 4.18, 4.21) montre aussi une microtexture originale, différente des précédentes : entre les films carbonatés, sa surface est constellée de cratères de quelques dizaines à quelques centaines de nm. Par analogie avec les bulles des inclusions SO8-6 et Iss3-01-7, le fond de la bulle Ja3-11 serait couvert pratiquement en totalité par un film, sauf au niveau des cratères les plus larges qui semblent concerner toute l'épaisseur du film et exposer le verre silicaté.

*4.4.3.d Apport des lamelles FIB à la compréhension des microtextures*

Plusieurs lamelles FIB ont été fabriquées pour étudier les microtextures aux interfaces entre la bulle et le verre silicaté, et entre le verre silicaté et l'olivine hôte. Les résultats obtenus sont illustrés sur l'exemple des inclusions Thu3-23 (Figure 4.24), SO8-4 (Figures 4.25, 4.26), et Iss3-21 (Figure 4.27). Il est à noter qu'au cours de la découpe FIB, une partie du matériel ablaté se redépose dans la bulle et forme une couche sur la paroi de la bulle. Cette couche est constituée des éléments chimiques composant le matériel ablaté (majoritairement l'olivine et la grille de support en cuivre) : soit Mg, Si, Fe et Cu. Elle est nettement litée et peut mesurer plusieurs centaines de nm d'épaisseur (voir la Figure 4.24 pour un exemple caractéristique).

Les lamelles FIB ont permis de préciser la position des cristaux de carbonate par rapport à l'interface bulle-verre silicaté. Sur les images des fonds de bulles, les cristaux de carbonate semblent totalement ou presque totalement contenus dans la bulle (par ex., Figures 4.19a, 4.21a-b). La lamelle FIB de l'inclusion SO8-4 confirme cette observation (Figure 4.25), mais celle de l'inclusion Thu3-23 montre une situation complètement différente (Figure 4.24). En effet, on y voit un enracinement profond des carbonates (Mg-calcite) dans le verre de l'inclusion (Figure 4.24) : les cristaux de carbonate qui émergent dans la bulle, possèdent une racine de plusieurs centaines de nm dans le verre de l'inclusion. Deux de ces cristaux sont reliés par un pont de faible épaisseur à un bourrelet enfoui dans le verre. On observe aussi de petites plages de carbonate riche en Ca, isolées dans le verre à proximité de l'interface avec l'olivine.

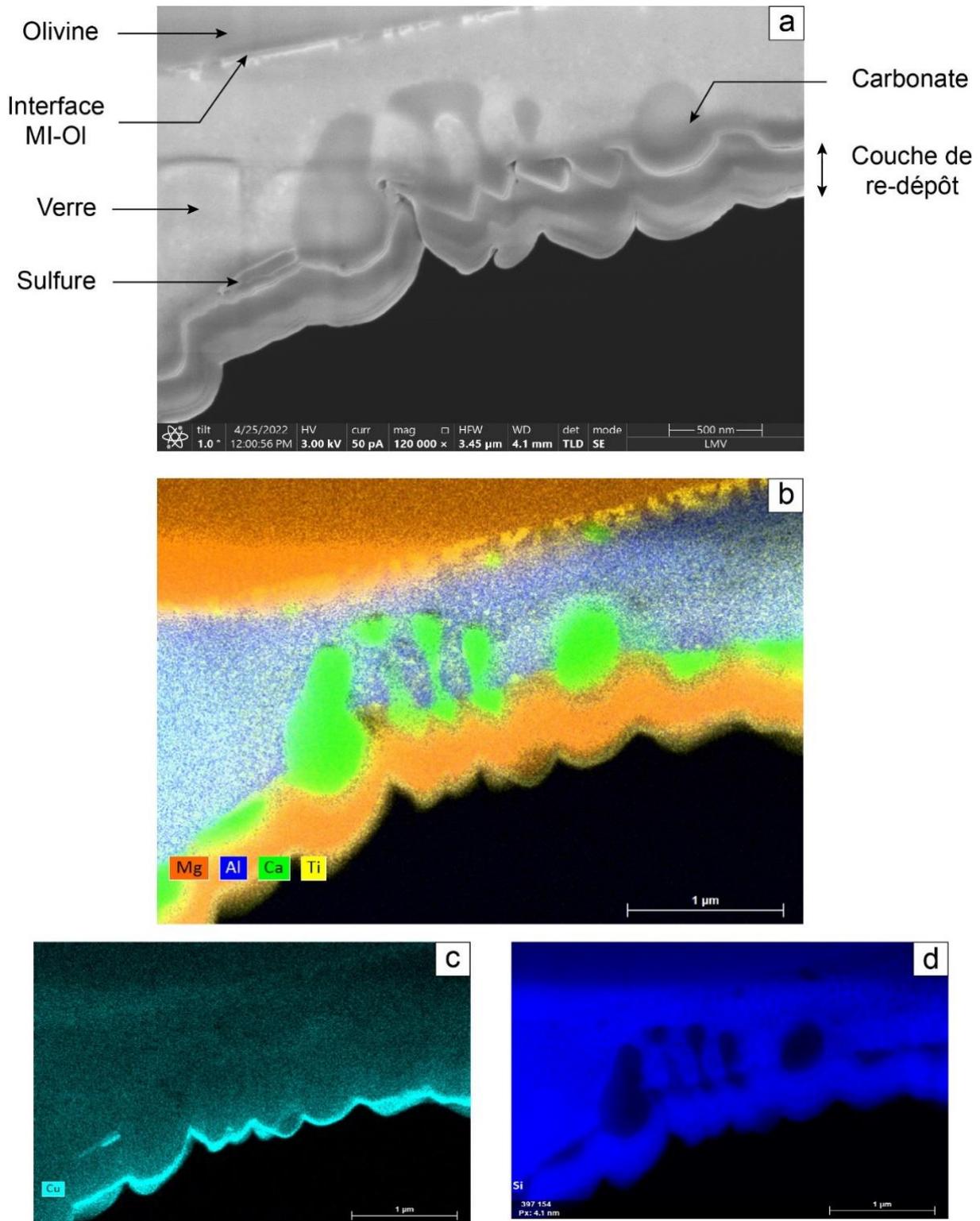


Figure 4.24 : Lamelle FIB de la paroi de la bulle Thu3-23 (Thueyts) montrant un exemple d'enracinement des carbonates (Mg-calcite) dans le verre silicaté. (a) Photographie de la paroi de la bulle réalisée au FIB-SEM : la couche de matériel redéposé lors de la découpe FIB est bien visible ; l'interface MI-OI (entre l'inclusion magmatique et l'olivine hôte) est jalonnée par des microcristaux de titanomagnétite. (b) Carte chimique obtenue en superposant les cartes élémentaires Mg, Al, Ca et Ti. (c-d) Cartes chimiques du Cu et du Si ; la couche de matériel redéposé lors de la découpe FIB se termine par un niveau enrichi en cuivre.

SO8-4

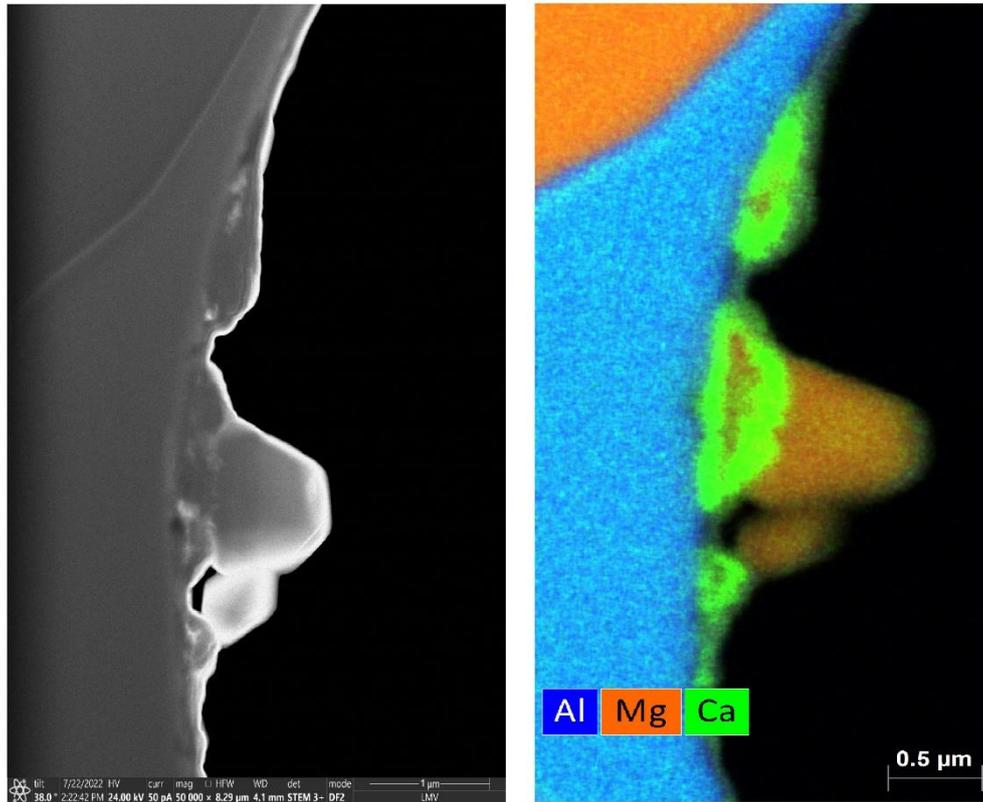


Figure 4.25 : Lamelle FIB de la paroi de la bulle SO8-4 (Souilhol). (A gauche) Photographie en électrons secondaires de la paroi de la bulle SO8-4 réalisée au FIB-SEM. (A droite) Image chimique obtenue en combinant les cartes élémentaires Al, Mg et Ca. Les cristaux de Mg-calcite (en vert) reposent directement sur la paroi de la bulle sans enracinement notable dans le verre ; des cristaux de ferro-magnésite (en orange) sont posés sur les cristaux de Mg-calcite.

#### 4.5 Etude des interactions à l'interface inclusion-olivine hôte

Les lamelles FIB ont permis d'étudier avec une haute résolution spatiale les relations entre l'inclusion et l'olivine hôte. Les sessions de FIB-SEM et de tomographie à rayons X ont mis en évidence la complexité des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais. En plus de la bulle, du verre silicaté et du minéral hôte, on y trouve souvent un composant supplémentaire localisé au contact de l'olivine et à proximité de la bulle (Figures 4.26, 4.27, 4.28). Dans certains cas, ce composant se présente sous la forme d'un film mince semblable à un ménisque posé sur l'olivine. Cependant l'examen détaillé montre qu'il est toujours situé à l'intérieur de l'olivine et qu'il s'est développé aux dépens de cette phase : il s'agit d'une pseudomorphose. La dimension de la zone pseudomorphosée peut atteindre une dizaine de  $\mu\text{m}$  d'extension latérale et 3-4  $\mu\text{m}$  de profondeur (Figures 4.26, 4.27, 4.28) ; le plus souvent, ses dimensions sont plus

modestes, avec une épaisseur de l'ordre de quelques centaines de nm ou moins. Dans les images en électrons rétrodiffusés, la pseudomorphose a des teintes plus sombres que l'olivine et le verre silicaté, et elle apparaît constituée de deux phases au moins (Figures 4.26, 4.27, 4.28).

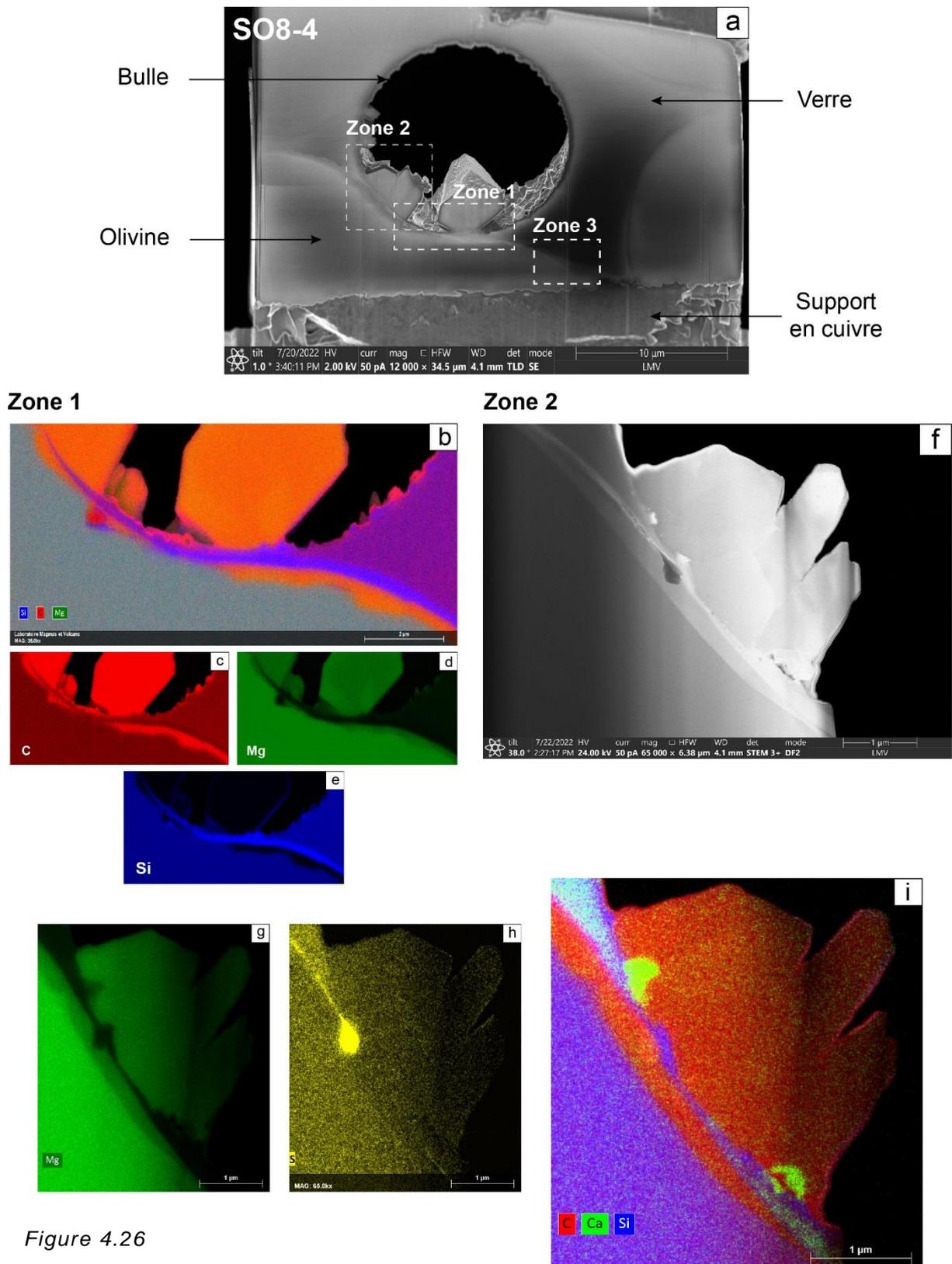


Figure 4.26

Zone 3

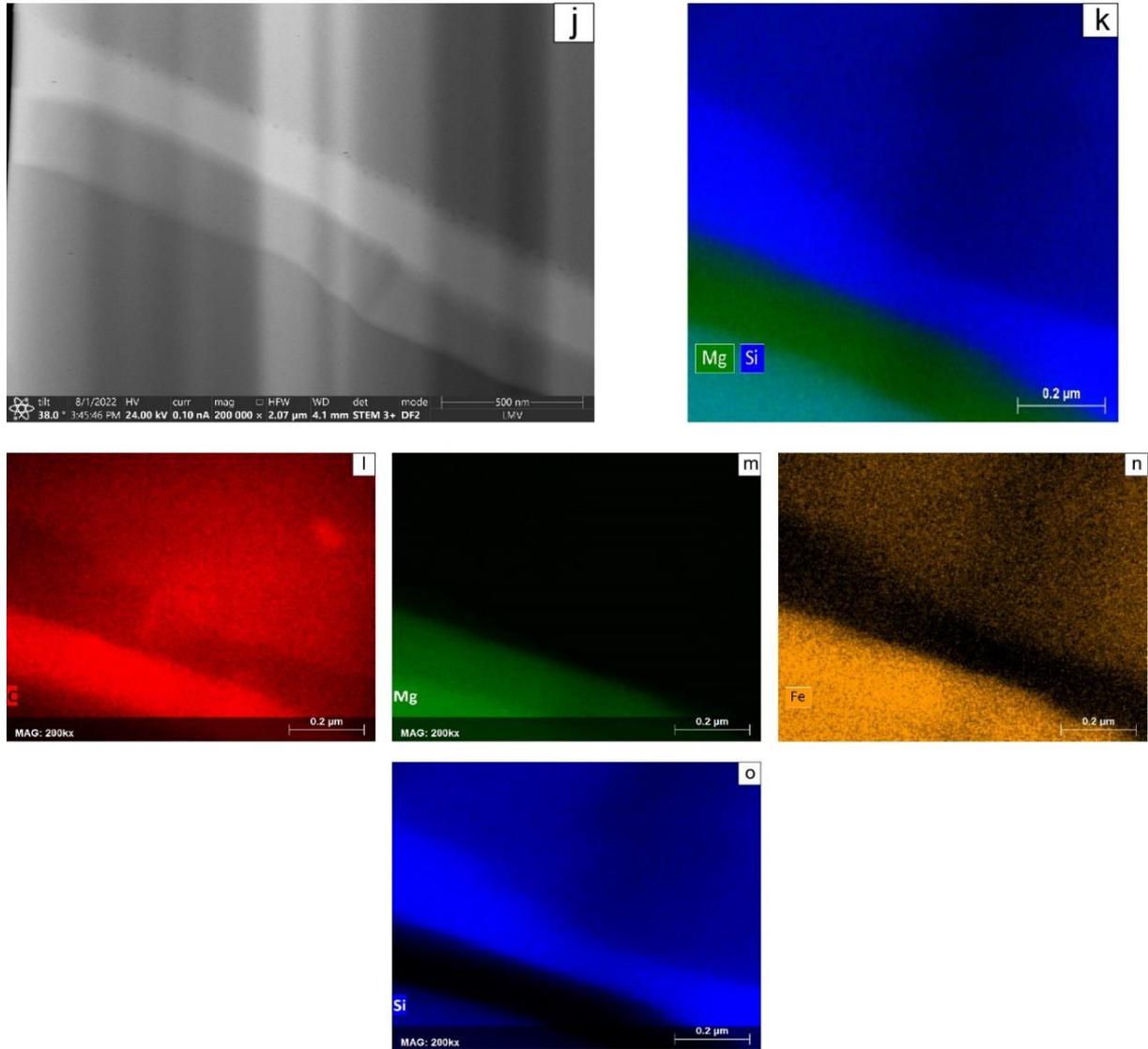


Figure 4.26 (suite) : Lamelle FIB dans l'inclusion magmatique SO8-4. (a) Image électronique de l'ensemble de l'inclusion réalisée au FIB-SEM, avec le contour des zones d'intérêt 1 à 3 : on voit la bulle, le verre de l'inclusion et l'olivine hôte (en bas à gauche et à droite) ; les grands cristaux de carbonate dans la bulle sont des ferro-magnésites. (b-e) Carte chimique composite Si-C-Mg de la zone 1, et cartes élémentaires correspondantes. (b) Un film riche en silice (en violet) et un film carbonaté (en orange) marquent l'interface entre le verre de l'inclusion et l'olivine (à droite) et entre la bulle et l'olivine (à gauche). (f) Image électronique de la zone 2 après amincissement ionique. (g-i) Cartes chimiques du Mg et du S, et carte composite C-Ca-Si de la zone 2. (j) Image électronique de la zone 3 montrant un niveau riche en Si et un niveau riche en C qui séparent le verre de l'inclusion (en haut à droite) de l'olivine (en bas à gauche). (k-o) Carte chimique composite Mg-Si et cartes élémentaires de la zone 3. La couche riche en C est également constituée de Mg, Fe et O, c'est une ferro-magnésite.

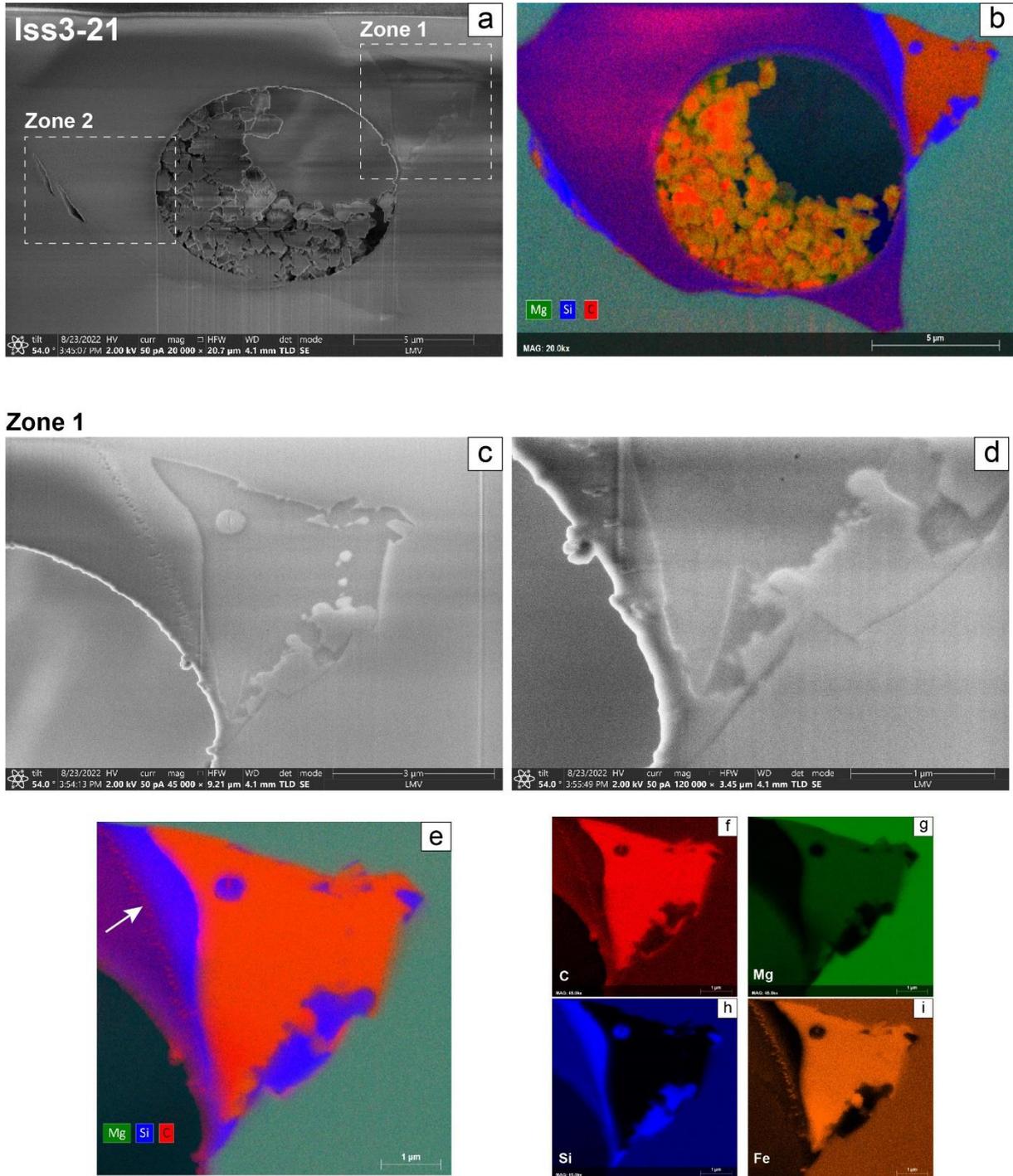


Figure 4.27

Zone 2

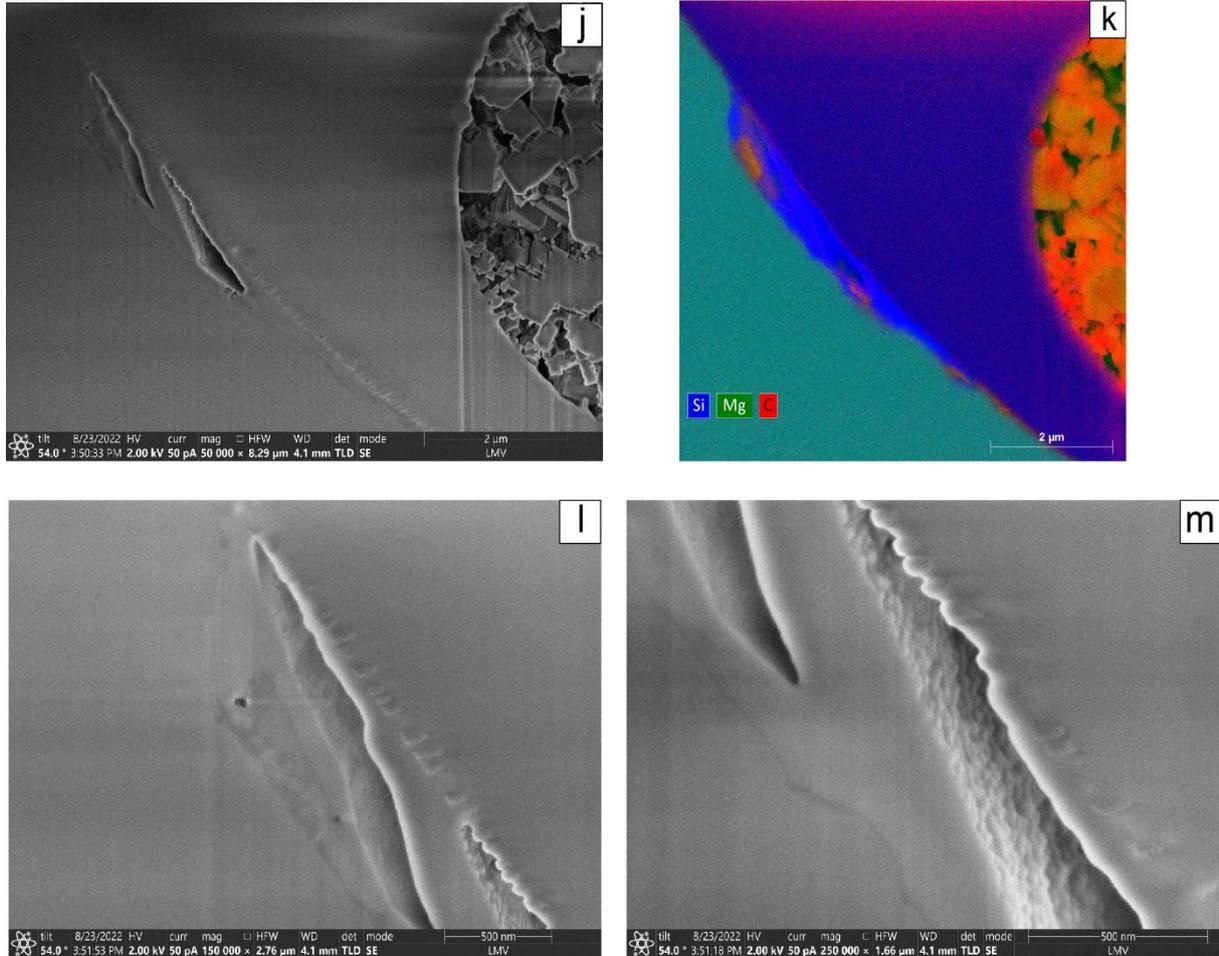


Figure 4.27 (Suite) : Lamelle FIB dans l'inclusion magmatique Iss3-21. (a-b) Image électronique et image chimique composite Mg-Si-C de l'ensemble de l'inclusion réalisée au FIB-SEM : les zones d'intérêt 1 à 2 correspondent à des régions où l'olivine hôte a été pseudomorphosée par un mélange de matériel carbonaté et de matériel riche en Si. (c-d) Photographies en électrons secondaires de la zone 1. (e-i) Carte chimique composite Mg-Si-C de la zone 1, et cartes élémentaires correspondantes : sur une zone triangulaire de 4 μm de côté, l'olivine de départ a été remplacée par des plages de matériel carbonaté riche en Fe et Mg (Fe > Mg, donc rattacher à de la magnésio-sidérite) et de silice ; l'ancien contour de l'olivine est encore visible parce qu'il est marqué par des microcristaux de titanomagnétite (flèche). (j-k) Image électronique et image chimique composite Si-Mg-C de la zone 2. (l-m) Détails de (j) montrant deux fentes ouvertes dans le mélange carbonate-silice pseudomorphosant l'olivine.

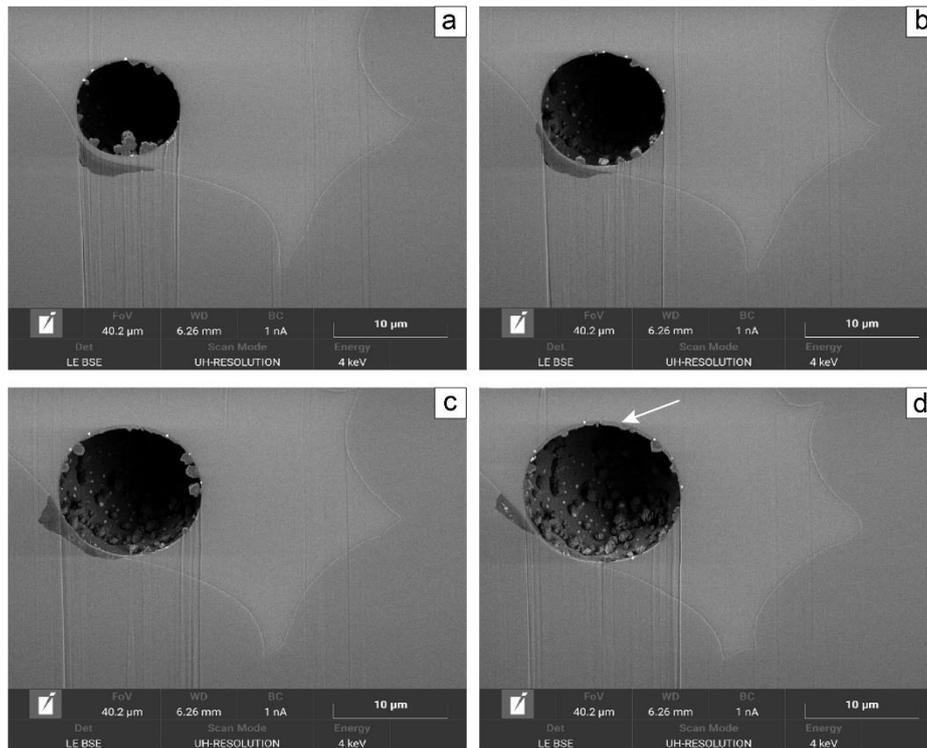


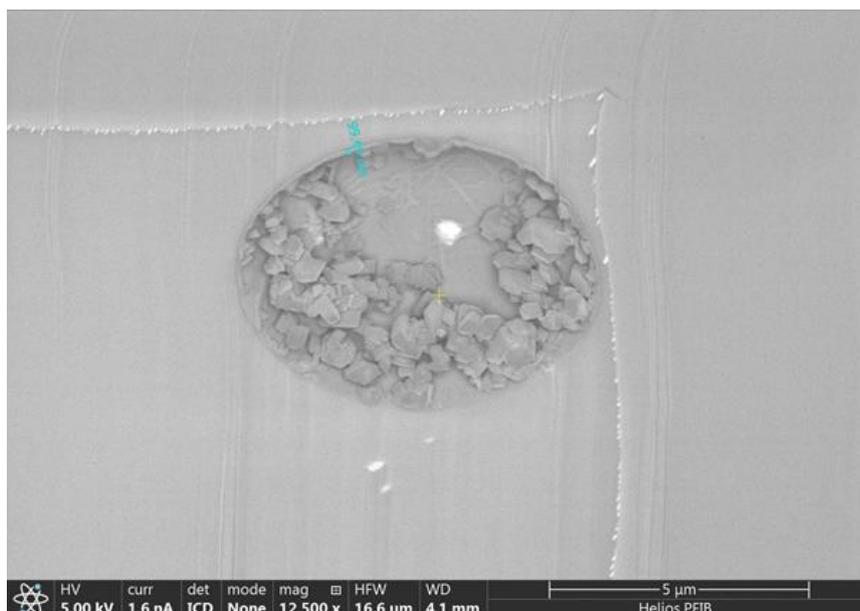
Figure 4.28 : (a-d) Quatre photographies prises à des stades successifs de découpe de l'inclusion Iss3-07-7 (Lac-d'Issarlès) ; mode d'imagerie : électrons rétrodiffusés. Dans les quatre images, en plus de la bulle, du verre de l'inclusion et de l'olivine hôte, on distingue une zone sombre sous la bulle qui semble s'être développée aux dépens de l'olivine. Cette zone est polyphasée (a), avec une couche un peu plus claire côté inclusion et une couche plus sombre et poreuse côté olivine. Une mince couche de matériel redéposé lors de découpe FIB est visible dans la moitié supérieure de la bulle : flèche en (d). Ces photographies ont été prises par le Dr. Vendulka Haiblíková avec un plasma FIB-SEM TESCAN AMBERX (Central Demo Lab & Applications, TESCAN).

La lamelle FIB fabriquée dans l'inclusion magmatique Iss3-21 a permis de caractériser de manière approfondie la nature de cette pseudomorphose. La zone pseudomorphosée principale a une forme triangulaire de 4  $\mu\text{m}$  de côté et elle est constituée de deux phases (zone 1 ; Figure 4.27a-i) : une phase carbonatée riche en Fe et Mg et une phase riche en silice. Au vu des analyses semi-quantitatives par EDS, cette phase carbonatée est de la magnésio-sidérite. La phase riche en silice est principalement située du côté du verre de l'inclusion et la phase carbonatée du côté de l'olivine, mais on retrouve aussi des patches de matériel siliceux au contact de l'olivine (Figure 4.27d). Outre cette grande zone pseudomorphosée triangulaire, la lamelle FIB dans l'inclusion Iss3-21 montre deux petites écailles dans lesquelles l'olivine a été remplacée par l'association de matériel carbonaté et de silice. La plus grande de ces écailles (zone 2) mesure 6  $\mu\text{m}$  de long pour 0,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et est

constituée majoritairement de matériel siliceux (Figure 4.27k). A l'intérieur de cette écaille, les images électroniques révèlent la présence de fentes ouvertes de plusieurs  $\mu\text{m}$  de long dans les zones pseudomorphosées (Figure 4.27 j, n). Une fente ouverte est aussi visible à la base de les zone pseudomorphosées dans l'inclusion Iss3-07-7 (Figure 4.28a-c).

Dans la zone 1 de l'inclusion Iss3-21, l'ancien contour de l'olivine pseudomorphosée est souligné par un alignement de microcristaux de titanomagnétite (Figure 4.27c, e ; voir aussi la carte du Fe : Figure 4.27i). Dans d'autres inclusions, l'étude au FIB-SEM a démontré la présence, non systématique, de titanomagnétite à l'interface entre le verre de l'inclusion et l'olivine. Cette phase se présente sous la forme de minuscules cristaux allongés, de quelques dizaines de nm à une centaine de nm de longueur, qui sont en contact direct avec l'olivine (Figures 4.24a-b, 4.29). L'alignement de titanomagnétites qui jalonne l'ancien contour de l'olivine dans la Figure 4.27i constitue donc un élément de chronologie relative : il indique que la réaction de pseudomorphose de l'olivine est postérieure à la cristallisation des titanomagnétites à l'interface olivine-liquide silicaté.

L'association de films carbonatés riches en Fe et Mg et de films siliceux à l'interface entre l'olivine et l'inclusion n'est pas une spécificité des inclusions du Lac-d'Issarlès (Iss3-21, Iss3-07-7, ci-dessus) et semble plutôt être un trait général des inclusions du Bas-Vivarais. On la retrouve notamment dans l'inclusion SO8-4 de Souilhol. Dans la zone 3 de la lamelle FIB de cette inclusion, l'olivine et le verre silicaté sont séparés par une couche de carbonate côté olivine et une couche siliceuse côté inclusion, les deux couches mesurant environ 200 nm chacune (Figure 4.26j-k). On suit cette structure bicouche, en moins épaisse et plus irrégulière, jusqu'au niveau de la zone 1 de l'inclusion où elle est intercalée entre l'olivine et la bulle de l'inclusion (Figure 4.26b-e).



*Figure 4.29 : Image en électrons rétrodiffusés de l'inclusion Iss3-01-7 (Lac-d'Issarlès) : les parois de l'olivine hôte sont couvertes de microcristaux de titanomagnétite. Lors de la découpe FIB, une fine couche de matériel s'est redéposée sur la paroi interne de la bulle (en haut). Photographie prise par le Dr. Letian Li avec un FIB-SEM Helios G4 PFIB CXe au NanoPort Thermo Fisher Scientific de Eindhoven (Pays-Bas).*





## **Chapitre 5 :**

# **Compositions des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais**

Ce chapitre est consacré aux compositions en éléments majeurs, traces et volatils des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais. Il expose les compositions chimiques des inclusions magmatiques non chauffées et des inclusions magmatiques chauffées en piston-cylindre et à la platine d'homogénéisation à 1 atm (Tableau S6 et Tableau S7). L'ensemble des compositions en éléments majeurs et volatils ont été corrigées de la cristallisation/dissolution post-piégeage à l'aide du logiciel MIMiC (Melt Inclusion Modification Corrections ; Rasmussen et al., 2020). Ainsi, dans ce chapitre, nous décrivons (1) les compositions en éléments majeurs des inclusions chauffées et non chauffées ; (2) les concentrations en éléments traces des inclusions ; (3) les teneurs en éléments volatils (Cl, F, S et H<sub>2</sub>O) ; et (4) les concentrations en CO<sub>2</sub>.

### 5.1 La correction des processus post-piégeage

Les compositions des inclusions magmatiques non chauffées ou homogénéisées obtenues par microsonde électronique ont été corrigées de la cristallisation post-piégeage (PEC) ou de la dissolution post-piégeage (PED) de l'olivine hôte à l'aide du logiciel MIMiC (Rasmussen et al., 2020). La correction consiste à ajouter des incréments d'olivine dans le liquide jusqu'à ce que le coefficient de partage Fe-Mg entre l'olivine et le liquide ( $K_D$ ) atteigne la valeur d'équilibre (calculée en utilisant le modèle de Toplis, 2005). Le logiciel MIMiC applique une correction itérative nécessitant plusieurs données d'entrée : la composition en éléments majeurs du verre, les teneurs en S, Cl, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>, la teneur en forstérite de l'olivine hôte, et l'état d'oxydation du verre. Pour ce dernier, nous avons utilisé une fugacité en oxygène de QFM+1 (où QFM+1 est la  $f_{O_2}$  du tampon de référence en oxygène quartz-fayalite-magnétite + 1 unité log), qui correspond à la valeur déterminée par Jannot et al. (2005) pour la Chaîne des Puys. Cette valeur est conforme à celle déterminée par Gaborieau et al. (2020) sur la base des teneurs en eau des inclusions, et correspond à un rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  de 0,19. Les données fournies par le logiciel après la correction sont la composition corrigée en éléments majeurs du liquide, celle en éléments volatils et le pourcentage de cristallisation post- piégeage (ou de dissolution).

L'ensemble des inclusions non chauffées du Bas-Vivarais a subi une cristallisation aux parois, avec un degré compris entre 1 et 13 % (6 % en moyenne). Dans le cas des inclusions homogénéisées, vingt-quatre sur trente-et-un possédaient

encore de l'olivine cristallisée aux parois (avec un degré moyen de 3,4 %), tandis que les six autres ont subi une dissolution aux parois avec un degré moyen de 2,5 %.

Les inclusions magmatiques subissent généralement une perte en fer après leur piégeage (voir chapitre 2). Cependant, il est difficile d'évaluer l'impact de ce processus dans le cas des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais, car la teneur en  $\text{FeO}_T$  des roches totales de cette province volcanique est biaisée par la contamination systématique par les xénocristaux et enclaves provenant de la croûte et du manteau.

## 5.2 Les compositions en éléments majeurs

### 5.2.1 Les compositions en éléments majeurs des inclusions magmatiques non chauffées

Les compositions en éléments majeurs de 121 inclusions magmatiques non chauffées du Bas-Vivarais (corrigées de la PEC et normalisées à 100 % sur une base sans volatils) sont reportées dans le Tableau S2 (voir le Tableau S3 pour les données brutes avant correction). Ces inclusions proviennent de sept édifices : la Coupe de Jaujac, le volcan du Souilhol, la Gravenne de Thueyts, la Gravenne de Montpezat, le cône de Grange Neuve (appartenant au complexe du Pic de l'Etoile), le maar de Lac-d'Issarlès et le Suc de Cherchemuse. Elles se positionnent majoritairement dans le champ des basanites, avec une extension dans le champ des trachy-basaltes. Une seule analyse se trouve dans le champ des foidites (Figure 5.1). Plus précisément, les inclusions exclusivement basanitiques proviennent de la Coupe de Jaujac, du volcan du Souilhol, de la Gravenne de Thueyts, et du cône de Grange Neuve. Le Tableau 5.1 montre la gamme restreinte de composition en éléments majeurs des inclusions de ces quatre édifices. La majorité des inclusions de la Gravenne de Montpezat possèdent également une composition basanitique ; seule une inclusion se trouve dans le champ des foidites, avec moins de 41 wt%  $\text{SiO}_2$  (Figure 5.1). Par ailleurs, les inclusions provenant de cet édifice ont les teneurs en alcalins ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) les plus élevées (jusqu'à 7,8 wt% ; Tableau 5.1). Enfin, les inclusions du maar de Lac-d'Issarlès et du Suc de Cherchemuse ont des compositions en moyenne plus riches en  $\text{SiO}_2$  et couvrent le champ des basanites et des trachy-basaltes (Figure 5.1). La moyenne et la gamme de compositions des inclusions des sept édifices volcaniques sont présentées dans le Tableau 5.1.

## Chapitre 5. Compositions des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais

*Tableau 5.1 : Moyennes des compositions des inclusions magmatiques non chauffées. Les compositions sont corrigées de la cristallisation post-piégeage avec le logiciel MIMiC (Rasmussen et al., 2020), en utilisant un rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  égal à 0,19 (Gaborieau et al., 2020) : les inclusions ont subi de 1 à 13 % de cristallisation post-piégeage (6 % en moyenne).*

Edifice	Jaujac	Souilhoh	Thueyts	Montpezat	Grange Neuve	Lac-d'Issarlès	Cherchemuse
SiO <sub>2</sub>	<b>43,1</b> (42,3-43,8)	<b>43,3</b> (41,8-44,2)	<b>44,3</b> (42,8-46,4)	<b>43,4</b> (40,7-44,9)	<b>44,7</b> (43,8-45,3)	<b>46,0</b> (43,7-47,9)	<b>47,6</b> (46,0-49,7)
TiO <sub>2</sub>	<b>3,0</b> (2,8-3,2)	<b>2,9</b> (2,6-3,1)	<b>2,9</b> (2,5-3,8)	<b>3,0</b> (2,8-3,4)	<b>3,0</b> (2,9-3,2)	<b>2,8</b> (2,5-3,1)	<b>2,8</b> (2,4-3,6)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>15,1</b> (14,3-15,7)	<b>14,8</b> (13,3-15,5)	<b>15,7</b> (14,6-17,7)	<b>16,2</b> (15,0-17,8)	<b>16,7</b> (16,3-17,0)	<b>15,9</b> (14,0-18,0)	<b>16,9</b> (16,2-17,9)
FeO <sub>T</sub>	<b>10,3</b> (9,2-12,1)	<b>10,1</b> (9,1-11,9)	<b>9,3</b> (7,3-10,6)	<b>9,7</b> (8,3-10,9)	<b>8,0</b> (7,7-8,4)	<b>9,8</b> (7,5-11,4)	<b>8,8</b> (8,1-9,6)
MnO	<b>0,2</b> (0-0,3)	<b>0,2</b> (0-0,3)	<b>0,1</b> (0-0,3)	<b>0,2</b> (0-0,4)	<b>0,1</b> (0-0,2)	<b>0,1</b> (0-0,2)	<b>0,1</b> (0-0,3)
MgO	<b>7,6</b> (6,7-8,7)	<b>8,0</b> (7,1-9,4)	<b>7,5</b> (5,5-8,5)	<b>7,3</b> (6,5-8,1)	<b>6,2</b> (5,9-6,5)	<b>7,2</b> (5,8-9,3)	<b>6,4</b> (5,8-7,2)
CaO	<b>13,0</b> (10,9-14,4)	<b>13,1</b> (12,2-13,9)	<b>12,8</b> (11,6-14,1)	<b>12,1</b> (10,3-14,0)	<b>13,2</b> (12,4-13,7)	<b>11,5</b> (10,0-13,1)	<b>10,7</b> (10,0-12,4)
Na <sub>2</sub> O	<b>4,5</b> (4,0-5,2)	<b>4,6</b> (4,0-5,1)	<b>4,4</b> (3,8-5,1)	<b>4,9</b> (3,8-5,4)	<b>4,7</b> (4,4-5,1)	<b>4,2</b> (3,9-4,6)	<b>4,3</b> (3,9-4,9)
K <sub>2</sub> O	<b>1,9</b> (1,7-2,3)	<b>1,9</b> (1,6-2,1)	<b>1,8</b> (1,5-2,2)	<b>2,0</b> (1,4-2,4)	<b>2,1</b> (1,9-2,4)	<b>1,5</b> (1,3-1,9)	<b>1,5</b> (1,0-2,1)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<b>1,0</b> (0,6-1,3)	<b>1,0</b> (0,8-1,3)	<b>1,0</b> (0,7-2,0)	<b>0,9</b> (0,6-1,2)	<b>1,1</b> (0,7-1,8)	<b>0,7</b> (0,4-0,9)	<b>0,6</b> (0,4-0,9)
$\Sigma$ EPMA <sup>a</sup>	<b>96,6</b> (95,5-99,1)	<b>96,4</b> (95,2-97,6)	<b>96,7</b> (95,4-98,4)	<b>97,1</b> (95,1-99,3)	<b>96,2</b> (95,6-97,1)	<b>96,7</b> (95,2-97,8)	<b>97,4</b> (95,8-98,2)
OI-Fo <sup>b</sup>	<b>85,8</b> (82,7-86,9)	<b>86,4</b> (83,2-87,3)	<b>86,3</b> (84,4-87,2)	<b>86,0</b> (84,3-87,3)	<b>86,2</b> (85,4-86,5)	<b>84,9</b> (82,8-86,1)	<b>84,6</b> (84,2-85,4)
Mg# <sup>c</sup>	<b>61,6</b> (56,4-63,8)	<b>62,9</b> (57,2-65,2)	<b>63,2</b> (60,1-65,2)	<b>61,8</b> (57,5-63,6)	<b>62,2</b> (60,2-63,2)	<b>61,2</b> (56,7-64,4)	<b>61,0</b> (59,2-61,9)
X <sub>OI</sub> <sup>d</sup>	<b>6,0</b> (3,9-9,5)	<b>7,3</b> (4,3-13,5)	<b>6,2</b> (1,3-12,8)	<b>7,4</b> (3,7-10,3)	<b>6,2</b> (5,3-7,5)	<b>7,4</b> (3,4-11,6)	<b>4,5</b> (2,9-7,3)
n <sup>e</sup>	<b>18</b>	<b>16</b>	<b>42</b>	<b>9</b>	<b>4</b>	<b>24</b>	<b>8</b>

<sup>a</sup> Les concentrations d'oxydes sont données en pourcentage en poids (wt%) après normalisation à 100 wt% (sans les éléments volatils). Le nombre en gras représente la moyenne des analyses, tandis que les nombres entre parenthèses sont le minimum et le maximum.  $\Sigma$  EPMA est le total analytique original de l'analyse par microsonde électronique. <sup>b</sup> OI-Fo correspond au pourcentage de forstérite de l'olivine, c'est-à-dire au rapport molaire  $100 \times Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$ . <sup>c</sup> Mg# est le rapport molaire  $100 \times Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$  dans le verre de l'inclusion, calculé en utilisant un rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  égal à 0,19 (Gaborieau et al., 2020). <sup>d</sup> X<sub>OI</sub> est le degré de cristallisation post-piégeage. <sup>e</sup> n est le nombre d'inclusions analysées pour chaque édifice.

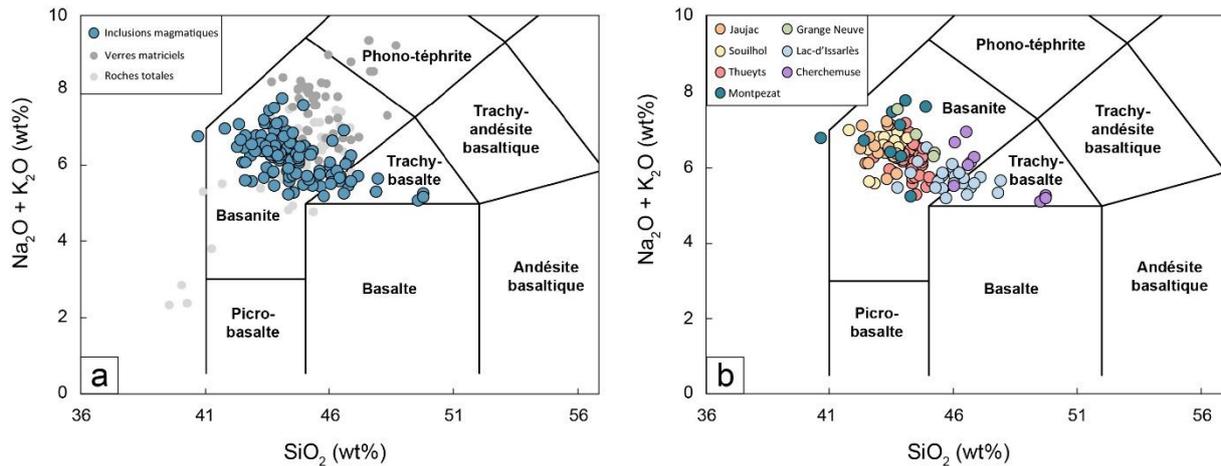


Figure 5.1 : Diagramme  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  en fonction de  $\text{SiO}_2$  (Le Bas et al., 1986) montrant les compositions des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais. a) Inclusions magmatiques comparées aux analyses des verres matriciels (i.e. verres entourant les cristaux d'olivine) et aux analyses en roche totale. b) Compositions des inclusions discriminées par édifice volcanique. Toutes les compositions des inclusions sont corrigées de la PEC et normalisées à 100 % (sans les éléments volatils). Les verres matriciels et les roches hôtes sont aussi normalisés à 100 %. Sources des données sur les roches totales : Berger, 1973, 1981 ; Berger et Prinzhofer, 1977 ; Williamson et al., 1997 ; Boiron, 2011 ; Denis et al., 2015 ; Sasco, 2015 ; cette étude (Tableau 1.1).

### 5.2.1.a Variations des compositions entre les différents édifices

Les compositions moyennes des inclusions magmatiques de chaque édifice sont présentées dans le Tableau 5.1. La Figure 5.2 montre les teneurs en oxydes des inclusions en fonction de la teneur en  $\text{SiO}_2$ . Les inclusions magmatiques provenant de la Coupe de Jaujac et du volcan du Souilhol présentent les compositions les moins riches en silice (en moyenne 43,1 et 43,3 wt%  $\text{SiO}_2$ , respectivement), tandis que celles issues du maar de Lac-d'Issarlès et du Suc de Cherchemuse sont les plus riches en silice (en moyenne 46,2 et 47,6 wt%  $\text{SiO}_2$ , respectivement ; Figure 5.2). Ces deux derniers édifices se distinguent aussi par des teneurs en forstérite dans l'olivine légèrement plus faibles : 85 en moyenne contre 86 en moyenne pour les autres édifices (Tableau 5.1 ; Figure 5.2j). Les teneurs en silice de la Gravenne de Montpezat, la Gravenne de Thueyts et le cône de Grange Neuve sont à peine plus élevées que celles de la Coupe de Jaujac et du volcan du Souilhol : en moyenne 43,4 wt%, 44,3 wt% et 44,7 wt%, respectivement.

Au sein d'un édifice donné, les concentrations des différents oxydes montrent des gammes de variation assez restreintes, avec quelques exceptions telles que le CaO et  $\text{Na}_2\text{O}$  à Montpezat ou le  $\text{P}_2\text{O}_5$  à Thueyts (Tableau 5.1, Figure 5.2). Pour la

plupart des éléments, on retrouve, comme pour le  $\text{SiO}_2$ , la distinction entre les édifices de Cherchemuse et de Lac-d'Issarlès, d'une part, et l'ensemble des autres édifices, d'autre part. Ainsi, par rapport aux autres édifices, les inclusions de Cherchemuse et Lac-d'Issarlès montrent des teneurs plus faibles en  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ , et plus élevées en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et donc des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  nettement plus bas (Figure 5.2). Dans une moindre mesure, les teneurs en  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{TiO}_2$  sont aussi plus faibles. Le fait que les compositions les plus riches en  $\text{SiO}_2$  soient aussi les plus pauvres en certains éléments incompatibles comme les alcalins ou le  $\text{P}_2\text{O}_5$  permet d'anticiper que nous ne sommes pas en présence d'une simple série de différenciation par cristallisation fractionnée à partir d'un magma parent basanitique. Il est intéressant de noter qu'il y a une certaine logique géographique associée à cette logique compositionnelle : le Suc de Cherchemuse et le maar de Lac-d'Issarlès sont deux édifices contigus qui sont situés à une vingtaine de kilomètres au nord-ouest du groupe formé par les édifices de la Coupe de Jaujac, le volcan du Souilhoh, la Gravenne de Thueyts et la Gravenne de Montpezat (Figure 3.1). Dans la suite de cette étude, on appellera groupe 1 l'ensemble Jaujac/Souilhoh/Thueyts/Montpezat (auquel on rattache aussi le cône de Grange Neuve) et groupe 2 le binôme Lac-d'Issarlès/Cherchemuse.

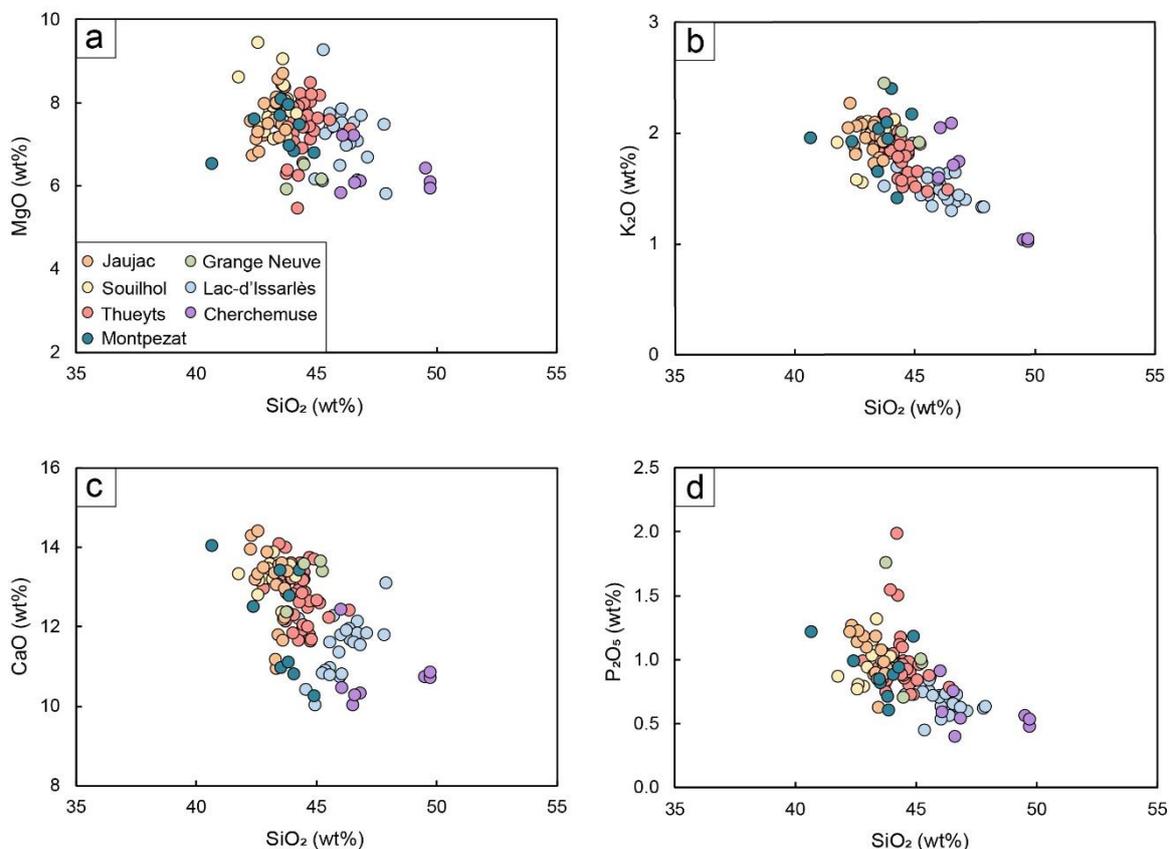
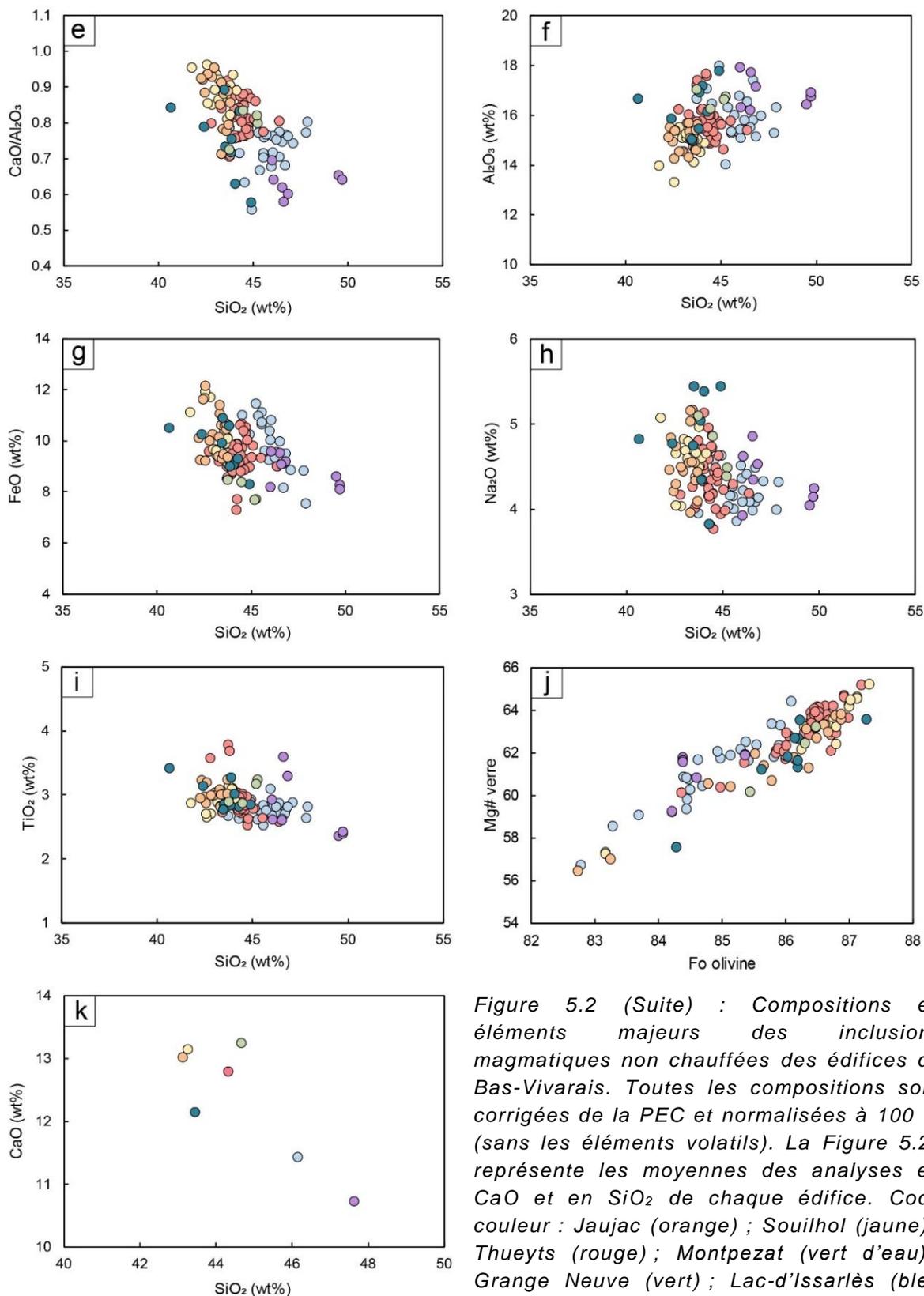


Figure 5.2.



*5.2.1.b Comparaison avec les roches totales et les verres matriciels*

Les inclusions magmatiques sont comparées à leurs roches hôtes (tephras ou laves) et aux verres matriciels dans la Figure 5.1a et la Figure 5.3. Les roches totales montrent des teneurs en  $\text{SiO}_2$  qui couvrent un champ un peu plus large que celui des inclusions magmatiques (de 39,7 à 51,5 wt%). En ce qui concerne les autres oxydes, leurs champs recouvrent au moins partiellement ceux des inclusions magmatiques, mais avec des extensions vers des teneurs plus fortes, plus faibles, ou les deux. Ces différences semblent être liées principalement à l'effet de la contamination mantellique et crustale. L'impact de la contamination mantellique est bien montré par la dominance des compositions enrichies en MgO dans la base de données des roches totales ou par la fréquence des compositions appauvries en CaO ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Par exemple, la teneur moyenne en MgO des roches totales est de 9,4 wt%, contre 7,4 wt% pour les inclusions magmatiques (Figure 5.3). Les effets de contamination crustale sont plus difficiles à discuter à cause de la diversité lithologique et chimique de la croûte encaissante (granites, paragneiss, amphibolites, etc.). Par exemple, les compositions légèrement enrichies en  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  entre 45 et 50 wt%  $\text{SiO}_2$  ou le groupe de compositions enrichies en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour 40 wt%  $\text{SiO}_2$  sont des témoins potentiels de la contamination crustale. Enfin, les roches totales possèdent des teneurs en  $\text{FeO}_T$  plus importantes que les inclusions (11,2 contre 9,6 wt% en moyenne). En plus de l'effet de la contamination crustale et mantellique, cela pourrait traduire un processus de perte en fer intervenant au sein des inclusions magmatiques après leur piégeage par échange fer-magnésium entre liquide piégé et olivine.

Les verres matriciels entourant les cristaux d'olivine se distinguent des inclusions magmatiques par des teneurs en MgO plus faibles (4,7 wt% en moyenne), des teneurs en  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  plus élevées ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 7,7$  wt% contre 6,2 wt% en moyenne dans les inclusions), des teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  légèrement plus élevées et des teneurs en CaO plus faibles en moyenne (Figure 5.3). Ces tendances sont liées principalement à la cristallisation d'olivine et de clinopyroxène dans le magma hôte après le piégeage des inclusions. Comme dans le cas des inclusions magmatiques, on note que les verres matriciels du maar de Lac-d'Issarlès et du Suc de Cherchemuse sont plus riches en  $\text{SiO}_2$  que ceux des autres édifices (47,6 wt% contre 45,4 wt% en moyenne). Ils sont également plus riches en alcalins (8,4 wt% pour le Suc de Cherchemuse contre 7,7 wt% en moyenne).

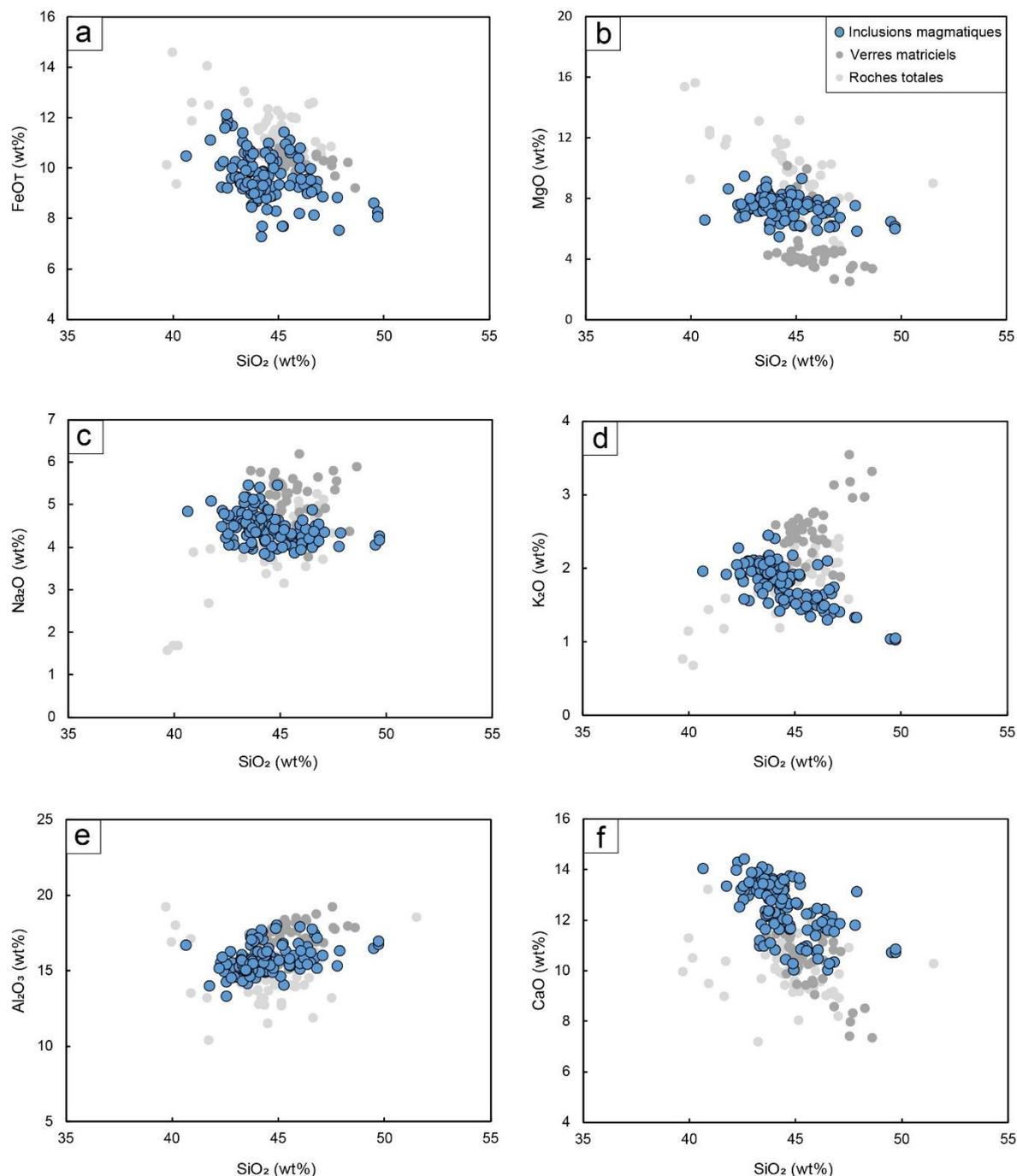


Figure 5.3 : Compositions en éléments majeurs des inclusions magmatiques non chauffées (cercles bleus), des verres matriciels (cercles gris sombres) et des roches hôtes (cercles gris clairs). Toutes les compositions des inclusions sont corrigées de la PEC et normalisées à 100 % (sans les éléments volatils). Les verres matriciels et les roches totales sont aussi normalisés à 100 %. Sources des données sur les roches totales : Berger, 1973, 1981 ; Berger et Prinzhofer, 1977 ; Williamson et al., 1997 ; Boiron, 2011 ; Denis et al., 2015 ; Sasco, 2015 ; cette étude (Tableau 1.1).

## 5.2.2 Les compositions des inclusions magmatiques homogénéisées

Les compositions en éléments majeurs de 31 inclusions magmatiques homogénéisées en piston-cylindre (corrigées de la PEC/PED et normalisées à 100 % anhydre) sont reportées dans le Tableau S4 (voir le Tableau S5 pour les données brutes sans correction). Ces inclusions proviennent de quatre édifices : la Coupe de Jaujac, le volcan du Souilhol, la Gravenne de Thueyts, et le maar de Lac-d'Issarlès. Une partie des données sur les inclusions de Thueyts est présentée dans l'article de Buso et al. (2022). Toutes les données présentées ici correspondent à des inclusions homogénéisées dans nos conditions standards : c'est-à-dire, 2,5 GPa et 1300 °C (Voir Tableau S1 pour le détail des paramètres expérimentaux).

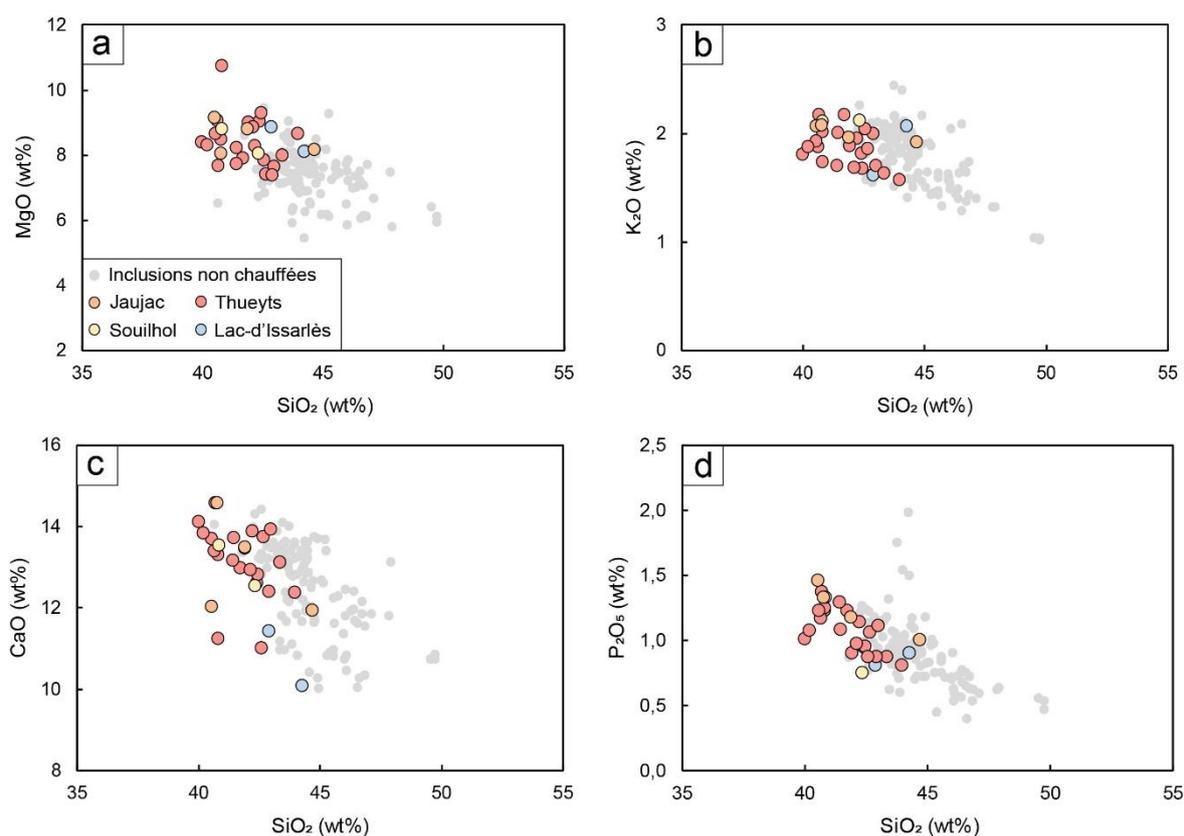


Figure 5.4.

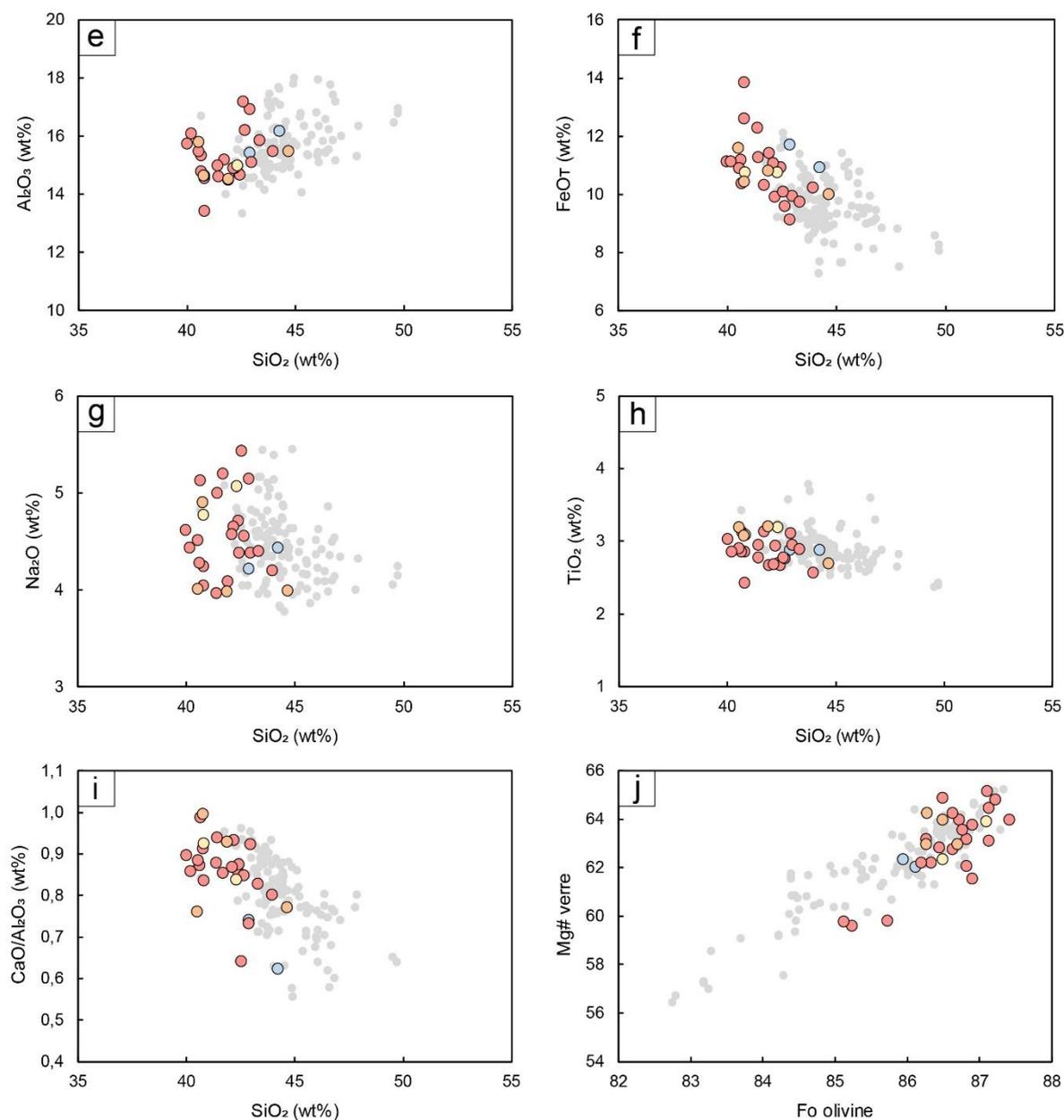


Figure 5.4 (Suite) : Compositions en éléments majeurs des inclusions magmatiques après homogénéisation en piston-cylindre. Les édifices représentés sont la Coupe de Jaujac (orange), le volcan du Souilhol (jaune), la Gravenne de Thueyts (rouge) et le maar de Lac-d'Issarlès (bleu clair). Les inclusions non chauffées sont montrées pour comparaison (gris clair). Toutes les compositions sont corrigées de la PEC/PED et normalisées à 100 % (sans les éléments volatils).

Les compositions en éléments majeurs des expériences réalisées à plus basse température (cristallisation partielle de l'inclusion), à plus basse pression (homogénéisation incomplète de la bulle de CO<sub>2</sub>, etc.) et avec un ajout d'eau (enrichissement en MgO, pas de perte en SiO<sub>2</sub>, etc.) sont discutés dans l'article de Buso et al. (2022) et présentés dans les Tableaux S3 et S4. Les expériences réalisées

dans nos conditions standards (2,5 GPa – 1300 °C) ont mené à une homogénéisation complète des inclusions et à une disparition totale de la bulle. Cela suggère que l'ensemble du CO<sub>2</sub> contenu dans la bulle a été dissous dans le liquide silicaté de l'inclusion.

Les inclusions magmatiques homogénéisées sont caractérisées par des totaux analytiques faibles (de 91,2 à 98,8 wt% et 95.0 wt% en moyenne) qui témoignent de concentrations élevées en volatils dissous. Tout comme les inclusions non chauffées, les inclusions chauffées possèdent majoritairement une composition basanitique. Les inclusions homogénéisées présentent des compositions en CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> et MnO similaires à celles des inclusions non chauffées (Figure 5.4). En revanche, elles sont légèrement enrichies en MgO (7,4 à 10,7 wt%), en FeO<sub>T</sub> (9,1 à 13,9 wt%) et en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,8 à 1,5 wt%), et appauvries en SiO<sub>2</sub> (40,0 à 44,7 wt%) par rapport aux inclusions non chauffées. L'enrichissement en MgO et en FeO<sub>T</sub> peut être lié aux échanges fer-magnésium intervenant au sein de l'inclusion lors du chauffage (Rasmussen et al., 2020). L'appauvrissement en SiO<sub>2</sub> des inclusions homogénéisées (en moyenne 41,9 wt% contre 44,5 wt% pour les inclusions non chauffées) est probablement en partie un artefact expérimental couplé à la perte en eau de l'inclusion au cours du chauffage (Portnyagin et al., 2019 ; Buso et al., 2022).

Pour la plupart des oxydes, les inclusions magmatiques homogénéisées provenant des édifices de la Coupe de Jaujac, du volcan du Souilhhol et de la Gravenne de Thueyts possèdent des gammes de concentrations qui se recouvrent fortement. Comme dans le cas des inclusions non chauffées, on tend à retrouver un contraste compositionnel entre les inclusions homogénéisées provenant de ces trois édifices et celles provenant du maar de Lac-d'Issarlès, qui montrent des teneurs en CaO, et dans une moindre mesure P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, plus faibles (Figure 5.4). Bien que ces différences soient notables, il faut cependant noter que le jeu de données d'inclusions magmatiques homogénéisées est beaucoup plus petit que celui des inclusions non chauffées : seulement deux pour le maar de Lac-d'Issarlès et le volcan du Souilhhol, et aucune pour le Suc de Cherchemuse et les autres édifices.

### 5.3 Les compositions en éléments traces

Les teneurs en éléments traces de 26 inclusions magmatiques et de 13 verres matriciels sont présentées dans le Tableau S8. Parmi les inclusions, huit viennent de Thueyts (quatre inclusions non chauffées et quatre homogénéisées), cinq de Jaujac, trois du Souilhol, une de Montpezat, quatre de Lac-d'Issarlès et trois de Cherchemuse. Les verres matriciels analysés sont issus des mêmes édifices. Les teneurs moyennes en éléments traces des différents édifices sont présentés dans le Tableau 5.2. Les compositions en éléments traces des inclusions magmatiques sont similaires avant et après homogénéisation (Figure 5.5), elles seront donc traitées simultanément dans la suite de ce chapitre.

#### 5.3.1 Diagrammes multi-élémentaires

Les concentrations en éléments traces des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais sont reportées dans la Figure 5.5 selon l'ordre d'incompatibilité des OIB défini par Sun et McDonough (1989) et ont été normalisées au manteau primitif (McDonough et Sun, 1995). Nous verrons dans le chapitre suivant (section 6.4.1), que cet ordre d'incompatibilité n'est pas nécessairement le plus adapté dans le cas des inclusions du Bas-Vivarais.

Les inclusions magmatiques du Bas-Vivarais présentent des compositions en éléments incompatibles caractéristiques des basaltes d'îles océaniques (Figure 5.5a). Elles sont enrichies en éléments fortement incompatibles, comme Rb et Ba (LILE, i.e. *Large Ion Lithophile Elements*), Nb et Ta (HFSE, i.e. *High Field Strength Elements*), Th et U, et LREE (i.e. Terres Rares légères), et appauvries en HREE (i.e. Terres Rares lourdes) et Y. En outre, les diagrammes multi-élémentaires affichent quasi-systématiquement des anomalies négatives prononcées en Pb et K, et dans une moindre mesure en Zr et Hf (Figure 5.5a). Le P et le Ti montrent de légères anomalies positives ou négatives selon l'inclusion.

## Chapitre 5. Compositions des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais

*Tableau 5.2 : Moyennes des teneurs en éléments traces (en ppm) des inclusions magmatiques pour chaque édifice.*

Edifice	Jaujac	Souilhol	Thueyts	Montpezat	Lac-d'Issarlès	Cherchemuse
P	4383	4219	3983	3325	3044	2649
K	16522	15624	15229	18707	13157	13838
Ca	76902	96246	78974	85764	79868	76235
Sc	23,5	27,6	24,3	25,1	21,7	23,0
Ti	18111	17888	17237	18233	17592	16967
V	230,9	283,8	236,0	260,8	245,6	239,2
Cr	76,9	118,8	320,7	78,6	399,6	120,2
Co	25,7	30,2	50,9	28,8	31,5	25,1
Cu	63,9	60,5	60,4	142,5	67,0	94,1
Zn	97,0	95,7	135,8	107,1	107,7	117,8
Rb	41,1	45,2	39,2	51,1	32,6	33,0
Sr	788,6	897,4	809,9	949,1	710,4	667,2
Y	23,2	27,8	24,2	28,3	22,2	22,1
Zr	195,0	238,5	200,1	266,7	192,1	183,2
Nb	75,3	83,6	74,9	88,4	61,1	50,4
Ba	583,7	653,7	601,7	705,3	472,6	454,6
La	48,8	56,0	51,3	59,5	39,6	33,2
Ce	93,0	105,1	94,8	109,7	75,8	62,3
Pr	10,3	11,9	10,5	12,0	8,6	7,2
Nd	41,6	47,7	42,1	47,1	35,6	30,4
Sm	8,0	9,5	8,1	9,5	7,4	6,6
Eu	2,5	3,0	2,5	2,9	2,4	2,1
Gd	6,8	8,2	7,0	8,0	6,7	6,0
Dy	5,1	6,0	5,3	6,0	4,9	5,0
Er	2,3	2,6	2,3	2,7	2,1	2,2
Yb	1,8	2,1	1,9	2,3	1,7	1,6
Hf	4,3	5,0	4,4	5,6	4,3	4,2
Ta	4,1	4,2	3,9	4,5	3,1	2,5
Pb	2,9	3,0	2,8	4,4	2,4	2,5
Th	6,1	7,0	6,6	7,8	4,8	3,9
U	1,7	1,8	1,7	2,2	1,4	1,1
n <sup>a</sup>	5	3	10	1	4	3

<sup>a</sup> n est le nombre d'inclusions analysées pour chaque édifice.

Les spectres des inclusions non homogénéisées et homogénéisées sont quasiment identiques (Figure 5.5b). L'unique différence notable est la présence d'une anomalie en Ti systématiquement négative pour les inclusions homogénéisées. En effet, les inclusions magmatiques non chauffées qui ont été analysées pour leurs éléments traces, présentent des concentrations en Ti variables (2,4 à 3,5 wt% TiO<sub>2</sub>), à la différence des inclusions homogénéisées (2,3 à 2,7 wt% TiO<sub>2</sub>). Pour certaines inclusions, des microcristaux de magnétite riche en Ti ont été observés à l'interface verre-olivine lors des sessions de spectrométrie Raman et de SEM-FIB (voir section 4.5). Ainsi, la variabilité des teneurs en Ti des inclusions magmatiques non chauffées pourrait être liée à la présence de ces titano-magnétites au cours de l'analyse. Lors de l'homogénéisation, les microcristaux de magnétite sont dissous dans le liquide de l'inclusion. L'absence de la titano-magnétite après les expériences permet ainsi de se soustraire de la contamination possible des analyses par la titano-magnétite. En outre, il est tout de même important de noter que les concentrations en éléments traces des inclusions homogénéisées se trouvent dans la gamme haute des inclusions non chauffées. Ainsi, les concentrations obtenues après les expériences pourraient, soit être liées à un léger enrichissement en éléments traces des inclusions lors de l'homogénéisation, soit simplement représenter des compositions initialement plus élevées.

Les inclusions magmatiques possèdent des diagrammes multi-élémentaires similaires à ceux des produits hôtes analysés en roche totale et des verres matriciels (Figure 5.5c-d). Ces derniers sont plus enrichis en éléments incompatibles que les inclusions magmatiques, ce qui est cohérent avec un processus de cristallisation fractionnée, et se distinguent par une anomalie positive marquée en P. Tout comme les inclusions, les diagrammes multi-élémentaires des roches totales montrent des anomalies négatives prononcées en K et Pb, et moins marquées en Zr, Hf et Ti ; ils montrent aussi une anomalie positive marquée en Ta.

