



**HAL**  
open science

**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**

Marion Le Voyer

► **To cite this version:**

Marion Le Voyer. 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. *Géochimie*. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2009. Français. NNT : . tel-00453889

**HAL Id: tel-00453889**

**<https://theses.hal.science/tel-00453889>**

Submitted on 5 Feb 2010

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

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

N° d'Ordre : D.U. 1980

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

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES  
N° 623

**THESE**

Présentée pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

*Spécialité : Géochimie*

par

**Marion LE VOYER**

Diplômée d'Etudes Approfondies

**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**

Soutenue publiquement le 27 novembre 2009, devant la commission d'examen composée de :

Catherine Chauvel	Directeur de Recherche, LGCA, Grenoble	Rapporteur
Nicole Métrich	Directeur de Recherche, LPS, CEA, Saclay	Rapporteur
Nobumichi Shimizu	Senior Scientist, WHOI, Woods Hole, MA, USA	Examineur
Hervé Martin	Professeur, LMV, Clermont-Ferrand	Examineur
Estelle F. Rose-Koga	Chargé de Recherche, LMV, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse
Pierre Schiano	Professeur, LMV, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse



## 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.

Les éléments volatils, principalement l'eau, sont enrichis dans les magmas d'arcs. Ils jouent un rôle prépondérant dans le magmatisme de zone de subduction, que ce soit en permettant la fusion du manteau ou en influençant l'explosivité des éruptions en surface. L'objectif de cette étude est la caractérisation (en éléments majeurs, traces, volatils et isotopes du bore) des liquides primaires des magmas d'arcs et de leurs sources, afin de discuter de l'influence des phases mobiles issues du slab dans leur genèse. L'approche adoptée est l'analyse des inclusions magmatiques piégées dans les olivines magnésiennes de quatre volcans répartis dans trois zones de subduction : Vulcano, dans l'arc Eolien (Italie), le Mont Shasta, dans l'arc des Cascades (Californie, Etats-Unis), le Pichincha et le Pan de Azucar, dans l'arc Equatorien.

Les inclusions primaires étudiées contiennent des liquides basaltiques sous-saturés en silice, plus ou moins riches en CaO, dérivant d'une source mantellique veinée de zones riches en amphiboles ( $\pm$ clinopyroxène,  $\pm$ phlogopite) et ayant subi un degré variable de métasomatisme. Leurs compositions en éléments traces illustrent l'enrichissement de leurs sources mantelliennes par des composés mobiles issus du slab et de compositions contrastées. Il existe d'importantes variations des compositions en éléments volatils entre les inclusions provenant de plusieurs échantillons d'un même volcan (le Mont Shasta), celles provenant de plusieurs volcans d'une même zone de subduction (le Pichincha et le Pan de Azucar) ainsi qu'entre les inclusions des trois zones de subduction étudiées (arc Eolien, arc Equatorien et arc des Cascades). L'étude de l'évolution des teneurs en éléments volatils en fonction des pressions de saturation indique que seules les teneurs en Cl et F des inclusions magmatiques sont représentatives des teneurs du magma primitif. Le dégazage précoce et la formation de globules de sulfure affectent les teneurs en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et S, qui peuvent être utilisées en tant qu'estimations minimales des teneurs des magmas primitifs. Les compositions en Cl des sources mantelliennes des inclusions étudiées varient de 3 $\pm$ 1 ppm à 450 $\pm$ 125 ppm et celles en F varient de 16 $\pm$ 6 ppm à 147 $\pm$ 32 ppm (Cl/F de 0,2 $\pm$ 0,1 à 3,6 $\pm$ 1,2).

L'association des rapports Cl/F des sources avec l'enrichissement en Nb (par rapport aux MORB) des inclusions et leurs valeurs isotopiques en bore suggère la participation de deux principaux composés mobiles dans la source de ces inclusions : (1) un liquide silicaté issu de la fusion des sédiments déshydratés (principal agent métasomatique de la source des inclusions du Pan de Azucar, qui possèdent des faibles  $\delta^{11}\text{B}$  ainsi qu'un fort enrichissement en Nb par rapport aux MORB) ; (2) un fluide aqueux formé lors de la déshydratation de la croûte océanique (principal agent métasomatique de la source des inclusions du Pichincha). Selon les propriétés physico-chimiques des différentes zones de subduction, ce fluide peut avoir les caractéristiques d'un fluide supercritique et être plus ou moins riche en éléments traces. Les compositions des inclusions de la Sommata (Italie) et de l'échantillon 95-15 du Mont Shasta montrent des enrichissements intermédiaires de leurs sources comparé à celles des inclusions du Pichincha et du Pan de Azucar. Leurs sources semblent avoir été métasomatisées par un mélange entre les deux composés métasomatiques décrits ci-dessus.

*Mots-clés : inclusions magmatiques, olivines, subduction, arc volcanique, fluides, éléments volatils, isotopes du bore, éléments traces, Mont Shasta, arc des Cascades, Vulcano, arc Eolien, Pichincha, Pan de Azucar, Equateur.*



## **Role of slab-derived components in subduction-zone magmatism: in-situ volatiles and boron isotopes analyses of olivine-hosted primary melt inclusions**

Volatiles, in particular H<sub>2</sub>O, are abundant in arc lavas. They play an important role in subduction zone magmatism, such as triggering the melting of the mantle wedge and influencing the explosivity of the eruptions at the surface. In order to better understand the subduction zone magmatism and the role of slab-derived components, we measured major, trace, volatile elements and boron isotopes in olivine-hosted melt inclusions from four volcanoes distributed in three volcanic arcs: Vulcano (Aeolian arc, Italy), Mount Shasta, (Cascades arc, California, USA), Pichincha and Pan de Azucar (Ecuadorian arc).

The melt inclusions studied have basaltic compositions; they are undersaturated in silica and some of them have CaO contents greater than 13%. They derive from melting of mantle sources containing amphibole±clinopyroxene±phlogopite-rich veins, formed by various degrees of metasomatism. The trace element contents of the melt inclusions illustrate the enrichment of their mantle sources by slab-derived components with contrasting compositions. The melt inclusions of several samples from the same volcano (Mount Shasta), from several volcanoes in the same arc (Pichincha and Pan de Azucar) or from several subduction zones (Eolian arc, Cascades arc and Ecuadorian arc) can span a large range of volatile compositions. The variations of the volatile contents in melt inclusions with saturation pressures suggest that only Cl and F did not undergo significant degassing before trapping and are, therefore, representative of the primary magma compositions. H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and S contents of the studied melt inclusions can be used as minimum estimates of the primary contents. Modeled Cl and F compositions of the mantle sources vary from 3±1 ppm to 450±125 ppm of Cl and from 16±6 ppm to 147±32 ppm of F (Cl/F from 0.2±0.1 to 3.6±1.2).

Combining the Cl/F ratios of the mantle sources with the Nb enrichment (relative to MORB) and the δ<sup>11</sup>B values of the melt inclusions suggests the involvement of two main slab-derived phases in the source of the studied melt inclusions: (1) a sediment-derived silicate melt (imprinted in the Pan de Azucar melt inclusions, with low δ<sup>11</sup>B values and a strong enrichment in Nb relative to MORB); (2) an aqueous fluid derived from the dehydration of the oceanic crust (imprinted the Pichincha melt inclusions). Depending on the physical and thermal characteristics of each subduction zone, the fluid phase can be a supercritical fluid and mobilize various amounts of trace elements. The enrichment of the sources of the melt inclusions from Sommata (Italy) and from sample 95-15 of Mont Shasta seems to be intermediary between those of the Pichincha and Pan de Azucar melt inclusions sources, indicating that mixing of both slab-derived components (1) and (2) may have been involved in their formation.

*Key-words: melt inclusions, olivines, subduction, volcanic arc, fluids, volatiles, boron isotopes, trace elements, Mont Shasta, Cascades Arc, Vulcano, Eolian Arc, Pichincha, Pan de Azucar, Ecuador.*



## *Remerciements*

Je voudrais remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à cette thèse. Je tiens tout d'abord à remercier du fond du coeur mes deux directeurs de thèse, Estelle Rose-Koga et Pierre Schiano, pour leur soutien permanent et leurs conseils avisés tout au long de cette thèse : Pierre pour m'avoir fait découvrir les inclusions et leurs possibilités, pour l'ampleur de ses connaissances dans tant de domaines différents et pour avoir toujours trouvé du temps pour moi malgré la direction du LMV ; Estelle pour m'avoir transmis son intérêt pour les sondes ioniques, ces grosses machines capricieuses, qui, après le bon réglage, font des merveilles, pour s'être lancée avec moi dans ce premier encadrement de thèse en arrivant tout juste à Clermont, pour m'avoir fait découvrir la recherche côté Etats-Unis, et pour tout le reste... la liste est trop longue !

Merci à Nicole Métrich, Catherine Chauvel, Hervé Martin et Nobu Shimizu pour avoir accepté de juger ce travail de thèse et pour les discussions intéressantes lors de la soutenance.

Merci à toute l'équipe du LMV pour l'accueil dans le laboratoire, l'aide technique lors de la préparation, l'analyse des échantillons et les discussions passionnantes sur de nombreux sujets. Ces discussions m'ont permis de confronter mes idées avec d'autres points de vue et ont souvent débouché sur de nouvelles pistes de travail. Je remercie en particulier Jean-Luc D., le roi de la microsonde, Ken pour les programmes Matlab et les idées de génie, Muriel, Séverine J. et Yann pour les petits trucs d'inclusionnistes, Dr. Nick pour le labo flambant neuf, Pablo, Géraldine et Jean-Luc L. P. pour leurs connaissances sur volcans Equatoriens, Séverine M. pour ses précieux conseils sur les gaz volcaniques, Etienne pour les secrets de la pétro, ainsi que les spécialistes de chaque étape de travail, Christophe pour les lames minces, Mireille pour les broyages, Frank et Fabrice pour les solutions aux problèmes techniques, Mhammed pour les fuites d'hélium, Jean-Meb (comme son nom l'indique), Jean-Louis pour la fabrication des petites pièces, mais aussi Sylvaine pour les articles introuvables, Véronique, Cécile, Marie-Christine A., Marie-Christine M. et Mallory pour tous les papiers à faire, et Marlène et Eliane pour leur bonne humeur matinale!



Merci à Michel, Denis et Claire pour leur aide précieuse avec la sonde 3f du CRPG. Un grand merci à Anne-Sophie pour toutes les idées mises en communs et les supers moments passés ensemble à Nancy, Cologne et San Francisco.

Thank you to Tim Grove for the Shasta samples, and to Michael, Jay and Christy for the discussions about the Mt. Shasta volcano.

I need to thank in particular Nobu, for all the time spent on the ion probes at WHOI, the great discussions, the bit of advice for the future, the numerous lunches in the lab, always in a good mood! Thank you to Peter too for his help with the temperamental 3f.

Merci à tous les amis, thésards ou non, géologues ou pas, qui ont tellement embelli ces dernières années, et pour qui les remerciements ne peuvent pas être à la hauteur. Spéciale dédicace pour ceux qui m'ont supporté depuis le M1 : Sarah, trois superbes années partagées dans le bureau, trois derniers jours mémorables dans le sud de la France, à suivre... Lydie, co-organisatrice du tonnerre, record du manger de pommes, Bickett, l'Ami, le Sage des Tartes aux Maroilles, et enfin Mélanie, sans qui tout aurait été bien moins facile. Puis (dans le désordre) merci à tous ceux, tous aussi géniaux, rencontrés avant ou pendant cette thèse : Lyde (c'est que d'la balle !) Max (hein coco !), Cynthia (la plus girly des géologues), Anaïs (je compte sur toi pour les futurs carnivals du labo et les soirées filles !), Kim (my best friend from Kiwi-land), Yann (qu'est-ce que je vais faire les mardis soirs maintenant ?), Ben (le grand frère du bureau), Julia (la ptite dernière !), Dr Nick (un cœur gros comme ça !), Daniel (RDV a Quito !), Mathieu (depuis Lyon, et c'est que du bonus !), Célia (meilleure colloc possible pour les nuits à la SIMS !), Laurence et Géraldine (to-to-you-to), Tof, Fanny, Hanika, Ahmed, Wu, Aurélien, Jean-Hub', Audrey, Giacomo, Hichem, Noël, Julie (un petit twimsk ?), Roro, Guillaume... et tous les autres ! Vous allez tous terriblement me manquer...

Un grand merci à ma mère pour le super week-end de thèse, toutes les belles fleurs et pour être toujours là quand il faut, à mon frère et ma sœur pour être aussi géniaux, à mes grands-parents qui m'ont tant aidé ces dernières années, à la famille et la belle-famille, qui sont venus écouter tout mon blabla le jour de ma soutenance, aux amies de Barbezieux, encore là malgré les années, et enfin à Blaise, pour avoir été à mes côtés ces 8 dernières années, pour m'avoir tant soutenu et encouragé, pour avoir supporté je ne sais combien de présentations orales et relu un nombre incalculable de textes en anglais et pour toute la joie partagée ensemble de Poitiers à Clermont, de Prague à Yellowstone et de « Paradise City » à « World of Goo ». Vivement la suite à Los Angeles !

# TABLE DES MATIÈRES

Préface.....	1
INTRODUCTION GENERALE.....	3
<b><u>1 LES INCLUSIONS MAGMATIQUES</u></b> .....	11
<b>1.1 DEFINITION ET INTERET DES INCLUSIONS MAGMATIQUES POUR L'ETUDE DES MAGMAS PRIMAIRES EN ZONE DE SUBDUCTION</b> .....	11
1.1.1 Description et terminologie.....	11
1.1.2 Intérêt des inclusions magmatiques pour l'étude des magmas primaires en zone de subduction.....	15
<b>1.2 COMMENT SE FORMENT LES INCLUSIONS MAGMATIQUES ?</b> .....	18
1.2.1 Mécanismes de formation.....	18
1.2.2 Représentativité des liquides piégés en fonction de leur mode de piégeage.....	20
<b>1.3 COMMENT EVOLUENT LES INCLUSIONS APRES PIEGEAGE ?</b> .....	24
1.3.1 Modifications réversibles.....	24
1.3.1.1 <i>Evolution de la pression et de la température interne</i> .....	24
1.3.1.2 <i>Formation d'une bulle de retrait</i> .....	25
1.3.1.3 <i>Apparition de phases cristallines</i> .....	25
1.3.1.4 <i>Cas des spinelles</i> .....	26
1.3.2 Méthodes d'inversion des modifications post-piégeage en système fermé.....	27
1.3.2.1 <i>Correction de la cristallisation d'olivine à la paroi</i> .....	27
1.3.2.2 <i>Homogénéisation expérimentale</i> .....	28
1.3.3 Modifications irréversibles : la question de l'isolement des inclusions magmatiques.....	28
1.3.3.1 <i>Déformation élastique et évolution de la pression interne</i> .....	28
1.3.3.2 <i>Maturation de la forme de l'inclusion</i> .....	30
1.3.3.3 <i>Rééquilibrage de l'inclusion avec l'olivine ou le magma extérieur</i> .....	30
1.3.3.3.1 Cas de la perte en fer.....	31
1.3.3.3.2 Cas de la perte en eau.....	33
1.3.3.3.3 Cas de la diffusion des éléments traces.....	34
1.3.3.4 <i>Nucléation des globules de sulfure</i> .....	36
<b>1.4 DEMARCHE ADOPTEE POUR S'ASSURER DE LA REPRESENTATIVITE DES INCLUSIONS ETUDIEES</b> .....	36
<b><u>2 TECHNIQUES DE PREPARATION ET D'ANALYSE DES INCLUSIONS MAGMATIQUES</u></b> .....	39
<b>2.1 PREPARATION ET HOMOGENEISATION DES INCLUSIONS MAGMATIQUES</b> .....	39
2.1.1 Préparation des lames d'olivines.....	39
2.1.2 Observation et sélection des inclusions magmatiques.....	41
2.1.3 Thermométrie optique.....	41

2.1.3.1	<i>Méthode d'homogénéisation des inclusions magmatiques</i> .....	41
2.1.3.2	<i>Protocole suivi</i> .....	43
2.1.3.3	<i>Signification de la température d'homogénéisation</i> .....	46
2.1.3.4	<i>Problème expérimental : adhérence de l'olivine au saphir</i> .....	47
2.1.3.5	<i>Résumé des expériences d'homogénéisation</i> .....	48
2.1.4	Préparation des inclusions magmatiques en vue de leur analyse .....	49
<b>2.2</b>	<b>METHODES ANALYTIQUES</b> .....	<b>51</b>
2.2.1	Introduction aux techniques d'analyses ponctuelles et récapitulatif des séances d'analyses	51
2.2.2	Microscope électronique à balayage (MEB).....	53
2.2.3	Microsonde électronique.....	54
2.2.3.1	<i>Principe de fonctionnement</i> .....	54
2.2.3.2	<i>Conditions analytiques</i> .....	55
2.2.3.3	<i>Erreurs associées aux mesures</i> .....	58
2.2.4	Microsonde ionique (SIMS).....	59
2.2.4.1	<i>Présentation générale</i> .....	59
2.2.4.2	<i>Description et fonction de chaque secteur</i> .....	61
2.2.4.2.1	Le secteur primaire.....	61
2.2.4.2.2	Le secteur secondaire.....	63
2.2.4.3	<i>Principe de l'utilisation des standards</i> .....	64
2.2.4.4	<i>Résumé des conditions analytiques utilisées</i> .....	64
2.2.4.5	<i>Analyse des éléments volatils</i> .....	65
2.2.4.6	<i>Analyse des éléments traces</i> .....	68
2.2.4.7	<i>Analyse des isotopes du bore</i> .....	69
2.2.4.7.1	Le système isotopique du bore.....	69
2.2.4.7.2	Intérêt des isotopes du bore en zone de subduction.....	70
2.2.4.7.3	Conditions analytiques.....	71
2.2.4.7.4	Traitement des données.....	72
2.2.4.7.5	Fractionnement instrumental.....	73
2.2.5	Comparaison des données microsonde électronique et SIMS pour l'analyse du chlore, du fluor et du soufre .....	76
<b>3</b>	<b><u>L'ARC EOLIEN, L'ARC DES CASCADES ET L'ARC EQUATORIEN : TROIS SUBDUCTIONS CONTRASTEES</u></b> .....	<b>79</b>
<b>3.1</b>	<b>L'ILE DE VULCANO, ARC EOLIEN, ITALIE</b> .....	<b>79</b>
3.1.1	Présentation de l'arc Eolien .....	79
3.1.2	L'île de Vulcano .....	81
3.1.3	Le cône de scories de la Sommata.....	84
3.1.4	Etudes antérieures sur les inclusions magmatiques des olivines de la Sommata .....	85
<b>3.2</b>	<b>LE MONT SHASTA, ARC DES CASCADES, ETATS-UNIS</b> .....	<b>87</b>
3.2.1	Présentation de l'arc des Cascades .....	87
3.2.2	Le Mont Shasta .....	88
3.2.3	Les laves basiques du Mont Shasta .....	90
3.2.4	Etudes antérieures sur les inclusions magmatiques du Mont Shasta.....	93
<b>3.3</b>	<b>LE PICHINCHA ET LE PAN DE AZUCAR, ARC EQUATORIEN</b> .....	<b>94</b>
3.3.1	Présentation de l'arc Equatorien .....	94
3.3.2	Le Pichincha et le Pan de Azucar .....	97
3.3.2.1	<i>Le Pichincha</i> .....	98
3.3.2.2	<i>Le Pan de Azucar</i> .....	102
3.3.2.3	<i>Sélection des échantillons du Pichincha et du Pan de Azucar</i> .....	103
<b>3.4</b>	<b>SYNTHESE COMPARATIVE DES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES TROIS ZONES DE SUBDUCTION</b> .....	<b>105</b>
<b>3.5</b>	<b>DESCRIPTION DES ECHANTILLONS SELECTIONNES</b> .....	<b>106</b>