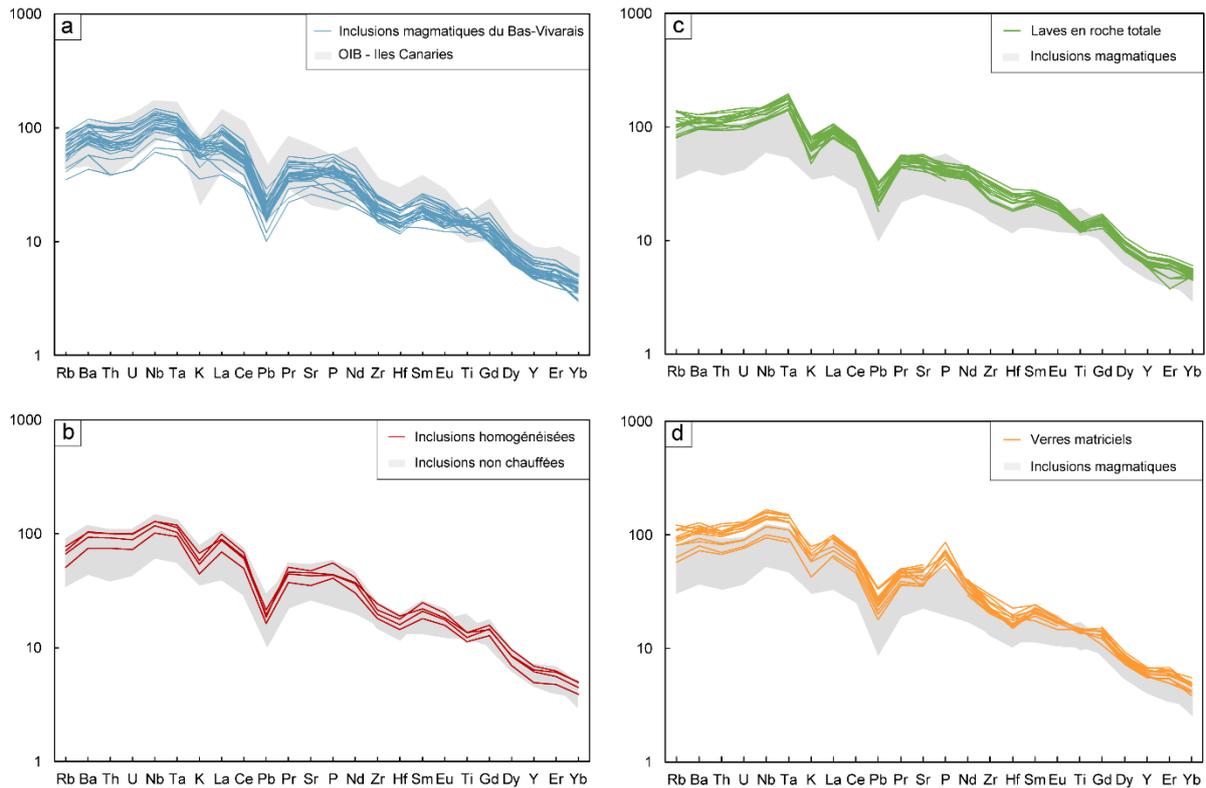


Figure 5.5 : Compositions en éléments traces des inclusions magmatiques, des verres matriciels et des roches totales (laves, tephras) du Bas-Vivarais. (a) Inclusions magmatiques non chauffées comparées à une composition moyenne des inclusions issues des îles Canaries (OIB ; Gómez-Ulla et al., 2018). (b) Inclusions homogénéisées en piston-cylindre, comparées aux inclusions non chauffées. (c) Laves et tephras analysés en roche totale, comparés aux inclusions magmatiques. (d) Verres matriciels comparés aux inclusions magmatiques. Les compositions sont normalisées au manteau primitif (McDonough et Sun, 1995) et reportées selon l'ordre d'incompatibilité des OIB défini par Sun et McDonough (1989). Les données en K, P et Ti proviennent de la microsonde électronique.

Les inclusions magmatiques provenant des divers édifices du Bas-Vivarais possèdent des diagrammes multi-élémentaires comparables (Figure 5.6). Cependant, les inclusions issues du maar de Lac-d'Issarlès et du Suc de Cherchemuse présentent des différences notables. Tout d'abord, deux inclusions de Cherchemuse et une de Lac-d'Issarlès ont des teneurs en éléments incompatibles inférieures à celles des autres inclusions du Bas-Vivarais : en particulier, les éléments fortement incompatibles montrent un plus faible enrichissement. De plus, seules les inclusions provenant du Suc de Cherchemuse ont des concentrations en éléments incompatibles variables à l'échelle de l'édifice. Ces inclusions, tout comme certaines provenant du maar de Lac-d'Issarlès, ont par ailleurs des anomalies moins marquées en K, Zr et Hf que les autres inclusions du Bas-Vivarais (Figure 5.6). Elles ont aussi un rapport Ba/Th plus élevé.

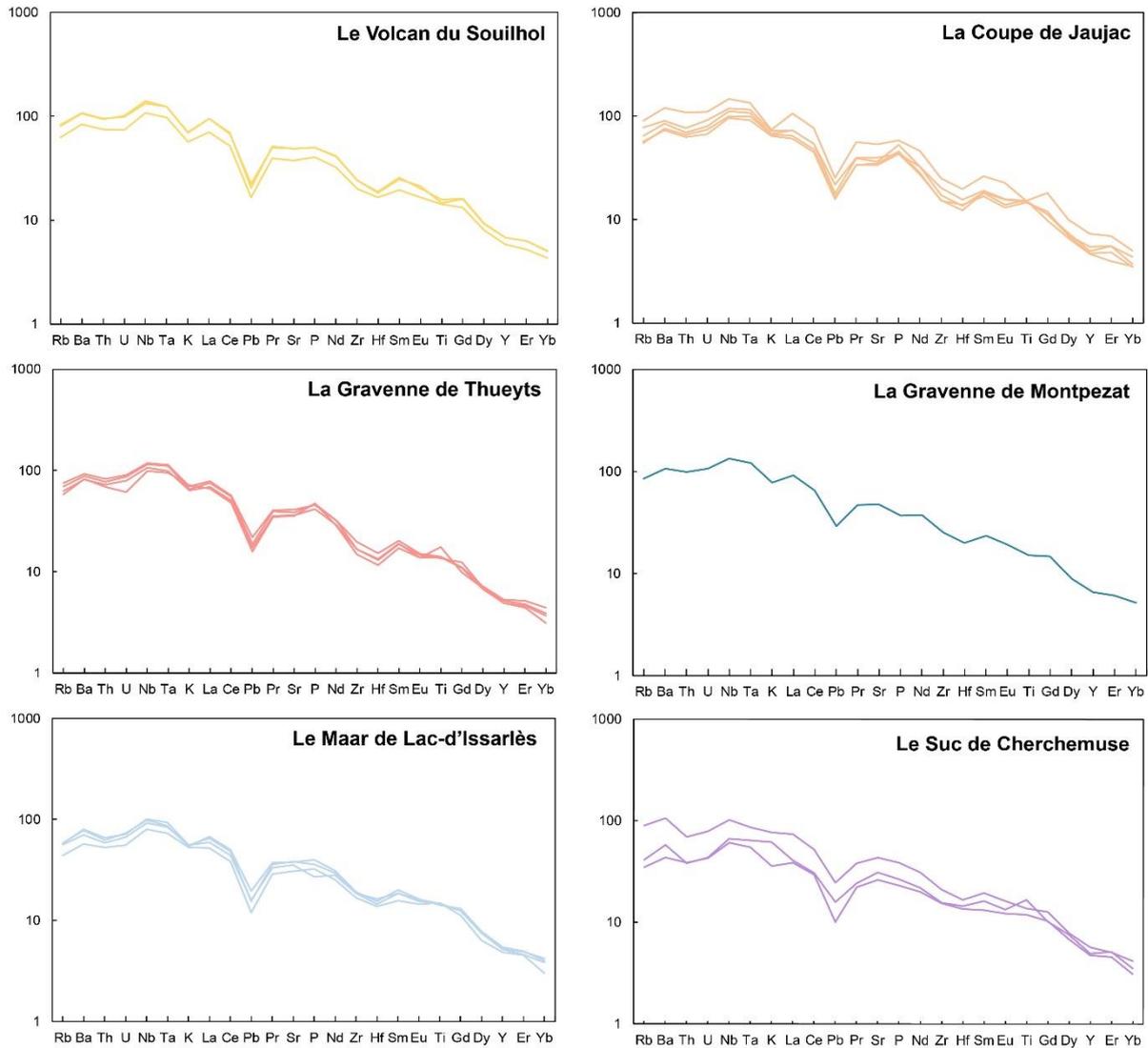


Figure 5.6 : Diagrammes multi-élémentaires des inclusions magmatiques des volcans du Bas-Vivarais : Souilhol (jaune), Jaujac (orange), Thueyts (rouge), Montpezat (vert d'eau), Lac-d'Issarlès (bleu clair) et Cherchemuse (violet). Les concentrations en éléments traces sont normalisées au manteau primitif (McDonough et Sun, 1995) et reportées selon l'ordre d'incompatibilité des OIB défini par Sun et McDonough (1989). Les données en K, P et Ti proviennent de la microsonde électronique.

### 5.3.2 Spectres de terres rares

Les concentrations en terres rares des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais normalisées à la chondrite CI (McDonough et Sun, 1995) sont reportées dans la Figure 5.7. Les compositions en terres rares des inclusions magmatiques sont semblables à celles des produits analysés en roche totale et des verres matriciels (Figure 5.7). De plus, les inclusions homogénéisées présentent des profils de terres rares similaires à ceux des inclusions non chauffées (Figure 5.7).

Les inclusions magmatiques du Bas-Vivarais sont caractérisées par un enrichissement en terres rares légères (LREE) par rapport aux terres rares lourdes (HREE). Cet enrichissement est semblable pour les inclusions de la Gravenne de Thueyts ( $[La/Yb]_N = 16$  à  $21$ ), de la Coupe de Jaujac ( $[La/Yb]_N = 17$  à  $21$ ), du volcan de Souilhol ( $[La/Yb]_N = 16$  à  $19$ ) et de la Gravenne de Montpezat ( $[La/Yb]_N = 18$ ). Au contraire, il est moins marqué pour les inclusions issues du maar de Lac-d'Issarlès ( $[La/Yb]_N = 15$  à  $17$ ) et du Suc de Cherchemuse ( $[La/Yb]_N = 12$  à  $18$ ). Par ailleurs, les concentrations en terres rares légères des inclusions issues de ces deux édifices sont plus faibles que celles des autres édifices.

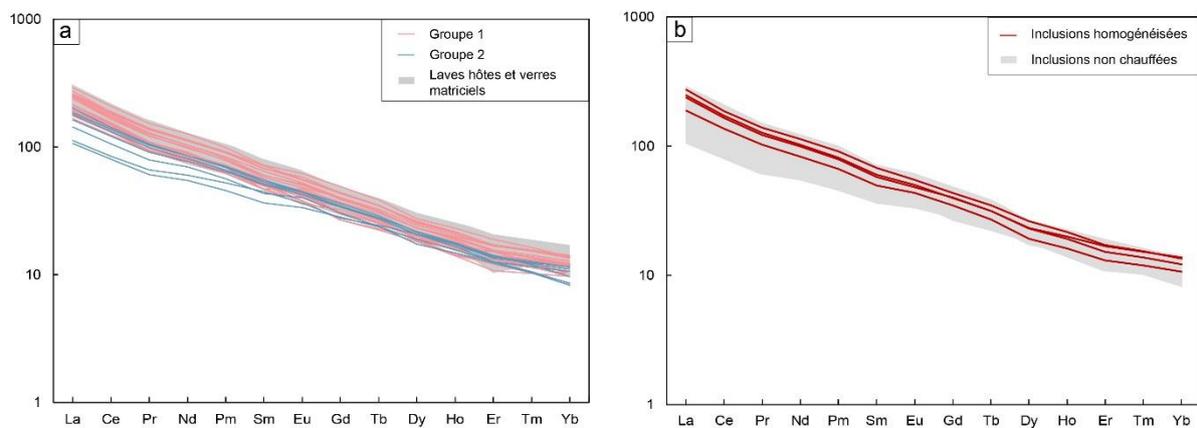


Figure 5.7 : Spectres des terres rares des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais. Les concentrations en terres rares ont été normalisées à celles de la chondrite CI (McDonough et Sun, 1995). (a) Inclusions magmatiques comparées aux analyses en roche totale des laves et tephras du Bas-Vivarais issues de la littérature (Boiron, 2011 ; Sasco, 2015 ; cette étude) et aux verres matriciels. En rouge : inclusions du groupe 1 (Jaujac, Souilhol, Thueyts et Montpezat). En bleu : inclusions du groupe 2 (Lac-d'Issarlès et Cherchemuse). (b) Inclusions homogénéisées au piston-cylindre comparées aux inclusions magmatiques non chauffées.

### 5.3.3 Diagrammes binaires

#### 5.3.3.a Les compositions en éléments en traces des inclusions magmatiques

Les teneurs en éléments traces des inclusions magmatiques sont présentées sous forme de diagrammes binaires opposant les éléments traces avec les teneurs en  $SiO_2$  et en  $K_2O$ . Les inclusions sont séparées en deux groupes sur la base de leurs compositions en éléments majeurs : le groupe 1 comprend les édifices de Jaujac, Souilhol, Thueyts et Montpezat ; le groupe 2 correspond aux édifices de Lac-d'Issarlès

et Cherchemuse. La Figure 5.8 ci-dessous montre que cette répartition basée sur les éléments majeurs est aussi bien marquée par certains éléments traces. En effet, par rapport aux inclusions du groupe 2, celles du groupe 1 sont caractérisées par des teneurs moyennes plus élevées en La et en Nb, et dans une moindre mesure en Rb et Ba, et par une majorité de teneurs plus faibles en Cr. En revanche, les teneurs en Sc, V et Co sont similaires pour les deux groupes. En outre, il est à noter que certains éléments traces (Ni, Cr, Ba, Rb, La, Nb) présentent une forte variation, y compris au sein d'un même édifice (Figure 5.8).

Comme dans le cas des éléments majeurs, le comportement des éléments traces n'est pas en accord avec une évolution par cristallisation fractionnée du groupe 1 au groupe 2. Ce résultat est bien illustré par les éléments incompatibles tels que Rb, Ba ou La, qui doivent s'enrichir dans le liquide au cours de la différenciation. Or, dans le cas des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais, on constate que ces éléments incompatibles ont tendance à diminuer avec l'augmentation de la teneur en SiO<sub>2</sub> et que les inclusions les plus riches en SiO<sub>2</sub> (celles du groupe 2) sont aussi les plus pauvres en Rb, Ba et La (Figure 5.8).

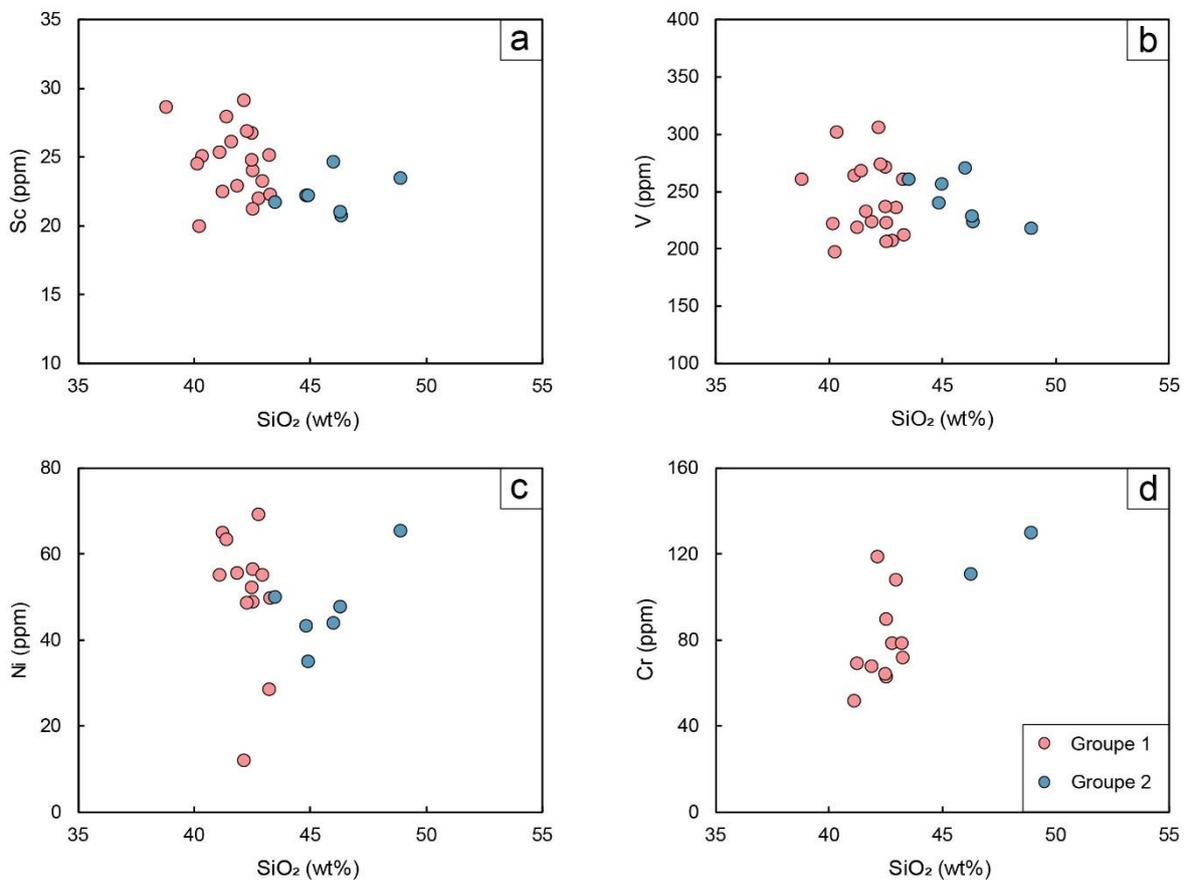


Figure 5.8.

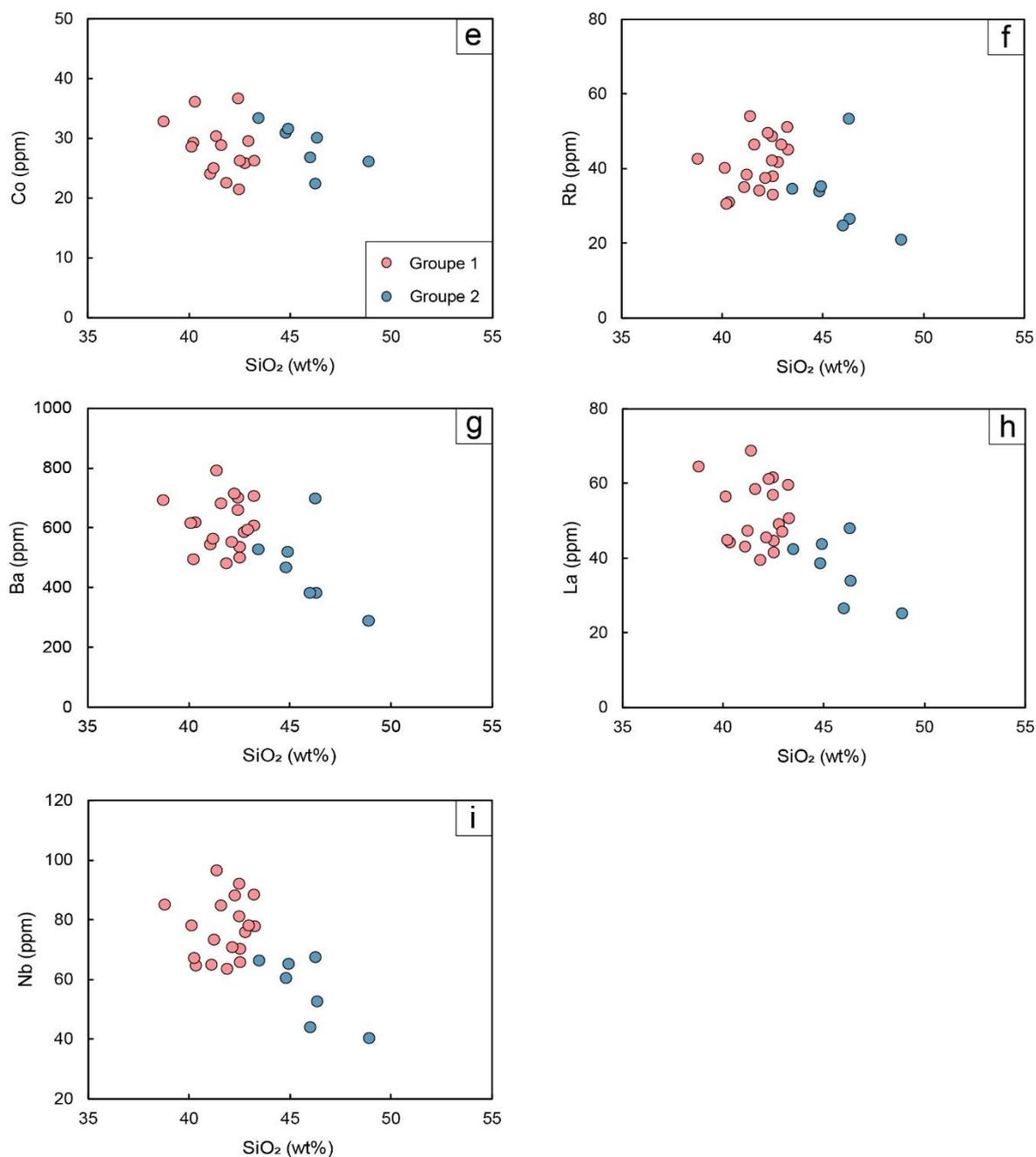


Figure 5.8 (Suite) : Compositions en éléments traces des inclusions magmatiques des volcans du Bas-Vivarais en fonction de la teneur en  $\text{SiO}_2$ . La teneur en  $\text{SiO}_2$  a été corrigée de la PEC/PED. Cercles rouges : inclusions du groupe 1 (Jaujac, Souilhol, Thueyts et Montpezat). Cercles bleus : inclusions du groupe 2 (Lac-d'Issarlès et Cherchemuse).

Dans la Figure 5.9, les éléments traces incompatibles sont reportés en fonction de la teneur en  $K_2O$ . On observe une corrélation positive entre  $K_2O$  et les éléments incompatibles, qui est d'autant plus marquée que le degré d'incompatibilité est élevé. En effet, la corrélation est très forte pour les éléments très incompatibles, comme le Rb ou le Ba, qui augmentent d'un facteur 3 à 4 pour un  $K_2O$  croissant de 1,0 à 2,3 wt%. Au contraire, la gamme de variation est beaucoup plus restreinte pour les éléments traces moyennement incompatibles (e.g. Zr, Hf, La) ou plus compatibles (e.g. Yb).

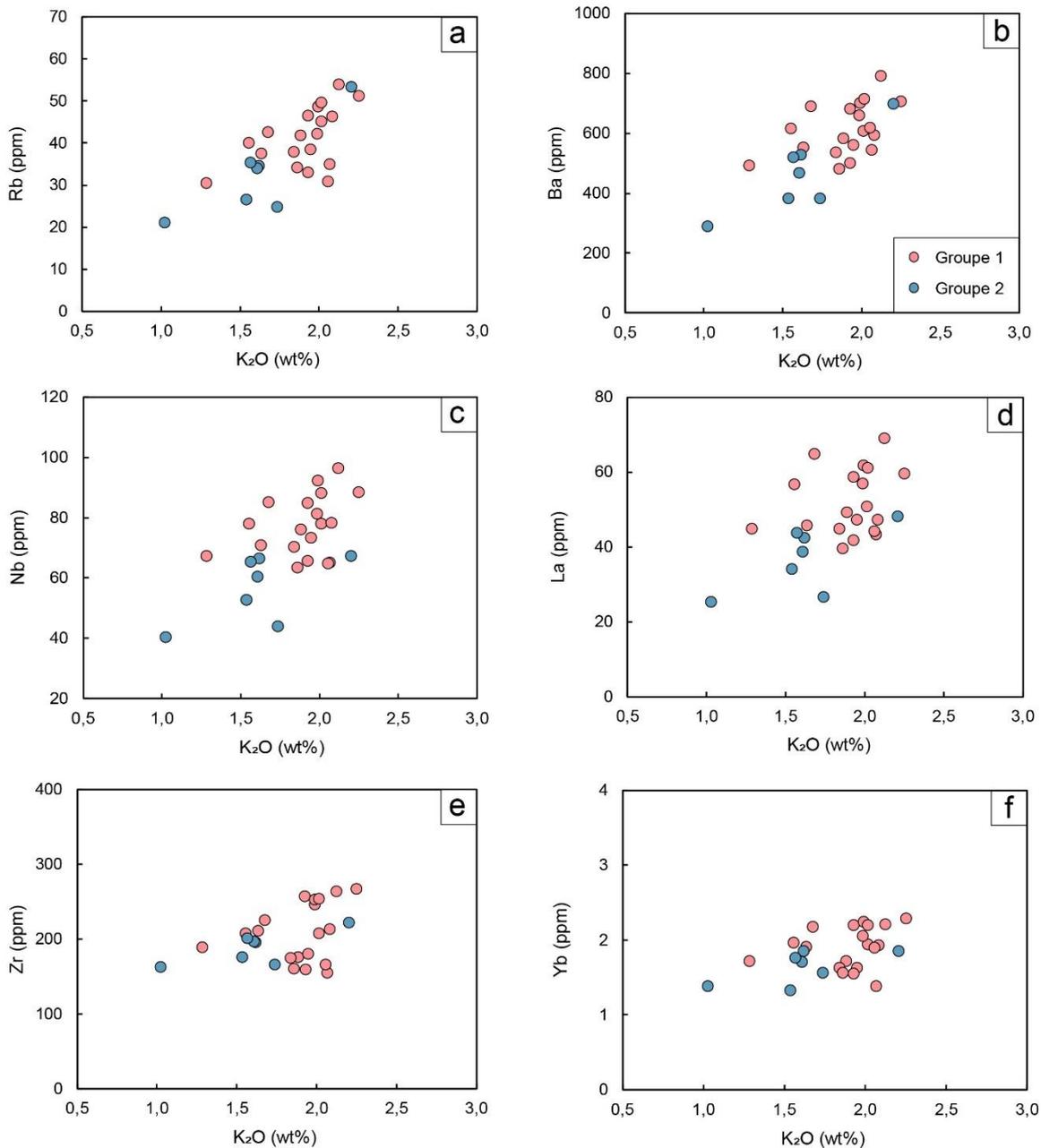


Figure 5.9 : Compositions en éléments traces des inclusions magmatiques des volcans du Bas-Vivarais en fonction de la teneur en  $K_2O$ . La teneur en  $K_2O$  a été corrigée de la PEC/PED Cercles rouges : inclusions du groupe 1 (Jaujac, Souilhol, Thueyts et Montpezat). Cercles bleus : inclusions du groupe 2 (Lac-d'Issarlès et Cherchemuse).

*5.3.3.b Comparaison avec les roches hôtes et les verres matriciels*

Les teneurs en éléments traces des inclusions magmatiques, des verres matriciels et des produits hôtes analysés en roche totale sont projetées en fonction de la teneur en SiO<sub>2</sub> dans la Figure 5.10. Les teneurs en éléments compatibles (e.g. Sc et Ni) des verres matriciels sont majoritairement inférieures à celles des inclusions magmatiques. Ces plus faibles teneurs en Sc et Ni dans les verres matriciels sont dues à l'effet de la cristallisation fractionnée de clinopyroxène et d'olivine. En ce qui concerne les analyses en roche totale, leurs teneurs en Sc sont similaires à celles des inclusions. Cependant, les teneurs en Cr et Ni des roches totales sont beaucoup plus élevées que celles des inclusions magmatiques (Figure 5.10). Cet enrichissement en Cr et Ni est causé par la contamination des laves et des tephres en matériel mantellique, principalement des xénocristaux de spinelle et d'olivine.

Pour la plupart des éléments incompatibles (e.g. Ba, La ou Nb), les teneurs mesurées dans les verres matriciels et les roches totales sont dans les mêmes gammes que celles des inclusions magmatiques (Figure 5.10). Néanmoins, les teneurs en Rb des produits hôtes sont plus élevées que celles des inclusions magmatiques (Figure 5.10b). Cette richesse en Rb des produits hôtes pourrait être liée à un processus de cristallisation fractionnée. Cependant, les produits hôtes ne présentent pas des teneurs plus élevées pour les autres éléments incompatibles. Ces teneurs élevées en Rb semblent donc plutôt traduire une contamination des laves par du matériel crustal (dans ce cas principalement par du feldspath potassique).

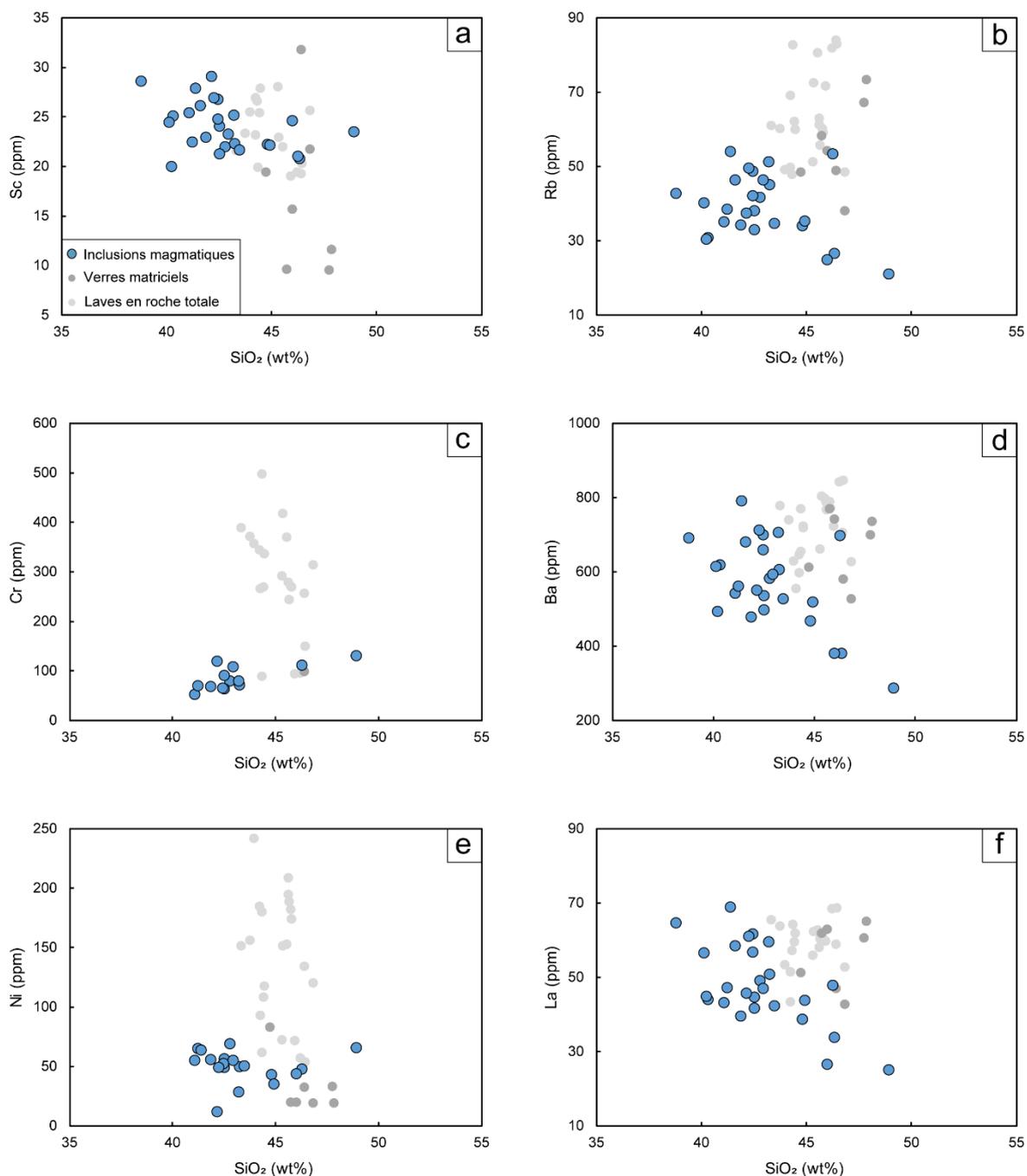


Figure 5.10 : Compositions en éléments traces des inclusions magmatiques, des verres matriciels et des roches hôtes reportées en fonction de la teneur en silice. Les symboles sont les suivants : cercles bleus, inclusions magmatiques ; cercles gris sombres, verres matriciels ; cercles gris clairs, laves et tephras analysés en roche totale. Source des données sur les roches totales : Boiron, 2011 ; Sasco, 2015 ; cette étude.

## 5.4 Les compositions en éléments volatils : H<sub>2</sub>O, S, Cl, F

Les teneurs en Cl, F et S des verres de 158 inclusions (36 chauffées et 122 non chauffées) et les teneurs en H<sub>2</sub>O des verres de 222 inclusions (61 chauffées et 161 non chauffées) ont été obtenues au cours de cette thèse et sont reportées dans les Tableaux S1 et S3 (teneurs corrigées de la PEC/PED). Les teneurs en CO<sub>2</sub> seront discutées dans la section suivante. Afin d'estimer les teneurs en éléments volatils des liquides parents du volcanisme du Bas-Vivarais, nous allons utiliser la totalité des mesures sur les inclusions non chauffées, mais uniquement les mesures en Cl et F sur les inclusions homogénéisées sous pression. En effet, les teneurs en H<sub>2</sub>O et S mesurées dans les inclusions homogénéisées sont affectées par des artefacts expérimentaux au cours du chauffage. En effet, une perte importante en eau, accompagnée de la formation de globules de sulfure, se produit lors des expériences d'homogénéisation sous pression des inclusions magmatiques (Buso et al., 2022). Ces deux processus entraînent une chute des teneurs en H<sub>2</sub>O et en S des verres après l'homogénéisation.

Les teneurs moyennes, minimales et maximales en éléments volatils des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais sont reportées dans le Tableau 5.3. Dans la discussion ci-dessous, les teneurs en éléments volatils des inclusions magmatiques sont présentées selon les deux groupes définis plus haut (voir la section 5.2.1.a sur les compositions en éléments majeurs) : le groupe 1 qui réunit les inclusions magmatiques provenant des volcans de Jaujac, Souilhol, Thueyts, Montpezat et Grange Neuve ; le groupe 2 qui correspond aux inclusions provenant du maar du Lac-d'Issarlès et du Suc de Cherchemuse. Les concentrations en fluor et chlore des inclusions homogénéisées sous pression sont majoritairement comprises dans la gamme des inclusions non chauffées (Figure 5.12). Par conséquent, les deux types de mesures ne sont pas distinguées dans les figures suivantes et dans le calcul des moyennes du Tableau 5.3.

Tableau 5.3 : Teneurs en éléments volatils des inclusions magmatiques (teneurs en H<sub>2</sub>O en wt% ; S, Cl et F en ppm). Pour H<sub>2</sub>O et S, seules les mesures sur les inclusions non chauffées sont prises en compte ; pour Cl et F, toutes les mesures sont prises en compte (inclusions non chauffées et inclusions chauffées). Les compositions sont corrigées de la cristallisation post-piégeage avec le logiciel MIMiC (Rasmussen et al., 2020) en utilisant un rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0,19$  (Gaborieau et al., 2020).

Edifice	Jaujac	Souilhoh	Thueyts	Montpezat	Grange Neuve	Lac d'Issarlès	Cherchemuse
S	<b>1821</b> (1089-2186)	<b>1878</b> (1632-2049)	<b>1873</b> (1178-2671)	<b>1875</b> (1273-2423)	<b>2251</b> (2026-2859)	<b>1749</b> (1128-2159)	<b>1296</b> (1193-1741)
Cl	<b>1883</b> (1625-2310)	<b>1893</b> (1472-2127)	<b>1888</b> (1246-2312)	<b>1807</b> (1545-2302)	<b>2008</b> (1775-2661)	<b>1299</b> (796-1837)	<b>1199</b> (904-1745)
F <sup>a</sup>	<b>1199</b> (955-1615)	<b>1098</b> (840-1458)	<b>1158</b> (769-1712)	<b>1188</b> (823-1346)	<b>1032</b> (940-1212)	<b>837</b> (335-1085)	<b>798</b> (367-1067)
n <sup>b</sup>	<b>18/4</b>	<b>16/2</b>	<b>42/27</b>	<b>9/0</b>	<b>4/0</b>	<b>25/1</b>	<b>8/0</b>
H <sub>2</sub> O	<b>1,33</b> (0,74-1,80)	<b>1,45</b> (0,79-2,16)	<b>1,60</b> (1,00-2,47)	<b>1,18</b> (0,59-1,69)	<b>1,31</b> (0,96-1,46)	<b>1,32</b> (0,46-2,28)	<b>1,41</b> (1,00-1,93)
n <sup>c</sup>	<b>31/8</b>	<b>25/6</b>	<b>42/41</b>	<b>11/0</b>	<b>4/0</b>	<b>35/6</b>	<b>13/0</b>

<sup>a</sup> Le logiciel MIMiC ne corrige pas le fluor, cet élément a donc été corrigé de façon à ce que le rapport F/éléments incompatibles après correction soit égal au rapport F/éléments incompatibles obtenu à la microsonde électronique. Le nombre en gras représente la moyenne des analyses, tandis que les nombres entre parenthèses sont le minimum et le maximum. <sup>b</sup> Nombres d'inclusions analysées pour S, Cl et F pour chaque édifice : le 1<sup>er</sup> nombre correspond aux inclusions non chauffées ; le second nombre aux inclusions chauffées (piston-cylindre et platine d'homogénéisation). <sup>c</sup> Nombres d'inclusions analysées pour l'eau pour chaque édifice : le 1<sup>er</sup> nombre correspond aux inclusions non chauffées ; le second nombre aux inclusions chauffées (piston-cylindre et platine d'homogénéisation).

#### 5.4.1 Les teneurs en eau

Les inclusions magmatiques provenant du Bas-Vivarais présentent des teneurs en eau similaires d'un édifice à l'autre (Tableau 5.3 ; Figure 5.11), avec des mesures individuelles comprises entre 0,46 et 2,47 wt% et des moyennes par édifice entre 1,18 et 1,60 wt%. Les teneurs en eau moyennes du Bas-Vivarais sont : 1,33 % wt% (Coupe de Jaujac) ; 1,45 wt% (Volcan du Souilhoh) ; 1,60 wt% (Gravenne de Thueyts) ; 1,18 wt% (Gravenne de Montpezat) ; 1,31 wt% (Cône de Grange Neuve) ; 1,32 wt% (Maar du Lac-d'Issarlès) ; 1,41 wt% (Suc de Cherchemuse). Ainsi, les concentrations en eau des édifices du groupe 1 sont semblables à celle du groupe 2 ; seules les inclusions issues de la Gravenne de Montpezat présentent des teneurs légèrement plus faibles.

Par ailleurs, les teneurs en eau n'affichent aucune corrélation avec la teneur en forstérite de l'olivine hôte, ou avec la teneur en SiO<sub>2</sub> ou en K<sub>2</sub>O de l'inclusion magmatique. Il est à noter que les concentrations en eau mesurées dans les inclusions

du Bas-Vivarais sont plus élevées que dans la plupart des inclusions magmatiques issues de volcanisme intraplaque océanique (souvent  $\leq 1$  wt% ; e.g. Bureau et al., 1998 ; Oppenheimer et al., 2011 ; Schipper et al., 2010 ; Stefano et al., 2011). Néanmoins, ces teneurs sont dans la gamme de ce qui est retrouvé en contexte de volcanisme intraplaque continental et au sein d'autres provinces du Massif Central (Jannot, 2005).

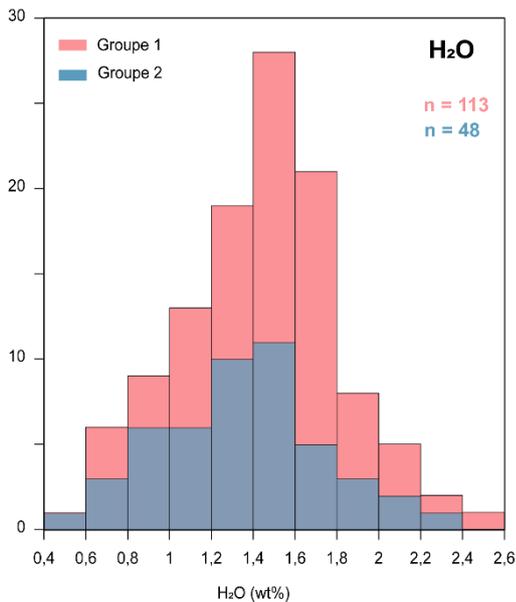


Figure 5.11 : Histogramme des teneurs en eau (wt%) des inclusions magmatiques non chauffées du Bas-Vivarais. Les inclusions magmatiques du groupe 1 (Jaujac, Souilhol, Thueyts, Montpezat, Grange Neuve) sont en rouge ; celles du groupe 2 (Lac-d'Issarlès, Cherchemuse), sont en bleu. Les effectifs de chaque groupe (n) sont reportés.

La plupart des inclusions magmatiques homogénéisées dans des conditions standards (voir Tableau S1) ont subi une perte significative de leur l'eau au cours de l'expérience (Figure 5.12). En effet, les teneurs en eau des inclusions mesurées à la fin de ces expériences sont comprises entre  $< 0,10$  wt% et  $1,38$  wt% (pour une moyenne de  $0,43$  wt%), contre des teneurs en eau entre  $0,46$  et  $2,47$  wt% (pour une moyenne de  $1,40$  wt%) pour les inclusions non chauffées. La perte en eau des inclusions est un processus bien connu dans les expériences d'homogénéisation et est liée à la diffusion rapide des ions  $H^+$  au travers de l'olivine hôte à haute température (voir section 2.3.4 ; Portnyagin et al., 2008 ; Chen et al., 2011 ; Gaetani et al., 2012). Seules les deux inclusions issues de l'expérience HOP#4 n'ont pas perdu leur eau et semblent même en avoir gagné. Il s'agit de l'expérience dans laquelle un peu d'eau ( $2$  wt%) avait été ajoutée au milieu extérieur autour des phénocristaux d'olivine. Les inclusions issues de HOP#4 ont des teneurs en eau plus élevées que les inclusions chauffées ou que les autres inclusions homogénéisées à haute pression ( $2,46$  wt% en moyenne ; Figure 5.12). Aucune eau n'ayant été détectée dans les bulles des

inclusions (voir section 4.4), ces teneurs sont attribuées à un processus de gain d'eau au cours de l'expérience (pour plus de détails, voir Buso et al. 2022).

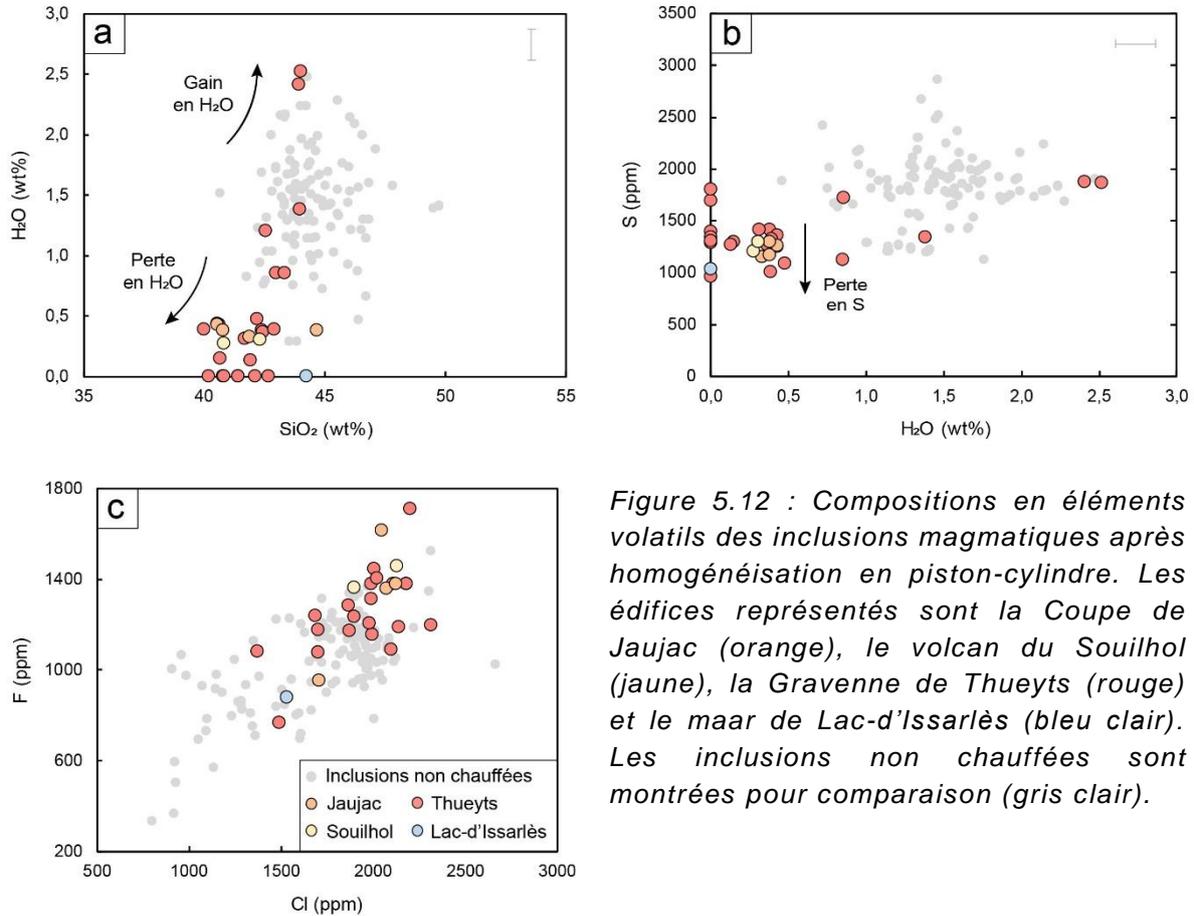


Figure 5.12 : Compositions en éléments volatils des inclusions magmatiques après homogénéisation en piston-cylindre. Les édifices représentés sont la Coupe de Jaujac (orange), le volcan du Souilhol (jaune), la Gravenne de Thueyts (rouge) et le maar de Lac-d'Issarlès (bleu clair). Les inclusions non chauffées sont montrées pour comparaison (gris clair).

### 5.4.2 Les teneurs en S, Cl et F

Les teneurs en S, Cl et F des inclusions de chaque édifice sont présentées dans le Tableau 5.3. Pour ces trois éléments volatils, on note que les inclusions magmatiques issues des édifices des groupes 1 et 2 diffèrent significativement. En effet, les inclusions du groupe 1 sont plus riches en S, Cl et F que les inclusions du groupe 2 (Figure 5.13). Les teneurs moyennes des inclusions du groupe 1 sont : 1880 ppm pour le S, 1886 ppm pour le Cl et 1156 ppm pour le F. Les teneurs moyennes des inclusions du groupe 2 sont : 1637 ppm pour le S, 1277 ppm pour le Cl et 820 ppm pour le F. Les teneurs les plus élevées en S et Cl sont attribuées au cône de Grange Neuve (2251 et 2008 ppm, respectivement) tandis que les plus faibles sont attribuées au Suc de Cherchemuse (1296 et 1199 ppm, respectivement).

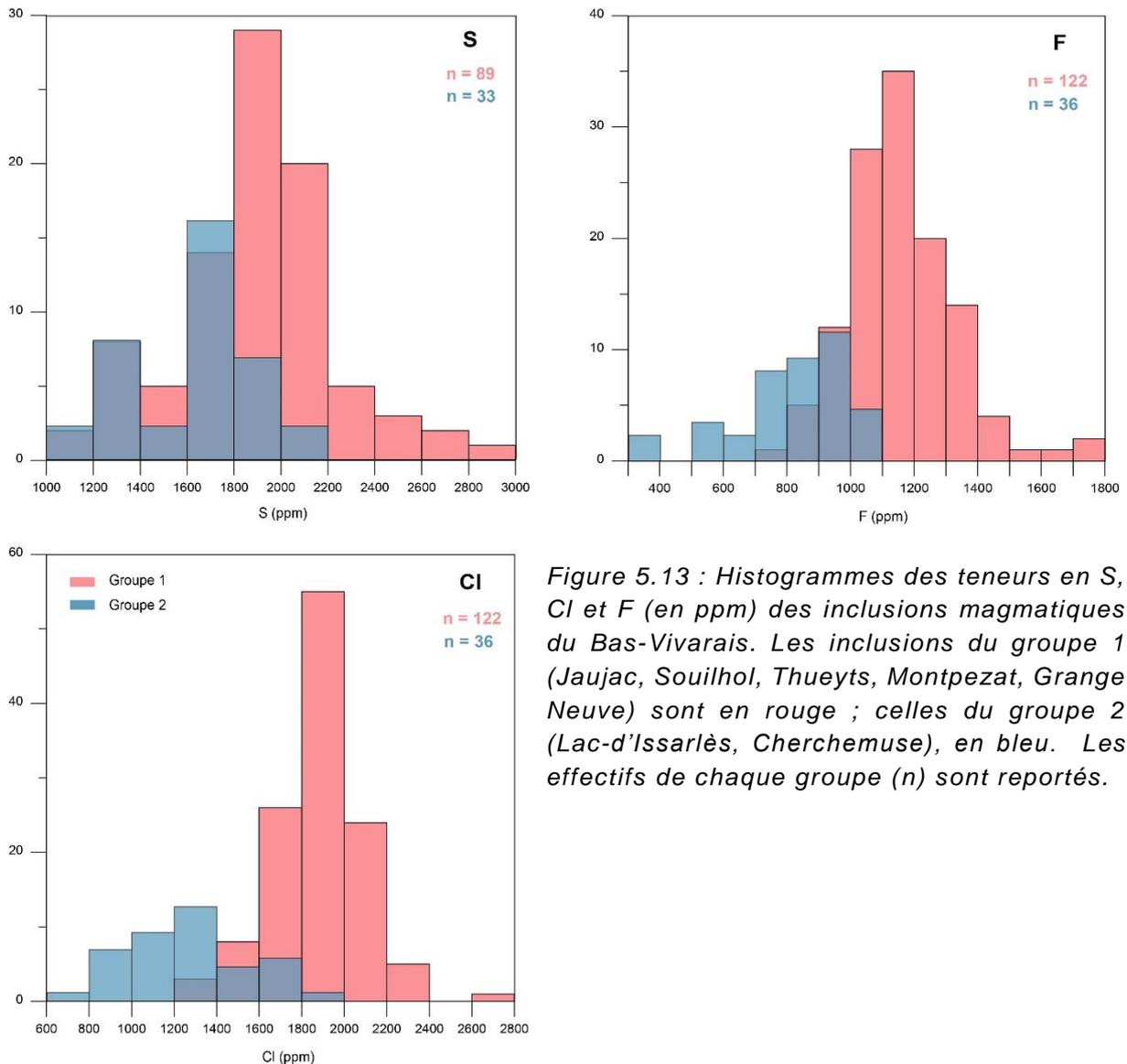


Figure 5.13 : Histogrammes des teneurs en S, Cl et F (en ppm) des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais. Les inclusions du groupe 1 (Jaujac, Souilhol, Thueyts, Montpezat, Grange Neuve) sont en rouge ; celles du groupe 2 (Lac-d'Issarlès, Cherchemuse), en bleu. Les effectifs de chaque groupe (n) sont reportés.

Les teneurs en Cl et F des verres des inclusions homogénéisées sont proches des teneurs des verres des inclusions non chauffées, mais avec des valeurs moyennes légèrement plus élevées (Figure 5.12c). En effet, les teneurs en Cl mesurées à la fin des expériences sont comprises entre 1367 et 2312 ppm (moyenne : 1931 ppm), contre des teneurs comprises entre 796 et 2661 ppm (moyenne : 1706 ppm) pour les inclusions non chauffées. Pour le F, les teneurs des inclusions homogénéisées sont comprises entre 769 et 1712 ppm (moyenne : 1260 ppm), contre des teneurs comprises entre 335 et 1526 ppm (moyenne : 1031 ppm). Les concentrations moyennes plus élevées obtenues après les expériences doivent être liées à une surreprésentation des inclusions du groupe 1 dans les expériences. En effet, plus de 90 % des inclusions homogénéisées appartiennent au groupe 1, qui est sensiblement plus riche en Cl et F que le groupe 2 (Figure 5.13). La similitude entre les teneurs en

CI avant et après l'homogénéisation atteste de l'absence de contamination des inclusions magmatiques par le NaCl fondu au cours des expériences en piston-cylindre.

La teneur en S des inclusions homogénéisées est en moyenne 475 ppm plus faible que celle des inclusions non chauffées (1340 ppm contre 1815 ppm, respectivement). Les inclusions homogénéisées ont des teneurs en S comprises entre 962 et 1879 ppm, et majoritairement inférieures à 1500 ppm, alors que la gamme des teneurs en S des inclusions non chauffées va de 1089 à 2859 ppm (Figure 5.12b ; Tableau 5.3). Etant donné que la majorité des inclusions homogénéisées contiennent un ou plusieurs grains de sulfure en plus de la phase vitreuse, les teneurs plus faibles en S mesurées dans les verres résultent vraisemblablement de la précipitation des sulfures pendant l'homogénéisation (pour plus d'explications, voir Buso et al., 2022).

Les teneurs en S, Cl et F des inclusions magmatiques ne présentent aucune corrélation avec la teneur en forstérite de leurs olivines hôtes. Cependant, elles affichent une corrélation, plus ou moins marquée selon l'élément, avec le SiO<sub>2</sub> et le K<sub>2</sub>O des inclusions (Figure 5.14). Cette corrélation est particulièrement notable pour les teneurs en Cl et en F. Ainsi, les inclusions magmatiques du groupe 1, qui sont plus pauvres en SiO<sub>2</sub> et plus riches en K<sub>2</sub>O, possèdent des teneurs en Cl et F nettement plus élevées. Ces corrélations avec le SiO<sub>2</sub> et le K<sub>2</sub>O sont également visibles au sein d'un même groupe d'inclusions. Les corrélations entre les teneurs en S et le SiO<sub>2</sub> ou le K<sub>2</sub>O sont moins marquées, avec un plus fort recouvrement des champs du soufre des groupes 1 et 2. Il est possible que les teneurs en S dissout dans les verres de certaines inclusions non chauffées aient été affectées par la précipitation de globules de sulfure après le piégeage du liquide ou par la précipitation des microcristaux de chalcopyrite identifiés à l'interface entre le verre et l'olivine hôte (voir section 4.4).

La corrélation négative entre les teneurs en éléments volatils et la teneur en SiO<sub>2</sub> n'est pas cohérente avec une évolution des liquides gouvernée par un processus de cristallisation fractionnée. En effet, ces éléments volatils étant incompatibles vis-à-vis des principales phases cristallisant, le liquide devrait s'enrichir en ces éléments au cours de la différenciation.

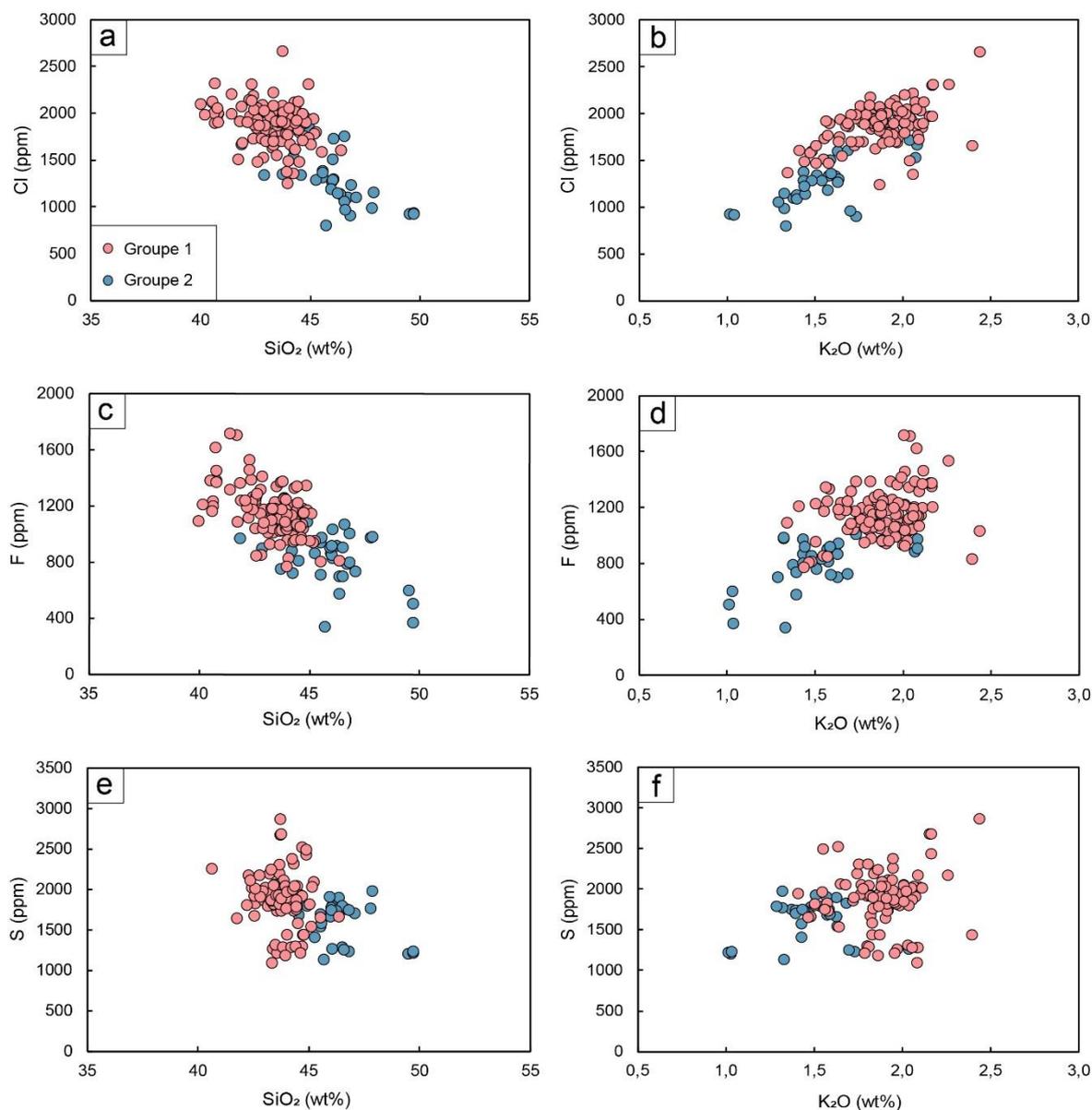


Figure 5.14 : Compositions en Cl, F et S des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais en fonction du  $\text{SiO}_2$  et du  $\text{K}_2\text{O}$ . Groupe 1 : Jaujac, Souilhol, Thueyts, Montpezat, Grange Neuve. Groupe 2 : Lac-d'Issarlès, Cherchemuse.

Tout comme pour les teneurs en eau, les inclusions magmatiques du Bas-Vivarais présentent des teneurs en Cl et S plus élevées que ce qui est habituellement retrouvé en contexte intraplaque océanique (Figure 5.15). De fait, leurs rapports S/Cl relativement bas ( $\leq 2$ ) et leurs teneurs élevées en Cl sont plutôt caractéristiques des contextes d'arc que des contextes de point chaud océanique (Figure 5.15). Néanmoins, ces teneurs sont dans la gamme de ce qui est retrouvé en contexte de volcanisme intraplaque continental et au sein d'autres provinces du Massif Central (Jannot, 2005).

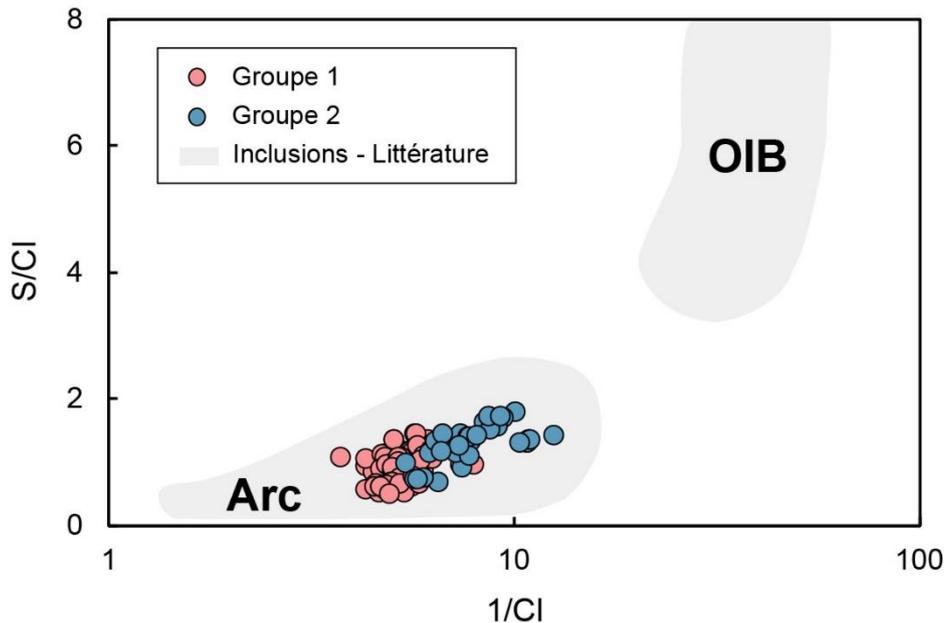


Figure 5.15 : Rapport  $S/CI$  des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais projeté en fonction du rapport  $1/CI$ . Les inclusions du groupe 1 sont en rouge, celles du groupe 2 en bleu. Les champs correspondant aux inclusions magmatiques issues de contexte d'arc volcanique (subduction) ou de point chaud (OIB) sont reportés en grisé. Modifié d'après Métrich et al. (2004).

## 5.5 Les compositions en éléments volatils : $CO_2$

Cette section est consacrée aux teneurs en  $CO_2$  des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais. Si l'on mesure uniquement le  $CO_2$  dissous dans la phase vitreuse, il y a un risque de sous-estimation importante de la teneur totale en  $CO_2$  de l'inclusion magmatique, car on omet le  $CO_2$  contenu dans la bulle (Aster et al. 2016 ; Hartley et al., 2014 ; Moore et al., 2015 ; Wallace et al., 2015 ; Schiavi et al., 2020 ; Venugopal et al., 2020 ; Feignon et al., 2022). Or, comme nous l'avons montré dans le chapitre 4, la bulle des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais est particulièrement riche en carbone, sous la forme de fluide ou de microcristaux de carbonates. Ainsi, afin de déterminer les teneurs en  $CO_2$  du liquide initialement piégé, il est essentiel de mesurer le  $CO_2$  dissous dans la phase vitreuse, mais également le carbone contenu dans la bulle des inclusions. Afin de déterminer les teneurs en  $CO_2$  total, deux approches ont été réalisées : la cartographie de la bulle à l'aide du spectromètre Raman et l'homogénéisation sous pression des inclusions magmatiques. Les teneurs moyennes, minimales et maximales en  $CO_2$  dissous dans le verre et en  $CO_2$  total de l'inclusion sont reportées dans le Tableau 5.4.

L'objectif de cette section est donc de présenter les teneurs totales en CO<sub>2</sub> de l'inclusion, en prenant en considération la bulle. Elle expose notamment : (1) les teneurs en CO<sub>2</sub> dissous dans les verres des inclusions non homogénéisées ; (2) les teneurs en CO<sub>2</sub> total des inclusions estimées par cartographie de la bulle au spectromètre Raman ; et (3) les teneurs en CO<sub>2</sub> total des inclusions mesurées après les expériences d'homogénéisation sous pression. La quantification de ces teneurs totales révèle l'extrême richesse en CO<sub>2</sub> des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais.

Tableau 5.4 : Teneurs en CO<sub>2</sub> (wt%) des inclusions magmatiques : CO<sub>2</sub> dissout dans le verre des inclusions non chauffées, CO<sub>2</sub> total calculé par cartographie Raman et CO<sub>2</sub> dissout dans les inclusions homogénéisées à haute pression. Les compositions sont corrigées de la cristallisation post-piégeage avec le logiciel MIMiC (Rasmussen et al., 2020) en utilisant un rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0,19$  (Gaborieau et al., 2020).

Edifice	Jaujac	Souilhoul	Thueyts	Montpezat	Grange Neuve	Lac-d'Issarlès	Cherchemuse
CO <sub>2</sub> verre <sup>a</sup>	<b>0,87</b> (0,26-1,95)	<b>0,86</b> (0,37-1,60)	<b>0,66</b> (0,24-1,34)	<b>0,85</b> (0,68-1,07)	<b>0,58</b> (0,45-0,73)	<b>0,61</b> (0,22-0,73)	<b>0,53</b> (0,13-0,89)
n	<b>26</b>	<b>18</b>	<b>29</b>	<b>6</b>	<b>3</b>	<b>29</b>	<b>8</b>
CO <sub>2</sub> total HOP <sup>b</sup>	<b>3,40</b> (1,79-4,83)	<b>3,57</b> (1,60-4,59)	<b>3,59</b> (2,08-4,76)			<b>2,16</b> (0,73-2,89)	
n	<b>8</b>	<b>6</b>	<b>33</b>			<b>6</b>	
CO <sub>2</sub> total Raman <sup>c</sup>			<b>2,16-4,07</b>				
n			<b>3</b>				

<sup>a</sup> Teneurs en CO<sub>2</sub> dissout dans le verre des inclusions magmatiques non chauffées. Le nombre en gras représente la moyenne des analyses, tandis que les nombres entre parenthèses sont le minimum et le maximum. <sup>b</sup> Teneurs en CO<sub>2</sub> dissout dans les inclusions magmatiques homogénéisées. <sup>c</sup> Minimum et maximum des teneurs en CO<sub>2</sub> total des inclusions magmatiques obtenues par cartographie des bulles au spectromètre Raman (les détails sont consignés dans le Tableau 5.5). Les lignes « n » donnent les nombres d'inclusions analysées par les différentes techniques pour chaque édifice.

### 5.5.1 Les teneurs en CO<sub>2</sub> dissous dans le verre des inclusions magmatiques non chauffées

Les teneurs en CO<sub>2</sub> dissous dans le verre de 119 inclusions non chauffées du Bas-Vivarais sont reportées dans le Tableau S2 (voir le Tableau S3 pour les données brutes sans correction). Elles s'échelonnent de 0,13 à 1,95 wt% (0,72 wt% en moyenne) pour l'ensemble des inclusions (Figure 5.16). La richesse en CO<sub>2</sub> dissous

dans le verre des inclusions non chauffées est bien illustrée dans la Figure 5.17, où les spectres Raman de deux inclusions riches en CO<sub>2</sub> provenant de la Coupe de Jaujac sont comparés à un standard basanitique (BSN081117-2 ; 1,78 wt% CO<sub>2</sub> ; Schiavi et al., 2018). La bande du CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dissous, située à 1080 cm<sup>-1</sup>, dans le verre des inclusions est aussi élevée que celle du standard basanitique à 1,78 wt% de CO<sub>2</sub>.

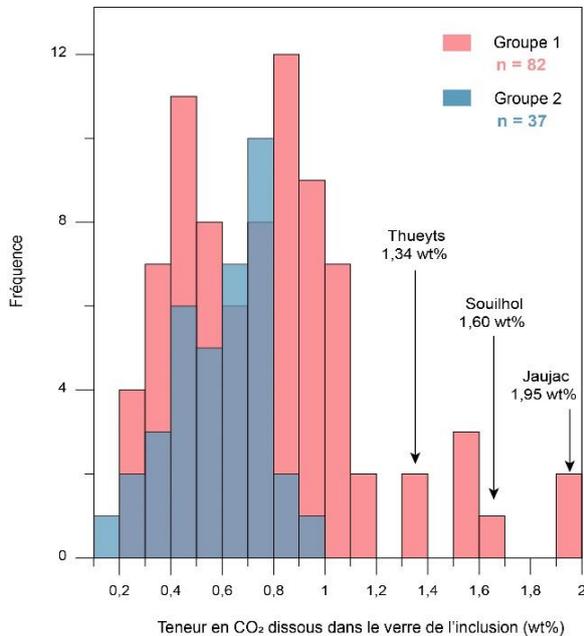


Figure 5.16 : Histogramme des teneurs en CO<sub>2</sub> dissous (en wt%) dans le verre des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais. Les inclusions du groupe 1 (Jaujac, Souilhol, Thueyts, Montpezat, Grange Neuve) sont en rouge, celles du groupe 2 (Lac-d'Issarlès, Cherchemuse) sont en bleu. Les effectifs de chaque groupe (n) sont reportés. Les teneurs maximales mesurées à Thueyts, Souilhol et Jaujac sont indiquées.

Les teneurs en CO<sub>2</sub> dissous dans les inclusions non chauffées ne montrent aucune corrélation avec les autres éléments volatils ou avec les éléments majeurs (Figure 5.18). En outre, il n'y a pas de corrélation entre les teneurs en CO<sub>2</sub> dissous dans le verre et le volume de la bulle (Figure 5.18).

Les inclusions magmatiques possédant les teneurs les plus élevées en CO<sub>2</sub> dissous dans le verre proviennent de la Coupe de Jaujac (0,26 à 1,95 wt% et 0,87 wt% en moyenne), du volcan du Souilhol (0,37 à 1,60 wt% et 0,86 wt% en moyenne), de la Gravenne de Montpezat (0,68 à 1,07 wt% et 0,85 wt% en moyenne) et de la Gravenne de Thueyts (0,24 à 1,34 wt% et 0,66 wt% en moyenne). Les inclusions issues du maar du Lac-d'Issarlès ont des teneurs en CO<sub>2</sub> dissous intermédiaires (0,22 à 0,99 wt% et 0,61 wt% en moyenne). Enfin, les teneurs en CO<sub>2</sub> dissous des inclusions du cône de Grange Neuve et du Suc de Cherchemuse sont les plus faibles du Bas-Vivarais (Grange Neuve : 0,45 à 0,73 wt% et 0,58 wt% en moyenne ; Cherchemuse : 0,13 à 0,89 wt% et 0,53 wt% en moyenne). Comme pour les éléments majeurs, les éléments en traces, le soufre, le chlore et le fluor, on retrouve au niveau du CO<sub>2</sub> une distinction

très nette entre les édifices du groupe 1 qui sont plus riches en CO<sub>2</sub> (à l'exception du cône de Grange Neuve) et ceux du groupe 2 qui sont plus pauvres en CO<sub>2</sub> (Figures 5.16 et 5.18).

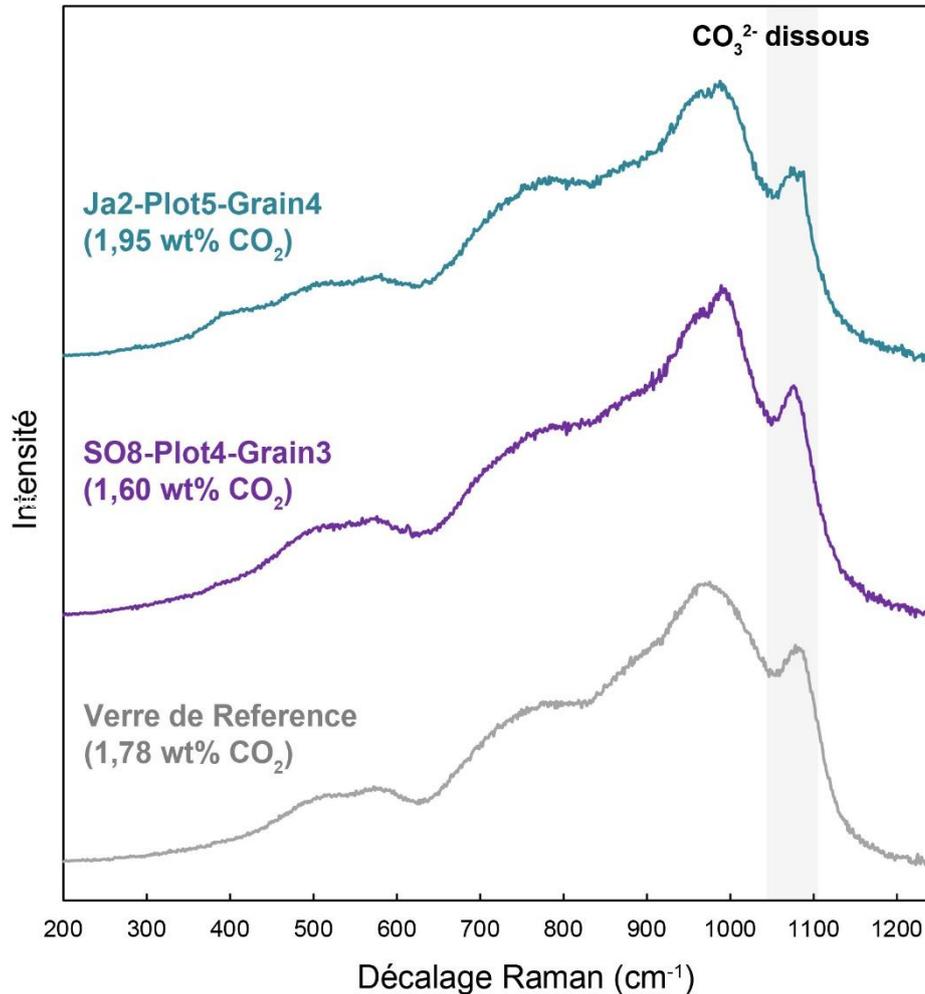


Figure 5.17 : Comparaison des spectres Raman de deux inclusions riches en CO<sub>2</sub> avec un standard basaltique. La teneur en CO<sub>2</sub> du standard BSN081117-2 (1,78 wt% CO<sub>2</sub>) en gris est comparée à celles dissoutes dans le verre de deux inclusions magmatiques : Ja2-Plot5-Grain4 en bleu (Jaujac, 1,95 wt% CO<sub>2</sub>) et SO8-Plot4-Grain3 en violet (Souilhol, 1,60 wt% CO<sub>2</sub>). Les teneurs en CO<sub>2</sub> reportées sont corrigées de la cristallisation de l'olivine aux parois.

Les teneurs en CO<sub>2</sub> dissous dans le verre des inclusions du Bas-Vivarais sont particulièrement élevées et sont parmi les teneurs en CO<sub>2</sub> les plus importantes reportées dans la littérature (voir section 2.5 ; Figure 2.11). Néanmoins, elles représentent des teneurs en CO<sub>2</sub> minimales, car elles ne prennent pas en compte le contenu de la bulle.

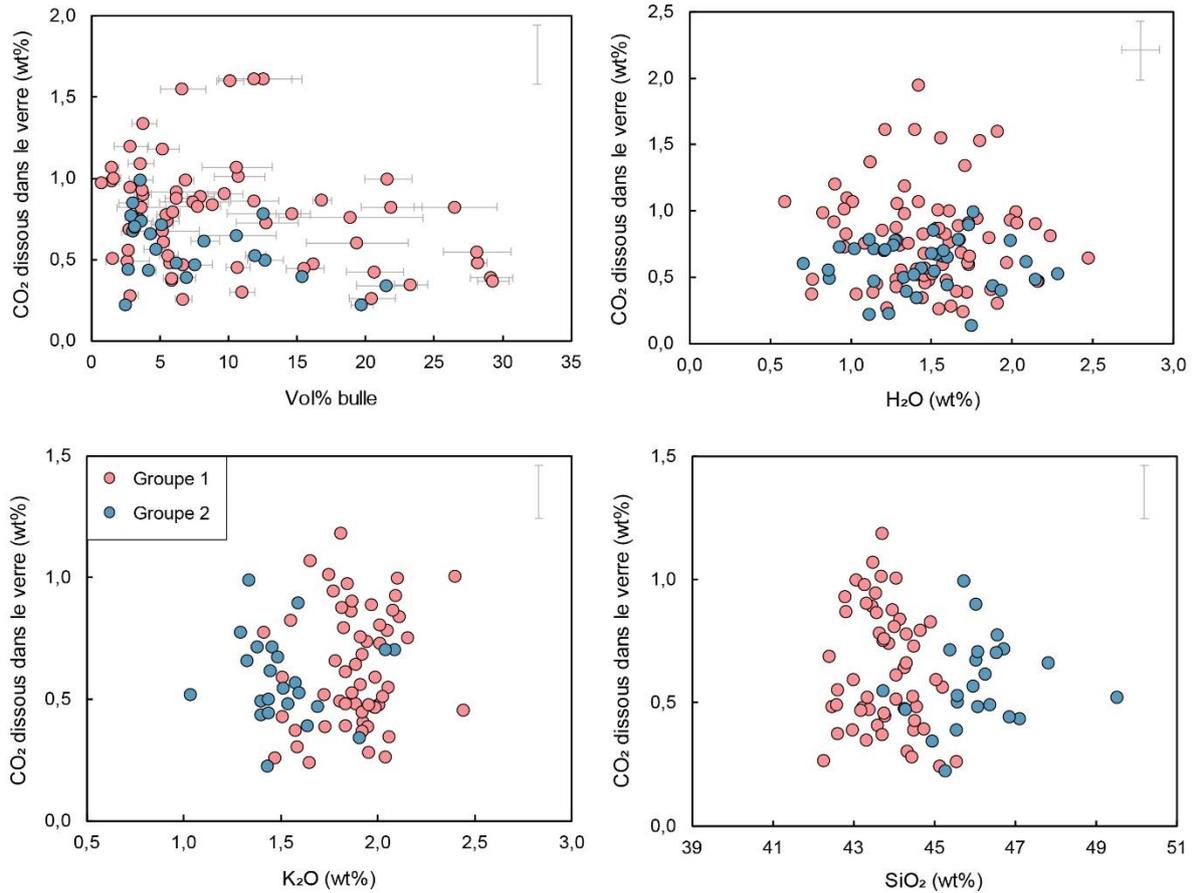


Figure 5.18 : Teneurs en  $\text{CO}_2$  dissous dans le verre des inclusions magmatiques non chauffées reportées en fonction du volume relatif de la bulle (en vol%) et des teneurs en  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{SiO}_2$  (en wt%) du verre. Les erreurs associées aux teneurs en  $\text{CO}_2$  dissous dans le verre sont de 15 %. L'erreur indiquée en haut à droite des figures correspond à la valeur maximale associée à l'échantillon le plus riche en  $\text{CO}_2$ . Voir section 3.3.6.d pour plus de détails.

### 5.5.2 L'estimation des teneurs totales en $\text{CO}_2$ des inclusions magmatiques par cartographie de la bulle

Au vu de l'abondance en phases porteuses de carbone dans la bulle des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais (voir chapitre 4), il est essentiel de prendre en compte le contenu de la bulle, sous la forme de fluide et de microcristaux, pour estimer correctement les teneurs en  $\text{CO}_2$  total des inclusions. Ainsi, trois bulles d'inclusions magmatiques provenant de la Gravenne de Thueyts ont été cartographiées à l'aide du spectromètre Raman. La cartographie Raman donne accès aux proportions volumiques du fluide et des cristaux présents au sein de la bulle, qui sont ensuite converties en masse à l'aide des densités appropriées pour calculer la teneur en  $\text{CO}_2$  de la bulle (voir section 3.3.6.e). Enfin, connaissant le volume de l'inclusion et le volume relatif bulle/inclusion, la teneur totale en  $\text{CO}_2$  de l'inclusion est

calculée en ajoutant la masse de CO<sub>2</sub> dans la bulle et la masse de CO<sub>2</sub> sous forme dissoute dans la phase vitreuse. Avec la même approche, on peut aussi estimer la masse de S stockée dans la bulle sous forme de microcristaux de sulfure ou de sulfate. Un exemple de cartographie Raman de l'intérieur d'une bulle est donné dans le chapitre 4 (Figure 4.12).

L'analyse des bulles au spectromètre Raman a démontré que (1) les microcristaux de carbonates contenus dans les bulles étaient majoritairement des solutions solides à base de Ca, Mg et Fe, et que (2) plusieurs carbonates de nature différente pouvaient coexister au sein d'une même bulle (voir chapitre 4). Ces résultats ont été confirmés par les observations au SEM-FIB, qui ont indiqué la prédominance de Mg-calcite et de ferro-magnésite. En cartographie Raman, il y a une incertitude sur la composition exacte de la solution solide, ce qui a un impact sur la densité de la phase et sur sa fraction pondérale de CO<sub>2</sub>, et donc sur l'estimation de la teneur en CO<sub>2</sub> total de l'inclusion. En effet, une plus grande fraction de Mg et/ou de Fe dans les cristaux de carbonate tend à augmenter leur densité et les teneurs en CO<sub>2</sub> total de l'inclusion (densités : 2,7 g.cm<sup>-3</sup> [calcite ; CaCO<sub>3</sub>] ; 3,0 g.cm<sup>-3</sup> [magnésite ; MgCO<sub>3</sub>] ; 3,96 g.cm<sup>-3</sup> [sidérite ; FeCO<sub>3</sub>] ; Deer et al., 2013). De plus, une plus grande fraction de Mg dans la Mg-calcite tend à augmenter la fraction pondérale de CO<sub>2</sub> ; au contraire, d'une plus grande fraction de Fe dans la ferro-magnésite, qui tend à la diminuer. Au vu des compositions supposées de nos carbonates, nous avons estimé une fraction pondérale moyenne de CO<sub>2</sub> de 46 %.

Les résultats des calculs de CO<sub>2</sub> sur la base des cartographies Raman sont résumés dans le Tableau 5.5. En incluant le CO<sub>2</sub> fluide et les cristaux de carbonates contenus dans la bulle des inclusions, et en considérant que ces carbonates sont uniquement de la Mg-Calcite (densité : 2,8 ± 0,1 g.cm<sup>-3</sup>), les teneurs en CO<sub>2</sub> total atteignent 2,16 à 3,80 ± 0,09 wt%. Dans ce cas, en moyenne 57,9 à 79,6 ± 0,6 % du CO<sub>2</sub> total est contenu dans la bulle des inclusions, avec 41,0 à 74,0 ± 0,9 % au sein des carbonates et 5,6 à 17,0 ± 0,3 % dans la phase fluide. Dans le cas où l'on considère que les microcristaux de carbonate sont uniquement de la ferro-magnésite (densité : 3,1 ± 0,2 g.cm<sup>-3</sup>), les estimations du CO<sub>2</sub> total augmentent légèrement et atteignent 2,26 à 4,07 ± 0,18 wt%. Dans ce cas, en moyenne 59,6 à 81,1 ± 1,1 % du CO<sub>2</sub> total est contenu dans la bulle des inclusions, avec 43,5 à 75,9 ± 1,6 % au sein des carbonates et 5,2 à 16,2 ± 0,5 % dans la phase fluide.

## Chapitre 5. Compositions des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais

Tableau 5.5 : Nature et proportions volumétriques des phases (minérales et fluides) contenues dans la bulle des inclusions magmatiques cartographiées par spectrométrie Raman.

Echantillon	Thu3-R1a	Thu3-6a	Thu3-Pt1-Gr8
<b>Dimension de l'inclusion magmatique</b>			
Axe long (µm)	28,9	41,2	72,9
Axe court (µm)	23,6	20,9	66,7
Volume (µm <sup>3</sup> )	8428	9423	1,78 E+5
<b>Taille de la bulle</b>			
Diamètre (µm)	10,8	9,8	28,0
Volume (µm <sup>3</sup> )	658	540	1,15 E+4
Volume % <sup>a</sup>	7,8	5,2	6,5
<b>Phases minérales contenues dans la bulle</b>			
<b>Carbonates</b>	<b>(Ca,Fe,Mg)CO<sub>3</sub></b>	<b>(Ca,Fe,Mg)CO<sub>3</sub></b>	<b>(Ca,Fe,Mg)CO<sub>3</sub></b>
Densité (g.cm <sup>-3</sup> ) <sup>b</sup>	2,8 – 3,1	2,8 – 3,1	2,8 – 3,1
Volume (µm <sup>3</sup> )	489	215	3790
Masse (g)	1,37 E-09 – 1,52 E-09	6,02 E-10 – 6,67 E-10	1,06 E-08 – 1,17 E-08
Masse CO <sub>2</sub> (g)	6,30 E-10 – 6,97 E-10	2,77 E-10 – 3,07 E-10	4,88 E-09 – 5,40 E-09
<b>Sulfure</b>		<b>CuFeS<sub>2</sub></b>	<b>FeS<sub>2</sub></b>
Densité (g.cm <sup>-3</sup> ) <sup>b</sup>		4,2	4,98
Volume (µm <sup>3</sup> )		0,6	80,4
Masse (g)		2,35 E-12	4,00 E-10
<b>Phase fluide contenue dans la bulle</b>			
<b>CO<sub>2</sub></b>			
Densité (g.cm <sup>-3</sup> ) <sup>c</sup>	0,28	0,35	0,23
Volume (µm <sup>3</sup> )	169	324	7620
Masse CO <sub>2</sub> (g)	4,78 E-11	1,14 E-10	1,75 E-09
<b>Phase vitreuse</b>			
Densité (g.cm <sup>-3</sup> ) <sup>d</sup>	2,70	2,71	2,8
Volume (µm <sup>3</sup> )	7770	8883	1,66 E+5
Masse (g)	2,10 E-8	2,41 E-8	4,65 E-7
CO <sub>2</sub> (wt%) <sup>e</sup>	0,83	1,18	0,79
S (ppm) <sup>f</sup>		2297	1850
Masse CO <sub>2</sub> (g)	1,74 E-10	2,85 E-10	3,67 E-9
Masse S (g)		5,53 E-11	8,61 E-10
<b>Pourcentage de volatils</b>			
<b>CO<sub>2</sub> %</b>			
Fluide	5,2 – 5,6	16,2 – 16,9	16,2 – 17,0
Carbonates	74,0 – 75,9	41,0 – 43,5	47,3 – 49,9
Verre	18,9 – 20,4	40,4 – 42,1	34,0 – 35,7
<b>S %</b>			
Sulfures		1,5	19,8
<b>Teneurs totales en volatils (verre + fluide + minéraux)</b>			
CO <sub>2</sub> (wt%)	3,80 – 4,07	2,73 – 2,84	2,16 – 2,26
S (ppm)		2331	2162

<sup>a</sup> Volume relatif de la bulle par rapport au volume de l'inclusion. <sup>b</sup> Densités des minéraux à température et pression ambiantes (Deer et al., 2013). Les densités données sont celles de la Mg-calcite et de la magnésite. <sup>c</sup> Densité de CO<sub>2</sub> calculée en utilisant l'équation de Song et al. (2009). <sup>d</sup> Densité du verre calculée avec DensityX (Iacovino et Till, 2019). <sup>e</sup> Concentration en CO<sub>2</sub> mesurée par spectrométrie Raman. <sup>f</sup> Concentration en S mesurée à la microsonde électronique.