3.5.1	Composition des échantillons .....	106
3.5.2	Description des olivines .....	108
3.5.3	Description des inclusions .....	109
3.5.3.1	<i>Taille, forme et contenu</i> .....	109
3.5.3.2	<i>Traitement microthermométrie et correction de la surcroissance d'olivine</i> .....	110

#### **4 LES INCLUSIONS MAGMATIQUES DE LA SOMMATA (VULCANO, ARC EOLIEN, ITALIE)** .....

<b>4.1</b>	<b>COMPOSITION DES INCLUSIONS VITREUSES DE LA SOMMATA</b> .....	112
4.1.1	Équilibre Fe-Mg entre les inclusions et leurs olivines hôtes. ....	116
4.1.1.1	<i>Mise en évidence d'une surcroissance d'olivine à la paroi</i> .....	116
4.1.1.2	<i>Correction numérique de la surcroissance d'olivine</i> .....	116
4.1.1.3	<i>Projection des données à partir de l'olivine</i> .....	118
4.1.2	Compositions en éléments majeurs .....	119
4.1.3	Compositions en éléments traces .....	122
4.1.4	Compositions en éléments volatils .....	123
4.1.4.1	<i>Saturation en H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub></i> .....	124
4.1.4.2	<i>Saturation en H<sub>2</sub>O-Cl</i> .....	127
4.1.4.3	<i>Saturation en H<sub>2</sub>O-S</i> .....	128
4.1.4.4	<i>Saturation en F</i> .....	129
4.1.4.5	<i>Teneurs en éléments volatils des liquides primaires de Vulcano</i> .....	130
4.1.5	Compositions isotopiques du bore.....	130
4.1.6	Conclusion sur l'étude des magmas primitifs de Vulcano.....	131
<b>4.2</b>	<b>EFFET DES EXPERIENCES DE THERMOMETRIE OPTIQUE SUR LA COMPOSITION DES INCLUSIONS CHAUFFEES</b> .....	132
4.2.1	Utilisation des inclusions de la Sommata comme échantillon test.....	132
4.2.2	Équilibre entre les inclusions chauffées et leurs olivines hôtes.....	134
4.2.3	Effet sur les compositions en éléments majeurs .....	135
4.2.4	Effet sur les compositions en éléments traces et en éléments volatils .....	138

#### **5 LES INCLUSIONS MAGMATIQUES DU MONT SHASTA (ARC DES CASCADES, ETATS-UNIS)** .....

<b>5.1</b>	<b>COMPOSITION DES MAGMAS PRIMITIFS DU MONT SHASTA</b> .....	141
------------	--	-----

#### **Two contrasting H<sub>2</sub>O-rich components in primary melt inclusions from Mt. Shasta (article soumis à Journal of Petrology en juillet 2009)**

Abstract.....	143
Introduction.....	144
Geological setting and sampling.....	145
Heating technique and analytical methods.....	147
Test of volatile loss.....	150
Composition of Mt. Shasta primitive magmas.....	152
<i>Composition of the HAOT melt inclusions</i> .....	154
<i>Composition of the BA melt inclusions</i> .....	155
<i>Partial degassing</i> .....	156
Discussion.....	156
<i>Post-entrapment modifications and reequilibration with the host olivine</i> .....	156
<i>Consistency of the melt inclusions results with lava compositions and petrological models</i> .....	157
<i>Case of the HAOT melt inclusions</i> .....	157

<i>Case of the BA melt inclusions</i> .....	159
<i>Identification of the trace and volatile element compositions of two slab-derived H<sub>2</sub>O-rich components</i> .....	161
<i>Nature and source of the two H<sub>2</sub>O-rich components</i> .....	166
Conclusion.....	167
Funding.....	168
Acknowledgements.....	168
References.....	168

## 5.2 VARIATION DE LA FUGACITE D'OXYGENE ENTRE LES DIFFERENTS GROUPES D'INCLUSIONS DU MONT SHASTA ..... 174

## 5.3 EFFET DE LA PRESENCE DE GLOBULES DE SOUFRE SUR LA COMPOSITION EN SOUFRE DES INCLUSIONS CHAUFFEES ..... 177

5.3.1 Présentation des inclusions « fausses-vitreuses » du Mont Shasta.....	177
5.3.2 Teneurs en Cl, F et S des inclusions « fausses-vitreuses » du Mont Shasta.....	178
5.3.3 Origine de l'apparition des globules de sulfure lors du chauffage des inclusions du Mont Shasta .....	180

## 5.4 CONCLUSION SUR L'ETUDE DES INCLUSIONS DU MONT SHASTA ..... 181

# **6 LES INCLUSIONS MAGMATIQUES DU PICHINCHA ET DU PAN DE AZUCAR (ARC EQUATORIEN)..... 183**

## 6.1 COMPOSITIONS DES MAGMAS PRIMAIRES DE L'ARC EQUATORIEN ..... 183

### **Petrogenesis of arc lavas from the Rucu Pichincha and Pan de Azucar volcanoes (Ecuadorian arc): Major, trace element, and boron isotope evidences from olivine-hosted melt inclusions (article publié dans *G<sup>3</sup>* en 2008)**

1. Introduction.....	186
2. Geological setting.....	186
3. Sample description.....	188
4. Methods.....	188
4.1. <i>Selection, preparation and experimental heating of the melt inclusions</i> .....	188
4.2. <i>Microanalytical techniques</i> .....	190
4.2.1. <i>Major elements</i> .....	190
4.2.2. <i>Trace elements</i> .....	190
4.2.3. <i>Boron isotopes</i> .....	191
5. Results.....	193
5.1. <i>Equilibrium between the melt inclusions and their host olivines</i> .....	193
5.2. <i>Major elements</i> .....	194
5.3. <i>Trace elements</i> .....	195
5.4. <i>Boron concentrations and boron isotope compositions</i> .....	196
6. Discussion.....	196
6.1. <i>Relationship between the melt inclusions and the host rocks</i> .....	196
6.2. <i>Nature of the source of the CaO-rich primitive melt inclusion population</i> .....	198
6.3. <i>Slab contribution</i> .....	200
6.3.1. <i>Across-arc variations</i> .....	200
6.3.2. <i>Characterization of the slab contribution</i> .....	201
6.3.2.1. <i>A slab-derived metasomatic aqueous fluid phase</i> .....	201
6.3.2.2. <i>A slab-derived metasomatic silicate melt phase</i> .....	205
Conclusion.....	205
Appendix A.....	207
Acknowledgements.....	207
References.....	207

<b>6.2</b>	<b>RELATION ENTRE LES INCLUSIONS ET LES LAVES DU PICHINCHA</b>	212
<b>6.3</b>	<b>COMPOSITIONS EN ELEMENTS VOLATILS DES MAGMAS PRIMAIRES DU PICHINCHA ET DU PAN DE AZUCAR</b>	215
6.3.1	Teneurs en H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , Cl, F et S des inclusions chauffées	215
6.3.2	Teneur en Cl, F et S des inclusions « fausses-vitreuses » du Pichincha	218
<b>6.4</b>	<b>CONCLUSION SUR L'ETUDE DES MAGMAS PRIMAIRES DE L'ARC EQUATORIEN</b>	220

## **7 COMPARAISON DES MAGMAS PRIMAIRES DES TROIS ZONES DE SUBDUCTION** ..... 223

<b>7.1</b>	<b>COMPOSITION EN ELEMENTS VOLATILS DES MAGMAS PRIMAIRES DE ZONE DE SUBDUCTION</b>	223
7.1.1	Teneurs en CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, Cl, F et S des inclusions magmatiques et mise en évidence du dégazage	224
7.1.2	Teneurs en CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, Cl, F et S des magmas primaires	228
7.1.3	Rapports Cl/H <sub>2</sub> O et Cl/F des magmas primaires	229
<b>7.2</b>	<b>ORIGINE DES MAGMAS PRIMAIRES DE ZONE DE SUBDUCTION</b>	231
7.2.1	Compositions en éléments traces des magmas primaires	231
7.2.2	Teneurs en F et Cl des sources mantelliques	236
7.2.3	Origine des fluides et des liquides provenant du slab : les isotopes du bore	237

CONCLUSION GENERALE	241
---------------------	-----

Références bibliographiques	247
-----------------------------	-----

ANNEXES	265
---------	-----

**Annexe 1** : Compositions en éléments majeurs, Cl, F et S des standards utilisés lors des sessions d'analyses à la microsonde électronique.....265

**Annexe 2** : Compositions en éléments majeurs et traces des standards utilisés lors des sessions d'analyses à la SIMS.....266

**Annexe 3** : Compositions en éléments majeurs des olivines hôtes des inclusions étudiées au cours de cette thèse.....267

**Annexe 4** : Résultats des analyses à la microsonde électronique des teneurs en F, Cl et S des inclusions du Mont Shasta, du Pichincha et du Pan de Azucar.....271