### **5.5.3 La quantification des teneurs totales en CO<sub>2</sub> des inclusions magmatiques via l'homogénéisation sous pression**

Dix-sept expériences en piston-cylindre ont permis l'homogénéisation des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais (Tableau S1). La technique expérimentale est décrite dans l'article de Buso et al. (2022). A la fin de chaque expérience, une première évaluation qualitative de la teneur en CO<sub>2</sub> des inclusions magmatiques après homogénéisation a été réalisée en analysant le verre (non encore exposé) à travers le cristal d'olivine par spectroscopie Raman. En comparant le spectre Raman obtenu avec le spectre Raman mesuré avant homogénéisation, cela nous a permis d'évaluer rapidement le succès de l'expérience et d'observer une augmentation significative de la teneur en CO<sub>2</sub> des inclusions homogénéisées à haute pression. Le verre de l'inclusion a ensuite été exposé et sa concentration en CO<sub>2</sub> a été précisément quantifiée par spectroscopie Raman.

Les teneurs en CO<sub>2</sub> de 53 inclusions magmatiques homogénéisées sous pression sont reportées dans le Tableau S4 (voir le Tableau S5 pour les données brutes sans correction) : 33 inclusions de Thueyts, 8 de Jaujac, 6 de Souilhol et 6 de Lac-d'Issarlès. Les teneurs moyennes obtenues pour les quatre édifices étudiés sont données dans le Tableau 5.4. Les concentrations obtenues après les expériences d'homogénéisation sous pression représentent les teneurs totales en CO<sub>2</sub> de l'inclusion, car la ou les bulles initialement présentes avant les expériences ont disparu. Les teneurs en CO<sub>2</sub> des inclusions homogénéisées sont particulièrement élevées et s'échelonnent de 0,73 à 4,83 wt% (3,40 wt% en moyenne ; Figure 5.19). Pour illustrer cette richesse en CO<sub>2</sub>, la Figure 5.20 compare les spectres Raman de trois inclusions homogénéisées au spectre du standard basanitique BSN210121 qui contient 4,46 wt% CO<sub>2</sub> : la bande du CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dissous dans le verre des inclusions homogénéisées est aussi élevée, voire plus, que celle du standard BSN210121.

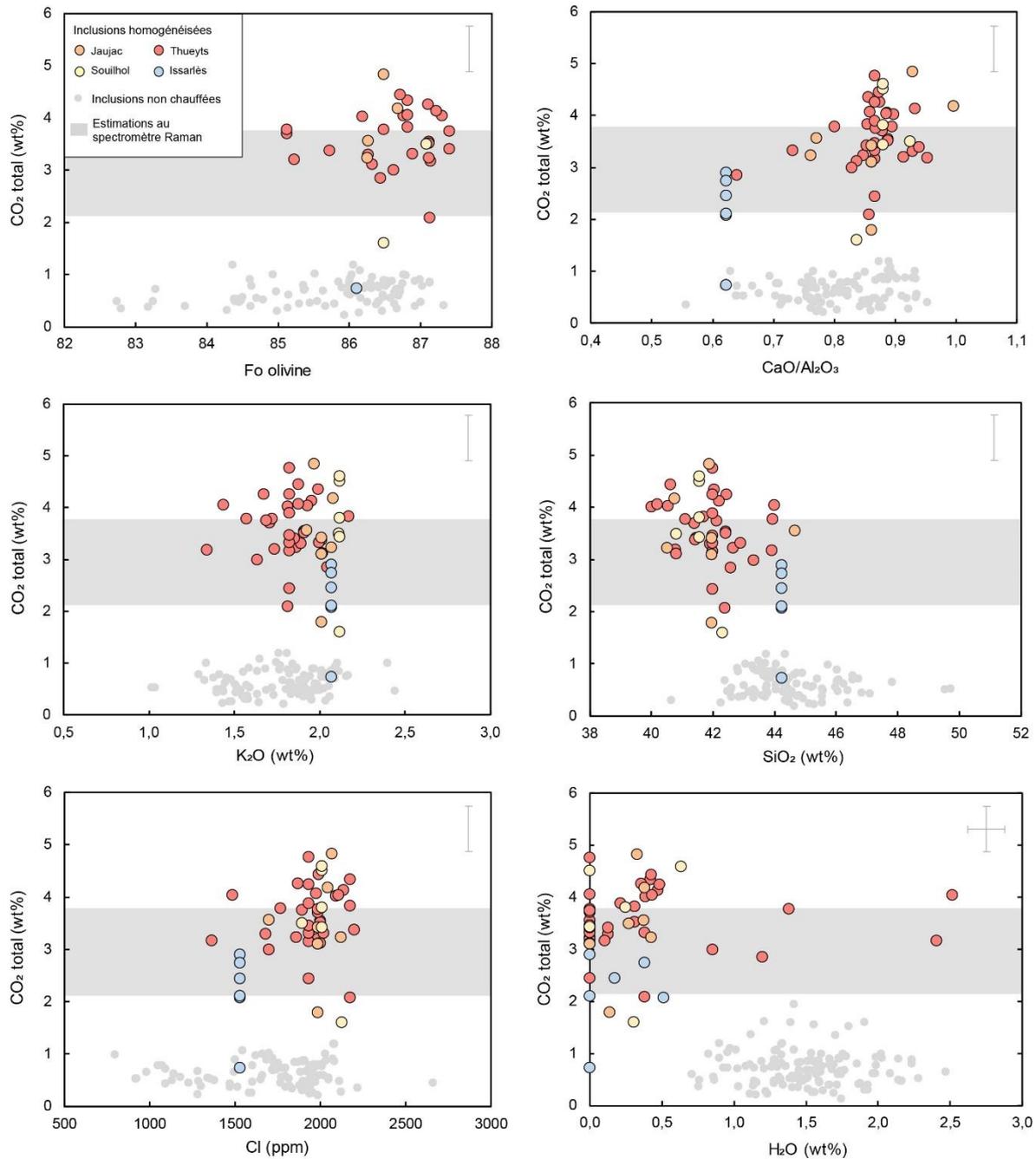


Figure 5.19 : Teneurs en  $\text{CO}_2$  total des inclusions magmatiques homogénéisées projetées en fonction de la teneur en Fo de l'olivine et de la composition du verre des inclusions : rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et Cl. Les différents édifices (Jaujac, Souilhol, Thueyts, Lac-d'Issarlès) sont représentés avec des couleurs différentes. L'encadré gris correspond à la gamme de concentrations en  $\text{CO}_2$  total des inclusions déterminées sur la base de la cartographie Raman. La gamme représentée correspond aux concentrations déterminées en considérant que les carbonates contenus dans la bulle sont uniquement de la Mg-Calcite (voir section 5.5.2). Les cercles gris correspondent aux teneurs en  $\text{CO}_2$  mesurées dans les inclusions non chauffées. Les erreurs associées aux teneurs en  $\text{CO}_2$  dissous dans le verre sont de 9 %. Les erreurs reportées sont les erreurs maximales associées à l'échantillon le plus riche en  $\text{CO}_2$ . Voir section 3.3.6.d pour plus de détails.

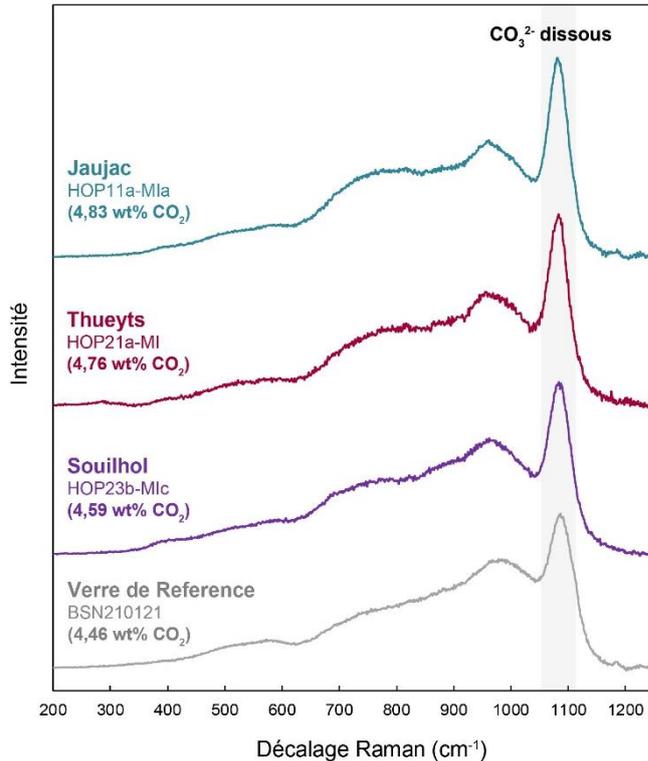


Figure 5.20 : Le spectre Raman du standard basaltique BSN210121 (4,46 wt% CO<sub>2</sub>), en gris, est comparé à celui de trois inclusions magmatiques après homogénéisation sous pression : HOP11a-MIa (Jaujac, 4,83 wt% CO<sub>2</sub>) en bleu ; HOP21a-MI (Thueyts, 4,76 wt% CO<sub>2</sub>) en rouge ; et HOP23b-MIc (Souilhol, 4,59 wt% CO<sub>2</sub>) en violet. Les teneurs en CO<sub>2</sub> reportées sont corrigées de la cristallisation/dissolution de l'olivine aux parois.

A l'exception d'une mesure sur une inclusion de Lac-d'Issarlès, les teneurs en CO<sub>2</sub> total des inclusions magmatiques obtenues après les expériences d'homogénéisation sont systématiquement supérieures à celles des inclusions non chauffées. On arrive ainsi à une moyenne de 3,40 wt% CO<sub>2</sub> après homogénéisation contre 0,72 wt% en moyenne pour les inclusions non chauffées. Les trois valeurs de CO<sub>2</sub> total estimées sur la base de la cartographie des bulles au spectromètre Raman (comprises entre 2,16 à 4,07 wt%) sont en bon accord avec les mesures de CO<sub>2</sub> après homogénéisation (Figure 5.19). On n'observe aucune corrélation entre les teneurs en CO<sub>2</sub> après homogénéisation et d'autres paramètres compositionnels tels que la teneur en Fo de l'olivine hôte, la composition en majeurs du verre de l'inclusion (rapport CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>), les teneurs en H<sub>2</sub>O, en Cl (Figure 5.19), etc.

Les inclusions provenant de Jaujac, Thueyts et Souilhol possèdent des teneurs en CO<sub>2</sub> total exceptionnellement élevées : 1,79 à 4,83 wt% (3,40 wt% en moyenne) pour Jaujac ; 2,08 à 4,76 wt% (3,59 wt% en moyenne) pour Thueyts ; et 1,60 à 4,59 wt% (3,57 wt% en moyenne) pour Souilhol. Au contraire, les inclusions issues de Lac-d'Issarlès ont des teneurs en CO<sub>2</sub> total plus faibles : 0,73 à 2,89 wt% (2,16 wt% en moyenne). Il semble donc exister une variabilité des teneurs en CO<sub>2</sub> total d'un édifice à l'autre. Cette variabilité est cohérente avec celle déjà observée dans les

teneurs en CO<sub>2</sub> dissous dans la phase vitreuse des inclusions non chauffées : les inclusions des édifices du groupe 1 (Jaujac, Souilhol, Thueyts) possèdent des teneurs en CO<sub>2</sub> plus élevées que celles du groupe 2 (Lac-d'Issarlès). Seulement quatre inclusions du groupe 1 affichent des teneurs en CO<sub>2</sub> total bien inférieures aux teneurs moyennes obtenues (< 2,8 wt% CO<sub>2</sub> ; Figure 5.19).

Les teneurs en CO<sub>2</sub> des inclusions homogénéisées sous pression sont projetées en fonction du volume relatif de la bulle avant homogénéisation (Figure 5.21). La majorité des inclusions magmatiques chauffées possédaient initialement une bulle de volume relativement faible par rapport à celui de l'inclusion : < 10 vol%. Par ailleurs, il n'y a aucune corrélation notable entre la taille de la bulle avant homogénéisation et la teneur en CO<sub>2</sub> total obtenue après l'expérience (Figure 5.21).

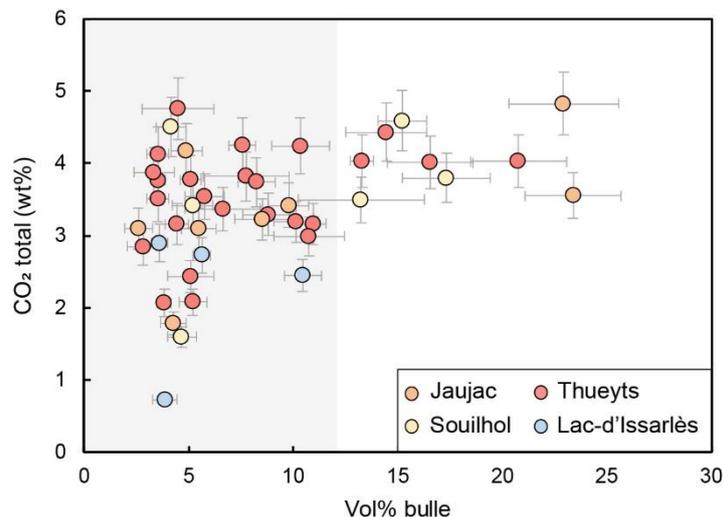


Figure 5.21 : Teneurs en CO<sub>2</sub> des inclusions magmatiques homogénéisées sous pression en fonction du volume relatif de la bulle avant homogénéisation (en vol%). La zone en gris représente les volumes de bulle inférieurs à 12 vol%. Cette limite de 12 vol% est utilisée par Hanyu et al. (2020) pour séparer les inclusions issues d'un piégeage homogène de celles issues d'un piégeage hétérogène.

En considérant la teneur moyenne en CO<sub>2</sub> mesurée dans la phase vitreuse des inclusions magmatiques non chauffées de Thueyts (0,66 wt%) et les teneurs en CO<sub>2</sub> dissout dans les inclusions homogénéisées provenant du même édifice (2,08 à 4,76 wt%), on calcule que 68,3 à 86,1 % du CO<sub>2</sub> total de l'inclusion est initialement piégé sous la forme de CO<sub>2</sub> fluide dans la bulle et de microcristaux de carbonates. Dans le cas des inclusions issues des autres édifices, 51,4 à 82,0 % du CO<sub>2</sub> total des inclusions de Jaujac serait contenu sous forme de CO<sub>2</sub> fluide et de microcristaux de

carbonates, contre 46,3 à 81,3 % pour Souilhol et 16,4 à 78,9 % pour Lac-d'Issarlès. Dans ces calculs, une grande partie des microcristaux de carbonates doit être localisée dans la bulle de l'inclusion, mais pas la totalité. En effet, des films de carbonates (ferromagnésite) sont aussi présents à l'interface entre l'olivine et le verre dans certaines inclusions non chauffées (Figures 4.26, 4.27 et 4.28 ; section 4.5). Ces films sont certainement dissous lors des expériences d'homogénéisation à haute pression et contribuent à l'augmentation des teneurs en CO<sub>2</sub> total.





**Chapitre 6 :**

**Discussion et implications**

## **6.1 Intérêt, limites et complémentarité des différentes techniques d'analyse des inclusions : nécessité d'une approche multi-technique**

Les inclusions magmatiques piégées dans les olivines du Bas-Vivarais ont été étudiées afin de déterminer la composition des magmas parents à l'origine du volcanisme de cette province. Plusieurs approches ont été utilisées : (1) l'étude pétrographique des inclusions et des minéraux hôtes avec une palette d'outils allant de la loupe binoculaire et du microscope optique jusqu'à la tomographie à rayons X et la microscopie électronique à balayage couplée à un faisceau d'ions focalisé (SEM-FIB) ; (2) l'analyse des verres des inclusions naturelles, non chauffées afin d'obtenir les teneurs en éléments majeurs, traces et volatils des liquides parents ; (3) la caractérisation et la cartographie par spectrométrie Raman des bulles d'inclusions magmatiques afin d'identifier les phases en présence et d'estimer les quantités de CO<sub>2</sub> qu'elles contiennent ; et (4) l'homogénéisation à haute pression et haute température des inclusions magmatiques afin de quantifier les teneurs totales en CO<sub>2</sub> des magmas parents. Dans la discussion ci-dessous, nous faisons le point sur les apports de ces différentes approches, leurs avantages respectifs et leurs limites, et sur la nécessité d'une approche analytique multi-technique.

### **6.1.1 Comparaison des méthodes de détermination des compositions des magmas parents**

#### *6.1.1.a Les concentrations en éléments majeurs et traces*

Les inclusions chauffées et non chauffées présentent des teneurs similaires en CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO, et dans la plupart des cas en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figure 5.4). En revanche, les inclusions chauffées sont légèrement enrichies en MgO et en FeO<sub>T</sub>, et appauvries en SiO<sub>2</sub> par rapport aux inclusions non chauffées. La similitude de la plupart des éléments dans les inclusions chauffées et non chauffées indique que les conditions standards choisies pour les expériences d'homogénéisation (2,5 GPa, 1300°C) ont permis d'éviter la dissolution significative de l'olivine hôte ou la cristallisation de phases secondaires comme le clinopyroxène.

L'appauvrissement en SiO<sub>2</sub> observé dans les inclusions chauffées est vraisemblablement en partie lié à la perte en eau des inclusions lors du chauffage

(Gaetani et al., 2012 ; Portnyagin et al., 2019 ; Buso et al., 2022). La diffusion de l'eau au travers de l'olivine induit une perte en silice due à la formation, le long des parois de l'inclusion, d'une olivine riche en lacunes et dont les sites métalliques vacants sont occupés par des groupements hydroxyles (Gaetani et al., 2012). Dans le cas d'inclusions magmatiques riches en eau, comme c'est le cas en contexte d'arc, cet effet pourrait causer un appauvrissement simultané en H<sub>2</sub>O et en SiO<sub>2</sub>, avec une perte en SiO<sub>2</sub> pouvant atteindre 4 à 5 wt% (Portnyagin et al., 2019). Dans le cas du Bas-Vivarais, les inclusions sont relativement pauvres en eau, mais une perte en eau et une diminution concomitante de la teneur en silice au cours des expériences d'homogénéisation sont tout de même détectées : les inclusions chauffées possèdent en moyenne 0,43 wt% H<sub>2</sub>O et 42,0 wt% SiO<sub>2</sub> (sur une base anhydre), contre 1,40 wt% et 44,5 wt%, respectivement, pour les inclusions non chauffées (Tableau 5.1). L'expérience d'homogénéisation avec de l'eau ajoutée (HOP#4) confirme le couplage entre l'eau et la silice. Les teneurs en eau et en SiO<sub>2</sub> mesurées dans cette expérience (2,46 wt% H<sub>2</sub>O et 44,0 wt% SiO<sub>2</sub>) montrent que (1) l'addition d'eau dans le milieu extérieur permet de conserver la teneur initiale en eau de l'inclusion, voire même de gagner de l'eau, et que (2) dans ces conditions, la teneur en silice de l'inclusion ne diminue pas.

L'enrichissement en MgO et FeO<sub>T</sub> des inclusions chauffées est couramment attribué aux échanges fer-magnésium qui interviennent avec l'olivine hôte au cours du chauffage (Rasmussen et al., 2020). Cependant, l'incorporation dans le liquide des microcristaux de carbonates initialement contenus dans la bulle, peut également participer à cet enrichissement. Dans le cas de cristaux de Mg-calcite, l'enrichissement en MgO et surtout en FeO<sub>T</sub> est faible (voir Buso et al., 2022), mais il doit être plus important dans le cas de la ferro-magnésite. Des microcristaux de ferro-magnésite ont été observés dans plusieurs inclusions du Bas-Vivarais et peuvent représenter une proportion importante du contenu de la bulle (voir section 4.4.3). En plus des microcristaux de carbonates dans les bulles, une couche riche en carbone, magnésium et fer a été observée à l'interface entre l'olivine et certaines inclusions non chauffées au SEM-FIB (Figures 4.26-4.28). L'augmentation des teneurs en MgO et FeO<sub>T</sub> au sein de l'inclusion pourrait également être en partie causée par la dissolution de cette couche au cours du chauffage.

Ainsi, les teneurs en CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et MnO des inclusions non chauffées et chauffées sont un bon reflet des compositions des liquides initialement piégés par les cristaux. Pour MgO et FeO<sub>T</sub>, les teneurs plus élevées mesurées dans les inclusions chauffées sont considérées comme plus représentatives des liquides initiaux parce qu'elles incorporent les échanges fer-magnésium avec l'olivine hôte, ainsi que les cristaux de carbonates magnésiens et ferrifères contenus dans les bulles ou à l'interface olivine-inclusion. Dans le cas de la silice, ce sont les teneurs mesurées dans les inclusions non chauffées (corrigées de la PEC) qui sont les plus représentatives des liquides initialement piégés : les inclusions chauffées ont en effet subi une perte en SiO<sub>2</sub> de l'ordre de 2 wt% couplée à la perte en eau.

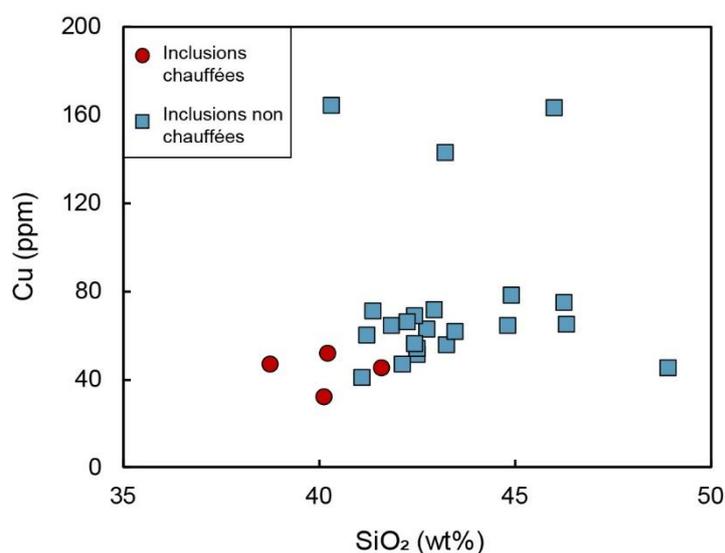


Figure 6.1 : Cu en fonction du SiO<sub>2</sub> pour les inclusions du Bas-Vivarais. Les inclusions non chauffées (en bleu) et homogénéisées (en rouge) sont représentées séparément.

L'homogénéisation ne semble pas avoir impacté significativement les teneurs en traces des inclusions magmatiques, y compris pour certains éléments comme le cuivre dont on pouvait suspecter la présence dans les microcristaux des bulles. En effet, l'analyse des bulles des inclusions magmatiques au spectromètre de fluorescence X et au SEM-FIB a mis en évidence la présence du Cu, sous forme de chalcopryrite (voir section 4.4). Cependant, aucun enrichissement en Cu n'est noté pour les inclusions chauffées (Figure 6.1 ; Tableau S8). De plus, les spectres des inclusions chauffées et non chauffées sont quasiment identiques (Figure 5.5). Néanmoins, il est important de noter que les concentrations en éléments traces des inclusions chauffées sont dans la gamme haute des inclusions non chauffées. Cela peut traduire un léger enrichissement des inclusions au cours de l'homogénéisation

ou être fortuit et lié à l'utilisation d'inclusions un peu plus enrichies que la moyenne pour les expériences d'homogénéisation. En conclusion, les spectres et les concentrations en éléments traces mesurés dans les inclusions non chauffées sont très proches de ceux des liquides initialement piégés.

### *6.1.1.b Les teneurs en Cl, F et S*

Les teneurs en Cl et F des inclusions chauffées et non chauffées sont similaires et représentatives des liquides initialement piégés (Cl : 1886 ppm [Grp 1] et 1277 ppm [Grp 2] ; F : 1156 ppm [Grp1] et 820 ppm [Grp 2]). Les teneurs en S total sont plus compliquées à estimer. Premièrement, les concentrations en S total de l'inclusion avant homogénéisation ne sont pas connues. En effet, en plus du S dissous dans la phase vitreuse, du S est également présent sous la forme de microcristaux de sulfure situés sur la paroi de la bulle. Le stockage de S dans la bulle des inclusions est bien connu (e.g., Esposito et al., 2016 ; Schiavi et al., 2020 ; Venugopal et al., 2020). Pour la province du Bas-Vivarais, de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) et de la chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) ont été identifiées au spectromètre Raman, au spectromètre de fluorescence X et au SEM-FIB (voir section 4.4). Les cartographies 3D des bulles réalisées au spectromètre Raman ont permis d'estimer que 2 à 20 % du S total pouvait être contenu dans ces sulfures. La valeur de 2 % ci-dessus est probablement sous-estimé, car les cartographies réalisées au spectromètre Raman permettent uniquement la détection des cristaux les plus gros et négligent les cristaux inférieurs au micron. Or, l'analyse des bulles au SEM-FIB et au spectromètre de fluorescence X a mis en évidence la présence en grande quantité de sulfures généralement inférieurs au micron. Au vu de l'ensemble des analyses réalisées au spectromètre Raman et au SEM-FIB, nous estimons qu'en moyenne 10 à 15 % du S total des inclusions est contenu dans la bulle.

La seconde raison empêchant la quantification des teneurs en S total des inclusions est la présence de globules de sulfures microscopiques à la fin de la plupart des expériences d'homogénéisation (voir Buso et al., 2022). Ces globules sont liés à la formation d'un liquide sulfuré immiscible dans l'inclusion à haute température. Ce processus est bien connu dans la littérature et a été expliqué de différentes manières en se basant sur l'interdépendance entre la perte en eau, la perte en fer, la fugacité d'oxygène et la solubilité du soufre (Danyushevsky et al., 2002 ; Baker et Moretti, 2011 ; Wallace et Edmonds, 2011). Du fait de la présence de ces globules, les teneurs

en S dissous dans le verre des inclusions homogénéisées sont en moyenne 475 ppm plus faibles que celles du verre des inclusions non chauffées (1340 ppm vs. 1815 ppm ; Figure 5.12). Les teneurs en S total obtenues à l'aide des cartographies Raman sont de l'ordre de 2200 ppm (Tableau 5.5). Ainsi, sur la base de la valeur moyenne de 1340 ppm et en considérant une teneur en S total de 2200 ppm, la présence de globules de sulfure dans les inclusions chauffées entraîne une sous-estimation des teneurs en S total de 39 %.

L'ajout d'eau dans les expériences d'homogénéisation afin de minimiser le gradient d'activité de l'eau entre l'inclusion et son environnement semble également être bénéfique pour le comportement et l'homogénéisation du soufre. En effet, les inclusions issues de l'expérience HOP#4 (ajout de ~ 2 wt% d'eau) ne montrent aucune évidence de la formation d'un liquide immiscible sulfuré à haute température et possèdent des teneurs en S élevées (i.e. proches de 2000 ppm). D'autres expériences avec de l'eau ajoutée seraient nécessaires pour confirmer cette observation et pour établir le lien entre la perte ou le gain d'eau, la fugacité de l'oxygène et la solubilité du soufre. Néanmoins, si ce lien est avéré, les homogénéisations avec de l'eau ajoutée et les cartographies de bulle au spectromètre Raman, représenteraient les deux seuls moyens d'accéder aux teneurs en S initialement piégées.

En considérant que 10 % du S total est contenu dans la bulle des inclusions magmatiques, la teneur moyenne en S total est de 2070 ppm pour le groupe 1 et 1821 ppm pour le groupe 2. La valeur moyenne du groupe 1 ne prend pas en compte les inclusions de Grange Neuve qui sont particulièrement riches en S : entre 2251 et 3177 ppm (2501 ppm en moyenne). Les inclusions du groupe 1 possèdent donc des teneurs en S total plus élevées que celles du groupe 2. Notamment, les teneurs en S total des inclusions de Cherchemuse sont particulièrement faibles : 1326 à 1934 ppm (1440 ppm en moyenne).

### *6.1.1.c Les teneurs en H<sub>2</sub>O*

Les teneurs en eau des magmas primaires sont difficiles à quantifier. En effet, il est couramment admis que les teneurs en eau des inclusions non chauffées représentent les teneurs minimales en eau des magmas de départ, principalement à cause de deux facteurs. Premièrement, avant leur piégeage sous la forme d'inclusions, une partie de l'eau des magmas a pu s'exsolver (e.g. Métrich et Wallace, 2008).

Deuxièmement, plusieurs études ont démontré que les teneurs en eau des liquides piégés pouvaient se rééquilibrer avec le milieu extérieur via la diffusion de protons ( $H^+$ ) au travers de l'olivine (Hauri, 2002 ; Massare et al., 2002 ; Portnyagin et al., 2008, 2019 ; Chen et al., 2011 ; Gaetani et al., 2012 ; Ferriss et al., 2018). Ce processus peut aboutir à une perte en eau, et donc à une sous-estimation de la teneur initiale en eau des liquides piégés ; ou bien à un gain d'eau (Hartley et al., 2015).

Une autre complication vient de l'observation de la présence d'eau dans la bulle des inclusions magmatiques, soit sous la forme d'une phase fluide (Esposito et al., 2016 ; Robidoux et al., 2018), soit sous forme de microcristaux hydratés ou contenant hydrogène, comme la nahcolite (Guzmics et al., 2019 ; Schiavi et al., 2020 ; Venugopal et al., 2020). Pour la province du Bas-Vivarais, nous n'avons pas détecté de phase aqueuse fluide dans les bulles, mais la nahcolite ( $NaHCO_3$ ) a été identifiée au spectromètre Raman et au SEM-FIB (Figure 4.19). La présence de cette phase hydratée au sein de la bulle peut affecter la teneur totale en  $H_2O$  de l'inclusion. Cependant, la nahcolite est présente en très faibles quantités et pas de manière systématique : nous estimons qu'elle peut être négligée dans le calcul des teneurs en  $H_2O$  totale. Ce choix est en accord avec les estimations de Venugopal et al. (2020) : d'après eux, 1 % au maximum de l'eau totale est contenu dans la bulle.

Nos expériences d'homogénéisation en conditions standards (c'est-à-dire, à haute pression et température, sans eau ajoutée dans le système) ne permettent pas de quantifier les teneurs en  $H_2O$  total des inclusions. En effet, une perte en eau rapide et systématique a été observée lors de ces expériences. Ce processus est bien connu lors du chauffage expérimental d'inclusions magmatiques (Massare et al., 2002 ; Chen et al., 2011 ; Schiavi et al., 2016). Au vu de la faible quantité d'eau dans la bulle de nos inclusions, le but premier de nos expériences n'était pas d'estimer les teneurs en  $H_2O$  total, mais d'estimer les teneurs en  $CO_2$  total des inclusions. Néanmoins, il est important de conserver l'eau pendant les expériences d'homogénéisation afin de déterminer la température au moment du piégeage des inclusions et la composition en éléments majeurs du liquide (Danyushevsky et al., 2002 ; Chen et al., 2011). Ceci est d'autant plus important que la perte d'eau peut s'accompagner d'une diminution significative de la teneur en silice (Portnyagin et al., 2019) et de la formation de globules de sulfure (voir ci-dessus).

En conclusion, la mesure des concentrations des inclusions non chauffées du Bas-Vivarais est le moyen le moins chronophage permettant de déterminer les teneurs en eau des liquides initialement piégés et ne semble pas mener à des sous-estimations importantes.

### *6.1.1.d Les teneurs en CO<sub>2</sub>*

Il y a de plus en plus de preuves de la présence en quantités importantes de CO<sub>2</sub> dans les bulles des inclusions magmatiques (e.g. Hartley et al., 2014 ; Moore et al., 2015 ; Wallace et al., 2015 ; Aster et al. 2016 ; Esposito et al., 2016 ; Tucker et al., 2019 ; Rasmussen et al., 2020 ; Schiavi et al., 2020 ; Wieser et al., 2021 ; Feignon et al., 2022 ; Figure 2.8). Dans le cas des inclusions du Bas-Vivarais, nos expériences d'homogénéisation sous pression et les cartographies des bulles au spectromètre Raman ont montré que jusqu'à 86 % du CO<sub>2</sub> total pouvait être contenu dans la bulle des inclusions magmatiques (77 % en moyenne). Ainsi, il apparaît primordial de considérer le contenu en CO<sub>2</sub> des bulles, et en particulier de celles du Bas-Vivarais, lors de l'estimation des teneurs en CO<sub>2</sub> total.

Plusieurs méthodes ont été développées afin de déterminer les teneurs en CO<sub>2</sub> du liquide initialement piégé au sein de l'inclusion : (1) l'homogénéisation à haute température ; (2) la reconstruction par le calcul ; (3) la reconstruction basée sur la mesure de la densité de CO<sub>2</sub> dans la bulle par spectroscopie Raman ; et (4) la cartographie de la bulle par spectroscopie Raman (voir section 2.4.3). La reconstruction par le calcul repose sur le calcul de la masse de CO<sub>2</sub> contenue dans la bulle en utilisant une équation d'état (e.g. Anderson et Brown, 1993 ; Riker, 2005 ; Shaw et al., 2010 ; Steele-Macinnis et al., 2011 ; Hartley et al., 2014 ; Aster et al., 2016 ; Maclennan, 2017 ; Tucker et al., 2019 ; Rasmussen et al., 2020). Cette méthode nécessite la connaissance de divers paramètres de l'inclusion (pression et température de piégeage, volume de la bulle avant la transition vitreuse). Cependant, cette technique est uniquement calibrée pour des inclusions dont la phase vitreuse est pauvre en CO<sub>2</sub> (quelques centaines ou milliers de ppm au maximum ; e.g. Riker, 2005 ; Aster et al., 2016) et considère que le volume de la bulle est entièrement occupé par du CO<sub>2</sub> gazeux. En particulier, le modèle ne prend pas en compte la présence de cristaux de carbonates ou de CO<sub>2</sub> liquide dans la bulle. Par conséquent, dans le cas d'inclusions riches en CO<sub>2</sub> et possédant des microcristaux dans leurs bulles, comme

c'est le cas pour le Bas-Vivarais, la reconstruction par le calcul mènera à une sous-estimation des teneurs en CO<sub>2</sub> total.

La deuxième technique de reconstruction repose sur la mesure par spectroscopie Raman de la densité du CO<sub>2</sub> sous forme vapeur dans la bulle des inclusions (Esposito et al., 2011 ; Hartley et al., 2014 ; Moore et al., 2015 ; Wallace et al., 2015 ; Aster et al., 2016 ; Hanyu et al., 2020 ; Wieser et al., 2021). Cette méthode permet d'estimer la teneur totale en CO<sub>2</sub> de l'inclusion par bilan de masse et requiert les volumes de la bulle et de l'inclusion, et la composition de la phase vitreuse. Les avantages de cette approche sont que les analyses au spectromètre Raman sont relativement précises et rapides à réaliser, et que les inclusions sont totalement préservées. Néanmoins, plusieurs désavantages sont à noter, sans compter le fait que les estimations sont très dépendantes des erreurs associées à la détermination des volumes (Moore et al., 2015 ; Tucker et al., 2019) :

(1) Premièrement, cette approche n'est strictement applicable que si la densité de CO<sub>2</sub> mesurée est représentative de la totalité de la bulle. Or, il a été montré que le CO<sub>2</sub> pouvait coexister sous forme vapeur et liquide dans les bulles des inclusions magmatiques (e.g. Wieser et al., 2021). Dans le Bas-Vivarais, certaines inclusions possèdent notamment du CO<sub>2</sub> liquide au centre de la bulle et du CO<sub>2</sub> gazeux autour. Dans ce cas de figure, si l'on ne considère que la densité du CO<sub>2</sub> sous forme vapeur, les estimations du CO<sub>2</sub> contenu dans la bulle seront sous-évaluées. Inversement, les estimations du CO<sub>2</sub> de la bulle pourront être surestimées si l'on considère uniquement la densité du CO<sub>2</sub> sous la forme liquide. Dans le cas des inclusions du Bas-Vivarais, cette immiscibilité liquide-gaz a mené à la détection de trois gammes de densité de CO<sub>2</sub> (Figures 4.9 et 4.10) : densités faibles < 0,25 g.cm<sup>-3</sup> (CO<sub>2</sub> gazeux) ; densités intermédiaires entre 0,25 et 0,7 g.cm<sup>-3</sup> (mélange liquide-gaz) ; densités élevées > 0,7 g.cm<sup>-3</sup> (CO<sub>2</sub> liquide). Les densités intermédiaires représentent la moyenne des deux phases et sont au plus proche de la densité moyenne de la bulle (Lamadrid et al., 2017). L'obtention de ces densités intermédiaires s'explique soit par le degré de focalisation du faisceau laser lors de l'analyse (bulles biphasées à température ambiante), soit par le chauffage (> 31 °C) et l'homogénéisation du CO<sub>2</sub> en une seule phase de fluide supercritique sous l'effet du faisceau laser. Néanmoins, la coexistence de faibles et de fortes densités témoigne de l'absence d'homogénéisation de la bulle dans certains cas. La puissance du laser utilisée pour mesurer les densités de CO<sub>2</sub>

des bulles de nos inclusions par spectrométrie Raman était faible (environ 7 mW). Cette faible puissance nous a permis d'éviter la détérioration des carbonates et de la phase vitreuse, mais elle n'était probablement pas suffisante pour homogénéiser les deux phases de CO<sub>2</sub> de l'ensemble des bulles. En l'absence d'une mesure fiable de la densité moyenne de CO<sub>2</sub> dans la bulle, ce n'est pas possible d'estimer avec précision la masse de CO<sub>2</sub> contenue dans la bulle. Il est donc recommandé d'étalonner le spectromètre Raman utilisé pour mesurer la densité de CO<sub>2</sub> en déterminant des courbes d'étalonnage (densimètres) sur toute la gamme des conditions pression-température pour lesquelles le densimètre doit être appliqué (Lamadrid et al., 2017 ; DeVitre et al., 2021).

(2) La reconstruction basée sur la mesure de la densité de CO<sub>2</sub> dans la bulle par spectrométrie Raman ne prend pas en compte les microcristaux de carbonates contenus dans la bulle. Dans le cas d'une bulle riche en carbonates, cela peut mener à une sous-estimation importante de la teneur totale en CO<sub>2</sub> de l'inclusion magmatique (e.g. Rasmussen et al., 2020). Cette sous-estimation devient généralement plus importante lorsque la densité du CO<sub>2</sub> fluide diminue. Pour les inclusions du Bas-Vivarais, la sous-estimation de la teneur totale en CO<sub>2</sub> serait de l'ordre de 31 à 58 %.

Au cours de cette étude, deux techniques ont été utilisées afin de déterminer les teneurs en CO<sub>2</sub> total de l'inclusion : la cartographie des bulles par spectroscopie Raman (Schiavi et al., 2020) et l'homogénéisation à haute pression et haute température (Buso et al., 2022). Trois mesures ont été faites par spectroscopie Raman sur des inclusions de Thueyts : 2,16/2,26 wt%, 2,73/2,84 wt% et 3,80/4,07 wt% (les deux valeurs correspondent à des hypothèses différentes sur la nature de la phase carbonatée : Mg-calcite vs. ferro-magnésite, respectivement ; Tableau 5.5). Ces mesures sont bien dans la gamme des teneurs en CO<sub>2</sub> total obtenues pour les inclusions de Thueyts par homogénéisation : de 2,08 à 4,76 wt%, avec une moyenne de 3,59 wt% (Tableau 5.4). Le fait que deux cartographies Raman sur trois donnent des teneurs en CO<sub>2</sub> total nettement inférieures à la moyenne des inclusions homogénéisées peut être lié à un effet d'échantillonnage fortuit. C'est possible aussi que ce soit la conséquence des incertitudes associées à la cartographie des bulles par spectroscopie Raman. Les principales sources d'incertitude dans l'estimation du CO<sub>2</sub> total par cartographie Raman sont : la délimitation des différentes phases en présence dans la bulle et le calcul de leur volume ; la présence de cristaux plus petits que la

résolution spatiale de la technique ; la détermination de la densité de CO<sub>2</sub> de la bulle, en particulier lorsque le CO<sub>2</sub> coexiste sous forme liquide et gazeuse ; et la composition des cristaux de carbonates qui ne peut pas être caractérisée de manière exacte par spectroscopie Raman dans le cas des solutions solides. La composition des carbonates est nécessaire pour fixer les valeurs de densité et de concentration en CO<sub>2</sub> des carbonates utilisées dans le calcul. Cependant, l'incertitude sur la nature des carbonates a un effet réduit sur l'estimation du CO<sub>2</sub> total :  $\pm 0,1$  à  $\pm 0,3$  wt% pour des teneurs en CO<sub>2</sub> total de 2 à 4 wt% (voir section 5.5.2). Finalement, l'incertitude la plus importante est celle associée à la reconstruction volumétrique, qui produit une erreur dans le calcul de la masse de CO<sub>2</sub> contenue dans la bulle généralement inférieure à 30 % en valeur relative (Schiavi et al. 2020).

La différence entre les teneurs en CO<sub>2</sub> total estimées par cartographie Raman et celles obtenues par homogénéisation sous pression pourraient résulter d'un biais systématique entre les deux techniques d'analyse. En effet, l'observation au SEM-FIB a mis en évidence la présence de couches composées de carbonates et d'une phase riche en silice à l'interface entre certaines inclusions non chauffées et leur olivine hôte (voir section 4.5). Ces couches carbonatées n'ont pas été retrouvées après homogénéisation, ce qui indique qu'elles ont été totalement dissoutes dans le liquide silicaté à haute température. Or, ces couches n'ont pas été détectées dans les cartographies Raman et n'ont pas été prises en compte dans l'estimation des teneurs en CO<sub>2</sub> total. Comme elles ne sont pas systématiquement présentes à l'interface inclusion-olivine et qu'elles possèdent volume relativement faible, leur contribution au budget total de CO<sub>2</sub> dans les inclusions peut-être relativement faible.

L'homogénéisation à haute pression des inclusions magmatiques est un outil puissant permettant d'accéder à la teneur en CO<sub>2</sub> total des inclusions magmatiques riches en éléments volatils. Il existe cependant une limite provenant de l'impossibilité de mesurer avec précision les paramètres de l'inclusion avant homogénéisation, tels que la concentration des inclusions en éléments majeurs et en volatils ou la nature et l'abondance des microcristaux dans les bulles. Cette limitation est liée à la nécessité de garder l'inclusion à une distance importante de la surface du cristal hôte afin d'éviter la perte ou la décrépitation de l'inclusion pendant l'homogénéisation à haute pression. L'impossibilité de caractériser individuellement chaque inclusion avant homogénéisation est une source d'incertitude en raison de l'hétérogénéité significative des

compositions (éléments majeurs, traces, volatils) des inclusions, même au sein d'un même échantillon, d'un même cristal ou d'un même assemblage d'inclusions (e.g. Helo et al., 2011 ; Esposito et al., 2014 ; Wallace et al., 2015). Par conséquent, avant toute expérience d'homogénéisation, une étude pétrographique approfondie des inclusions (position, forme et taille des inclusions magmatiques ; taille des bulles) est nécessaire, et un certain nombre d'inclusions représentatives doivent être caractérisées par des techniques conventionnelles d'analyse du verre (microsonde électronique, spectroscopies vibrationnelles, microsonde ionique) et d'autres techniques moins conventionnelles comme la microtomographie Raman, la tomographie par rayons X et le SEM-FIB pour caractériser le contenu des bulles. Ces études préalables doivent servir de guide pour la sélection des inclusions à homogénéiser.

Pour résumer, l'homogénéisation sous pression apparaît comme l'approche la plus fiable pour l'estimation des teneurs en CO<sub>2</sub> total des inclusions riches en carbone et possédant une bulle. Elle permet notamment de prendre en compte et d'amalgamer toutes les sources de carbone : CO<sub>2</sub> dissout dans la phase vitreuse, microcristaux de carbonates et CO<sub>2</sub> gazeux ou liquide contenus dans la bulle, couches carbonatées situées à l'interface olivine-inclusion. Cependant, la capacité à homogénéiser toutes les sources de carbone représente un certain risque et peut mener à des erreurs d'interprétation dans le cas d'un piégeage hétérogène. C'est pourquoi cette approche doit être couplée en amont à d'autres techniques afin de caractériser complètement les inclusions magmatiques d'une province volcanique (éléments majeurs, teneurs en eau, contenu de la bulle, type de piégeage).

### *6.1.1.e Synthèse des compositions moyennes des inclusions magmatiques corrigées des processus post-piégeage*

Les compositions moyennes en éléments majeurs et volatils des inclusions magmatiques du groupe 1 (excepté Grange Neuve) et du groupe 2 corrigées des processus post-piégeage sont données dans le Tableau 6.1. Afin de réaliser ces moyennes, les valeurs des compositions en éléments majeurs et des teneurs en H<sub>2</sub>O des inclusions non chauffées mais corrigées de la PEC ont été utilisées. Les teneurs en Cl et F présentées sont les compositions moyennes des inclusions non chauffées pour chacun des groupes. En revanche, au vu de la présence de C, P et S dans la

bulle, pour les teneurs en CO<sub>2</sub>, nous avons utilisé les valeurs moyennes en CO<sub>2</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de chaque groupe d'inclusions homogénéisées. Concernant les teneurs en S, nous avons considéré que 10 % du S au minimum était contenu dans la bulle. Ainsi les teneurs en S utilisées sont les teneurs moyennes des inclusions non chauffées, auxquelles nous avons ajouté les 10 % de S escomptés dans la bulle.

*Tableau 6.1 : Compositions moyennes des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais corrigées des processus post-piégeage. Les compositions en éléments majeurs ont été calculées avec le logiciel MIMiC (Rasmussen et al., 2020), en utilisant un rapport Fe<sup>3+</sup>/ΣFe égal à 0,19 (Gaborieau et al., 2020).*

	Groupe 1	Groupe 2
SiO <sub>2</sub>	43,7	46,3
TiO <sub>2</sub>	2,9	2,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,4	16,2
FeO <sub>T</sub>	9,7	9,5
MnO	0,2	0,1
MgO	7,6	7,0
CaO	12,8	11,3
Na <sub>2</sub> O	4,5	4,2
K <sub>2</sub> O	1,9	1,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,1	0,9
Σ <sup>a</sup>	97,0	97,4
F <sup>b</sup>	1148	814
Cl	1875	1264
S	2070	1821
H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	1,43	1,35
CO <sub>2</sub>	3,49	2,16
Mg# <sup>d</sup>	62,6	61,2

<sup>a</sup> Les concentrations d'oxydes sont données en pourcentage en poids (wt%) après normalisation à 100 wt% (sans les éléments volatils). Les éléments majeurs considérés ici sont ceux des inclusions non chauffées mais corrigées de la PEC. Σ est la somme des éléments majeurs calculés, avant normalisation. <sup>b</sup> Les concentrations en F, Cl et S sont en ppm. Le logiciel MIMiC ne calcule pas le fluor, cet élément a donc été calculé de façon à ce que le rapport F/éléments incompatibles après calcul soit égal au rapport F/éléments incompatibles des inclusions. Les teneurs en Cl et F présentées sont les compositions moyennes des inclusions non chauffées pour chacun des groupes. Les teneurs en S utilisées sont les teneurs moyennes des inclusions non chauffées, auxquelles nous avons ajouté les 10 % de S escomptés dans la bulle. <sup>c</sup> Les teneurs en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> sont en wt%. Les teneurs en H<sub>2</sub>O représentées sont celles des inclusions magmatiques non chauffées corrigées de la PEC, tandis que les teneurs en CO<sub>2</sub> sont celles des inclusions homogénéisées et corrigées de la PEC. Neuf inclusions magmatiques homogénéisées n'ont pas été considérées dans le calcul de cette moyenne au vu des volumes des bulles qu'elles contenaient avant l'homogénéisation (voir section 6.2.1). <sup>d</sup> Mg# est le rapport molaire 100×Mg<sup>2+</sup>/(Mg<sup>2+</sup>+Fe<sup>2+</sup>) des liquides primaires, calculé en utilisant un rapport Fe<sup>3+</sup>/ΣFe égal à 0,19 (Gaborieau et al., 2020).

### 6.1.2 Apport de la tomographie à rayons X et du SEM-FIB

La richesse en cristaux des bulles des inclusions magmatiques est de plus en plus mise en évidence (Kamenetsky et al., 2002 ; Esposito et al., 2016 ; Robidoux et al., 2018 ; Guzmics et al., 2019 ; Schiavi et al., 2020 ; Venugopal et al., 2020 ; Liptai et al., 2021). L'analyse par spectroscopie Raman permet une caractérisation rapide et non destructive du contenu de la bulle. Dans le cas des inclusions du Bas-Vivarais, elle a notamment servi à identifier les phases en présence et à mesurer la densité du CO<sub>2</sub> fluide. A l'aide de la cartographie des bulles au spectromètre Raman nous avons pu déterminer l'agencement et les proportions des cristaux contenus dans les bulles. Cette approche a l'avantage de caractériser le contenu de la bulle sans destruction de l'échantillon, au prix d'une analyse et d'un traitement chronophage. En effet, selon le volume et la profondeur de la bulle, il faut deux jours à une semaine d'analyse pour imager une bulle au spectromètre Raman. En outre, cette technique ne permet pas de détecter les cristaux de très petite taille (quelques centaines de nm), tels que certains sulfures, ou de se faire une image précise des microtextures.

Les bulles des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais ont également été analysées au SEM-FIB. A la différence de la cartographie par spectroscopie Raman, cette approche permet : (1) de caractériser la morphologie et (2) l'organisation des cristaux nanométriques à micrométriques présents dans la bulle ; (3) de faire des analyses semi-quantitatives des phases solides ; d'imager et de caractériser à haute résolution spatiale (4) la paroi des bulles et (5) l'interface olivine-inclusion. Ces informations sont essentielles à la compréhension des processus à l'origine de la formation et de l'évolution des bulles et ne peuvent être obtenues par une autre approche. Cependant, cette technique possède des inconvénients. Le premier est la destruction de l'échantillon au cours de l'analyse. En effet, si l'on souhaite une caractérisation complète de la bulle (caractérisation du contenu de la bulle et de sa paroi), il faut amener la bulle à l'affleurement, la dégager à moitié pour imager son intérieur, puis découper une lame FIB d'une centaine de nanomètres d'épaisseur, menant ainsi à la destruction d'une très grande partie de la bulle. Le second inconvénient est le temps d'analyse de la bulle. En effet, selon sa taille, il faut jusqu'à une semaine afin de caractériser complètement une bulle au SEM-FIB. Par ailleurs, il paraît compliqué de réaliser une tomographie complète de la bulle, en particulier une tomographie chimique, et d'obtenir les proportions des phases à l'aide du SEM-FIB.

En effet, cela nécessiterait l'imagerie de la bulle à chaque étape de la découpe et donc un temps d'acquisition élevé, surtout si l'on inclut une cartographie chimique par EDS en plus de l'imagerie électronique. Enfin, le dernier inconvénient repose sur une probabilité importante de perte de l'information. Il est notamment possible de perdre l'échantillon lors de la réalisation de la lame FIB. De plus, une découpe trop rapide de l'échantillon peut mener à la destruction des cristaux ou au dépôt de matériel ablaté au fond de la bulle et à la dégradation des informations texturales.

Pour résumer, afin de caractériser totalement une inclusion riche en CO<sub>2</sub>, il est nécessaire d'appliquer deux approches complémentaires reposant sur la cartographie au spectromètre Raman et l'analyse au SEM-FIB. La cartographie au spectromètre Raman permet notamment d'obtenir la nature et les proportions des phases présentes et la densité du CO<sub>2</sub> piégé dans la bulle. L'analyse au SEM-FIB apporte des informations sur la texture, la nature et l'organisation des phases situées aux parois de la bulle, mais également sur les phases pouvant être présentes à l'interface inclusion-olivine.

La caractérisation des olivines et des inclusions au tomographe à rayons X permet également d'accéder à des informations texturales intéressantes, invisibles au microscope optique. Premièrement, l'analyse au tomographe permet de détecter les fractures dans le cristal pouvant affecter les inclusions, ainsi que les traces de décrépitation. Ces informations sont notamment essentielles pour déterminer si l'inclusion analysée ou préparée pour l'homogénéisation est susceptible d'avoir perdu une partie de ses éléments volatils. En outre, si l'on utilise la résolution maximale du tomographe à rayons X (400 nm), cette approche permet de détecter la présence de poches ou de couches riches en C et en Si à l'interface inclusion-olivine. En effet, il est possible d'observer ces poches lorsqu'elles sont de l'ordre du micron (Figures 4.3 et 4.4). La détection de ces poches, sans destruction de l'échantillon, permet de guider l'utilisateur sur le choix des inclusions à caractériser au SEM-FIB par la suite.

À l'avenir, il serait bénéfique de coupler systématiquement les expériences d'homogénéisation à haute pression avec la tomographie par rayons X à haute résolution (e.g. Hanyu et al., 2020 ; Drignon et al., 2021). Avant l'homogénéisation, cette technique non destructive permettrait de déterminer avec précision ( $\leq 0,5 \mu\text{m}$ ) la forme et la taille des inclusions et des bulles, de caractériser les phases supplémentaires (cristaux, phases immiscibles) et éventuellement d'écarter les

inclusions présentant des défauts invisibles au microscope optique. La détermination précise des volumes des inclusions a notamment déjà été appliquée par Pamukcu et al. (2015), mais nécessite un investissement de temps important. Après l'homogénéisation, la tomographie à rayons X pourrait être utilisée pour déterminer la forme et la taille finales des inclusions, pour identifier toute phase résiduelle ou nouvellement développée (bulles, sulfures, cristaux, etc.) et quantifier leurs volumes, ou pour détecter les marques de décrépitation. Les avantages anticipés sont les suivants : (1) une quantification précise des variations de taille et de forme des inclusions magmatiques pendant l'homogénéisation, ce qui aidera à confirmer une dissolution ou une cristallisation excessive du cristal hôte ; (2) la possibilité de calculer précisément la teneur totale en CO<sub>2</sub> des inclusions possédant des bulles résiduelles grâce à une mesure fiable des volumes ; et (3) la possibilité de détecter une décrépitation pendant l'homogénéisation même s'il n'y a pas de preuve visuelle au microscope optique.

## **6.2 Conditions de formation des inclusions magmatiques et origine de la bulle de CO<sub>2</sub> et des carbonates**

### **6.2.1 Arguments pour le piégeage homogène des inclusions**

Les inclusions magmatiques du Bas-Vivarais possèdent systématiquement une ou plusieurs bulles (Figures 2.1, 2.2, 4.7). La présence des bulles dans les inclusions a été notée depuis longtemps (Sorby, 1858 ; Anderson, 1974 ; Roedder, 1979 ; Anderson et Brown, 1993). Il est couramment admis que le liquide était dépourvu de bulle au moment de son piégeage et que la ou les bulles se sont formées suite à une diminution de la pression interne de l'inclusion (e.g. Roedder, 1984 ; Moore et al., 2015 ; Wallace et al., 2015). Cette diminution de pression est liée aux effets combinés de la contraction plus forte du liquide par rapport au minéral hôte lors du refroidissement, de la cristallisation post-piégeage (PEC), de la perte en eau, de la perte en fer, ou de la variation de fugacité d'oxygène (voir la section 2.3.6 ; Tait, 1992 ; Lowenstern, 1995 ; Schiano et Bourdon, 1999 ; Danyushevsky et al., 2002 ; Massare et al., 2002 ; Kent, 2008 ; Steele-MacInnis et al., 2011 ; Gaetani et al., 2012 ; Bucholz et al., 2013 ; Aster et al., 2016 ; Schiavi et al., 2016 ; MacLennan, 2017 ; Wallace et al., 2021). Dans le cas de figure ci-dessus, on parle de piégeage homogène. Dans l'autre

cas de figure, une bulle peut être piégée dans l'inclusion en même temps que le liquide : on parle alors de piégeage hétérogène (Frezzotti et al., 1991 ; Lowenstern, 1995 ; Kamenetsky et al., 2002 ; Steele-MacInnis et al., 2017 ; Allison et al., 2021). Il est critique de pouvoir distinguer le type de piégeage, homogène vs. hétérogène, à l'origine des inclusions étudiées. Notamment parce que, dans le cas de l'homogénéisation d'inclusions piégées de manière hétérogène, les teneurs en volatils estimées ne sont pas représentatives des teneurs en volatils dissous dans le liquide au moment du piégeage.

Dans certains cas, il est facile d'identifier les inclusions issues d'un piégeage hétérogène. Par exemple, les inclusions sont régulièrement interprétées comme le résultat d'un piégeage hétérogène lorsqu'elles sont en grande partie remplies par une bulle, ou lorsqu'elles montrent une forte variation du volume relatif de la bulle par rapport à l'inclusion, et ce même pour des inclusions voisines (e.g. Steele-MacInnis et al., 2017 ; Esposito, 2021). Dans d'autres cas, la distinction est plus difficile et on considère que seules les inclusions contenant des bulles de petite taille sont liées à un piégeage homogène. Afin d'estimer le seuil du rapport volumique bulle/inclusion en dessous duquel une inclusion magmatique résulte d'un piégeage homogène, la taille de la bulle juste avant la transition vitreuse a été calculée à l'aide de modèles de croissance des bulles de retrait (Riker, 2005 ; Aster et al., 2016). En général, cette valeur seuil est faible ( $\leq 10$  vol%) : 1,25 vol% pour Wallace et al. (2015) ; 5 vol% pour Hartley et al. (2014), Moore et al. (2015) ou Steele-MacInnis et al. (2017) ; 6 à 8 vol% pour Aster et al. (2016). Cependant, ces modèles ont été développés pour des systèmes pauvres en CO<sub>2</sub> (e.g. les tholéites de Mauna Loa pour Riker, 2005), des pressions de piégeage des inclusions assez faibles (quelques centaines de MPa), et en considérant que le CO<sub>2</sub> dans la bulle est uniquement sous forme gazeuse. Récemment, Hanyu et al. (2020) ont effectué une série d'homogénéisation sur des inclusions magmatiques riches en CO<sub>2</sub> (~ 7000 ppm) dans des olivines provenant de basaltes d'îles océaniques et ont estimé un seuil de 12 vol% pour distinguer le piégeage homogène du piégeage hétérogène. On ne connaît pas la valeur seuil exacte à considérer pour les inclusions très riches en CO<sub>2</sub> (> 1 wt%) telles que celles du Bas-Vivarais. Cependant, en considérant la richesse en CO<sub>2</sub> de ces inclusions et leur pression de piégeage de l'ordre du GPa, on peut anticiper une pression de nucléation de la bulle beaucoup plus élevée que dans les modèles existants (Riker, 2005 ; Aster

et al., 2016), une température de transition vitreuse similaire, voire plus faible (à cause de la richesse en volatils), et donc un temps disponible pour la croissance de la bulle plus long et une taille de bulle plus grande au moment de la trempe. L'évolution de la taille de la bulle doit aussi être très sensible à la précipitation des carbonates qui n'est pas prise en compte dans les modèles ci-dessus.

Il existe une corrélation positive entre le volume des bulles et le volume des inclusions du Bas-Vivarais, avec un rapport volumique bulle/inclusion de 8,7 vol% en moyenne (Figure 4.7). Dans notre cas, 77 % des inclusions possèdent un rapport bulle/inclusion inférieur à la valeur seuil de 12 vol% estimée par Hanyu et al. (2020). En outre, les teneurs en CO<sub>2</sub> total obtenues par homogénéisation à haute pression et cartographie Raman de la bulle sont principalement dans la même fourchette entre 3 et 4 wt%, indépendamment du volume relatif bulle/inclusion (Figure 5.21). En particulier, les inclusions avec des bulles de taille petite (< 5 vol%) à moyenne (< 12 vol%) possèdent des teneurs en CO<sub>2</sub> total aussi élevées que les inclusions avec des bulles plus grosses (13 à 23 vol%). Notamment, une inclusion ayant initialement une des plus petites bulles (4 vol%) affiche une teneur en CO<sub>2</sub> quasiment aussi élevée (i.e. 4,76 wt%) que celle mesurée dans l'inclusion la plus riche en CO<sub>2</sub> (4,83 wt% CO<sub>2</sub>, avec une bulle de 23 vol% ; Figure 5.21). Les caractéristiques ci-dessus sont compatibles avec une origine par piégeage homogène pour la majorité des inclusions magmatiques étudiées. Sur l'ensemble des inclusions utilisées dans les expériences d'homogénéisation, seulement neuf avaient des volumes relatifs de bulle dépassant 12 vol% (13 à 23 vol% ; Figure 5.21), qui pourraient être indicateurs d'un piégeage hétérogène.

Si l'on considère que toutes les inclusions se sont formées à la même pression, celles issues d'un piégeage hétérogène devraient contenir plus de CO<sub>2</sub> que celles issues d'un piégeage homogène : le CO<sub>2</sub> dissout dans le liquide plus le CO<sub>2</sub> en excès contenu dans la bulle. Ce n'est pas ce que l'on observe dans la Figure 5.21 dans laquelle toutes les inclusions semblent être limitées à la même valeur maximale de ~ 5 wt% CO<sub>2</sub>, indépendamment du volume relatif de la bulle. Il s'agit peut-être d'un résultat fortuit lié au fait que la population des inclusions avec une bulle de volume relatif > 12 vol% est réduite à neuf unités (soit 23% de la population totale). Si ce n'est pas le cas, deux modèles peuvent être envisagés afin d'expliquer la similitude des teneurs en CO<sub>2</sub> des inclusions possédant de petites et de grandes bulles. Le premier

modèle repose sur l'hypothèse que la valeur seuil de 12 vol% ne s'applique pas à notre système et que toutes les inclusions homogénéisées résultent d'un piégeage homogène. En effet, comme nous l'avons dit précédemment, jusqu'alors aucun modèle n'a décrit la formation et l'évolution d'une bulle d'inclusion magmatique pour un système très riche en CO<sub>2</sub>. Il est donc possible que dans le cas d'un système riche en CO<sub>2</sub>, le seuil du rapport volumique bulle/inclusion séparant le piégeage homogène du piégeage hétérogène soit plus élevé que dans les systèmes pauvres en CO<sub>2</sub> et dépasse 20 vol%, voire 30 vol%. Dans ce cas, (1) l'ensemble des teneurs en CO<sub>2</sub> total obtenues par homogénéisation à haute pression correspondraient à celles de liquides piégés de manière homogène, et (2) la variabilité de concentrations en CO<sub>2</sub> reflèterait un piégeage des magmas à des profondeurs variées (Esposito, 2021). Dans ces conditions, le volume de la bulle et la quantité de CO<sub>2</sub> qu'elle emmagasine varieraient d'une inclusion à l'autre et dépendraient de fluctuations de paramètres tels que la pression de la nucléation de la bulle, la pression de trempe (franchissement de la transition vitreuse), ou la quantité de carbonates précipités. Par exemple, les inclusions avec une bulle de grande taille se caractérisent par la dominance de teneurs en CO<sub>2</sub> dissout dans la phase vitreuse plutôt faibles par rapport aux inclusions avec une petite bulle (Figure 5.18), ce qui pourrait traduire des pressions de trempe en moyenne plus basses.

Le second modèle repose sur l'hypothèse de décrépitation des inclusions « trop » riches en CO<sub>2</sub>. Il s'inspire, entre autres, des travaux de Maclennan (2017) qui a étudié les teneurs en CO<sub>2</sub> et les pressions de saturation en volatils d'inclusions basiques provenant de contextes variés (rides médio-océaniques, îles océaniques et rifts continentaux). En constatant que les pressions de saturation calculées étaient faibles, relativement constantes (200 MPa ou moins) et inférieures aux estimations basées sur des baromètres pétrologiques indépendants, il a conclu que la plupart des inclusions étudiées avaient subi une décrépitation et que leurs teneurs en CO<sub>2</sub> total ne reflétaient pas les teneurs en CO<sub>2</sub> au moment du piégeage. Nous avons invoqué un processus similaire afin d'expliquer certaines teneurs en CO<sub>2</sub> total d'inclusions homogénéisées à 1,5-2 GPa et 1275 °C (Buso et al., 2022). Comme il n'y avait aucune évidence clairement visible de fractures au microscope optique, ni de signes d'une contamination chimique des inclusions par le milieu environnant, nous avons utilisé le terme de « décrépitation cryptique » pour décrire ce processus hypothétique.

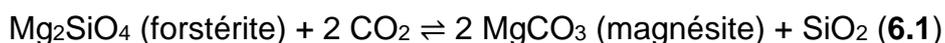
Le modèle de décrépitation pourrait expliquer pourquoi les teneurs en CO<sub>2</sub> total dans les inclusions homogénéisées ne dépassent pas ~ 5 wt%, y compris dans le cas des inclusions qui contiennent des bulles de grande taille (Figure 5.21). L'hypothèse est que les inclusions trop riches en CO<sub>2</sub>, donc en particulier les inclusions piégées de manière hétérogène, perdraient une partie de leur CO<sub>2</sub> au cours de l'homogénéisation à haute pression. Cela se produirait lorsque la différence de pression entre l'inclusion et son milieu environnant dépasserait un seuil de décrépitation de l'ordre de 250 MPa selon Maclennan (2017). Dans ce cas, les teneurs en CO<sub>2</sub> total mesurées après homogénéisation pour ces inclusions relèveraient d'un artefact expérimental et seraient inférieures aux teneurs initialement piégées ; avec pour corolaire que les conditions de pression standards de nos expériences d'homogénéisation (2,5 GPa) ou leurs trajectoires pression-température-temps ne seraient pas appropriées dans le cas d'inclusions avec plus de 5 wt% de CO<sub>2</sub>. Toutefois, l'interprétation privilégiée est que (1) la majorité des inclusions magmatiques étudiées sont issues d'un piégeage homogène, y compris les inclusions avec une bulle > 12 vol%, et que (2) la limite de 5 wt% dans la Figure 5.21 (strictement 4,83 wt%) correspond à la teneur maximale en CO<sub>2</sub> dissout dans le liquide basanitique au moment du piégeage de l'inclusion. Par prudence, nous avons choisi d'écarter les neuf inclusions ayant des bulles > 12 vol% dans la suite de la discussion (calcul des teneurs en CO<sub>2</sub> moyen des inclusions homogénéisées [Tableau 6.1] pour le calcul de la composition des magmas primaires [Tableaux 6.2] ; estimation de la teneur en CO<sub>2</sub> du manteau source). Cependant, nos conclusions restent inchangées même si ces inclusions sont prises en compte.

### **6.2.2 Réactions CO<sub>2</sub>-silicate et précipitation des carbonates**

#### *6.2.2.a Carbonatation de l'olivine hôte des inclusions magmatiques*

L'analyse des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais au SEM-FIB a mis en évidence la présence de poches de carbonatation de l'olivine le long de l'interface avec le verre. Dans ces poches, l'olivine est remplacée par un assemblage de ferromagnésite, souvent sous la forme d'une couche de quelques centaines de nanomètre d'épaisseur au contact de l'olivine, associée à une phase siliceuse, située du côté du verre (Figures 4.26-4.28). La présence de magnésite et de quartz à l'interface inclusion-minéral hôte a déjà été signalée dans des inclusions fluides riches en CO<sub>2</sub>

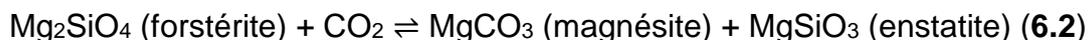
dans des cristaux d'olivine ou d'orthopyroxène (Berkesi et al., 2012 ; Park et al., 2017 ; Sendula et al., 2021 ; de Oliveira et al., 2023), mais à notre connaissance jamais dans des inclusions magmatiques. Seule l'existence d'une fine couche riche en carbone, située à l'interface inclusion-olivine, avait été notée par Esposito et al. (2014) dans des échantillons de White Island (Nouvelle-Zélande) et de Solchiaro (île de Procida, Italie). Pour les inclusions fluides, la magnésite et le quartz ont été interprétés comme le résultat d'une réaction de carbonatation du minéral hôte, qui dans le cas du pôle magnésien de l'olivine, peut être écrite (Sendula et al., 2021) :



où  $\text{SiO}_2$  peut être du quartz ou de la silice amorphe. Cette réaction de carbonatation de l'olivine est à la base des travaux expérimentaux de séquestration du carbone dans les roches basiques et ultrabasiqes (Giammar et al., 2005 ; O'Connor et al., 2005 ; Béarat et al., 2006 ; Chen et al., 2006 ; Gerdemann et al., 2007 ; Garcia et al., 2010 ; Kwak et al., 2010, 2011 ; Daval et al., 2011 ; Saldi et al., 2013 ; Gadikota et al., 2014 ; Johnson et al., 2014 ; Lafay et al., 2014 ; Sissmann et al., 2014 ; Eikeland et al., 2015 ; Turri et al., 2017 ; Ueda et al., 2017 ; Prikryl et al., 2018 ; Miller et al., 2019 ; Sendula et al., 2021). Ces études expérimentales montrent que même si l'eau n'est pas exprimée dans cette réaction, sa présence dans le système a un rôle cinétique important et accélère la dissolution de l'olivine (Sendula et al., 2021).

Nous proposons que cette réaction de carbonatation de l'olivine est à l'origine des poches de ferro-magnésite et de silice visibles localement à l'interface verre-olivine des inclusions du Bas-Vivarais. Dans notre cas, l'olivine hôte de l'inclusion réagit avec le  $\text{CO}_2$  dissout dans la phase vitreuse ou présent sous forme de gaz dans la bulle. Les olivines du Bas-Vivarais étant comprises entre  $\text{Fo}_{82}$  et  $\text{Fo}_{88}$ , leur carbonatation produit de la magnésite incorporant du fer (ferro-magnésite). L'incorporation de  $\text{Fe}^{2+}$  dans la magnésite est un phénomène couramment observé (Jones et al., 2010 ; Saldi et al., 2013 ; Sissmann et al., 2014 ; Sendula et al., 2021), qui augmente les rendements de la réaction en raison d'une nucléation et d'une croissance plus rapides de la ferro-magnésite par rapport à la magnésite pure (Saldi et al., 2013).

En réalité, la réaction (6.1) est une simplification et se divise en deux réactions distinctes, bien connues dans le domaine de la pétrologie métamorphique et de la pétrologie du manteau en présence de CO<sub>2</sub> :



Ces deux réactions sont représentées en fonction de la pression et de la température dans la Figure 6.2, d'après Wyllie et al. (1983) et Koziol et Newton (1998). Pour comparaison, le trajet suivi par le magma est aussi figuré, en considérant un point de départ à 2-2,5 GPa et 1250-1300 °C (voir section 6.3.1), une décompression quasi-adiabatique jusqu'en surface, puis un refroidissement final à pression atmosphérique. Sur la majeure partie du trajet P-T du magma hôte, les phases stables sont toujours l'olivine et le CO<sub>2</sub> : il faut que le magma soit refroidi très en-dessous de 400 °C pour que les réactions de carbonatation de l'olivine et de l'orthopyroxène soient franchies (Figure 6.2).

Pour comprendre ce qui peut se passer dans le magma ou dans l'inclusion magmatique au moment où le système franchit les courbes des réactions de carbonatation des silicates, il faut prendre en compte la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) du magma. Selon les conditions, la température de transition vitreuse d'un magma basanitique varie entre ~ 400 et 750 °C. Sur la base de mesures de viscosité à haute température et pression atmosphérique, Jones et al. (2022) donnent des valeurs de T<sub>g</sub> de 660 à 680 °C pour un magma basique riche en alcalins et anhydre. Ces T<sub>g</sub> sont dans la gamme de température de 600-750 °C donnée par Maclennan (2017). Ces valeurs de T<sub>g</sub> élevées s'appliquent bien lors de la phase finale de refroidissement du magma en surface : dans ce cas, on peut considérer que les courbes de carbonatation sont franchies plusieurs centaines de °C en dessous de la température de transition vitreuse d'un magma basanitique dégazé (Figure 6.2), à un stade où la plus grande partie du CO<sub>2</sub> a déjà dû s'échapper du système. Les températures de transition vitreuse de 650-700 °C ne prennent pas en compte la présence de volatils dissous, comme c'est le cas dans les liquides piégés dans les inclusions magmatiques. D'après Gómez-Ulla (2018), la température de transition vitreuse moyenne des basanites de Lanzarote contenant jusqu'à 2,5 wt% CO<sub>2</sub> est de 415 °C. Cette T<sub>g</sub> peu élevée est plus proche de la gamme de valeurs calculée par

Robidoux et al. (479-527 °C ; 2018) pour des compositions basaltiques contenant 0,9 à 2,6 wt% H<sub>2</sub>O. De même, Rasmussen et al. (2020) calculent des températures de transition vitreuse entre 450 et 500 °C pour un liquide basique contenant 4 wt% d'eau. Pour nos inclusions magmatiques, qui peuvent contenir plusieurs wt% CO<sub>2</sub> et environ 1,5 wt% H<sub>2</sub>O, une gamme de T<sub>g</sub> de 400 à 500 °C semble appropriée (Figure 6.2).

Afin de comprendre comment peuvent se former les carbonates observés dans les inclusions, il faut considérer l'évolution de la pression interne de l'inclusion. Lors de l'ascension du magma, la pression interne dans l'inclusion ne suit pas l'évolution de la pression du milieu environnant (Zhang, 1998 ; Schiano et Bourdon, 1999) : la pression interne dans l'inclusion diminue moins vite que la pression externe, d'où le développement d'un état de surpression dans l'inclusion (Tait, 1992 ; Schiano et Bourdon, 1999 ; Figure 2.6). Le modèle de Schiano et Bourdon (1999) donne une estimation de la pression de l'inclusion juste avant la trempe dans le cas d'une inclusion sans bulle. Steele-MacInnis et al. (2011) et MacLennan (2017) ont modélisé l'évolution P-T d'inclusions contenant une bulle. Cependant, les conditions de leurs modèles ne s'appliquent pas aux inclusions du Bas-Vivarais : pressions de piégeage beaucoup plus superficielles ( $P < 0,5$  GPa), importante cristallisation aux parois (~ 25 %), bulle uniquement constituée du gaz. Afin d'estimer la pression interne des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais au moment de la transition vitreuse, nous avons utilisé le modèle de solubilité d'Eguchi et Dasgupta (2018) pour calculer la pression de saturation en volatils à partir des teneurs en CO<sub>2</sub> dissout de la phase vitreuse des inclusions. Deux calculs de pression ont été réalisés : (1) la pression interne maximale sur la base de la teneur maximale en CO<sub>2</sub> dissout dans le verre des inclusions (i.e. 1,95 wt% CO<sub>2</sub> dans une inclusion de Jaujac ; Figure 5.17) ; (2) la pression interne moyenne sur la base de la teneur moyenne en CO<sub>2</sub> dissout dans le verre des inclusions du groupe 1 (i.e. 0,78 wt% CO<sub>2</sub>). Les pressions internes obtenues sont respectivement de 1,0 et 0,5 GPa. Sur la base de ces deux valeurs de pression interne, deux trajets P-T théoriques ont été représentés sur les Figures 6.2 et 6.3.

Pour nos deux hypothèses de pression interne finale dans l'inclusion (1 ou 0,5 GPa), l'inclusion passe du domaine où l'assemblage olivine + CO<sub>2</sub> est stable au domaine de l'assemblage magnésite + SiO<sub>2</sub> bien avant que le liquide basanitique ait franchi la transition vitreuse (située à 400-500 °C en présence de volatils ; Figure 6.2). Les courbes de réaction (6.2) et (6.3) sont traversées à des températures d'environ

900 et 700 °C, respectivement, pour une pression interne finale de 1 GPa, et d'environ 700 et 600 °C pour une pression interne finale de 0,5 GPa. L'orthopyroxène qui doit être produit par la réaction (6.2) n'est pas exprimé à l'intérieur des poches de carbonatation de l'olivine. Cette absence s'explique probablement par le fait que l'orthopyroxène n'est pas stable dans un liquide basanitique. Ainsi, les cristaux d'orthopyroxène d'origine mantellique visibles dans les produits du Bas-Vivarais sont systématiquement entourés par une couronne réactionnelle au contact du magma (Figure 4.1c-e). Il est tout de même important de noter que les courbes de réaction de la Figure 6.2 servent surtout de modèle pour guider la réflexion, car la carbonatation de l'olivine dans notre système se fait certainement loin de l'équilibre, sur des échelles de temps courtes, imposées par le refroidissement du système (de l'ordre de 1 minute à 1 heure pour des cendres et des lapillis).

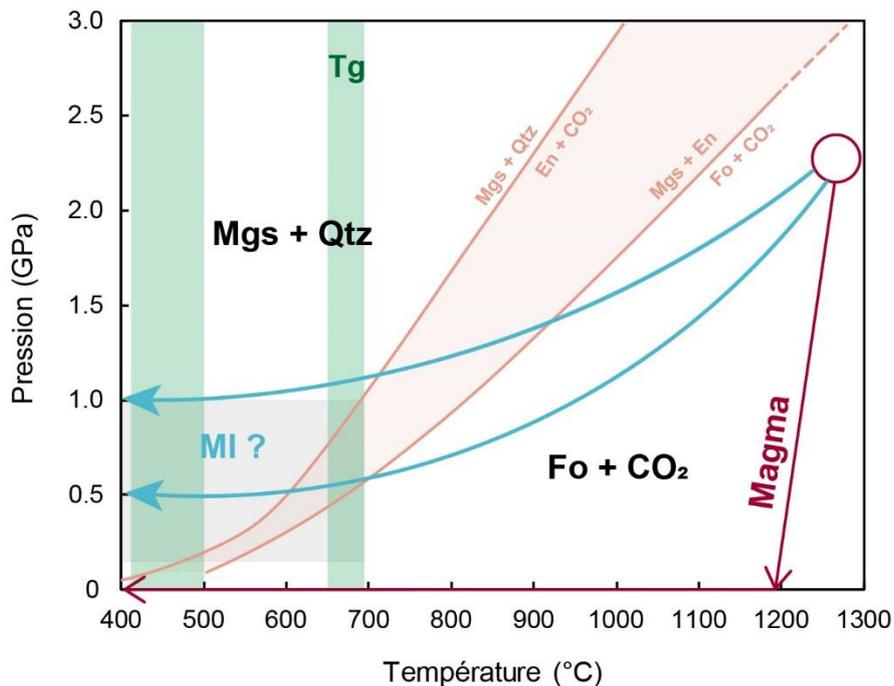


Figure 6.2 : Diagramme pression-température montrant les trajets du magma hôte (en rouge) et des inclusions magmatiques (en bleu), comparés aux réactions de carbonatation de l'olivine et de l'orthopyroxène (en orange ; Wyllie et al., 1983 ; Koziol et Newton, 1998). Deux gammes de températures de transition vitreuse ( $T_g$ , en vert) sont représentées pour les compositions basanitiques : ~ 650-700 °C en l'absence de volatils (Jones et al., 2022) ou ~ 400-500 °C en présence de volatils dissous (Gómez-Ulla, 2018). Le champ en gris correspond à la gamme de pressions internes des inclusions magmatiques avant la trempe, déterminée sur la base des pressions de saturation en éléments volatils ( $H_2O$  et  $CO_2$ ) de la phase vitreuse des inclusions. Abréviations : En, enstatite ; Fo, forstérite ; Mgs, magnésite ; MI, inclusion magmatique ; Qtz, quartz.

### *6.2.2.b Formation des cristaux de carbonates dans la bulle des inclusions magmatiques*

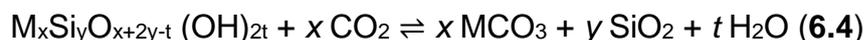
Des microcristaux de différentes natures (carbonates, sulfures, sulfates, soufre natif) ont été observés sur la paroi des bulles des inclusions magmatiques dans des contextes géodynamiques variés (Kamenetsky et al., 2002 ; Kamenetsky et Kamenetsky, 2010 ; Moore et al., 2015 ; Esposito et al., 2016 ; Robidoux et al., 2018 ; Guzmics et al., 2019 ; Tucker et al., 2019 ; Schiavi et al., 2020 ; Venugopal et al., 2020 ; Liptai et al., 2021 ; Buso et al., 2022 ; Feignon et al., 2022). La connaissance des mécanismes de formation de ces microcristaux est importante pour comprendre les processus post-piégeage intervenant au sein des inclusions, et à plus grande échelle, les processus intervenant lors du dégazage des magmas.

L'origine des microcristaux dans les bulles des inclusions magmatiques est mal comprise. Dans le cas des carbonates, l'hypothèse la plus couramment invoquée est qu'ils représentent le produit de la réaction entre le CO<sub>2</sub> de la bulle et les éléments (e.g. Mg, Fe, Ca, Na) diffusant depuis le verre ou le liquide de l'inclusion ou le cristal hôte (Andersen et al., 1984 ; Kamenetsky et al., 2002 ; Moore et al., 2015 ; Robidoux et al., 2018 ; Guzmics et al., 2019 ; Venugopal et al., 2020 ; Liptai et al., 2021). Alternativement, il a également été proposé que l'ensemble des éléments chimiques à l'origine de la formation des microcristaux pouvaient être initialement dissous dans une phase fluide immiscible piégée dans l'inclusion en même temps que le liquide silicaté (Kamenetsky et al., 2002 ; Robidoux et al., 2018).

L'analyse des inclusions du Bas-Vivarais par spectrométrie Raman et SEM-FIB a permis d'identifier des carbonates (Mg-calcite, ferro-magnésite, nahcolite, dolomite), des sulfures (pyrite, chalcopyrite) et exceptionnellement du phosphate de sodium sur la paroi des bulles (voir chapitre 4). Ces cristaux sont associés à deux types de films : (1) un film carbonaté, riche en Ca, dont l'épaisseur varie de 50 à 200 nm ; et (2) un film de faible épaisseur (moins de 50 nm) semblant napper le fond de la bulle (Figure 4.22). Dans le chapitre 4, par analogie avec l'association de couches riches en SiO<sub>2</sub> et en carbonate observées dans les poches de carbonatation à l'interface inclusion-olivine hôte, nous avons proposé que le second film correspondait à du matériel riche en SiO<sub>2</sub>. L'association de carbonates et de matériel riche en silice dans la bulle des inclusions magmatiques irait dans le sens d'une formation des cristaux de carbonates

par réaction entre le composant basanitique de l'inclusion (à l'état liquide ou vitreux) et le CO<sub>2</sub> de la bulle.

La réaction entre le composant basanitique de l'inclusion et le CO<sub>2</sub> de la bulle à l'origine des carbonates serait semblable à la réaction générale de carbonatation des minéraux silicatés (Monasterio-Guillot et al., 2021) :



où M est un métal alcalino-terreux tel que Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ou un métal de transition divalent (e.g. Fe<sup>2+</sup>). Cette réaction est bien connue expérimentalement dans le cas des clinopyroxènes (e.g. Wyllie et al., 1983 ; Luth, 1995 ; Monasterio-Guillot et al., 2021 ; Shatskiy et al., 2023). Dans ce cadre, si l'on considère que nos inclusions basanitiques sont des phases calciques, les produits de réaction seraient de la Mg-calcite et un film riche en silice (quartz ou silice amorphe ; Monasterio-Guillot et al., 2021). Ainsi, la réaction entre le Ca et le Mg du liquide silicaté avec le CO<sub>2</sub> de la bulle pourrait être à l'origine de la formation des microcristaux de Mg-calcite contenus dans les bulles des inclusions du Bas-Vivarais. D'autres réactions de carbonatation peuvent être invoquées pour expliquer la présence de ferro-magnésite dans les bulles, et plus rarement de dolomite. Par exemple, la formation de la ferro-magnésite pourrait impliquer la réaction du composant olivine en solution dans l'inclusion avec le CO<sub>2</sub> selon une réaction proche de (6.1). Enfin, la formation de dolomite pourrait résulter d'une réaction entre le Ca et le Mg de l'inclusion (sous forme de composant diopside en solution) et le CO<sub>2</sub> de la bulle :



L'évolution à haute pression-haute température de la réaction (6.4) n'est pas connue. Dans la Figure 6.3, c'est donc la réaction (6.5) qui est représentée en fonction de la pression et de la température (Slaughter et al., 1975 ; Eggler et al., 1976 ; Wyllie et al., 1983 ; Luth, 1995). Les trajets P-T du magma hôte et des inclusions magmatiques dans la Figure 6.3 sont les mêmes que ceux discutés dans la section précédente. A l'intérieur des inclusions, la réaction de carbonatation du clinopyroxène est franchie à relativement haute température : environ 750 °C ou environ 650 °C selon la pression interne finale de l'inclusion (1 ou 0,5 GPa, respectivement). Ces températures sont 200 à 300 °C au-dessus de la transition vitreuse d'une composition basanitique en présence de volatils ; l'inclusion est donc encore à l'état liquide au

moment de la réaction (Figure 6.3). La même conclusion s'applique si l'on considère les réactions inclusion-CO<sub>2</sub> à l'origine de la précipitation de ferro-magnésite (réactions 6.2 et 6.3 ; Figure 6.2).