**Annexe 5** : Données soumises en tant qu'appendice électronique avec l'article sur les inclusions du Mont Shasta (Le Voyer et al., soumis), en complément du Tableau 1.....272

**Annexe 6** : Tableau 1 de l'article sur les inclusions équatoriennes (Le Voyer et al., 2008) dans sa totalité. Seule la première partie de cette table figurait dans l'article publié, la suite étant disponible sur <http://www.agu.org/pubs/crossref/2008/2008GC002173.shtml>..... 275



## *Préface*

Les inclusions magmatiques primaires sont des petits volumes de liquides silicatés piégés dans les minéraux lors de leur croissance. Les inclusions piégées dans les minéraux cristallisant de manière précoce ont la capacité de préserver les premiers stades de l'évolution du magma, avant les modifications causées par la cristallisation fractionnée, le dégazage et la contamination superficielle, qui affectent de manière importante la composition des laves hôtes. L'information fournie par les inclusions magmatiques primaires, dont la teneur pré-éruptive en éléments volatils, ne peut pas être obtenue de manière directe à partir des études classiques des laves émises en surface, qui sont, la plupart du temps, évoluées et dégazées. L'objectif de cette thèse est la caractérisation des liquides primaires des magmas d'arcs, à travers l'étude des inclusions magmatiques piégées dans les olivines magnésiennes des laves de quatre volcans de zones de subduction : Vulcano, dans l'arc Eolien (Italie), le Mont Shasta, dans l'arc des Cascades (Etats-Unis), le Pichincha et le Pan de Azucar, dans l'arc Equatorien.

Ce projet avait été initié par Jean-Philippe Eissen (décédé en mars 2007). Il a pu apporter son expertise lors du choix des échantillons équatoriens, et participer à la compréhension des différents magmas primaires du Pichincha et du Pan de Azucar grâce à la connaissance pointue qu'il avait de ces deux stratovolcans.

Les échantillons ont été gracieusement fournis par l'Institut de Recherche pour le Développement pour les laves du Pichincha et du Pan de Azucar, par Timothy L. Grove (MIT, Boston, USA) pour les laves du Mont Shasta et par Pierre Schiano (Laboratoire Magmas et Volcans) pour les laves de Vulcano.

Cette étude a été en majeure partie financée par l'ANR Jeune Chercheur « VOLMELT », portée par Estelle Rose-Koga. D'autres organismes ont financé de manière ponctuelle la participation à plusieurs congrès et workshop scientifiques nationaux et internationaux :

- L'Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales (Université Blaise Pascal) ;
- Les équipes de Géochimie et de Pétrologie du Laboratoire Magmas et Volcans ;
- L'ESF (« European Science Fondation »).





# INTRODUCTION GENERALE

## 1 La genèse des magmas en zone de subduction

Une partie de l'activité volcanique terrestre est localisée au niveau des zones de subduction, limites de plaques convergentes où l'une des deux plaques (de nature océanique dans la grande majorité des cas) plonge sous l'autre (de nature océanique ou continentale ; Fig. 1).

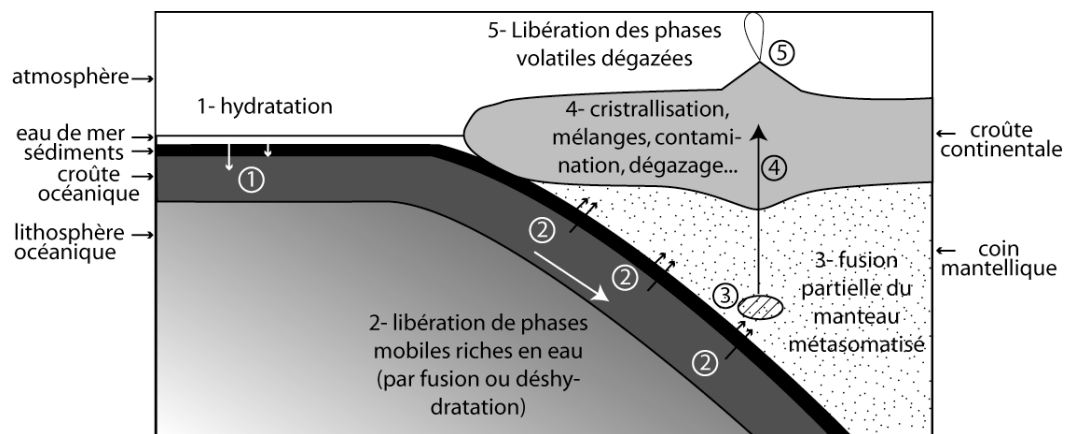


Figure 1 : Représentation schématique des principaux réservoirs présents en zone de subduction et de leurs relations. L'exemple choisi est celui de la subduction d'une plaque océanique sous une plaque continentale. 1 : Hydratation de la croûte océanique et de sa couverture sédimentaire. 2 : Libération d'une phase mobile riche en eau suite au métamorphisme du matériel plongeant, sa déshydratation et/ou sa fusion. 3 : Fusion partielle de la zone de manteau qui a été métasomatisée, donc hydratée par les composés mobiles venant du slab. 4 : Processus secondaires de cristallisation fractionnée, mélange de magmas, assimilation crustale et dégazage superficiel. Les échelles verticale et horizontale sont non représentatives.

Le processus de subduction a pour conséquence la formation d'un alignement de volcans sur la plaque supérieure, appelé arc volcanique. L'alignement de volcans autour du Pacifique, la Ceinture de Feu, en est l'exemple le plus marquant. L'arc est généralement parallèle au front de subduction et se situe à l'aplomb d'une zone où le toit de la lithosphère qui subducte est à une profondeur de 100 km ou plus. Dans ce manuscrit, la plaque plongeante sera nommée slab.

Les laves d'arcs sont différentes des basaltes des rides médio-océaniques (MORB) ou de ceux des points chauds (OIB). Ce sont généralement des andésites calco-alkalines riches en eau et en éléments volatils (éléments susceptibles de fractionner dans la phase gazeuse, tels que H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, S et les halogènes), qui sont émises lors d'éruptions explosives. Ces laves sont appauvries en éléments à fort potentiel ionique (« High Field Strength Elements » ou HFSE, tels que Ti, Nb, Ta, Zr, Hf) et enrichies en éléments alcalins et alcalino-terreux (« Large-Ion Lithophile Elements » ou LILE, tels que K, Rb, Ba, Sr, U, Pb, Th, Cs), par rapport aux MORB. Elles sont aussi enrichies en terres rares légères (« Light Rare Earth Elements » ou LREE) par rapport aux terres rares lourdes (« Heavy Rare Earth Elements » ou HREE) : leurs spectres en éléments traces sont plus fractionnés que ceux des MORB. Ces caractéristiques indiquent la participation d'un composé riche en eau, permettant de fractionner les éléments mobiles dans les fluides aqueux des éléments immobiles dans ces mêmes fluides (Gill, 1981 ; Perfit et al., 1980 ; Hawkesworth et al., 1993 ; Kelemen et al., 1993 ; Arculus, 1994). En effet, le matériel entrant en subduction est froid et hydraté par rapport au manteau environnant. Les études portant sur les roches métamorphiques exhumées en zone de subduction (par exemple, Bebout, 1991) indiquent que la plaque plongeante (ou slab), riche en eau et autres éléments volatils, subit une augmentation de pression et/ou de température, ayant pour conséquence le métamorphisme, la déshydratation et parfois même la fusion partielle du matériel subducté (Fig. 1). Les phases mobiles ainsi libérées (fluides aqueux issus de la déshydratation du slab ou liquides silicatés issus de la fusion du slab) remontent et interagissent avec le manteau sus-jacent (Fig. 1). Les quelques xénolites mantelliques retrouvés en zone de subduction sont fortement métasomatisés et confirment l'apport de phases riches en eau dans le coin mantellique (par exemple, Schiano et al., 1995).

L'avancée dans la compréhension de la genèse des magmas d'arcs ces quarantes dernières années a abouti à un modèle reconnu par la majorité de la communauté scientifique : la source des magmas d'arcs est le coin mantellique, et c'est l'ajout d'une phase mobile riche en eau qui permet leur formation, par diminution de la température de fusion de la péridotite (Fig. 2 ; Kushiro, 1972 ; Ringwood, 1974 ; Tatsumi, 1986 ; 1989 ; Schmidt et Poli, 1998). Cette phase mobile permet le transfert de certains éléments du slab vers le manteau, et confère aux magmas d'arcs leurs spécificités chimiques.