La conclusion selon laquelle les microcristaux de carbonates de la bulle se forment lorsque l'inclusion est encore liquide est en accord avec les observations faites par Kamenetsky et al. (2002). Ces derniers proposent que la présence de cristaux encastrés dans des cavités sur la paroi de la bulle implique que l'inclusion était encore liquide ou plastique lors de la formation des cristaux. D'après la Figure 4.24, les carbonates peuvent se former directement dans le liquide de l'inclusion, pas uniquement à l'interface bulle-inclusion.

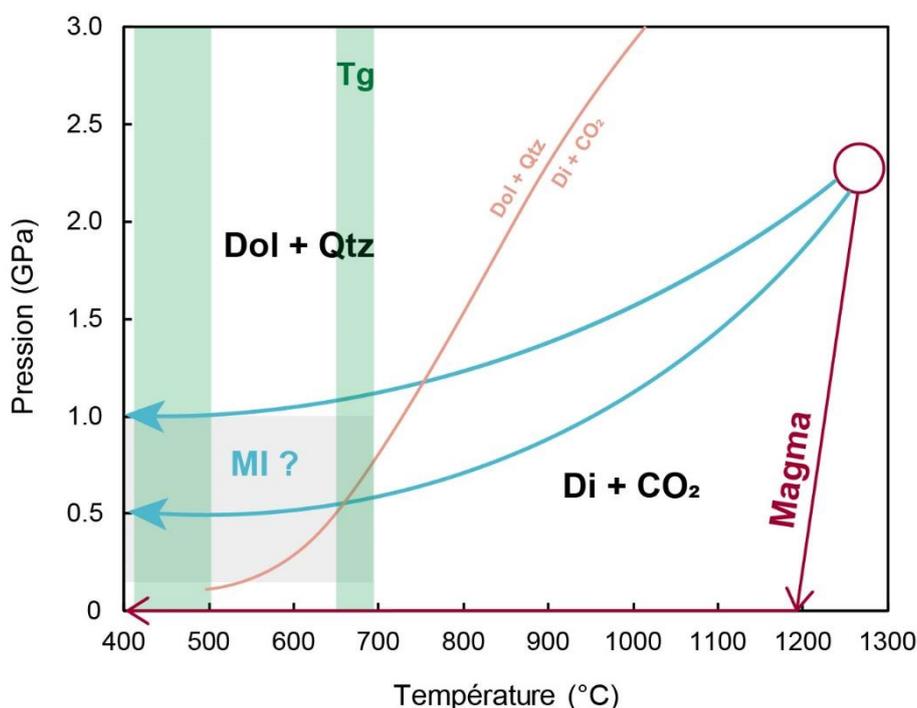


Figure 6.3 : Diagramme pression-température montrant les trajets du magma hôte (en rouge) et des inclusions magmatiques (en bleu), comparés à la réaction de carbonatation du clinopyroxène (en orange ; Luth, 1995). Deux gammes de températures de transition vitreuse (T<sub>g</sub>, en vert) sont représentées pour les compositions basanitiques : ~ 650-700 °C en l'absence de volatils (Jones et al., 2022) ou ~ 400-500 °C en présence de volatils dissous (Gómez-Ulla, 2018). Le champ en gris correspond à la gamme de pressions internes des inclusions magmatiques avant la trempe, déterminée sur la base des pressions de saturation en éléments volatils (H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>) de la phase vitreuse des inclusions. Abréviations : Di, diopside ; Dol, dolomite ; MI, inclusion magmatique ; Qtz, quartz.

Les processus à l'origine de la formation des cristaux de nahcolite ( $\text{NaHCO}_3$ ) et de sulfures ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ) sont méconnus, mais doivent également relever de processus réactionnels entre les éléments chimiques de l'inclusion et les constituants volatils présents dans la bulle ou sous forme dissoute dans le liquide silicaté. D'une part, la réaction du  $\text{CO}_2$  de la bulle avec l'eau et le Na issus de l'inclusion pourrait former des cristaux de nahcolite. D'autre part, la réaction du soufre, vraisemblablement dissout au départ dans la phase liquide, avec le Fe et le Cu du liquide peut être à l'origine de la précipitation des sulfures sur la paroi de la bulle des inclusions.

### **6.3 Compositions des magmas parents et conditions de piégeage des inclusions magmatiques**

#### **6.3.1 Conditions de piégeage des inclusions magmatiques**

Les magmas parents des volcans du Bas-Vivarais ont été piégés au sein des olivines sous la forme d'inclusions au cours de la cristallisation. La détermination des conditions de piégeage (pression et température) de ces inclusions magmatiques peut nous apporter des contraintes sur les conditions de formation des magmas dans cette province.

Dans l'hypothèse d'une formation des inclusions magmatiques par piégeage homogène, la pression minimale de piégeage peut être estimée en se basant sur la pression de saturation en volatils de nos liquides (e.g. Newman et Lowenstern, 2002). La pression minimale nécessaire à la mise en solution des volatils peut être calculée sur la base des compositions en éléments majeurs et des teneurs maximales en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . La plupart des modèles couramment utilisés pour ce calcul sont calibrés pour des faibles teneurs en  $\text{CO}_2$  ( $< 1 \text{ wt}\%$ ) et pour des compositions basaltiques à plus évoluées (e.g. Newman et Lowenstern, 2002 ; Papale et al., 2006 ; Iacono-Marziano et al., 2012 ; Witham et al., 2012 ; Shishkina et al., 2014 ; Ghiorso et Gualda, 2015 ; Allison et al., 2022). Or, il a été montré que la solubilité du  $\text{CO}_2$  dépendait fortement de la composition du magma et de sa teneur en alcalins (e.g. Lesne et al., 2011 ; Allison et al., 2022). Une estimation de la solubilité du  $\text{CO}_2$  pour nos inclusions basanitiques a été obtenue en utilisant les modèles de Duan (2014) et Eguchi et Dasgupta (2018) et en considérant les compositions des inclusions non chauffées (éléments majeurs et eau) et les teneurs en  $\text{CO}_2$  des inclusions homogénéisées

(> 3 wt% CO<sub>2</sub>) ; l'eau n'a été prise en compte que pour le modèle de Duan. Avec le modèle de Duan (2014), on obtient une solubilité de 3,0 wt% CO<sub>2</sub> à 2,5 GPa. En revanche, les solubilités de CO<sub>2</sub> calculées par le modèle d'Eguchi et Dasgupta (2018) sont plus élevées : 3,1 wt% à 1,5 GPa et 5,9 wt% à 2,5 GPa. Ces valeurs sont plus cohérentes avec les solubilités de CO<sub>2</sub> élevées mesurées pour des magmas alcalins sous-saturés en silice (Thibault and Holloway, 1994 ; Brooker et al., 2001).

Les expériences d'homogénéisation à haute pression apportent des informations supplémentaires sur la solubilité du CO<sub>2</sub> pour nos compositions. A 2,5 GPa, la solubilité en CO<sub>2</sub> est supérieure à 4,83 wt%, la teneur en CO<sub>2</sub> maximale mesurée dans le verre des inclusions homogénéisées à cette pression (voir section 5.5.3). Ce résultat montre que le modèle de Duan (2014) sous-estime la solubilité du CO<sub>2</sub> pour des compositions similaires aux nôtres. A 2 GPa, des inclusions possédant jusqu'à 3,88 wt% CO<sub>2</sub> ont été totalement homogénéisées (voir Buso et al., 2022). Cependant, à cette pression, certaines inclusions présentaient encore des bulles après expérience. Pour comparaison, à 2 GPa, le modèle de Duan (2014) prévoit une solubilité de CO<sub>2</sub> plus faible (2,7 wt% CO<sub>2</sub>), tandis que le modèle d'Eguchi et de Dasgupta (2018) donne une solubilité de CO<sub>2</sub> de 4,5 wt%. L'ensemble de ces observations indiquent que la pression de saturation en CO<sub>2</sub> de nos inclusions est comprise entre 2 et 2,5 GPa. Dans ce cas, les liquides piégés au sein des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais doivent s'être formés à des pressions supérieures à 2-2,5 GPa (soit l'équivalent de 70-80 km de profondeur). Ces pressions concordent avec les profondeurs d'équilibre déterminées pour les xénolites mantelliques du Massif Central (Zangana et al., 1997 ; Touron et al., 2008 ; Harvey et al., 2010 ; Yoshikawa et al., 2010 ; Gu et al., 2016). Les pressions maximales mesurées dans la partie sud du Massif Central sont notamment de 1.9 GPa (Harvey et al., 2010). Il est couramment admis que les liquides alcalins sous-saturés en silice sont générés à des pressions comprises entre 2 et 4 GPa selon les modèles (Dasgupta et al., 2007 ; Foley et al., 2012 ; Mallik et Dasgupta, 2014 ; Pilet, 2015). Par conséquent, les liquides auraient été piégés au sein des inclusions magmatiques à des profondeurs proches de leurs régions sources. D'après les études sismiques, la lithosphère sous la partie sud du Massif Central est amincie et la limite lithosphère-asthénosphère se trouve autour de 60-80 km (Babuška et al., 2002). Il semble donc que le manteau source des magmas du Bas-Vivarais se situe à proximité de la limite lithosphère-asthénosphère.

Afin de déterminer les températures de piégeage des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais, nous avons utilisé le thermomètre olivine-liquide de Putirka et al. (2007) en considérant des pressions de 2 et 2,5 GPa (Figure 6.4). Pour 2 GPa, les températures de piégeage varient de 1203 à 1338 °C ( $1262 \pm 29$  °C en moyenne). Pour 2,5 GPa, les températures varient de 1227 à 1362 °C ( $1287 \pm 29$  °C en moyenne). Les magmas parents du volcanisme du Bas-Vivarais ont donc des températures en moyenne équivalentes ou supérieures à 1262 °C.

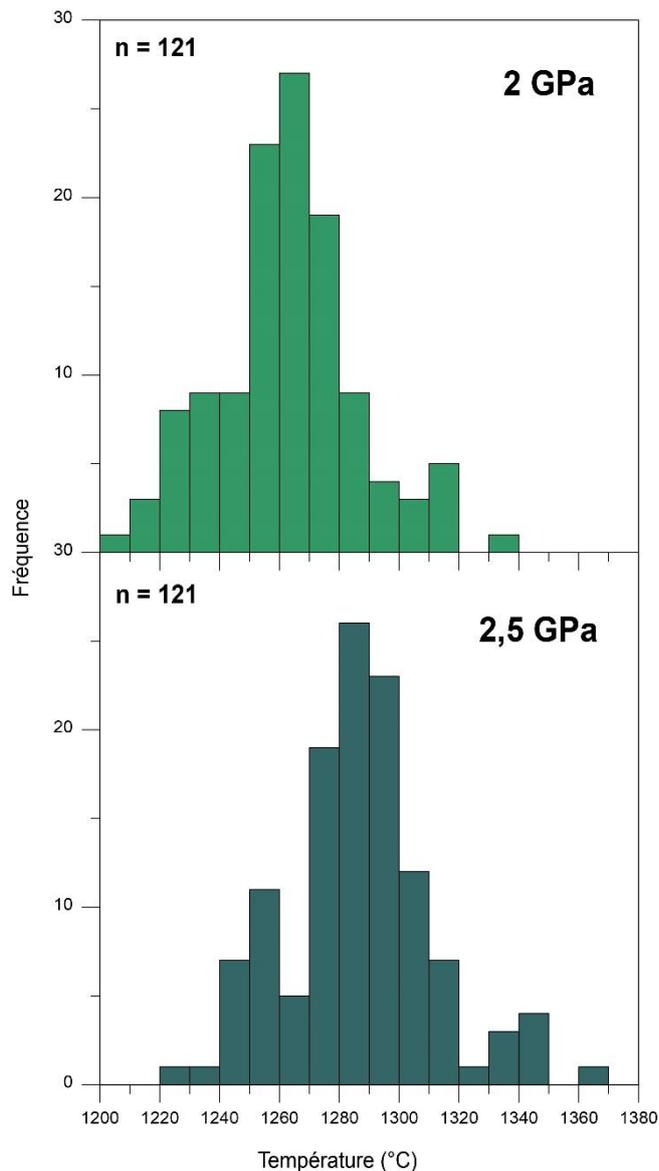


Figure 6.4 : Histogramme des températures de piégeage des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais. Les températures ont été calculées en utilisant le thermomètre olivine-liquide de Putirka et al. (2007) en considérant des pressions de piégeage de 2 et 2,5 GPa. L'erreur associée à des estimations est  $\pm 29$  °C.

### 6.3.2 Evolution des magmas avant leur piégeage

Les teneurs en éléments compatibles peuvent renseigner sur la cristallisation des liquides avant leur piégeage. Tout d'abord, le Sc et le V ne montrent pas de corrélation avec la teneur en SiO<sub>2</sub> (Figure 5.8), témoignant de l'absence de cristallisation de clinopyroxène avant le piégeage des liquides. En revanche, on observe des variations importantes des teneurs en Ni et Cr (Figure 5.8) et une bonne corrélation positive du nickel avec le MgO (Figure 6.5). Ces observations témoignent d'une cristallisation d'olivine dans le liquide avant son piégeage au sein des inclusions. Cependant, les teneurs élevées en Fo (86 à 88 ; Figure 5.2) des olivines hôtes indiquent un faible taux de cristallisation de l'olivine. Les magmas auraient donc commencé à être piégés en profondeur très peu de temps après leur formation. Au vu de la forte corrélation entre le Mg# du verre des inclusions et la teneur en Fo de l'olivine, il est possible que les liquides aient été piégés dans les cristaux d'olivine à différents stades d'évolution du magma (Figure 5.2j).

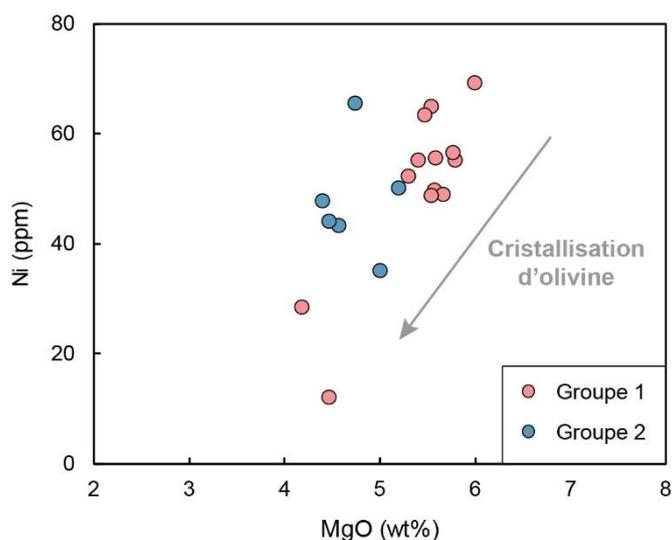


Figure 6.5 : Ni en fonction du MgO pour les inclusions du Bas-Vivaraïns. Les inclusions du groupe 1 et du groupe 2 sont représentées séparément.

Les compositions en éléments majeurs et traces des inclusions magmatiques sont majoritairement semblables aux analyses en roche totale (Figures 5.1, 5.3, 5.5 et 5.10) et sont presque systématiquement restreints aux champs des basanites et des trachy-basaltes. Ces observations indiquent une faible différenciation des magmas en profondeur, ce qui est incompatible avec un réservoir de grande taille sous le Bas-Vivaraïns. Par conséquent, après avoir été formés, les magmas ont été rapidement

transportés jusqu'en surface sans grande période de stockage dans la croûte ou dans le manteau supérieur.

### **6.3.3 Diversité inter-édifices des inclusions du Bas-Vivarais**

L'analyse des compositions en éléments majeurs, traces et volatils des inclusions du Bas-Vivarais nous ont permis de définir trois familles d'inclusions. Le premier groupe est constitué des inclusions provenant de la Coupe de Jaujac, du volcan du Souilhol, de la Gravenne de Thueyts et de la Gravenne de Montpezat. En effet, les compositions (éléments majeurs, traces et volatils) des inclusions provenant de Jaujac, Souilhol et Thueyts sont très proches (Figure 5.2 ; Tableaux 5.1-5.4). Ces inclusions sont les plus pauvres en SiO<sub>2</sub> et les plus riches en éléments incompatibles (e.g. Ba, Nb, La) et en CO<sub>2</sub>. Les inclusions issues de Montpezat possèdent majoritairement des compositions similaires, exceptées pour leurs teneurs en CaO et Na<sub>2</sub>O (Figure 5.2). Une seule analyse en éléments traces a été faite et aucune expérience d'homogénéisation n'a été réalisée pour cet édifice. Il semble donc difficile de confirmer ou d'infirmer l'appartenance de Montpezat au groupe 1. Cependant, au vu de la richesse en CO<sub>2</sub> de la phase vitreuse des inclusions non chauffées de Montpezat (jusqu'à 1,07 wt% CO<sub>2</sub>) et de sa proximité géographique avec les autres édifices de ce groupe, Montpezat est rattaché au groupe 1 pour la suite de la discussion. Le second groupe d'édifices rassemble le maar de Lac-d'Issarlès et le Suc de Cherchemuse. Leurs inclusions sont les plus riches en SiO<sub>2</sub> et les plus pauvres en éléments incompatibles (e.g. Ba, Nb, La) et CO<sub>2</sub>.

Les inclusions du dernier édifice, le cône de Grange Neuve (appartenant au complexe du Pic de l'Etoile), présentent certaines caractéristiques qui les rapprochent du groupe 1 (voir section 5.2) et d'autres caractéristiques spécifiques qui nous poussent à les mettre à part dans une troisième famille. Les inclusions de Grange Neuve ont notamment des teneurs en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Cl et S plus élevées et des teneurs en MgO, FeO et CO<sub>2</sub> (phase vitreuse) plus faibles que les inclusions du groupe 1. En l'absence d'analyses des éléments traces et d'expériences d'homogénéisation qui permettraient peut-être de tirer une conclusion définitive, on choisit ici de retirer du groupe 1 les inclusions de Grange Neuve et d'en faire un groupe à part.

Il est intéressant de noter que cette répartition en trois groupes d'édifices sur une base géochimique semble suivre une logique géographique et, pour partie, chronologique. En effet, les édifices constituant le groupe 1 (Coupe de Jaujac, volcan du Souilhol, Gravenne de Thueyts et Gravenne de Montpezat) sont tous attenants et situés dans la partie sud du Bas-Vivarais (Figure 3.1). Au contraire, le maar de Lac-d'Issarlès et le Suc de Cherchemuse sont deux édifices contigus situés à une vingtaine de kilomètres au nord-ouest des édifices du groupe 1. Le cône de Grange Neuve (complexe du Pic de l'Etoile) est quant à lui situé à une dizaine de kilomètres au nord-est du groupe 1. D'après les datations, les édifices de Jaujac, Souilhol et Thueyts appartiennent à la phase éruptive la plus récente (Rochette et al., 1993 ; Guérin et Gillot, 2007 ; Nomade et al., 2014 ; Sasco et al., 2017 ; Raynal et Defive, 2019). En revanche, les autres édifices de cette étude sont rattachés à une phase volcanique plus ancienne. Ainsi, les différences de compositions observées entre les trois groupes d'inclusions pourraient être liées à une variation spatiale et temporelle de la source ou des processus de genèse des magmas.

Les principaux processus pouvant expliquer la diversité compositionnelle des magmas du Bas-Vivarais et leur évolution avant le piégeage par les inclusions sont la cristallisation fractionnée, la fusion partielle, un mélange de magma, une hétérogénéité de source ou une réaction avec l'encaissant. Dans un graphique  $C^H/C^M$  vs.  $C^M$ , où  $C^H$  et  $C^M$  sont les concentrations d'un élément trace hautement incompatible (e.g. Rb, Th) et d'un élément modérément incompatible (e.g. Nd, Sr), la fusion partielle est exprimée par une ligne droite avec une pente  $>1$ , tandis que la cristallisation fractionnée produirait une ligne quasi-horizontale, et le mélange (de magma ou de source) une courbe (Schiano et al., 2010 ; Le Voyer et al., 2017). Dans la Figure 6.6a-b, les inclusions du Bas-Vivarais se placent sur une ligne droite non horizontale, excluant ainsi la cristallisation fractionnée comme processus principal à l'origine de la gamme de composition des inclusions. Cette conclusion est également appuyée par le fait que les compositions les plus riches en  $SiO_2$  soient aussi les plus pauvres en éléments incompatibles (compositions du groupe 2 ; Figures 5.2, 5.8). De la même manière, dans un graphique  $\log(C^C)$  vs.  $\log(C^M)$ , où  $C^C$  est la concentration d'un élément trace compatible (e.g. Sc), les inclusions du Bas-Vivarais se placent sur une ligne droite horizontale, excluant également la cristallisation fractionnée (Figure 6.6c). Dans un graphique  $C^H/C^C$  vs.  $C^C$ , la ligne droite non horizontale définie par les inclusions du

Bas-Vivarais confirme qu'elles semblent liées à des degrés variables de fusion partielle (Figure 6.6d). Cependant, nous ne pouvons pas exclure qu'un processus de mélange (de magmas ou de source) soit la cause de la variabilité de composition des inclusions.

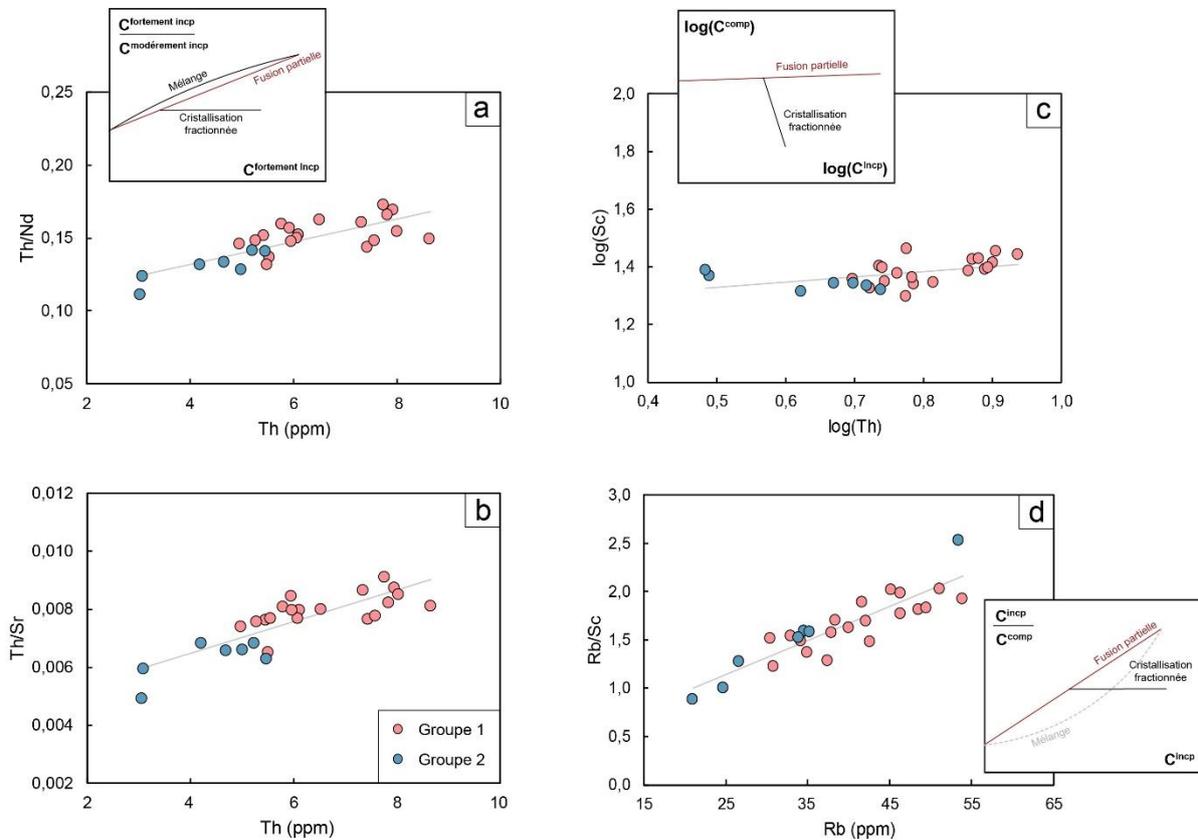


Figure 6.6 : Variations des compositions en éléments traces des inclusions du Bas-Vivarais. (a) Rapport Th/Nd en fonction de la teneur en Th (ppm) ; (b) Rapport Th/Sr en fonction de la teneur en Th (ppm) ; (c) log (Sc) en fonction de log (Th) ; (d) Rapport Rb/Sc en fonction de la teneur en Rb (ppm). Les inclusions issues du groupe 1 (cercle rose) et du groupe 2 (cercle bleu) sont représentées.

L'ensemble de ces observations attestent que les différents groupes d'inclusions du Bas-Vivarais ne sont pas liées par un processus de cristallisation fractionnée. Au contraire, ils semblent être liés soit à différents degrés de fusion partielle d'une source homogène, soit à la fusion d'une source hétérogène. Dans le cas d'une source homogène, les magmas du groupe 2 seraient issus de degrés de fusion plus élevés que ceux du groupe 1. Des degrés de fusion plus faibles pour les magmas du groupe 1 expliqueraient notamment leurs teneurs plus importantes en éléments incompatibles et en CO<sub>2</sub>. Au contraire, des degrés de fusion partielle plus élevés expliqueraient les teneurs plus faibles en éléments incompatibles et en CO<sub>2</sub> des magmas du groupe 2. Dans le cas d'une source hétérogène, la variabilité de

composition des magmas s'expliquerait par une variabilité de composition de la source. La fusion d'une source plus enrichie en éléments incompatibles expliquerait la richesse des magmas du groupe 1 en éléments incompatibles et en CO<sub>2</sub>. Au contraire, la fusion d'une source plus appauvrie pourrait être à l'origine des teneurs plus faibles en éléments incompatibles et en CO<sub>2</sub> des magmas du groupe 2. Ainsi, le contraste compositionnel entre les groupes 1 et 2 est dicté par des processus à la source : différence de taux de fusion d'une source homogène ou fusion d'une source hétérogène. Nous verrons plus loin (section 6.4.2) que les interactions profondes entre les magmas et le manteau environnant peuvent également jouer un rôle.

### **6.3.4 Composition des magmas parents du volcanisme du Bas-Vivarais**

Les compositions des inclusions du Bas-Vivarais attestent de la cristallisation d'olivine dans les magmas avant leur piégeage dans les cristaux. Les compositions potentielles des magmas primaires des édifices du groupe 1 et 2 du Bas-Vivarais ont été reconstituées par des calculs d'addition d'olivine à l'aide du logiciel MIMiC (Rasmussen et al., 2020). Ces calculs consistent à ajouter numériquement des incréments d'olivine à l'équilibre jusqu'à ce que le liquide soit à l'équilibre Fe-Mg avec des olivines mantelliques. Les valeurs d'entrée nécessaires au logiciel MIMiC sont : la composition en éléments majeurs du liquide, les teneurs en S, Cl, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>, la teneur en forstérite de l'olivine mantellique, le coefficient d'équilibre  $K_D^{Fe-Mg}$  et l'état d'oxydation du liquide. A la sortie, les données fournies par le logiciel sont la composition calculée du liquide en éléments majeurs et volatils, et le pourcentage d'olivine ajoutée.

Les valeurs de  $K_D^{Fe-Mg}$  et d'état d'oxydation du liquide utilisées sont les mêmes que celles employées pour la correction de la cristallisation post-piégeage (PEC ; voir section 5.1). Afin d'obtenir les compositions moyennes des magmas primaires des groupes 1 et 2, les moyennes des compositions en éléments majeurs et des teneurs en H<sub>2</sub>O des inclusions non chauffées mais corrigées de la PEC ont été utilisées. Les teneurs en Cl et F prises en compte sont les compositions moyennes des inclusions non chauffées pour chacun des groupes. Pour les teneurs en CO<sub>2</sub>, nous avons utilisé les valeurs moyennes des inclusions homogénéisées, car la majorité du CO<sub>2</sub> est contenue dans les bulles. Le même choix a été fait pour les teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Concernant les teneurs en S, nous avons considéré que 10 % du S au minimum était contenu dans la bulle (voir section 6.1.1.b). Ainsi les teneurs en S utilisées sont les teneurs moyennes des inclusions non chauffées, auxquelles nous avons ajouté les 10 % de S escomptés dans la bulle. Globalement, les compositions de départ utilisées pour les groupes 1 et 2 sont celles présentées dans le Tableau 6.1.

Tableau 6.2 : Compositions des liquides primaires à l'origine des magmas du Bas-Vivarais. Les compositions sont calculées avec le logiciel MIMiC (Rasmussen et al., 2020), en utilisant un rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  égal à 0,19 (Gaborieau et al., 2020) et en se basant sur les compositions des inclusions magmatiques du Tableau 6.1.

OI-Fo source <sup>a</sup>	Fo 88,5		Fo 91	
	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 1	Groupe 2
SiO <sub>2</sub>	43,6	45,9	43,4	45,4
TiO <sub>2</sub>	2,8	2,6	2,6	2,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,8	15,1	13,5	13,7
FeO <sub>T</sub>	9,8	9,7	9,8	9,7
MnO	0,2	0,1	0,1	0,1
MgO	9,2	9,7	12,6	13,2
CaO	12,3	10,6	11,2	9,6
Na <sub>2</sub> O	4,3	4,0	3,9	3,6
K <sub>2</sub> O	1,8	1,4	1,6	1,3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,0	0,9	0,9	0,8
$\Sigma$ <sup>b</sup>	97,1	97,5	97,2	97,6
F <sup>c</sup>	1100	766	1008	700
Cl	1798	1212	1647	1107
S	1984	1694	1818	1547
H <sub>2</sub> O <sup>d</sup>	1,37	1,26	1,25	1,15
CO <sub>2</sub>	3,35	2,02	3,07	1,85
Mg# <sup>e</sup>	67,2	68,2	73,3	74,1
X <sub>OI</sub> <sup>f</sup>	4,2	6,9	13,6	16,9

<sup>a</sup> OI-Fo correspond au pourcentage de forstérite de l'olivine à l'équilibre avec le magma primaire dans la source mantellique partiellement fondue, c'est-à-dire au rapport molaire  $100 \times Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$ . <sup>b</sup> Les concentrations d'oxydes sont données en pourcentage en poids (wt%) après normalisation à 100 wt% (sans les éléments volatils).  $\Sigma$  est la somme des éléments majeurs recalculés, avant normalisation. <sup>c</sup> Les concentrations en F, Cl et S sont en ppm. Le logiciel MIMiC ne recalcule pas le fluor, cet élément a donc été calculé de façon à ce que le rapport F/éléments incompatibles après calcul soit égal au rapport F/éléments incompatibles des inclusions. <sup>d</sup> Les teneurs en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> sont en wt%. <sup>e</sup> Mg# est le rapport molaire  $100 \times Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$  des liquides primaires, calculé en utilisant un rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  égal à 0,19 (Gaborieau et al., 2020). <sup>f</sup> X<sub>OI</sub> est le pourcentage (wt%) d'olivine ajouté aux compositions des inclusions magmatiques pour remonter aux magmas primaires.

En ce qui concerne le choix de la teneur en forstérite de l'olivine mantellique, deux valeurs de référence ont été utilisées pour tester différents types de source : Fo<sub>91</sub> pour représenter une source péridotitique et Fo<sub>88,5</sub> pour représenter une source pyroxénitique. Cette valeur de Fo<sub>88,5</sub> est située dans la partie haute de la gamme des Mg# des pyroxénites naturelles (40-90 ; Lambart et al., 2013). Cependant, les olivines dans les expériences de fusion partielle de pyroxénites peuvent atteindre et même dépasser de telles teneurs en forstérite.

Les compositions moyennes des liquides primaires des édifices du groupe 1 et du groupe 2 du Bas-Vivarais sont montrées dans le Tableau 6.2. D'après les calculs, les magmas primaires du groupe 1 ont cristallisé en moyenne 4,2 % (source pyroxénitique – Fo<sub>88,5</sub>) ou 13,6 % (source péridotitique – Fo<sub>91</sub>) d'olivine avant d'être piégés dans les inclusions. Les magmas primaires du groupe 2 ont cristallisé en moyenne 6,9 % (source pyroxénitique – Fo<sub>88,5</sub>) ou 16,9 % (source péridotitique – Fo<sub>91</sub>) d'olivine.

La composition présumée de l'olivine résiduelle dans la source a un effet très important sur les compositions en MgO des liquides primaires modélisés (Figure 6.7). Les magmas primaires calculés dans le cas d'une olivine résiduelle Fo<sub>88,5</sub> dans la source ont des teneurs en MgO un peu plus élevées que les inclusions : 9,2 wt% pour le groupe 1 et 9,7 wt% pour le groupe 2 (contre 7,6 wt% et 7,0 wt% pour les inclusions des groupes 1 et 2, respectivement). Dans le cas de l'équilibre avec une olivine résiduelle Fo<sub>91</sub> (source péridotitique), les teneurs en MgO des magmas primaires sont beaucoup plus élevées que les inclusions : 12,6 wt% pour le groupe 1 et 13,2 wt% pour le groupe 2.

L'enrichissement en MgO est le changement le plus marqué provoqué par l'addition d'olivine pour remonter aux magmas primaires. Pour la majorité des autres éléments, les changements sont plus modestes et en sens inverse : l'addition d'olivine a pour conséquence une légère dilution des teneurs en SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, Cl, F, S, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> dans les liquides primaires par rapport aux inclusions (Figure 6.7). Enfin, les concentrations en FeO, MnO et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> des inclusions et des liquides primaires modélisés sont semblables. Les concentrations en FeO<sub>T</sub> semblent tout de même diminuer légèrement avec la cristallisation d'olivine (en moyenne 9.7 à 9.8 wt% pour les liquides primaires vs. 9.5 à 9.7 wt% pour les inclusions).

Nous verrons dans la section 6.4.2 que les liquides piégés dans les inclusions magmatiques du Bas-Vivarais semblent être issus de la fusion d'une pyroxénite. Dans ce cas, les compositions des liquides primaires les plus proches de la réalité doivent être ceux à l'équilibre avec une olivine  $Fo_{88,5}$ .

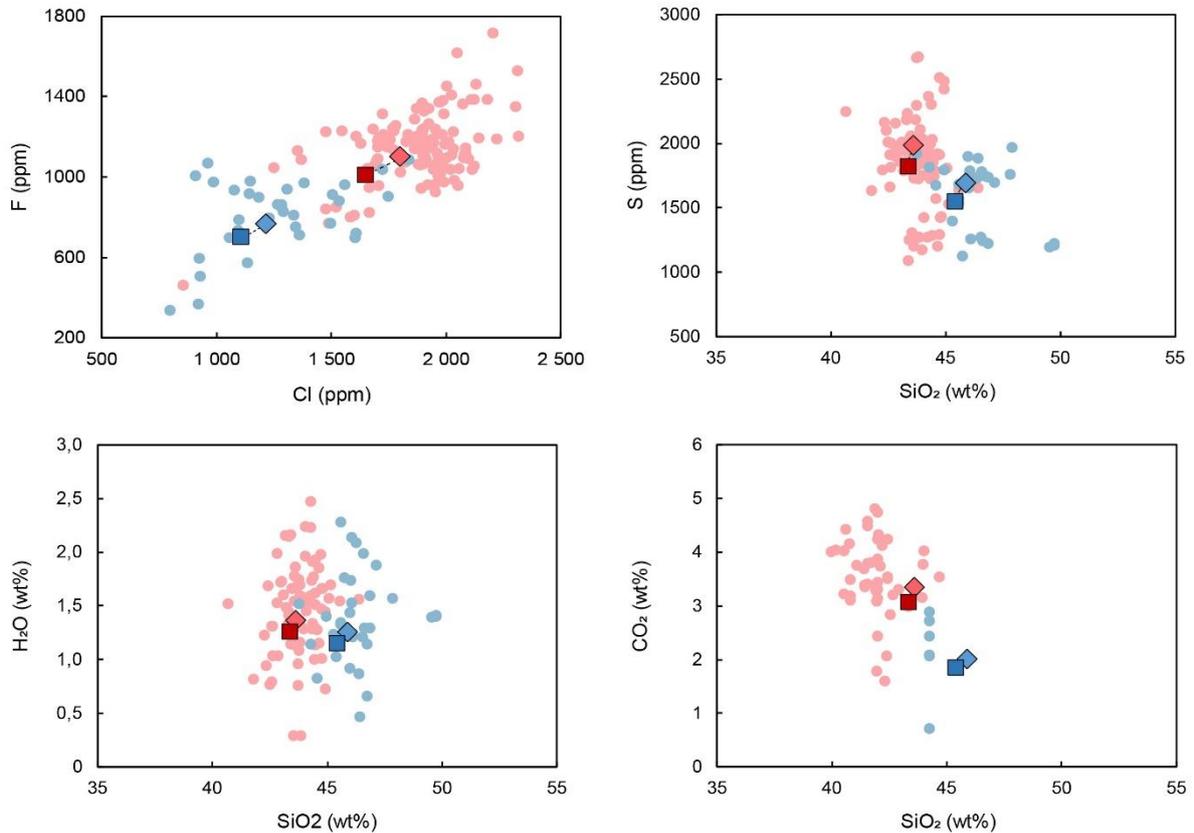


Figure 6.7 : Compositions en éléments majeurs et volatils des inclusions magmatiques et des liquides primaires du Bas-Vivarais. Toutes les compositions en éléments majeurs sont normalisées à 100 % (sans les éléments volatils). Pour les éléments majeurs, Cl et F, les inclusions non chauffées et homogénéisées sont représentées. Pour S et  $H_2O$ , seules les inclusions non chauffées sont représentées. Pour le  $CO_2$  seules les inclusions homogénéisées sont montrées. Les inclusions appartenant au groupe 1 (cercles roses) et au groupe 2 (cercles bleus) sont distinguées. Les liquides primaires ont été calculés à l'aide du logiciel MIMiC (Rasmussen et al., 2020) pour des teneurs en Fo des olivines résiduelles de 88,5 (losange) et 91 (carré). Les liquides primaires de chaque groupe suivent le même code couleur que les inclusions magmatiques.

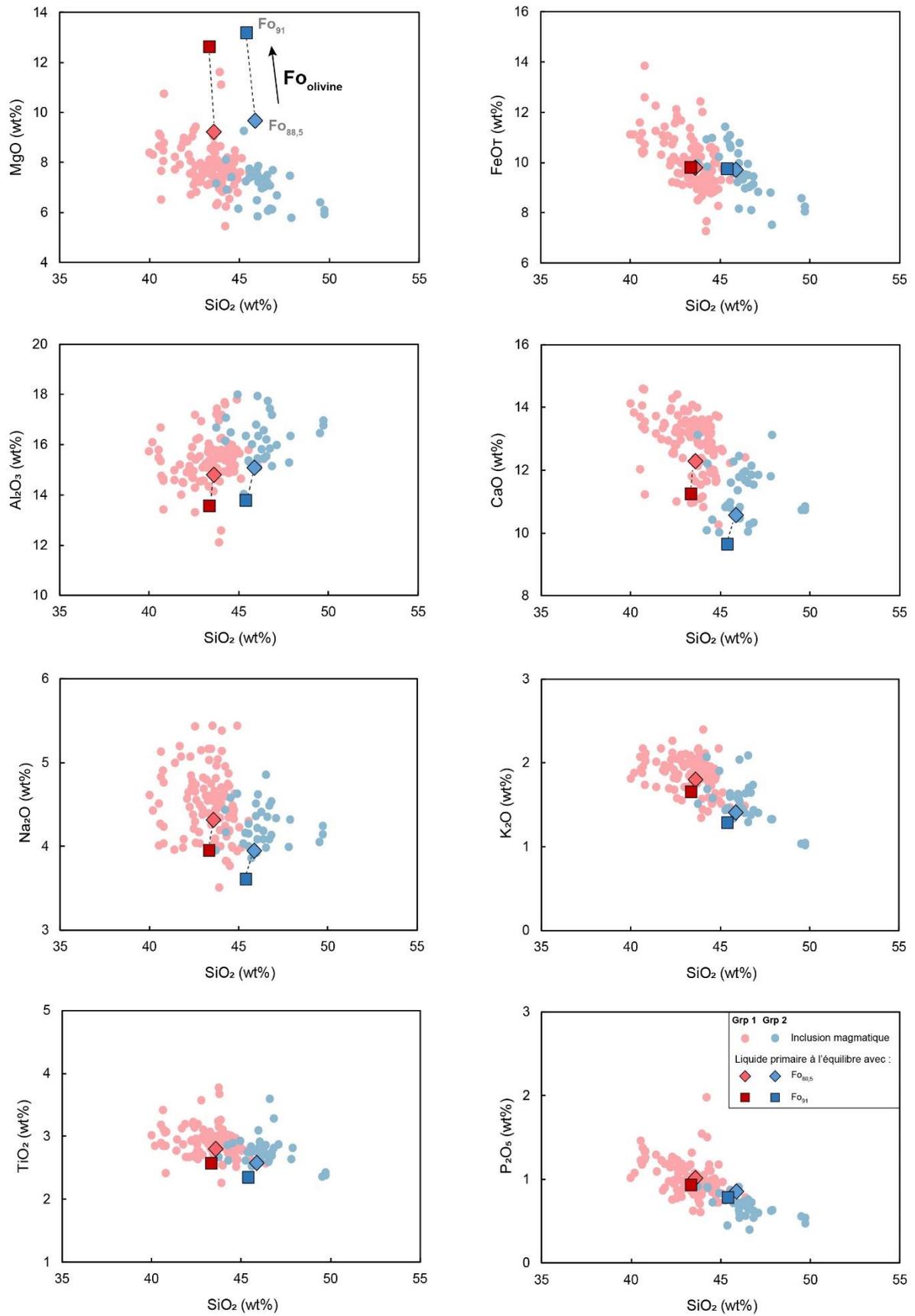


Figure 6.7 (Suite).

## **6.4 Contraintes sur la nature du manteau source des magmas du Bas-Vivarais**

### **6.4.1 Minéralogie du manteau source**

Outre la pression et la température, la composition chimique et la minéralogie de la source mantellique ont un impact majeur sur la composition des liquides magmatiques produits. En effet, les phases minérales présentes dans le manteau source des magmas ont une influence directe sur les concentrations en éléments majeurs et traces des laves mises en place en surface.

La présence de grenat dans le manteau source va notamment fractionner préférentiellement les terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes lors des processus de fusion. Les rapports La/Yb et Dy/Yb sont couramment utilisés afin de distinguer la fusion d'une péridotite à spinelle et d'une péridotite à grenat (Thirlwall et al., 1994 ; Bogaard et Wörner, 2003 ; Gómez-Ulla et al., 2018). Au contraire du La, Yb est compatible dans le grenat : les rapports La/Yb seront donc élevés dans la phase liquide lors de la fusion dans le champ du grenat. Les rapports Dy/Yb seront également élevés en présence de grenat dans le manteau source. Dans le champ de stabilité du spinelle, les rapports La/Yb et Dy/Yb sont souvent relativement faibles (respectivement  $< 10$  et  $\sim 1$  ; Bogaard et Wörner, 2003). Concernant les inclusions du Bas-Vivarais, elles possèdent des rapports La/Yb et Dy/Yb caractéristiques de la fusion en domaine à grenat : de 17,0 à 31,2 pour La/Yb et de 2,4 à 3,4 pour Dy/Yb (Figure 6.8). Cependant, la présence de spinelle dans la source n'est pas exclue. D'après Thirlwall et al. (1994), les magmas issus de la fusion de faciès à grenat et à spinelle (à la transition entre le faciès à grenat à haute pression et le faciès à spinelle à plus basse pression) possèdent des caractéristiques identiques à celles des magmas issus de la fusion dans le domaine à grenat. Ainsi, les spectres de terres rares des magmas du Bas-Vivarais sont compatibles avec la présence de grenat ou de grenat et de spinelle dans leur manteau source.

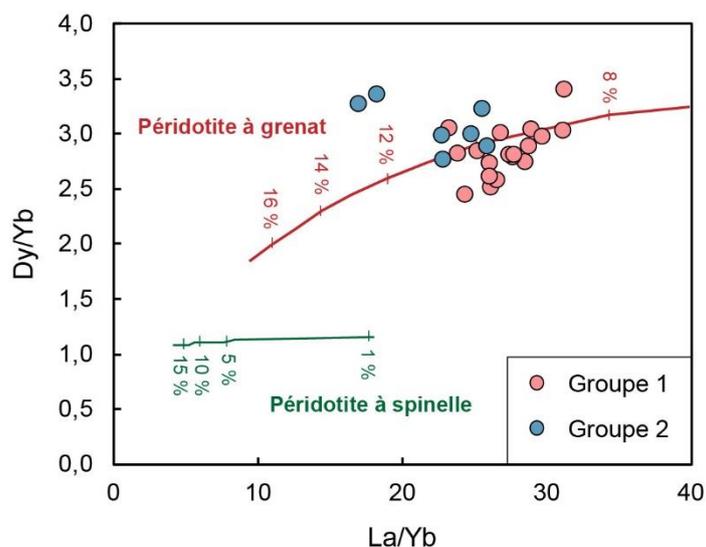


Figure 6.8 : Dy/Yb en fonction de La/Yb pour les groupes 1 et 2 des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais. Les courbes de fusion d'une péridotite à grenat et d'une péridotite à spinelle représentées sont issues de Bogaard et Wörner (2003).

Dans la Figure 5.5, les teneurs en éléments traces des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais sont présentées selon l'ordre d'incompatibilité défini pour les OIB (Sun et McDonough, 1989). Cet ordre est couramment utilisé en domaine intraplaque et est particulièrement bien adapté dans le cas de la fusion partielle d'une lherzolite anhydre (paragenèse à olivine + orthopyroxène + clinopyroxène + grenat  $\pm$  spinelle). Cependant, Jannot et al. (2005) ont mis en évidence, sur la base de la méthode développée par Schiano et al. (1993), la spécificité du comportement du K et du Nb dans les inclusions de la Chaîne des Puys. En effet, le K et, dans une moindre mesure, le Nb, ont un comportement moins incompatible que ce qui est habituellement attendu. D'après leur calcul, le degré d'incompatibilité du K est en réalité compris entre celui du Dy et du Ti, et le degré d'incompatibilité du Nb est compris entre celui de l'Eu et du Sr. A titre de comparaison, l'ordre d'incompatibilité défini pour les OIB (Sun et McDonough, 1989) est :  $Th > U \approx Nb = Ta \approx K > La$ . Les compositions en éléments traces des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais sont comparées à celles des inclusions de la Chaîne des Puys dans la Figure 6.9. On constate que les inclusions magmatiques issues de ces deux provinces montrent une grande similitude compositionnelle (niveaux de concentrations, anomalies) et que l'ordre d'incompatibilité proposé par Jannot et al. (2005) semble applicable aux inclusions du Bas-Vivarais (Figure 6.9b).

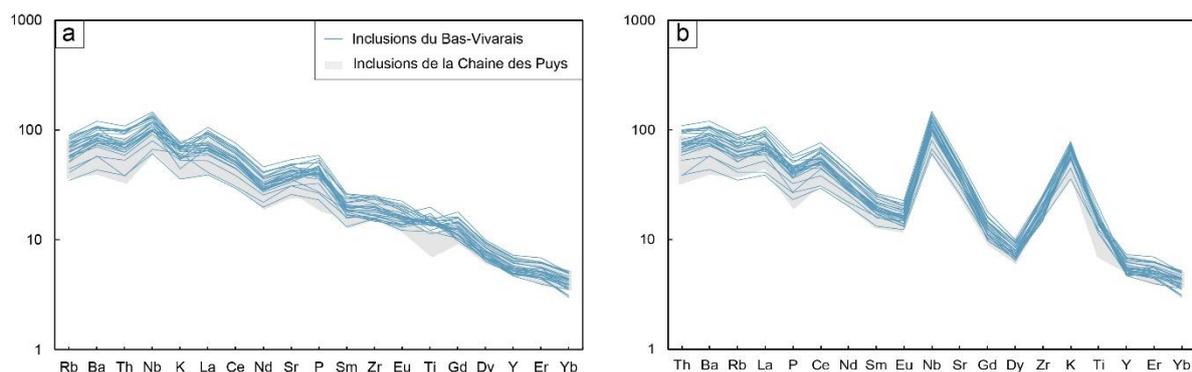


Figure 6.9 : Compositions en éléments traces des inclusions du Bas-Vivarais comparées à celles des inclusions de la Chaîne des Puys (Jannot, 2005) : en (a), les éléments traces sont classés selon l'ordre d'incompatibilité des MORBs (Hofmann, 1997) et en (b), selon l'ordre d'incompatibilité calculé par Jannot (2005). L'ensemble des compositions sont normalisées au manteau primitif (McDonough et Sun, 1995).

Avec l'ordre d'incompatibilité défini par Jannot et al. (2005), les spectres des inclusions du Bas-Vivarais affichent deux fortes anomalies positives en K et en Nb (Figure 6.9b). Ces deux anomalies étaient également visibles dans les spectres des inclusions de la Chaîne des Puys (Jannot, 2005). La présence de ces anomalies positives et la modification du degré d'incompatibilité de ces deux éléments mettent en évidence la présence d'une ou de plusieurs phases minérales susceptibles de modifier le comportement du K et du Nb dans la source de ces liquides. Les phases en question sont l'amphibole et le phlogopite (Dalpé, 1994 ; LaTourrette et al., 1995 ; Green et al., 2000 ; Tiepolo et al., 2000, 2007 ; Adam et Green, 2006 ; Condamine et al., 2022). En effet, pour les liquides basanitiques, le coefficient de partage minéral/liquide du potassium,  $D^K$ , est de 3,67 pour le phlogopite (LaTourrette et al., 1995) et varie de 0,58 (LaTourrette et al., 1995) à 1,36 (Dalpé, 1994) pour l'amphibole. Dans une moindre mesure, la présence de phlogopite ou d'amphibole peut également affecter la compatibilité du Nb :  $D^{Nb}$  varie de 0,09 (LaTourrette et al., 1995) à 0,60 (Condamine et al., 2022) pour le phlogopite ;  $D^{Nb}$  varie de 0,05 (Dalpé, 1994) à 0,59 (Condamine et al., 2022) pour l'amphibole. Ce coefficient de partage minéral/liquide dépend fortement de la teneur en titane de l'amphibole (Tiepolo et al., 2007). En l'absence de ces deux phases hydratées, le potassium et le niobium sont fortement incompatibles ( $D \sim 0$ ).

La présence d'une ou de plusieurs phases hydratées dans le manteau source des magmas du Massif Central a déjà été évoquée afin d'expliquer certaines caractéristiques pétrographiques ou géochimiques. Tout d'abord, la pargasite et le

phlogopite ont été décrits dans de nombreuses enclaves mantelliques du Massif Central (Downes et Dupuy, 1987 ; Touron et al., 2008 ; Yoshikawa et al., 2010 ; Wagner et Pascal, 2012 ; Denis et al., 2015 ; Martin et al., 2017 ; Uenver-Thiele et al., 2017) et du Bas-Vivarais en particulier (Zangana et al., 1997 ; Uenver-Thiele et al., 2017 ; Denis et al., 2015). De plus, les variations chimiques observées dans les basaltes du stratovolcan du Cantal sont interprétées comme le résultat de la fusion du manteau lithosphérique et de veines d'hornblendite (amphibole  $\pm$  clinopyroxène ; Pilet et al., 2005). En outre, la participation du phlogopite à la réaction de fusion dans le manteau a été suggérée afin d'expliquer la formation des laves potassiques du Massif Central (leucitites et néphélinites ; Wilson et Downes, 1991).

Les liquides produits par la fusion d'une source en présence de phlogopite sont généralement riches en  $K_2O$  ( $K_2O/Na_2O > 1$  ; e.g. Condamine et Médard, 2014). Dans le cas des inclusions magmatiques de la Chaîne des Puys, le rapport  $K_2O/Na_2O$  relativement bas et l'absence d'anomalie en Ba avaient poussé Jannot (2005) à conclure que la phase hydratée présente dans le manteau source était l'amphibole. Dans le cas du Bas-Vivarais, les liquides piégés ont un rapport  $K_2O/Na_2O < 1$  (entre 0,24 et 0,52 ; 0,41 en moyenne), ne traduisant pas une richesse en potassium. Cependant, une corrélation positive est observée entre les rapports Nb/Th et Ta/Th, et Ba/Th et Rb/Th (Figure 6.10). Lors de la fusion d'une source anhydre, les HFSE (e.g. Nb et Ta), les LILE (e.g. Rb et Ba) et le Th sont fortement incompatibles ( $D \sim 0$ ). Dans ce cas, les rapports Nb/Th et Ta/Th, et Ba/Th et Rb/Th doivent être invariables et ne pas afficher de corrélation. Ainsi, la corrélation positive observée dans la Figure 6.10 rend compte d'une différence de compatibilité entre le Th et les éléments Nb, Ta, Rb et Ba. Comme nous l'avons vu précédemment, la présence d'amphibole ou de phlogopite lors de la fusion modifie le comportement du Nb, mais également celui du Ta. En effet, le coefficient de partage minéral/liquide du tantale,  $D^{Ta}$ , varie de 0,09 (Adam et al., 1993) à 0,51 (Condamine et al., 2022) pour l'amphibole, et de 0,11 (Green et al., 2000) à 0,35 (Condamine et al., 2022) pour le phlogopite. Par contre, dans le cas du Rb et du Ba, seul le phlogopite modifie leurs comportements. En effet, le Rb et le Ba sont fortement compatibles avec le phlogopite, mais pas avec l'amphibole (LaTourrette et al., 1995 ; Tiepolo et al., 2007). Pour le phlogopite, le coefficient de partage  $D^{Rb}$  varie de 1,10 à 6,27 (LaTourrette et al., 1995 ; Green et al., 2000 ; Condamine et al., 2022) et  $D^{Ba}$  varie de 2,48 (LaTourrette et al., 1995) à 4,05

(Condamine et al., 2022). Par conséquent, la différence de compatibilité entre le Th, le Rb et le Ba, mise en évidence par la corrélation positive des rapports Ba/Th et Rb/Th, suggère la présence de phlogopite dans la source. Le rôle important du phlogopite dans le fractionnement des éléments traces des basanites a déjà été mentionné (e.g. Class et Goldstein, 1997 ; Furman et Graham, 1999 ; Gurenko et al., 2006 ; Gómez-Ulla et al., 2018).

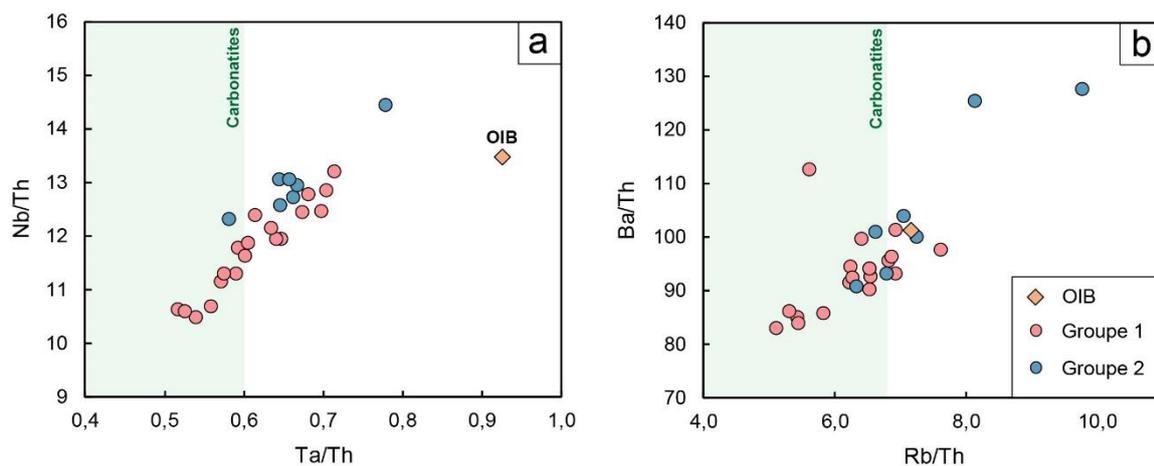


Figure 6.10 : Corrélations entre des rapports d'éléments très incompatibles pour les inclusions du Bas-Vivarais (groupe 1 en rouge ; groupe 2 en bleu). Les rapports représentés sont (a) Nb/Th en fonction de Ta/Th et (b) Ba/Th en fonction de Rb/Th. Le champ des carbonatites (vert clair) est basé sur les carbonatites de Fuerteventura (Hoernle et al., 2002) et du Massif Central (Chazot et al., 2003 ; Chazot et Mergoill-Daniel, 2012). Les rapports moyens pour les OIB sont représentés par un diamant orange et sont issus de la compilation de Stracke (2022).

La présence de phlogopite dans le manteau source des basanites a été proposée dans divers contextes géodynamiques, notamment dans les îles océaniques, dont l'archipel d'Hawaii (Class et Goldstein, 1997 ; Sisson et al., 2009), les îles Canaries (Prægel et Holm, 2006 ; Gómez-Ulla et al., 2018) ou l'archipel des Comores (Class et Goldstein, 1997), ainsi qu'en contexte de volcanisme intraplaque continental avec le rift-est africain (Furman et Graham, 1999 ; Minissale et al., 2022), la *Buckland Volcanic Province* (Australie ; Shea et Foley, 2019), la province de Heldburg (Allemagne ; Pfänder et al., 2018), les massifs volcaniques au sud de la Turquie (Oyan, 2018 ; Özdemir et al., 2019) ou la province du Bas-Languedoc (France, Liotard et al., 1999), et même en contexte d'arc avec la *Trans-Mexican Volcanic Belt* (Mexique ; Maria et Luhr, 2008 ; Vigouroux et al., 2008). La plupart de ces basanites, tout comme les inclusions du Bas-Vivarais, ne possèdent pas un rapport  $K_2O/Na_2O > 1$ , typique de la présence de phlogopite dans la source. Plusieurs hypothèses ont été

proposées afin d'expliquer ce désaccord entre des rapports  $K_2O/Na_2O$  peu élevés et la présence supposée de phlogopite dans la source.

Premièrement, sur la base d'expériences de fusion d'une péridotite avec du phlogopite, Condamine et al. (2016) ont mis en évidence des variations du rapport  $K_2O/Na_2O$  avec la composition de la source et le taux de fusion. Dans le cas d'une lherzolite à phlogopite à 3 GPa, les rapports  $K_2O/Na_2O$  des liquides expérimentaux ne sont supérieurs à 1 que pour des taux de fusion supérieurs à 4-5 %. Au contraire, les liquides issus de la fusion d'une harzburgite à phlogopite ont des rapports  $K_2O/Na_2O$  très élevés, même pour de faibles taux de fusion. En revanche, les rapports  $K_2O/Na_2O$  des liquides issus de la fusion d'une clinopyroxénite à phlogopite sont supérieurs à 1 uniquement pour de très forts taux de fusion (> 20 % ; Lloyd et al., 1985). Ainsi, sur la base de leurs faibles rapports  $K_2O/Na_2O$  (de 0,24 à 0,52), les liquides piégés dans les inclusions du Bas-Vivarais n'ont pas pu être produits par la fusion d'harzburgite à phlogopite. Par contre, ils peuvent être issus de (1) très faibles degrés de fusion d'une lherzolite à phlogopite ou (2) de la fusion d'une clinopyroxénite à phlogopite.

La seconde hypothèse pour expliquer les faibles rapports  $K_2O/Na_2O$  des basanites se base sur les similitudes géochimiques (éléments traces et isotopiques) entre certains lamprophyres (laves riches en K) et les basaltes alcalins (Foley, 1992). D'après ce modèle, les lamprophyres représentent les liquides issus de la fusion de veines de pyroxénite à phlogopite. Lorsque ces liquides riches en  $K_2O$  sont dilués par des liquides issus de la fusion de la péridotite environnante, des basanites et des basaltes alcalins peuvent être produits. Ce modèle a été repris par Maria et Luhr (2008) afin d'expliquer la relation cogénétique entre les lamprophyres, les basanites et les basaltes de la *Trans-Mexican Volcanic Belt*. Sur la même base, Condamine (2015) a proposé que les faibles rapports  $K_2O/Na_2O$  des laves du stade pré-bouclier du Kilauea (Hawaii) résultent du mélange de liquides produits à faibles degrés de fusion (en présence de phlogopite) et de liquides produits à plus forts degrés de fusion. Le phlogopite est en effet l'un des premiers minéraux à fondre au cours du processus de fusion partielle (Class et Goldstein, 1997 ; Condamine et Médard, 2014 ; Condamine et al., 2016). Ainsi, la concentration en  $K_2O$  des premiers liquides produits est contrôlée par les relations de partage liquide/phlogopite, et reste élevée et inchangée tant que le phlogopite est présent dans l'assemblage résiduel. Néanmoins, une fois que le phlogopite est totalement consommé par la réaction de fusion, la teneur en  $K_2O$  des

liquides produits diminue. Le mélange de liquides riches en  $K_2O$ , produits en présence de phlogopite, avec des liquides pauvres en  $K_2O$ , produits après disparition du phlogopite, pourrait ainsi mener à des compositions avec 1 à 2 wt%  $K_2O$  et des rapports  $K_2O/Na_2O < 1$ . Dans ce cas, les liquides finaux pourraient avoir une signature en éléments traces caractéristique de la présence de phlogopite, mais avec une signature en éléments majeurs contrôlée par la dilution par des liquides produits sans phlogopite. En suivant ce modèle, les liquides piégés au sein des inclusions du Bas-Vivarais (1,0 à 2,4 wt%  $K_2O$  et  $K_2O/Na_2O$  de 0,24 à 0,52) ont pu être formés suite à la fusion d'une source métasomatisée possédant du phlogopite en petite quantité.

En conclusion, les compositions en éléments traces des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais (Figure 6.9b) témoignent de la présence de phases hydratées, phlogopite et/ou amphibole, dans leur manteau source. Ce résultat est en accord avec les teneurs en eau mesurée dans les inclusions (en moyenne 1,43 wt% pour le groupe 1 et 1,35 wt% pour le groupe 2). La corrélation positive entre les rapports Ba/Th et Rb/Th (Figure 6.10b) semble aussi indiquer la présence de phlogopite dans la source. Cependant, les teneurs relativement faibles en  $K_2O$  des inclusions impliquent une contribution de liquides avec des rapports  $K_2O/Na_2O < 1$  formés en l'absence de phlogopite. Afin d'être stables dans les conditions de formation des magmas du Bas-Vivarais, le phlogopite dans la source doit contenir du fluor et l'amphibole doit être riche en Ti ou en fluor (Foley, 1991 ; Frost, 2006 ; Condamine et Médard, 2014 ; Condamine et al., 2016 ; Juriček et Keppler, 2023). Enfin, les spectres de terres rares des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais sont compatibles avec la présence de grenat dans la source.

#### **6.4.2 Arguments pour la fusion d'une pyroxénite en présence de $CO_2$**

Les magmas parents à l'origine du volcanisme du Bas-Vivarais sont des liquides alcalins sous-saturés en silice et particulièrement riches en  $CO_2$ . La présence de magmas alcalins carbonatés sous-saturés en silice a déjà été identifiée en domaine intraplaque (e.g. Beier et al., 2013 ; Chamboredon, 2015 ; Hudgins et al., 2015 ; Longpré et al., 2016 ; Gómez-Ulla et al., 2018 ; Zhang et al., 2020, 2022). Ces magmas ont principalement été identifiés via l'analyse des concentrations en éléments majeurs ou traces des laves ou de leurs cristaux, sans analyse directe de leur teneur en  $CO_2$ . Les laves alcalines sous-saturées en silice en domaine intraplaque (océanique ou

continental) ne peuvent pas être produites par la fusion d'un manteau appauvri et sans éléments volatils (Kogiso et al., 2003 ; Dasgupta et al., 2006, 2010 ; Davis et al., 2011). En effet, il est généralement proposé que ces liquides sont issus de la fusion d'un manteau source en présence d'éléments volatils ( $\text{CO}_2$  et/ou  $\text{H}_2\text{O}$  ; Thibault et al., 1992 ; Hirose, 1997 ; Kogiso et al., 1998 ; Dasgupta et al., 2010 ; Davis et al., 2011 ; Xu et al., 2020). Ces sources mantelliques doivent également avoir des teneurs en éléments traces incompatibles élevées par rapport au manteau primitif et correspondraient probablement à des sources enrichies par métasomatisme (Pilet et al., 2008). Plusieurs modèles de sources ont été proposés : péridotite +  $\text{CO}_2$  (Hirose, 1997 ; Dasgupta et al., 2007, 2013) ; péridotite +  $\text{CO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$  (Foley et al. 2009 ; Tumiaty et al., 2013 ; Baasner et al., 2016) ; péridotite à phlogopite +  $\text{CO}_2$  (Thibault et al., 1992) ; pyroxénite pauvre en silice +  $\text{CO}_2$  (Gerbode et Dasgupta, 2010) ; éclogite +  $\text{CO}_2$  (Dasgupta et al., 2006 ; Kiseeva et al., 2012) ; veines hydratées riches en amphibole (Pilet et al., 2005, 2008). D'autres modèles mettent en avant plusieurs phases, par exemple la fusion d'une éclogite et la réaction des liquides produits avec les péridotites encaissantes (Mallik et Dasgupta, 2012, 2013, 2014).

Afin de contraindre la nature du manteau source à l'origine des magmas du Bas-Vivarais, les compositions (éléments majeurs) des liquides produits par la fusion de ces diverses sources sont comparées à celles des inclusions magmatiques (Figure 6.11). Dans l'ensemble, les liquides issus de la fusion d'une éclogite carbonatée, dérivée d'une croûte océanique subductée, ne reproduisent pas les caractéristiques chimiques des inclusions du Bas-Vivarais : ils sont trop riches en  $\text{FeO}_T$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{TiO}_2$ , et trop pauvres en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et en alcalins. La fusion d'une péridotite carbonatée ( $\pm \text{H}_2\text{O}$ ) peut produire des liquides aux teneurs en  $\text{CaO}$  et  $\text{FeO}_T$  comparables à celles des inclusions magmatiques de notre étude ; cependant, ils sont généralement plus pauvres en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et en alcalins, et plus riches en  $\text{MgO}$ . De la même manière, la fusion de veines hydratées riches en amphibole produit des liquides semblables à nos inclusions, mais trop riches en  $\text{TiO}_2$  et  $\text{MgO}$ , et trop pauvres en  $\text{Na}_2\text{O}$ .

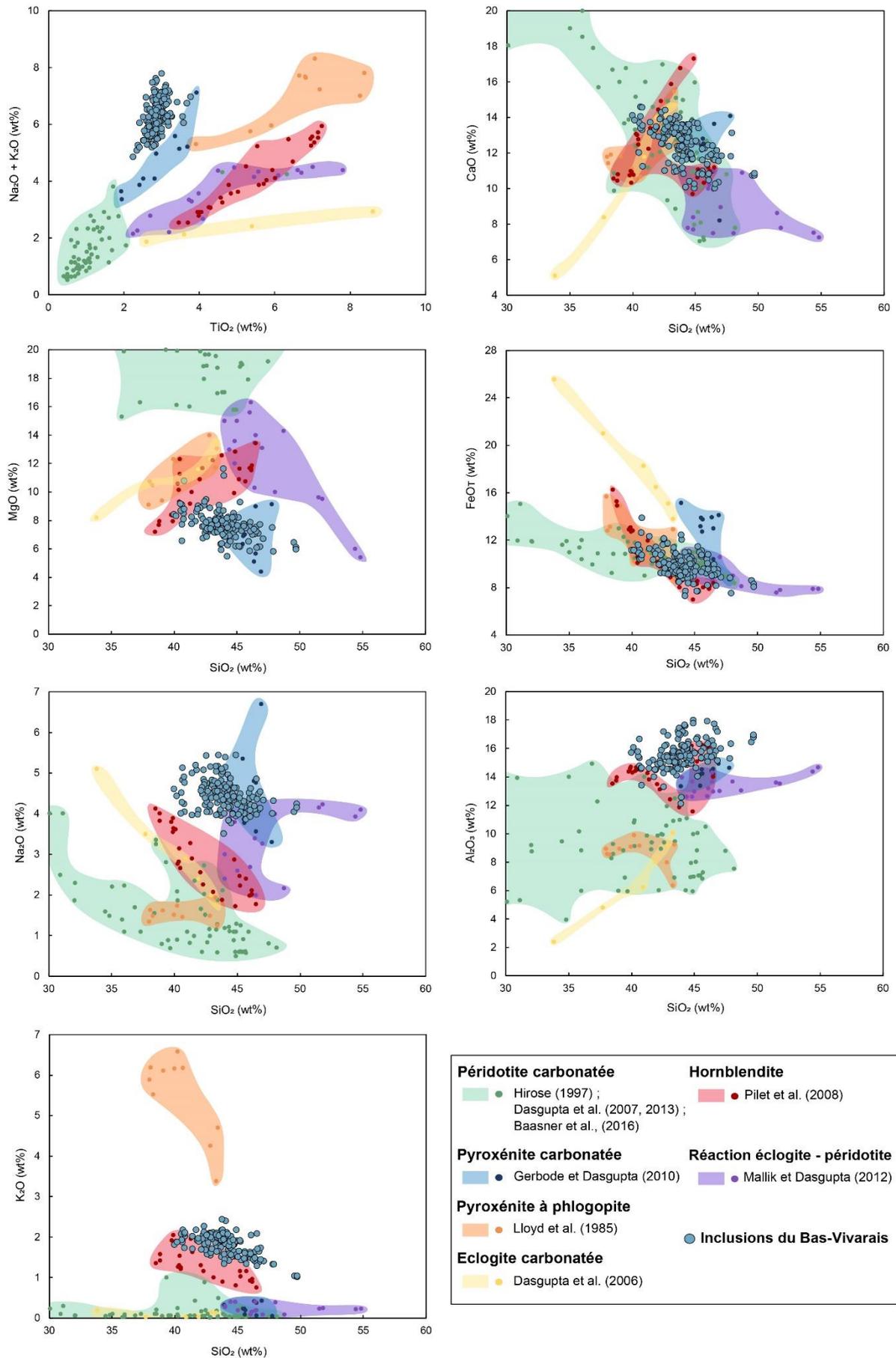
Seule la fusion d'une pyroxénite carbonatée arrive à produire des liquides semblables à ceux de notre étude (Figure 6.11). En effet, les teneurs en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{TiO}_2$  sont comparables. Les deux uniques différences sont : (1) des teneurs plus faibles en  $\text{FeO}_T$  pour nos liquides (9,6 vs. 13 wt% en moyenne) ; et (2) des teneurs plus élevées en  $\text{K}_2\text{O}$  (1,8 vs. 0,2 wt% en moyenne). La différence en

FeO<sub>T</sub> entre nos liquides et ceux produits expérimentalement peut être liée à la perte en fer de nos inclusions après leur formation (Danyushevsky et al., 2000 ; Gaetani et Watson, 2000). Cependant, bien que les roches totales du Bas-Vivarais possèdent des teneurs en FeO<sub>T</sub> plus élevées (11,2 wt% en moyenne), elles demeurent inférieures à celles des liquides expérimentaux de Gerbode et Dasgupta (2010). La teneur en FeO<sub>T</sub> des pyroxénites est variable et va influencer, tout comme le degré de fusion, la composition des liquides produits (Lambart et al., 2013). Ainsi, la différence en FeO<sub>T</sub> entre nos inclusions et les liquides expérimentaux peut provenir soit d'une concentration en FeO<sub>T</sub> plus faible dans le manteau source du Bas-Vivarais soit d'une différence de degré de fusion. En outre, la richesse relative en K<sub>2</sub>O de nos liquides peut s'expliquer par la présence de phlogopite dans la source mantellique (voir section 6.4.1). Ainsi, au vu des concentrations en éléments majeurs, les magmas à l'origine du volcanisme du Bas-Vivarais semblent avoir été formés par la fusion de sources pyroxénitiques en présence de CO<sub>2</sub> ; les concentrations en éléments traces indiquent aussi la présence de phlogopite, d'amphibole et potentiellement de grenat.

La présence de pyroxénite carbonatée dans le manteau source des magmas alcalins sous-saturés a déjà été proposée en domaine intraplaque (Gerbode et Dasgupta, 2010). En domaine océanique, ce modèle a été invoqué, sur la base des compositions en éléments majeurs, traces et isotopiques, afin d'expliquer l'origine de laves alcalines d'Hawaii (phase « *rejuvenated-stage* » ; Sobolev et al., 2005, 2007 ; Garcia et al., 2016 ; Borisova et Tilhac, 2021), de Lanzarote (îles Canaries ; Sigmarsson et al., 1998 ; Gómez-Ulla et al., 2018) ou de Pohnpei (*Caroline seamount chain*, océan Pacifique ; Zhang et al., 2020). En domaine continental, la présence de pyroxénite carbonatée dans la source mantellique a été avancée pour les laves alcalines du rift Terror (rift-ouest Antarctique ; Aviado et al. 2015), du bassin de Shandong et de Bohai Bay (craton du nord de la Chine ; Li et al., 2016), du Tibet (Lai et al., 2014 ; Liu et al., 2020) et de la province Wuntho-Popa (Myanmar central, ex-Birmanie ; Li et al., 2021).

*Figure 6.11 (à droite) : Comparaison des teneurs en éléments majeurs des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais (ronds bleus) et des liquides expérimentaux de la littérature. Les inclusions magmatiques du Bas-Vivarais sont comparées aux liquides produits par la fusion de péridotite carbonatée, pyroxénite carbonatée, pyroxénite à phlogopite, éclogite carbonatée, hornblendite, ou par réaction de liquides issus de la fusion d'une éclogite avec les péridotites encaissantes.*

## Chapitre 6. Discussion et implications



Cependant, la plupart des auteurs s'accordent également sur la présence de périclase dans la source des laves alcalines sous-saturées en silice et vont dans le sens d'une source hybride (Sigmarsson et al., 1998 ; Lassiter et al., 2000 ; Sobolev et al., 2005, 2007 ; Aviado et al., 2015 ; Li et al., 2016 ; Gómez-Ulla et al., 2017 ; Zhang et al., 2020 ; Borisova et Tilhac, 2021). Les liquides issus de la fusion d'une pyroxénite pauvre en silice sont appauvris en  $\text{SiO}_2$  et enrichis en  $\text{FeO}$ , en comparaison de ceux produits par la périclase (Lambart et al., 2013). Deux cas doivent être distingués selon l'état de la périclase environnante (Lambart et al., 2013). Si le manteau environnant est partiellement fondu, les liquides issus de la fusion de la pyroxénite pourront être extrait avec ceux issus de la périclase, sans subir de modifications significatives. Dans le cas d'un manteau sub-solidus, les liquides produits par la fusion de la pyroxénite percolent et réagissent avec la périclase au cours de leur ascension (Dalton et Wood, 1993 ; Sobolev et al., 2005 ; Lambart et al., 2012 ; Mallik et Dasgupta, 2012, 2013, 2014 ; Zhang et al., 2017, 2020). Dans ce cas, la réaction entre les liquides et la périclase environnante entraîne la dissolution d'orthopyroxène et la précipitation d'olivine et de clinopyroxène (Dalton et Wood, 1993 ; Aulbach et al., 2020). L'orthopyroxène est instable en contact avec un liquide silicaté carbonaté et tend à former de l'olivine et à enrichir le liquide en  $\text{SiO}_2$  (Russell et al., 2012 ; Lambart et al., 2013). Des expériences HP-HT et des modélisations numériques ont montré que la périclase pouvait former une wehrlite lors d'une réaction prolongée avec des liquides silicatés sous-saturés (e.g. Kogarko et al., 2001 ; Ionov et al., 2005 ; Lambart et al., 2012 ; Ma et Shaw, 2022). Les xénolites mantelliques retrouvés dans les laves du Massif Central confirme la présence de pyroxénite, périclase et wehrlite dans la lithosphère sous-jacente (Zangana et al., 1999 ; Lenoir et al., 2000 ; Yoshikawa et al. 2010 ; France et al., 2015 ; Martin et al., 2017). Plus particulièrement, des xénolites possédant des veines de clinopyroxènes et des wehrlites ont été décrites dans le Bas Vivarais par Zangana et al. (1999). Au vu de sa composition (éléments majeurs et traces), ces derniers ont conclu que la wehrlite était le produit d'une interaction entre une harzburgite et un liquide carbonaté. Ainsi, la présence de ces xénolites pourrait être le témoin de la réaction entre la périclase et les liquides silicatés carbonatés issus de la fusion de la pyroxénite dans le manteau du Bas-Vivarais.

Les inclusions magmatiques issues du groupe 1 sont plus riches en  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{S}$ , éléments traces incompatibles et terres rares, et sont

plus pauvres en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que les inclusions du groupe 2 (voir Chapitre 5). Comme nous l'avons vu dans la section 6.3.3, ces variations de composition entre les deux groupes ne sont pas imputées à un processus de cristallisation fractionnée. En revanche, elles pourraient être attribuées à une variation du taux de fusion (cas d'une source homogène) ou à une différence d'enrichissement de la source (cas d'une source hétérogène). Un modèle alternatif permettant d'expliquer les variations chimiques entre les inclusions des groupes 1 et 2 repose sur la modification de liquides issus de la fusion d'une pyroxénite (en présence de  $\text{CO}_2$ ) par réaction avec le manteau lithosphérique péridotitique. En effet, lorsqu'ils réagissent avec une péridotite, les liquides issus d'une pyroxénite voient leurs teneurs en  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  et éléments incompatibles diminuer et leurs teneurs en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmenter au cours de la réaction (Lambart et al., 2013 ; Zhang et al., 2017, 2020). Ainsi, l'appauvrissement des inclusions du groupe 2 en  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  et éléments incompatibles, et leur enrichissement en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pourraient résulter d'une réaction plus importante avec la péridotite. Cependant, la similitude compositionnelle de nos inclusions et des liquides expérimentaux issus de la fusion d'une pyroxénite en présence de  $\text{CO}_2$  (Gerbode et Dasgupta., 2010) suggère que les interactions avec les péridotites encaissantes jouent un rôle limité dans le Bas-Vivarais. Cette observation concorde avec la faible épaisseur de la lithosphère sous la partie sud du Massif Central (60-80 km ; Babuška et al., 2002) et avec la vitesse d'ascension élevée des magmas depuis leurs régions sources.

### **6.4.3 La teneur en carbone du manteau source**

Saal et al. (2002) ont mesuré le rapport  $\text{CO}_2/\text{Nb}$  d'inclusions magmatiques non dégazées de la faille transformante de Siqueiros (dorsale médio-océanique du Pacifique oriental). Considérant que ce rapport d'éléments fortement incompatibles est invariable au cours de la fusion et connaissant la teneur en Nb du manteau source des MORB, ils ont utilisé le rapport  $\text{CO}_2/\text{Nb}$  des inclusions magmatiques de Siqueiros pour calculer la teneur en  $\text{CO}_2$  de leur manteau source. Depuis, cette approche a été étendue à d'autres rapports du  $\text{CO}_2$  sur des éléments fortement incompatibles : par exemple,  $\text{CO}_2/\text{Ba}$ ,  $\text{CO}_2/\text{Rb}$ ,  $\text{CO}_2/\text{Th}$ ,  $\text{CO}_2/\text{Cl}$  (Workman et Hart, 2005 ; Cartigny et al., 2008 ; Hudgins et al., 2015 ; Michael et Graham, 2015 ; Rosenthal et al., 2015 ; Hauri et al., 2017 ; Le Voyer et al., 2017, 2019 ; Hirschmann, 2018 ; Shimizu et al., 2023).

Ces rapports sont également couramment utilisés afin d'estimer les teneurs initiales en  $\text{CO}_2$  du magma avant dégazage (e.g. Hauri et al., 2017). L'ensemble de ces modèles se basent sur l'hypothèse que le  $\text{CO}_2$  et le Ba, Rb, Nb, Cl et Th possèdent des degrés d'incompatibilité similaires lors de la fusion (Rosenthal et al., 2015). Ainsi, avec l'augmentation du degré de fusion, les concentrations en ces différents éléments chutent rapidement, mais leurs rapports restent invariables.

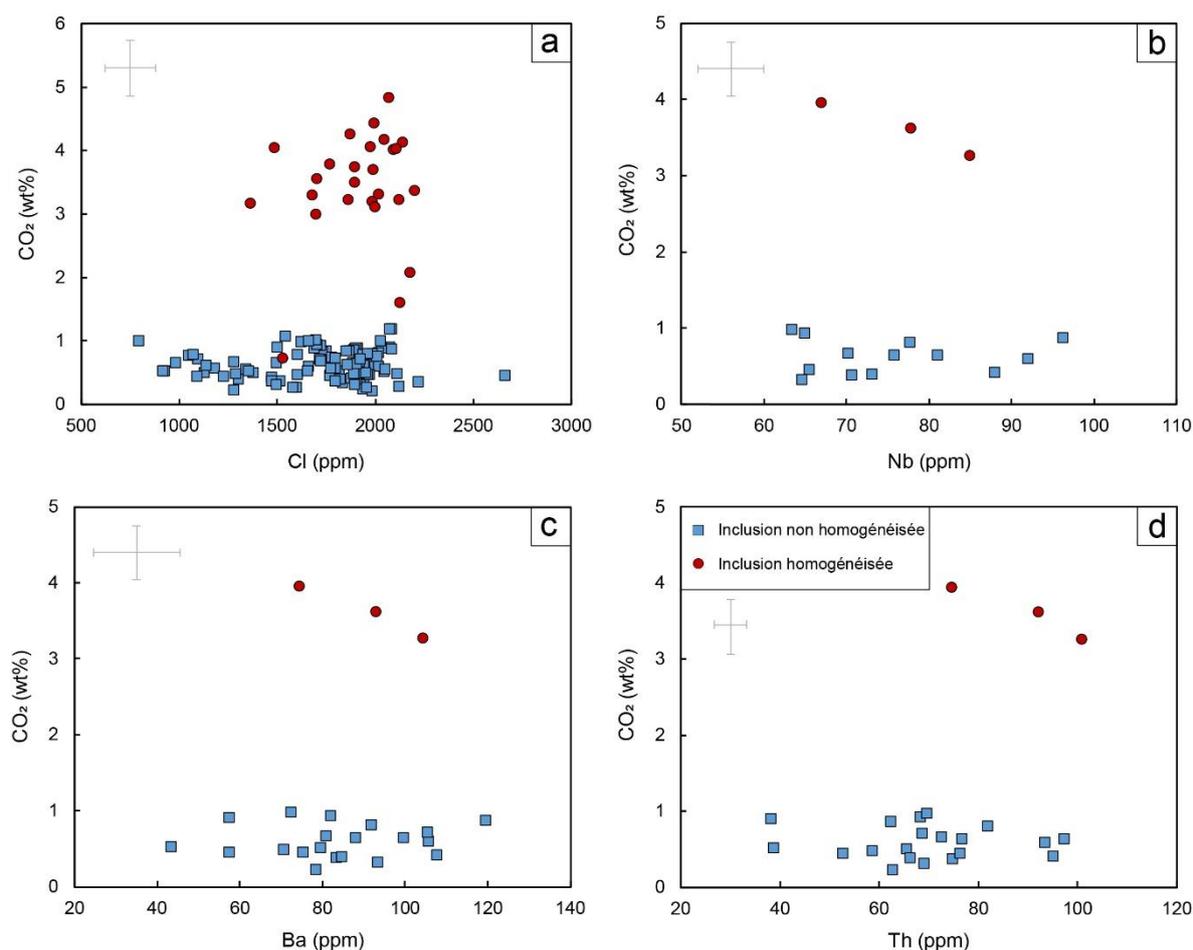


Figure 6.12 : Concentrations en  $\text{CO}_2$  des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais en fonction des éléments traces incompatibles suivants : **(a)** Cl, **(b)** Nb, **(c)** Ba et **(d)** Th. Carrés bleus, inclusions non homogénéisées ; ronds rouges, inclusions homogénéisées.

Cette approche n'est pas applicable dans le cas du Bas-Vivarais à cause de la présence dans le manteau source de phases hydratées (phlogopite et/ou amphibole). Ces phases hydratées modifient fortement les degrés d'incompatibilité des éléments tels que Ba, Rb, Nb ou Cl, et les rapports du  $\text{CO}_2$  avec ces éléments ne sont pas invariables au cours de la fusion. Les teneurs en  $\text{CO}_2$  mesurées dans nos inclusions sont reportées en fonctions des concentrations en Cl, Nb, Ba et Th dans la Figure 6.12.