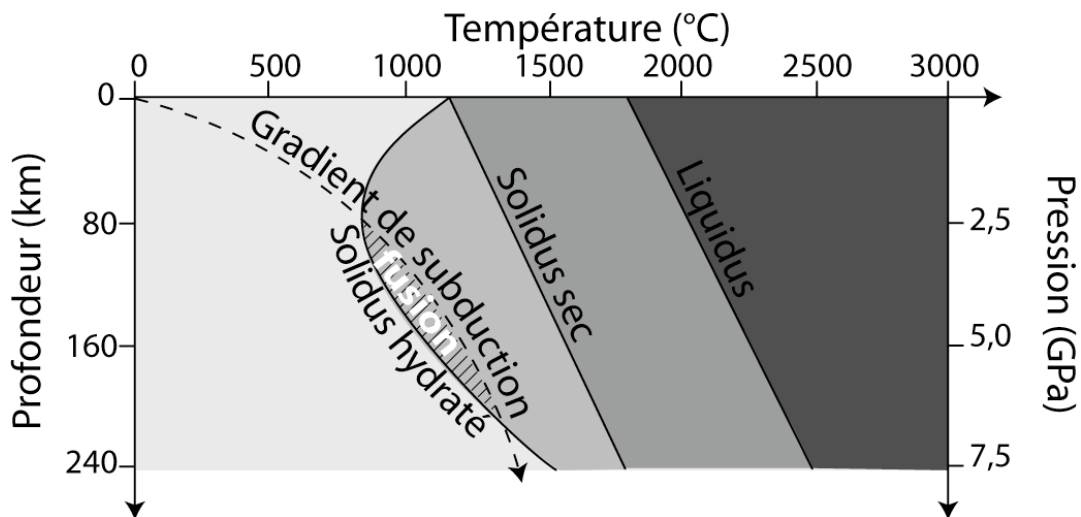


Figure 2 : Effet de l'eau sur le solidus de la péridotite. La diminution de la température du solidus permet la fusion partielle du coin de manteau métasomatisé et la genèse des magmas d'arcs. Le gradient de subduction représenté est une moyenne des gradients de subduction en domaine océanique et en domaine continental. La zone hachurée représente la gamme de pression et de température pour laquelle le manteau hydraté peut fondre.

C'est dans ce contexte de zone de subduction que s'inscrit cette étude. La nature, la composition et les propriétés de transports des liquides et/ou fluides relâchés par le slab sont peu connues. Plusieurs études ont montré que ces phases mobiles étaient riches en eau et pouvaient contenir jusqu'à 20% de solutés (silice, alcalins, Cl, F, éléments traces ; Schneider et Eggler, 1986 ; Stolper et Newman, 1994 ; Brenan et al., 1995 ; Ayers et al., 1997). Une étude récente portant sur la mobilité des éléments traces lors de la déshydratation/fusion du slab a montré que ceux-ci présentent deux comportements distincts, selon le processus mis en jeu : déshydratation du slab (basse température) ou fusion du slab (haute température ; Kessel et al., 2005). Les fluides issus de la déshydratation du slab sont enrichis en éléments mobiles dans les composés aqueux (éléments volatils, LILE ; Tatsumi, 1989 ; Brenan et al., 1995 ; Schmidt et Poli, 1998), alors que les liquides silicatés résultants de la fusion du slab sont enrichis non seulement en éléments mobiles, mais aussi en éléments immobiles dans les fluides aqueux (HFSE, LREE ; Elliott et al., 1997 ; Rapp et al., 1999 ; Kelemen et al., 2003 ; Plank, 2005). Dans certaines conditions, la déshydratation du slab peut libérer des fluides supercritiques, de compositions proches de celles d'un liquide silicaté (c'est-à-dire chargés en silice, alcalins et éléments traces ; Kessel et al., 2005). La composition de la phase mobile peut aussi être influencée par (1) la composition de sa source, dont elle prend les caractéristiques (Peacock, 1993), (2) les coefficients de partage fluides/minéraux (Brenan et al., 1995) et (3) l'interaction avec le manteau et la formation de minéraux hydratés (Ayers et al., 1997).

Quel que soit le modèle invoqué, il est clairement établi que des phases mobiles riches en eau jouent un rôle direct ou indirect dans la genèse des magmas d'arcs. C'est pourquoi de nombreuses études se sont focalisées sur la teneur en éléments volatils des magmas d'arcs (par exemple, Wallace, 2005). En effet, la richesse en eau des magmas d'arcs est une des causes principales du caractère explosif des volcans en zone de subduction (Sparks et al., 1994 ; Jaupart, 1996 ; Sparks, 2003). De plus, la présence d'eau dans les magmas affecte leurs propriétés physico-chimiques (rhéologie, densité, compressibilité ; Lange, 1994). Par exemple, le dégazage d'1% d'eau peut conduire à une augmentation de la viscosité d'un magma de plus de 5 ordres de grandeur (Richet et al., 1996). Les gaz volcaniques ont aussi un impact important sur l'équilibre atmosphérique, spécialement via l'émission de soufre (Thordarson et al., 2001). Enfin, certaines éruptions majeures seraient responsables d'extinctions massives d'espèces (par exemple, Christie-Blick, 2009). La teneur primitive en éléments volatils des magmas est donc un paramètre essentiel à la compréhension des mécanismes de dégazage et aux processus de transferts de fluides entre le slab et le manteau. Toutefois, les laves d'arcs ne donnent pas directement accès à cette information. En effet, la plupart des phases volatiles sont perdues par dégazage lors de l'ascension et de l'éruption. La diminution de pression et la modification de composition du magma suite à la cristallisation sont les deux principales causes de l'exsolution des éléments volatils. La composition des magmas primaires est aussi fortement modifiée lors des processus de cristallisation fractionnée, de mélanges de magmas, et d'assimilation de matériel crustal (surtout en domaine continental).

## **2 Utilisation des inclusions magmatiques pour l'étude des magmas primitifs en zone de subduction**

L'approche présentée dans ce manuscrit de thèse repose sur l'utilisation des inclusions magmatiques. Les inclusions magmatiques primaires sont des petits volumes de liquides silicatés piégés dans les minéraux lors de leur croissance. Elles contiennent des liquides formés en équilibre thermodynamique avec leur minéral hôte. Les inclusions magmatiques primaires des olivines magnésiennes sont donc des outils privilégiés pour l'étude des magmas primitifs. En effet, elles ont la capacité de préserver les premiers stades de l'évolution du magma, avant les modifications causées par la cristallisation fractionnée, le dégazage et la contamination superficielle.

Ce travail de thèse est une étude, par le biais des inclusions magmatiques, des liquides primitifs en zone de subduction. La démarche adoptée est celle du couplage des analyses en éléments majeurs, traces, volatils et des analyses des isotopes du bore. Cette thèse s'articule autour de quatre études de cas : quatre volcans d'arcs issus de trois contextes de subduction très différents. *Vulcano*, dans l'arc Eolien (Italie), est un volcan calco-alcalin typique, dont les produits possèdent une signature qui témoigne du rôle des fluides au cours de leur formation. Le *Mont Shasta*, dans l'arc des Cascades (Etats-Unis), a la particularité d'avoir émis à la fois des produits calco-alcalins hydratés et des basaltes tholéïtiques quasi-anhydres. Enfin, le *Pichincha* et le *Pan de Azucar*, deux stratovolcans appartenant à l'arc Equatorien, ont émis des laves dont les caractères adakitiques suggèrent l'implication de liquides silicatés issus de la fusion du slab lors de leur formation.

Les outils géochimiques utilisés pour caractériser les apports du slab sont (1) les rapports d'éléments traces incompatibles de coefficients de partage proches, et (2) les isotopes du bore.

Premièrement, l'utilisation des rapports d'éléments traces incompatibles de coefficients de partage proches permet de s'affranchir au maximum des variations de compositions liées aux variations de degrés de fusion et de cristallisation. Les effets des hétérogénéités de sources et des mélanges magmas-magmas et/ou magmas-fluides peuvent donc être mis en avant. Par exemple, les rapports où le numérateur est un élément mobile dans les fluides aqueux et le dénominateur un élément immobile dans les fluides aqueux permettent potentiellement d'observer l'influence d'une phase fluide dans la source des magmas. Ces rapports sont souvent utilisés pour observer les variations des apports de fluides dans le manteau le long d'une section d'arc (par exemple, Ishikawa et Nakamura, 1994).

Deuxièmement, les isotopes du bore (isotopes stables) sont peu affectés par les processus magmatiques de haute température (Palmer et al., 1992). Le système isotopique du bore est tout particulièrement adapté à l'étude des transferts de fluides en zone de subduction (Morris et al., 1990 ; Ishikawa et Nakamura, 1994 ; Palmer et Swihart, 1996 ; Hervig et al., 2002). En effet, le bore est enrichi dans la croûte océanique altérée (9-69 ppm ; Spivack et Edmond, 1987) et dans les sédiments (0-160 ppm ; Ishikawa et Nakamura, 1993) par rapport au manteau (0,05 ppm ; Chaussidon et Marty, 1995). De plus, les différents réservoirs présents en zone de subduction, comme le manteau ( $\delta^{11}\text{B} = -4,0 \pm 1,6\%$  ; Chaussidon et Marty, 1995), la croûte océanique altérée

( $\delta^{11}\text{B} = +0,1\pm 0,4$  à  $+9,2\pm 0,4\%$  ; Spivack et Edmond, 1987) et les sédiments ( $\delta^{11}\text{B} = -17,0\pm 0,3\%$  à  $+4,8\pm 0,1\%$  pour les sédiments non-carbonatés ; Ishikawa et Nakamura, 1993) ont des concentrations en bore et des compositions isotopiques de bore contrastées. Enfin, le bore est très mobile lors des processus de déshydratation et de fusion partielle et s'enrichit préférentiellement dans les fluides aqueux et les liquides silicatés.

### **3 Plan du travail de thèse**

Le premier chapitre est une présentation générale, à partir des connaissances issues de la littérature, des inclusions magmatiques, de leur mode de formation et de leur évolution post-piégeage. L'intérêt des inclusions magmatiques pour l'étude des magmas primitifs en zone de subduction est mis en avant.

Le deuxième chapitre expose les techniques de préparation et d'homogénéisation des inclusions, ainsi que les techniques d'analyses ponctuelles (microsonde électronique et sonde ionique) qui ont été utilisées pour caractériser la composition des inclusions étudiées.

Le troisième chapitre contient une présentation des quatre volcans étudiés, de l'échelle de l'arc volcanique à celle des inclusions sélectionnées. Pour chaque édifice, les connaissances issues de la littérature sur la nature et l'origine des produits éruptifs sont synthétisées.