Dans le cas des inclusions non homogénéisées, on voit de fortes variations des teneurs en Ba, Rb, Nb et Cl, mais qui ne s'accompagnent pas de variations des teneurs en CO<sub>2</sub>, car les verres des inclusions sont fortement dégazés. Dans le cas des inclusions homogénéisées, on n'observe pas les corrélations positives attendues dans l'hypothèse où les rapports du CO<sub>2</sub>/Ba, Rb, Nb ou Cl sont constants au cours de la fusion. Aucune corrélation ne se dégage dans le cas du diagramme CO<sub>2</sub> vs. Cl (Figure 6.12a), et c'est une corrélation négative qui est visible dans les trois autres diagrammes (avec seulement trois points de données ; Figure 6.12b-d). Par conséquent, il n'est pas possible de déterminer les teneurs en CO<sub>2</sub> du manteau source des magmas du Bas-Vivarais à l'aide des rapports CO<sub>2</sub>/Ba, Rb, Nb, Cl ou Th.

Les teneurs en CO<sub>2</sub> du manteau source des magmas du Bas-Vivarais peuvent être estimées à l'aide d'un simple modèle de fusion en se basant sur la teneur en CO<sub>2</sub> des magmas avant dégazage et en considérant trois hypothèses pour le degré de fusion (Figure 6.13) : (1) une source subissant un faible degré de fusion (~ 1 %) ; (2) une source subissant un degré de fusion élevé (30 à 40 %) ; et (3) une source subissant un degré de fusion très élevé (60 % à 70 %). La teneur en CO<sub>2</sub> avant dégazage correspond à la teneur en CO<sub>2</sub> maximale mesurée dans les inclusions homogénéisées :  $4,76 \pm 0,43$  wt% CO<sub>2</sub>. Sur la base des expériences réalisées par Rosenthal et al. (2015), le C est considéré comme très incompatible au cours de la fusion ( $D \sim 0,00055 \pm 0,00025$ ).

Il est couramment considéré que le degré de fusion nécessaire pour former les laves alcalines sous-saturées en silice en domaine intraplaque à partir d'une source péridotitique est très faible (Dasgupta et al., 2007). Pour un degré de fusion variant de 1 à 1,5 %, une source mantellique contenant 510 à 750 ppm de CO<sub>2</sub> (en moyenne 630 ppm) est nécessaire afin de produire les magmas du Bas-Vivarais (Figure 6.13b). Des teneurs en CO<sub>2</sub> similaires ont déjà été proposées en domaine océanique intraplaque. Notamment, sur la base des rapports CO<sub>2</sub>/Nb et CO<sub>2</sub>/Ba, et en considérant une source enrichie semblable au manteau primitif (McDonough et Sun, 1995), Rosenthal et al. (2015) ont estimé que le manteau source des laves de *petits spots* à l'ouest du Pacifique et de *North Arch* (Hawaii) contenait  $600 \pm 200$  ppm CO<sub>2</sub>. En outre, Gardés et al. (2020) ont mesuré des teneurs en CO<sub>2</sub> similaires (i.e  $500 \pm 50$  ppm CO<sub>2</sub>) pour des xénolites provenant de Lanzarote (îles Canaries).

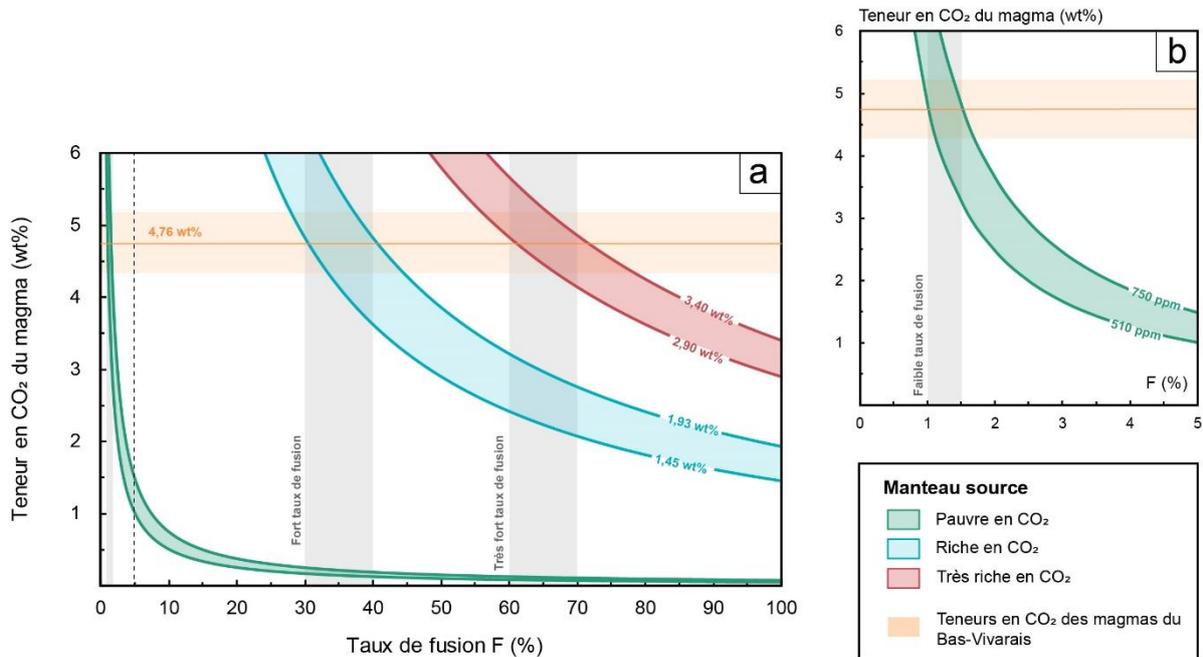


Figure 6.13 : Calcul des teneurs en CO<sub>2</sub> du manteau source des magmas du Bas-Vivarais. **(a)** Les teneurs en CO<sub>2</sub> du manteau source sont déterminées sur la base de trois scénarios : (1) faible degré de fusion (~ 1 %) ; (2) fort degré de fusion (30 à 40 %) ; (3) très fort degré de fusion (60 % à 70 %). **(b)** Focus sur les faibles degrés de fusion (entre 0 et 5 %). Les teneurs en CO<sub>2</sub> des magmas du Bas-Vivarais (avant dégazage) correspondent au maximum mesuré dans les inclusions homogénéisées : 4,76 ± 0,43 wt% CO<sub>2</sub>. Les teneurs en CO<sub>2</sub> de neuf inclusions homogénéisées ayant de grande taille (> 12 vol%) ne sont pas prises en compte. Les teneurs en CO<sub>2</sub> du manteau ont été calculées à l'aide du coefficient de partage du carbone déterminé par Rosenthal et al. (2015).

Les faibles degrés de fusion ci-dessus s'appliquent au cas où la source des laves alcalines sous-saturées en silice est péridotitique (voir la revue de Pilet, 2015). Des degrés de fusion plus élevés sont nécessaires dans le cas de modèles impliquant des lithologies différentes (e.g pyroxénite, hornblendite). En effet, à une pression donnée, la plupart des pyroxénites ont des températures de fusion plus faibles et une productivité en liquide plus élevée que les péridotites (Hirschmann et al., 2003 ; Kogiso, 2004 ; Lambart et al., 2013, 2016). Ainsi, les liquides issus d'une pyroxénite reflètent des degrés de fusion fréquemment plus forts que ceux des liquides issus d'une péridotite (Ito et Mahoney, 2005 ; Stolper et Asimow, 2007 ; Lambart, 2017). Sur la base des isotopes du Mg et du Zn, Liu et al. (2020) ont déterminé que les laves alcalines du Tibet étaient issues de la fusion d'une pyroxénite carbonatée, pour des degrés de fusion allant de 30 à 40 % en moyenne (50 % au maximum). Pour un degré de fusion variant de 30 à 40 %, une source mantellique contenant 1,45 à 1,93 wt% de CO<sub>2</sub> est nécessaire afin de produire les magmas du Bas-Vivarais (Figure 6.13a). Enfin,

des degrés de fusion très élevés (> 60 %) de veines métasomatisées (e.g. hornblendites) ont également été proposés pour expliquer la formation de laves alcalines sous-saturées en silice en contexte intraplaque (Pilet et al., 2008 ; Pilet, 2015). Pour un degré de fusion variant de 60 à 70 %, une source mantellique contenant 2,90 à 3,40 wt% de CO<sub>2</sub> est nécessaire afin de produire les magmas du Bas-Vivarais.

Ainsi, selon le degré de fusion et la lithologie considérée, les teneurs en CO<sub>2</sub> de la source des magmas du Bas-Vivarais peuvent varier de quelques centaines de ppm à plusieurs wt%. Toutefois, même en considérant les degrés de fusion les plus faibles, la teneur moyenne en CO<sub>2</sub> du manteau source du Bas-Vivarais est de 630 ppm, ce qui est supérieur à la plupart des estimations proposées pour le manteau supérieur. En effet, les teneurs calculées varient en moyenne de 22 à 425 ppm (e.g. Saal et al., 2002 ; Workman et Hart, 2005 ; Fisher et al., 2009 ; Michael et Graham, 2015 ; Rosenthal et al., 2015 ; Hauri et al., 2017 ; Le Voyer et al., 2017 ; Shimizu et al., 2023). La richesse du manteau sous le Massif Central avait déjà été suggérée par la présence d'inclusions fluides riches en CO<sub>2</sub> dans les enclaves mantelliques des basaltes du Massif Central (Bilal et Touret, 1977 ; Schiano et Clocchiatti, 1994 ; Jannot et al., 2005 ; Harvey et al., 2010 ; Yoshikawa et al., 2010). Ainsi, les teneurs élevées en CO<sub>2</sub> des inclusions magmatiques de la province du Bas-Vivarais témoignent d'un manteau source riche en carbone.

### **6.4.4 Nature des agents métasomatiques**

#### *6.4.4.a Rôle d'un métasomatisme carbonatitique*

La richesse en carbone, en éléments incompatibles et volatils (Cl et S), la présence de phases hydratées (phlogopite et/ou amphibole) et de pyroxénites dans le manteau source des magmas du Bas-Vivarais sont les témoins d'un ou de plusieurs épisodes de métasomatisme sous le Massif Central. Comme nous l'avons vu précédemment, la richesse en CO<sub>2</sub> des magmas du Bas-Vivarais suppose un manteau source riche en carbone. L'agent métasomatique le plus apte à enrichir le manteau en carbone est un liquide carbonatitique (Dasgupta et al., 2007). Des expériences de fusion d'éclogite, pyroxénite et péridotite carbonatée ont démontré que des liquides carbonatitiques peuvent se former dans le manteau (Hammouda, 2003 ; Gudfinnsson et Presnall, 2005 ; Dasgupta and Hirschmann, 2006 ; Dasgupta et al., 2007 ; Gerbode

et Dasgupta, 2010 ; Kiseeva et al., 2012). La faible viscosité des carbonatites (e.g. Minarik et Watson, 1995) et leur fort pouvoir d'infiltration (Hammouda et Laporte, 2000) en font des agents très efficaces du métasomatisme mantellique (e.g. Gerbode et Dasgupta, 2010).

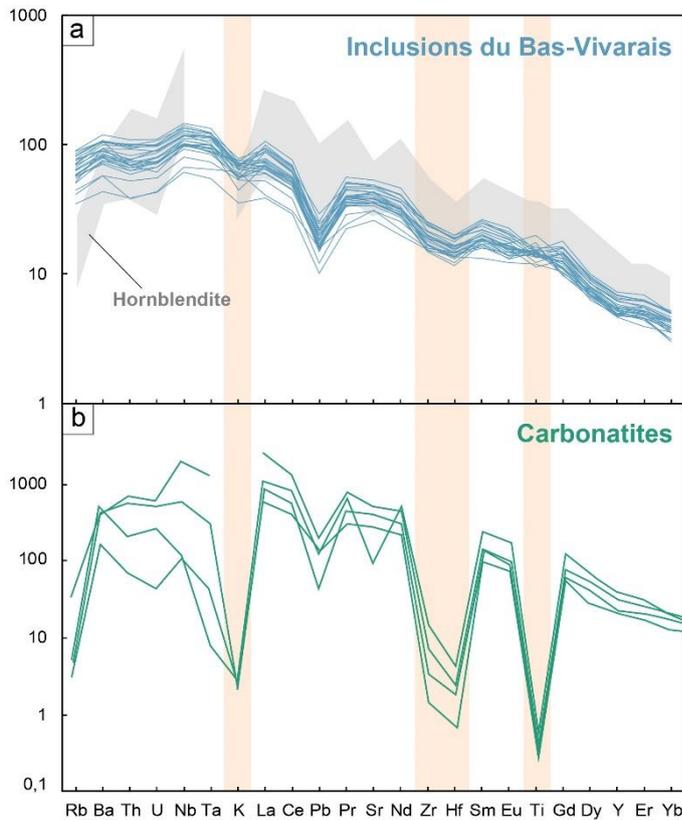


Figure 6.14 : Compositions en éléments traces des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais. Les inclusions du Bas-Vivarais (en bleu) sont comparées : (a) aux liquides produits expérimentalement par la fusion d'hornblendite (en gris ; Pilet et al., 2008) et (b) aux carbonatites (en vert ; Hoernle et al., 2002 ; Bizimis et al., 2003). Les éléments traces sont normalisés au manteau primitif (McDonough et Sun, 1995) et reportés selon l'ordre d'incompatibilité des OIB défini par Sun et McDonough (1989).

Les carbonatites sont particulièrement enrichies en éléments incompatibles, à l'exception des éléments K, Zr, Hf et Ti pour lesquels elles affichent des anomalies fortement négatives (Figure 6.14 ; Nelson et al., 1988 ; Hoernle et al., 2002 ; Bizimis et al., 2003 ; Chakhmouradian, 2006 ; Kamenetsky et al., 2021). L'ajout d'un composant carbonatitique pourrait ainsi enrichir le manteau en carbone et en éléments incompatibles, comme on l'observe dans certains xénolites mantelliques (Yaxley et al., 1991, 1998 ; Dautria et al., 1992 ; Hauri et al., 1993 ; Rudnick et al., 1993 ; Coltorti et al., 1999 ; Gorrying et Kay, 2000 ; Grégoire et al., 2000 ; Moine et al., 2004 ; Ionov et al., 2018 ; Zhu et al., 2021). Dans le Massif Central, les signatures chimiques des enclaves mantelliques suggèrent notamment le métasomatisme du manteau par des fluides carboniques ou des liquides carbonatitiques ou silico-carbonatés, que ce soit dans le domaine nord ou le domaine sud du Massif Central (e.g. Liotard et al., 1995 ; Zangana et al., 1997 ; Wittig et al., 2007 ; Dautria et al., 2010 ; Yoshikawa et al., 2010 ;

Denis et al., 2015). La fusion d'un manteau ayant subi un métasomatisme carbonatitique produit des liquides enrichis en éléments incompatibles présentant des anomalies négatives en K, Zr, Hf et Ti (Dasgupta et al., 2009 ; Zeng et al., 2010). Ces anomalies négatives sont effectivement observées pour les inclusions du Bas-Vivarais (Figure 6.14b). Cependant, l'interprétation de ces anomalies n'est pas univoque puisqu'elles sont aussi visibles dans les liquides expérimentaux issus de la fusion de veines d'hornblendite (Figure 6.14a ; Pilet et al., 2008).

Les liquides issus de la fusion d'un manteau métasomatisé par des carbonatites sont marqués par des rapports Zr/Hf, Ca/Al, Ca/Sc,  $P_2O_5/TiO_2$  et Nb/Ta élevés, et Ti/Eu, Ta/Th, Rb/Th, Hf/Sm, Zr/Sm faibles (e.g. Chakrabarti et al., 2009 ; Sisson et al., 2009 ; Zeng et al., 2010 ; Chamboredon, 2015 ; Gómez-Ulla et al., 2018 ; Shea et Foley., 2019 ; Borisova et Tilhac, 2021 ; Bragagni et al., 2022 ; Meshram et al., 2022). Dans le cas du Bas-Vivarais (Figure 6.15), les rapports Zr/Sm (22 à 30) et Hf/Sm (0,48 à 0,71) des inclusions magmatiques sont majoritairement inférieurs aux valeurs typiques des OIB (Zr/Sm : 31,6 ; Hf/Sm : 0,76 ; Stracke, 2022). En outre, les rapports Zr/Hf des inclusions (40 à 49) sont majoritairement supérieurs à ceux des OIB (Zr/Hf : 43 ; Stracke, 2022). Les rapports Zr/Sm et Hf/Sm faibles, et Zr/Hf élevés des inclusions du Bas-Vivarais sont en accord avec un métasomatisme carbonatitique du manteau source (Zeng et al., 2010 ; Meshram et al., 2022).

En outre, les carbonatites sont connues pour avoir des concentrations faibles en métaux alcalins (e.g. Rb ou K) et en HFSE (e.g. Nb ou Ta), et des concentrations élevées en métaux alcalino-terreux (e.g. Ba) et en LREE (Hoernle et al., 2002; Doucelance et al., 2010). Pour le Bas-Vivarais, la plupart des valeurs des rapports Ta/Th (0,5 à 0,8), Nb/Th (12,5 à 14,4), Ba/Th (83 à 128) et Rb/Th (5,1 à 9,8) sont inférieures aux valeurs typiques des OIB (Ta/Th : 0,9 ; Nb/Th : 13,5 ; Ba/Th : 101 ; Rb/Th : 7,2 ; Stracke, 2022) (Figure 6.10). Ces faibles rapports pourraient également être la marque d'une contribution carbonatitique (Gómez-Ulla et al., 2018).

Le Ti est peu soluble dans les liquides carbonatés au contraire du P, faisant ainsi du rapport  $P_2O_5/TiO_2$  un bon indicateur de l'interaction de carbonatites avec le manteau source (Baker et Wyllie, 1992 ; Foley et al., 2009 ; Shea et Foley, 2019). Les liquides silicatés sont généralement proches des valeurs du manteau primitif ( $P_2O_5/TiO_2$  : 0,1 ; Palme et O'Neill, 2014), alors que les liquides carbonatitiques peuvent présenter des rapports très élevés ( $> 20$  ; Hoernle et al., 2002). Les rapports

des inclusions du Bas-Vivarais ( $P_2O_5/TiO_2$  : 0,11 à 0,42 ; Figure 6.15b), en particulier les inclusions du groupe 1, sont légèrement supérieurs à ceux des OIB ( $P_2O_5/TiO_2$  : 0,18 ; Stracke, 2022). Ce résultat est en accord avec la contribution d'un composant carbonatitique dans le manteau source, mais il indique aussi que cette contribution doit être quantitativement modeste.

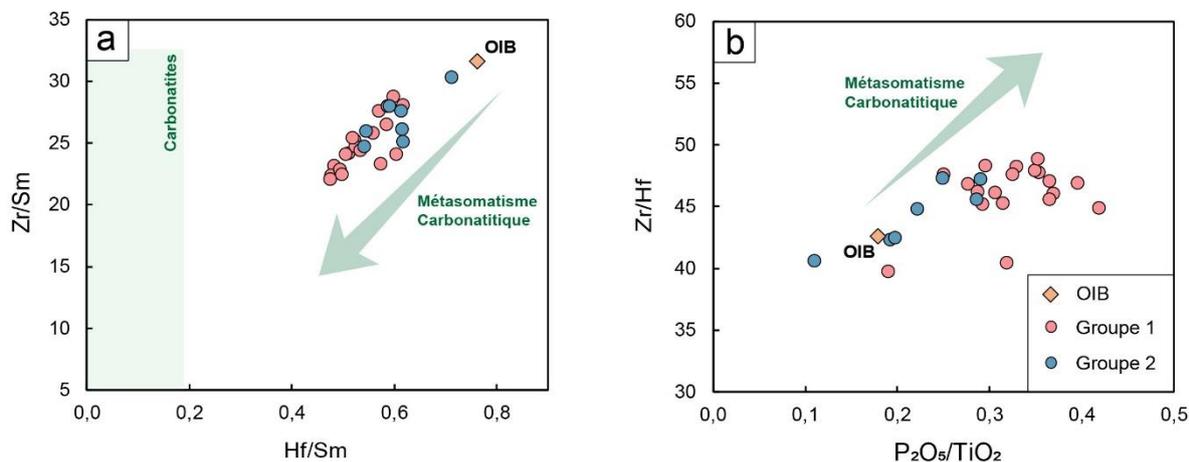


Figure 6.15 : Corrélations entre des rapports d'éléments traces pour les inclusions du Bas-Vivarais (groupe 1 en rouge ; groupe 2 en bleu). Les rapports représentés sont (a) Zr/Sm en fonction de Hf/Sm et (b) Zr/Hf en fonction de  $P_2O_5/TiO_2$ . Les champs des carbonatites représentés correspondent aux carbonatites des îles Canaries et du Cap-Vert (Hoernle et al., 2002), et du Massif Central (Chazot et al., 2003 ; Chazot et Mergoïl-Daniel, 2012). Les rapports moyens pour les OIB sont représentés par un diamant orange et sont issus de la compilation de Stracke (2022). Le champ des carbonatites n'est pas visible en (b) : en moyenne les rapports de  $P_2O_5/TiO_2$  et de Zr/Hf sont de 23 et 79 respectivement.

L'influence d'un composant carbonatitique dans le manteau source des laves alcalines sous-saturées en contexte intraplaque a déjà été mise en avant (Ulianov et al., 2007 ; Ulrych et al., 2008 ; Zeng et al., 2010 ; Melluso et al., 2011 ; De Ignacio et al., 2012 ; Chamboredon, 2015). Dans le Massif Central, la fusion d'un manteau riche en carbone et métasomatisé par des carbonatites a déjà été proposée afin d'expliquer la présence de carbonatites (Chazot et al., 2003 ; Bailey et al., 2006 ; Chazot et Mergoïl-Daniel, 2012). Dans le bassin de la Limagne, les carbonates présents dans des pépérites ont été interprétés comme des évidences de l'éruption de magmas carbonatitiques associés à des magmas silicatés (Bailey et al., 2006 ; Chazot et Mergoïl-Daniel, 2012). Dans le Velay, la présence de globules de dolomite au sein de dépôts de tufs volcaniques trachytiques, ainsi que l'association de carbonates et de verre trachytique dans des enclaves de cumulats, ont été interprétées comme le

résultat de l'éruption synchrone d'un magma carbonatitique et d'un magma trachytique (Chazot et al., 2003). En outre, Dautria et al. (2010) ont proposé que les basanites du Languedoc ont été produites par 1 à 5 % de fusion d'une lherzolite métasomatisée par des liquides possiblement carbonatitiques.

### *6.4.4.b Origine des phases hydratées*

La présence de phases hydratées (i.e. phlogopite et amphibole) dans le manteau source implique également un ou plusieurs épisodes de métasomatisme. Il est couramment admis que ces phases hydratées se forment lorsque les roches ultrabasiques du manteau interagissent avec des liquides silicatés ou des fluides riches en eau (Sekine and Wyllie, 1982 ; Prouteau et al., 2001 ; Mallik et al., 2015 ; Förster et al., 2019). De nombreuses études portant sur les enclaves mantelliques du Massif Central ont montré que le manteau y avait subi plusieurs épisodes de métasomatisme (Zangana et al., 1997 ; Lorand et al., 2003 ; Wittig et al., 2007 ; Tournon et al., 2008 ; Harvey et al., 2010 ; Yoshikawa et al., 2010 ; Uenver-Thiele et al. 2014, 2017 ; Denis et al., 2015 ; Gu et al., 2016 ; Martin et al., 2017 ; Puziewicz et al., 2020). D'après ces études, des agents métasomatiques de natures variées ont modifié la composition du manteau au cours de plusieurs événements : fluides riches en eau, liquides silicatés, silico-carbonatés et carbonatitiques (voir section 1.3.2.c). Ainsi, la formation de phlogopite et d'amphibole dans la source pourrait résulter d'un ou de plusieurs épisodes de métasomatisme par des liquides silicatés ou des fluides riches en eau. Alternativement, elle pourrait être associée à la percolation de liquides carbonatés riches en alcalins et en eau, tels que des natrocarbonatites (Simonetti et al., 1997 ; Grégoire et al., 2000 ; Sisson et al., 2009 ; Gómez-Ulla et al., 2018). Cependant, la majorité des carbonatites observables à la surface de la Terre sont appauvries en alcalins (e.g. Hoernle et al., 2002). Il est donc plus probable que l'enrichissement du manteau en carbone et la formation de phlogopite et d'amphibole soient liés à des événements et des agents métasomatiques différents.

Les mécanismes à l'origine de la formation des pyroxénites pauvres en silice restent un sujet de controverse (Lambart et al., 2013). D'une part, il a été proposé que la subduction de lithosphère océanique et son interaction avec le manteau péridotitique pouvaient former des pyroxénites riches en silice dans le manteau supérieur et des pyroxénites pauvres en silice dans le manteau inférieur (Herzberg,

2011). D'autre part, l'incorporation dans le manteau supérieur de gabbros, dunites ou troctolites, par subduction ou par délamination de la lithosphère océanique, peut produire des pyroxénites pauvres en silice (Sobolev et al 2000 ; Herzberg et al., 2007). Enfin, la formation de pyroxénite peut également résulter de la percolation de liquides silicatés riches en éléments volatils dans le manteau (Hirschmann et al., 2003 ; Sobolev et al., 2007). Par exemple, Pilet et al. (2010 ; voir aussi Nekvasil et al., 2004) ont montré que la percolation et la cristallisation de magmas basiques hydratés dans le manteau lithosphérique pouvaient produire des cumulats à clinopyroxène et amphibole et des cumulats à amphibole dominante ( $\pm$  phlogopite) dont la fusion peut donner naissance à des liquides silicatés sous-saturés en silice (Pilet et al., 2008).

En conclusion, la production des magmas primaires du Bas-Vivarais nécessite la présence dans le manteau de différents composants d'origine métasomatique : des lithologies pyroxénitiques, du CO<sub>2</sub> et des phases hydratées (phlogopite et amphibole). Plusieurs agents et événements différents semblent nécessaires pour apporter ces composants. Il est donc possible que la région source de la province du Bas-Vivarais soit hétérogène et que les trois ingrédients métasomatiques s'expriment sous la forme de deux ou trois lithologies différentes au sein d'un manteau majoritairement péridotitique.

### **6.4.5 Genèse des magmas dans le Bas-Vivarais et extension au rift ouest-européen**

Le manteau source des magmas du Bas-Vivarais est constitué de péridotite et de pyroxénite carbonatée contenant une ou plusieurs phases hydratées (i.e. phlogopite et/ou amphibole). D'après les isotopes du Sr-Nd-Pb, les magmas du Massif Central proviennent d'une source de type OIB possédant une signature mixte de DMM, HIMU et EM (Chauvel et Jahn, 1984 ; Wilson et Downes, 1992 ; Pilet et al., 2005). Ces compositions isotopiques enrichies par rapport au manteau appauvri des MORB sont généralement attribuées à la présence de matériel recyclé (e.g. Weaver, 1991 ; Chauvel et al., 1992 ; Lustrino, 2005 ; Chauvel et al., 2008) ou à l'effet du métasomatisme (e.g. Niu et O'Hara, 2003 ; Workman et al., 2004 ; Pilet et al., 2005). Wilson et Downes (1992) et Chauvel et Jahn (1984) ont interprété les compositions isotopiques des laves du Massif Central comme le résultat de la fusion partielle d'un matériel mantellique métasomatisé contenant possiblement des fragments de

lithosphère océanique recyclée. La fusion de lithosphère océanique recyclée dans le manteau peut générer des liquides silicatés riches en éléments volatils et des fluides à l'origine de veines métasomatisées contenant de l'amphibole ou du phlogopite et des veines de pyroxénite (Nekvasil et al., 2004 ; Pilet et al., 2010, 2011 ; Spandler et Pirard, 2013). Si cette lithosphère océanique contient des sédiments carbonatés, leur fusion peut entraîner la formation de liquides carbonatitiques ou carbonatés silicatés (Hammouda, 2003 ; Dasgupta et al., 2004 ; Yaxley and Brey, 2004 ; Gerbode et Dasgupta, 2010 ; Kiseeva et al., 2012, 2013). Ainsi, la fusion en profondeur de fragments de lithosphère océanique sous le Massif Central pourrait avoir produit des liquides silicatés et carbonatitiques ayant percolé dans le manteau sus-jacent et formé des veines de pyroxénite carbonatée avec du phlogopite et/ou de l'amphibole. La fusion partielle de ces veines pourrait être à l'origine des magmas alcalins sous-saturés en silice et riches en CO<sub>2</sub> du Bas-Vivarais (Figure 6.16).

Les inclusions magmatiques issues d'autres provinces du Massif Central (Chaîne des Puys et volcan de Montcineyre) ont également piégé des liquides alcalins sous-saturés en silice et possédant des teneurs élevées en éléments volatils (Cl, S, F, H<sub>2</sub>O) et une bulle riche en CO<sub>2</sub> (Jannot, 2005 ; Jannot et al., 2005 ; Haddadi, 2016 ; Cluzel et al., 2018 ; Schiavi et al., 2020). Ainsi, la formation de liquides alcalins sous-saturés en silice et riches en CO<sub>2</sub> à partir de veines de pyroxénite carbonatée (en présence ou non de phases hydratées) pourrait jouer un rôle dans d'autres provinces du Massif Central. Au vu de la pression de piégeage déterminée pour les inclusions du Bas-Vivarais et des profondeurs d'équilibre des xénolites mantelliques du Massif Central (Zangana et al., 1997 ; Touron et al., 2008 ; Harvey et al., 2010 ; Yoshikawa et al., 2010 ; Gu et al., 2016), la formation de ces magmas interviendrait à des pressions supérieures à 2-2,5 GPa (aux alentours de 70 à 80 km de profondeur). Etant donné la faible épaisseur de la lithosphère sous la partie sud du Massif Central (60-80 km ; Babuška et al., 2002), la fusion de la source interviendrait à la limite lithosphère-asthénosphère (LAB) sous le Bas-Vivarais (Figure 6.16). La percolation de liquides carbonatés ou de fluides supercritiques à la base de la lithosphère a déjà été évoquée par le passé (Wilson et Downes, 1991 ; Wilson et al., 1995). En outre, en se basant sur une étude des xénolites mantelliques du Mont Briançon, Harvey et al. (2010) ont suggéré que les propriétés mécaniques du manteau lithosphérique profond, juste au-dessus de la LAB, étaient favorables à l'infiltration des liquides produits dans

l'asthénosphère. En accord avec cette hypothèse, Xu et al. (1998) ont interprété les xénolites poikiloblastiques de haute température du maar de Borée (Bas-Vivarais) comme les témoins de l'accumulation au niveau de la LAB de liquides provenant de l'asthénosphère.

C'est au cours de l'orogénèse varisque que de nombreux lambeaux de lithosphère océanique ont été introduits dans le manteau sous le Massif Central, il y a 430 à 380 Ma (Faure et al., 2005, 2008, 2017 ; Vanderhaeghe et al., 2020). Gu et al. (2016) avait déjà invoqué la fusion, en profondeur, d'une plaque océanique subduite lors de l'orogénèse varisque afin d'expliquer l'origine des liquides et des fluides responsables du métasomatisme de la lithosphère sous le Massif Central. En outre, sur la base des rapports D/H des amphiboles des enclaves de péridotite, Deloule et al. (1991) avaient également suggéré la présence d'un composant recyclé sous le Massif Central.

La présence de matériel recyclé dans le manteau source a été proposée par différents auteurs pour expliquer les compositions des magmas produits en contexte intraplaque continental et océanique : e.g. Weaver, 1991 ; Sobolev et al., 2005, 2007 ; Kogiso et Hirschmann, 2006 ; Sisson et al., 2009 ; Zhang et al., 2017, 2022 ; Gómez-Ulla et al., 2018 ; Mazza et al., 2019 ; Deng et al., 2020 ; Xu et al., 2020 ; Brenna et al., 2021 ; Yaxley et al., 2022 ; Zou et al., 2022. D'autres auteurs (e.g. Su et al., 2023) ont suggéré une variante de ce modèle dans laquelle le manteau source des magmas est métasomatisé, au cours d'une ancienne subduction, par les fluides libérés par la déshydratation de la plaque plongeante ou par les liquides issus de sa fusion. La caractérisation isotopique des magmas primaires échantillonnés par les inclusions magmatiques permettrait de confirmer ou de réfuter ces modèles pour le Massif Central et de préciser la nature du manteau source des différentes provinces volcaniques.

Les différentes provinces volcaniques du rift ouest-européen semblent présenter des caractéristiques semblables à celles du Massif Central, avec notamment un manteau source métasomatisé et riche en carbone. Par exemple, l'implication d'un manteau source métasomatisé par des liquides carbonatitiques a été avancée pour les néphélinites du Kaiserstuhl (Allemagne ; Ulianov et al., 2007) et de République Tchèque (Ulrych et al., 2008). L'intervention d'un composant carbonatitique a également été suggérée par l'étude des xénolites mantelliques remontés par les laves

d'Europe centrale (Ackerman et al., 2013 ; Matusiak-Malek et al., 2014 ; Puziewicz et al., 2015, 2020). De plus, les carbonatites du Kaiserstuhl et de l'Eifel attestent de la richesse en carbone du manteau source ouest-européen (Wang et al., 2014 ; Braunger et al., 2018 ; Woolley et al., 2019 ; Berndt et Klemme, 2022). En outre, la présence d'une source métasomatisée contenant du phlogopite a également été proposée afin d'expliquer les laves potassiques et les xénolites de l'Eifel (e.g. Ma et Shaw, 2022). Par conséquent, étant donné les similitudes avec le Massif Central, il est possible que le modèle suggéré pour la genèse des magmas du Bas-Vivarais soit applicable, dans ses grandes lignes, à l'ensemble des provinces volcaniques du rift ouest-européen. Dans ce cas, la fusion en profondeur de fragments de lithosphère océanique introduits pendant l'orogénèse varisque pourrait être à l'origine, à l'échelle du rift ouest-européen, du métasomatisme du manteau source par des liquides silicatés et carbonatitiques.

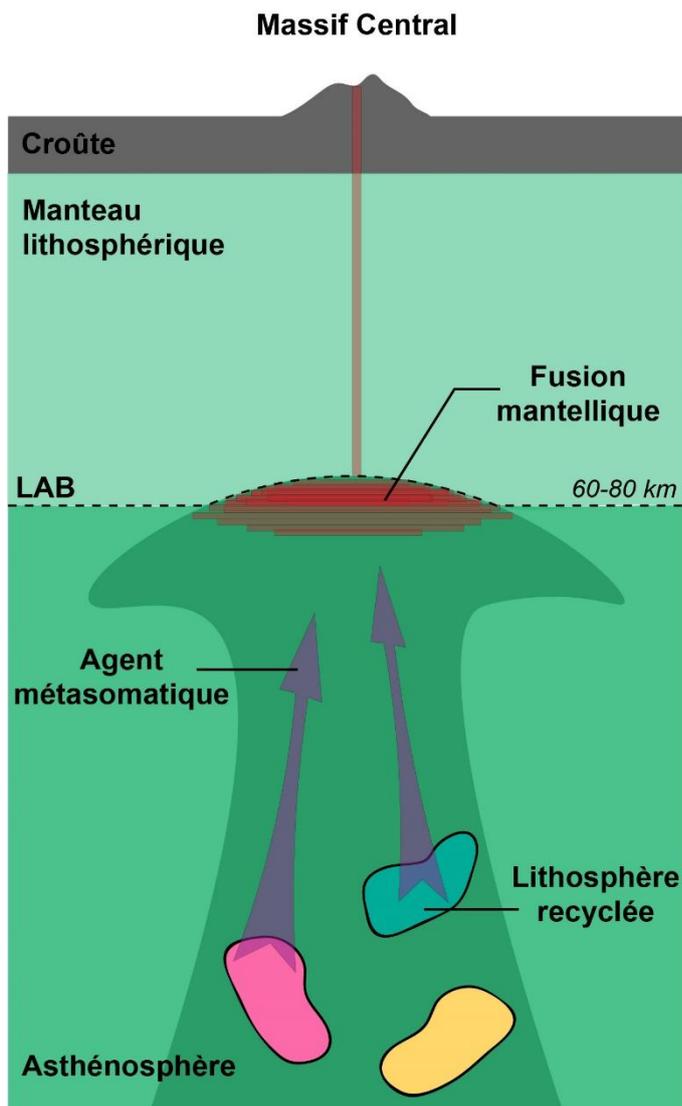


Figure 6.16 : Modèle schématique de la genèse des magmas dans le Bas-Vivarais. La fusion en profondeur de fragments de lithosphère océanique recyclée sous le Massif Central a généré la formation de fluides, de liquides silicatés riches en éléments volatils et/ou de liquides carbonatitiques. La percolation de ces liquides dans le manteau peut être à l'origine de veines de pyroxénite contenant de l'amphibole et/ou du phlogopite. La fusion partielle de ces veines en profondeur pourrait être à l'origine des magmas alcalins sous-saturés en silice et riches en CO<sub>2</sub> du Bas-Vivarais.



# **Conclusions générales et perspectives**

L'objectif principal de cette thèse était de caractériser les magmas parents et les conditions de fusion du manteau source à l'origine de la province volcanique quaternaire du Bas-Vivarais (Ardèche, Massif Central). Afin de s'affranchir de la contamination crustale et mantellique, nous avons analysé les inclusions magmatiques piégées dans les phénocristaux d'olivine des produits volcaniques du Bas-Vivarais. En plus de présenter une phase vitreuse particulièrement riche en CO<sub>2</sub> dissout (jusqu'à 1,95 wt%), ces inclusions possèdent une bulle riche en CO<sub>2</sub> (sous la forme de gaz, de liquide ou de carbonates). Ainsi, l'étude des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais s'est orientée autour de trois axes : la caractérisation texturale et chimique (1) de la bulle et (2) de la phase vitreuse des inclusions magmatiques, et (3) la quantification des teneurs en CO<sub>2</sub> total des inclusions magmatiques.

La bulle des inclusions magmatiques a été analysée par spectrométrie Raman (mesure de la densité de la phase fluide, identification et estimation du volume des phases cristallines), microscopie électronique à balayage couplée à un faisceau d'ions focalisé (i.e. SEM-FIB ; caractérisation texturale et chimique à haute résolution des microcristaux à l'intérieur des bulles) et spectrométrie de fluorescence X au synchrotron SOLEIL (caractérisation chimique). Les techniques utilisées pour caractériser la phase vitreuse des inclusions magmatiques ont été : la microsonde électronique (éléments majeurs, Cl, F et S), la spectrométrie Raman (H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>), l'ICP-MS couplé à l'ablation laser (éléments traces), la tomographie à rayons X (caractérisation texturale des inclusions et des olivines hôtes), le SEM-FIB (caractérisation texturale et chimique de l'interface inclusion-olivine hôte). Enfin, deux techniques différentes ont été développées afin d'estimer la teneur en CO<sub>2</sub> total de l'inclusion : la reconstruction théorique du carbone contenu dans la bulle par cartographie à l'aide du spectromètre Raman (Schiavi et al., 2020) et l'homogénéisation à haute pression et haute température des inclusions magmatiques dans un piston-cylindre (Buso et al., 2022). De l'ensemble de ces travaux, se dégagent des conclusions et des perspectives de recherche que l'on peut regrouper autour de six grandes questions scientifiques.

**La quantification du CO<sub>2</sub> total dans les inclusions riches en volatils**

Les inclusions magmatiques du Bas-Vivarais se distinguent par leur grande richesse en CO<sub>2</sub> sous différentes formes : CO<sub>2</sub> dissout dans la phase vitreuse, microcristaux de carbonates et CO<sub>2</sub> gazeux ou liquide contenus dans la bulle, et poches de carbonatation situées à l'interface inclusion-minéral hôte. L'approche basée sur des expériences d'homogénéisation à haute pression et haute température (Buso et al., 2022) apparaît comme la plus fiable pour quantifier les teneurs en CO<sub>2</sub> total d'inclusions magmatiques aussi riches en carbone. Notamment, parce qu'elle permet de prendre en compte toutes les sources de carbone en présence et de traiter des inclusions pouvant contenir jusqu'à 5 wt% CO<sub>2</sub>, au moins. Grâce entre autres à ces expériences d'homogénéisation, notre étude a montré que la bulle et les poches carbonatées à l'interface olivine-inclusion pouvaient composer jusqu'à 86 % du CO<sub>2</sub> total des inclusions du Bas-Vivarais (77% en moyenne). Par le passé, de nombreuses études ont sous-estimé les teneurs en CO<sub>2</sub> (et en S) des inclusions en négligeant le contenu des bulles, avec des conséquences négatives pour le calcul des pressions de saturation en volatils ou de la teneur en carbone des magmas primaires et de leur manteau source. Ainsi, dans le futur, l'approche basée sur l'homogénéisation à haute pression devra se généraliser dans le cas des inclusions riches en volatils. La cartographie 3D des inclusions au spectromètre Raman, bien que chronophage, constitue une approche complémentaire intéressante pour accéder de manière indépendante aux teneurs en CO<sub>2</sub> total des inclusions (Schiavi et al., 2020).

Un autre enseignement de notre étude est l'importance de coupler en amont l'expérimentation HP-HT aux autres techniques de caractérisation des inclusions magmatiques. En effet, au cours des expériences d'homogénéisation, les inclusions subissent une perte en eau importante, qui s'accompagne d'une diminution de la teneur en SiO<sub>2</sub> du liquide, et une précipitation de globules de liquide sulfuré. L'analyse des inclusions magmatiques non chauffées constitue donc une étape préalable incontournable pour caractériser les teneurs en éléments majeurs et volatils (H<sub>2</sub>O et S en particulier) des liquides initialement piégés par les inclusions. Compte tenu de l'importance de l'eau et de son impact sur d'autres éléments (SiO<sub>2</sub> et S), des expériences systématiques avec de l'eau ajoutée devront être réalisées pour supprimer les pertes en eau au cours de l'homogénéisation et ainsi mieux contraindre la composition initiale des liquides piégés et leur température de piégeage.

En outre, il serait bénéfique de coupler systématiquement les expériences d'homogénéisation à haute pression avec la tomographie à rayons X. Avant l'homogénéisation, cette technique permettrait de déterminer la forme et la taille des inclusions, des bulles et de phases supplémentaires éventuelles (cristaux, phases immiscibles). Ce serait particulièrement utile dans le cas d'inclusions de forme complexe qui s'écarte du schéma ellipsoïdal traditionnel. Après l'homogénéisation, la tomographie à rayons X pourrait être utilisée afin de déterminer la forme et la taille finales des inclusions, et pour identifier toute phase résiduelle ou nouvellement développée (bulles, sulfures, cristaux, etc.). Les bénéfices escomptés incluent : (1) une quantification précise des variations de taille et de forme des inclusions magmatiques pendant l'homogénéisation ; (2) une meilleure estimation de la teneur totale en CO<sub>2</sub> des inclusions contenant des bulles grâce à une mesure fiable des volumes ; (3) la possibilité de détecter des traces de décrépitation des inclusions, invisibles au microscope optique.

Enfin, la densité de CO<sub>2</sub> dans la bulle est une variable importante dans le calcul de la teneur en CO<sub>2</sub> total des inclusions. Afin de réduire les incertitudes liées à la mesure de cette variable, il serait nécessaire de développer une calibration interne spécifique au spectromètre Raman utilisé. La détection de trois gammes de densité de CO<sub>2</sub> dans les bulles des inclusions du Bas-Vivarais (CO<sub>2</sub> gazeux, < 0,25 g.cm<sup>-3</sup> ; mélange liquide-gaz, 0,25 à 0,7 g.cm<sup>-3</sup> ; CO<sub>2</sub> liquide, > 0,7 g.cm<sup>-3</sup>) complique la situation. Afin d'homogénéiser le CO<sub>2</sub> en une phase fluide supercritique, il faudrait chauffer l'inclusion magmatique à une température supérieure à 31 °C au cours de l'analyse par spectrométrie Raman. Pour ce faire, il faudrait placer l'échantillon dans une platine chauffante couplée au spectromètre Raman. L'ajout de ce type de cellule est en développement au laboratoire.

### **Piégeage homogène des inclusions magmatiques**

Les inclusions magmatiques du Bas-Vivarais possèdent systématiquement une ou plusieurs bulles de taille variable. Les teneurs en CO<sub>2</sub> total des inclusions obtenues par homogénéisation à haute pression et cartographie 3D au spectromètre Raman sont principalement dans la gamme entre 3 et 4 wt%, indépendamment du volume relatif bulle/inclusion (compris entre 3 et 23 vol%). Nous défendons l'hypothèse que la

majorité des inclusions étudiées se sont formées par piégeage homogène, y compris les inclusions avec des bulles de taille relativement grande (> 20 vol%). Dans les systèmes riches en CO<sub>2</sub> tels que le nôtre, le volume de la bulle et la quantité de CO<sub>2</sub> qu'elle emmagasine varieraient d'une inclusion à l'autre et dépendraient de fluctuations de paramètres tels que la pression de nucléation de la bulle, la pression de trempe (franchissement de la transition vitreuse), ou la quantité de carbonates précipités. Selon cette interprétation, nos estimations des teneurs en CO<sub>2</sub> total des inclusions, en particulier la valeur maximale de 4,83 wt%, correspondent aux teneurs en CO<sub>2</sub> dissout dans les gouttelettes de magma au moment de leur piégeage.

Afin de consolider notre interprétation, il serait nécessaire de modéliser la formation et l'évolution d'une bulle dans le cas d'un système riche en CO<sub>2</sub>, en prenant en compte : (1) une pression de piégeage élevée, (2) une température de transition vitreuse relativement faible en raison de la richesse en éléments volatils, (3) un temps disponible pour la croissance de la bulle plus élevé, (4) la formation de cristaux de carbonates dans la bulle, et (5) une carbonatation éventuelle du minéral hôte. Ce modèle nous permettrait de calculer, dans le cas d'un système riche en CO<sub>2</sub>, la valeur seuil du rapport volumique bulle/inclusion séparant les domaines du piégeage homogène et du piégeage hétérogène.

### **Réactions CO<sub>2</sub>-silicate et précipitation des carbonates**

En plus des cristaux de carbonates sur la paroi des bulles des inclusions, déjà connus dans la littérature, l'analyse des inclusions magmatiques du Bas-Vivarais au SEM-FIB a mis en évidence la présence de poches de carbonates dans l'olivine au contact de l'inclusion. Nous proposons que ces poches de carbonates, ainsi que les carbonates dans les bulles, témoignent de l'intervention de réaction de carbonatation des silicates (olivine, liquide silicaté) au cours du refroidissement du magma. En ce qui concerne les poches de carbonates à l'interface olivine-inclusion, on y voit le remplacement de l'olivine par un assemblage de ferro-magnésite et de magnésio-sidérite associée à une phase riche en silice. Cet assemblage est caractéristique d'une réaction de carbonatation de l'olivine. Etant donné les températures et les pressions estimées au moment de la transition vitreuse des inclusions, la réaction de

carbonatation débuterait à relativement haute température (700-900 °C), c'est-à-dire lorsque l'inclusion basanitique est encore à l'état liquide.

Les microcristaux de carbonates présents sur la paroi des bulles des inclusions magmatiques sont régulièrement associés à deux types de films : (1) un film carbonaté, riche en Ca ; et (2) un film de faible épaisseur semblant napper le fond de la bulle. Par analogie avec l'association carbonate-silice observée à l'interface inclusion-olivine hôte, nous avons proposé que le second type de film correspondait à du matériel riche en silice. Dans ces conditions, les cristaux de carbonates (Mg-calcite, ferro-magnésite, dolomite) présents dans les bulles seraient le produit d'une réaction entre l'inclusion silicatée et le CO<sub>2</sub> de la bulle. Comme dans le cas de la carbonatation de l'olivine, cette réaction se produirait alors que l'inclusion est encore à l'état liquide.

Ce serait intéressant de confirmer par l'approche expérimentale les scénarios que nous proposons pour la formation des carbonates dans les inclusions. Les Figures 6.2 et 6.3 peuvent servir de cadre pour définir le protocole d'expériences en piston-cylindre visant à reproduire de manière simplifiée le trajet P-T des inclusions magmatiques jusque dans le domaine de stabilité des carbonates. L'objectif principal de ces expériences serait de confirmer que les réactions de carbonatation évoquées ci-dessus peuvent se produire pour des durées réalistes (c-à-d., comparables au système naturel) et donner naissance à des textures comparables à celles observées à l'intérieur des bulles ou à l'interface olivine-liquide.

### **Compositions des magmas parents et conditions de piégeage des inclusions**

Les inclusions magmatiques du Bas-Vivarais, contenues dans des olivines magnésiennes (jusqu'à Fo 88), donnent une bonne image de la composition des magmas parents de cette province volcanique. Elles ont été piégées à des pressions de 2 à 2,5 GPa, pour des températures moyennes de 1262-1287 °C. Les magmas semblent avoir subi une faible cristallisation d'olivine avant leur piégeage précoce en profondeur, peu après leur formation. L'analyse des compositions (éléments majeurs, traces, volatils) des inclusions du Bas-Vivarais nous a permis de définir trois familles de volcans. Les inclusions de la première famille proviennent de Jaujac, Souilhol, Thueyts et Montpezat ; ce sont les plus pauvres en SiO<sub>2</sub> et les plus riches en éléments incompatibles et CO<sub>2</sub>. Le second groupe d'édifices comprend le Lac-d'Issarlès et

Cherchemuse ; leurs inclusions sont les plus riches en SiO<sub>2</sub> et les plus pauvres en éléments incompatibles et CO<sub>2</sub>. Enfin, les inclusions de Grange Neuve (complexe du Pic de l'Etoile) possèdent des caractéristiques spécifiques qui nous poussent à les mettre à part dans une troisième famille ; notamment des teneurs en Cl et S élevées et des teneurs faibles en CO<sub>2</sub> dissout dans le verre. Cette répartition en trois groupes d'édifices suit une logique géographique et pour partie chronologique. Ainsi, les différences de compositions observées entre ces trois groupes d'inclusions seraient liées à une variation spatiale et temporelle de la source ou des processus de genèse des magmas : différents degrés de fusion partielle d'une source homogène ou fusion de sources (légèrement) différentes dans un contexte de manteau hétérogène.

La répartition des volcans du Bas-Vivarais en plusieurs groupes chimiquement distincts est un résultat nouveau qui mériterait d'être consolidé par des analyses et des expériences d'homogénéisation supplémentaires : (1) sur des édifices déjà étudiés mais pour lesquels les données disponibles sont peu nombreuses ou incomplètes (Montpezat, Grange Neuve, Cherchemuse) et (2) sur les édifices qui n'ont pas encore été étudiés. Parmi ces derniers, on peut citer les maars de La Vestide du Pal et du Ray-Pic, la Coupe d'Aizac, le Suc de Bauzon ou les Sucs de Breysse. En plus des techniques déjà utilisées au cours de cette thèse, d'autres approches permettraient de compléter notre connaissance de la province volcanique du Bas-Vivarais, en particulier la géochimie isotopique pour apporter un autre regard sur la variation spatiale de la source ou des processus à la source, et la géochronologie pour aborder sur une base élargie la relation entre âge du volcanisme et magmatogénèse.

### **Nature du manteau source des magmas du Bas-Vivarais et du Massif Central**

Le manteau source du Bas-Vivarais semble être constitué de lithologies pyroxénitiques carbonatées contenant des phases hydratées (phlogopite et amphibole) et du grenat (et possiblement du spinelle). Etant donné les teneurs élevées en CO<sub>2</sub> des magmas du Bas-Vivarais (jusqu'à 4,8 wt%), leur manteau source doit être particulièrement riche en carbone : au minimum 630 ppm de CO<sub>2</sub>. La présence de phases hydratées, de pyroxénites et l'enrichissement en carbone impliquent un ou plusieurs épisodes de métasomatisme du manteau source par des agents de nature variée (liquide carbonaté, silicaté ou fluides). Ces agents métasomatiques pourraient

provenir de la fusion en profondeur de fragments de lithosphère océanique (contenant des sédiments carbonatés) qui auraient été enfouis sous le Massif Central au cours de l'orogénèse varisque, il y a 430 à 380 Ma. Ce modèle pourrait être généralisé à d'autres provinces volcaniques du Massif Central et du rift ouest-européen.

Afin de confirmer cette dernière hypothèse, il serait intéressant d'appliquer la démarche analytique suivie pendant cette thèse (mesure des éléments majeurs, traces et volatils d'inclusions magmatiques, et homogénéisation à haute pression) à d'autres provinces volcaniques du Massif Central et du rift ouest-européen. Par ailleurs, la richesse en CO<sub>2</sub> des magmas primaires et du manteau source a été mise en avant pour de nombreux autres édifices volcaniques en contexte intraplaque continental, mais aussi océanique, à l'échelle globale. Avec la richesse en CO<sub>2</sub> de ses magmas, la province volcanique du Bas-Vivarais semble constituer un site d'exception pour étudier la problématique de la magmatogénèse en contexte intraplaque et pour rechercher l'origine profonde du CO<sub>2</sub>. A ce titre, des expériences de fusion de différentes lithologies devraient être réalisées pour reproduire spécifiquement les compositions des magmas primaires du Bas-Vivarais et pour préciser, entre autres, le rôle des pyroxénites et du phlogopite, ou la concentration en CO<sub>2</sub> dans la source et sa provenance.

### **Richesse en CO<sub>2</sub> des magmas du Bas-Vivarais et implications sur le dynamisme éruptif**

L'analyse et l'homogénéisation des inclusions magmatiques piégées dans les phénocristaux d'olivine des basanites du Bas-Vivarais ont mis en évidence la richesse en CO<sub>2</sub> des magmas parents (jusqu'à 4,8 wt%). Cette teneur importante en CO<sub>2</sub> a dû avoir des implications fortes sur la vitesse d'ascension et l'explosivité des magmas. Des exemples d'éruptions basiques fortement explosives, en lien avec des teneurs très élevées en éléments volatils et en particulier en CO<sub>2</sub>, ont déjà été rapportées dans la littérature (e.g. Del Carlo et al., 2004 ; Allison et al., 2021 ; Feignon et al., 2022). Dans le cas de magmas riches en CO<sub>2</sub>, comme c'est le cas pour le Bas-Vivarais, l'exsolution des volatils et la nucléation des bulles commencent en profondeur de manière très précoce. Au cours de l'ascension, la proportion de bulles augmente et

peut entraîner une surpression importante causant une fracturation des roches encaissantes et une accélération du magma (Lensky et al., 2006).

L'abondance de grosses enclaves mantelliques dans les volcans du Bas-Vivarais est un témoin de l'ascension rapide des magmas vers la surface (O'Reilly et Griffin, 2010). Les projections stromboliennes du Ray-Pic ont remonté l'enclave de péridotite la plus grosse du Massif central, à notre connaissance (environ  $50 \times 32 \times 26$  cm, soit une masse estimée à 120 kg ; Figure 1.19). Les calculs effectués en tenant compte des caractéristiques des magmas parents du Bas-Vivarais (compositions, teneurs en eau dissoute, viscosité [ $2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  à  $1275 \text{ }^\circ\text{C}$ ]) donnent une vitesse de chute de l'enclave de plus de 50 km/h ( $\sim 18,9$  m/s, soit 68 km/h), donc une vitesse d'ascension du magma encore plus élevée pour que l'enclave puisse atteindre la surface (Spera, 1984). Mise à part cette enclave exceptionnelle, les enclaves de péridotite dépassent rarement une vingtaine de kg et correspondent à une vitesse d'ascension des magmas du Bas-Vivarais de l'ordre de 10 km/h (Buso, 2019). Compte tenu des enjeux en terme de gestion du risque volcanique, ce serait important de confirmer ces estimations de vitesse d'ascension, dans le Bas-Vivarais et dans l'ensemble des provinces volcaniques du Massif central, à l'aide d'autres techniques indépendantes. Il est très tentant de mettre en relation d'une part l'abondance de grosses enclaves mantelliques et la vitesse d'ascension des magmas et d'autre part la richesse en  $\text{CO}_2$  des magmas : c'est aussi un point qui mériterait d'être approfondi.

Enfin, les éruptions volcaniques du Bas-Vivarais ont dû libérer dans l'atmosphère de grandes quantités de  $\text{CO}_2$  et dans une moindre mesure, de  $\text{SO}_2$ . Compte tenu de l'impact environnemental potentiel de ces éruptions, y compris sur nos lointains ancêtres ardéchois (Nomade et al., 2014 ; Raynal et Defive, 2019), il serait donc intéressant d'estimer ces quantités sur la base des teneurs en éléments volatils mesurées dans les inclusions magmatiques et des volumes de magmas émis, à l'échelle d'un édifice volcanique et à l'échelle de l'ensemble de la province du Bas-Vivarais.



# Liste des références

- Ackerman, L., Špaček, P., Magna, T., Ulrych, J., Svojtka, M., Hegner, E., & Balogh, K. (2013). Alkaline and carbonate-rich melt metasomatism and melting of subcontinental lithospheric mantle: evidence from mantle xenoliths, NE Bavaria, Bohemian Massif. *Journal of Petrology*, 54(12), 2597-2633.
- Adam, J., Green, T. H., & Sie, S. H. (1993). Proton microprobe determined partitioning of Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb and Ta between experimentally produced amphiboles and silicate melts with variable F content. *Chemical Geology*, 109(1-4), 29-49.
- Adam, J., & Green, T. (2006). Trace element partitioning between mica-and amphibole-bearing garnet lherzolite and hydrous basanitic melt: 1. Experimental results and the investigation of controls on partitioning behaviour. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152, 1-17.
- Alard, O., Dautria, J.M., Bodinier, J.L. (1996). Nature du manteau supérieur et processus métasomatiques de part et d'autre du Sillon Houiller (Massif Central). *Comptes Rendus - Acad. Sci. Ser. II Sci. Terre Planetes* 323, 763–770.
- Allison, C. M., Moore, L., Gazel, E., Bodnar, R. J., & Carracedo, J. C. (2019, December). Olivine-hosted Melt Inclusions as Windows to Intraplate Melting at Tenerife, Canary Islands. In *AGU Fall Meeting Abstracts*, 2019. p. V11E-0130.
- Allison, C. M., Roggensack, K., & Clarke, A. B. (2021). Highly explosive basaltic eruptions driven by CO<sub>2</sub> exsolution. *Nature communications*, 12(1), 217.
- Allison, C. M., Roggensack, K., & Clarke, A. B. (2022). MafiCH: a general model for H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> solubility in mafic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 177(3), 40.
- Anderson, A. T. (1991). Hourglass inclusions: theory and application to the Bishop Rhyolitic Tuff. *American Mineralogist*, 76(3-4), 530-547.
- Anderson, A.T. (1974). Evidence for a picritic, volatile-rich magma beneath Mt. Shasta, California. *Journal of Petrology*, 15(2), 243-267.
- Anderson, A. T., & Brown, G. G. (1993). CO<sub>2</sub> contents and formation pressures of some Kilauean melt inclusions. *American Mineralogist*, 78(7-8), 794-803.
- Anderson, A. T., Davis, A. M., & Lu, F. (2000). Evolution of Bishop Tuff rhyolitic magma based on melt and magnetite inclusions and zoned phenocrysts. *Journal of Petrology*, 41(3), 449-473.
- Aulbach, S., Lin, A. B., Weiss, Y., & Yaxley, G. (2020). Wehrlites from continental mantle monitor the passage and degassing of carbonated melts.
- Aster, E. M., Wallace, P. J., Moore, L. R., Watkins, J., Gazel, E., & Bodnar, R. J. (2016). Reconstructing CO<sub>2</sub> concentrations in basaltic melt inclusions using Raman analysis of vapor bubbles. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 323, 148-162.
- Aumar, C. (2022). Modélisation de la topographie anté-volcanique de la Chaîne des Puys : Implications hydrogéologiques pour les bassins versants de la Veyre et de Côme (These de doctorat, Université Clermont Auvergne).

- Aviado, K. B., Rilling-Hall, S., Bryce, J. G., & Mukasa, S. B. (2015). Submarine and subaerial lavas in the West Antarctic Rift System: Temporal record of shifting magma source components from the lithosphere and asthenosphere. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16(12), 4344-4361.
- Baasner, A., Médard, E., Laporte, D., & Hoffer, G. (2016). Partial melting of garnet lherzolite with water and carbon dioxide at 3 GPa using a new melt extraction technique: implications for intraplate magmatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171, 1-23.
- Babuška, V., Plomerová, J., Vecsey, L., Granet, M., & Achauer, U. (2002). Seismic anisotropy of the French Massif Central and predisposition of Cenozoic rifting and volcanism by Variscan suture hidden in the mantle lithosphere. *Tectonics*, 21(4), 11-1.
- Bailey, K., Kearns, S., Mergoïl, J., Daniel, J. M., & Paterson, B. (2006). Extensive dolomitic volcanism through the Limagne Basin, central France: a new form of carbonatite activity. *Mineralogical Magazine*, 70(2), 231-236.
- Baker, M. B., & Wyllie, P. J. (1992). High-pressure apatite solubility in carbonate-rich liquids: implications for mantle metasomatism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(9), 3409-3422.
- Baker, D. R. (2008). The fidelity of melt inclusions as records of melt composition. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156, 377-395.
- Baker, D. R., & Moretti, R. (2011). Modeling the solubility of sulfur in magmas: a 50-year old geochemical challenge. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 73(1), 167-213.
- Baker, D. R., & Alletti, M. (2012). Fluid saturation and volatile partitioning between melts and hydrous fluids in crustal magmatic systems: The contribution of experimental measurements and solubility models. *Earth-Science Reviews*, 114(3-4), 298-324.
- Bali, E., Aradi, L. E., Zierenberg, R., Diamond, L. W., Pettke, T., Szabó, Á., ... & Szabó, C. (2020). Geothermal energy and ore-forming potential of 600 C mid-ocean-ridge hydrothermal fluids. *Geology*, 48(12), 1221-1225.
- Bambier, A., Berger, E. T., Mergoïl, J., Valadas, B., Veyret, Y., & Weisbrod, A. (1985). Carte géologique de France (1/50 000), feuille Burzet (840). BRGM, Orléans.
- Barth, A., Newcombe, M., Plank, T., Gonnermann, H., Hajimirza, S., Soto, G. J., ... & Hauri, E. (2019). Magma decompression rate correlates with explosivity at basaltic volcanoes—Constraints from water diffusion in olivine. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 387, 106664.
- Barth, A. (2021). Ascent rates and volatiles of explosive basaltic volcanism. Columbia University.
- Barth, A., & Plank, T. (2021). The ins and outs of water in olivine-hosted melt inclusions: hygrometer vs. speedometer. *Frontiers in Earth Science*, 9, 614004.
- Barth, A., Plank, T., & Towbin, H. (2023). Rates of dehydration in hydrous, high-Fo, magmatic olivines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 342, 62-73.
- Bartoli, O., Acosta-Vigil, A., Ferrero, S., & Cesare, B. (2016). Granitoid magmas preserved as melt inclusions in high-grade metamorphic rocks. *American Mineralogist*, 101(7), 1543-1559.
- Bartoli, O., Cesare, B., Poli, S., Acosta-Vigil, A., Esposito, R., Turina, A., ... & Hunter, J. (2013). Nanogranite inclusions in migmatitic garnet: behavior during piston-cylinder remelting experiments. *Geofluids*, 13(4), 405-420.
- Baubron, J. C., & Demange, J. (1977). Chronologie absolue de quelques formations volcaniques du centre du stratovolcan du Cantal (Massif central français). Méthode potassium-argon. Implications volcanologiques. Rapport BRGM, 77.

- Béarat, H., McKelvy, M. J., Chizmeshya, A. V., Gormley, D., Nunez, R., Carpenter, R. W., ... & Wolf, G. H. (2006). Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: role of passivating layer formation. *Environmental science & technology*, 40(15), 4802-4808.
- Beier, C., Mata, J., Stöckhert, F., Mattielli, N., Brandl, P. A., Madureira, P., & Haase, K. M. (2013). Geochemical evidence for melting of carbonated peridotite on Santa Maria Island, Azores. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165, 823-841.
- Bellon, H., Gillot, P. Y., & Nativel, P. (1974). Eocene volcanic activity in Bourgogne, Charollais, Massif Central (France). *Earth and Planetary Science Letters*, 23(1), 53-58.
- Berger, E. (1973). Le volcanisme récent de l'Ardèche (These de doctorat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay).
- Berger, E., Brousse, R., & Maury, R. C. (1975). Age récent (11700±270 ans BP) de dernières éruptions du Vivarais. *CR Acad. Sci*, 280, 419-422.
- Berger, E. (1976). Une lherzolite à grenats du pipe d'Eglazines (Lozère, France) stabilisée à 1400 °C et 30 kbar.
- Berger, E. (1977). Le diapirisme du manteau supérieur générateur du volcanisme du Massif Central français.
- Berger, E. T., & Prinzhofer, A. (1977). Géologie du Maar de Borée (Ardèche): pétrologie comparée de ses enclaves de péridotites et de celles d'autres gisements. ENSMP, Sciences de la terre.
- Berger, E. (1979). The role on partial melting of mantle diapirism, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O from the study of lherzolite nodules of intracontinental alkali basalts: example of the French Massif Central. *Physics and Chemistry of the Earth*, 11, 619-629.
- Berger, E. (1981). Géologie et pétrologie des basaltes alcalins (2eme partie) approche développée sur un exemple du Massif Central français (Vestide du Pal, Chambon et Bauzon, Ardèche).
- Berger, E. (2007). Les jeunes volcans d'Ardèche. Editions Sud Ouest, Bordeaux.
- Berkesi, M., Guzmics, T., Szabó, C., Dubessy, J., Bodnar, R. J., Hidas, K., & Ratter, K. (2012). The role of CO<sub>2</sub>-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, 8-20.
- Berndt, J., & Klemme, S. (2022). Origin of carbonatites—liquid immiscibility caught in the act. *Nature Communications*, 13(1), 2892.
- Berthier, F., Duthou, J.L., Roques, M. (1979). Datation géochronologique Rb/Sr sur roches totales du granite de Guéret (Massif Central).
- Bilal, A., & Touret, J. (1977). Les inclusions fluides des phénocristaux des laves basaltiques du Puy Beaunit (Massif Central Français). *Bulletin de Minéralogie*, 100(6), 324-328.
- Bizimis, M., Salters, V. J., & Dawson, J. B. (2003). The brevity of carbonatite sources in the mantle: evidence from Hf isotopes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145, 281-300.
- Bleiner, D., Macri, M., Gasser, P., Sautter, V., & Maras, A. (2006). FIB, TEM and LA-ICPMS investigations on melt inclusions in Martian meteorites—Analytical capabilities and geochemical insights. *Talanta*, 68(5), 1623-1631.
- Boettcher, A. L., Windom, K. E., Bohlen, S. R., & Luth, R. W. (1981). Low-friction, anhydrous, low-to high-temperature furnace sample assembly for piston-cylinder apparatus. *Review of Scientific Instruments*, 52(12), 1903-1904.

- Bogaard, P. J. F., & Wörner, G. (2003). Petrogenesis of basanitic to tholeiitic volcanic rocks from the Miocene Vogelsberg, Central Germany. *Journal of Petrology*, 44(3), 569-602.
- Boiron, T. (2011). Étude multi-échelle des variations structurales, géochimiques et des propriétés magnétiques des coulées basaltiques prismées: exemple de la coulée de La Palisse (Ardèche) et de Saint-Arcons-d'Allier (Haute-Loire) (Doctoral dissertation, Saint-Etienne, EMSE).
- Boivin, P., Besson, J.-C., Briot, D., Deniel, C., Gourgaud, A., Labazuy, P., Langlois, E., Larouzière, F.-D., Livet, M., Charley, M., Médard, E., Mergoil, J., Miallier, D., Morel, J.-M., Jean-Claude, T., Vernet, G. (2017). *Volcanologie de la Chaîne des Puys Massif Central Français: 6ème édition - Carte 1/25 000 (120x90 cm). Parc naturel régional des Volcans d'Auvergne.*
- Boivin, P., & Thouret, J. C. (2014). The volcanic Chaîne des Puys: a unique collection of simple and compound monogenetic edifices. *Landscapes and landforms of France*, 81-91.
- Bombardieri, D. J., Norman, M. D., Kamenetsky, V. S., & Danyushevsky, L. V. (2005). Major element and primary sulfur concentrations in Apollo 12 mare basalts: The view from melt inclusions. *Meteoritics & Planetary Science*, 40(5), 679-693.
- Borisova, A. Y., & Tilhac, R. (2021). Derivation of Hawaiian rejuvenated magmas from deep carbonated mantle sources: A review of experimental and natural constraints. *Earth-Science Reviews*, 222, 103819.
- Bourdier, J. L., & Cantagrel, J. M. (1983). Le volcanisme aux confins des Monts-Dore et du Cézallier (Massif Central Français); nouvelles données chronologiques. *Bulletin de la Société géologique de France*, 7(2), 277-280.
- Boyd, F. R., & England, J. L. (1960). Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and temperatures up to 1750° C. *Journal of Geophysical Research*, 65(2), 741-748.
- Bozon, P. (1963). Contribution à l'étude des formes volcaniques de l'Ardèche. *Revue de géographie alpine*, 51(4), 591-674.
- Bragagni, A., Mastroianni, F., Münker, C., Conticelli, S., & Avanzinelli, R. (2022). A carbon-rich lithospheric mantle as a source for the large CO<sub>2</sub> emissions of Etna volcano (Italy). *Geology*, 50(4), 486-490.
- Braunger, S., Marks, M.A.W., Walter, B.F., Neubauer, R., Reich, R., Wenzel, T., Parsapoor, A., Markl, G. (2018). The petrology of the Kaiserstuhl Volcanic Complex, SW Germany: The importance of metasomatized and oxidized lithospheric mantle for carbonatite generation. *Journal of Petrology*, 59(9), 1731-1762.
- Brenna, M., Ubide, T., Nichols, A. R., Mollo, S., & Pontesilli, A. (2021). Anatomy of Intraplate Monogenetic Alkaline Basaltic Magmatism: Clues From Magma, Crystals, and Glass. *Crustal Magmatic System Evolution: Anatomy, Architecture, and Physico-Chemical Processes*, 79-103.
- Brey, G.P., Köhler, T. (1990). Geothermobarometry in four-phase Iherzolites II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers. *Journal of Petrology*, 31(6), 1353-1378.
- Brooker, R. A., Kohn, S. C., Holloway, J. R., & McMillan, P. F. (2001). Structural controls on the solubility of CO<sub>2</sub> in silicate melts: part I: bulk solubility data. *Chemical Geology*, 174(1-3), 225-239.
- Brousse R., Lefèvre C. (1991). Le volcanisme en France. *Géocarrefour*, 66(3), 222-222.

- Brousse, R., & Bellon, H. (1983). Réflexions chronologiques et pétrologiques sur le volcanisme associé au développement des rifts de France. *Bulletin des centres de recherches exploration-Production Elf-Aquitaine*, 7(1), 409-424.
- Bucholz, C. E., Gaetani, G. A., Behn, M. D., & Shimizu, N. (2013). Post-entrapment modification of volatiles and oxygen fugacity in olivine-hosted melt inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 374, 145-155.
- Burat, A. (1833). Description des terrains volcaniques de la France centrale. F.G. Levrault.
- Buso, R., Laporte, D., Schiavi, F., Cluzel, N., & Fonquernie, C. (2022). High-pressure homogenization of olivine-hosted CO<sub>2</sub>-rich melt inclusions in a piston cylinder: insight into the volatile content of primary mantle melts. *European Journal of Mineralogy*, 34(3), 325-349.
- Brooker, R. A., Kohn, S. C., Holloway, J. R., & McMillan, P. F. (2001). Structural controls on the solubility of CO<sub>2</sub> in silicate melts: part I: bulk solubility data. *Chemical Geology*, 174(1-3), 225-239.
- Cabral, R.A., Jackson, M.G., Koga, K.T., Rose-Koga, E.F., Hauri, E.H., Whitehouse, M.J., Price, A.A., Day, J.M.D., Shimizu, N., Kelley, K.A. (2014). Volatile cycling of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, F, and Cl in the HIMU mantle: A new window provided by melt inclusions from oceanic hot spot lavas at Mangaia, Cook Islands. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15(11), 4445-4467.
- Cannatelli, C., Doherty, A. L., Esposito, R., Lima, A., & De Vivo, B. (2016). Understanding a volcano through a droplet: A melt inclusion approach. *Journal of Geochemical Exploration*, 171, 4-19.
- Carrio R. (2014). La coulée prismée de Jaujac : reconstruction 3D d'une coulée basaltique dans la vallée de Jaujac (Ardèche). Stage M1 Sciences de la Terre, Univ. Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.
- Cartigny, P., Pineau, F., Aubaud, C., & Javoy, M. (2008). Towards a consistent mantle carbon flux estimate: Insights from volatile systematics (H<sub>2</sub>O/Ce, δD, CO<sub>2</sub>/Nb) in the North Atlantic mantle (14 N and 34 N). *Earth and Planetary Science Letters*, 265(3-4), 672-685.
- Carvalho, B.B., Bartoli, O., Cesare, B., Tacchetto, T., Gianola, O., Ferri, F., Aradi, L.E., Szabó, C. (2020). Primary CO<sub>2</sub>-bearing fluid inclusions in granulitic garnet usually do not survive. *Earth and Planetary Science Letters*, 536, 116170.
- Cervantes, P., & Wallace, P. J. (2003). Role of H<sub>2</sub>O in subduction-zone magmatism: new insights from melt inclusions in high-Mg basalts from central Mexico. *Geology*, 31(3), 235-238.
- Cesare, B., Acosta-Vigil, A., Bartoli, O., & Ferrero, S. (2015). What can we learn from melt inclusions in migmatites and granulites?. *Lithos*, 239, 186-216.
- Chakhmouradian, A. R. (2006). High-field-strength elements in carbonatitic rocks: geochemistry, crystal chemistry and significance for constraining the sources of carbonatites. *Chemical Geology*, 235(1-2), 138-160.
- Chakrabarti, R., Basu, A. R., Santo, A. P., Tedesco, D., & Vaselli, O. (2009). Isotopic and geochemical evidence for a heterogeneous mantle plume origin of the Virunga volcanics, Western rift, East African Rift system. *Chemical Geology*, 259(3-4), 273-289.
- Chamboredon, R. (2015). Caractérisation et origine des magmas alcalins et des fluides sous le massif volcanique du Jbel Saghro, Anti Atlas, Maroc (Doctoral dissertation, Université Montpellier).
- Channell, J. E. T., & Mareschal, J. C. (1989). Delamination and asymmetric lithospheric thickening in the development of the Tyrrhenian Rift. *Geological Society, London, Special Publications*, 45(1), 285-302.

- Chauvel, C., & Jahn, B. M. (1984). Nd-Sr isotope and REE geochemistry of alkali basalts from the Massif Central, France. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(1), 93-110.
- Chauvel, C., Hofmann, A. W., & Vidal, P. (1992). HIMU-EM: the French Polynesian connection. *Earth and Planetary Science Letters*, 110(1-4), 99-119.
- Chauvel, C., & Jahn, B. M. (1984). Nd-Sr isotope and REE geochemistry of alkali basalts from the Massif Central, France. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(1), 93-110.
- Chazot, G., Bertrand, H., Mergoïl-Daniel, J., Sheppard, S.M.F. (2003). Mingling of immiscible dolomite carbonatite and trachyte in tuffs from the Massif Central, France. *Journal of Petrology*, 44(10), 1917-1936.
- Chazot, G., & Mergoïl-Daniel, J. (2012). Co-eruption of carbonate and silicate magmas during volcanism in the Limagne graben (French Massif Central). *Lithos*, 154, 130-146.
- Chen, Y., Provost, A., Schiano, P., & Cluzel, N. (2013). Magma ascent rate and initial water concentration inferred from diffusive water loss from olivine-hosted melt inclusions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165, 525-541.
- Chen, Y., Provost, A., Schiano, P., & Cluzel, N. (2011). The rate of water loss from olivine-hosted melt inclusions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162, 625-636.
- Chen, Y., Zhang, Y., Graham, D., Su, S., & Deng, J. (2007). Geochemistry of Cenozoic basalts and mantle xenoliths in Northeast China. *Lithos*, 96(1-2), 108-126.
- Chen, Z. Y., O'Connor, W. K., & Gerdemann, S. J. (2006). Chemistry of aqueous mineral carbonation for carbon sequestration and explanation of experimental results. *Environmental Progress*, 25(2), 161-166.
- Cherniak, D. J. (2010). REE diffusion in olivine. *American Mineralogist*, 95(2-3), 362-368.
- Class, C., & Goldstein, S. L. (1997). Plume-lithosphere interactions in the ocean basins: constraints from the source mineralogy. *Earth and Planetary Science Letters*, 150(3-4), 245-260.
- Cluzel, N., Schiavi, F., Laporte, D., Briot, D., Deniel, C., Boivin, P., Chapuis, A., Devidal, J.-L., Hénot, J.M., Benbakkar, M., Fonquernie, C. (2018). Geochemistry of olivine-hosted melt inclusions of the ~ 7 ky basanitic Montcineyre eruption, Massif Central, France. EMPG16.
- Cocco, A.P., Nelson, G.J., Harris, W.M., Nakajo, A., Myles, T.D., Kiss, A.M., Lombardo, J.J., Chiu, W.K.S. (2013). Three-dimensional microstructural imaging methods for energy materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(39), 16377-16407.
- Coisy, P., & Nicolas, A. (1978). Regional structure and geodynamics of the upper mantle beneath the Massif Central. *Nature*, 274(5670), 429-432.
- Colman, A., Sinton, J. M., & Wanless, V. D. (2015). Constraints from melt inclusions on depths of magma residence at intermediate magma supply along the Galápagos Spreading Center. *Earth and Planetary Science Letters*, 412, 122-131.
- Coltorti, M., Bonadiman, C., Hinton, R. W., Siena, F., & Upton, B. G. J. (1999). Carbonatite metasomatism of the oceanic upper mantle: evidence from clinopyroxenes and glasses in ultramafic xenoliths of Grande Comore, Indian Ocean. *Journal of Petrology*, 40(1), 133-165.
- Condamine, P., & Médard, E. (2014). Experimental melting of phlogopite-bearing mantle at 1 GPa: Implications for potassic magmatism. *Earth and Planetary Science Letters*, 397, 80-92.
- Condamine, P. (2015). Rôle du phlogopite sur la genèse de magmas riches en potassium : approche expérimentale (These de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).

- Condamine, P., Médard, E., & Devidal, J. L. (2016). Experimental melting of phlogopite-peridotite in the garnet stability field. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171(11), 95.
- Condamine, P., Couzinié, S., Fabbrizio, A., Devidal, J. L., & Médard, E. (2022). Trace element partitioning during incipient melting of phlogopite-peridotite in the spinel and garnet stability fields. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 327, 53-78.
- Cottrell, E., Spiegelman, M., & Langmuir, C. H. (2002). Consequences of diffusive reequilibration for the interpretation of melt inclusions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 3(4), 1-26.
- Dalmas J.-B. (1852). Coup d'œil géologique et historique sur Aubenas, Vals, Meyras, Neyrac, suivi d'un Mémoire sur l'âge et la nature des volcans du Vivarais. Valence, 71.
- Dalmas J.-B. (1872). Itinéraire du géologue et du naturaliste dans l'Ardèche et une partie de la Haute-Loire. De Roure, Privas, 221.
- Dalbé, C. (1994). Partition coefficients for rare-earth elements between calcic amphibole and Ti-rich basanitic glass at 1.5 GPa, 1,100°C. *Mineral. Mag.*, 58, 207-208.
- Dalton, J. A., & Wood, B. J. (1993). The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 119(4), 511-525.
- Danyushevsky, L. V., Della-Pasqua, F. N., & Sokolov, S. (2000). Re-equilibration of melt inclusions trapped by magnesian olivine phenocrysts from subduction-related magmas: petrological implications.
- Danyushevsky, L. V., McNeill, A. W., & Sobolev, A. V. (2002). Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications. *Chemical Geology*, 183(1-4), 5-24.
- Danyushevsky, L. V., Sokolov, S., & 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), 1651-1671.
- Danyushevsky, L. V., & Plechov, P. (2011). Petrolog3: Integrated software for modeling crystallization processes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(7).
- Dasgupta, R., Hirschmann, M. M., & Withers, A. C. (2004). Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 227(1-2), 73-85.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M. M., & Stalker, K. (2006). Immiscible transition from carbonate-rich to silicate-rich melts in the 3 GPa melting interval of eclogite + CO<sub>2</sub> and genesis of silica-undersaturated ocean island lavas. *Journal of Petrology*, 47(4), 647-671.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M. M., & Smith, N. D. (2007). Partial melting experiments of peridotite + CO<sub>2</sub> at 3 GPa and genesis of alkalic ocean island basalts. *Journal of Petrology*, 48(11), 2093-2124.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M. M., McDonough, W. F., Spiegelman, M., & Withers, A. C. (2009). Trace element partitioning between garnet lherzolite and carbonatite at 6.6 and 8.6 GPa with applications to the geochemistry of the mantle and of mantle-derived melts. *Chemical Geology*, 262(1-2), 57-77.
- Dasgupta, R., Jackson, M. G., & 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(3-4), 377-392.

- Dasgupta, R., Mallik, A., Tsuno, K., Withers, A. C., Hirth, G., & Hirschmann, M. M. (2013). Carbon-dioxide-rich silicate melt in the Earth's upper mantle. *Nature*, 493(7431), 211-215.
- Dautria, J. M., Dupuy, C., Takherist, D., & Dostal, J. (1992). Carbonate metasomatism in the lithospheric mantle: peridotitic xenoliths from a melilititic district of the Sahara basin. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 111, 37-52.
- Dautria, J.-M., Liotard, J.-M., Briot, D. (2004). Particularités de la contamination crustale des phonolites : exemple du Velay oriental (Massif central). *Comptes Rendus Geoscience*, 336, 971-981.
- Dautria, J. M., Liotard, J. M., Bosch, D., & Alard, O. (2010). 160 Ma of sporadic basaltic activity on the Languedoc volcanic line (Southern France): A peculiar case of lithosphere–asthenosphere interplay. *Lithos*, 120(1-2), 202-222.
- Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G. D., Guyot, F., Martinez, I., ... & Hellmann, R. (2011). Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90 C and elevated pCO<sub>2</sub>. *Chemical Geology*, 284(1-2), 193-209.
- Davis, F. A., Hirschmann, M. M., & Humayun, M. (2011). The composition of the incipient partial melt of garnet peridotite at 3 GPa and the origin of OIB. *Earth and Planetary Science Letters*, 308(3-4), 380-390.
- Defive, E., Courrioux, G., Ledru, P., Poiraud, A., & Prognon, C. (2011). Carte géologique de la France (1/50 000), feuille Le Monastier-sur-Gazeille (816).
- Del Carlo, P., & Pompilio, M. (2004). The relationship between volatile content and the eruptive style of basaltic magma: the Etna case. *Annals of Geophysics*.
- Deloule, E., Albarede, F., & Sheppard, S. M. (1991). Hydrogen isotope heterogeneities in the mantle from ion probe analysis of amphiboles from ultramafic rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 105(4), 543-553.
- Demouchy, S., Jacobsen, S. D., Gaillard, F., & Stern, C. R. (2006). Rapid magma ascent recorded by water diffusion profiles in mantle olivine. *Geology*, 34(6), 429-432.
- Deng, J., Wang, Q., Santosh, M., Liu, X., Liang, Y., Yang, L., ... & Yang, L. (2020). Remobilization of metasomatized mantle lithosphere: a new model for the Jiaodong gold province, eastern China. *Mineralium Deposita*, 55, 257-274.
- Denis, C. M., Alard, O., & Demouchy, S. (2015). Water content and hydrogen behaviour during metasomatism in the uppermost mantle beneath Ray Pic volcano (Massif Central, France). *Lithos*, 236, 256-274.
- De Saint-Fond, B. F. (1778). Recherches sur les volcans éteints du Vivarais et du Velay. Avec un discours sur les volcans brûlans, des Mémoires analytiques sur les Schorls (etc.). Cuchet.
- De Saint-Fond, B. F. (1789). *Physikalische Abhandlung über den Trapp*. Verlag der Akad. Buchh.
- DeVitre, C. L., Allison, C. M., & Gazel, E. (2021). A high-precision CO<sub>2</sub> densimeter for Raman spectroscopy using a Fluid Density Calibration Apparatus. *Chemical Geology*, 584, 120522.
- DeVitre, C. L., Gazel, E., Ramalho, R. S., Venugopal, S., Steele-MacInnis, M., Hua, J., Allison, C., Moore, L. R., Carracedo, J. C., Monteleone, B. (2023). Oceanic intraplate explosive eruptions fed directly from the mantle. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 120(33), e2302093120.
- Di Muro, A., Métrich, N., Mercier, M., Giordano, D., Massare, D., & Montagnac, G. (2009). Micro-Raman determination of iron redox state in dry natural glasses: Application to peralkaline rhyolites and basalts. *Chemical Geology*, 259(1-2), 78-88.