Le chapitre quatre traite des inclusions vitreuses de la Sommata (Vulcano). Cette étude a permis de confirmer la nature de la source des magmas de Vulcano : un manteau péridotitique veiné de zones riches en clinopyroxènes et amphiboles. Ce manteau métasomatisé porte l'empreinte d'un fluide riche en eau et en chlore, vraisemblablement formé par la déshydratation du slab. Les inclusions de la Sommata ont aussi été utilisées pour tester l'influence de l'étape de chauffage sur la composition des inclusions. Ce test permet de valider les résultats obtenus à partir des inclusions cristallisées du Mont Shasta, du Pichincha et du Pan de Azucar (chapitres cinq et six).

Le chapitre cinq présente les résultats de l'étude des inclusions du Mont Shasta. L'objectif était de caractériser les magmas primitifs impliqués dans la formation des laves du

Mont Shasta. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article qui a été soumis à « Journal of Petrology » (Le Voyer et al., soumis). Il est suivi d'une étude complémentaire sur les compositions de quelques inclusions « fausses-vitreuses », qui confirme les résultats obtenus à partir des inclusions chauffées du Mont Shasta : il existe deux types de magmas primitifs, (1) des liquides basaltiques quasi-anhydres de nature tholéiitique, formés par décompression adiabatique et (2) des liquides basaltiques hydratés de nature calco-alkaline, issus de la fusion d'un manteau métasomatisé. Les liquides hydratés portent la signature d'au moins deux composés riches en eau, en alcalins et en éléments traces.

Le chapitre six contient les résultats concernant les inclusions des deux volcans équatoriens, le Pichincha et le Pan de Azucar. L'objectif était de comparer la nature des magmas primitifs entre un volcan de l'arc frontal et un volcan d'arrière-arc. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article qui a été publié dans « Geophysics Geochemistry Geosystems » (Le Voyer et al., 2008). Les compositions en éléments traces et en isotopes du bore des inclusions étudiées indiquent que leur source est un manteau métasomatisé par différents composés issus du slab : un fluide aqueux sous l'arc frontal, et probablement un liquide silicaté sous l'arrière-arc. La deuxième partie de ce chapitre présente les teneurs en éléments volatils des magmas primaires du Pichincha et du Pan de Azucar.

Le chapitre sept est constitué d'une synthèse comparative des résultats des trois études de cas (chapitres 4, 5 et 6). Les teneurs en éléments volatils des magmas primaires de chaque volcan sont exposées, ainsi que les teneurs en F et Cl de leurs sources mantelliennes respectives. La combinaison des données en éléments volatils, en éléments traces et en isotopes du bore permet de discuter la nature des apports provenant du slab ainsi que les réservoirs sources de chaque phase mobile.





# 1 LES INCLUSIONS MAGMATIQUES

---

Les premières descriptions d'inclusions magmatiques datent de la fin du dix-neuvième siècle (Sorby, 1858 ; Zirkel, 1873). Grâce au développement des techniques d'analyses ponctuelles (spectrométrie de masse à ionisation secondaire, SIMS, ablation laser relié à un spectromètre de masse à source plasma, LA-ICPMS, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR, spectroscopie Raman), les inclusions magmatiques sont de plus en plus utilisées pour l'étude des magmas primaires, des processus magmatiques, des processus de dégazage, et également pour des études de magmatologie expérimentale. De nombreux articles de revue ont été écrits sur ce thème (Ermakov et al., 1965 ; Roedder, 1979 ; 1984 ; Lowenstern, 1995 ; Sobolev, 1996 ; Schiano, 2003 ; Kent, 2008 ; Métrich et Wallace, 2008). Ce premier chapitre est centré sur les inclusions magmatiques et répond aux questions suivantes : (1) que sont les inclusions magmatiques, (2) pourquoi sont-elles particulièrement adaptées à l'étude des magmas primaires en zone de subduction, (3) comment se forment-elles, (4) comment évoluent-elles et (5) quelles sont les conditions limites d'utilisation des inclusions magmatiques ?

## **1.1 Définition et intérêt des inclusions magmatiques pour l'étude des magmas primaires en zone de subduction**

### **1.1.1 Description et terminologie**

Les inclusions magmatiques (aussi appelées inclusions vitreuses lorsqu'elles ne contiennent pas de cristaux) sont des petits volumes de magma piégés dans un minéral (Fig. 1.01a). Elles sont présentes à la fois dans les minéraux des roches volcaniques et des roches plutoniques (terrestres et extra-terrestres), indépendamment de la nature du minéral.

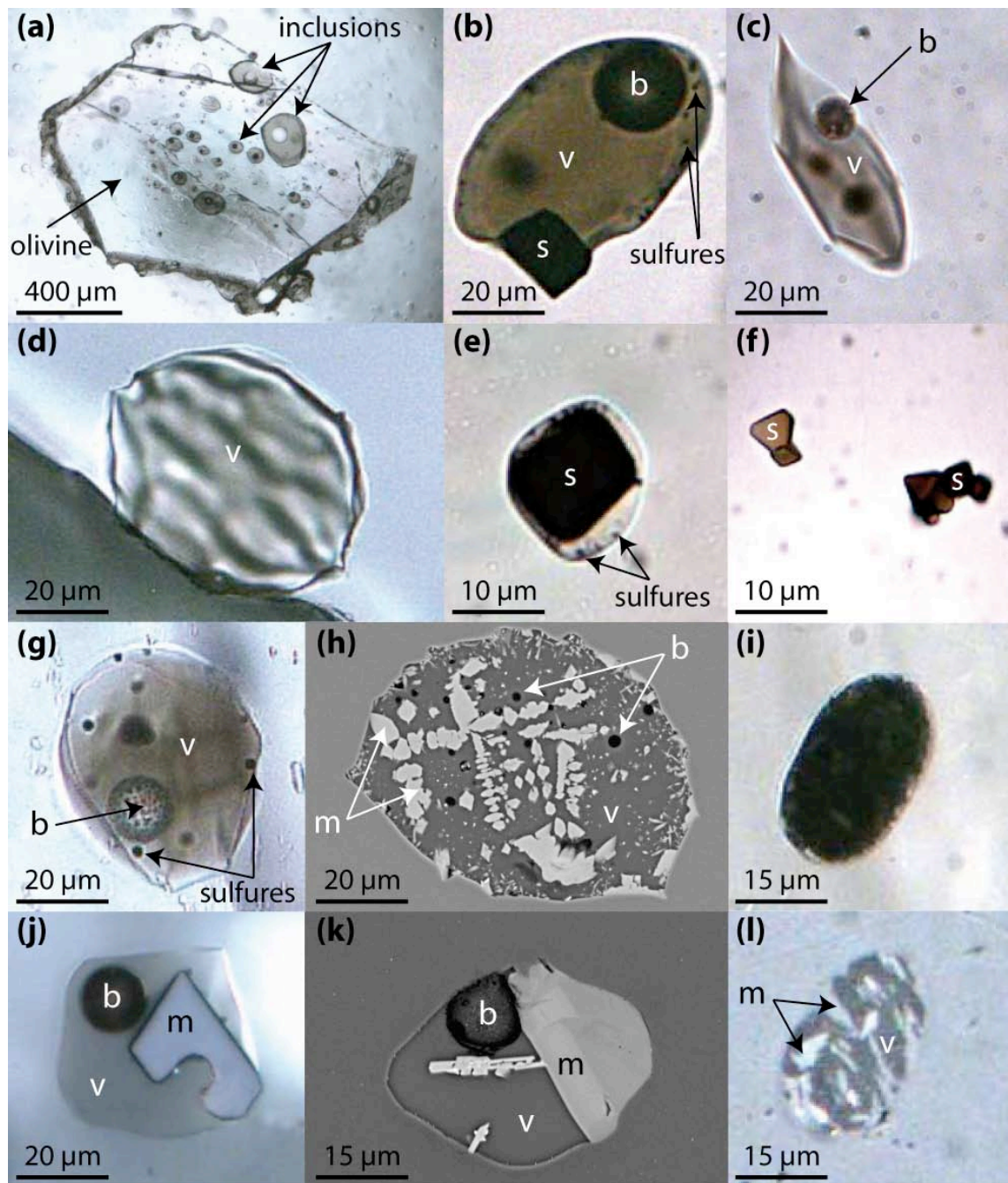


Figure 1.01 : (a) Photographie en lumière transmise d'une olivine de la Sommata avec plusieurs inclusions vitreuses contenant chacune une bulle de retrait. (b) Photographie en lumière transmise d'une inclusion du Pan de Azucar contenant une matrice vitreuse, une bulle de retrait, un spinelle pré-existant et des globules de sulfures. (c) Photographie en lumière transmise d'une inclusion vitreuse en forme de cristal négatif (Pichincha). (d) Photographie en lumière transmise d'une inclusion vitreuse sans bulle (Sommata). (e) Photographie en lumière transmise d'un film de liquide piégé autour d'un spinelle, formant une inclusion vitreuse avec très peu de verre (Pichincha). (f) Photographie en lumière transmise de spinelles automorphes dans une olivine du Pichincha, sous forme d'inclusions minérales. (g) Photographie en lumière transmise d'un inclusion du Mont Shasta contenant des globules de sulfures et une bulle tapissée de microcristaux de carbonates. (h) Image MEB en électrons rétro-diffusés d'une inclusion partiellement cristallisée contenant une matrice vitreuse, des microcristaux dendritiques et plusieurs petites bulles. (i et l) Inclusion dévitrifiée du Pan de Azucar, vue en lumière transmise (i) et en lumière réfléchie (l). (j) Photographie en lumière réfléchie d'une inclusion magmatique contenant une matrice vitreuse, une bulle de retrait et un minéral fils. (k) Image MEB en électrons rétro-diffusés d'une inclusion magmatique partiellement cristallisée, contenant une bulle et des minéraux fils. b : bulle ; m : minéral fils ; v : verre ; s : spinelle.