- Dewalle J. (2022). La composition des magmas primaires de la province volcanique du Bas-Vivarais, Ardèche : apport de l'étude des inclusions magmatiques des olivines du Ray-Pic et de la Vestide du Pal.
- 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 Reunion Island, Indian Ocean) revealed by the major 2007 caldera-forming eruption. *Journal of Petrology*, 55(7), 1287-1315.
- Dixon, J. E., & Pan, V. (1995). Determination of the molar absorptivity of dissolved carbonate in basanitic glass. *American Mineralogist*, 80(11-12), 1339-1342.
- Doucelance, R., Hammouda, T., Moreira, M., & Martins, J. C. (2010). Geochemical constraints on depth of origin of oceanic carbonatites: the Cape Verde case. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(24), 7261-7282.
- Downes, H., & Dupuy, C. (1987). Textural, isotopic and REE variations in spinel peridotite xenoliths, Massif Central, France. *Earth and Planetary Science Letters*, 82(1-2), 121-135.
- Downes, H., Reichow, M. K., Mason, P. R. D., Beard, A. D., & Thirlwall, M. F. (2003). Mantle domains in the lithosphere beneath the French Massif Central: trace element and isotopic evidence from mantle clinopyroxenes. *Chemical Geology*, 200(1-2), 71-87.
- Duan, X. (2014). A general model for predicting the solubility behavior of H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> fluids in silicate melts over a wide range of pressure, temperature and compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125, 582-609.
- Drignon, M. J., Arbaret, L., Cluzel, N., Nielsen, R. L., & Bodnar, R. J. (2021). Experimentally Induced Volumetric Re-equilibration of Plagioclase-Hosted Melt Inclusions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 22(1), 2020GC009357.
- Eggler, D. H. (1976). Does CO<sub>2</sub> cause partial melting in the low-velocity layer of the mantle?. *Geology*, 4(2), 69-72.
- Eguchi, J., & Dasgupta, R. (2018). A CO<sub>2</sub> solubility model for silicate melts from fluid saturation to graphite or diamond saturation. *Chemical Geology*, 487, 23-38.
- Eikeland, E., Blichfeld, A. B., Tyrsted, C., Jensen, A., & Iversen, B. B. (2015). Optimized carbonation of magnesium silicate mineral for CO<sub>2</sub> storage. *ACS applied materials & interfaces*, 7(9), 5258-5264.
- Elliott, T., Thomas, A., Jeffcoate, A., & Niu, Y. (2006). Lithium isotope evidence for subduction-enriched mantle in the source of mid-ocean-ridge basalts. *Nature*, 443(7111), 565-568.
- 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), 2431-2460.
- Esposito, R., Hunter, J., Schiffbauer, J. D., Shimizu, N., & Bodnar, R. J. (2014). An assessment of the reliability of melt inclusions as recorders of the pre-eruptive volatile content of magmas. *American Mineralogist*, 99(5-6), 976-998.
- Esposito, R., Lamadrid, H.M., Redi, D., Steele-MacInnis, M., Bodnar, R.J., Manning, C.E., De Vivo, B., Cannatelli, C., Lima, A. (2016). Detection of liquid H<sub>2</sub>O in vapor bubbles in reheated melt inclusions: Implications for magmatic fluid composition and volatile budgets of magmas?. *American Mineralogist*, 101(7), 1691-1695.
- Esposito, R. (2021). A protocol and review of methods to select, analyze and interpret melt inclusions to determine pre-eruptive volatile contents of magmas. In *Fluid and Melt Inclusions:*

- Applications to Geologic Processes. Edited by: Lecumberri-Sanchez, P., Steele-MacInnis, M., and Kontak, D. J., Mineralogical Association of Canada Short Course, 49, 163–194.
- Fall, A., Tattitch, B., & Bodnar, R. J. (2011). Combined microthermometric and Raman spectroscopic technique to determine the salinity of H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–NaCl fluid inclusions based on clathrate melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(4), 951-964.
- Faure, M., Mézème, E. B., Duguet, M., Cartier, C., & Talbot, J. Y. (2005). Paleozoic tectonic evolution of medio-Europa from the example of the French Massif Central and Massif Armoricain. *Journal of the virtual Explorer*, 19(5), 1-25.
- Faure, F., & Schiano, P. (2005). Experimental investigation of equilibration conditions during forsterite growth and melt inclusion formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 236(3-4), 882-898.
- Faure, M., Bé Mézème, E., Cocherie, A., Rossi, P., Chemenda, A., & Boutelier, D. (2008). Devonian geodynamic evolution of the Variscan Belt, insights from the French Massif Central and Massif Armoricain. *Tectonics*, 27(2).
- Faure, M., Li, X. H., & Lin, W. (2017). The northwest-directed “Bretonian phase” in the French Variscan Belt (Massif Central and Massif Armoricain): a consequence of the Early Carboniferous Gondwana–Laurussia collision. *Comptes rendus géoscience*, 349(3), 126-136.
- Faure, F., Tissandier, L., Florentin, L., & Devineau, K. (2017). A magmatic origin for silica-rich glass inclusions hosted in porphyritic magnesian olivines in chondrules: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 204, 19-31.
- Feignon, J.-G., Cluzel, N., Schiavi, F., Moune, S., Roche, O., Clavero, J., Schiano, P., Auxerre, M. (2022). High CO<sub>2</sub> content in magmas of the explosive andesitic Enco eruption of Mocho-Choshuenco volcano (Chile). *Bulletin of Volcanology*, 84(4), 40.
- Ferrero, S., & Angel, R. J. (2018). Micropetrology: Are inclusions grains of truth?. *Journal of Petrology*, 59(9), 1671-1700.
- Ferriss, E., Plank, T., Newcombe, M., Walker, D., & Hauri, E. (2018). Rates of dehydration of olivines from San Carlos and Kilauea Iki. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 242, 165-190.
- Foley, S. F., Yaxley, G. M., Rosenthal, A., Buhre, S., Kiseeva, E. S., Rapp, R. P., & Jacob, D. E. (2009). The composition of near-solidus melts of peridotite in the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O between 40 and 60 kbar. *Lithos, Proceedings of the 9th International Kimberlite Conference*, 112, 274-283.
- Foley, S. F., Link, K., Tiberindwa, J. V., & Barifaijo, E. (2012). Patterns and origin of igneous activity around the Tanzanian craton. *Journal of African Earth Sciences*, 62(1), 1-18.
- Forbes J., D. (1850). On the Volcanic Geology of the Vivarais (Ardèche). *Earth and Environmental Science Transactions of The Royal Society of Edinburgh*, 20(1), 1-38.
- Förster, M. W., Prelević, D., Buhre, S., Mertz-Kraus, R., & Foley, S. F. (2019). An experimental study of the role of partial melts of sediments versus mantle melts in the sources of potassic magmatism. *Journal of Asian Earth Sciences*, 177, 76-88.
- Fischer, T. P., Burnard, P., Marty, B., Hilton, D. R., Füre, E., Palhol, F., ... & Mangasini, F. (2009). Upper-mantle volatile chemistry at Oldoinyo Lengai volcano and the origin of carbonatites. *Nature*, 459(7243), 77-80.
- Foley, S. (1991). High-pressure stability of the fluor- and hydroxy-endmembers of pargasite and K-richrichterite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(9), 2689-2694.
- Foley, S. (1992). Vein-plus-wall-rock melting mechanisms in the lithosphere and the origin of potassic alkaline magmas. *Lithos*, 28(3-6), 435-453.

- Ford, C. E., Russell, D. G., Craven, J. A., & Fisk, M. R. (1983). Olivine-liquid equilibria: temperature, pressure and composition dependence of the crystal/liquid cation partition coefficients for Mg, Fe<sup>2+</sup>, Ca and Mn. *Journal of Petrology*, 24(3), 256-266.
- France, L., Chazot, G., Kornprobst, J., Dallai, L., Vannucci, R., Grégoire, M., ... & Boivin, P. (2015). Mantle refertilization and magmatism in old orogenic regions: the role of late-orogenic pyroxenites. *Lithos*, 232, 49-75.
- Frezzotti, M. L., De Vivo, B., & Clocchiatti, R. (1991). Melt-mineral-fluid interactions in ultramafic nodules from alkaline lavas of Mount Etna (Sicily, Italy): melt and fluid inclusion evidence. *Journal of volcanology and geothermal research*, 47(3-4), 209-219.
- Frezzotti, M. L. (2001). Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications to petrology. *Lithos, Fluid Inclusions: Phase Relationships - Methods - Applications. A Special Issue in honour of Jacques Touret*, 55(1-4), 273-299.
- Froidevaux, C., Brousse, R., & Bellon, H. (1974). Hot spot in France?. *Nature*, 248(5451), 749-751.
- Frost, D. J. (2006). The stability of hydrous mantle phases. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 62(1), 243-271.
- Furman, T., & Graham, D. (1999). Erosion of lithospheric mantle beneath the East African Rift system: geochemical evidence from the Kivu volcanic province. In *Developments in Geotectonics* (Vol. 24, pp. 237-262). Elsevier.
- Gaborieau, M., Laubier, M., Bolfan-Casanova, N., McCammon, C.A., Vantelon, D., Chumakov, A.I., Schiavi, F., Neuville, D.R., Venugopal, S. (2020). Determination of Fe<sup>3+</sup>/ΣFe of olivine-hosted melt inclusions using Mössbauer and XANES spectroscopy. *Chemical Geology*, 547, 119646.
- Gadikota, G., Matter, J., Kelemen, P., & Park, A. H. A. (2014). Chemical and morphological changes during olivine carbonation for CO<sub>2</sub> storage in the presence of NaCl and NaHCO<sub>3</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(10), 4679-4693.
- Gaetani, G. A., O'Leary, J. A., Shimizu, N., Bucholz, C. E., & Newville, M. (2012). Rapid reequilibration of H<sub>2</sub>O and oxygen fugacity in olivine-hosted melt inclusions. *Geology*, 40(10), 915-918.
- Gaetani, G.A., Watson, E.B. (2002). Modeling the major-element evolution of olivine-hosted melt inclusions. *Chemical Geology, Melt Inclusions at the Millennium: Toward a Deeper Understanding of Magmatic Processes*, 183(1-4), 25-41.
- Gaetani, G. A., & Watson, E. B. (2000). Open system behavior of olivine-hosted melt inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 183(1-2), 27-41.
- Garcia, B., Beaumont, V., Perfetti, E., Rouchon, V., Blanchet, D., Oger, P., ... & Haeseler, F. (2010). Experiments and geochemical modelling of CO<sub>2</sub> sequestration by olivine: Potential, quantification. *Applied Geochemistry*, 25(9), 1383-1396.
- Garcia, M. O., Weis, D., Jicha, B. R., Ito, G., & Hanano, D. (2016). Petrology and geochronology of lavas from Ka 'ula Volcano: implications for rejuvenated volcanism of the Hawaiian mantle plume. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 185, 278-301.
- Gardés, E., Laumonier, M., Massuyeau, M., & Gaillard, F. (2020). Unravelling partial melt distribution in the oceanic low velocity zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 540, 116242.
- Gast, P. W. (1968). Trace element fractionation and the origin of tholeiitic and alkaline magma types. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32(10), 1057-1086.

- Gastaud, J., Campredon, R., Feraud, G. (1983). Les systemes filoniens des Causses et du Bas Languedoc (Sud de la France); geochronologie, relations avec les paleocontraintes. *Bulletin de la Société géologique de France*, 7(5), 737-746.
- Gerbode, C., & Dasgupta, R. (2010). Carbonate-fluxed melting of MORB-like pyroxenite at 2-9 GPa and genesis of HIMU ocean island basalts. *Journal of Petrology*, 51(10), 2067-2088.
- Gerdemann, S. J., O'Connor, W. K., Dahlin, D. C., Penner, L. R., & Rush, H. (2007). Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environmental science & technology*, 41(7), 2587-2593.
- Ghiorso, M. S., & Gualda, G. A. (2015). An H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> mixed fluid saturation model compatible with rhyolite-MELTS. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169, 1-30.
- Giacomoni, P.P., Bonadiman, C., Casetta, F., Faccini, B., Ferlito, C., Ottolini, L., Zanetti, A., Coltorti, M. (2020). Long-term storage of subduction-related volatiles in Northern Victoria Land lithospheric mantle: Insight from olivine-hosted melt inclusions from McMurdo basic lavas (Antarctica). *Lithos*, 378, 105826.
- Giammar, D. E., Bruant Jr, R. G., & Peters, C. A. (2005). Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. *Chemical Geology*, 217(3-4), 257-276.
- Göer, A., Baubron, J.-C., Cantagrel, J.M., Makhoul, J. (1991). Le volcanisme de l'Aubrac (Massif Central): un bref épisode basaltique (250 000 ans) au Miocène supérieur (7,5 Ma). *Géologie de la France*, (4), 3-14.
- de Goer, A., & Mergoïl, J. (1971). Structure et dynamique des édifices volcaniques tertiaires et quaternaires. In *Symposium J. Jung: Géologie geomorphologie et structure profonde du Massif Central français*, Clermont-Ferrand. Plein Air Service (pp. 345-376).
- Goldstein, S. B., & Luth, R. W. (2006). The importance of cooling regime in the formation of melt inclusions in olivine crystals in haplobasaltic melts. *The Canadian Mineralogist*, 44(6), 1543-1555.
- Gómez-Ulla, A., Sigmarsson, O., & Gudfinnsson, G. H. (2017). Trace element systematics of olivine from historical eruptions of Lanzarote, Canary Islands: Constraints on mantle source and melting mode. *Chemical Geology*, 449, 99-111.
- Gómez-Ulla Rubira, A. (2018). Historical eruptions of Lanzarote, Canary Islands : Inference of magma source and melt generation from olivine and its melt inclusions (These de doctorat, Université Clermont Auvergne).
- Gómez-Ulla, A., Sigmarsson, O., Huertas, M. J., Devidal, J. L., & Ancochea, E. (2018). The historical basanite-alkali basalt-tholeiite suite at Lanzarote, Canary Islands: Carbonated melts of heterogeneous mantle source?. *Chemical Geology*, 494, 56-68.
- Gorring, M. L., & Kay, S. M. (2000). Carbonatite metasomatized peridotite xenoliths from southern Patagonia: implications for lithospheric processes and Neogene plateau magmatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140, 55-72.
- Granet, M., Wilson, M., & Achauer, U. (1995). Imaging a mantle plume beneath the French Massif Central. *Earth and Planetary Science Letters*, 136(3-4), 281-296.
- Green, T. H., Blundy, J. D., Adam, J., & Yaxley, G. M. (2000). SIMS determination of trace element partition coefficients between garnet, clinopyroxene and hydrous basaltic liquids at 2–7.5 GPa and 1080–1200 C. *Lithos*, 53(3-4), 165-187
- Green, D. H., Hibberson, W. O., Rosenthal, A., Kovács, I., Yaxley, G. M., Falloon, T. J., & Brink, F. (2014). Experimental study of the influence of water on melting and phase assemblages in the upper mantle. *Journal of Petrology*, 55(10), 2067-2096.

- Grégoire, M., Moine, B. N., O'reilly, S. Y., Cottin, J. Y., & Giret, A. (2000). Trace element residence and partitioning in mantle xenoliths metasomatized by highly alkaline, silicate-and carbonate-rich melts (Kerguelen Islands, Indian Ocean). *Journal of Petrology*, 41(4), 477-509.
- Gu, X., Deloule, E., France, L., & Ingrin, J. (2016). Multi-stage metasomatism revealed by trace element and Li isotope distributions in minerals of peridotite xenoliths from Allègre volcano (French Massif Central). *Lithos*, 264, 158-174.
- Gudfinnsson, G. H., & Presnall, D. C. (2005). Continuous gradations among primary carbonatitic, kimberlitic, melilititic, basaltic, picritic, and komatiitic melts in equilibrium with garnet Iherzolite at 3–8 GPa. *Journal of Petrology*, 46(8), 1645-1659.
- Guérin G. (1983). La thermoluminescence des plagioclases, méthode de datation du volcanisme (Thèse d'État, Université Paris 6, 258 p).
- Guérin, G., & Gillot, P. Y. (2007). Nouveaux éléments de chronologie du volcanisme Pléistocène du bas Vivarais (Ardèche, France) par thermoluminescence. *Comptes Rendus Geoscience*, 339(1), 40-49.
- Gurenko, A. A., Hoernle, K. A., Hauff, F., Schmincke, H. U., Han, D., Miura, Y. N., & Kaneoka, I. (2006). Major, trace element and Nd–Sr–Pb–O–He–Ar isotope signatures of shield stage lavas from the central and western Canary Islands: insights into mantle and crustal processes. *Chemical Geology*, 233(1-2), 75-112.
- Guzmics, T., Berkesi, M., Bodnar, R.J., Fall, A., Bali, E., Milke, R., Vetlényi, E., Szabó, C. (2019). Natrocarbonatites: A hidden product of three-phase immiscibility. *Geology*, 47(6), 527-530.
- Guzmics, T., Mitchell, R. H., Szabó, C., Berkesi, M., Milke, R., & Ratter, K. (2012). Liquid immiscibility between silicate, carbonate and sulfide melts in melt inclusions hosted in co-precipitated minerals from Kerimasi volcano (Tanzania): evolution of carbonated nephelinitic magma. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 164, 101-122.
- Haddadi, B., 2016. Ascension et dégazage des magmas basaltiques : application aux volcans d'Islande et de la Chaîne des Puys (France) (These de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- Halliday, A. N., Lee, D. C., Tommasini, S., Davies, G. R., Paslick, C. R., Fitton, J. G., & James, D. E. (1995). Incompatible trace elements in OIB and MORB and source enrichment in the sub-oceanic mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 133(3-4), 379-395.
- Hammouda, T. (2003). High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 214(1-2), 357-368.
- Hammouda, T., & Laporte, D. (2000). Ultrafast mantle impregnation by carbonatite melts. *Geology*, 28(3), 283-285.
- Hammouda, T., & Keshav, S. (2015). Melting in the mantle in the presence of carbon: Review of experiments and discussion on the origin of carbonatites. *Chemical Geology*, 418, 171-188.
- Hanyu, T., Yamamoto, J., Kimoto, K., Shimizu, K., & Ushikubo, T. (2020). Determination of total CO<sub>2</sub> in melt inclusions with shrinkage bubbles. *Chemical Geology*, 557, 119855.
- Hartley, M. E., Maclennan, J., Edmonds, M., & Thordarson, T. (2014). Reconstructing the deep CO<sub>2</sub> degassing behaviour of large basaltic fissure eruptions. *Earth and Planetary Science Letters*, 393, 120-131.

- Hartley, M. E., Neave, D. A., Maclennan, J., Edmonds, M., & Thordarson, T. (2015). Diffusive over-hydration of olivine-hosted melt inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 425, 168-178.
- Harvey, J., Gannoun, A., Burton, K. W., Schiano, P., Rogers, N. W., & Alard, O. (2010). Unravelling the effects of melt depletion and secondary infiltration on mantle Re–Os isotopes beneath the French Massif Central. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(1), 293-320.
- Hauri, E. H., Shimizu, N., Dieu, J. J., & Hart, S. R. (1993). Evidence for hotspot-related carbonatite metasomatism in the oceanic upper mantle. *Nature*, 365(6443), 221-227.
- Hauri, E. (2002). SIMS analysis of volatiles in silicate glasses, 2: isotopes and abundances in Hawaiian melt inclusions. *Chemical Geology, Melt Inclusions at the Millennium: Toward a Deeper Understanding of Magmatic Processes*, 183(1-4), 115-141..
- Hauri, E. H., Maclennan, J., McKenzie, D., Gronvold, K., Oskarsson, N., & Shimizu, N. (2018). CO<sub>2</sub> content beneath northern Iceland and the variability of mantle carbon. *Geology*, 46(1), 55-58.
- Head, E. M., Shaw, A. M., Wallace, P. J., Sims, K. W., & Carn, S. A. (2011). Insight into volatile behavior at Nyamuragira volcano (DR Congo, Africa) through olivine-hosted melt inclusions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(10).
- Helo, C., Longpré, M. A., Shimizu, N., Clague, D. A., & Stix, J. (2011). Explosive eruptions at mid-ocean ridges driven by CO<sub>2</sub>-rich magmas. *Nature Geoscience*, 4(4), 260-263.
- Hernandez, J. (1976). Données nouvelles sur la composition minéralogique de la néphéline de Marcoux (Forez). *Bulletin de Minéralogie*, 99(1), 61-66.
- Herzberg, C., Asimow, P. D., Arndt, N., Niu, Y., Leshner, C. M., Fitton, J. G., ... & Saunders, A. D. (2007). Temperatures in ambient mantle and plumes: Constraints from basalts, picrites, and komatiites. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8(2).
- Herzberg, C. (2011). Identification of source lithology in the Hawaiian and Canary Islands: Implications for origins. *Journal of Petrology*, 52(1), 113-146.
- Hidas, K., Guzmics, T., Szabó, C., Kovács, I., Bodnar, R.J., Zajacz, Z., Nédli, Z., Vaccari, L., Perucchi, A. (2010). Coexisting silicate melt inclusions and H<sub>2</sub>O-bearing, CO<sub>2</sub>-rich fluid inclusions in mantle peridotite xenoliths from the Carpathian–Pannonian region (central Hungary). *Chemical Geology*, 274(1-2), 1-18.
- Hinsken, S., Ustaszewski, K., & Wetzel, A. (2007). Graben width controlling syn-rift sedimentation: the Palaeogene southern Upper Rhine Graben as an example. *International Journal of Earth Sciences*, 96, 979-1002.
- Hirose, K. (1997). Partial melt compositions of carbonated peridotite at 3 GPa and role of CO<sub>2</sub> in alkali-basalt magma generation. *Geophysical Research Letters*, 24(22), 2837-2840.
- Hirose, K., & Kushiro, I. (1993). Partial melting of dry peridotites at high pressures: determination of compositions of melts segregated from peridotite using aggregates of diamond. *Earth and Planetary Science Letters*, 114(4), 477-489.
- Hirschmann, M. M., Kogiso, T., Baker, M. B., & Stolper, E. M. (2003). Alkalic magmas generated by partial melting of garnet pyroxenite. *Geology*, 31(6), 481-484.
- Hirschmann, M. M. (2018). Comparative deep Earth volatile cycles: The case for C recycling from exosphere/mantle fractionation of major (H<sub>2</sub>O, C, N) volatiles and from H<sub>2</sub>O/Ce, CO<sub>2</sub>/Ba, and CO<sub>2</sub>/Nb exosphere ratios. *Earth and Planetary Science Letters*, 502, 262-273.
- Hoernle, K., Tilton, G., Le Bas, M. J., Duggen, S., & Garbe-Schönberg, D. (2002). Geochemistry of oceanic carbonatites compared with continental carbonatites: mantle

recycling of oceanic crustal carbonate. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142(5), 520-542.

Hoernle, K., White, J.D.L., van den Bogaard, P., Hauff, F., Coombs, D.S., Werner, R., Timm, C., Garbe-Schönberg, D., Reay, A., Cooper, A.F. (2006). Cenozoic intraplate volcanism on New Zealand: Upwelling induced by lithospheric removal. *Earth and Planetary Science Letters*, 248(1-2), 350-367.

Hofmann, A. W. (1997). Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism. *Nature*, 385(6613), 219-229.

Hudgins, T. R., Mukasa, S. B., Simon, A. C., Moore, G., & Barifaijo, E. (2015). Melt inclusion evidence for CO<sub>2</sub>-rich melts beneath the western branch of the East African Rift: implications for long-term storage of volatiles in the deep lithospheric mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169, 1-18.

Iacono-Marziano, G., Morizet, Y., Le Trong, E., & Gaillard, F. (2012). New experimental data and semi-empirical parameterization of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> solubility in mafic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 97, 1-23.

de Ignacio, C., Muñoz, M., & Sagredo, J. (2012). Carbonatites and associated nephelinites from São Vicente, Cape Verde Islands. *Mineralogical magazine*, 76(2), 311-355.

Ionov, D. A., Chanefo, I., & Bodinier, J. L. (2005). Origin of Fe-rich Iherzolites and wehrlites from Tok, SE Siberia by reactive melt percolation in refractory mantle peridotites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 150, 335-353.

Ionov, D. A., Doucet, L. S., Xu, Y., Golovin, A. V., & Oleinikov, O. B. (2018). Reworking of Archean mantle in the NE Siberian craton by carbonatite and silicate melt metasomatism: evidence from a carbonate-bearing, dunite-to-websterite xenolith suite from the Obnazhennaya kimberlite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 224, 132-153.

Ito, K., Sato, H., Takei, H., Tamada, O., & Kitazawa, T. (2003). Synthesis of large high-quality forsterite single crystals to 200 mm length and its significance. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(1).

Ito, G., & Mahoney, J. J. (2005). Flow and melting of a heterogeneous mantle: 1. Method and importance to the geochemistry of ocean island and mid-ocean ridge basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 230(1-2), 29-46.

Jannot, S. (2005). Genèse et évolution des magmas primitifs de la chaîne des Puys (Massif Central) : une approche par l'étude des inclusions magmatiques (Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).

Jannot, S., Schiano, P., & Boivin, P. (2005). Melt inclusions in scoria and associated mantle xenoliths of Puy Beaunit Volcano, Chaîne des Puys, Massif Central, France. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149, 600-612.

Johnson, E. R., Wallace, P. J., Cashman, K. V., Granados, H. D., & Kent, A. J. (2008). Magmatic volatile contents and degassing-induced crystallization at Volcán Jorullo, Mexico: implications for melt evolution and the plumbing systems of monogenetic volcanoes. *Earth and planetary science letters*, 269(3-4), 478-487.

Johnson, N. C., Thomas, B., Maher, K., Rosenbauer, R. J., Bird, D., & Brown Jr, G. E. (2014). Olivine dissolution and carbonation under conditions relevant for in situ carbon storage. *Chemical Geology*, 373, 93-105.

Jones, L. C., Rosenbauer, R., Goldsmith, J. I., & Oze, C. (2010). Carbonate control of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production in serpentinization systems at elevated P-Ts. *Geophysical Research Letters*, 37(14).

- Jones, T. J., Le Moigne, Y., Russell, J. K., Williams-Jones, G., Giordano, D., & Dingwell, D. B. (2022). Inflated pyroclasts in proximal fallout deposits reveal abrupt transitions in eruption behaviour. *Nature Communications*, 13(1), 2832.
- Juriček, M. P., & Keppler, H. (2023). Amphibole stability, water storage in the mantle, and the nature of the lithosphere-asthenosphere boundary. *Earth and Planetary Science Letters*, 608, 118082.
- Juvigné, E., & Miallier, D. (2016). Distribution, tephrostratigraphy and chronostratigraphy of the widespread eruptive products of Pavin volcano. *Lake Pavin: History, geology, biogeochemistry, and sedimentology of a deep meromictic maar lake*, 143-154.
- Kamenetsky, V.S., Davidson, P., Mernagh, T.P., Crawford, A.J., Gemmell, J.B., Portnyagin, M.V., Shinjo, R. (2002). Fluid bubbles in melt inclusions and pillow-rim glasses: high-temperature precursors to hydrothermal fluids?. *Chemical Geology, Melt Inclusions at the Millennium: Toward a Deeper Understanding of Magmatic Processes*, 183(1-4), 349-364.
- Kamenetsky, V. S., & Kamenetsky, M. B. (2010). Magmatic fluids immiscible with silicate melts: examples from inclusions in phenocrysts and glasses, and implications for magma evolution and metal transport. *Geofluids*, 10(1-2), 293-311.
- Kamenetsky, V. S., Pompilio, M., Métrich, N., Sobolev, A. V., Kuzmin, D. V., & Thomas, R. (2007). Arrival of extremely volatile-rich high-Mg magmas changes explosivity of Mount Etna. *Geology*, 35(3), 255-258.
- Kamenetsky, V. S., Doroshkevich, A. G., Elliott, H. A., & Zaitsev, A. N. (2021). Carbonatites: contrasting, complex, and controversial. *Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology*, 17(5), 307-314.
- Kawaguchi, M., Koga, K. T., Rose-Koga, E. F., Shimizu, K., Ushikubo, T., & Yoshiasa, A. (2022). Sulfur isotope and trace element systematics in arc magmas: seeing through the degassing via a melt inclusion study of Kyushu Island volcanoes, Japan. *Journal of Petrology*, 63(7).
- Kent, A. J. (2008). Melt inclusions in basaltic and related volcanic rocks. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 69(1), 273-331.
- Kereszturi, G., Németh, K., Cronin, S. J., Agustín-Flores, J., Smith, I. E., & Lindsay, J. (2013). A model for calculating eruptive volumes for monogenetic volcanoes—Implication for the Quaternary Auckland Volcanic Field, New Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 266, 16-33.
- King, S. D., & Anderson, D. L. (1998). Edge-driven convection. *Earth and Planetary Science Letters*, 160(3-4), 289-296.
- Kiseeva, E. S., Yaxley, G. M., Hermann, J., Litasov, K. D., Rosenthal, A., & Kamenetsky, V. S. (2012). An experimental study of carbonated eclogite at 3.5–5.5 GPa—implications for silicate and carbonate metasomatism in the cratonic mantle. *Journal of Petrology*, 53(4), 727-759.
- Kiseeva, E. S., Litasov, K. D., Yaxley, G. M., Ohtani, E., & Kamenetsky, V. S. (2013). Melting and phase relations of carbonated eclogite at 9–21 GPa and the petrogenesis of alkali-rich melts in the deep mantle. *Journal of Petrology*, 54(8), 1555-1583.
- Kiseeva, E. S., Yaxley, G. M., Hermann, J., Litasov, K. D., Rosenthal, A., & Kamenetsky, V. S. (2012). An experimental study of carbonated eclogite at 3.5–5.5 GPa-implications for silicate and carbonate metasomatism in the cratonic mantle. *Journal of Petrology*, 53(4), 727-759.

- Kogiso, T., Hirose, K., & Takahashi, E. (1998). Melting experiments on homogeneous mixtures of peridotite and basalt: application to the genesis of ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 162(1-4), 45-61.
- Kogiso, T., Hirschmann, M. M., & Frost, D. J. (2003). High-pressure partial melting of garnet pyroxenite: possible mafic lithologies in the source of ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 216(4), 603-617.
- Kogiso, T., Hirschmann, M. M., & Pertermann, M. (2004). High-pressure partial melting of mafic lithologies in the mantle. *Journal of Petrology*, 45(12), 2407-2422.
- Kogiso, T., & Hirschmann, M. M. (2006). Partial melting experiments of bimineralec eclogite and the role of recycled mafic oceanic crust in the genesis of ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 249(3-4), 188-199.
- Köhler, T. P., & Brey, G. (1990). Calcium exchange between olivine and clinopyroxene calibrated as a geothermobarometer for natural peridotites from 2 to 60 kb with applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(9), 2375-2388.
- Kohut, E., & Nielsen, R. L. (2004). Melt inclusion formation mechanisms and compositional effects in high-An feldspar and high-Fo olivine in anhydrous mafic silicate liquids. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147, 684-704.
- Koleszar, A. M., Saal, A. E., Hauri, E. H., Nagle, A. N., Liang, Y., & Kurz, M. D. (2009). The volatile contents of the Galapagos plume; evidence for H<sub>2</sub>O and F open system behavior in melt inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 287(3-4), 442-452.
- Koziol, A. M., & Newton, R. C. (1998). Experimental determination of the reaction; magnesite+ enstatite= forsterite+ CO<sub>2</sub> in the ranges 6-25 kbar and 700-1100 degrees C. *American Mineralogist*, 83(3-4), 213-219.
- Kraml, M., Pik, R., Rahn, M., Selbekk, R., Carignan, J., & Keller, J. (2006). A new multi-mineral age reference material for <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar, (U-Th)/He and fission track dating methods: the Limberg t<sub>3</sub> tuff. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30(2), 73-86.
- Kushiro, I. (1975). On the nature of silicate melt and its significance in magma genesis; regularities in the shift of the liquidus boundaries involving olivine, pyroxene, and silica minerals. *American Journal of Science*, 275(4), 411-431.
- Kuzmin, D. V., & Sobolev, A. V. (2004). Boundary layer contribution to the composition of melt inclusions in olivine. In *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68,11, 544-544.
- Kwak, J. H., Hu, J. Z., Hoyt, D. W., Sears, J. A., Wang, C., Rosso, K. M., & Felmy, A. R. (2010). Metal carbonation of forsterite in supercritical CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O using solid state <sup>29</sup>Si, <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(9), 4126-4134.
- Kwak, J. H., Hu, J. Z., Turcu, R. V., Rosso, K. M., Ilton, E. S., Wang, C., ... & Hoyt, D. W. (2011). The role of H<sub>2</sub>O in the carbonation of forsterite in supercritical CO<sub>2</sub>. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(4), 1081-1092.
- Bas, M. L., Maitre, R. L., Streckeisen, A., Zanettin, B., & IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks. (1986). A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of petrology*, 27(3), 745-750.
- Lafay, R., Montes-Hernandez, G., Janots, E., Chiriac, R., Findling, N., & Toche, F. (2014). Simultaneous precipitation of magnesite and lizardite from hydrothermal alteration of olivine under high-carbonate alkalinity. *Chemical Geology*, 368, 63-75.

- Lai, S. C., Qin, J. F., & Khan, J. (2014). The carbonated source region of Cenozoic mafic and ultra-mafic lavas from western Qinling: Implications for eastern mantle extrusion in the northeastern margin of the Tibetan Plateau. *Gondwana Research*, 25(4), 1501-1516.
- Lamadrid, H. M., Moore, L. R., Moncada, D., Rimstidt, J. D., Burruss, R. C., & Bodnar, R. J. (2017). Reassessment of the Raman CO<sub>2</sub> densimeter. *Chemical Geology*, 450, 210-222.
- Lambart, S., Laporte, D., & Schiano, P. (2009). An experimental study of pyroxenite partial melts at 1 and 1.5 GPa: Implications for the major-element composition of Mid-Ocean Ridge Basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 288(1-2), 335-347.
- Lambart, S. (2010). Rôle des hétérogénéités mantelliques dans la genèse des MORB : étude expérimentale de la fusion partielle des pyroxénites et des interactions magma/roche à haute pression (Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- Lambart, S., Laporte, D., Provost, A., & Schiano, P. (2012). Fate of pyroxenite-derived melts in the peridotitic mantle: thermodynamic and experimental constraints. *Journal of Petrology*, 53(3), 451-476.
- Lambart, S., Laporte, D., & Schiano, P. (2013). Markers of the pyroxenite contribution in the major-element compositions of oceanic basalts: Review of the experimental constraints. *Lithos*, 160, 14-36.
- Lambart, S., Baker, M. B., & Stolper, E. M. (2016). The role of pyroxenite in basalt genesis: Melt-PX, a melting parameterization for mantle pyroxenites between 0.9 and 5 GPa. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 121(8), 5708-5735.
- Lambart, S. (2017). No direct contribution of recycled crust in Icelandic basalts. *Geochemical Perspectives Letters*, 4, 7-12.
- Lange, R. A., & Carmichael, I. S. (1987). Densities of Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> liquids: New measurements and derived partial molar properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(11).
- Lassiter, J. C., Hauri, E. H., Reiners, P. W., & Garcia, M. O. (2000). Generation of Hawaiian post-erosional lavas by melting of a mixed lherzolite/pyroxenite source. *Earth and Planetary Science Letters*, 178(3-4), 269-284.
- LaTourrette, T., Hervig, R. L., & Holloway, J. R. (1995). Trace element partitioning between amphibole, phlogopite, and basanite melt. *Earth and Planetary Science Letters*, 135(1-4), 13-30.
- Laubier, M. (2006). L'apport des inclusions magmatiques primitives à l'origine des basaltes océaniques : exemples de la zone FAMOUS (ride médio-Atlantique Nord) et du point chaud de la Réunion (Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- Laubier, M., Grove, T. L., & Langmuir, C. H. (2014). Trace element mineral/melt partitioning for basaltic and basaltic andesitic melts: An experimental and laser ICP-MS study with application to the oxidation state of mantle source regions. *Earth and Planetary Science Letters*, 392, 265-278.
- Laumonier, M., Laporte, D., Faure, F., Provost, A., Schiano, P., & Ito, K. (2019). An experimental study of dissolution and precipitation of forsterite in a thermal gradient: implications for cellular growth of olivine phenocrysts in basalt and melt inclusion formation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 174, 1-21.
- Laurent, O., Couzinié, S., Zeh, A., Vanderhaeghe, O., Moyen, J.-F., Villaros, A., Gardien, V., Chelle-Michou, C. (2017). Protracted, coeval crust and mantle melting during Variscan late-orogenic evolution: U-Pb dating in the eastern French Massif Central. *International Journal of Earth Sciences*, 106, 421-451.

- Lenoir, X., Garrido, C. J., Bodinier, J. L., & Dautria, J. M. (2000). Contrasting lithospheric mantle domains beneath the Massif Central (France) revealed by geochemistry of peridotite xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters*, 181(3), 359-375.
- Le Roux, V., Bodinier, J. L., Tommasi, A., Alard, O., Dautria, J. M., Vauchez, A., & Riches, A. J. V. (2007). The Lherz spinel Iherzolite: refertilized rather than pristine mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 259(3-4), 599-612.
- Lesne, P., Kohn, S. C., Blundy, J., Witham, F., Botcharnikov, R. E., & Behrens, H. (2011). Experimental simulation of closed-system degassing in the system basalt-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-S-Cl. *Journal of Petrology*, 52(9), 1737-1762.
- Le Voyer, M. (2009). Rôle des fluides dans la genèse des magmas d'arcs : analyses in situ des éléments volatils et des isotopes du bore dans les inclusions magmatiques des olivines primitives (Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- Le Voyer, M., Kelley, K. A., Cottrell, E., & Hauri, E. H. (2017). Heterogeneity in mantle carbon content from CO<sub>2</sub>-undersaturated basalts. *Nature Communications*, 8(1), 14062.
- Le Voyer, M., Hauri, E. H., Cottrell, E., Kelley, K. A., Salters, V. J., Langmuir, C. H., ... & Füre, E. (2019). Carbon fluxes and primary magma CO<sub>2</sub> contents along the global mid-ocean ridge system. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 20(3), 1387-1424.
- Leibrandt, S. (2011). Reconstitution de l'évolution morpho-structurale et de la dynamique éruptive du massif du Cantal : relation avec la distribution spatio-temporelle du volcanisme du Massif Central (France) (These de doctorat, Paris 11).
- Lenoir, X., Garrido, C. J., Bodinier, J. L., & Dautria, J. M. (2000). Contrasting lithospheric mantle domains beneath the Massif Central (France) revealed by geochemistry of peridotite xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters*, 181(3), 359-375.
- Lewis, K. R., Ustunisik, G. K., & Nielsen, R. L. (2021). Experimental constraints on homogenization of plagioclase-hosted melt inclusions from plagioclase ultraphyric basalts. *Frontiers in Earth Science*, 8, 584371.
- Li, H. Y., Xu, Y. G., Ryan, J. G., Huang, X. L., Ren, Z. Y., Guo, H., & Ning, Z. G. (2016). Olivine and melt inclusion chemical constraints on the source of intracontinental basalts from the eastern North China Craton: Discrimination of contributions from the subducted Pacific slab. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 178, 1-19.
- Li, J., & Li, S. (2014). Application of hydrothermal diamond anvil cell to homogenization experiments of silicate melt inclusions. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 88(3), 854-864.
- Li, M. L., Liu, S. A., Lee, H. Y., Yang, C., & Wang, Z. Z. (2021). Magnesium and zinc isotopic anomaly of Cenozoic lavas in central Myanmar: Origins and implications for deep carbon recycling. *Lithos*, 386, 106011.
- Li, S., Li, J., & Chou, I. M. (2022). Experimental melt inclusion homogenization in a hydrothermal diamond-anvil cell: Comparison with homogenization at one atmosphere. *American Mineralogist*, 107(1), 65-73.
- Liotard, J. M., Boivin, P., Cantagrel, J., & Dupuy, C. (1983). Mégacristaux d'amphibole et basaltes alcalins associés. Problèmes de leurs relations pétrogénétiques et géochimiques. *Bulletin de minéralogie*, 106(4), 451-464.
- Liotard, J. M., Briot, D., & Boivin, P. (1988). Petrological and geochemical relationships between pyroxene megacrysts and associated alkali-basalts from Massif Central (France). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 98, 81-90.

- Liotard, J. M., Dautria, J. M., & Cantagrel, J. M. (1995). Pétrogenèse des néphélinites de la région de Craponne-sur-Arzon (Nord-Velay): intervention possible d'un composant carbonatitique. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes*, 320(11), 1043-1050.
- Liotard, J. M., Briquieu, L., Dautria, J. M., & Jakni, B. (1999). Basanites et nephelinites du Bas-Languedoc (France); contamination crustale et hétérogénéité de la source mantellique. *Bulletin de la Société géologique de France*, 170(4), 423-433.
- Lippolt, H. J. (1983). Distribution of volcanic activity in space and time. In *Plateau Uplift: the Rhenish shield—a case history* (pp. 112-120). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Liptai, N., Berkesi, M., Patkó, L., Bodnar, R. J., O'Reilly, S. Y., Griffin, W. L., & Szabó, C. (2021). Characterization of the metasomatizing agent in the upper mantle beneath the northern Pannonian Basin based on Raman imaging, FIB-SEM, and LA-ICP-MS analyses of silicate melt inclusions in spinel peridotite. *American Mineralogist*, 106(5), 685-700.
- Lloyd, F. E., Arima, M., & Edgar, A. D. (1985). Partial melting of a phlogopite-clinopyroxenite nodule from south-west Uganda: an experimental study bearing on the origin of highly potassic continental rift volcanics. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91, 321-329.
- Liu, S. A., Wang, Z. Z., Yang, C., Li, S. G., & Ke, S. (2020). Mg and Zn isotope evidence for two types of mantle metasomatism and deep recycling of magnesium carbonates. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 125(11).
- Longpré, M. A., Stix, J., Klügel, A., & 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, 268-280.
- Long, D. A. (1977). Raman Spectroscopy. In *The Characterization of Chemical Purity, Organic Compounds*, Staveley, L. A. K., Elsevier, 276.
- Lorand, J. P., Alard, O., Luguet, A., & Keays, R. R. (2003). Sulfur and selenium systematics of the subcontinental lithospheric mantle: inferences from the Massif Central xenolith suite (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(21), 4137-4151.
- Lowenstern, J. B. (2003). Melt inclusions come of age: volatiles, volcanoes, and Sorby's legacy. In *Developments in Volcanology*, Elsevier, 5, 1-21.
- Lustrino, M. (2005). How the delamination and detachment of lower crust can influence basaltic magmatism. *Earth-Science Reviews*, 72(1-2), 21-38.
- Luth, R. W. (1995). Experimental determination of the reaction  $\text{dolomite} + 2 \text{coesite} = \text{diopside} + 2 \text{CO}_2$  to 6 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 122(1-2), 152-158.
- Ma, S., & Shaw, C. S. (2022). Vein and wehrlite formation in the lithospheric mantle below the West Eifel Volcanic Field: modelling the effects of pressure, temperature and peridotite/melt ratio on magma-peridotite interaction using pMELTS and a melt infiltration experiment. *Journal of Petrology*, 63(8), egac080.
- Maclennan, J. (2017). Bubble formation and decrepitation control the CO<sub>2</sub> content of olivine-hosted melt inclusions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(2), 597-616.
- Mallik, A., & Dasgupta, R. (2012). Reaction between MORB-eclogite derived melts and fertile peridotite and generation of ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 329, 97-108.
- Mallik, A., & Dasgupta, R. (2013). Reactive infiltration of MORB-eclogite-derived carbonated silicate melt into fertile peridotite at 3 GPa and genesis of alkalic magmas. *Journal of Petrology*, 54(11), 2267-2300.

- Mallik, A., & Dasgupta, R. (2014). Effect of variable CO<sub>2</sub> on eclogite-derived andesite and lherzolite reaction at 3 GPa—Implications for mantle source characteristics of alkalic ocean island basalts. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15(4), 1533-1557.
- Mallik, A., Nelson, J., & Dasgupta, R. (2015). Partial melting of fertile peridotite fluxed by hydrous rhyolitic melt at 2–3 GPa: implications for mantle wedge hybridization by sediment melt and generation of ultrapotassic magmas in convergent margins. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169, 1-24.
- Manikyamba, C., & Kerrich, R. (2011). Geochemistry of alkaline basalts and associated high-Mg basalts from the 2.7 Ga Penakacherla Terrane, Dharwar craton, India: an Archean depleted mantle-OIB array. *Precambrian Research*, 188(1-4), 104-122.
- Manley, C. R. (1996). Morphology and maturation of melt inclusions in quartz phenocrysts from the Badlands rhyolite lava flow, southwestern Idaho. *American Mineralogist*, 81(1-2), 158-168.
- Maria, A. H., & Luhr, J. F. (2008). Lamprophyres, basanites, and basalts of the western Mexican Volcanic Belt: Volatile contents and a vein–wallrock melting relationship. *Journal of Petrology*, 49(12), 2123-2156.
- Martin, A. M., Médard, E., Righter, K., & Lanzirotti, A. (2017). Intraplate mantle oxidation by volatile-rich silicic magmas. *Lithos*, 292, 320-333.
- Massare, D., Métrich, N., & Clocchiatti, R. (2002). High-temperature experiments on silicate melt inclusions in olivine at 1 atm: inference on temperatures of homogenization and H<sub>2</sub>O concentrations. *Chemical Geology*, 183(1-4), 87-98.
- Matusiak-Małek, M., Puziewicz, J., Ntaflou, T., Grégoire, M., Benoit, M., & Klügel, A. (2014). Two contrasting lithologies in off-rift subcontinental lithospheric mantle beneath Central Europe—the Krzeniów (SW Poland) case study. *Journal of Petrology*, 55(9), 1799-1828.
- Maury, R. C., & Varet, J. (1980). *Le volcanisme tertiaire et quaternaire en France*.
- Mazza, S. E., Gazel, E., Bizimis, M., Moucha, R., Béguelin, P., Johnson, E. A., ... & Sobolev, A. V. (2019). Author Correction: Sampling the volatile-rich transition zone beneath Bermuda. *Nature*, 571(7765), E9-E9.
- McDonough, W. F., & Sun, S. S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical geology*, 120(3-4), 223-253.
- McGee, L. E., & Smith, I. E. (2016). Interpreting chemical compositions of small scale basaltic systems: a review. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 325, 45-60.
- McKenzie, D., O'Nions, R.K. (1995). The source regions of ocean island basalts. *Journal of petrology*, 36(1), 133-159.
- Medjoubi, K., Leclercq, N., Langlois, F., Buteau, A., Lé, S., Poirier, S., Mercère, P., Sforza, M.C., Kewish, C.M., Somogyi, A. (2013). Development of fast, simultaneous and multi-technique scanning hard X-ray microscopy at Synchrotron Soleil. *Journal of synchrotron radiation*, 20(2), 293-299.
- Melluso, L., le Roex, A. P., & Morra, V. (2011). Petrogenesis and Nd-, Pb-, Sr-isotope geochemistry of the Cenozoic olivine melilitites and olivine nephelinites (“ankaratrites”) in Madagascar. *Lithos*, 127(3-4), 505-521.
- Mercier, J. C., & Nicolas, A. (1975). Textures and fabrics of upper-mantle peridotites as illustrated by xenoliths from basalts. *Journal of petrology*, 16(1), 454-487.
- Mergoïl, J., & Boivin, P. (1993). *Le Velay, son volcanisme et les formations associées*. *Géologie de la France*, (3), 3-96.

- Merle, O., & Michon, L. (2001). The formation of the West European Rift; a new model as exemplified by the Massif Central area. *Bulletin de la Société géologique de France*, 172(2), 213-221.
- Merle, O., Michon, L., Camus, G., & de Goer, A. (1998). L'extension oligocène sur la transversale septentrionale du rift du Massif Central. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 169(5), 615-626.
- Mertz, D. F., Löhnertz, W., Nomade, S., Pereira, A., Prelević, D., & Renne, P. R. (2015). Temporal-spatial evolution of low-SiO<sub>2</sub> volcanism in the Pleistocene West Eifel volcanic field (West Germany) and relationship to upwelling asthenosphere. *Journal of Geodynamics*, 88, 59-79.
- Meshram, T., Mahapatro, S., Sai, V. S., Dora, M. L., Randive, K., & Baswani, S. (2022). Petrogenesis of phlogopite-pyroxenite from Southern India: Implications for the link between Proterozoic subduction-to rift-related arc magmatism. *Geosystems and Geoenvironment*, 1(4), 100033.
- Metrich, N., & Wallace, P. J. (2008). Volatile abundances in basaltic magmas and their degassing paths tracked by melt inclusions. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 69(1), 363-402.
- Métrich, N., Zanon, V., Créon, L., Hildenbrand, A., Moreira, M., & Marques, F. O. (2014). Is the 'Azores hotspot' a wet spot? Insights from the geochemistry of fluid and melt inclusions in olivine of Pico basalts. *Journal of Petrology*, 55(2), 377-393.
- Miallier, D., Pilleyre, T., Sanzelle, S., Boivin, P., & Lanos, P. (2012). Revised chronology of the youngest volcanoes of the Chaîne des Puys (French Massif Central). *Quaternaire*, 23(4), 283-290.
- Michael, P. J., & Graham, D. W. (2015). The behavior and concentration of CO<sub>2</sub> in the suboceanic mantle: Inferences from undegassed ocean ridge and ocean island basalts. *Lithos*, 236, 338-351.
- Michon, L. (2000). *Dynamique de l'extension continentale - application au rift ouest-européen par l'étude de la province du massif central (Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II)*.
- Michon, L., & Merle, O. (2001). The evolution of the Massif Central Rift; spatio-temporal distribution of the volcanism. *Bulletin de la Société géologique de France*, 172(2), 201-211.
- Miller, Q. R., Schaef, H. T., Kaszuba, J. P., Gadikota, G., McGrail, B. P., & Rosso, K. M. (2019). Quantitative review of olivine carbonation kinetics: reactivity trends, mechanistic insights, and research frontiers. *Environmental Science & Technology Letters*, 6(8), 431-442.
- Milman-Barris, M.S., Beckett, J.R., Baker, M.B., Hofmann, A.E., Morgan, Z., Crowley, M.R., Vielzeuf, D., Stolper, E. (2008). Zoning of phosphorus in igneous olivine. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155, 739-765.
- Minarik, W. G., & Watson, E. B. (1995). Interconnectivity of carbonate melt at low melt fraction. *Earth and Planetary Science Letters*, 133(3-4), 423-437.
- Minissale, S., Casalini, M., Cucciniello, C., Balagizi, C., Tedesco, D., Boudoire, G., ... & Melluso, L. (2022). The geochemistry of recent Nyamulagira and Nyiragongo potassic lavas, Virunga Volcanic Province, and implications on the enrichment processes in the mantle lithosphere of the Tanzania-Congo craton. *Lithos*, 420, 106696.
- Mironov, N., Portnyagin, M., Botcharnikov, R., Gurenko, A., Hoernle, K., & Holtz, F. (2015). Quantification of the CO<sub>2</sub> budget and H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> systematics in subduction-zone magmas

through the experimental hydration of melt inclusions in olivine at high H<sub>2</sub>O pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 425, 1-11.

Moine, B. N., Grégoire, M., O'Reilly, S. Y., Delpech, G., Sheppard, S. M. F., Lorand, J. P., ... & Cottin, J. Y. (2004). Carbonatite melt in oceanic upper mantle beneath the Kerguelen Archipelago. *Lithos*, 75(1-2), 239-252.

Monasterio-Guillot, L., Fernandez-Martinez, A., Ruiz-Agudo, E., & Rodriguez-Navarro, C. (2021). Carbonation of calcium-magnesium pyroxenes: Physical-chemical controls and effects of reaction-driven fracturing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 304, 258-280.

Moore, L. R., Gazel, E., Tuohy, R., Lloyd, A. S., Esposito, R., Steele-MacInnis, M., ... & Bodnar, R. J. (2015). Special Collection: Glasses, Melts, and Fluids, as Tools for Understanding Volcanic Processes and Hazards. Bubbles matter: An assessment of the contribution of vapor bubbles to melt inclusion volatile budgets. *American Mineralogist*, 100(4), 806-823.

Morgan, W.J. (1972). Plate motions and deep mantle convection. *Geological Society of America Memoirs*, 132, 7-22.

Morizet, Y., Brooker, R. A., Iacono-Marziano, G., & Kjarsgaard, B. A. (2013). Quantification of dissolved CO<sub>2</sub> in silicate glasses using micro-Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 98(10), 1788-1802.

Mosca, S., Conti, C., Stone, N., & Matousek, P. (2021). Spatially offset Raman spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers*, 1(1), 21.

Mourey, A. J., & Shea, T. (2019). Forming olivine phenocrysts in basalt: a 3D characterization of growth rates in laboratory experiments. *Frontiers in Earth Science*, 7, 300.

Mysen, B. O., Virgo, D., & Seifert, F. A. (1982). The structure of silicate melts: implications for chemical and physical properties of natural magma. *Reviews of Geophysics*, 20(3), 353-383.

Nakamura, M., & Shimakita, S. (1998). Dissolution origin and syn-entrapment compositional change of melt inclusion in plagioclase. *Earth and Planetary Science Letters*, 161(1-4), 119-133.

Naumov, V. B., Portnyagin, M. V., Tolstykh, M. L., & Yarmolyuk, V. V. (2003). Composition of magmatic melts from the Southern Baikal volcanic region: a study of inclusions in olivine from trachybasalts.

Neave, D. A., Maclennan, J., Edmonds, M., & Thordarson, T. (2014). Melt mixing causes negative correlation of trace element enrichment and CO<sub>2</sub> content prior to an Icelandic eruption. *Earth and Planetary Science Letters*, 400, 272-283.

Neave, D. A., Maclennan, J., Thordarson, T., & Hartley, M. E. (2015). The evolution and storage of primitive melts in the Eastern Volcanic Zone of Iceland: the 10 ka Grímsvötn tephra series (ie the Saksunarvatn ash). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 170, 1-23.

Nehlig, P., Boivin, P., Goër, A., Mergoïl, J., Prouteau, G., Sustrac, G., Thiéblemont, D. (2003). Les volcans du Massif Central. *Geologues-Paris*, 130-131.

Nekvasil, H., Dondolini, A., Horn, J., Filiberto, J., Long, H., & Lindsley, D. H. (2004). The origin and evolution of silica-saturated alkalic suites: an experimental study. *Journal of Petrology*, 45(4), 693-721.

Nekvasil, H., Filiberto, J., McCUBBIN, F. M., & Lindsley, D. H. (2007). Alkalic parental magmas for chassignites?. *Meteoritics & Planetary Science*, 42(6), 979-992.

Nelson, D. R., Chivas, A. R., Chappell, B. W., & McCulloch, M. T. (1988). Geochemical and isotopic systematics in carbonatites and implications for the evolution of ocean-island sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(1), 1-17.

- Newman, S., & Lowenstern, J. B. (2002). VolatileCalc: a silicate melt–H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> solution model written in Visual Basic for excel. *Computers & Geosciences*, 28(5), 597-604.
- Ni, P., Zhang, Y., Chen, S., & Gagnon, J. (2019). A melt inclusion study on volatile abundances in the lunar mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249, 17-41.
- Ni, P., Zhang, Y., & Guan, Y. (2017). Volatile loss during homogenization of lunar melt inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 478, 214-224.
- Nichols, A. R., & Wysoczanski, R. J. (2007). Using micro-FTIR spectroscopy to measure volatile contents in small and unexposed inclusions hosted in olivine crystals. *Chemical Geology*, 242(3-4), 371-384.
- Nicolas, A., & Christensen, N. I. (1987). Formation of anisotropy in upper mantle peridotites-A review. *Composition, structure and dynamics of the lithosphere-asthenosphere system*, 16, 111-123.
- Nikogosian, I., Naumov, V. B., Magakyan, R., & Sobolev, A. (1997). High concentration of CO<sub>2</sub> in basanitic melt: Fluid and melt inclusions study in olivine from post-collision neovolcanics, Kapan (South-East Armenia). *Proceedings of the European Current Research on Fluid Inclusions (ECROFI)*, 14238.
- Niu, Y., & O'Hara, M. J. (2003). Origin of ocean island basalts: A new perspective from petrology, geochemistry, and mineral physics considerations. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 108(B4).
- Nomade, S., Pastre, J. F., Nehlig, P., Guillou, H., Scao, V., & Scaillet, S. (2014). Tephrochronology of the Mont-Dore volcanic Massif (Massif Central, France): new 40 Ar/39 Ar constraints on the Late Pliocene and Early Pleistocene activity. *Bulletin of Volcanology*, 76, 1-17.
- Nomade, S., Sasco, R., Guillou, H., Scao, V., Kissel, C., & Genty, D. (2014). Dating of the youngest volcanoes of Ardèche (Massif Central, France) using 40Ar/39Ar and unspiked K/Ar. In *EGU General Assembly Conference Abstracts*, 4901.
- Nomade, S., Scaillet, S., Pastre, J. F., & Nehlig, P. (2012). Pyroclastic chronology of the Sancy stratovolcano (Mont-Dore, French Massif Central): new high-precision 40Ar/39Ar constraints. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 225, 1-12.
- O'Connor, W. K., Dahlin, D. C., Rush, G. E., Gerdemann, S. J., Penner, L. R., & Nilsen, D. (2005). Aqueous mineral carbonation. Final Report–DOE/ARC-TR-04-002.
- de Oliveira, A. L., dos Santos, A. C., Nogueira, J. R., de Oliveira, L. A., Silva, D., Caitano, G. R., & Monteiro, L. G. P. (2023). Unraveling CO<sub>2</sub>-rich fluids and daughter minerals recorded in fluid and mineral inclusions from the Martin Vaz archipelago, Vitória-Trindade Ridge (VTR), South Atlantic. *Journal of South American Earth Sciences*, 127, 104365.
- Oppenheimer, C., Moretti, R., Kyle, P. R., Eschenbacher, A., Lowenstern, J. B., Hervig, R. L., & Dunbar, N. W. (2011). Mantle to surface degassing of alkalic magmas at Erebus volcano, Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*, 306(3-4), 261-271.
- O'Reilly, S. Y., & Griffin, W. L. (2010). Rates of magma ascent: Constraints from mantle-derived xenoliths. *Timescales of magmatic processes: From core to atmosphere*, 116-124.
- Oyan, V. (2018). Petrogenesis of the Quaternary mafic alkaline volcanism along the African-Anatolian plates boundary in Turunçlu-Delihalil (Osmaniye) region in southern Turkey. *Lithos*, 314, 630-645.
- Özdemir, Y., Mercan, Ç., Oyan, V., & Özdemir, A. A. (2019). Composition, pressure, and temperature of the mantle source region of quaternary nepheline-basanitic lavas in Bitlis

- Massif, Eastern Anatolia, Turkey: A consequence of melts from Arabian lithospheric mantle. *Lithos*, 328, 115-129.
- Palme, H., & O'Neill, H. (2014). Cosmochemical Estimates of Mantle Composition. *Planets, Asteroids, Comets and The Solar System, Volume 2 of Treatise on Geochemistry*. Edited by Andrew M. Davis.
- Pamukcu, A. S., Gualda, G. A., Bégué, F., & Gravley, D. M. (2015). Melt inclusion shapes: Timekeepers of short-lived giant magma bodies. *Geology*, 43(11), 947-950.
- Papale, P., Moretti, R., & Barbato, D. (2006). The compositional dependence of the saturation surface of H<sub>2</sub>O+ CO<sub>2</sub> fluids in silicate melts. *Chemical Geology*, 229(1-3), 78-95.
- Paquette, J. L., Chazot, G., & Gannoun, A. (2020). Origin of zircon megacrysts in alkaline lavas (French Massif Central): Petrology and in situ U-Pb-Hf isotopes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 399, 106907.
- Paquette, J. L., Médard, E., Francomme, J., Bachèlery, P., & Hénot, J. M. (2019). LA-ICP-MS U/Pb zircon timescale constraints of the Pleistocene latest magmatic activity in the Sancy stratovolcano (French Massif Central). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 374, 52-61.
- Park, M., Berkesi, M., Jung, H., & Kil, Y. (2017). Fluid infiltration in the lithospheric mantle beneath the Rio Grande Rift, USA: a fluid-inclusion study. *European Journal of Mineralogy*, 29(5), 807-819.
- Park, J., Lim, H., Myeong, B., Jang, Y. D., & Brenna, M. (2022). Basaltic cognate enclaves from Dokdo Island as a window for intraplate mafic alkaline OIB magma dynamics in a back-arc basin. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 177(8), 86.
- Pastre, J. F. (2004). The Perrier Plateau: a plio-pleistocene long fluvial record in the river Allier Basin, Massif Central, France. *Quaternaire*, 15(1), 87-101.
- Peccerillo, A., & Frezzotti, M. L. (2015). Magmatism, mantle evolution and geodynamics at the converging plate margins of Italy. *Journal of the Geological Society*, 172(4), 407-427.
- Pécskay, Z., & Birkenmajer, K. (2013). Insight into the geochronology of Cenozoic alkaline basaltic volcanic activity in Lower Silesia (SW Poland) and adjacent areas. *Basalt*, 66-67.
- Pfänder, J. A., Jung, S., Klügel, A., Münker, C., Romer, R. L., Sperner, B., & Rohrmüller, J. (2018). Recurrent local melting of metasomatised lithospheric mantle in response to continental rifting: constraints from basanites and nephelinites/melilitites from SE Germany. *Journal of Petrology*, 59(4), 667-694.
- Pierru, R. (2022). Fusion du manteau à haute pression et haute température : application à la dynamique de la Terre primitive (These de doctorat, Université Clermont Auvergne).
- Pilet, S., Hernandez, J., Bussy, F., & Sylvester, P. J. (2004). Short-term metasomatic control of Nb/Th ratios in the mantle sources of intraplate basalts. *Geology*, 32(2), 113-116.
- Pilet, S., Hernandez, J., Sylvester, P., & Poujol, M. (2005). The metasomatic alternative for ocean island basalt chemical heterogeneity. *Earth and Planetary Science Letters*, 236(1-2), 148-166.
- Pilet, S., Baker, M. B., & Stolper, E. M. (2008). Metasomatized lithosphere and the origin of alkaline lavas. *Science*, 320(5878), 916-919.
- Pilet, S., Ulmer, P., & Villiger, S. (2010). Liquid line of descent of a basanitic liquid at 1.5 GPa: constraints on the formation of metasomatic veins. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 159, 621-643.

- Pilet, S., Baker, M. B., Müntener, O., & Stolper, E. M. (2011). Monte Carlo simulations of metasomatic enrichment in the lithosphere and implications for the source of alkaline basalts. *Journal of Petrology*, 52(7-8), 1415-1442.
- Pilet, S. (2015). Generation of low-silica alkaline lavas: Petrological constraints, models, and thermal implications. *The Interdisciplinary Earth: A Volume in Honor of Don L. Anderson*, 71, 281e304.
- Portnyagin, M. V., Mironov, N. L., Matveev, S. V., & Plechov, P. Y. (2005). Petrology of avachites, high-magnesian basalts of Avachinsky Volcano, Kamchatka: II. Melt inclusions in olivine. *Petrology, c/c of Petrologia*, 13(4), 322.
- Portnyagin, M., Almeev, R., Matveev, S., & Holtz, F. (2008). Experimental evidence for rapid water exchange between melt inclusions in olivine and host magma. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(3-4), 541-552.
- Portnyagin, M., Mironov, N., Botcharnikov, R., Gurenko, A., Almeev, R. R., Luft, C., & Holtz, F. (2019). Dehydration of melt inclusions in olivine and implications for the origin of silica-undersaturated island-arc melts. *Earth and Planetary Science Letters*, 517, 95-105.
- Putirka, K. D., Perfit, M., Ryerson, F. J., & Jackson, M. G. (2007). Ambient and excess mantle temperatures, olivine thermometry, and active vs. passive upwelling. *Chemical Geology*, 241(3-4), 177-206.
- Prægel, N. O., & Holm, P. M. (2006). Lithospheric contributions to high-MgO basanites from the Cumbre Vieja Volcano, La Palma, Canary Islands and evidence for temporal variation in plume influence. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 149(3-4), 213-239.
- Presnall, C., & Gudfinnsson, G. H. (2005). Carbonate-rich melts in the oceanic low-velocity zone and deep mantle. *Special Papers-Geological Society of America*, 388, 207.
- Prouteau, G., Scaillet, B., Pichavant, M., & Maury, R. (2001). Evidence for mantle metasomatism by hydrous silicic melts derived from subducted oceanic crust. *Nature*, 410(6825), 197-200.
- Přikryl, J., Stefánsson, A., & Pearce, C. R. (2018). Tracing olivine carbonation and serpentinization in CO<sub>2</sub>-rich fluids via magnesium exchange and isotopic fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 243, 133-148.
- Puziewicz, J., Matusiak-Małek, M., Ntaflos, T., Grégoire, M., & Kukuła, A. (2015). Subcontinental lithospheric mantle beneath Central Europe. *International Journal of Earth Sciences*, 104, 1913-1924.
- Puziewicz, J., Matusiak-Małek, M., Ntaflos, T., Grégoire, M., Kaczmarek, M. A., Aulbach, S., ... & Kukuła, A. (2020). Three major types of subcontinental lithospheric mantle beneath the Variscan orogen in Europe. *Lithos*, 362, 105467.
- Qin, Z., Lu, F., & Anderson, A. T. (1992). Diffusive reequilibration of melt and fluid inclusions. *American Mineralogist*, 77(5-6), 565-576.
- Rasmussen, D. J., Kyle, P. R., Wallace, P. J., Sims, K. W., Gaetani, G. A., & Phillips, E. H. (2017). Understanding degassing and transport of CO<sub>2</sub>-rich alkalic magmas at Ross Island, Antarctica using olivine-hosted melt inclusions. *Journal of Petrology*, 58(5), 841-861.
- Rasmussen, D. J., Plank, T. A., Wallace, P. J., Newcombe, M. E., & Lowenstern, J. B. (2020). Vapor-bubble growth in olivine-hosted melt inclusions. *American Mineralogist*, 105(12), 1898-1919.

- Raynal, J. P., & Defive, E. (2019). Qui a vu quoi? Un essai de calendrier éruptif pour Néanderthal et Sapiens en Velay-Vivarais. *Bulletin de la Société Géologique de l'Ardèche*, 12, 21-36.
- Reubi, O., & Blundy, J. (2009). A dearth of intermediate melts at subduction zone volcanoes and the petrogenesis of arc andesites. *Nature*, 461(7268), 1269-1273.
- Riker, J.M. (2005) The 1859 Eruption of Mauna Loa Volcano, Hawai'i: Controls on the Development of Long Lava Channels, 175 p (M.S. thesis, University of Oregon).
- Riker, J. M., Cashman, K. V., Rust, A. C., & Blundy, J. D. (2015). Experimental constraints on plagioclase crystallization during H<sub>2</sub>O- and H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-saturated magma decompression. *Journal of Petrology*, 56(10), 1967-1998.
- Robidou, P., Frezzotti, M. L., Hauri, E. H., & Aiuppa, A. (2018). Shrinkage bubbles: the C-O-H-S magmatic fluid system at San Cristóbal volcano. *Journal of Petrology*, 59(11), 2093-2122.
- Rochette, P., Bertrand, H., Braun, C., & Berger, E. (1993). La province volcanique Pléistocène Supérieur du Bas-Vivarais (Ardèche, France): propagation de fentes crustales en échelons?. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre*, 316(7), 913-920.
- Roedder, E. (1965). Liquid CO<sub>2</sub> inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 50(10), 1746-1782.
- Roedder, E. (1979). Origin and significance of magmatic inclusions. *Bulletin de Mineralogie*, 102(5), 487-510.
- Roedder, E. (1984). Volume 12: fluid inclusions. *Mineralogical Society of America*, 12.
- Rooney, T. O., Nelson, W. R., Ayalew, D., Hanan, B., Yirgu, G., & Kappelman, J. (2017). Melting the lithosphere: Metasomes as a source for mantle-derived magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, 461, 105-118.
- Rose-Koga, E. F., Bouvier, A. S., Gaetani, G. A., Wallace, P. J., Allison, C. M., Andrys, J. A., ... & Zhou, T. (2021). Silicate melt inclusions in the new millennium: a review of recommended practices for preparation, analysis, and data presentation. *Chemical Geology*, 570, 120145.
- Rose-Koga, E. F., Koga, K. T., Devidal, J. L., Shimizu, N., Voyer, M. L., Dalou, C., & Döbeli, M. (2020). In-situ measurements of magmatic volatile elements, F, S, and Cl, by electron microprobe, secondary ion mass spectrometry, and heavy ion elastic recoil detection analysis. *American Mineralogist*, 105(5), 616-626.
- Rosenbaum, G., Sandiford, M., Caulfield, J., & Garrison, J. M. (2019). A trapdoor mechanism for slab tearing and melt generation in the northern Andes. *Geology*, 47(1), 23-26.
- Rosenthal, A., Hauri, E. H., & Hirschmann, M. M. (2015). Experimental determination of C, F, and H partitioning between mantle minerals and carbonated basalt, CO<sub>2</sub>/Ba and CO<sub>2</sub>/Nb systematics of partial melting, and the CO<sub>2</sub> contents of basaltic source regions. *Earth and Planetary Science Letters*, 412, 77-87.
- Rossano, S., Mysen, B., Dubessy, J., Caumon, M. C., & Rull, F. (2012). Raman spectroscopy of silicate glasses and melts in geological systems. *EMU Notes in Mineralogy*, 12(1), 319-364.
- Rowe, M. C., Nielsen, R. L., & Kent, A. J. (2006). Anomalously high Fe contents in rehomogenized olivine-hosted melt inclusions from oxidized magmas. *American Mineralogist*, 91(1), 82-91.
- Rudge, J. F., MacLennan, J., & Stracke, A. (2013). The geochemical consequences of mixing melts from a heterogeneous mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 114, 112-143.

- Rudnick, R. L., McDonough, W. F., & Chappell, B. W. (1993). Carbonatite metasomatism in the northern Tanzanian mantle: petrographic and geochemical characteristics. *Earth and Planetary Science Letters*, 114(4), 463-475.
- Ruscitto, D. M., Wallace, P. J., Johnson, E. R., Kent, A. J. R., & Bindeman, I. N. (2010). Volatile contents of mafic magmas from cinder cones in the Central Oregon High Cascades: Implications for magma formation and mantle conditions in a hot arc. *Earth and Planetary Science Letters*, 298(1-2), 153-161.
- Russell, J. K., Porritt, L. A., Lavallée, Y., & Dingwell, D. B. (2012). Kimberlite ascent by assimilation-fuelled buoyancy. *Nature*, 481(7381), 352-356.
- Saal, A. E., Hauri, E. H., Langmuir, C. H., & Perfit, M. R. (2002). Vapour undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of Earth's upper mantle. *Nature*, 419(6906), 451-455.
- Saldi, G. D., Daval, D., Morvan, G., & Knauss, K. G. (2013). The role of Fe and redox conditions in olivine carbonation rates: An experimental study of the rate limiting reactions at 90 and 150 C in open and closed systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 118, 157-183.
- Sasco, R. (2015). Développement d'un outil chronostratigraphique pour les archives climatiques : datations absolues (K/Ar, 40Ar/39Ar) et paléomagnétisme appliqués aux laves (These de doctorat, Université Paris 11).
- Sasco, R., Guillou, H., Nomade, S., Scao, V., Maury, R. C., Kissel, C., & Wandres, C. (2017). 40Ar/39Ar and unspiked 40K-40Ar dating of upper Pleistocene volcanic activity in the Bas-Vivarais (Ardèche, France). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 341, 301-314.
- Schiano, P., Allègre, C. J., Dupré, B., Lewin, E., & Joron, J. L. (1993). Variability of trace elements in basaltic suites. *Earth and planetary science letters*, 119(1-2), 37-51.
- Schiano, P., & Clocchiatti, R. (1994). Worldwide occurrence of silica-rich melts in sub-continental and sub-oceanic mantle minerals. *Nature*, 368(6472), 621-624.
- Schiano, P., & Bourdon, B. (1999). On the preservation of mantle information in ultramafic nodules: glass inclusions within minerals versus interstitial glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 169(1-2), 173-188.
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Ottolini, L., & Busa, T. (2001). Transition of Mount Etna lavas from a mantle-plume to an island-arc magmatic source. *Nature*, 412(6850), 900-904.
- Schiano, P. (2003). Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals. *Earth-Science Reviews*, 63(1-2), 121-144.
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Ottolini, L., & Sbrana, A. (2004). The relationship between potassic, calc-alkaline and Na-alkaline magmatism in South Italy volcanoes: a melt inclusion approach. *Earth and Planetary Science Letters*, 220(1-2), 121-137.
- Schiano, P., Monzier, M., Eissen, J. P., Martin, H., & Koga, K. T. (2010). Simple mixing as the major control of the evolution of volcanic suites in the Ecuadorian Andes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160, 297-312.
- Schiavi, F., Provost, A., Schiano, P., & Cluzel, N. (2016). P–V–T–X evolution of olivine-hosted melt inclusions during high-temperature homogenization treatment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 172, 1-21.
- Schiavi, F., Bolfan-Casanova, N., Withers, A.C., Médard, E., Laumonier, M., Laporte, D., Flaherty, T., Gómez-Ulla, A. (2018). Water quantification in silicate glasses by Raman spectroscopy: Correcting for the effects of confocality, density and ferric iron. *Chemical Geology*, 483, 312-331.

- Schiavi, F., Bolfan-Casanova, N., Buso, R., Laumonier, M., Laporte, D., Medjoubi, K., Venugopal, S., Gómez-Ulla, A., Cluzel, N., Hardiagon, M. (2020). Quantifying magmatic volatiles by Raman microtomography of glass inclusion-hosted bubbles. *Geochemical Perspectives Letters*, 16, 17-24.
- Schipper, C. I., White, J. D., Houghton, B. F., Shimizu, N., & Stewart, R. B. (2010). Explosive submarine eruptions driven by volatile-coupled degassing at Lōihi Seamount, Hawaii. *Earth and Planetary Science Letters*, 295(3-4), 497-510.
- Schmid, T., & Dariz, P. (2019). Raman microspectroscopic imaging of binder remnants in historical mortars reveals processing conditions. *Heritage*, 2(2), 1662-1683.
- Sekine, T., & Wyllie, P. J. (1982). Synthetic systems for modeling hybridization between hydrous siliceous magmas and peridotite in subduction zones. *The Journal of Geology*, 90(6), 734-741.
- Sendula, E., Lamadrid, H. M., Rimstidt, J. D., Steele-MacInnis, M., Sublett Jr, D. M., Aradi, L. E. & Bodnar, R. J. (2021). Synthetic fluid inclusions XXIV. In situ monitoring of the carbonation of olivine under conditions relevant to carbon capture and storage using synthetic fluid inclusion micro-reactors: determination of reaction rates. *Frontiers in Climate*, 3, 722447.
- Shaw, A. M., Behn, M. D., Humphris, S. E., Sohn, R. A., & Gregg, P. M. (2010). Deep pooling of low degree melts and volatile fluxes at the 85 E segment of the Gakkel Ridge: evidence from olivine-hosted melt inclusions and glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 289(3-4), 311-322.
- Shea, J. J., & Foley, S. F. (2019). Evidence for a carbonatite-influenced source assemblage for intraplate basalts from the Buckland Volcanic Province, Queensland, Australia. *Minerals*, 9(9), 546.
- Shea, T., Hammer, J.E., Hellebrand, E., Mourey, A.J., Costa, F., First, E.C., Lynn, K.J., Melnik, O. (2019). Phosphorus and aluminum zoning in olivine: contrasting behavior of two nominally incompatible trace elements. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 174, 1-24.
- Shimizu, K., Saal, A. E., Hauri, E. H., Sinton, J. M., Janney, P. E., Geshi, N., & Hékinian, R. (2023). High-C content and CO<sub>2</sub>/Ba ratio of the Earth's enriched upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 343, 161-179.
- Shishkina, T. A., Botcharnikov, R. E., Holtz, F., Almeev, R. R., Jazwa, A. M., & Jakubiak, A. A. (2014). Compositional and pressure effects on the solubility of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in mafic melts. *Chemical Geology*, 388, 112-129.
- Sides, I., Edmonds, M., Maclennan, J., Houghton, B. F., Swanson, D. A., & Steele-MacInnis, M. J. (2014). Magma mixing and high fountaining during the 1959 Kīlauea Iki eruption, Hawai'i. *Earth and Planetary Science Letters*, 400, 102-112.
- Sigmarrsson, O., Martin, H., & Knowles, J. (1998). Melting of a subducting oceanic crust from U–Th disequilibria in austral Andean lavas. *Nature*, 394(6693), 566-569.
- Simonetti, A., Bell, K., & Shradly, C. (1997). Trace-and rare-earth-element geochemistry of the June 1993 natrocarbonatite lavas, Oldoinyo Lengai (Tanzania): Implications for the origin of carbonatite magmas. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 75(1-2), 89-106.
- Sissmann, O., Brunet, F., Martinez, I., Guyot, F., Verlaquet, A., Pinquier, Y., & Daval, D. (2014). Enhanced olivine carbonation within a basalt as compared to single-phase experiments: reevaluating the potential of CO<sub>2</sub> mineral sequestration. *Environmental science & technology*, 48(10), 5512-5519.

- Sisson, T. W., Kimura, J. I., & Coombs, M. L. (2009). Basanite–nephelinite suite from early Kilauea: carbonated melts of phlogopite–garnet peridotite at Hawaii's leading magmatic edge. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 158, 803-829.
- Skirius, C. M., Peterson, J. W., & Anderson, A. T. (1990). Homogenizing rhyolitic glass inclusions from the Bishop Tuff. *American Mineralogist*, 75(11-12), 1381-1398.
- Slaughter J, Kerrick DM, Wall VJ (1975) Experimental and thermodynamic study of equilibria in the system CaO—MgO—SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub>. *Am J Sci* 275:143—162.
- Smith, I. E. M., & Németh, K. (2017). Source to surface model of monogenetic volcanism: a critical review. Geological Society, London, Special Publications, 446(1), 1-28.
- Sobolev, A. V., Dmitriev, L. V., Barsukov, V. L., Nevsorov, V. N., et Slutsky, A. B. (1980) The formation conditions of high magnesium olivines from the monomineral fraction of Luna-24 regolith, 11th Lunar and Planetary Science Conf.
- Sobolev, A.V., Danyushevsky, L.V. (1994). Petrology and geochemistry of boninites from the north termination of the Tonga Trench: constraints on the generation conditions of primary high-Ca boninite magmas. *Journal of Petrology*, 35(5), 1183-1211.
- Sobolev, A. V. (1996). Melt inclusions in minerals as a source of principle petrological information. *Petrology*, 4(3), 209-220.
- Sobolev, A. V., Hofmann, A. W., & Nikogosian, I. K. (2000). Recycled oceanic crust observed in 'ghost plagioclase' within the source of Mauna Loa lavas. *Nature*, 404(6781), 986-990.
- Sobolev, A. V., Hofmann, A. W., Sobolev, S. V., & Nikogosian, I. K. (2005). An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts. *Nature*, 434(7033), 590-597.
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Kuzmin, D.V., Yaxley, G.M., Arndt, N.T., Chung, S.-L., Danyushevsky, L.V., Elliott, T., Frey, F.A., Garcia, M.O., Gurenko, A.A., Kamenetsky, V.S., Kerr, A.C., Krivolutsкая, N.A., Matvienkov, V.V., Nikogosian, I.K., Rocholl, A., Sigurdsson, I.A., Sushchevskaya, N.M., Teklay, M. (2007). The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *science*, 316(5823), 412-417.
- Somogyi, A., & Mocuta, C. (2015). Possibilities and challenges of scanning hard X-ray spectro-microscopy techniques in material sciences. *AIMS Materials Science*, 2(2), 122-162.
- Song, Y., Chou, I. M., Hu, W., Robert, B., & Lu, W. (2009). CO<sub>2</sub> density-Raman shift relation derived from synthetic inclusions in fused silica capillaries and its application. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 83(5), 932-938.
- Sorby, H. C. (1858). On the microscopical, structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks. *Quarterly Journal of the Geological Society*, 14(1-2), 453-500.
- Soulavie, J. L. G. (1781). *Chronologie physique des éruptions des volcans éteints de la France méridional: depuis celles qui avoient la formation de la terre, jusques à celles qui sont décrites dans l'histoire (Vol. 4)*, Quillau.
- Spandler, C., O'Neill, H. S. C., & Kamenetsky, V. S. (2007). Survival times of anomalous melt inclusions from element diffusion in olivine and chromite. *Nature*, 447(7142), 303-306.
- Spandler, C., & Pirard, C. (2013). Element recycling from subducting slabs to arc crust: A review. *Lithos*, 170, 208-223.
- Sparks, H. A., & Mavrogenes, J. A. (2005). Sulfide melt inclusions as evidence for the existence of a sulfide partial melt at Broken Hill, Australia. *Economic Geology*, 100(4), 773-779.

- Spera, F. J. (1984). Carbon dioxide in petrogenesis III: role of volatiles in the ascent of alkaline magma with special reference to xenolith-bearing mafic lavas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 88, 217-232.
- Spilliaert, N., Allard, P., Métrich, N., & 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).
- Steele-MacInnis, M., Esposito, R., & Bodnar, R. J. (2011). Thermodynamic model for the effect of post-entrapment crystallization on the H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> systematics of vapor-saturated, silicate melt inclusions. *Journal of Petrology*, 52(12), 2461-2482.
- Steele-MacInnis, M., Esposito, R., Moore, L. R., & Hartley, M. E. (2017). Heterogeneously entrapped, vapor-rich melt inclusions record pre-eruptive magmatic volatile contents. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 172, 1-13.
- Stefano, C. J., Mukasa, S. B., Andronikov, A., & Leeman, W. P. (2011). Water and other volatile systematics of olivine-hosted melt inclusions from the Yellowstone hotspot track. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 161, 615-633.
- Stolper, E., & Asimow, P. (2007). Insights into mantle melting from graphical analysis of one-component systems. *American Journal of Science*, 307(8), 1051-1139.
- Stracke, A. (2012). Earth's heterogeneous mantle: A product of convection-driven interaction between crust and mantle. *Chemical Geology*, 330, 274-299.
- Stracke, A. (2022). Compilation of MORB and OIB major, trace element and isotopic whole-rock compositions from GEOROC and PetDB databases. [https://doi.org/10.25625/0SVW6S\\_GRO.data](https://doi.org/10.25625/0SVW6S_GRO.data), V1.
- Student, J. J., & Bodnar, R. J. (2004). Silicate melt inclusions in porphyry copper deposits: Identification and homogenization behavior. *The Canadian Mineralogist*, 42(5), 1583-1599.
- Su, J. H., Zhao, X. F., Li, X. C., Chang, S. R., Wu, Y. B., & Spandler, C. (2023). A linkage between early Silurian Nb-REE enriched alkaline magmatism and Neoproterozoic subduction metasomatized mantle in South Qinling, Central China. *Lithos*, 440, 107046.
- Sun, S. S., & Hanson, G. N. (1975). Evolution of the mantle: geochemical evidence from alkali basalt. *Geology*, 3(6), 297-302.
- Sun, S. S., & McDonough, W. F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. Geological Society, London, Special Publications, 42(1), 313-345.
- Tacchetto, T., Bartoli, O., Cesare, B., Berkesi, M., Aradi, L. E., Dumond, G., & Szabó, C. (2019). Multiphase inclusions in peritectic garnet from granulites of the Athabasca granulite terrane (Canada): Evidence of carbon recycling during Neoproterozoic crustal melting. *Chemical Geology*, 508, 197-209.
- Tait, S. (1992). Selective preservation of melt inclusions in igneous phenocrysts. *American Mineralogist*, 77(1-2), 146-155.
- Taracsák, Z., Hartley, M. E., Burgess, R., Edmonds, M., Iddon, F., & Longpré, M. A. (2019). High fluxes of deep volatiles from ocean island volcanoes: Insights from El Hierro, Canary Islands. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 258, 19-36.
- Thibault, Y., Edgar, A. D., & Lloyd, F. E. (1992). Experimental investigation of melts from a carbonated phlogopite lherzolite: implications for metasomatism in the continental lithospheric mantle. *American Mineralogist*, 77(7-8), 784-794.

- Thibault, Y., & Holloway, J. R. (1994). Solubility of CO<sub>2</sub> in a Ca-rich leucite: effects of pressure, temperature, and oxygen fugacity. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 116, 216-224.
- Tiepolo, M., Vannucci, R., Oberti, R., Foley, S., Bottazzi, P., & Zanetti, A. (2000). Nb and Ta incorporation and fractionation in titanian pargasite and kaersutite: crystal-chemical constraints and implications for natural systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 176(2), 185-201.
- Tiepolo, M., Oberti, R., Zanetti, A., Vannucci, R., & Foley, S. F. (2007). Trace-element partitioning between amphibole and silicate melt. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 67(1), 417-452.
- Thirlwall, M. F., Upton, B. G. J., & Jenkins, C. (1994). Interaction between continental lithosphere and the Iceland plume—Sr-Nd-Pb isotope geochemistry of Tertiary basalts, NE Greenland. *Journal of Petrology*, 35(3), 839-879.
- Thomas, R., Webster, J.D., Rhede, D., Seifert, W., Rickers, K., Förster, H.-J., Heinrich, W., Davidson, P. (2006). The transition from peraluminous to peralkaline granitic melts: evidence from melt inclusions and accessory minerals. *Lithos*, 91(1-4), 137-149.
- THONAT, A. (1984). Synthèse sur le volcanisme du Cézallier (Massif Central Français). Documents-BRGM, 169-174.
- 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, 22-39.
- Touron, S., Renac, C., O'Reilly, S. Y., Cottin, J. Y., & Griffin, W. L. (2008). Characterization of the metasomatic agent in mantle xenoliths from Deves, Massif Central (France) using coupled in situ trace-element and O, Sr and Nd isotopic compositions. *Geological Society, London, Special Publications*, 293(1), 177-196.
- Tucker, J. M., Hauri, E. H., Pietruszka, A. J., Garcia, M. O., Marske, J. P., & Trusdell, F. A. (2019). A high carbon content of the Hawaiian mantle from olivine-hosted melt inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 254, 156-172.
- Tumiati, S., Fumagalli, P., Tiraboschi, C., & Poli, S. (2013). An experimental study on COH-bearing peridotite up to 3· 2 GPa and implications for crust-mantle recycling. *Journal of Petrology*, 54(3), 453-479.
- Tuohy, R. M., Wallace, P. J., Loewen, M. W., Swanson, D. A., & 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, 232-250.
- Turri, L., Muhr, H., Rijnsburger, K., Knops, P., & Lopicque, F. (2017). CO<sub>2</sub> sequestration by high pressure reaction with olivine in a rocking batch autoclave. *Chemical Engineering Science*, 171, 27-31.
- Ueda, H., Sawaki, Y., & Maruyama, S. (2017). Reactions between olivine and CO<sub>2</sub>-rich seawater at 300° C: Implications for H<sub>2</sub> generation and CO<sub>2</sub> sequestration on the early Earth. *Geoscience Frontiers*, 8(2), 387-396.
- Uenver-Thiele, L., Woodland, A. B., Downes, H., & Altherr, R. (2014). Oxidation state of the lithospheric mantle below the Massif Central, France. *Journal of Petrology*, 55(12), 2457-2480.
- Uenver-Thiele, L., Woodland, A. B., Seitz, H. M., Downes, H., & Altherr, R. (2017). Metasomatic processes revealed by trace element and redox signatures of the lithospheric mantle beneath the Massif Central, France. *Journal of Petrology*, 58(3), 395-422.

- Ulianov, A., Müntener, O., Ulmer, P., & Pettke, T. (2007). Entrained macrocryst minerals as a key to the source region of olivine nephelinites: Humburg, Kaiserstuhl, Germany. *Journal of Petrology*, 48(6), 1079-1118.
- Ulrych, J., Dostal, J., Hegner, E., Balogh, K., & Ackerman, L. (2008). Late Cretaceous to Paleocene melilitic rocks of the Ohře/Eger Rift in northern Bohemia, Czech Republic: Insights into the initial stages of continental rifting. *Lithos*, 101(1-2), 141-161.
- Ulrych, J., Dostal, J., Adamovič, J., Jelínek, E., Špaček, P., Hegner, E., & Balogh, K. (2011). Recurrent Cenozoic volcanic activity in the Bohemian massif (Czech Republic). *Lithos*, 123(1-4), 133-144.
- Usui, T., Alexander, C. M. D., Wang, J., Simon, J. I., & Jones, J. H. (2012). Origin of water and mantle–crust interactions on Mars inferred from hydrogen isotopes and volatile element abundances of olivine-hosted melt inclusions of primitive shergottites. *Earth and Planetary Science Letters*, 357, 119-129.
- Vanderhaeghe, O., Laurent, O., Gardien, V., Moyen, J.-F., Gévelin, A., Chelle-Michou, C., Couzinié, S., Villaros, A., Bellanger, M. (2020). Flow of partially molten crust controlling construction, growth and collapse of the Variscan orogenic belt: the geologic record of the French Massif Central. *Bulletin de la Société géologique de France*, 191(1).
- Venugopal, S., Schiavi, F., Moune, S., Bolfan-Casanova, N., Druitt, T., & Williams-Jones, G. (2020). Melt inclusion vapour bubbles: the hidden reservoir for major and volatile elements. *Scientific Reports*, 10(1), 9034.
- Vigouroux, N., Wallace, P. J., & Kent, A. J. (2008). Volatiles in high-K magmas from the western Trans-Mexican Volcanic Belt: evidence for fluid fluxing and extreme enrichment of the mantle wedge by subduction processes. *Journal of Petrology*, 49(9), 1589-1618.
- Villemant, B., Joron, J. L., Jaffrezic, H., Treuil, M., Maury, R., & Brousse, R. (1980). Cristallisation fractionnée d'un magma basaltique alcalin: la série de la chaîne des Puys (Massif Central, France). II: Géochimie. *Bulletin de Minéralogie*, 103(2), 267-286.
- Vincent, P. M., Aubert, M., Boivin, P., Cantagrel, J. M., & Lenat, J. F. (1977). Découverte d'un volcanisme paleocene en Auvergne; les maars de Menat et leurs annexes, étude géologique et géophysique. *Bulletin de la Société géologique de France*, 7(5), 1057-1070.
- Vincent, C. (2014). Etude géomorphologique d'une coulée de vallée : la coulée prismée de Jaujac (Ardèche, France) (M1 Sciences de la Terre, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II).
- von Aulock, F.W., Kennedy, B.M., Schipper, C.I., Castro, J.M., E. Martin, D., Oze, C., Watkins, J.M., Wallace, P.J., Puskar, L., Bégué, F., Nichols, A.R.L., Tuffen, H. (2014). Advances in Fourier transform infrared spectroscopy of natural glasses: From sample preparation to data analysis. *Lithos*, 206, 52-64.
- Wagner, C., & Pascal, M. L. (2012). Magmatic and metasomatic processes in the mantle evidenced by the behavior of Ti in amphibole from Iherzolite xenoliths (French Massif Central). In *European Mineralogical Conference*.
- Wallace, P. J., & Edmonds, M. (2011). The sulfur budget in magmas: evidence from melt inclusions, submarine glasses, and volcanic gas emissions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 73(1), 215-246.
- Wallace, P. J., Kamenetsky, V. S., & Cervantes, P. (2015). Special collection: Glasses, melts, and fluids, as tools for understanding volcanic processes and hazards. melt inclusion CO<sub>2</sub> contents, pressures of olivine crystallization, and the problem of shrinkage bubbles. *American Mineralogist*, 100(4), 787-794.

- Wallace, P. J., Plank, T., Bodnar, R. J., Gaetani, G. A., & Shea, T. (2021). Olivine-hosted melt inclusions: a microscopic perspective on a complex magmatic world. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 49, 465-494.
- Walowski, K. J., Kirstein, L. A., De Hoog, J. C. M., Elliott, T. R., Savov, I. P., & Jones, R. E. (2019). Investigating ocean island mantle source heterogeneity with boron isotopes in melt inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 508, 97-108.
- Wang, L. X., Marks, M. A., Wenzel, T., Von Der Handt, A., Keller, J., Teiber, H., & Markl, G. (2014). Apatites from the Kaiserstuhl Volcanic Complex, Germany: new constraints on the relationship between carbonatite and associated silicate rocks. *European Journal of Mineralogy*, 26(3), 397-414.
- Wanless, V. D., Behn, M. D., Shaw, A. M., & Plank, T. (2014). Variations in melting dynamics and mantle compositions along the Eastern Volcanic Zone of the Gakkel Ridge: insights from olivine-hosted melt inclusions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167, 1-22.
- Wanless, V. D., Perfit, M. R., Klein, E. M., White, S., & Ridley, W. I. (2012). Reconciling geochemical and geophysical observations of magma supply and melt distribution at the 9 N overlapping spreading center, East Pacific Rise. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(11).
- Wanless, V. D., Shaw, A. M., Behn, M. D., Soule, S. A., Escartín, J., & Hamelin, C. (2015). Magmatic plumbing at Lucky Strike volcano based on olivine-hosted melt inclusion compositions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16(1), 126-147.
- Weaver, B. L. (1991). Trace element evidence for the origin of ocean-island basalts. *Geology*, 19(2), 123-126.
- Welsch, B., Hammer, J., & Hellebrand, E. (2014). Phosphorus zoning reveals dendritic architecture of olivine. *Geology*, 42(10), 867-870.
- Wieser, P.E., Lamadrid, H., MacLennan, J., Edmonds, M., Matthews, S., Iacovino, K., Jenner, F.E., Gansecki, C., Trusdell, F., Lee, R. I., Ilyinskaya, E. (2021). Reconstructing magma storage depths for the 2018 Kīlauean eruption from melt inclusion CO<sub>2</sub> contents: the importance of vapor bubbles. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 22(2), e2020GC009364.
- Willbold, M., & Stracke, A. (2006). Trace element composition of mantle end-members: Implications for recycling of oceanic and upper and lower continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(4).
- Williamson, B. J., Downes, H., Thirlwall, M. F., & Beard, A. (1997). Geochemical constraints on restite composition and unmixing in the Velay anatectic granite, French Massif Central. *Lithos*, 40(2-4), 295-319.
- Wilson, M., & Downes, H. (1991). Tertiary—Quaternary extension-related alkaline magmatism in western and central Europe. *Journal of Petrology*, 32(4), 811-849.
- Wilson, M., & Downes, H. (1992). Mafic alkaline magmatism associated with the European Cenozoic rift system. *Tectonophysics*, 208(1-3), 173-182.
- Wilson, M., Rosenbaum, J. M., & Dunworth, E. A. (1995). Melilitites: partial melts of the thermal boundary layer?. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119, 181-196.
- Wilson, M., & Downes, H. (2006). Tertiary-Quaternary intra-plate magmatism in Europe and its relationship to mantle dynamics. *Geological Society, London, Memoirs*, 32(1), 147-166.
- Wimmenauer, W. (1974). The alkaline province of Central Europe and France. *The alkaline rocks*, 238-271.

- Wirth, R. (2009). Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chemical Geology*, 261(3-4), 217-229.
- Witham, F., Blundy, J., Kohn, S. C., Lesne, P., Dixon, J., Churakov, S. V., & Botcharnikov, R. (2012). SolEx: A model for mixed COHSCI-volatile solubilities and exsolved gas compositions in basalt. *Computers & Geosciences*, 45, 87-97.
- Wittig, N., Baker, J. A., & Downes, H. (2007). U–Th–Pb and Lu–Hf isotopic constraints on the evolution of sub-continental lithospheric mantle, French Massif Central. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(5), 1290-1311.
- Woolley, A. R. (2019). *Alkaline Rocks and Carbonatites of the World, Part 4: Antarctica, Asia and Europe (excluding the former USSR), Australasia and Oceanic Islands*. Geological Society of London.
- Workman, R. K., Hart, S. R., Jackson, M., Regelous, M., Farley, K. A., Blusztajn, J., ... & Staudigel, H. (2004). Recycled metasomatized lithosphere as the origin of the Enriched Mantle II (EM2) end-member: Evidence from the Samoan Volcanic Chain. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5(4).
- Workman, R. K., & Hart, S. R. (2005). Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth and Planetary Science Letters*, 231(1-2), 53-72.
- Wyllie, P. J., & Huang, W. L. (1976). Carbonation and melting reactions in the system CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub> at mantle pressures with geophysical and petrological applications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 54, 79-107.
- Wyllie, P. J., Huang, W. L., Otto, J., & Byrnes, A. P. (1983). Carbonation of peridotites and decarbonation of siliceous dolomites represented in the system CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub> to 30 kbar. *Tectonophysics*, 100(1-3), 359-388.
- Xu, Y. G., Menzies, M. A., Bodinier, J. L., Bedini, R. M., Vroon, P., & Mercier, J. C. (1998). Melt percolation and reaction atop a plume: evidence from the poikiloblastic peridotite xenoliths from Borée (Massif Central, France). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 132, 65-84.
- Xu, R., Liu, Y., Wang, X. C., Foley, S. F., Zhang, Y., & Yuan, H. (2020). Generation of continental intraplate alkali basalts and implications for deep carbon cycle. *Earth-Science Reviews*, 201, 103073.
- Yaxley, G. M., Green, D. H., & Kamenetsky, V. (1998). Carbonatite metasomatism in the southeastern Australian lithosphere. *Journal of Petrology*, 39(11-12), 1917-1930.
- Yaxley, G. M., & Brey, G. P. (2004). Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 146, 606-619.
- Yaxley, G. M., Anenburg, M., Tappe, S., Decree, S., & Guzmics, T. (2022). Carbonatites: classification, sources, evolution, and emplacement. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 50, 261-293.
- Yoshikawa, M., Kawamoto, T., Shibata, T., & Yamamoto, J. (2010). Geochemical and Sr–Nd isotopic characteristics and pressure–temperature estimates of mantle xenoliths from the French Massif Central: evidence for melting and multiple metasomatism by silicate-rich carbonatite and asthenospheric melts. *Geological Society, London, Special Publications*, 337(1), 153-175.
- Zamora D (2000) Fusion partielle de la croûte océanique subductée : approche expérimentale et géochimique. Département des Sciences de la Terre, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, p 314.

- Zangana, N. A., Downes, H., Thirlwall, M. F., & Hegner, E. (1997). Relationship between deformation, equilibration temperatures, REE and radiogenic isotopes in mantle xenoliths (Ray Pic, Massif Central, France): an example of plume-lithosphere interaction?. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 127(1-2), 187-203.
- Zangana, N. A., Downes, H., Thirlwall, M. F., Marriner, G. F., & Bea, F. (1999). Geochemical variation in peridotite xenoliths and their constituent clinopyroxenes from Ray Pic (French Massif Central): implications for the composition of the shallow lithospheric mantle. *Chemical Geology*, 153(1-4), 11-35.
- Zeng, G., Chen, L. H., Xu, X. S., Jiang, S. Y., & Hofmann, A. W. (2010). Carbonated mantle sources for Cenozoic intra-plate alkaline basalts in Shandong, North China. *Chemical Geology*, 273(1-2), 35-45.
- Zeyen, H., Novak, O., Landes, M., Prodehl, C., Driad, L., & Hirn, A. (1997). Refraction-seismic investigations of the northern Massif Central (France). *Tectonophysics*, 275(1-3), 99-117.
- Zhang, Y. (1998). Mechanical and phase equilibria in inclusion–host systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 157(3-4), 209-222.
- Zhang, G. L., Chen, L. H., Jackson, M. G., & Hofmann, A. W. (2017). Evolution of carbonated melt to alkali basalt in the South China Sea. *Nature Geoscience*, 10(3), 229-235.
- Zhang, G. L., Wang, S., Zhang, J., Zhan, M. J., & Zhao, Z. H. (2020). Evidence for the essential role of CO<sub>2</sub> in the volcanism of the waning Caroline mantle plume. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 290, 391-407.
- Zhang, G., Wang, S., Huang, S., Zhan, M., & Yao, J. (2022). CO<sub>2</sub>-Rich Rejuvenated Stage Lavas on Hawaiian Islands. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 23(9), e2022GC010525.
- Zhou, L., Mernagh, T.P., Li, Y., Mo, B., Lin, X., Zhang, L., Li, A., Leys, C. (2022). Combined Focused Ion Beam–Scanning Electron Microscope and Synchrotron X-ray Fluorescence analysis of multi-solid and melt inclusions from the super-giant Grasberg CuAu deposit, Indonesia. *Journal of Geochemical Exploration*, 243, 107108.
- Ulrych, J., Dostal, J., Hegner, E., Balogh, K., & Ackerman, L. (2008). Late Cretaceous to Paleocene melilitic rocks of the Ohře/Eger Rift in northern Bohemia, Czech Republic: Insights into the initial stages of continental rifting. *Lithos*, 101(1-2), 141-161.
- Ziegler, P. A. (1992). European Cenozoic rift system. *Tectonophysics, Geodynamics of rifting*, volume 1 Case history studies on rifts: Europe and Asia, 208(1-3), 91-111.
- Zou, Z., Wang, Z., Foley, S., Xu, R., Geng, X., Liu, Y.-N., Liu, Y., Hu, Z. (2022). Origin of low-MgO primitive intraplate alkaline basalts from partial melting of carbonate-bearing eclogite sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 324, 240-261.





# **Annexes**

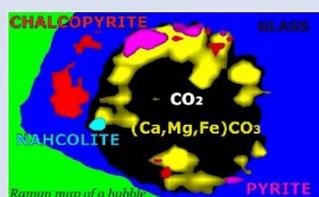
## Quantifying magmatic volatiles by Raman microtomography of glass inclusion-hosted bubbles

F. Schiavi<sup>1\*</sup>, N. Bolfan-Casanova<sup>1</sup>, R. Buso<sup>1</sup>, M. Laumonier<sup>1</sup>, D. Laporte<sup>1</sup>, K. Medjoubi<sup>2</sup>, S. Venugopal<sup>1,3</sup>, A. Gómez-Ulla<sup>1</sup>, N. Cluzel<sup>1</sup>, M. Hardiagon<sup>1</sup>



doi: 10.7185/geochemlet.2038

### Abstract



We present a novel application of Raman microtomography for quantitative characterisation of glass inclusion-hosted bubbles, which allows for the simultaneous identification and volumetric quantification of mineral and fluid phases filling the bubble. The combination of Raman microtomography with synchrotron XRF mapping and scanning electron microscopy provides a complete compositional and textural characterisation of the bubble. In the studied samples, minerals are systematically present on the walls of the bubbles: dominantly carbonates in samples from continental intraplate and hotspot volcanic provinces, and sulfates in the sample from subduction-related settings. Along with fluid CO<sub>2</sub>, carbonates sequester 65 to 84 % of the CO<sub>2</sub> originally dissolved in the melt, while 18 to 60 % of the sulfur contained in the inclusion is stored in sulfides and/or sulfates. Thus, the total melt inclusion CO<sub>2</sub> and S contents can be underestimated (by up to ~40 % and 60 %, respectively) if minerals in the bubbles are neglected. This study highlights the importance of 3D mapping of shrinkage bubbles hosted in glass inclusions for a better assessment of the bulk pre-eruptive contents of volatiles in magmas.

Received 11 July 2020 | Accepted 21 October 2020 | Published 15 December 2020

### Introduction

Glass inclusions are droplets of melt entrapped by magmatic crystals during their growth. They provide a snapshot of pre-eruptive magmatic conditions, and therefore offer precious opportunities to assess the volatile contents (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, S- or Cl-species) within magma chambers and to infer magma storage depths and the mechanisms triggering eruptions. Even if most glass inclusions are entrapped as homogenous silicate melts, modifications occur during decompression and cooling, leading to exsolution of volatiles from the melt and formation of a shrinkage bubble (Roedder, 1979; Danyushevsky *et al.*, 2002; Steele-MacInnis *et al.*, 2011; Gaetani *et al.*, 2012; Schiavi *et al.*, 2016; MacLennan, 2017; Hanyu *et al.*, 2020).

A significant proportion of the volatiles initially dissolved in the entrapped melt can be contained in the shrinkage bubble, as both fluid and mineral phases. Carbon dioxide is the first phase to migrate into the bubble because its solubility in silicate melts decreases faster with decreasing pressure compared to other volatile species. Recent studies have shown that 20–90 % of the CO<sub>2</sub> initially dissolved in olivine-hosted melt inclusions is sequestered as fluid CO<sub>2</sub> inside bubbles after cooling and decompression (Hartley *et al.*, 2014; Moore *et al.*, 2015; Wallace *et al.*, 2015; Tucker *et al.*, 2019; Venugopal *et al.*, 2020). In addition, mineral phases such as carbonates, sulfides, sulfates and native sulfur can precipitate inside shrinkage bubbles upon cooling (Kamenetsky *et al.*,

2002; Moore *et al.*, 2015; Esposito *et al.*, 2016; Robidoux *et al.*, 2018; Guzmics *et al.*, 2019; Venugopal *et al.*, 2020). These minerals can store substantial amounts of volatile elements, hence the need for a method to identify their nature and estimate their volume.

Here we present a novel application of Raman microtomography to quantify the fraction of mineral and fluid phases in shrinkage bubbles. The method was tested on bubbles in volatile-rich glass inclusions hosted in olivines from explosive basaltic and basaltic eruptions of five volcanoes: Thueyts, Lac-d'Issarlès and Montcineyre, France (continental intraplate volcanic provinces); Volcán de Tao, Lanzarote, Canary Islands, Spain (hotspot); Mt. Meager, Garibaldi Volcanic Belt, Canada (subduction zone) (Table S-1). After establishing a procedure for acquiring, processing, and interpreting 3D Raman data, we carried out synchrotron X-ray fluorescence (XRF) 2D mapping combined with X-ray microtomography to estimate the accuracy of volume reconstructions (technical details are provided as Supplementary Information). Finally, the interior of the bubbles was imaged with a field emission scanning electron microscope (FESEM) to provide complementary compositional and textural information. Our results show that: (1) mineral phases are present systematically and in significant quantities on the walls of the studied bubbles, and (2) the bulk pre-eruptive content of volatiles in magmas may be widely underestimated if condensed minerals are ignored.

1. Université Clermont-Auvergne, CNRS, IRD, OPGC, Laboratoire Magmas et Volcans, F-63000 Clermont-Ferrand, France  
2. Synchrotron Soleil, Division Expériences/Ligne Nanoscopium, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin – BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex  
3. Centre for Natural Hazards Research, Department of Earth Sciences, Simon Fraser University, BC, V5A 1S6, Canada  
\* Corresponding author (email: federica.schiavi@uca.fr)



## Results

Raman mapping provides qualitative and quantitative information about the nature, spatial distribution, mutual relationships, and volumetric proportions of the fluids and minerals filling the bubbles (Figs. 1 to 4, S-1 to S-4). Carbon dioxide is the dominant fluid phase in the studied samples. Its density varies from 0.23 to 0.63 g/cm<sup>3</sup> (Table S-2). Fluid H<sub>2</sub>O is only present in two bubbles (that also contain hydrous sulfates; Figs. 3, 4). The mineral phases belong to three main groups: (1) carbonates including (Mg-) calcite, siderite, magnesite, aragonite, and nahcolite (NaHCO<sub>3</sub>), (2) sulfates, mostly anhydrite, but also thenardite (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), gypsum, and syngenite (K<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O), and (3) sulfides like pyrite, marcasite (or possibly pyrrhotite), chalcocopyrite, and covellite (CuS). The dominant mineral phases in inclusions from Lac-d'Issariès, Thueyts, Montcineyre and Lanzarote are carbonates (Figs. 1 to 3), while sulfates are volumetrically dominant in samples from the Garibaldi Volcanic Belt (Fig. 4, Table S-2; Venugopal *et al.*, 2020). All bubbles contain at least one sulfide species, with chalcocopyrite being the most common. Calcite, magnesite, and siderite often form solid solutions, resulting in large Raman peaks (*e.g.*, Figs. 1, S-2). Aragonite was found in only one bubble (Fig. 3), while (Mg-) calcite was detected in most samples. Sulfates are present in two bubbles from Mt. Meager and Lanzarote (Figs. 3, 4).

High resolution FESEM imaging (Fig. 1b) and synchrotron XRF maps (Figs. 2 to 4, S-1 to S-4) provide complementary compositional and textural information. The mineral phases occur either as discrete crystals or crystal aggregates, which may be uniformly or unevenly distributed on the bubble walls, or as a more continuous coating. Two or three layers of crystals can be superposed (Fig. 1b). Most crystals are located inside the bubble, but some developed outwards into the glass (Figs. 1, 2, S-1). Crystals are often euhedral or subhedral (Figs. 1b, 4) and are generally tens to hundreds of nm in size, more rarely up to 1–2 μm, although larger bubbles can contain bigger crystals (Fig. 4). A characteristic rhombohedral habit identifies carbonates (Fig. 1b). Fe–Cu sulfides generally have uniform size (XRF images in Figs. 2 and 3), smaller than carbonates or sulfates, and can form tiny lineaments (Fig. 4).

## Discussion

Raman microtomography of shrinkage bubbles reveals the systematic presence of several minerals in addition to fluid phases (mostly CO<sub>2</sub> in the studied samples). The proportions of the different phases are highly variable; as a whole, crystals occupy 24 to 34 % of bubble volumes (Table S-2). Quantifying the contribution of each phase to the total bubble volume is challenging because the effective sampling volume of Raman measurements is difficult to assess. Vertical deformation of the studied objects occurs as the materials crossed by light have different refractive indices (Everall, 2010). We tested the spatial resolution at depth by performing Raman mapping of spherical CO<sub>2</sub> bubbles in synthetic silicate glasses (Fig. S-5). Due to mismatches of the refractive index (*n*) between air (*n*<sub>air</sub> = 1) and olivine/glass (*n*<sub>olivine</sub> ~1.66, *n*<sub>glass</sub> ~1.5), bubbles acquire an oblate rather than spherical shape, *i.e.* the vertical profile of intensity across the bubble diameter appears shorter than the horizontal diameter (Fig. S-5). Moreover, the intensity of CO<sub>2</sub> peaks, when leaving the bubble, drops to zero more slowly along the vertical axis because of lower in-depth spatial resolution. Consequently, the size of the bubble is defined by two inflection points on the profile (Fig. S-5). Accounting for the effect of light refraction (real depth = measured depth × *n*) and locating the inflection points on vertical profiles helps in the correction of the vertical

deformation of the bubble volume and accurately localises the bubble/glass interface.

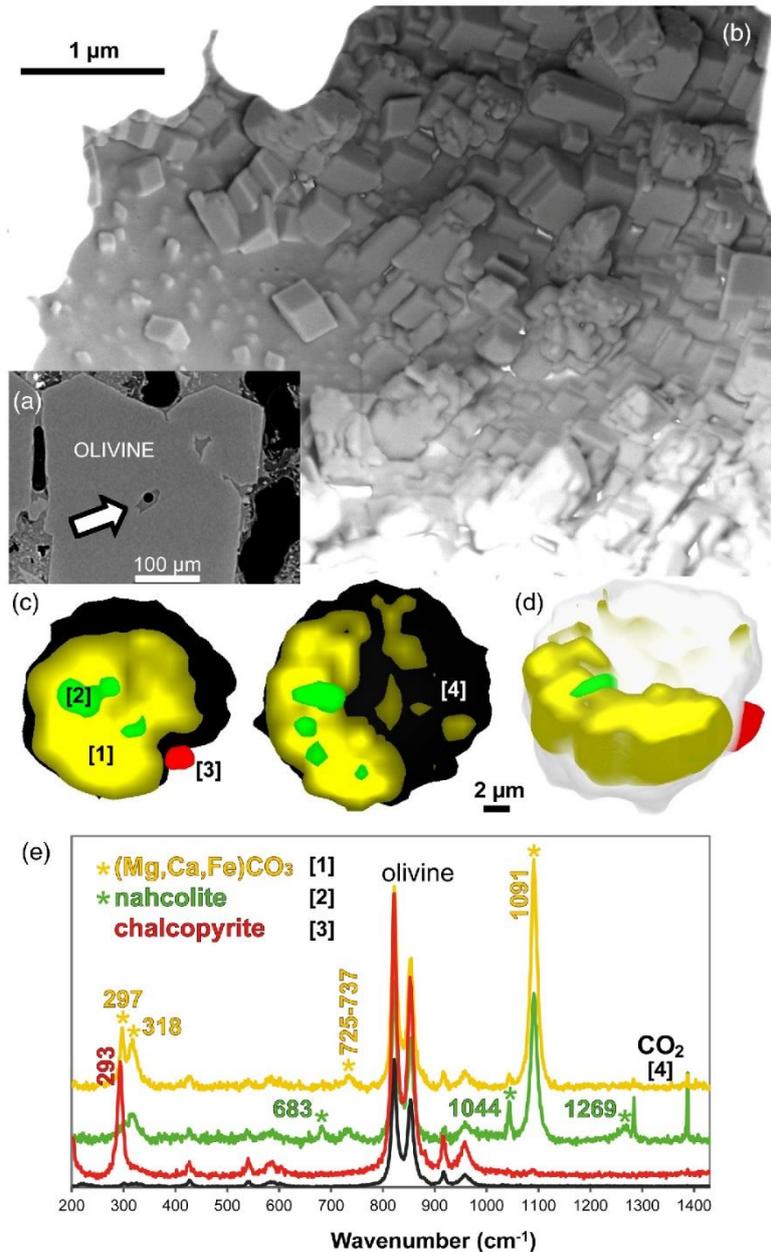
In complex systems containing both fluids and minerals, the acquired spectra often represent a mixture of signals from different phases (Figs. 1, 3, S-1 to S-4) because the emission of photons scattered from points neighbouring the focus may contaminate the true signal from the focus point (*e.g.*, Everall, 2010), but also because the size of minerals may be smaller than the sampling volume of the Raman instrument. The uncertainties associated with volume reconstruction thus depend on the internal microtexture of the bubble. In the simplest case, most crystals belong to the same mineral phase and abrupt changes in relative signal intensities (*I*) are observed near the boundary between the mineral and the fluid (*e.g.*, changes in *I*<sub>carbonate</sub>/*I*<sub>CO<sub>2</sub></sub> in Fig. S-1). In presence of an almost continuous coating (*e.g.*, Fig. 1b) or aggregates of small crystals, the mineral volume can be overestimated because interstices between crystals may not be properly resolved (*e.g.*, carbonates in LZ-TAO-M1; Fig. 3). Volume reconstruction is straightforward if crystals are isolated and their size is equal to or greater than the spatial resolution of the technique (lateral resolution ≥0.3 μm; Fig. 4). In the most complex scenario, crystals of different sizes and/or compositions grow close to each other (*e.g.*, LZ-TAO2-fAM12; Fig. 3), which may result in overlooking the smallest crystals (<<1 μm) or the less efficiently scattering minerals, especially in the deeper half of the bubble. These represent the major sources of uncertainty in volume reconstruction by Raman microtomography (see Supplementary Information for details). However, using shorter sampling steps (*e.g.*, compare the maps of the two bubbles in Fig. 2 or Fig. 3) and carefully assessing variations in lateral and in-depth intensity of Raman peaks across the bubble allow the resolution of smaller crystals (few hundred nm) and a more accurate volume reconstruction. Good practices for estimating the uncertainties associated with the volumetric reconstruction are explained in the Supplementary Information.

The accuracy of the Raman-based quantitative approach can be evaluated from the comparison with FESEM images (Fig. 1) and synchrotron-based XRF mapping combined with X-ray microtomography (Figs. 2 to 4, S-1 to S-4). Noticeably, the spatial distribution of the elements and mineral phases detected by the three techniques are consistent. Despite the lack of a full correspondence of maps due to the different nature and performance of the methods (2D projection *vs.* 3D mapping, elemental *vs.* mineralogical distribution, lower spatial resolution of Raman tomography), particularly good matches in shape and size are observed for mineral phases containing calcium and copper (Figs. 2 and 4).

## Implications and Conclusions

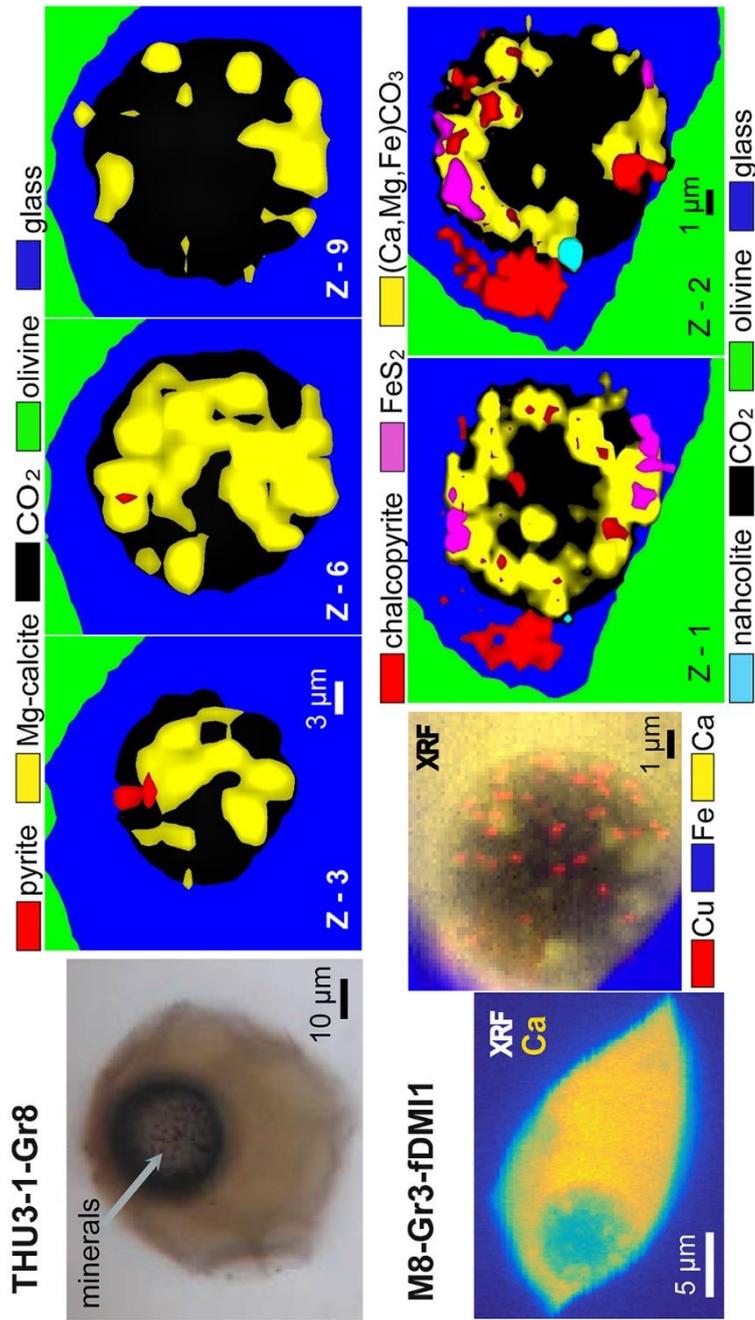
Carbonates represent the most widespread minerals in bubbles formed from basanitic and basaltic melts. Copper-bearing sulfides are also common in shrinkage bubbles from a wide range of geodynamic contexts, in line with previous findings (Kamenetsky *et al.*, 2002). In the studied samples, 65 to 84 % of the CO<sub>2</sub> and 18 to 60 % of S originally dissolved in the melt are sequestered within the bubble (Table S-2), with a significant part in the form of crystals; 21 to 50 % of the CO<sub>2</sub> is stored in minerals. Ignoring the presence of minerals would result in significant underestimation of the content of volatiles (up to 40 % for CO<sub>2</sub> and 60 % for S) and major or minor cations (Na, Ca, Mg, Fe or Cu) in the melt. The contribution of carbonates is less important in the bubble containing high density CO<sub>2</sub> (LZ-TAO2-fAM12; Table S-2). Conversely, quantification of carbonates may be crucial in bubbles with low density or



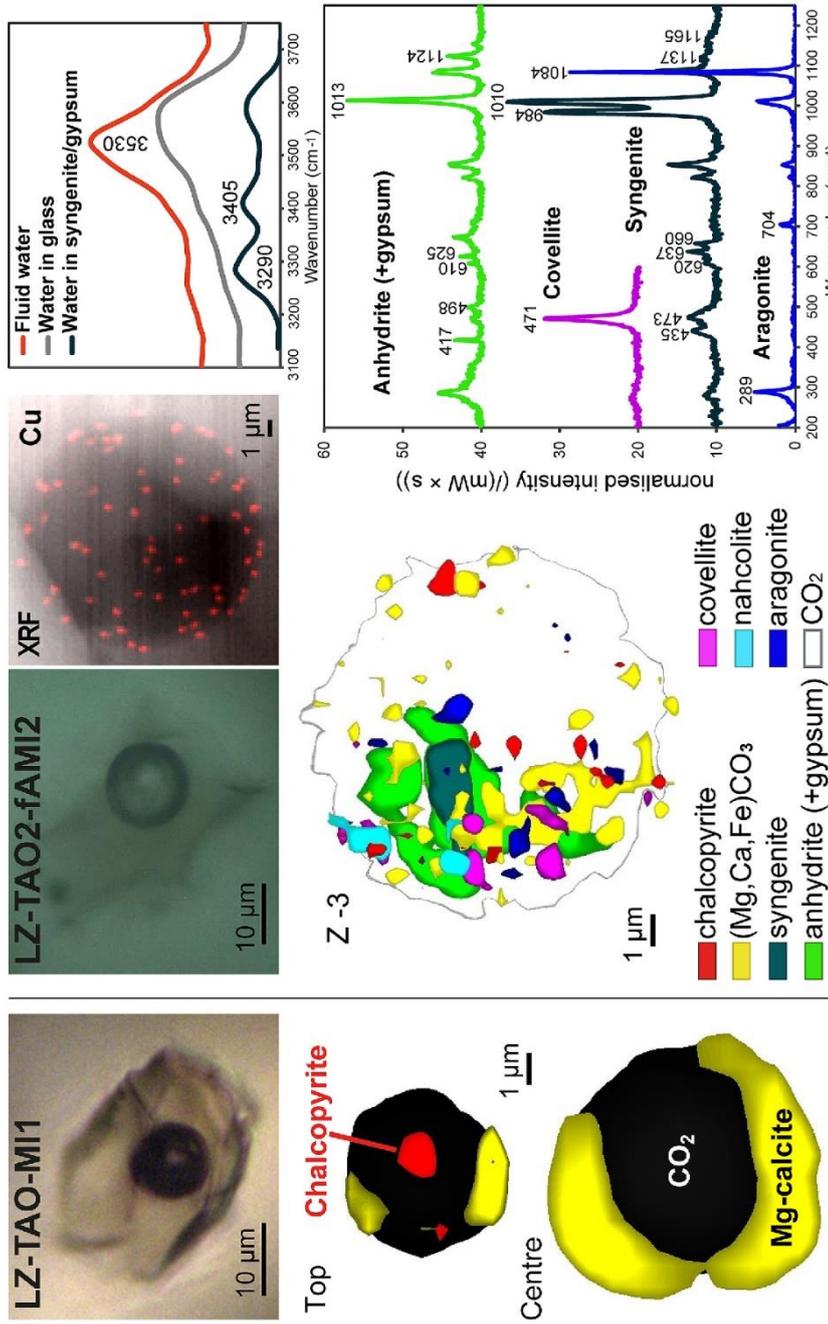


**Figure 1** (a) X-ray microscopy image of an olivine-hosted glass inclusion from Lac-d'Issarlès (ISS3-04-8). (b) FESEM image of the bubble wall coated by carbonate crystals exhibiting either rhombohedral or botryoidal shapes. (c) Representative 2D slices of Raman tomography from the bottom and top halves of the bubble. Minerals were identified by Raman spectroscopy and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS). Numbers in brackets associate points on the maps with Raman spectra. Chalcopyrite projects outward into the glass. Colour shadows indicate variations in Raman intensity associated with variations in thickness of the carbonate coating. All grains are connected to the bubble walls in 3D (also in next figures). (d) 3D map of the bubble (1 × 1 × 1.5 µm sampling step) rotated ~90 degrees. Volume filled by CO<sub>2</sub> is now semi-transparent (light grey). (e) Raman spectra of the phases in the bubble. The signal from the olivine (black spectrum) is intense because the inclusion is at ~30 µm depth. FESEM image courtesy of Carl Zeiss Microscopy.



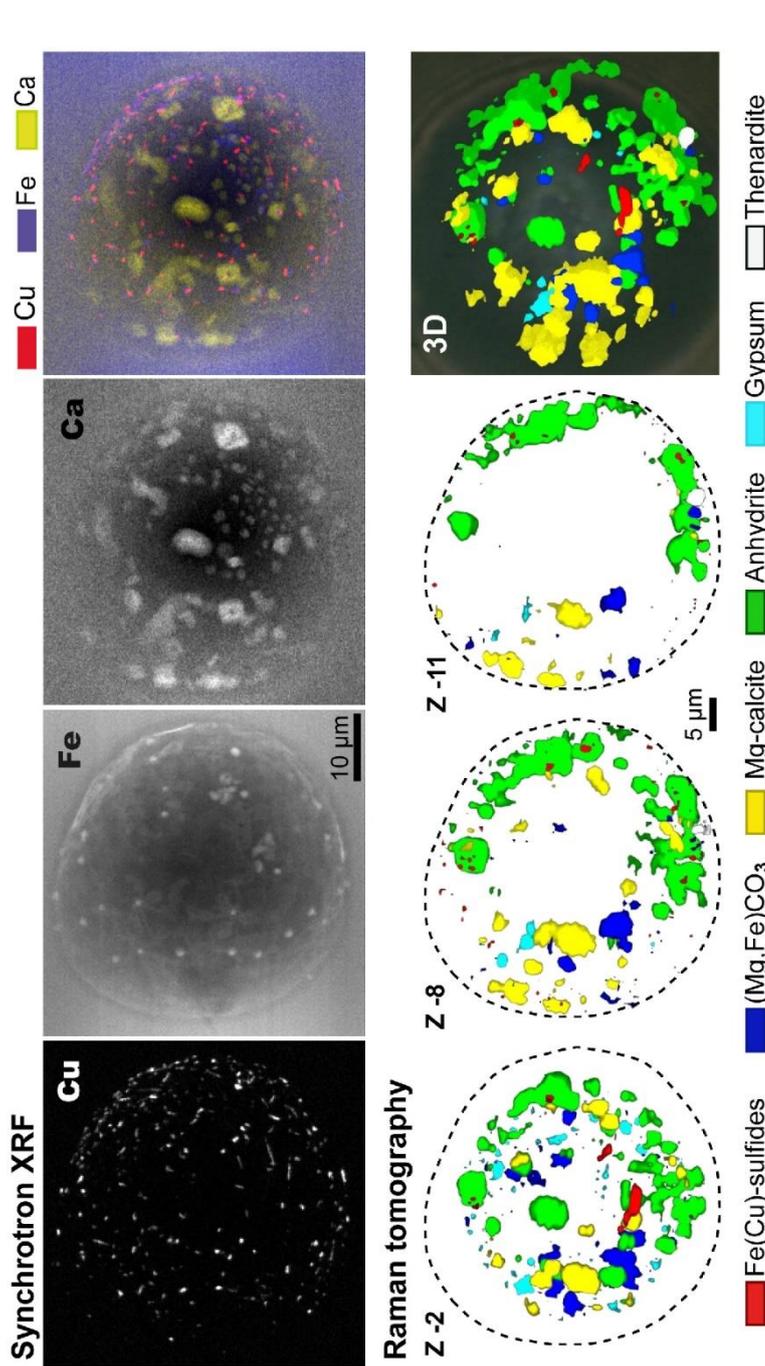


**Figure 2.** (Top row) Bubble in olivine-hosted glass inclusion from Thueyts: optical image and three representative 2D slices from Raman tomography ( $2 \times 2 \times 2 \mu\text{m}$  sampling step) at increasing depths (Z,  $\mu\text{m}$ ). In 2D slices, colour shadows help delimiting different grains or aggregates of Mg-calcite. (Bottom row) Inclusion and bubble from Montcineyre imaged by synchrotron XRF (left). The bubble XRF image results from the combination of copper, iron, and calcium maps. (Right) Two slices extracted from Raman tomography ( $0.3 \times 0.3 \times 1 \mu\text{m}$  sampling step). Both XRF and Raman maps display thick aggregates of carbonates lining the bubble rim, and diffuse clusters of sulfides mainly distributed on the bubble wall and partially in the glass near the bubble. Refer to legends for map colour coding. See Figures S-1 and S-2 for more details about these bubbles.



**Figure 3** Bubbles in two olivine-hosted glass inclusions from Voicán de Tao containing respectively three and nine fluid/mineral phases. (Left column) Optical image and two representative slices of Raman tomography (1 x 1 x 1.5  $\mu\text{m}$  sampling step) of sample LZ-TAO-MI1. The bubble rim is partially coated by Mg-calcite and discrete crystals of chalcopyrite. (Right column) Optical image, XRF map of copper, a representative slice of Raman tomography (0.5 x 0.5 x 1  $\mu\text{m}$  sampling step), and selected Raman spectra of LZ-TAO2-fAMI2. Raman spectra are offset for clarity. Both CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O fluid phases are present. Hydrous (syngenite and gypsum) and anhydrous mineral phases coexist. Identified Cu-bearing sulfides are chalcopyrite and covellite. See Figure S-3 for more detail about these bubbles.





**Figure 4** Characterisation of bubble MMA-M1203 from Mount Meager. (Upper row) XRF maps of copper, iron, and calcium and the map resulting from combination of these three elements. Copper map shows the distribution of Cu-bearing sulfides. Iron map includes signals from Fe-bearing sulfides and carbonates. Calcium map includes contributions from Mg-calcite (with rhombohedral habit) and sulfates. (Lower row) Raman tomography: 2D slices at increasing depths below the surface (Z, µm) and 3D map of the bubble (0.6 x 0.6 x 2, µm sampling step). The dashed line marks the rim of the bubble. The minerals line the bubble walls and partially fill its interior. Note the good match in size and spatial distribution of crystals between XRF and Raman maps. Refer to legends for colour coding. Figure S-4 shows more details about the bubble.

non-detectable fluid CO<sub>2</sub> (e.g., Moore *et al.*, 2015), because most carbon can be stored in minerals. Future work should examine whether there is a systematic relationship between the abundance of carbonates and the detection and density of CO<sub>2</sub>.

Quantitatively, these results are especially relevant to volatile-rich systems. In systems generally characterised by lower volatile contents (e.g., MORBs), the contribution of mineral phases to the total volatile budget is expected to be smaller. Nonetheless, even in these systems (see Kamenetsky *et al.*, 2002, for MORBs; Moore *et al.*, 2015, and Tucker *et al.*, 2019, for Hawaii), minerals have been observed in glass inclusion-hosted bubbles, and could be quantified with the present method. This would be also relevant to the sulfur budget because sulfides seem to be ubiquitous, although SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S are rarely found inside bubbles (absent or in concentrations lower than detection limits).

The reported observations leave open questions about the mechanisms of mineral formation, which can occur *via* reaction of volatiles with elements diffusing from the melt into the bubble (Moore *et al.*, 2015; Venugopal *et al.*, 2020), chemical transport by aqueous fluids (Robidoux *et al.*, 2018) and/or sublimation/condensation from magmatic fluids highly enriched in volatile and trace elements (Kamenetsky *et al.*, 2002). Whatever the origin of microcrystals in shrinkage bubbles, our study highlights the importance of considering minerals to assess the original volatile content of the entrapped melt, which is critical to infer accurately entrapment pressures of melt inclusions and depth of magma chambers, or to quantify the masses of volatiles released into the atmosphere during major volcanic eruptions. Thus, our reconstructions of initial CO<sub>2</sub> contents point out to significant underestimation of the depth of magma storage and crystallisation in C-rich volcanic systems. Likewise the “excess sulfur” problem, which relates to the difference between degassed S and magmatic S as measured in the glass of melt inclusions, disappears if the sulfur present in bubbles, mainly in S-bearing minerals, is taken into account (Venugopal *et al.*, 2020). In addition, the amount, composition and speciation of gas in magma reservoirs control the redox state evolution of an ascending magma and the composition of the coexisting gas phase (e.g., H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> ratio; Burgisser and Scaillet, 2007). In particular, the presence of anhydrite in bubbles suggests relatively high oxygen fugacities, in agreement with high Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>total</sub> ratios measured in melt inclusions from arc magmas (Gaborieau *et al.*, 2020, and references therein). This observation also raises the question of the role played by volatiles present in the bubble on the redox signature of the inclusion, hence the importance of quantifying both S-bearing minerals and fluids in shrinkage bubbles in order to constrain better magma evolution and degassing history.

## Acknowledgements

We are grateful to Dr. Andrea Somogyi and the scientific and administrative staff of SOLEIL for their helpful support and kind assistance. The FESEM and X-ray microscopy images (Fig. 1) were made at the Carl Zeiss Microscopy demonstration centre of Oberkochen, Germany: Dr. Endre Majorovits, Holger Blank, Matthew Andrew, and Stéphane Letheux are warmly thanked for their hospitality and expertise. We would like to thank Alex Wilson and Kelly Russell for sampling the Mount Meager tephra. We are grateful to Dr. David Neave and Dr. Enikő Bali for their constructive reviews and supportive comments. FS thanks Tim Druitt, scientific coordinator of ClerVolc, for his support over time. This is ClerVolc contribution number 439.

Editor: Ambre Luguet

## Additional Information

Supplementary Information accompanies this letter at <https://www.geochemicalperspectivesletters.org/article2038>.



© 2020 The Authors. This work is distributed under the Creative Commons Attribution Non-Commercial No-Derivatives 4.0

License, which permits unrestricted distribution provided the original author and source are credited. The material may not be adapted (remixed, transformed or built upon) or used for commercial purposes without written permission from the author. Additional information is available at <http://www.geochemicalperspectivesletters.org/copyright-and-permissions>.

**Cite this letter as:** Schiavi, F., Bolfan-Casanova, N., Buso, R., Laumonier, M., Laporte, D., Medjoubi, K., Venugopal, S., Gómez-Ulla, A., Cluzel, N., Hardiagon, M. (2020) Quantifying magmatic volatiles by Raman microtomography of glass inclusion-hosted bubbles. *Geochem. Persp. Let.* 16, 17–24.

## References

- BURGISSER, A., SCAILLET, B. (2007) Redox evolution of a degassing magma rising to the surface. *Nature* 445, 194–197.
- DANYUSHINSKY, L.V., MCNEILL, A.W., SOBOLIV, A.V. (2002) Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications. *Chemical Geology* 183, 5–24.
- ESPOSITO, R., LAMADRID, H.M., REDD, D., STEBLE-MACINNIS, M., BODNAR, R.J., MANNING, C.E., DE VIVO, B., CANNATELLI, C., LIMA, A. (2016) Detection of liquid H<sub>2</sub>O in vapor bubbles in reheated melt inclusions: Implications for magmatic fluid composition and volatile budgets of magmas? *American Mineralogist* 101, 1691–1695.
- EVERALL, N.J. (2010) Confocal Raman microscopy: common errors and artefacts. *Analyst* 135, 2512–2522.
- GABORIEAU, M., LAUBIER, M., BOLFAN-CASANOVA, N., MCCAMMON, C.A., VANTELON, D., CHUMAKOV, A.I., SCHIAVI, F., NEUVILLE, D.R., VENUGOPAL, S. (2020) Determination of Fe<sup>3+</sup>/2Fe of olivine-hosted melt inclusions using Mössbauer and XANES spectroscopy. *Chemical Geology* 547, doi: 10.1016/j.chemgeo.2020.119646.
- GABTANI, G.A., O'LEARY, J.A., SHIMIZU, N., BUCHOLZ, C.E., NEUVILLE, M. (2012) Rapid reequilibration of H<sub>2</sub>O and oxygen fugacity in olivine-hosted melt inclusions. *Geology* 40, 915–918.
- GUZMICS, T., BERKSI, M., BODNAR, R.J., FALL, A., BALL, E., MILKE, R., VETLÉN, E., SZARÁ, C. (2019) Nitrocarbonatites: a hidden product of three-phase immiscibility. *Geology* 47, 527–530.
- HARTLEY, M.E., MACLENNAN, J., EDMONDS, M., THORNDARSON, T. (2014) Reconstructing the deep CO<sub>2</sub> degassing behaviour of large basaltic fissure eruptions. *Earth and Planetary Science Letters* 393, 120–131.
- HANYU, T., YAMAMOTO, J., KIMOTO, K., SHIMIZU, K., USHIKUBO, T. (2020) Determination of total CO<sub>2</sub> in melt inclusions with shrinkage bubbles. *Chemical Geology* 557, doi: 10.1016/j.chemgeo.2020.119855.
- KAMENETSKY, V.S., DAVIDSON, P., MEERNAGH, T.P., CRAWFORD, A.J., GIBMBELL, J.B., PORTNYAGIN, M.V., SHINJO, R. (2002) Fluid bubbles in melt inclusions and pillow-rim glasses: high-temperature precursors to hydrothermal fluids? *Chemical Geology* 183, 349–364.
- MACLENNAN, J. (2017) Bubble formation and decapitation control the CO<sub>2</sub> content of olivine-hosted melt inclusions. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 18, 597–616.
- MOORE, L., GAZEL, E., TUOHY, R., LLOYD, A., ESPOSITO, R., STEBLE-MACINNIS, M., HAURI, E.H., WALLACE, P.J., PLANK, T., BODNAR, R.J. (2015) Bubbles matter: An assessment of the contribution of vapor bubbles to melt inclusion volatile budgets. *American Mineralogist* 100, 806–823.
- ROBIDOUX, P., FREZZOTTI, M.L., HAURI, E.H., ALUPPA, A. (2018) Shrinkage bubbles: the C–O–H–S magmatic fluid system at San Cristobal volcano. *Journal of Petrology* 59, 2093–2122.
- ROEDDER, E. (1979) Origin and significance of magmatic inclusions. *Bulletin de Minéralogie* 102, 487–510.



- SCHIAVI, F., PROVOST, A., SCHIANO, P., CLUZEL, N. (2016) P-V-T-X evolution of olivine-hosted melt inclusions during high-temperature homogenization treatment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 172, 1–21.
- STEELE-MACINNIS, M., ESPOSITO, R., BODNAR, R. (2011) Thermodynamic model for the effect of post-entrapment crystallization on the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> systematics of vapor-saturated, silicate melt inclusions. *Journal of Petrology* 52, 2461–2482.
- TUCKER, J.M., HAURI, E.H., PIETRUSZKA, A.J., GARCIA, M.O., MARSKE, J.P., TRUSDELL, F.A. (2019) A high carbon content of the Hawaiian mantle from olivine-hosted melt inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 254, 156–172.
- VENUGOPAL, S., SCHIAVI, F., MOUNIE, S., BOLEFAN-CASANOVA, N., DRUITT, T., WILLIAMS-JONES, G. (2020) Melt inclusion vapour bubbles: the hidden reservoir for major and volatile elements. *Scientific Reports* 10, 9034, doi: 10.1038/s41598-020-65226-3.
- WALLACE, P.J., KAMENITSKY, V.S., CERVANTES, P. (2015) Melt inclusion CO<sub>2</sub> contents, pressures of olivine crystallization, and the problem of shrinkage bubbles. *American Mineralogist* 100, 787–794.



**Tableau S1.** Conditions expérimentales des homogénéisations à haute pression des inclusions magmatiques.

Expériences	Volcan	Pression	Température	Temps	OI/(OI+NaCl) <sup>a</sup>	%H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	Cristal	Commentaires <sup>c</sup>
		GPa	°C					
HOP#1 <sup>d</sup>	Thueyts	2,5	1300	30	0,25		OI2-Thu3 et OI3-Thu3	Expériences d'interaction OI-NaCl
HOP#2	Thueyts	2,5	1300	30	0,28		HOP 2a et 2b	Homogénéisation : totale
HOP#3	Thueyts	2,5	1300	30	0,31		HOP 3a et 3b	Homogénéisation : totale
HOP#4	Thueyts	2,5	1300	30	0,34	2,97	HOP 4a et 4b	Homogénéisation : totale
HOP#5	Thueyts	2,5	1300	30	0,26		HOP-Thu3-16 et HOP-Thu3-17	Homogénéisation : totale
HOP#6	Thueyts	2,5	1300	30	0,30		HOP-Thu3-12 et HOP-Thu3-19	Homogénéisation : totale
HOP#7	Thueyts	2,5	1300	30	0,25		HOP-Thu3-20 et HOP-Thu3-7	Homogénéisation : totale
HOP#8	Issarlès	2,5	1300	30	0,30		HOP-Iss3-12 et HOP-Iss3-13	Homogénéisation : totale
HOP#9	Issarlès	2,5	1300	30	0,30		HOP-Iss3-14 et HOP-Iss3-15	Homogénéisation : totale
HOP#10	Thueyts	1,5	1300	30	0,24		HOP-Thu3-28 et HOP-Thu3-27	Homogénéisation : partielle (2/3)
HOP#11	Jaujac	2,5	1300	30	0,24		HOP-Ja3-2 et HOP-Ja3-4	Homogénéisation : totale
HOP#12	Jaujac et Souilhohol	2,5	1300	30	0,27		HOP-Ja3-1 et HOP-SO8-1	Homogénéisation : totale
HOP#13	Thueyts	2	1300	30	0,26		HOP-Thu3-31 et HOP-Thu3-33	Homogénéisation : partielle (2/3)
HOP#14	Thueyts	2,5	1300	5	0,31		HOP-Thu3-29 et HOP-Thu3-30	Homogénéisation : totale
HOP#15	Thueyts	2,5	1250	30	0,25		HOP-Thu3-34 et HOP-Thu3-35	Homogénéisation : totale
HOP#16 <sup>e</sup>		2,5	1300	30	0,20		Forstérite	Expériences d'interaction Fo-NaCl
HOP#17	Thueyts	2,5	1300	10	0,25		HOP-Thu3-37 et HOP-Thu3-38	Homogénéisation : totale
HOP#18	Thueyts	2,5	1275	30	0,23		HOP-Thu3-43 et HOP-Thu3-44	Homogénéisation : totale
HOP#20	Thueyts	2	1300	30	0,23		HOP-Thu3-47 et HOP-Thu3-48	Homogénéisation : totale
HOP#21	Thueyts	2,5	1300	30	0,27	1,53	HOP-Thu3-53 et HOP-Thu3-55	Homogénéisation : totale
HOP#22	Jaujac	2,5	1300	30	0,26	1,7	HOP-Ja3-7 et HOP-Ja3-14	Homogénéisation : totale
HOP#23	Souilhohol	2,5	1300	30	0,22	1,77	HOP-SO8-3 et HOP-SO8-5	Homogénéisation : totale
HOP#24	Issarlès	2,5	1300	30	0,32	2,11	HOP-Iss3-19 et HOP-Iss3-20	Homogénéisation : totale

<sup>a</sup> Rapport de masse de l'olivine dans le matériel de départ ; la masse d'olivine comprend la masse des phénocristaux d'olivine et la masse de la poudre d'olivine mélangée à du NaCl ; <sup>b</sup> Quantité d'eau ajouté au sel afin de minimiser la perte en eau de l'inclusion au cours de l'expérience ; <sup>c</sup> « Homogénéisation : totale » signifie que toutes les inclusions magmatiques ont été totalement homogénéisées (sans bulles) à la fin de l'expérience. « Homogénéisation : partielle (2/3) » signifie que seulement deux des trois inclusions magmatiques étaient entièrement homogénéisées (sans bulle) à la fin de l'expérience. Dans HOP#18, un minéral fils (clinopyroxène) s'est développé au cours de l'expérience ; <sup>d</sup> Dans HOP#1, nous avons utilisé un grain d'olivine sans inclusion afin d'évaluer l'impact de la dissolution d'olivine dans le NaCl ; <sup>e</sup> Dans HOP#16, le matériel de départ était un cube de forstérite synthétique (fournie par Ito et al., 2003) dans du NaCl pur. »

**Tableau S2.** Compositions du verre des inclusions non chauffées corrigées de la cristallisation aux parois (PEC) et normalisées à 100 wt% (sans volatils). Les compositions ont été corrigées à l'aide du programme MIMiC (Rasmussen et al., 2020) en utilisant un rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  de 0,19 (Gaborieau et al., 2020).

Echantillon	SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	FeO <sup>T</sup>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	Cl	S	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	Mg# <sup>b</sup>	Fo Ol	X <sub>Ol</sub> <sup>c</sup>
<b>Thueyts</b>																				
Thu3-6a	44,4	3,0	15,6	1,6	7,5	8,9	0,1	7,5	13,6	3,8	1,8	1,2	1115	2084	2305	1,34	1,19	64,1	86,5	8,7
Thu3-6a	43,7	2,9	15,7	1,6	7,5	9,0	0,2	7,3	14,0	4,4	1,8	0,8	1111	2077	2297	1,33	1,18	63,5	86,5	9,2
Thu3-6b	43,6	2,9	14,7	1,7	8,4	9,9	0,2	8,5	13,3	4,0	1,9	0,9	1107	1898	1920	1,54	0,86	64,2	86,6	12,8
Thu3-6b	43,7	2,9	14,6	1,7	8,3	9,8	0,1	8,4	13,4	4,1	1,8	1,1	1109	1901	1924	1,55	0,86	64,2	86,6	12,6
Thu3-7c	44,5	2,8	15,6	1,7	7,6	9,1	0,2	7,4	13,4	4,2	1,7	1,0	1168	1945	1891	1,14	0,39	63,6	86,6	8,3
Thu3-7b	43,4	2,7	15,9	1,7	7,6	9,2	0,1	7,5	14,1	4,3	1,7	0,9	1178	1908	2046	1,29	0,88	63,7	86,7	6,8
Thu3-7b	44,0	3,0	15,6	1,7	7,5	9,0	0,2	7,4	13,6	4,3	1,8	0,9	1173	1900	2037	1,28	0,87	63,8	86,7	7,3
Thu3-7a	44,7	2,8	15,6	1,8	7,3	8,9	0,1	7,1	13,7	4,4	1,6	0,8	1180	1752	2514	1,47	0,83	63,5	86,4	3,9
Thu3-7a	44,9	2,9	15,8	1,7	7,4	9,0	0,1	7,3	13,7	3,9	1,6	0,7	1166	1731	2484	1,45	0,82	63,9	86,4	5,1
Thu3-9a	44,3	2,9	17,6	1,4	6,4	7,7	0,1	6,3	13,4	4,2	2,0	1,5	1037	2111	2367	1,59	0,47	63,5	86,7	7,0
Thu3-9b	44,2	3,0	17,7	1,5	5,9	7,3	0,1	5,5	13,4	4,7	2,1	2,0	1130	1349	1276			62,1	86,7	1,7
Thu3-9b	44,0	3,1	16,2	1,5	7,3	8,7	0,0	6,9	13,2	4,3	1,9	1,5	1044	1246	1178			62,8	86,7	9,8
Thu3-12	43,7	3,8	17,2	1,7	7,0	8,5	0,2	6,3	12,1	4,8	2,2	1,0	1369	1969	2670	1,36	0,75	61,7	86,0	3,3
Thu3-12	43,8	3,7	17,4	1,7	7,0	8,6	0,1	6,4	12,4	4,6	2,2	0,8	1370	1970	2671	1,36	0,75	61,9	86,0	3,2
Thu3-14	44,5	2,9	15,7	1,6	8,2	9,7	0,1	7,8	12,0	4,4	1,8	0,9	1060	1897	1572	1,28	0,48	62,8	86,1	12,6
Thu3-15	44,5	2,8	15,2	2,0	8,8	10,6	0,2	7,4	12,9	3,8	1,5	0,9	1221	1474	1790	1,28	0,42	60,1	84,4	6,2
Thu3-16	44,7	2,6	15,0	2,0	8,7	10,5	0,2	8,0	11,8	4,3	1,8	0,9	1038	1949	1291	1,01	b.d.l	62,1	85,9	8,0
Thu3-16	44,4	2,7	14,9	2,0	8,8	10,6	0,1	8,1	11,9	4,3	1,8	0,9	1034	1941	1286	1,00	b.d.l	62,0	85,9	8,4
Thu3-17	44,3	2,7	14,9	1,8	8,0	9,6	0,1	8,2	13,0	4,1	1,6	1,1	1324	1900	1725	1,91	0,30	64,7	86,9	8,7
Thu3-17	44,5	3,0	15,0	1,8	7,8	9,4	0,2	8,0	13,2	4,2	1,6	0,9	1340	1922	1745	1,93	0,30	64,6	86,9	7,5
plot1 gr1 MI	43,3	2,9	16,0	1,9	7,5	9,2	0,1	7,1	13,5	4,6	1,9	1,2	1094	2074	2235	2,14	0,90	62,9	86,3	2,7
plot1 gr2 MI	44,3	2,7	15,4	1,9	7,6	9,3	0,1	7,7	12,9	4,6	1,9	1,0	961	1947	1900	2,47	0,64	64,2	86,8	3,6
plot1 gr3 MI	44,3	2,8	15,4	1,9	8,1	9,8	0,2	7,9	11,6	5,0	2,0	0,9	983	2034	1834	2,23	0,88	63,5	86,4	5,6
plot1 gr3 MI	44,0	2,8	15,5	1,9	8,1	9,8	0,2	7,9	11,8	4,7	2,0	1,0	1033	2017	1841	2,24	0,81	63,5	86,4	5,5

plot1 gr4 MI	44,6	2,8	16,0	1,8	7,3	8,8	0,3	7,6	12,5	4,5	1,8	0,9	973	1988	1917	1,86	0,79	65,2	87,2	3,9
plot1 gr5 MI1	42,8	3,6	16,3	1,9	7,8	9,6	0,2	7,2	13,0	4,2	2,1	1,0	1312	1722	2161	1,99	0,93	62,2	85,9	3,0
plot1 gr6 MI	44,7	3,0	15,6	1,9	7,6	9,3	0,0	7,4	12,6	4,4	1,8	1,0	1065	1959	1911	1,98	0,62	63,6	86,4	3,1
plot1 gr6 MI	44,0	2,8	15,6	1,9	7,8	9,5	0,1	7,6	12,8	4,5	1,8	1,0	1056	1942	1894	1,97	0,61	63,4	86,4	4,0
plot1 gr7 MI	44,5	2,8	15,8	1,8	7,8	9,4	0,1	7,4	12,0	4,9	2,0	1,0	1055	2121	1859	1,62	0,28	62,8	86,4	7,0
plot1 gr8 MI	44,0	2,9	15,8	1,9	7,6	9,3	0,2	7,3	13,2	4,5	1,8	0,9	1138	1859	1754			62,9	86,8	3,7
plot2 gr1 MI	45,1	2,8	14,6	1,8	8,2	9,8	0,1	8,2	12,6	4,0	1,6	1,0	1142	1938	1528	1,69	0,24	64,1	86,5	8,9
plot2 gr2 MI	43,8	3,0	15,8	1,9	8,4	10,1	0,0	7,2	12,8	4,5	1,9	0,7	1173	2009	1881	1,08	0,76	60,4	85,0	8,1
plot2 gr3 MI	46,4	2,6	15,4	1,8	7,4	9,0	0,2	7,4	12,4	4,2	1,5	0,8	808	1598	1658	1,56	0,26	64,0	86,5	3,8
plot2 gr3 MI	45,5	2,6	15,8	1,8	7,7	9,3	0,1	7,6	12,2	4,3	1,5	0,9	800	1582	1641	1,55	0,26	63,8	86,5	4,8
plot2 gr4 MI	44,1	2,9	16,3	1,8	7,2	8,8	0,3	7,1	12,3	5,1	2,0	1,0	954	2049	1966	1,45	0,51	63,6	87,0	3,3
plot2 gr5 MI	44,5	3,0	16,0	1,8	7,1	8,8	0,2	6,6	13,2	4,7	1,9	1,1	1069	1818	1781	1,51	0,52	62,0	86,0	1,3
plot2 gr6 MI	44,7	2,5	14,9	1,9	8,6	10,3	0,1	8,5	11,6	4,4	1,8	0,9	1143	1895	1427	1,66	0,39	63,9	86,5	9,1
plot2 gr6 MI	44,8	2,6	15,2	1,9	8,3	10,0	0,1	8,2	11,7	4,6	1,9	0,7	1148	1903	1434	1,67	0,39	63,7	86,5	8,7
plot2 gr7 MI	44,6	2,8	15,3	2,0	8,6	10,4	0,2	7,7	12,0	4,0	1,8	0,9	1051	1986	1202	1,15	0,20	61,5	85,4	6,8
plot3 gr1 MI	44,3	3,0	15,5	1,9	8,0	9,7	0,3	7,6	12,6	4,2	1,8	0,9	942	1887	1996	1,74	0,66	62,9	86,0	3,9
plot3 gr1 MI	44,4	2,9	16,0	1,9	7,5	9,1	0,1	6,9	12,8	4,7	1,9	0,9	958	1920	2030	1,77	0,67	62,3	86,0	2,1
plot3 gr2 MI	45,0	2,8	15,7	1,8	7,7	9,3	0,2	7,6	12,7	4,2	1,5	0,8	947	1661	1810	1,57	0,59	63,9	86,5	4,2
plot1 gr3 Mib																2,03	0,90			
plot3 gr1 Mib																1,46	0,56			
Thu3-Plot3-Gr3																1,71	1,34			
<b>Souilhol</b>																				
plot3 gr4 MI	43,1	3,0	14,6	1,9	8,0	9,7	0,2	7,8	13,6	4,7	2,1	1,1	1137	2029	2014	1,61	1,00	63,6	86,8	6,2
plot4 gr1 MI	42,8	2,7	15,5	2,2	9,7	11,7	0,1	7,3	13,2	4,0	1,6	0,8	847	1517	1958	1,03	0,37	57,3	83,2	7,6
plot4 gr1 MI	42,6	2,6	15,4	2,2	9,9	11,9	0,2	7,4	13,2	4,0	1,6	0,8	840	1472	1816	1,03	0,37	57,2	83,2	7,6
plot4 gr3 MI1	43,0	3,0	15,1	1,9	8,0	9,6	0,2	7,7	13,5	4,8	2,0	0,9	1093	1998	1861	1,73	0,59	63,2	86,7	5,3
plot4 gr3 MI1	43,8	3,1	15,0	1,8	7,5	9,1	0,2	7,2	13,4	5,0	2,0	1,0	1105	2019	1881	1,75	0,60	63,2	86,7	4,3
plot4 gr3 MI2	43,2	3,0	15,1	1,9	7,7	9,4	0,2	7,1	13,9	4,8	2,0	1,1	924	1950	1941	1,48	0,48	62,1	86,3	4,4
plot4 gr4 MI	43,6	2,8	14,1	1,9	8,6	10,4	0,2	9,1	12,4	4,4	1,9	1,0	1060	1879	1731	1,87	0,41	65,2	87,3	8,6

plot4 gr5 MI	43,4	2,9	15,0	1,9	7,7	9,4	0,3	7,8	13,1	4,6	2,0	1,3	1011	1972	1797	2,16	0,47	64,2	87,0	4,4
plot4 gr5 MI	43,2	2,9	15,3	1,9	7,9	9,6	0,2	7,9	13,2	4,6	2,0	1,0	1006	1962	1788	2,15	0,47	64,1	87,0	4,9
plot4 gr6 MI	41,8	2,9	14,0	2,1	9,2	11,1	0,3	8,6	13,3	5,1	1,9	0,9	1087	1909	1632	0,82		62,4	86,8	9,7
plot4 gr6 MI	42,6	2,7	13,3	2,1	9,8	11,7	0,1	9,4	12,8	4,7	1,8	0,8	1209	1833	1663	0,79		63,2	86,8	13,5
plot4 gr7 MI	43,8	3,0	14,9	1,8	7,6	9,3	0,1	7,8	13,4	4,5	2,0	1,0	1215	1893	2049	1,59	0,85	64,6	87,1	5,3
plot4 gr7 MI	43,9	3,1	14,5	1,8	7,6	9,2	0,0	7,8	13,6	4,6	2,1	1,0	1200	1870	2024	1,57	0,84	64,5	87,1	6,6
plot4 gr7 MI	44,2	2,9	14,9	1,7	7,6	9,1	0,1	7,8	13,3	4,7	2,1	0,9	1189	1853	2006	1,56	0,84	64,6	87,1	7,5
plot4 gr8 MI	43,6	2,9	15,0	1,8	8,3	9,9	0,2	8,4	12,2	4,7	2,0	0,9	1187	1937	1993	1,68	0,78	64,5	87,0	10,5
plot4 gr8 MI	43,8	3,0	15,0	1,8	8,4	10,1	0,1	8,1	12,4	4,5	2,0	0,9	1104	1962	1892	1,69	0,79	63,2	86,3	9,5
plot4 gr1 MI																0,90	1,20			
plot4 gr1 MI																0,98	1,09			
plot4 gr1 MI																0,90	0,91			
plot4 gr1 MI																1,01	1,07			
plot4 gr1 MI																0,82	0,98			
SO8-Pt4-Gr3																1,91	1,60			
SO8-Pt4-Gr3																1,55	1,55			
SO8-Pt4-Gr4																1,61	0,76			
SO8-Pt4-Gr7																2,03	0,99			
<b>Jaujac</b>																				
Plot5-gr1_Ja3_Mi1	43,3	3,1	15,7	1,8	7,7	9,4	0,2	7,6	13,4	4,5	1,8	0,9	1164	1625	2186	1,33	0,97	63,7	86,8	4,5
Plot5-gr1_Ja3_Mi2	43,5	3,0	15,4	1,8	7,6	9,3	0,2	7,2	13,6	5,2	2,0	0,6	1058	1688	1810	1,66	0,89	62,7	86,5	3,9
Plot5-gr2_Ja3_Mi	43,6	3,0	15,2	1,8	7,8	9,4	0,2	7,5	13,6	4,5	1,8	1,1	1190	1702	2041	1,78	0,94	63,1	86,3	5,4
Plot5-gr3_Ja3_Mi	43,0	3,0	14,5	2,0	8,4	10,2	0,2	7,5	13,9	4,4	1,9	1,1	1175	1822	1974	1,72	0,39	61,4	85,7	4,3
Plot5-gr4_Ja3_Mi1	43,3	3,0	15,4	2,0	9,2	11,0	0,1	8,0	10,9	5,0	2,1	0,9	1135	1772	1089			60,7	85,8	9,5
Plot5-gr4_Ja3_Mi2	42,5	3,0	14,9	2,2	9,6	11,6	0,2	7,1	13,2	4,2	1,9	1,2	1262	1922	2008	0,76	0,48	57,0	83,3	5,8
Plot5-gr4_Ja3_Mi3	43,3	2,8	14,3	2,1	9,5	11,4	0,2	8,1	13,0	4,0	1,7	0,9	1038	1654	1846	1,41	0,52	60,5	84,8	7,7
Plot5-gr4_Ja3_Mi4	42,6	2,9	14,3	2,3	10,1	12,1	0,1	7,3	13,3	4,3	1,8	1,1	1237	1953	1912	1,31	0,49	56,4	82,7	6,9
Plot5-gr5_Ja3_Mi	43,8	2,9	15,7	1,9	7,7	9,3	0,1	7,4	13,4	4,3	1,9	0,9	1229	1769	1722	1,16	0,44	63,3	86,6	3,9
Plot5-gr6_Ja3_Mi	42,3	3,2	15,5	1,8	7,6	9,2	0,1	6,7	14,3	4,8	2,3	1,3	1526	2310	2166	0,94		61,3	86,4	4,0

Plot5-gr7_Ja3_Mi	42,8	3,0	14,5	1,9	8,3	10,0	0,2	8,0	13,5	4,5	2,1	1,2	1141	2084	1900	1,53	0,86	63,3	86,6	5,9
Plot5-gr8_Ja3_Mi	43,4	2,8	15,1	2,0	8,8	10,6	0,2	8,6	11,8	4,6	2,0	0,8	1149	1740	1254	1,15		63,6	86,9	7,4
Plot5-gr8_Ja3_Mi	43,6	2,9	15,0	2,0	8,8	10,6	0,3	8,7	11,6	4,3	2,0	0,8	1145	1702	1203	1,13		63,8	86,9	8,5
Plot6-gr1_Ja3_Mi	43,3	2,8	15,7	1,9	8,4	10,1	0,3	8,0	11,2	5,2	2,1	1,2	1187	2220	1860	1,45	0,35	63,0	86,7	7,5
Plot6-gr2_Ja3_Mi	42,6	3,2	15,4	1,8	7,6	9,2	0,2	6,8	14,4	4,7	2,1	1,2	1040	2052	2005	1,31	0,55	61,7	86,2	4,4
Plot7-gr1_Ja3_MI	42,3	2,9	15,1	1,9	8,4	10,1	0,1	7,6	14,0	4,5	2,0	1,2	1116	1957	1796	1,23	0,26	61,7	86,1	6,3
Plot7-gr2_Ja3_Mi1	43,7	3,2	15,4	2,0	8,6	10,4	0,2	7,4	12,2	4,4	1,9	0,9	1022	1798	1813	0,76	0,37	60,4	85,1	5,0
Plot7-gr2_Ja3_Mi2	43,7	3,0	14,6	2,0	8,8	10,7	0,0	8,0	13,0	4,1	1,7	1,0	1090	1700	2186	0,96	1,01	61,9	85,5	6,3
Ja2-Pt5-Gr1																1,29	1,06			
Ja2-Pt5-Gr1																1,80	1,53			
Ja2-Pt5-Gr4																1,73	0,90			
Ja2-Pt5-Gr4																1,21	1,61			
Ja2-Pt5-Gr4																1,40	1,61			
Ja2-Pt5-Gr4																1,20	0,85			
Ja2-Pt5-Gr4																1,59	0,82			
Ja2-Pt5-Gr4																1,72	0,60			
Ja2-Pt5-Gr4																1,45	0,68			
Ja2-Pt5-Gr4																1,42	1,07			
Ja2-Pt5-Gr4																0,74	b.d.l.			
Ja2-Pt5-Gr4																1,63	b.d.l.			
Ja2-Pt5-Gr4																1,42	1,95			
Ja2-Pt5-Gr4																1,12	1,36			
<b>Montpezat</b>																				
Plot6-gr3_Mpt1_Mi1	44,1	3,0	17,2	1,7	7,5	9,0	0,2	6,8	10,8	5,4	2,4	0,9	823	1661	1427	1,54	1,00	61,8	86,0	7,3
Plot6-gr3_Mpt1_Mi2	42,4	3,1	15,9	1,8	8,6	10,2	0,4	7,6	12,5	4,8	1,9	1,0	1209	1723	2104	1,69	0,68	61,2	85,6	10,1
Plot6-gr4_Mpt1_Mi	44,9	2,8	17,8	1,5	7,0	8,3	0,2	6,8	10,3	5,4	2,2	1,2	1346	2302	2423	0,72		63,6	87,3	8,9
Plot6-gr5_Mpt1_Mi	40,7	3,4	16,7	2,1	8,6	10,5	0,0	6,5	14,0	4,8	1,9	1,2	1230	1894	2246	1,52	0,31	57,5	84,3	3,7
Plot6-gr6_Mpt1_Mi1	43,9	3,3	16,9	1,7	7,4	9,0	0,1	7,0	12,8	4,3	1,9	0,6	1253	1779	2109	1,30	0,74	62,6	86,2	5,2

Plot6-gr6_Mpt1_Mi2	44,3	2,8	16,1	1,8	7,7	9,3	0,2	7,5	13,4	3,8	1,4	0,9	1202	1605	1934	1,29	0,77	63,5	86,2	5,1
Plot6-gr7_Mpt1_Mi	43,5	2,8	15,0	2,0	9,1	10,9	0,2	8,1	11,0	5,4	2,0	0,8	1339	1867	1304	0,29		61,3	86,2	10,3
Plot6-gr7_Mpt1_Mi	43,8	2,8	15,5	1,9	8,8	10,6	0,2	8,0	11,1	5,0	2,1	0,7	1059	1887	1273	0,29		61,6	86,2	9,9
Plot6-gr8_Mpt1_Mi	43,5	2,8	15,0	1,9	8,2	9,9	0,3	7,7	13,4	4,7	1,7	0,8	1228	1545	2057	1,30	1,07	62,7	86,2	5,8
Mpt1-Pt6-Gr5																0,59				
Mpt1-Pt6-Gr5																1,33	0,82			
Mpt1-Pt6-Gr5																0,97				
Mpt1-Pt6-Gr5																0,74				
<b>Grange Neuve</b>																				
Plot7-gr3_GN1_Mi	44,5	2,9	16,3	1,5	7,0	8,4	0,2	6,5	13,6	4,9	2,0	0,7	1212	1797	2034	0,96	0,73	62,4	86,3	7,5
Plot7-gr5_GN1_Mi	45,3	3,2	16,8	1,5	6,4	7,7	0,1	6,1	13,4	4,5	1,9	1,0	951	1797	2084	1,43	0,57	63,2	86,5	5,3
Plot7-gr5_GN1_Mi	45,2	3,2	16,7	1,4	6,4	7,7	0,0	6,2	13,7	4,4	1,9	1,0	940	1775	2026	1,41	0,56	63,2	86,5	6,6
Plot7-gr6_GN1_Mi	43,8	2,9	17,0	1,6	7,0	8,4	0,1	5,9	12,4	5,1	2,4	1,8	1025	2661	2859	1,46	0,45	60,2	85,4	5,5
<b>Issarlès</b>																				
Iss3-01-2-MI	46,7	2,7	15,8	1,7	7,6	9,1	0,1	7,1	12,1	4,1	1,4	0,6	785	1095	1746	1,14	0,71	62,5	85,4	7,2
Iss3-04-9-MI	46,4	2,9	15,4	1,8	7,9	9,5	0,1	7,4	12,0	4,2	1,4	0,6	570	1131	1732	0,87	0,49	62,4	85,5	6,2
Iss3-04-2-MI	44,9	2,9	18,0	2,0	8,4	10,2	0,2	6,2	10,0	4,6	1,9	0,8	1085	1837	1792	1,41	0,34	56,7	82,8	3,4
Iss3-03-2-MI	45,6	2,7	15,3	2,2	9,1	11,1	0,1	7,4	11,0	4,2	1,6	0,8	935	1305	1537	1,35	0,39	59,1	83,7	4,8
Iss3-03-1-MI	46,4	2,7	16,6	1,6	7,6	9,0	0,1	7,0	11,7	4,1	1,6	0,7	697	1600	1888	0,46		62,3	85,9	9,5
Iss3-02-1-MI	45,4	2,8	16,3	2,0	9,2	11,0	0,2	7,3	10,9	4,2	1,5	0,4				1,03	0,71	58,5	83,3	8,4
Iss3-01-6-MIb	44,6	2,9	16,5	2,1	9,1	11,0	0,2	7,4	10,4	4,6	1,6	0,7	809	1334	1675	0,82		59,3	84,4	5,5
Iss3-01-6-MIa	45,6	2,5	15,3	1,9	8,9	10,6	0,2	7,7	11,6	4,0	1,4	0,9	970	1380	1569	1,33	0,50	60,8	84,5	9,6
Iss3-01-3-MI	47,8	2,6	15,3	1,6	7,4	8,8	0,1	7,5	11,8	4,0	1,3	0,6	974	984	1759	1,57	0,66	64,4	86,1	8,5
Iss3-05-1-MI	46,7	2,7	17,4	1,5	6,8	8,1	0,0	6,2	11,8	4,5	1,6	0,7				0,66		61,8	85,8	6,8
Iss3-05-2-MIb	46,0	2,8	15,3	2,0	8,6	10,4	0,1	7,7	10,7	4,4	1,6	0,7	860	1265	1657	0,92		61,6	85,4	7,0
Iss3-05-5-M1a	44,3	2,6	17,1	1,7	8,3	9,9	0,1	6,9	12,2	4,2	1,7	0,9	718	1604	1819	1,14	0,47	59,8	84,5	9,5
Iss3-05-5-M1b	43,7	2,7	16,7	1,8	8,4	10,0	0,1	7,2	13,1	3,9	1,5	0,9	752	1342	1920	1,52	0,54	60,4	84,7	9,2
Iss3-05-7-MI	46,1	2,8	15,1	2,0	9,0	10,8	0,1	7,9	10,8	4,2	1,5	0,5	826	1287	1786	2,14	0,48	60,9	84,4	8,4
Iss3-05-9-MI																				

Iss3-05-10-MI	45,3	2,6	14,0	2,1	9,6	11,4	0,1	9,3	10,8	4,0	1,4	0,7	862	1281	1396	1,23	0,22	63,3	85,9	11,6
Iss3-05-11-MI	46,5	2,6	15,5	1,8	8,3	10,0	0,1	7,5	11,6	4,0	1,3	0,7	695	1052	1783	1,99	0,77	61,7	84,6	8,6
Iss3-06-1-MIa	46,0	2,7	15,4	1,9	8,3	10,0	0,2	7,5	11,8	4,1	1,5	0,6	847	1282	1771	1,53	0,67	61,7	85,0	6,7
Iss3-06-3-MI	46,0	3,1	16,8	1,8	7,6	9,2	0,1	6,5	11,4	4,5	1,6	0,7	899	1180	1903	1,44	0,56	60,3	84,5	5,2
Iss3-06-4-MIa	47,1	2,9	16,0	1,8	7,3	8,8	0,2	6,7	11,8	4,3	1,4	0,6	733	1092	1698	1,88	0,43	62,2	85,3	3,4
Iss3-06-4-MIb	46,3	2,8	15,8	1,9	7,7	9,3	0,1	7,0	11,9	4,4	1,4	0,7	915	1141	1730	2,09	0,61	61,9	85,1	3,7
Iss3-06-5-MI	45,6	2,8	15,3	2,0	8,9	10,7	0,1	7,7	10,8	4,3	1,6	0,8	711	1357	1687	2,28	0,52	60,8	84,4	7,0
Iss3-06-7-MI	45,7	2,8	16,0	1,6	8,1	9,6	0,1	7,4	12,3	3,9	1,3	0,7	335	796	1128	1,76	0,99	62,1	84,9	10,9
Iss3-06-8-MI	47,9	2,8	16,3	1,3	6,3	7,5	0,1	5,8	13,1	4,3	1,3	0,6	978	1146	1969			62,1	85,9	7,7
Iss3-06-10-MI	46,8	2,8	15,1	1,7	7,9	9,5	0,1	7,7	11,5	4,1	1,4	0,6	796	1229	1740	1,60	0,44	63,3	85,8	9,6
Iss3-05-2-MIa													932	1073	1832	1,27	0,78			
Iss3-06-10-MIb													958	1557	2043					
Iss3-06-1-MIc													769	1495	2159	1,60	0,65			
Iss3-02-6a																0,86	0,55			
Iss3-02-6b																0,93	0,72			
Iss3-02-6c																0,71	0,60			
Iss3-04-4																1,11	0,78			
Iss3-04-1																1,09				
Iss3-04-6																0,70				
Iss3-05-3																1,50	0,67			
Iss3-05-4																1,27	0,74			
Iss3-05-8																1,67	0,78			
Iss3-06-1b																1,51	0,85			
<b>Cherchemuse</b>																				
plot3 gr6 MI	46,5	2,6	16,2	1,8	7,9	9,5	0,0	7,2	10,0	4,9	2,1	0,8	902	1745	1274	1,21	0,70	61,9	85,4	7,3
plot3 gr6 MI	46,1	2,6	16,3	1,8	7,9	9,6	0,3	7,2	10,5	4,6	2,0	0,6	1033	1719	1256	1,21	0,70	61,9	85,4	6,9
plot3 gr7 MI	49,5	2,4	16,5	1,7	7,1	8,6	0,1	6,4	10,7	4,0	1,0	0,6	593	921	1193	1,39	0,52	61,8	84,4	4,3
plot3 gr7 MI	49,7	2,4	16,8	1,6	6,8	8,3	0,1	6,1	10,7	4,2	1,0	0,5	503	926	1211	1,41	0,52	61,6	84,4	3,2
plot3 gr7 MI	49,7	2,4	16,9	1,6	6,6	8,1	0,2	5,9	10,8	4,1	1,0	0,5	367	917	1226	1,41	0,53	61,6	84,4	2,9

plot3 gr8 MI1	46,8	3,3	17,2	1,8	7,5	9,2	0,1	6,1	10,3	4,5	1,7	0,5	1004	904	1222	1,29		59,2	84,2	3,9
plot3 gr8 MI1	46,6	3,6	17,7	1,8	7,4	9,0	0,1	6,1	10,3	4,4	1,7	0,4	1067	959	1245	1,29		59,2	84,2	3,9
plot3 gr8 MI2	46,0	2,9	17,9	1,6	6,7	8,2	0,1	5,8	12,4	3,9	1,6	0,9	911	1502	1741	1,73	0,89	60,8	84,6	3,2
CM2-Pt3-Gr5																1,00				
CM2-Pt3-Gr7																1,93	0,40		84,6	
CM2-Pt3-Gr7																1,75	0,13			
CM2-Pt3-Gr7																1,58	0,70			
Plot3 gr8 MI3																1,12	0,22			

<sup>a</sup> Les concentrations en éléments majeurs, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> sont données en wt%, tandis que les concentrations en Cl, F et S sont en ppm. Les concentrations sont normalisées à 100 wt% (sans les volatils). L'ensemble des éléments présentés sont corrigés par MiMIC, excepté le F, qui n'est pas pris en compte par le programme. F a été corrigé de manière à ce que le rapport F/éléments incompatibles après correction soit le même que le rapport F/éléments incompatibles avant correction. « b.d.l » signifie sous la limite de détection ;  
<sup>b</sup> Le rapport molaire Mg<sup>2+</sup>/(Mg<sup>2+</sup>+Fe<sup>2+</sup>) correspond au rapport magnésium sur fer dans le verre de l'inclusion (Mg#) et au pourcentage de forstérite de l'olivine (Ol-Fo), où le fer total dans l'échantillon est considéré comme Fe<sup>2+</sup>.  
<sup>c</sup> Xol est le pourcentage d'olivine ajouté à la composition du liquide de l'inclusion dans le cas d'une cristallisation post-piégeage.