En général, les inclusions magmatiques sont de formes sphériques ou ovoïdes (Fig. 1.01b), et leur taille est inférieure à 300  $\mu\text{m}$ . Certaines inclusions peuvent aussi développer une forme de cristal négatif (forme de maturation qui minimise l'énergie de surface en mimant l'habitus du minéral hôte ; Fig. 1.01c ; Clocchiatti, 1975 ; Mainley, 1996), alors que d'autres prennent une forme allongée suite à un épisode de déformation. A température ambiante, elles peuvent contenir une ou plusieurs bulles (Fig. 1.01a-d, g, h, j, k), une matrice vitreuse ou dévitrifiée (Fig. 1.01d, i), et des minéraux fils (Fig. 1.01h, j, k). Les inclusions magmatiques des olivines magnésiennes renferment souvent un spinelle ayant servi de point d'encrage pour la formation de celle-ci (Fig. 1.01b, e, f), ainsi que des globules de sulfures tapissant les parois de l'inclusion (Fig. 1.01b, g).

Suivant la terminologie utilisée pour les inclusions fluides, les inclusions magmatiques sont classées en différentes catégories, en fonction de leur répartition dans le minéral hôte (Roedder, 1984) :

- **Les inclusions magmatiques primaires** sont réparties de manière isolée et aléatoire dans le minéral hôte (Fig. 1.02a, b). Elles peuvent aussi souligner ses zones de croissance. Elles se forment pendant la cristallisation du minéral hôte (voir chapitre 1.2 détaillant les mécanismes de formation) et elles piègent le magma parent dans lequel le minéral hôte se développe. Elles sont de forme ovoïde ou en cristal négatif, et sont souvent associées à un microcristal (par exemple un spinelle dans le cas des inclusions piégées dans les olivines magnésiennes).

- **Les inclusions magmatiques secondaires** se présentent sous la forme d'alignements de nombreuses inclusions (magmatiques et fluides) le long d'un plan traversant le minéral hôte (Fig. 1.02c, d). Ces alignements sont facilement reconnaissables au microscope. Ils se forment après la cristallisation du minéral hôte, suite à la cicatrisation d'une fracture ayant permis la circulation d'un liquide à travers le minéral. Le liquide contenu dans les inclusions magmatiques secondaires n'a aucun lien cogénétique avec le magma parent du cristal. Ces inclusions sont souvent plus petites ( $<20 \mu\text{m}$ ) que les inclusions primaires, et leur forme est très variable. On retrouve par exemple de nombreux plans d'inclusions secondaires dans les xénolites mantelliques (Schiano et al., 1994).

- **Les inclusions pseudo-secondaires** sont elles aussi alignées le long de plans, mais la fracturation est contemporaine à la cristallisation du minéral hôte. Dans ce cas, le liquide piégé est bien le magma parent du minéral hôte. Cependant il n'est pas possible de différencier au microscope les inclusions pseudo-secondaires des inclusions secondaires.

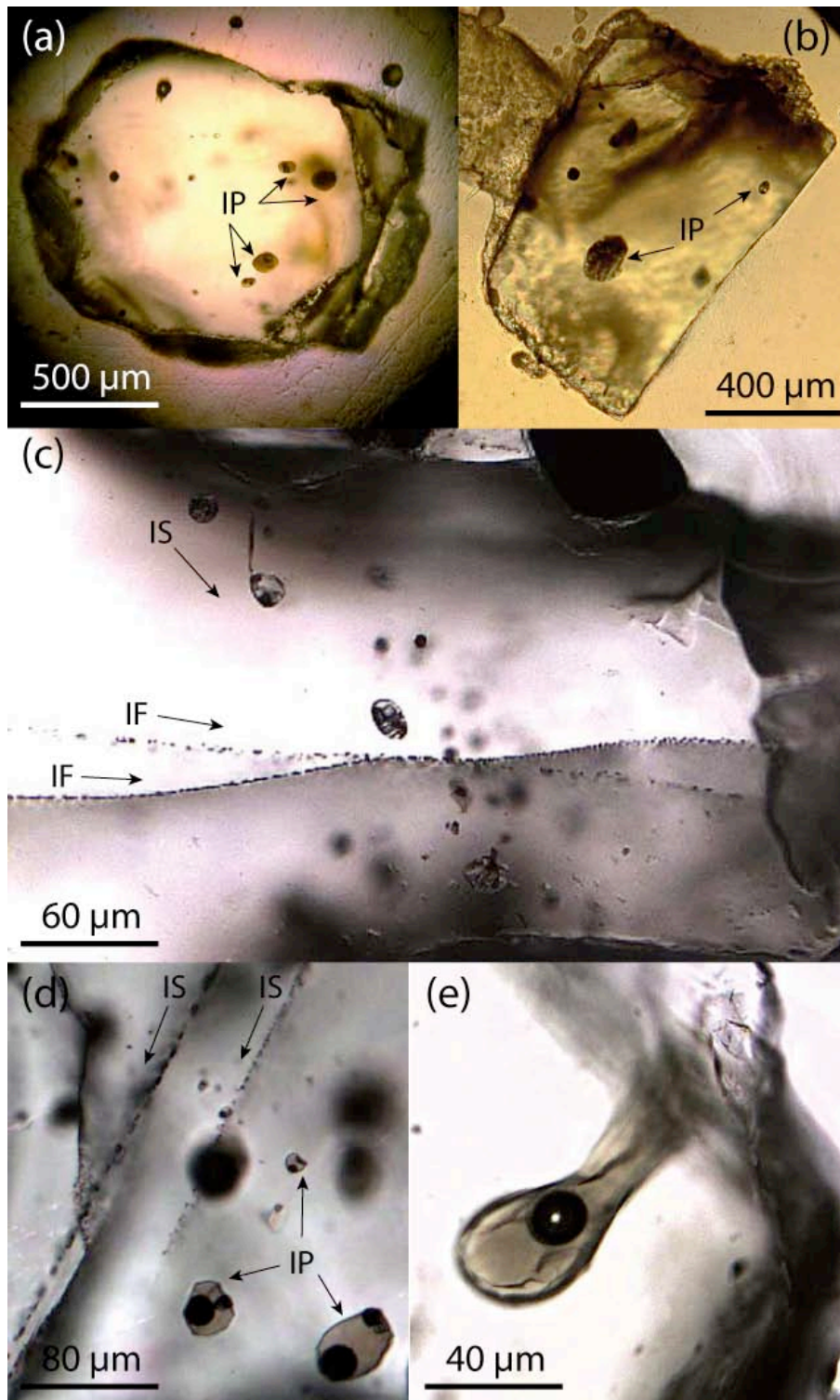


Figure 1.02 : Photographies au microscope en lumière transmise d'inclusions magmatiques et fluides dans des cristaux d'olivine du Pichincha. (a) Les flèches pointent vers quatre inclusions primaires (IP) réparties aléatoirement dans le cristal. Ces inclusions sont vitreuses et contiennent une bulle de retrait et un spinelle pré-existant. (b) Les flèches pointent vers deux inclusions primaires (IP) cristallisées. (c) Deux plans d'inclusions fluides (IF), sub-horizontaux dans le plan d'observation, recoupent un plan d'inclusions magmatiques secondaires (IS) partiellement cristallisées. (d) Les flèches indiquent deux plans parallèles d'inclusions magmatiques secondaires (IS), et trois inclusions magmatiques primaires (IP) n'appartenant pas aux plans IS. Ces trois inclusions contiennent chacune une bulle et un spinelle pré-existant. (e) Inclusion magmatique ouverte sur l'extérieur et contenant une bulle.

- **Les inclusions ouvertes (ou golfes)** sont connectées aux bords du cristal (Fig. 1.02e). Ce sont des cavités contenant un liquide silicaté relié à l'extérieur du cristal par un capillaire ou un tube rempli de verre. Elles représentent une inclusion qui n'a pas été refermée, donc qui est restée en contact avec le milieu extérieur. Elles contiennent souvent des liquides de compositions intermédiaires entre celles du verre matriciel et celles des inclusions primaires. Elles peuvent être utilisées pour étudier les différents stades de dégazage d'un magma (Anderson, 1991).

Les inclusions secondaires contiennent généralement des liquides évolués ou non cogénétiques avec le magma parent. Les inclusions ouvertes ont subi une évolution en système ouvert, donc elles peuvent avoir été affectées par des processus secondaires de mélange, dégazage et cristallisation fractionnée. Pour étudier la composition du magma parent d'une série de laves, il est donc important de travailler uniquement avec des inclusions magmatiques primaires. Ce sont dans les olivines, une des premières phases à cristalliser lors de l'évolution d'un magma basaltique, que l'on retrouvera les liquides piégés les plus primitifs possible. Par exemple, les inclusions primaires des olivines forstéritiques des laves d'arcs ont souvent des compositions plus primitives que celles des laves hôtes (Gurenko et Chaussidon, 1995 ; Schiano et al., 2000 ; Bouvier et al., 2008).