**Tableau S3.** Compositions du verre des inclusions non chauffées : données brutes.

Echantillon	SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>T</sup>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Σ EPMA <sup>b</sup>	F	Cl	S	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	Total <sup>c</sup>
<b>Thueyts</b>																	
Thu3-6a	42,8	3,1	16,3	8,0	0,1	3,9	14,2	4,0	1,8	1,2	95,4	1215	2272	2512	1,46	1,29	98,8
Thu3-6a	42,5	3,1	16,6	8,0	0,2	3,7	14,7	4,7	1,9	0,9	96,2	1215	2272	2512	1,46	1,29	99,5
Thu3-6b	42,5	3,1	16,1	8,8	0,2	3,6	14,5	4,4	2,0	1,0	96,2	1252	2145	2171	1,75	0,97	99,5
Thu3-6b	42,5	3,1	15,9	8,7	0,1	3,6	14,6	4,4	1,9	1,1	95,9	1252	2145	2171	1,75	0,97	99,2
Thu3-7c	43,7	3,0	16,5	8,3	0,2	4,1	14,1	4,4	1,8	1,0	97,1	1267	2109	2051	1,23	0,42	99,3
Thu3-7b	41,9	2,8	16,3	8,4	0,1	4,6	14,5	4,4	1,7	1,0	95,8	1261	2042	2190	1,38	0,94	98,6
Thu3-7b	42,5	3,1	16,1	8,3	0,2	4,4	14,1	4,5	1,9	1,0	95,9	1261	2042	2190	1,38	0,94	98,7
Thu3-7a	43,3	2,8	15,7	8,4	0,1	5,4	13,8	4,5	1,6	0,8	96,3	1228	1822	2615	1,53	0,87	99,3
Thu3-7a	43,2	2,9	15,9	8,3	0,1	5,0	13,8	4,0	1,6	0,7	95,4	1228	1822	2615	1,53	0,87	98,4
Thu3-9a	43,1	3,0	18,2	6,9	0,1	3,3	13,9	4,4	2,0	1,6	96,5	1111	2262	2535	1,70	0,51	99,3
Thu3-9b	43,1	3,0	17,5	7,0	0,1	4,6	13,3	4,6	2,0	2,0	97,1	1150	1373	1298			97,5
Thu3-9b	42,8	3,3	17,2	7,6	0,0	3,0	14,0	4,6	2,0	1,6	96,2	1150	1373	1298			96,5
Thu3-12	42,1	3,7	17,1	8,0	0,2	4,8	12,0	4,8	2,1	1,0	95,9	1416	2036	2760	1,41	0,78	98,7
Thu3-12	42,0	3,6	17,2	8,0	0,1	4,8	12,2	4,5	2,1	0,8	95,4	1416	2036	2760	1,41	0,78	98,2
Thu3-14	44,3	3,2	17,4	8,5	0,1	3,1	13,2	4,9	2,0	1,0	97,7	1195	2139	1772	1,44	0,54	100,2
Thu3-15	43,5	2,9	15,7	10,0	0,2	5,0	13,3	3,9	1,6	0,9	96,9	1298	1567	1902	1,36	0,45	99,2
Thu3-16	44,5	2,8	15,9	10,0	0,2	5,0	12,6	4,6	1,9	1,0	98,4	1121	2105	1395	1,09	b.d.l.	99,9
Thu3-16	44,0	2,9	15,8	10,0	0,1	4,9	12,7	4,6	1,9	1,0	97,9	1121	2105	1395	1,09	b.d.l.	99,5
Thu3-17	43,2	2,9	15,7	8,8	0,1	4,7	13,7	4,3	1,7	1,2	96,4	1442	2068	1878	2,08	0,33	99,3
Thu3-17	43,3	3,1	15,6	8,7	0,2	4,9	13,7	4,3	1,6	0,9	96,4	1442	2068	1878	2,08	0,33	99,3
plot1 gr1 MI	42,0	2,9	16,0	8,8	0,1	5,9	13,4	4,6	1,9	1,2	96,7	1124	2131	2296	2,20	0,92	100,4
plot1 gr2 MI	42,8	2,7	15,3	8,8	0,1	6,0	12,9	4,6	1,9	1,0	96,1	996	2018	1969	2,56	0,66	99,9
plot1 gr3 MI	43,3	2,8	15,8	9,3	0,2	5,6	12,0	5,1	2,0	0,9	97,0	1038	2149	1937	2,36	0,93	100,8
plot1 gr3 MI	43,0	2,9	15,9	9,3	0,2	5,6	12,2	4,8	2,1	1,0	96,9	1090	2128	1942	2,36	0,85	100,7
plot1 gr4 MI	44,0	2,8	16,3	8,5	0,3	6,0	12,7	4,6	1,9	1,0	97,9	1011	2065	1992	1,93	0,82	101,2

plot1 gr5 MI1	41,1	3,5	16,1	9,0	0,2	5,8	12,8	4,1	2,1	1,0	95,7	1352	1774	2226	2,05	0,95	99,2
plot1 gr6 MI	43,6	3,0	15,6	8,9	0,0	6,0	12,7	4,4	1,8	1,0	97,0	1099	2021	1971	2,05	0,63	100,2
plot1 gr6 MI	42,5	2,8	15,6	8,9	0,1	5,7	12,8	4,5	1,8	1,0	95,9	1099	2021	1971	2,05	0,63	99,1
plot1 gr7 MI	43,3	2,9	16,4	8,7	0,1	4,5	12,5	5,0	2,0	1,0	96,5	1130	2272	1992	1,74	0,30	99,0
plot1 gr8 MI	42,8	2,9	15,9	8,8	0,2	5,6	13,3	4,5	1,9	0,9	96,7	1181	1930	1821			97,2
plot2 gr1 MI	43,9	2,9	15,4	8,9	0,1	4,6	13,3	4,2	1,7	1,0	96,0	1246	2115	1667	1,85	0,26	98,6
plot2 gr2 MI	42,5	3,1	16,4	9,2	0,0	4,0	13,4	4,7	2,0	0,8	96,1	1270	2176	2037	1,17	0,82	98,7
plot2 gr3 MI	45,8	2,6	15,7	8,6	0,3	5,8	12,7	4,3	1,5	0,8	98,1	839	1659	1721	1,62	0,27	100,4
plot2 gr3 MI	44,9	2,7	16,2	8,9	0,1	5,6	12,6	4,4	1,5	0,9	97,8	839	1659	1721	1,62	0,27	100,1
plot2 gr4 MI	43,2	2,9	16,4	8,4	0,3	5,6	12,4	5,2	2,0	1,1	97,5	986	2117	2031	1,50	0,53	100,1
plot2 gr5 MI	43,6	3,0	15,9	8,5	0,2	5,9	13,1	4,7	1,9	1,1	97,8	1083	1842	1805	1,53	0,53	100,4
plot2 gr6 MI	43,7	2,7	15,8	9,5	0,1	4,9	12,3	4,7	1,9	1,0	96,5	1249	2070	1559	1,81	0,43	99,2
plot2 gr6 MI	44,4	2,8	16,2	9,4	0,1	4,8	12,5	5,0	2,0	0,8	97,9	1249	2070	1559	1,81	0,43	100,7
plot2 gr7 MI	44,1	3,0	16,1	9,8	0,2	5,1	12,6	4,2	1,9	1,0	97,9	1123	2122	1285	1,23	0,22	99,8
plot3 gr1 MI	42,9	3,0	15,6	9,2	0,3	5,8	12,7	4,2	1,8	0,9	96,3	979	1962	2075	1,81	0,68	99,3
plot3 gr1 MI	42,5	2,8	15,6	8,6	0,1	5,8	12,6	4,6	1,8	0,9	95,4	979	1962	2075	1,81	0,68	98,4
plot3 gr2 MI	43,4	2,8	15,7	8,7	0,2	5,7	12,7	4,2	1,5	0,8	95,6	988	1733	1888	1,64	0,61	98,3
plot1 gr3 Mib															2,03	0,90	
plot3 gr1 Mib															1,46	0,56	
Thu3-Plot3-Gr3															1,71	1,34	
<b>Souilhol</b>																	
plot3 gr4 MI	41,3	3,1	14,8	8,9	0,2	5,1	13,8	4,8	2,1	1,2	95,2	1210	2159	2143	1,71	1,06	98,6
plot4 gr1 MI	42,2	2,8	16,4	10,9	0,1	4,5	13,9	4,3	1,6	0,8	97,6	913	1635	2109	1,11	0,40	99,5
plot4 gr1 MI	41,5	2,8	16,1	11,0	0,2	4,5	13,8	4,2	1,6	0,8	96,6	906	1587	1958	1,11	0,40	98,5
plot4 gr3 MI1	41,4	3,0	15,3	9,0	0,2	5,3	13,6	4,9	2,0	1,0	95,7	1153	2108	1963	1,83	0,62	98,7
plot4 gr3 MI1	42,5	3,2	15,2	8,6	0,2	5,3	13,5	5,0	2,0	1,0	96,5	1153	2108	1963	1,83	0,62	99,5
plot4 gr3 MI2	42,4	3,1	15,4	9,0	0,2	5,3	14,2	4,9	2,1	1,2	97,6	965	2037	2028	1,55	0,50	100,2
plot4 gr4 MI	42,3	2,9	14,8	9,6	0,2	5,5	13,0	4,6	2,0	1,0	96,1	1153	2043	1883	2,03	0,44	99,1
plot4 gr5 MI	42,5	3,0	15,4	9,0	0,3	5,9	13,4	4,7	2,0	1,3	97,5	1056	2059	1877	2,26	0,49	100,8

plot4 gr5 MI	41,8	2,9	15,5	9,0	0,2	5,8	13,4	4,7	2,0	1,0	96,3	1056	2059	1877	2,26	0,49	99,6
plot4 gr6 MI	40,4	3,0	14,8	10,3	0,3	4,8	14,1	5,4	2,0	0,9	96,0	1195	2100	1795	0,90		97,4
plot4 gr6 MI	41,9	3,0	14,8	10,8	0,1	4,5	14,2	5,2	2,0	0,9	97,3	1375	2085	1891	0,90		98,7
plot4 gr7 MI	42,2	3,1	15,0	8,6	0,1	5,5	13,6	4,6	2,0	1,0	95,8	1281	1996	2161	1,68	0,90	98,9
plot4 gr7 MI	42,5	3,2	14,9	8,5	0,0	5,0	13,9	4,7	2,1	1,0	95,9	1281	1996	2161	1,68	0,90	99,0
plot4 gr7 MI	42,5	3,0	15,4	8,3	0,1	4,6	13,7	4,8	2,2	1,0	95,4	1281	1996	2161	1,68	0,90	98,5
plot4 gr8 MI	42,0	3,1	15,9	8,9	0,2	4,2	12,9	4,9	2,2	1,0	95,2	1316	2147	2209	1,86	0,86	98,5
plot4 gr8 MI	42,9	3,2	16,0	9,2	0,1	4,4	13,2	4,8	2,2	1,0	97,0	1209	2150	2074	1,86	0,86	100,3
plot4 gr1 MI															0,90	1,20	
plot4 gr1 MI															0,98	1,09	
plot4 gr1 MI															0,90	0,91	
plot4 gr1 MI															1,01	1,07	
plot4 gr1 MI															0,82	0,98	
SO8-Pt4-Gr3															1,91	1,60	
SO8-Pt4-Gr3															1,55	1,55	
SO8-Pt4-Gr4															1,61	0,76	
SO8-Pt4-Gr7															2,03	0,99	
<b>Jaujac</b>																	
Plot5-gr1_Ja3_Mi1	41,9	3,1	15,9	8,8	0,2	5,6	13,5	4,6	1,9	0,9	96,3	1217	1700	2287	1,39	1,02	99,2
Plot5-gr1_Ja3_Mi2	41,8	3,0	15,4	8,7	0,2	5,3	13,5	5,2	2,0	0,6	95,7	1101	1756	1883	1,73	0,92	98,9
Plot5-gr2_Ja3_Mi	42,2	3,0	15,5	8,8	0,2	5,2	13,9	4,6	1,8	1,1	96,3	1255	1796	2153	1,88	0,99	99,7
Plot5-gr3_Ja3_Mi	41,2	3,0	14,5	9,6	0,2	5,5	13,9	4,4	1,9	1,1	95,5	1228	1903	2062	1,79	0,40	98,2
Plot5-gr4_Ja3_Mi1	43,4	3,3	16,7	10,5	0,1	4,5	11,9	5,5	2,3	1,0	99,1	1244	1942	1193			99,5
Plot5-gr4_Ja3_Mi2	41,3	3,0	15,3	10,9	0,2	4,8	13,6	4,3	1,9	1,3	96,6	1337	2037	2128	0,81	0,51	98,5
Plot5-gr4_Ja3_Mi3	42,1	2,9	14,9	10,6	0,2	5,1	13,6	4,1	1,8	0,9	96,3	1119	1784	1991	1,53	0,56	98,9
Plot5-gr4_Ja3_Mi4	41,7	3,0	14,9	11,4	0,1	4,7	13,9	4,5	1,9	1,2	97,1	1323	2089	2045	1,40	0,52	99,6
Plot5-gr5_Ja3_Mi	42,5	2,9	15,8	8,9	0,1	5,7	13,5	4,4	1,9	0,9	96,6	1278	1839	1791	1,21	0,46	98,8
Plot5-gr6_Ja3_Mi	40,7	3,2	15,5	8,7	0,1	4,9	14,3	4,8	2,3	1,3	95,8	1589	2405	2255	0,98		97,5
Plot5-gr7_Ja3_Mi	41,4	3,0	14,9	9,4	0,2	5,5	13,8	4,6	2,1	1,2	96,1	1210	2209	2015	1,62	0,92	99,2

Plot5-gr8_Ja3_Mi	42,5	2,9	15,8	10,0	0,2	5,6	12,4	4,8	2,1	0,9	97,2	1235	1870	1348	1,23		98,9
Plot5-gr8_Ja3_Mi	43,0	3,0	15,9	10,0	0,3	5,4	12,4	4,6	2,1	0,9	97,6	1243	1847	1306	1,23		99,3
Plot6-gr1_Ja3_Mi	42,4	2,9	16,5	9,5	0,3	5,0	11,7	5,4	2,2	1,2	97,1	1277	2390	2002	1,56	0,37	99,6
Plot6-gr2_Ja3_Mi	41,4	3,2	15,6	8,7	0,2	4,9	14,6	4,8	2,1	1,2	96,8	1086	2144	2095	1,37	0,57	99,2
Plot7-gr1_Ja3_MI	40,9	3,0	15,5	9,4	0,1	4,9	14,3	4,6	2,1	1,2	96,2	1189	2084	1912	1,30	0,28	98,3
Plot7-gr2_Ja3_Mi1	42,7	3,3	15,8	9,9	0,2	5,3	12,5	4,5	2,0	0,9	97,0	1075	1890	1906	0,79	0,39	98,7
Plot7-gr2_Ja3_Mi2	42,4	3,1	15,0	10,0	0,0	5,4	13,3	4,2	1,8	1,0	96,2	1161	1811	2329	1,02	1,08	98,8
Ja2-Pt5-Gr1															1,29	1,06	
Ja2-Pt5-Gr1															1,80	1,53	
Ja2-Pt5-Gr4															1,73	0,90	
Ja2-Pt5-Gr4															1,21	1,61	
Ja2-Pt5-Gr4															1,40	1,61	
Ja2-Pt5-Gr4															1,20	0,85	
Ja2-Pt5-Gr4															1,59	0,82	
Ja2-Pt5-Gr4															1,72	0,60	
Ja2-Pt5-Gr4															1,45	0,68	
Ja2-Pt5-Gr4															1,42	1,07	
Ja2-Pt5-Gr4															0,74	b.d.l.	
Ja2-Pt5-Gr4															1,63	b.d.l.	
Ja2-Pt5-Gr4															1,42	1,95	
Ja2-Pt5-Gr4															1,12	1,36	
<b>Montpezat</b>																	
Plot6-gr3_Mpt1_Mi1	43,1	3,1	17,9	8,3	0,3	3,9	11,3	5,6	2,5	0,9	96,9	884	1784	1533	1,65	1,08	100,1
Plot6-gr3_Mpt1_Mi2	41,7	3,4	17,1	9,3	0,4	3,8	13,5	5,1	2,1	1,1	97,4	1331	1897	2317	1,86	0,75	100,6
Plot6-gr4_Mpt1_Mi	44,1	3,0	18,9	7,4	0,2	3,2	10,9	5,8	2,3	1,2	97,0	1469	2512	2644	0,79		98,5
Plot6-gr5_Mpt1_Mi	39,2	3,4	16,7	9,9	0,0	4,9	14,1	4,8	2,0	1,2	96,2	1276	1966	2331	1,57	0,32	98,6
Plot6-gr6_Mpt1_Mi1	42,0	3,3	17,0	8,3	0,1	4,6	12,8	4,4	2,0	0,6	95,1	1321	1875	2223	1,37	0,78	97,8
Plot6-gr6_Mpt1_Mi2	43,2	2,9	16,5	8,7	0,2	5,3	13,7	3,9	1,4	1,0	96,8	1264	1688	2034	1,35	0,81	99,5

Plot6-gr7_Mpt1_Mi	43,7	3,1	16,5	10,3	0,3	4,3	12,0	6,0	2,2	0,9	99,3	1478	2060	1439	0,32		100,1
Plot6-gr7_Mpt1_Mi	43,2	3,0	16,6	9,8	0,2	4,2	11,9	5,4	2,3	0,8	97,5	1166	2077	1401	0,32		98,3
Plot6-gr8_Mpt1_Mi	42,6	2,9	15,5	9,4	0,3	5,3	13,9	4,9	1,7	0,9	97,3	1300	1636	2177	1,38	1,13	100,3
Mpt1-Pt6-Gr5															0,59		
Mpt1-Pt6-Gr5															1,33	0,82	
Mpt1-Pt6-Gr5															0,97		
Mpt1-Pt6-Gr5															0,74		
<b>Grange Neuve</b>																	
Plot7-gr3_GN1_Mi	43,6	3,0	17,1	7,6	0,2	3,5	14,2	5,1	2,1	0,7	97,1	1305	1935	2191	1,03	0,78	99,5
Plot7-gr5_GN1_Mi	43,6	3,3	16,9	7,0	0,1	3,8	13,5	4,5	1,9	1,0	95,6	1003	1894	2197	1,50	0,60	98,2
Plot7-gr5_GN1_Mi	43,9	3,3	17,1	6,9	0,0	3,4	14,0	4,5	2,0	1,0	96,1	1003	1894	2162	1,50	0,60	98,7
Plot7-gr6_GN1_Mi	42,2	2,9	17,3	7,7	0,1	3,6	12,5	5,2	2,5	1,8	95,8	1084	2812	3021	1,55	0,48	98,5
<b>Issariès</b>																	
Iss3-01-2-MI	45,9	2,9	16,5	8,3	0,1	4,2	12,7	4,3	1,4	0,7	97,1	843	1175	1874	1,23	0,77	99,4
Iss3-04-9-MI	44,7	2,9	15,7	8,7	0,1	4,7	12,2	4,3	1,4	0,6	95,2	607	1203	1844	0,92	0,52	97,0
Iss3-04-2-MI	43,7	2,9	18,0	9,7	0,2	4,7	10,0	4,6	1,9	0,8	96,7	1123	1901	1854	1,45	0,35	98,9
Iss3-03-2-MI	44,0	2,8	15,5	10,4	0,1	5,4	11,1	4,2	1,7	0,8	95,8	981	1370	1614	1,41	0,41	98,0
Iss3-03-1-MI	45,4	2,9	17,6	7,9	0,1	3,3	12,4	4,3	1,7	0,7	96,2	766	1758	2074	0,51		97,2
Iss3-02-1-MI	44,4	2,9	17,2	10,0	0,2	4,1	11,4	4,4	1,5	0,5	96,4				1,11	0,77	98,3
Iss3-01-6-MIb	43,5	3,0	16,9	10,4	0,2	5,2	10,7	4,7	1,6	0,7	96,8	854	1408	1769	0,87		98,1
Iss3-01-6-MIa	44,8	2,7	16,3	9,6	0,2	4,1	12,4	4,3	1,5	0,9	96,9	1064	1514	1721	1,45	0,55	99,3
Iss3-01-3-MI	46,7	2,8	16,0	7,9	0,1	4,1	12,4	4,2	1,4	0,7	96,2	1059	1069	1912	1,71	0,71	99,0
Iss3-05-1-MI	46,2	2,8	18,2	7,4	0,1	3,4	12,4	4,7	1,7	0,8	97,8				0,71		98,5
Iss3-05-2-MIb	44,9	2,9	15,9	9,6	0,1	4,9	11,1	4,5	1,7	0,7	96,4	922	1355	1775	0,98		97,8
Iss3-05-5-M1a	43,5	2,8	18,2	8,8	0,2	3,3	13,0	4,4	1,8	1,0	96,9	787	1758	1994	1,25	0,51	99,2
Iss3-05-5-M1b	42,9	2,8	17,7	9,0	0,1	3,7	14,0	4,2	1,6	1,0	97,0	822	1467	2098	1,66	0,59	99,7
Iss3-05-7-MI	44,8	2,9	15,8	9,8	0,1	4,6	11,3	4,4	1,6	0,6	95,9	896	1398	1939	2,33	0,52	99,2
Iss3-05-9-MI	47,4	2,4	17,4	6,1	0,1	3,5	8,2	4,9	2,8	0,6		803	2047	1380	b.d.l		93,7
Iss3-05-10-MI	44,9	2,9	15,4	10,6	0,1	5,0	11,9	4,4	1,6	0,8	97,6	963	1431	1559	1,38	0,25	99,6

lss3-05-11-MI	45,2	2,7	16,2	8,9	0,1	4,1	12,1	4,2	1,4	0,7	95,7	756	1144	1940	2,16	0,84	99,0
lss3-06-1-MIa	44,8	2,8	15,9	9,2	0,2	4,8	12,2	4,2	1,5	0,7	96,1	906	1370	1893	1,64	0,72	98,9
lss3-06-3-MI	45,2	3,2	17,3	8,6	0,1	4,4	11,7	4,6	1,6	0,7	97,4	947	1243	2003	1,51	0,59	99,9
lss3-06-4-Mia	46,2	2,9	16,1	8,4	0,2	5,2	12,0	4,4	1,4	0,6	97,4	758	1129	1755	1,94	0,45	100,1
lss3-06-4-MIb	44,8	2,8	15,8	8,8	0,1	5,3	11,9	4,4	1,5	0,7	96,3	950	1185	1795	2,16	0,64	99,4
lss3-06-5-MI	45,0	3,0	16,1	10,1	0,1	5,1	11,3	4,5	1,7	0,9	97,6	760	1452	1804	2,44	0,56	101,0
lss3-06-7-MI	45,0	3,0	17,3	8,4	0,2	3,3	13,2	4,2	1,4	0,8	96,7	372	884	1253	1,96	1,10	100,0
lss3-06-8-MI	47,5	3,0	17,2	6,7	0,1	2,8	13,8	4,6	1,4	0,7	97,7	1054	1236	2123			98,2
lss3-06-10-MI	46,4	3,0	16,2	8,6	0,1	4,0	12,4	4,4	1,5	0,7	97,3	873	1347	1908	1,75	0,48	99,9
lss3-05-2-Mia												932	1073	1832	1,27	0,78	
lss3-06-10-MIb												958	1557	2043			
lss3-06-1-Mic												769	1495	2159	1,60	0,65	
lss3-02-6a															0,86	0,55	
lss3-02-6b															0,93	0,72	
lss3-02-6c															0,71	0,60	
lss3-04-4															1,11	0,78	
lss3-04-1															1,09		
lss3-04-6															0,70		
lss3-05-3															1,50	0,67	
lss3-05-4															1,27	0,74	
lss3-05-8															1,67	0,78	
lss3-06-1b															1,51	0,85	
<b>Cherchemuse</b>																	
plot3 gr6 MI	46,3	2,7	17,1	8,9	0,0	4,4	10,6	5,1	2,2	0,8	98,2	968	1873	1367	1,30	0,75	100,7
plot3 gr6 MI	45,6	2,7	17,1	8,9	0,3	4,5	11,0	4,8	2,1	0,6	97,8	1105	1838	1344	1,30	0,75	100,2
plot3 gr7 MI	48,8	2,4	16,8	8,1	0,1	4,6	10,9	4,1	1,1	0,6	97,4	619	961	1245	1,45	0,54	99,7
plot3 gr7 MI	48,9	2,4	16,9	7,8	0,1	4,7	10,8	4,3	1,0	0,5	97,6	519	956	1250	1,45	0,54	99,8
plot3 gr7 MI	48,7	2,4	17,0	7,6	0,2	4,7	10,9	4,2	1,0	0,5	97,2	378	944	1262	1,45	0,54	99,4

plot3 gr8 MI1	46,1	3,3	17,5	8,7	0,1	4,5	10,5	4,6	1,8	0,5	97,7	1043	939	1270	1,34		99,4
plot3 gr8 MI1	46,0	3,7	18,1	8,6	0,1	4,5	10,5	4,4	1,7	0,4	98,0	1109	997	1294	1,34		99,6
plot3 gr8 MI2	44,3	2,9	17,8	7,6	0,1	4,4	12,3	3,9	1,6	0,9	95,8	941	1551	1797	1,79	0,92	98,9
CM2-Pt3-Gr5															1,00		
CM2-Pt3-Gr7															1,93	0,40	
CM2-Pt3-Gr7															1,75	0,13	
CM2-Pt3-Gr7															1,58	0,70	
Plot3 gr8 MI3															1,12	0,22	

<sup>a</sup> Les concentrations en éléments majeurs, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> sont données en wt%, tandis que les concentrations en Cl, F et S sont en ppm. « b.d.l » signifie sous la limite de détection ;

<sup>b</sup> « Σ EPMA » est le total analytique obtenu à la microsonde électronique en wt%. ; <sup>c</sup> « Total » correspond à la somme des oxydes et des éléments volatils en wt%.

**Tableau S4.** Compositions du verre des inclusions homogénéisées corrigées de la cristallisation/dissolution aux parois (PEC/PED) et normalisées à 100 wt% (sans volatils). Les compositions ont été corrigées à l'aide du programme MIMiC (Rasmussen et al., 2020) en utilisant un rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  de 0,19 (Gaborieau et al., 2020).

Echantillon	SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	FeO <sup>T</sup>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	Cl	S	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	Mg# <sup>b</sup>	Fo OI	X <sub>OI</sub> <sup>c</sup>
HOP2a-P1 MI	42,4	2,7	14,7	2,2	8,9	10,9	0,2	9,1	12,6	4,7	1,8	0,9	1382	2178	1415	0,38	2,08	64,5	87,1	2,8
HOP2a-P2 MI	41,7	3,1	15,2	2,3	8,2	10,3	0,2	7,9	13,0	5,2	2,2	1,2				0,31	3,82	63,2	86,8	-5,2
HOP2a-P2 Mib															0,43	4,34				
HOP3b MI a	42,4	2,7	14,7	2,3	8,9	10,9	0,2	9,3	12,8	4,4	1,7	1,0	1172	1870	1268	0,36	4,25	65,2	87,1	0,4
HOP3b MI b	40,7	3,1	14,8	2,0	8,6	10,4	0,2	7,7	14,6	5,1	2,2	1,4	1199	2312	1301	0,15		61,5	86,9	6,3
HOP4a MI b	44,0	2,5	12,6	2,6	9,7	12,0	0,2	11,1	11,1	4,0	1,4	0,9	769	1488	1870	2,52	4,04	67,2	87,3	-2,2
HOP4a MI a	43,9	2,3	12,1	2,5	10,2	12,4	0,2	11,6	11,5	3,5	1,3	1,0	1083	1367	1879	2,41	3,17	67,0	87,1	5,0
HOP5b-MI	42,2	2,9	14,9	2,1	8,0	9,9	0,1	8,3	13,9	4,6	2,0	1,1	1190	2139	1092	0,48	4,13	64,8	87,2	0,8
HOP5b-MIB	42,7	2,8	16,2	2,1	7,7	9,6	0,2	7,4	13,7	4,6	1,9	1,1	1283	1861	962		3,22	63,1	87,1	-1,6
HOP5b-I																	3,54			
HOP5b-K																0,31	3,51			
HOP5a-MI	41,9	2,7	14,5	2,3	9,4	11,4	0,2	9,0	13,5	4,1	1,9	0,9	1238	1681	1270	0,13	3,29	63,2	86,3	3,5
HOP6a-P1-MIA	40,8	2,8	14,5	2,6	10,3	12,6	0,2	8,5	13,3	4,2	1,7	1,2	1380	1985	1698	b.d.l	3,19	59,6	85,2	1,9
HOP6a-P1-MIB	41,4	2,8	15,0	2,7	9,9	12,3	0,2	8,2	13,2	4,0	1,7	1,3	1312	1989	1800	b.d.l	3,70	59,8	85,1	-1,9
HOP6a-P1-G																b.d.l	3,77			
HOP6a-P2-MI	40,8	2,4	13,4	2,5	11,6	13,9	0,2	10,7	11,2	4,0	2,0	1,3	1448	2000	1288	b.d.l	3,11	62,2	86,3	14,9
HOP6b-P1-Mia	42,1	2,7	14,9	2,4	8,9	11,1	0,2	8,9	12,9	4,6	1,7	1,0	1236	1897	1395	b.d.l	3,74	64,0	87,4	-3,3
HOP6b-P1-Mib																	0,13	3,40		
HOP6b-P1bis-MI	40,6	2,9	15,3	2,3	9,1	11,2	0,2	9,1	13,4	4,3	1,9	1,2	1158	1994	1359	0,43	4,43	64,0	86,7	2,6
HOP6b-P2-MI	40,0	3,0	15,7	2,3	9,1	11,1	0,2	8,4	14,1	4,6	1,8	1,0	1091	2093	1327	0,39	4,01	62,2	86,2	3,0
HOP6b-P4-MI	40,5	2,9	15,5	2,3	8,9	10,9	0,2	8,7	13,7	4,5	1,9	1,2	1382	2107	1253	0,43	4,03	63,6	86,8	0,9
HOP6b-P5-MI	40,2	2,8	16,1	2,3	9,1	11,1	0,2	8,3	13,8	4,4	1,9	1,1	1208	1978	1344	b.d.l	4,06	62,1	86,8	1,1
HOP6b-P6-MI	41,4	2,9	14,6	2,2	9,3	11,3	0,2	7,7	13,7	5,0	2,0	1,1	1712	2201	1308	b.d.l	3,37	59,8	85,7	5,2
HOP7a-MI																0,48	4,24			

HOP7b-MI																	0,11	3,16			
HOP8a-MI																	0,51	2,07			
HOP9a-P3-MIB	44,2	2,9	16,2	2,3	8,9	10,9	0,2	8,1	10,1	4,4	2,1	0,9	878	1531	1033	b.d.l	0,73	62,0	86,1	0,4	
HOP11a-MIA	41,9	3,2	14,5	2,2	8,8	10,8	0,2	8,8	13,5	4,0	2,0	1,2	1360	2070	1152	0,33	4,83	64,0	86,5	3,2	
HOP11a-MIB	44,7	2,7	15,5	2,1	8,1	10,0	0,2	8,2	11,9	4,0	1,9	1,0	955	1703	1171	0,38	3,55	64,2	86,3	0,7	
HOP11a-MIC	40,5	3,2	15,8	2,2	9,6	11,6	0,2	9,2	12,0	4,0	2,1	1,5	1382	2121	1261	0,43	3,23	63,0	86,3	7,3	
HOP11b-MI	40,8	3,1	14,6	2,2	8,5	10,4	0,2	8,1	14,6	4,9	2,1	1,3	1615	2045	1295	0,38	4,17	63,0	86,7	0,2	
HOP12b-MIA	42,3	3,2	15,0	2,3	8,7	10,8	0,2	8,1	12,5	5,1	2,1	0,8	1458	2127	1293	0,31	1,60	62,3	86,5	-0,7	
HOP12b-MIB	40,8	3,1	14,6	2,1	8,9	10,8	0,2	8,8	13,5	4,8	2,1	1,3	1364	1895	1211	0,27	3,50	63,9	87,1	6,0	
HOP14a-MI	43,0	2,9	15,1	2,0	8,1	10,0	0,3	7,7	13,9	4,4	1,7	1,1	1078	1696	1723	0,85		62,7	86,6	2,0	
HOP14b-MIa	43,3	2,9	15,8	2,0	7,9	9,8	0,2	8,0	13,1	4,4	1,6	0,9	1177	1699	1122	0,85	2,99	64,2	86,6	1,5	
HOP14b-MIb	42,9	3,1	16,9	1,8	7,5	9,1	0,1	7,4	12,4	5,1	2,0	0,9	1407	2019	1005	0,39	3,31	63,8	86,9	4,2	
HOP17a-MI	42,6	2,8	17,2	2,0	8,3	10,1	0,2	7,9	11,0	5,4	2,0	0,9	460	852	392	1,20	2,85	62,8	86,4	4,8	
HOP17b-MIa	44,0	2,6	15,5	2,1	8,4	10,2	0,2	8,7	12,4	4,2	1,6	0,8	1242	1767	1344	1,38	3,78	64,9	86,5	2,5	
HOP20a																	0,22	3,88			
HOP20b																	b.d.l	3,31			
HOP21a																	b.d.l	4,76			
HOP21b-MIa																	b.d.l	2,44			
HOP21b-MIb																	b.d.l	3,45			
HOP22a-MIa																	b.d.l	3,10			
HOP22a-MIb																	b.d.l	3,10			
HOP22b-MI																	0,14	1,79			
HOP22b-MIb																	b.d.l	3,42			
HOP23a-MI																	0,25	3,80			
HOP23b-MIa																	b.d.l	3,42			
HOP23b-MIb																	b.d.l	4,50			
HOP23c-MIb																	0,64	4,59			
HOP24a-FB-MI																	b.d.l	2,89			
HOP24a-MI																	0,18	2,44			

HOP24b-MI

b.d.l 2,10

HOP24c-MI

0,38 2,73

---

<sup>a</sup> Les concentrations en éléments majeurs, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> sont données en wt%, tandis que les concentrations en Cl, F et S sont en ppm. Les concentrations sont normalisées à 100 wt% (sans les volatils). L'ensemble des éléments présentés sont corrigés par MiMIC, excepté le F, qui n'est pas pris en compte par le programme. F a été corrigé de manière à ce que le rapport F/éléments incompatibles après correction soit le même que le rapport F/éléments incompatibles avant correction. « b.d.l » signifie sous la limite de détection ;

<sup>b</sup> Le rapport molaire Mg<sup>2+</sup>/(Mg<sup>2+</sup>+Fe<sup>2+</sup>) correspond au rapport magnésium sur fer dans le verre de l'inclusion (Mg#) et au pourcentage de forstérite de l'olivine (Ol-Fo), où le fer total dans l'échantillon est considéré comme Fe<sup>2+</sup>. <sup>c</sup> Xol est le pourcentage d'olivine ajouté à la composition du liquide de l'inclusion dans le cas d'une cristallisation/dissolution post-piégeage.

**Tableau S5.** Compositions du verre des inclusions homogénéisées : données brutes.

Echantillon	SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>T</sup>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Σ EPMA <sup>b</sup>	F	Cl	S	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	Total <sup>c</sup>
HOP2a-P1 MI	41,5	2,7	14,8	10,6	0,2	7,8	12,7	4,7	1,8	1,0	97,8	1421	2240	1456	0,39	2,14	100,8
HOP2a-P2 MI	40,6	2,9	14,0	10,1	0,2	9,8	12,0	4,8	2,0	1,1	97,5				0,30	3,62	101,4
HOP2a-P2 Mib															0,43	4,34	
HOP3b MIa	40,0	2,5	13,9	10,3	0,2	8,6	12,1	4,1	1,6	0,9	94,3	1177	1880	1274	0,36	4,27	99,4
HOP3b MI b	39,4	3,2	15,2	9,8	0,2	5,1	15,0	5,3	2,2	1,4	96,8	1277	2461	1385	0,16		97,5
HOP4a MI b	40,2	2,3	11,2	11,0	0,2	11,0	10,0	3,6	1,3	0,8	91,7	752	1454	1827	2,46	3,95	98,5
HOP4a MI a	40,2	2,2	11,7	11,3	0,2	8,9	11,1	3,4	1,3	1,0	91,2	1141	1440	1980	2,54	3,34	97,6
HOP5b-MI	40,0	2,8	14,2	9,4	0,1	7,5	13,3	4,4	1,9	1,1	94,8	1201	2158	1101	0,48	4,16	99,9
HOP5b-MIB	41,3	2,6	15,4	9,3	0,1	7,8	13,1	4,3	1,8	1,0	96,9	1262	1830	946		3,17	100,4
HOP5b-I																3,54	
HOP5b-K															0,36	3,51	
HOP5a-MI	39,6	2,6	14,2	10,7	0,2	7,2	13,2	4,0	1,9	0,9	94,3	1284	1743	1317	0,14	3,42	98,3
HOP6a-P1-MIA	38,6	2,8	14,0	11,9	0,2	7,3	12,8	4,1	1,7	1,2	94,6	1408	2025	1731	b.d.l	3,26	98,4
HOP6a-P1-MIB	39,0	2,6	13,9	11,6	0,2	8,5	12,2	3,7	1,6	1,2	94,4	1286	1948	1763	b.d.l	3,63	98,5
HOP6a-P1-G															b.d.l	3,77	
HOP6a-P2-MI	39,6	2,7	15,0	13,1	0,2	5,4	12,5	4,5	2,2	1,4	96,6	1671	2308	1486	b.d.l	3,59	100,8
HOP6b-P1-Mia	40,1	2,5	13,7	10,6	0,2	9,7	11,9	4,2	1,6	0,9	95,5	1193	1832	1347	b.d.l	3,61	99,5
HOP6b-P1-Mib															0,13	3,40	
HOP6b-P1bis-MI	37,9	2,7	14,7	10,4	0,2	7,5	12,8	4,1	1,8	1,1	93,3	1190	2049	1397	0,44	5,12	99,3
HOP6b-P2-MI	37,7	2,9	15,3	10,4	0,2	6,8	13,7	4,5	1,8	1,0	94,3	1126	2160	1369	0,40	4,14	99,3
HOP6b-P4-MI	38,1	2,7	14,6	10,2	0,2	7,8	13,0	4,3	1,8	1,2	93,8	1395	2127	1265	0,44	4,07	98,8
HOP6b-P5-MI	38,0	2,7	15,4	10,5	0,2	7,4	13,2	4,2	1,8	1,0	94,6	1222	2002	1360	b.d.l	4,11	99,2
HOP6b-P6-MI	39,4	2,9	14,6	10,5	0,2	5,4	13,7	5,0	2,0	1,1	95,0	1806	2322	1380	b.d.l	3,56	99,1
HOP7a-MI															0,48	4,24	
HOP7b-MI															0,11	3,16	
HOP8a-MI															0,51	2,07	

HOP9a-P3-MIB	43,7	2,8	16,0	10,8	0,2	7,9	10,0	4,4	2,1	0,9	98,8	882	1537	1037	b.d.l	0,73	99,8
HOP11a-MIA	38,2	3,0	13,7	9,8	0,2	6,8	12,7	3,8	1,9	1,1	91,1	1408	2143	1192	0,34	5,00	97,0
HOP11a-MIB	42,2	2,6	14,7	9,4	0,2	7,5	11,4	3,8	1,8	1,0	94,5	962	1716	1180	0,38	3,58	98,9
HOP11a-MIC	37,6	3,2	15,7	10,5	0,2	5,9	12,0	4,0	2,1	1,5	94,8	1489	2286	1359	0,46	3,48	97,0
HOP11b-MI	38,5	2,9	13,8	9,8	0,2	7,5	13,8	4,6	2,0	1,3	94,4	1618	2050	1298	0,38	4,18	99,5
HOP12b-MIA	41,0	3,1	14,4	10,4	0,2	8,1	12,1	4,9	2,0	0,7	97,0	1447	2112	1284	0,30	1,59	99,4
HOP12b-MIB	38,7	3,1	14,7	10,0	0,2	6,1	13,6	4,8	2,1	1,3	94,6	1451	2015	1287	0,29	3,72	99,1
HOP14b-MIa	41,8	2,8	15,5	9,3	0,2	7,1	12,8	4,3	1,6	0,9	96,4	1195	1726	1140	0,87	3,04	100,7
HOP14b-MIb	41,3	3,1	17,0	8,6	0,1	5,5	12,4	5,2	2,0	0,9	96,1	1468	2107	1049	0,40	3,45	100,4
HOP17b-MIa	42,5	2,5	15,3	9,8	0,2	7,4	12,3	4,1	1,6	0,8	96,5	1273	1812	1378	1,42	3,87	102,2
HOP20a															0,22	3,88	
HOP20b															b.d.l	3,31	
HOP21a															b.d.l	4,76	
HOP21b-Mia															b.d.l	2,44	
HOP21b-Mib															b.d.l	3,45	
HOP22a-Mia															b.d.l	3,10	
HOP22a-Mib															b.d.l	3,10	
HOP22b-MI															0,14	1,79	
HOP22b-Mib															b.d.l	3,42	
HOP23a-MI															0,25	3,80	
HOP23b-Mia															b.d.l	3,42	
HOP23b-Mib															b.d.l	4,50	
HOP23c-Mib															0,64	4,59	
HOP24a-FB-MI															b.d.l	2,89	
HOP24a-MI															0,18	2,44	
HOP24b-MI															b.d.l	2,10	
HOP24c-MI															0,38	2,73	

<sup>a</sup> Les concentrations en éléments majeurs, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> sont données en wt%, tandis que les concentrations en Cl, F et S sont en ppm. « b.d.l » signifie sous la limite de détection ;

<sup>b</sup> «  $\Sigma$  EPMA » est le total analytique obtenu à la microsonde électronique en wt%. ; <sup>c</sup> « Total » correspond à la somme des oxydes et des éléments volatils en wt%.

**Tableau S6.** Compositions du verre des inclusions chauffées en platine microthermométrique corrigées de la cristallisation aux parois (PEC) et normalisées à 100 wt% (sans volatils). Les compositions ont été corrigées à l'aide du programme MiMiC (Rasmussen et al., 2020) en utilisant un rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  de 0,19 (Gaborieau et al., 2020).

Echantillon	SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	FeO <sup>T</sup>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	Cl	S	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	Mg# <sup>b</sup>	Fo Ol	X <sub>ol</sub> <sup>c</sup>
HOP-Thu3-15-MIB	43,9	2,8	16,0	1,9	7,5	9,2	0,1	7,4	13,3	4,6	1,9	0,9	1248	1890	1830	1,14	0,48	63,7	86,9	1,3
HOP-Thu3-15-MIA	43,7	2,7	16,0	2,1	8,3	10,2	0,2	7,7	12,0	4,7	2,0	0,9	918	1904	1639	1,41	0,63	62,4	86,1	1,7
HOP-Thu3-22-MI	42,6	2,8	15,7	2,0	7,9	9,8	0,2	7,3	13,9	4,8	1,8	1,0	1266	1922	1928	0,98	0,71	62,2	86,4	1,5
HOP-Thu3-22-MI-C																0,69	0,97			
HOP-Thu3-24-MI	42,9	2,8	17,4	1,8	7,2	8,8	0,1	6,7	13,9	4,7	1,7	1,1	1037	1861	1488	b.d.l	0,62	62,5	86,9	2,6
HOP-Thu3-25-MI	41,7	3,7	16,1	2,3	9,0	11,1	0,2	8,0	12,4	4,1	2,0	0,6	1705	1498	1809	1,55	0,31	61,3	85,7	0,4

<sup>a</sup> Les concentrations en éléments majeurs, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> sont données en wt%, tandis que les concentrations en Cl, F et S sont en ppm. Les concentrations sont normalisées à 100 wt% (sans les volatils). L'ensemble des éléments présentés sont corrigés par MiMiC, excepté le F, qui n'est pas pris en compte par le programme. F a été corrigé de manière à ce que le rapport F/éléments incompatibles après correction soit le même que le rapport F/éléments incompatibles avant correction. « b.d.l » signifie sous la limite de détection ;  
<sup>b</sup> Le rapport molaire  $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$  correspond au rapport magnésium sur fer dans le verre de l'inclusion (Mg#) et au pourcentage de forstérite de l'olivine (Ol-Fo), où le fer total dans l'échantillon est considéré comme Fe<sup>2+</sup>. <sup>c</sup> X<sub>ol</sub> est le pourcentage d'olivine ajouté à la composition du liquide de l'inclusion dans le cas d'une cristallisation post-piégeage.

**Tableau S7.** Compositions du verre des inclusions chauffées en platine microthermométrique : données brutes.

Echantillon	SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>T</sup>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Σ EPMA <sup>b</sup>	F	Cl	S	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	Total <sup>c</sup>
HOP-Thu3-15-MIB	42,8	2,8	15,8	8,9	0,1	6,7	13,1	4,5	1,8	0,9	97,4	1264	1915	1854	1,15	0,48	99,6
HOP-Thu3-15-MIA	42,5	2,7	15,8	9,8	0,2	6,8	11,9	4,6	2,0	0,8	97,1	933	1936	1667	1,44	0,64	99,6
HOP-Thu3-22-MI	41,5	2,8	15,5	9,4	0,2	6,5	13,7	4,8	1,8	1,0	97,4	1285	1952	1957	0,99	0,72	99,6
HOP-Thu3-22-MI-C															0,69	0,97	
HOP-Thu3-24-MI	42,4	2,8	17,6	8,5	0,1	5,6	14,1	4,7	1,7	1,1	98,7	1064	1910	1528	b.d.l	0,63	99,7
HOP-Thu3-25-MI	40,1	3,6	15,5	10,7	0,1	7,5	12,0	3,9	2,0	0,6	96,1	1712	1504	1817	1,56	0,31	98,5

<sup>a</sup> Les concentrations en éléments majeurs, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> sont données en wt%, tandis que les concentrations en Cl, F et S sont en ppm. « b.d.l » signifie sous la limite de détection ;

<sup>b</sup> « Σ EPMA » est le total analytique obtenu à la microsonde électronique en wt%. ; <sup>c</sup> « Total » correspond à la somme des oxydes et des éléments volatils en wt%.

**Tableau S8.** Compositions en éléments traces (en ppm) du verre des inclusions non chauffées, chauffées en platine microthermométrique et homogénéisées : données brutes.

Inclusion magmatique													
Echantillon	Thu3- Plot 1 -grain 2 - MI	Thu3- Plot 1 -grain 3 -MI	Thu3- Plot 1 -grain 5 -MI	Thu3- Plot 3 -grain 1 -MI	Ja2- Plot 5 -grain 1 - MI1	Ja2- Plot 5 -grain 3 -MI	Ja2- Plot 5 -grain 5 -MI	Ja2- Plot 5 -grain 8 -MI	Ja3- P5- G7-MI	Iss3- 01-6- Mib	Iss3- 05-7- MI	Iss3- 05- 10-MI	Iss3- 06- 10-MI
Li	4,7	6,9	4,6	3,9	4,4			5,7	5,5	3,5	5,0	2,2	1,4
Al									67097	75422	68825	70170	63186
Ca	71470	71470	71470	71470	71470	71470	71470	71470	98629	76473	80761	85049	77188
Sc	22,0	22,3	25,4	24,0	22,9	22,5	21,2	23,2	27,9	21,7	22,2	22,2	20,7
V	207,2	212,3	264,4	223,1	223,9	219,1	206,9	236,3	268,1	261,0	240,5	256,9	224,2
Cr	78,6	71,8	51,6	89,8	67,5	69,0	63,0	108,1		399,6			
Co	25,8	26,2	24,1	26,2	22,5	25,1	21,4	29,5	30,3	33,3	30,9	31,5	30,1
Ni	69,1	49,7	55,1	56,4	55,5	64,9	48,9	55,1	63,3	50,0	43,2	34,9	198,1
Cu	62,5	55,2	40,4	51,0	64,2	59,7	53,9	71,3	70,5	61,3	64,0	78,0	64,7
Zn	99,1	107,7	87,4	99,7	89,5	92,5	94,7	112,2	95,9	107,4	104,7	120,4	98,4
Rb	41,7	45,1	34,9	37,9	34,2	38,4	32,9	46,3	53,9	34,6	33,9	35,3	26,6
Sr	765	815	714	716	670	722	696	791	1064	762	710	756	614
Y	22,2	22,8	21,2	21,1	20,0	21,2	20,2	23,5	31,2	22,6	22,2	23,4	20,8
Zr	175	208	155	175	161	180	159	212	263	195	196	201	176
Nb	75,9	77,7	64,9	70,2	63,4	73,1	65,6	78,0	96,3	66,3	60,4	65,1	52,6
Ba	582	606	542	535	479	560	498	592	790	526	466	518	380
La	49,0	50,7	43,1	44,7	39,4	47,2	41,5	47,0	68,8	42,3	38,6	43,7	33,8
Ce	92,4	94,8	80,6	84,7	75,4	90,7	80,2	90,8	127,8	80,6	74,1	84,0	64,3
Pr	10,0	10,2	8,8	9,1	8,6	9,9	8,6	10,0	14,2	9,2	8,5	9,5	7,4
Nd	40,1	40,1	35,9	36,1	34,1	40,5	35,5	40,4	57,8	37,0	34,9	38,9	31,8
Sm	7,6	8,2	6,9	7,7	7,3	7,5	6,9	7,7	10,7	7,6	7,5	8,1	6,4
Eu	2,3	2,3	2,1	2,1	2,1	2,4	2,0	2,4	3,5	2,5	2,4	2,5	2,3
Gd	6,7	6,0	5,3	5,9	5,3	6,1	6,5	6,1	9,8	6,7	6,8	7,2	6,1
Dy	4,7	4,9	4,7	4,5	4,4	5,0	4,7	4,7	6,7	5,1	5,1	5,3	4,3
Er	2,1	2,3	1,9	2,0	1,7	2,4	2,1	2,4	3,0	2,2	2,0	2,2	2,0
Yb	1,7	1,9	1,4	1,6	1,6	1,6	1,6	1,9	2,2	1,9	1,7	1,8	1,3
Hf	3,7	4,3	3,3	3,8	3,5	3,8	3,9	4,4	5,6	4,1	4,6	4,4	3,9
Ta	4,1	4,2	3,5	3,7	3,4	4,0	3,7	4,3	4,9	3,5	3,1	3,2	2,7
Pb	2,8	3,3	2,4	2,6	2,4	2,7	2,5	3,3	3,8	2,3	2,4	2,9	1,8
Th	6,1	6,5	5,4	5,8	5,0	5,5	5,3	6,1	8,6	5,2	4,7	5,0	4,2
U	1,7	1,8	1,2	1,6	1,4	1,6	1,5	1,9	2,2	1,4	1,4	1,5	1,1

**Inclusion magmatique**

Echantillon	Mtp- P6- G7- MI	So8- P4- G1- MI	SO8- P4- G3- Mia	SO8- P4- G4- Mia	CM2- P3- G6- MI	CM2- P3- G7- MI	CM2- P3- G8- Mia	HOP- Thu3- 15- Mia	HOP- Thu3- 25- MI	HOP3a -MI	HOP4 -Mib	HOP6b -P1-Mia	HOP6a -P1-Mia
Li	8,1	5,1	5,3	6,3	2,8	2,8	5,7	5,2	5,4	4,5	3,5	3,5	4,3
Al	7233 1	7354 4	6758 8	6828 1	7543 7	7685 3	8052 0	6628 7	68001	69375	48588	61716	67008
Ca	8576 4	9862 9	9719 9	9291 1	7575 8	7790 2	7504 4	8504 9	85764	85764	71470	85049	90767
Sc	25,1	29,1	26,7	26,9	21,0	23,5	24,6	24,8	25,1	26,1	20,0	24,5	28,6
V	261	306	272	274	229	218	270	237	302	233	197	222	261
Cr	78,6	118,8			110,7	129,8		64,1	1555, 5	368,1	235,6	371,0	321,1
Co	28,8	29,2	28,5	32,9	22,3	26,1	26,8	36,6	76,2	74,7	36,1	72,5	110,9
Ni	28,4	12,0	52,1	48,6	47,6	65,4	43,9	145,5	538,1	343,8	126,6	504,9	643,6
Cu	142,5	46,8	68,7	66,0	74,6	45,0	162,7	56,0	164,2	45,1	51,3	32,0	46,8
Zn	107,1	105,8	79,4	101,9	91,5	84,0	178,0	103,2	253,8	170,2	90,7	141,1	205,3
Rb	51,1	37,4	48,6	49,5	53,4	20,9	24,7	42,1	30,8	46,4	30,4	40,0	42,6
Sr	949,1	748,4	971,0	972,9	866,2	518,4	616,9	848,9	842,9	907,6	701,8	847,2	941,3
Y	28,3	25,1	29,2	29,2	24,4	20,5	21,4	26,3	23,8	27,4	21,2	26,6	29,5
Zr	266,7	210,0	252,0	253,4	221,8	162,7	165,0	245,8	165,6	256,3	189,0	206,9	225,3
Nb	88,4	70,7	92,0	88,0	67,2	40,2	43,9	81,0	64,7	84,7	67,0	77,8	85,0
Ba	705	551	699	712	696	287	381	658	617	680	492	615	689
La	59,5	45,6	61,5	61,0	47,9	25,1	26,5	56,8	44,1	58,5	44,7	56,5	64,6
Ce	109,7	86,9	115,8	112,4	86,6	49,1	51,4	103,6	87,4	105,8	83,2	101,3	114,2
Pr	12,0	10,0	13,0	12,6	9,7	5,7	6,1	11,4	10,1	11,7	9,5	11,3	12,9
Nd	47,1	40,3	51,7	51,0	38,8	24,9	27,4	44,8	41,6	46,9	37,9	45,5	51,8
Sm	9,5	7,9	10,5	10,0	7,9	5,4	6,6	8,8	6,9	8,9	7,3	8,5	10,1
Eu	2,9	2,6	3,1	3,3	2,5	1,9	2,0	2,9	2,7	2,8	2,4	2,7	3,1
Gd	8,0	7,2	8,8	8,7	6,9	5,6	5,5	7,7	7,3	7,9	7,0	8,0	8,6
Dy	6,0	5,4	6,3	6,2	5,3	4,6	5,1	5,7	5,8	5,7	4,7	5,7	6,5
Er	2,7	2,3	2,8	2,7	2,2	2,0	2,3	2,5	2,2	2,7	2,1	2,4	2,7
Yb	2,3	1,9	2,2	2,2	1,8	1,4	1,6	2,1	1,9	2,2	1,7	2,0	2,2
Hf	5,6	4,7	5,3	5,2	4,7	3,8	4,1	5,4	4,2	5,4	4,1	4,5	5,0
Ta	4,5	3,6	4,6	4,6	3,2	2,0	2,4	4,2	3,3	4,4	3,5	3,8	4,2
Pb	4,4	2,5	3,1	3,4	3,7	1,5	2,4	3,3	2,2	3,2	2,4	2,9	2,8
Th	7,8	6,0	7,4	7,6	5,5	3,1	3,0	7,7	5,5	7,9	5,9	7,3	8,0
U	2,2	1,5	2,0	2,0	1,6	0,9	0,9	2,0	1,5	2,0	1,5	1,8	2,0

**Verre matriciel**

Echantillon	Thu3- Plot 1 -grain 2	Thu3- Plot 1 -grain 2	Thu3- Plot 3 -grain 1	Ja2- Plot 5 -grain 5	Ja2- Plot 5 -grain 5	Iss3- 05-7	Iss3- 06-10	Mpt- P6- G4	SO8- P4- G2	SO8- P4- G8	Mtp- P6- G5	CM2- P3- G6	CM2- P3- G8	HOP- Thu3- 15
Li				5,63	9,66	9,79	6,14	5,26	4,39	20,41	6,64	13,11	12,29	5,44
Al						7169 9	6640 8	7817 5	6912 5	5937 7	7347 4	7854 2	7235 0	7797 6
Ca44	7147 0	7147 0	7147 0	7147 0	7147 0	7933 2	7718 8	7718 8	8790 8	7218 5	6789 7	6003 5	5717 6	8076 1
Sc	18,1	14,7	31,8	9,7	12,3	21,8	21,4	15,7	22,5	19,4	9,6	11,6	9,5	22,9
V	230	223	235	261	254	240	223	253	257	217	222	210	187	201
Cr	21,6	8,1	99,4		8,1									342,6
Co	29,9	27,4	28,6	32,8	33,2	30,8	24,5	26,6	26,2	34,8	26,3	25,7	27,8	5,5
Ni	28,0	19,6	32,6	23,6	28,6	19,3	14,3	20,3	17,3	83,0	19,9	19,5	33,5	10,7
Cu	63,7	51,7	53,1	91,5	88,9	74,8	72,6	94,2	73,8	45,3	75,1	79,2	76,6	2,1
Zn	121,9	128,6	111,5	152,2	139,5	110,5	107,8	120,9	110,4	103,7	107,9	108,1	125,3	
Rb	56,3	56,2	48,9	67,0	65,4	38,2	34,7	54,2	51,9	48,5	58,3	73,5	67,2	19,7
Sr	871	942	723	1083	1041	740	705	987	969	816	951	789	706	988
Y	24,9	25,5	24,7	26,9	27,0	24,5	23,9	27,9	29,4	23,8	25,7	28,6	26,6	27,0
Zr	231	234	236	243	243	219	214	263	271	225	242	313	298	260
Nb	89,7	95,3	78,9	109,6	105,7	66,1	62,2	97,4	92,2	77,7	95,6	103,0	96,5	88,6
Ba	683	727	581	847	797	527	479	743	709	614	770	737	700	696
La	55,2	59,2	47,0	63,8	61,4	42,7	40,6	62,9	60,7	51,2	61,9	65,1	60,6	59,9
Ce	104	109	91	119	115	83	78	115	113	96	111	115	111	108
Pr	11,1	11,7	9,9	12,7	12,4	9,3	9,1	12,6	12,6	10,8	11,9	12,9	12,3	11,9
Nd	43,0	46,0	39,6	51,1	48,7	38,9	37,0	48,2	50,8	42,7	46,1	49,4	46,6	46,6
Sm	8,4	8,7	7,2	9,4	8,6	8,2	7,8	9,1	10,0	8,3	8,7	9,9	8,7	8,8
Eu	2,6	2,6	2,3	2,8	2,7	2,6	2,5	2,9	2,9	2,6	2,7	2,9	2,7	2,9
Gd	6,7	6,8	5,9	7,4	6,9	7,1	6,7	7,8	8,5	6,7	7,1	8,2	7,6	7,8
Dy	5,2	5,5	5,0	6,0	5,5	5,5	4,9	5,9	6,3	5,4	5,2	5,8	5,7	5,9
Er	2,2	2,6	2,2	2,8	2,7	2,2	2,4	2,6	2,9	2,4	2,5	3,0	2,8	2,7
Yb	1,8	2,0	1,8	2,2	2,1	1,9	1,7	2,2	2,1	1,9	2,1	2,1	2,4	2,2
Hf	4,3	4,3	5,3	4,7	4,3	5,0	4,6	5,2	5,6	4,6	4,5	6,5	5,5	5,3
Ta	4,9	5,2	4,1	5,6	5,5	3,4	3,2	4,8	4,7	4,1	4,8	5,4	4,8	4,5
Pb	3,9	4,1	3,3	4,2	4,2	3,0	2,7	4,3	3,7	3,5	3,6	5,1	5,0	
Th	7,7	8,3	6,5	8,6	8,1	5,6	5,4	8,6	8,0	6,8	8,6	9,9	9,5	8,3
U	2,2	2,4	1,8	2,6	2,6	1,6	1,6	2,5	2,2	1,9	2,3	2,6	2,5	2,2

**Tableau S9.** Densités de CO<sub>2</sub> mesurées dans les bulles des inclusions magmatiques (Song et al. 2009).

Echantillon	Positions bandes de Fermi		Δ Bandes de Fermi	ρCO <sub>2</sub>
	cm <sup>-1</sup>		cm <sup>-1</sup>	g.cm <sup>-3</sup>
<b>Thueyts</b>				
Thu3-R1a-pt2	1284,3	1387,7	103,4	0,29
Thu3-R1a-pt3	1284,4	1387,8	103,3	0,28
Thu3-R2a-pt1	1284,2	1387,5	103,4	0,29
Thu3-R2a-pt2	1284,1	1387,4	103,4	0,30
Thu3-R2b-pt1	1284,2	1387,6	103,4	0,29
Thu3-R2b-pt2	1284,4	1387,7	103,3	0,25
Thu3-06a-pt1	1283,6	1387,1	103,5	0,35
Thu3-06a-pt3	1284,3	1387,6	103,3	0,25
Thu3-06b-core	1283,7	1387,2	103,5	0,34
Thu3-09d-core	1283,2	1386,7	103,6	0,39
Thu3-10c-core	1283,7	1387,5	103,7	0,45
Thu3-13b-core	1283,4	1386,8	103,4	0,30
Thu3-Plot1-grainVIII	1283,8	1387,3	103,5	0,34
Thu3-HOP-1a-pt1	1283,8	1387,3	103,5	0,34
Thu3-HOP-1a-pt3	1283,5	1387,2	103,6	0,40
Thu3-HOP-1b-pt2	1283,7	1387,2	103,5	0,36
Thu3-HOP-1b	1283,6	1387,1	103,5	0,35
Thu3-HOP-1c	1283,2	1386,8	103,6	0,41
Thu3-HOP-2	1284,1	1387,4	103,3	0,26
Thu3-HOP-2-pt1	1284,2	1387,4	103,3	0,26
Thu3-HOP-2-pt2	1284,2	1387,6	103,4	0,30
Thu3-HOP-2-pt3	1284,1	1387,3	103,2	0,20
HOP-Thu3-7C-pt9	1282,5	1386,6	104,1	0,61
HOP-Thu3-7C-pt10	1284,2	1387,5	103,4	0,29
HOP-Thu3-7D-pt28	1283,9	1387,3	103,4	0,31
HOP-Thu3-7E-pt15	1282,7	1386,7	104,0	0,57
HOP-Thu3-7E-pt16	1283,7	1387,2	103,5	0,33
HOP-Thu3-7E-pt18	1282,4	1386,6	104,1	0,62
HOP-Thu3-7E-pt21	1282,2	1386,4	104,3	0,69
HOP-Thu3-7H-pt23	1284,7	1387,8	103,1	0,17
HOP-Thu3-7I-pt26	1283,0	1386,9	103,8	0,49
HOP-Thu3-7I-pt26bis	1283,1	1386,9	103,8	0,48
HOP-Thu3-7I-pt27	1283,9	1387,3	103,4	0,32
HOP-Thu3-16A-pt6	1283,7	1387,2	103,5	0,35
HOP-Thu3-16E-pt10	1283,9	1387,2	103,3	0,25
HOP-Thu3-12P-pt9	1283,7	1387,4	103,7	0,43
HOP-Thu3-12A-pt10	1283,8	1387,3	103,5	0,34
HOP-Thu3-12G-pt15	1283,1	1386,9	103,8	0,47
HOP-Thu3-20B-pt51	1284,2	1387,6	103,3	0,28
HOP-Thu3-20C-pt23	1283,0	1386,8	103,8	0,50
HOP-Thu3-20E-pt26	1284,2	1387,6	103,4	0,32

Echantillon	Positions bandes de Fermi		$\Delta$ Bande de Fermi	$\rho\text{CO}_2$
	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	g.cm <sup>-3</sup>
<b>Thueyts</b>				
HOP-Thu3-20E-pt27	1284,6	1387,8	103,1	0,18
HOP-Thu3-20F-pt30	1284,2	1387,4	103,3	0,25
HOP-Thu3-20F-pt45	1284,1	1387,5	103,5	0,33
HOP-Thu3-20G-pt33	1283,9	1387,4	103,4	0,32
HOP-Thu3-20G-pt42	1284,0	1387,3	103,4	0,29
HOP-Thu3-20G-pt43	1284,3	1387,7	103,4	0,30
HOP-Thu3-20H-pt36	1283,3	1387,0	103,6	0,41
HOP-Thu3-20I-pt38	1283,5	1387,1	103,7	0,43
HOP-Thu3-20J-pt40	1282,8	1386,8	103,9	0,54
HOP-Thu3-6A-pt6	1282,1	1386,4	104,3	0,68
HOP-Thu3-6A-pt7	1282,0	1386,2	104,2	0,67
HOP-Thu3-6B-pt9	1281,8	1386,3	104,5	0,78
HOP-Thu3-6C-pt2	1284,7	1387,9	103,2	0,20
HOP-Thu3-6C-pt3	1285,1	1388,0	102,9	0,09
HOP-Thu3-15-pt12	1283,2	1387,1	103,9	0,51
HOP-Thu3-15-pt13	1283,2	1387,0	103,8	0,48
HOP-Thu3-22A-pt15	1282,2	1386,4	104,3	0,68
HOP-Thu3-22C-pt22	1283,7	1387,3	103,6	0,40
HOP-Thu3-22D-pt28	1282,4	1386,6	104,2	0,67
HOP-Thu3-22D-pt29	1283,3	1387,1	103,8	0,50
HOP-Thu3-22E-pt25	1282,3	1386,5	104,3	0,69
HOP-Thu3-22E-pt26	1282,5	1386,7	104,2	0,64
HOP-Thu3-22F-pt31	1282,0	1386,4	104,4	0,73
HOP-Thu3-22F-pt32	1282,1	1386,5	104,3	0,71
HOP-Thu3-24A-pt34	1283,4	1386,8	103,4	0,33
HOP-Thu3-24A-pt35	1282,4	1386,7	104,3	0,68
HOP-Thu3-24B-pt37	1282,7	1386,8	104,1	0,59
HOP-Thu3-24D-pt41	1283,5	1386,9	103,5	0,33
HOP-Thu3-24E-pt43	1283,5	1387,2	103,7	0,44
HOP-Thu3-25A-pt46	1282,9	1386,7	103,8	0,48
HOP-Thu3-25B-pt48	1284,2	1387,5	103,3	0,28
HOP-Thu3-25C-pt51	1283,3	1387,2	103,9	0,51
HOP-Thu3-25C-pt53	1283,9	1387,4	103,5	0,34
HOP-Thu3-25D-pt55	1283,0	1387,0	103,9	0,54
HOP-Thu3-25D-pt56	1284,2	1387,5	103,3	0,26
HOP-Thu3-25E-pt58	1284,4	1387,7	103,3	0,27
HOP-Thu3-25F-pt60	1284,2	1387,6	103,4	0,29
HOP-Thu3-25F-pt62	1284,3	1387,6	103,4	0,29
HOP-Thu3-25F-pt63	1284,4	1387,7	103,2	0,23
HOP-Thu3-25G-pt66	1284,1	1387,5	103,4	0,32
HOP-Thu3-25G-pt68	1284,3	1387,7	103,4	0,31

Echantillon	Positions bandes de Fermi		$\Delta$ Bande de Fermi	$\rho\text{CO}_2$
	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	g.cm <sup>-3</sup>
<b>Thueyts</b>				
Thu3-Pt3-Gr1-pt4	1283,7	1387,2	103,5	0,36
Thu3-Pt3-Gr1-pt5	1284,4	1387,6	103,3	0,25
Thu3-Pt3-Gr2-pt7	1284,5	1387,7	103,2	0,22
Thu3-Pt3-Gr3-pt10	1283,5	1387,1	103,6	0,39
Thu3-Pt3-Gr3-pt11	1284,4	1387,6	103,2	0,23
HOP-Thu3-27A-pt12	1282,9	1386,6	103,7	0,45
HOP-Thu3-27A-pt13	1284,1	1387,2	103,2	0,21
HOP-Thu3-27A-pt14	1282,5	1386,5	104,0	0,58
HOP-Thu3-27A-pt15	1284,6	1387,4	102,9	0,08
HOP-Thu3-27B-pt18	1282,2	1386,3	104,1	0,61
HOP-Thu3-27C-pt20	1282,8	1386,6	103,8	0,50
HOP-Thu3-27D-pt22	1281,5	1385,9	104,4	0,74
HOP-Thu3-27E-pt24	1283,5	1387,0	103,6	0,37
HOP-Thu3-27E-pt25	1284,2	1387,4	103,3	0,24
HOP-Thu3-27H-pt30	1282,2	1386,3	104,1	0,61
HOP-Thu3-27H-pt31	1284,1	1387,4	103,3	0,28
HOP-Thu3-27I-pt33	1282,8	1386,6	103,8	0,48
HOP-Thu3-27I-pt34	1282,9	1386,6	103,7	0,44
HOP-Thu3-27I-pt35	1284,0	1387,3	103,3	0,27
HOP-Thu3-28A-pt11	1283,1	1386,5	103,4	0,32
HOP-Thu3-28B-pt4	1284,0	1387,3	103,3	0,27
HOP-Thu3-28B-pt14	1283,8	1387,2	103,4	0,31
HOP-Thu3-28C-pt6	1283,0	1386,8	103,8	0,48
HOP-Thu3-28D-pt8	1282,2	1386,4	104,2	0,65
HOP-Thu3-28-pt2	1283,8	1387,1	103,3	0,28
<b>Souihol</b>				
SO8-Pt3-Gr4-pt13	1283,9	1387,3	103,5	0,33
SO8-Pt3-Gr1-pt16	1282,5	1386,6	104,0	0,58
SO8-Pt3-Gr1-pt17	1282,8	1386,7	103,9	0,51
SO8-Pt3-Gr1-pt19	1282,3	1386,5	104,2	0,65
SO8-Pt3-Gr1-pt20	1284,0	1387,4	103,4	0,31
SO8-Pt4-Gr3-pt2	1284,5	1387,8	103,2	0,23
SO8-Pt4-Gr3-pt5	1282,9	1386,7	103,9	0,51
SO8-Pt4-Gr7-pt19	1284,0	1387,3	103,4	0,30
SO8-Pt4-Gr7-pt20	1283,8	1387,3	103,5	0,37
HOP-SO8-1A-pt71	1283,4	1387,1	103,7	0,44
HOP-SO8-1A-pt72	1284,1	1387,5	103,3	0,28
HOP-SO8-1B-pt74	1282,2	1386,4	104,2	0,67
HOP-SO8-1B-pt75	1283,0	1386,8	103,7	0,46
HOP-SO8-1C-pt77	1281,8	1386,3	104,4	0,74
HOP-SO8-1D-pt79	1282,8	1386,7	103,9	0,53
HOP-SO8-1D-pt80	1284,2	1387,5	103,3	0,28

Echantillon	Positions bandes de Fermi		$\Delta$ Bande de Fermi	$\rho\text{CO}_2$
	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{g.cm}^{-3}$
<b>Jaujac</b>				
Ja2-Pt5-Gr2-pt6	1283,7	1387,1	103,4	0,31
Ja2-Pt5-Gr2-pt7	1284,0	1387,3	103,3	0,26
Ja2-Pt5-Gr3-pt9	1284,3	1387,6	103,4	0,29
Ja2-Pt5-Gr4-pt11	1283,8	1387,2	103,4	0,32
Ja2-Pt5-Gr4-pt13	1283,7	1387,2	103,5	0,34
Ja2-Pt5-Gr4-pt14	1283,8	1387,2	103,5	0,33
Ja2-Pt5-Gr4-pt15	1284,2	1387,4	103,2	0,22
Ja2-Pt5-Gr4-pt18	1283,5	1387,1	103,6	0,38
Ja2-Pt5-Gr4-pt19	1284,2	1387,4	103,2	0,24
Ja2-Pt5-Gr4-pt21	1283,5	1387,2	103,7	0,42
Ja2-Pt5-Gr4-pt22	1283,9	1387,4	103,5	0,33
Ja2-Pt5-Gr4-pt34	1284,0	1387,4	103,5	0,33
Ja2-Pt5-Gr4-pt5	1282,8	1386,7	103,9	0,53
Ja2-Pt5-Gr4-pt6	1283,1	1387,0	103,9	0,53
Ja2-Pt5-Gr4-pt8	1283,2	1387,0	103,8	0,47
Ja2-Pt5-Gr4-pt9	1283,5	1387,1	103,6	0,40
Ja2-Pt5-Gr4-pt10	1284,3	1387,7	103,4	0,29
Ja2-Pt5-Gr4-pt12	1282,9	1386,6	103,7	0,46
Ja2-Pt5-Gr4-pt13	1283,7	1387,0	103,4	0,29
Ja2-Pt5-Gr4-pt15	1285,5	1388,2	102,8	0,03
Ja2-Pt7-Gr1-pt28	1282,7	1386,6	103,9	0,53
Ja2-Pt7-Gr1-pt29	1283,3	1386,9	103,6	0,38
Ja2-Pt7-Gr2-pt31	1284,4	1387,6	103,2	0,22
Ja2-Pt7-Gr2-pt32	1284,3	1387,6	103,3	0,26
Ja2-Pt7-Gr2-pt33	1284,5	1387,7	103,2	0,22
Ja2-Pt7-Gr2-pt37	1283,9	1387,3	103,4	0,31
HOP-Ja3-2B-pt39	1283,4	1387,1	103,8	0,46
HOP-Ja3-2B-pt40	1283,7	1387,2	103,5	0,36
HOP-Ja3-2C-pt45	1284,0	1387,4	103,4	0,33
HOP-Ja3-2C-pt46	1284,1	1387,5	103,4	0,30
HOP-Ja3-2E-pt31	1282,4	1386,7	104,2	0,67
HOP-Ja3-2E-pt32	1283,6	1387,2	103,6	0,38
HOP-Ja3-3A-pt64	1283,5	1387,2	103,7	0,44
HOP-Ja3-3A-pt65	1284,0	1387,5	103,6	0,38
HOP-Ja3-3B-pt69	1281,9	1386,3	104,5	0,76
HOP-Ja3-3C-pt67	1282,2	1386,4	104,3	0,69
HOP-Ja3-4A-pt48	1284,7	1387,8	103,1	0,18
HOP-Ja3-4B-pt51	1285,2	1388,1	103,0	0,12
HOP-Ja3-4B-pt52	1285,2	1388,0	102,8	0,07
HOP-Ja3-4C-pt54	1285,0	1387,9	102,9	0,10
HOP-Ja3-4D-pt57	1285,2	1388,1	102,9	0,10

Echantillon	Positions bandes de Fermi		$\Delta$ Bande de Fermi	$\rho\text{CO}_2$
	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>		
<b>Jaujac</b>				
HOP-Ja3-4E-pt60	1283,8	1387,4	103,6	0,38
HOP-Ja3-1A-pt2	1283,5	1387,2	103,7	0,42
HOP-Ja3-1B-pt4	1283,3	1387,0	103,7	0,45
HOP-Ja3-1B-pt5	1282,9	1387,0	104,0	0,58
HOP-Ja3-1C-pt7	1283,2	1387,0	103,7	0,46
HOP-Ja3-1D-pt9	1284,0	1387,5	103,4	0,32
HOP-Ja3-1D-pt11	1284,5	1387,7	103,2	0,20
HOP-Ja3-1E-pt14	1283,1	1387,0	103,8	0,50
HOP-Ja3-1E-pt15	1283,9	1387,4	103,5	0,34
HOP-Ja3-1H-pt21	1283,8	1387,3	103,5	0,33
HOP-Ja3-1H-pt22	1283,7	1387,1	103,5	0,35
HOP-Ja3-1K-pt28	1283,1	1386,9	103,8	0,48
HOP-Ja3-1K-pt29	1284,1	1387,4	103,3	0,26
HOP-Ja3-1L-pt31	1282,9	1386,8	103,9	0,52
HOP-Ja3-1L-pt32	1283,9	1387,4	103,5	0,35
HOP-Ja3-1N-pt35	1282,7	1386,7	104,0	0,55
HOP-Ja3-1Q-pt41	1283,3	1387,0	103,7	0,45
HOP-Ja3-1Q-pt42	1284,3	1387,5	103,2	0,20
HOP-Ja3-1R-pt44	1283,4	1387,1	103,7	0,43
HOP-Ja3-1S-pt46	1282,4	1386,6	104,2	0,64
HOP-Ja3-1W-pt52	1284,0	1387,3	103,3	0,28
<b>Montpezat</b>				
Mpt1-Pt6-Gr5-pt11	1284,8	1387,8	103,0	0,12
Mpt1-Pt6-Gr5-pt14	1284,0	1387,4	103,4	0,29
Mpt1-Pt6-Gr5-pt15	1284,4	1387,6	103,3	0,26
Mpt1-Pt6-Gr5-pt16	1284,6	1387,6	103,1	0,17
Mpt1-Pt6-Gr5-pt19	1283,2	1386,8	103,7	0,44
Mpt1-Pt6-Gr8-pt24	1283,2	1386,9	103,7	0,45
Mpt1-Pt6-Gr8-pt25	1284,3	1387,5	103,2	0,21
<b>Grange Neuve</b>				
GN1-Pt7-Gr5-pt32	1283,1	1386,8	103,8	0,47
GN1-Pt7-Gr5-pt33	1284,3	1387,4	103,1	0,16
GN1-Pt7-Gr3-pt28	1283,9	1387,3	103,4	0,31
GN1-Pt7-Gr3-pt29	1284,0	1387,3	103,3	0,28
<b>Issarlès</b>				
Iss3-03-3	1283,5	1386,9	103,4	0,31
Iss3-01-3-pt4	1282,3	1386,3	104,0	0,58
Iss3-01-3-pt5	1283,3	1386,9	103,6	0,38
Iss3-01-3-pt6	1284,0	1387,3	103,3	0,24
Iss3-05-2b-pt2	1284,6	1387,3	102,8	0,03
Iss3-05-2b-pt3	1284,7	1387,5	102,9	0,08

Echantillon	Positions bandes de Fermi		$\Delta$ Bande de Fermi	$\rho\text{CO}_2$
	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{g.cm}^{-3}$
<b>Issarlès</b>				
Iss3-05-7-pt1	1284,4	1387,5	103,1	0,19
Iss3-05-9-pt5	1285,1	1387,8	102,8	0,03
Iss3-05-9-pt1	1282,9	1386,3	103,4	0,31
Iss3-05-9-pt3	1282,3	1386,0	103,8	0,46
Iss3-05-11-pt3	1283,3	1386,7	103,5	0,34
Iss3-05-11-pt2	1282,9	1386,5	103,7	0,44
Iss3-06-1-pt3	1283,8	1387,0	103,3	0,24
Iss3-06-1-pt1	1283,7	1387,0	103,3	0,24
Iss3-06-1-pt2	1284,1	1387,3	103,2	0,22
Iss3-06-2-pt2	1284,6	1387,5	102,9	0,11
Iss3-06-2-pt1	1284,9	1387,6	102,7	0,02
Iss3-06-4-Z2	1283,6	1387,1	103,4	0,32
Iss3-06-4-Z9	1283,0	1386,7	103,7	0,44
HOP-Iss3-12-pt4	1283,5	1386,9	103,4	0,32
HOP-Iss3-12-pt5	1284,0	1387,3	103,3	0,25
HOP-Iss3-12-pt5bis	1283,8	1387,1	103,3	0,27
HOP-Iss3-13A-pt24	1283,9	1387,4	103,5	0,36
HOP-Iss3-13B-pt27	1283,6	1387,1	103,6	0,37
HOP-Iss3-13B-pt28	1283,7	1387,2	103,5	0,34
HOP-Iss3-14A-pt10	1283,9	1387,2	103,3	0,25
HOP-Iss3-14A-pt11	1284,5	1387,5	103,0	0,13
HOP-Iss3-14B-pt14	1283,7	1387,3	103,6	0,40
HOP-Iss3-14B-pt15	1284,8	1387,9	103,1	0,17
HOP-Iss3-15A-pt17	1285,2	1387,9	102,7	0,02
HOP-Iss3-15B-pt20	1284,1	1387,4	103,4	0,29
HOP-Iss3-15B-pt21	1284,1	1387,5	103,4	0,30
HOP-Iss3-13C-pt2	1284,2	1387,4	103,2	0,22
HOP-Iss3-13D-pt4	1283,6	1387,1	103,5	0,36
HOP-Iss3-13D-pt5	1284,0	1387,3	103,3	0,26
HOP-Iss3-13E-pt7	1283,9	1387,3	103,4	0,32
HOP-Iss3-13F-pt9	1283,4	1387,0	103,6	0,39
HOP-Iss3-18A-pt10	1283,9	1387,4	103,5	0,33
HOP-Iss3-18B-pt13	1283,8	1387,2	103,5	0,33
HOP-Iss3-18B-pt14	1283,9	1387,4	103,5	0,33
HOP-Iss3-18C-pt16	1283,9	1387,3	103,4	0,31
HOP-Iss3-18C-pt17	1284,0	1387,4	103,4	0,30
HOP-Iss3-18C-pt18	1283,8	1387,4	103,6	0,40
HOP-Iss3-18D-pt6	1284,2	1387,1	102,9	0,08
HOP-Iss3-18D-pt7	1283,9	1387,3	103,4	0,30
HOP-Iss3-18F-pt21	1283,5	1387,2	103,6	0,41
HOP-Iss3-18G-pt25	1283,1	1386,8	103,8	0,47

Echantillon	Positions bandes de Fermi		$\Delta$ Bande de Fermi	$\rho\text{CO}_2$
	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$		
<b>Issarlès</b>				
HOP-Iss3-18H-pt3	1284,0	1387,2	103,2	0,22
HOP-Iss3-18H-pt4	1283,9	1387,2	103,3	0,26
HOP-Iss3-19A-pt16	1282,6	1386,4	103,7	0,44
HOP-Iss3-19A-pt17	1283,1	1386,7	103,5	0,36
HOP-Iss3-20A-pt26	1283,5	1386,9	103,4	0,30
HOP-Iss3-20C-pt23	1283,9	1387,1	103,3	0,25
HOP-Iss3-20C-pt24	1284,1	1387,5	103,3	0,28
<b>Cherchemuse</b>				
CM2-Pt4-Gr6-pt28	1282,7	1386,4	103,7	0,44
CM2-Pt4-Gr6-pt29	1283,2	1386,7	103,5	0,36
CM2-Pt4-Gr7-pt31	1284,2	1387,5	103,3	0,25
CM2-Pt4-Gr7-pt31bis	1284,6	1387,6	103,0	0,12
CM2-Pt4-Gr7-pt33	1284,5	1387,7	103,1	0,19
CM2-Pt4-Gr7-pt35	1283,8	1387,2	103,5	0,34
CM2-Pt4-Gr7-pt36	1282,6	1386,5	104,0	0,55
CM2-Pt4-Gr8-pt3	1283,5	1387,1	103,6	0,39