### **1.1.2 Intérêt des inclusions magmatiques pour l'étude des magmas primaires en zone de subduction**

Les laves échantillonnées en surface sont le résultat de nombreux processus secondaires qui affectent le magma lors de sa remontée, comme les mélanges de magmas, la cristallisation fractionnée, la contamination crustale et le dégazage. Le magma primaire est modifié par l'action de ces processus secondaires et les éléments volatils (c'est-à-dire les éléments susceptibles de passer en phase gazeuse) sont perdus dans l'atmosphère lors de l'éruption. Il est donc difficile de retrouver la composition du magma primaire à partir de celle des laves. L'intérêt des inclusions primaires réside notamment dans leur capacité à isoler leur contenu de ces processus secondaires. Le liquide silicaté contenu dans l'inclusion évolue théoriquement en système clos pendant la remontée du magma et les volatils restent piégés dans l'inclusion. Donc les inclusions magmatiques primaires, plus particulièrement celles qui sont piégées dans des olivines magnésiennes, offrent un accès direct (1) à la composition du magma primitif (ou du magma le plus primaire possible), (2) aux conditions de formation de ce magma et (3) à la teneur pré-

éruptive en éléments volatils. Elles ont été utilisées pour l'étude des processus magmatiques (Sobolev et Shimizu, 1993 ; Saal et al., 1998 ; Laubier et al., 2007), des conditions P-T d'extraction des magmas (Sobolev et Shimizu, 1993 ; Pichavant et al., 2002 ; Pichavant et Macdonald, 2007), des teneurs pré-éruptives en éléments volatils et des processus de dégazage (Anderson, 1975 ; Métrich et Clocchiatti, 1989 ; Sobolev et Chaussidon, 1996 ; Gurenko et al., 2001 ; Saal et al., 2002 ; Hauri, 2002 ; Spilliaert et al., 2006 ; Métrich et Wallace, 2008) et pour la caractérisation de la source des magmas (Gurenko et Chaussidon, 1995 ; Saal et al., 1998 ; 2005 ; Sobolev et al., 2000 ; Chaussidon et Marty, 1995 ; Rose et al., 2001 ; Schiano, 2003).

En zone de subduction, de nombreux composants sont susceptibles de participer à la genèse des magmas d'arcs : les sédiments et la croûte océanique, le coin de manteau, la croûte supérieure, ainsi que tous les magmas et/ou fluides générés par chacun de ces réservoirs. L'entrée en subduction de matériel hydraté confère aux magmas d'arcs leurs teneurs élevées en eau et en éléments volatils, une des causes du caractère explosif des volcans en zones de subduction. Dans ce contexte, les inclusions magmatiques primaires représentent un outil privilégié pour s'affranchir des processus de mélanges secondaires et pour retrouver la teneur pré-éruptive en éléments volatils des magmas d'arcs (Métrich et Clocchiatti, 1989 ; Bacon et al., 1992 ; de Hoog et al., 2001 ; Roggensack, 2001 ; Hauri, 2002 ; Kent et al., 2002 ; Spilliaert et al., 2006 ; Elburg et al., 2007 ; Gurenko et al., 2005 ; Portnyagin et al., 2007 ; Bouvier et al., 2008 ; Johnson et al., 2008 ; Vigouroux et al., 2008).

Plusieurs études ont montré que la variation compositionnelle des inclusions des olivines basaltiques est supérieure à celle des laves hôtes (Fig. 1.03 ; Sobolev, 1996 ; Saal et al., 1998 ; Schiano, 2003 ; Saal et al., 2005). En effet, les inclusions contiennent des petits volumes de liquide de fusion instantanée du manteau terrestre qui ont été piégés dans les minéraux avant les étapes de mélange et d'homogénéisation dans les chambres magmatiques. Si le magma évolue en système fermé de l'étape de piégeage des inclusions jusqu'à l'éruption, alors la lave émise a une composition égale à la moyenne des compositions de toutes les inclusions piégées (par exemple, Kent, 2008). La grande variabilité des compositions enregistrées dans les inclusions magmatiques reflète donc les hétérogénéités (spatiales et/ou temporelles) de source et/ou de processus à très petite échelle. Ces hétérogénéités se retrouvent dans les inclusions à l'échelle d'une coulée, d'un échantillon ou même d'un phénocrystal (Sobolev et al., 2000 ; Laubier, 2006). La préservation de ces hétérogénéités pourrait indiquer que les vitesses des processus de

transport et d'éruption sont supérieures à celles des processus de mélange des magmas et de rééquilibrage des inclusions (Ruprecht et al., 2008).

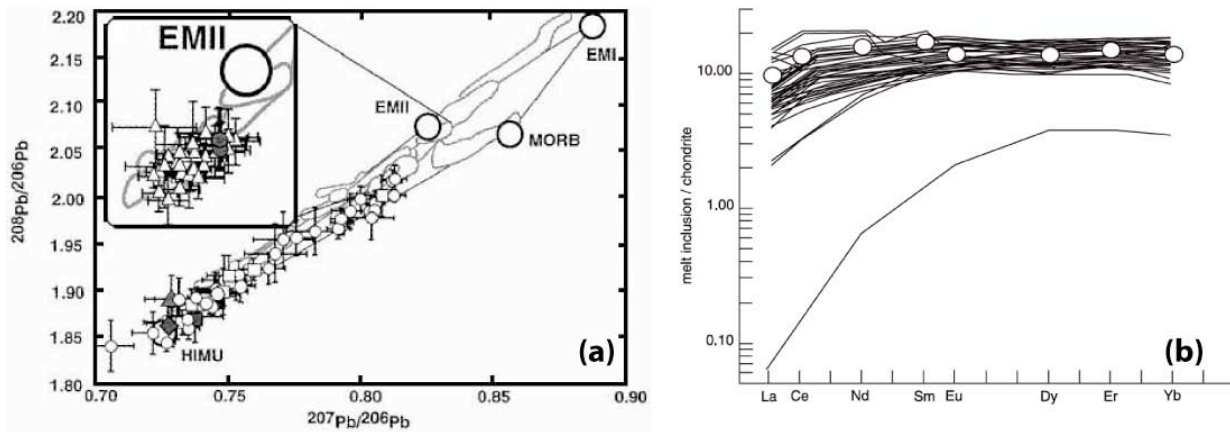


Figure 1.03 : (a) Variation des compositions isotopiques du plomb dans les inclusions magmatiques (symboles blancs) de deux échantillons basaltiques de Mangaia (et d'un échantillon basaltique de l'île de Tahaa dans l'encart), comparé à la variation isotopique des basaltes d'arcs océaniques (Pitcairn, Les îles Société, les Marquises, Saint Héléne et les îles Cook-Australes, champs délimités en arrière-plan) et des basaltes de la ride médio-océanique (MORB) du Pacifique. Graphique d'après Saal et al. (1998). (b) Variation des compositions en terres rares des inclusions magmatiques (lignes) et de leur lave hôte (cercles, basalte de ride médio-océanique) normalisées à la composition des chondrites. Données de Sobolev et Shimizu (1993) et Sobolev (1996), graphique d'après Schiano (2003).

En résumé, les inclusions contiennent des magmas primitifs riches en éléments volatils montrant une plus grande variabilité de composition que celles de leurs laves hôtes. Cette variabilité a aussi été interprétée de manière différente : le fait que certaines inclusions contiennent des liquides de composition anormale pourrait aussi indiquer un piégeage hors équilibre (Danyushevsky et al., 2004 ; Kamenetsky et Gurenko, 2007) ou une modification post-piégeage de l'inclusion (Danyushevsky et al., 2000 ; 2002 ; Spandler et al., 2007). Les deux sections suivantes traitent des modes de formation des inclusions et des types de modifications qu'elles peuvent subir après piégeage. Ces sections sont restreintes au cas des inclusions primaires piégées dans les olivines, puisque ce sont ces inclusions qui ont été étudiées au cours de cette thèse.



## 1.2 Comment se forment les inclusions magmatiques ?

### 1.2.1 Mécanismes de formation

Les études antérieures ont montré que la formation des inclusions primaires était liée aux variations de vitesse de cristallisation des minéraux hôtes, aux irrégularités de croissance ou à la présence de défauts ponctuels dans le minéral hôte (Sobolev et Kostyuk, 1975 ; Roedder, 1984). C'est donc dans les cristaux « imparfaits » que l'on trouve des inclusions magmatiques. Il existe trois études expérimentales récentes détaillant les conditions de formation des inclusions dans les olivines (Kohut et Nielsen, 2004 ; Faure et Schiano, 2005 ; Goldstein et Luth, 2006). Les conditions expérimentales et les résultats de ces études sont les suivants :

- **Faure et Schiano, 2005** : Des expériences de cristallisation dynamique de forstérite dans le système simplifié CMAS ont été réalisées selon différents régimes de cristallisation, soit à température constante (paliers de 6h), soit lors d'une ou deux étapes de refroidissement avec des vitesses de refroidissement variables (entre 1 et 1890°C/h). Les morphologies développées varient des olivines polyédrales (refroidissement lent), squelettiques, dendritiques (refroidissement rapide ; Faure et al., 2003) ou encore mixte (polyédrale-dendritique par exemple, dans le cas d'une variation du régime de refroidissement). Cette étude a montré que la formation d'inclusions a lieu de manière quasi-systématique, quel que soit le régime de refroidissement, ce qui est en bon accord avec l'omniprésence des inclusions magmatiques, quel que soit le contexte magmatique (volcanique ou plutonique). Deux modes de formation des inclusions sont discutés. Dans le cas d'une olivine de croissance rapide, les vitesses de cristallisation varient selon les différents axes cristallins, ce qui permet la formation de cavités qui sont ensuite scellées (Fig. 1.04a, b). Ces inclusions sont souvent nombreuses, allongées et parallèles à l'axe cristallin [010], ou bien symétriques par rapport au centre du cristal (forme en sablier ; Fig. 1.04b). Dans le cas d'une olivine de croissance lente, ce sont les défauts cristallins et les inclusions minérales qui servent de germe à la formation d'une inclusion magmatique. Ces inclusions sont réparties aléatoirement dans le cristal (Fig. 1.04c).

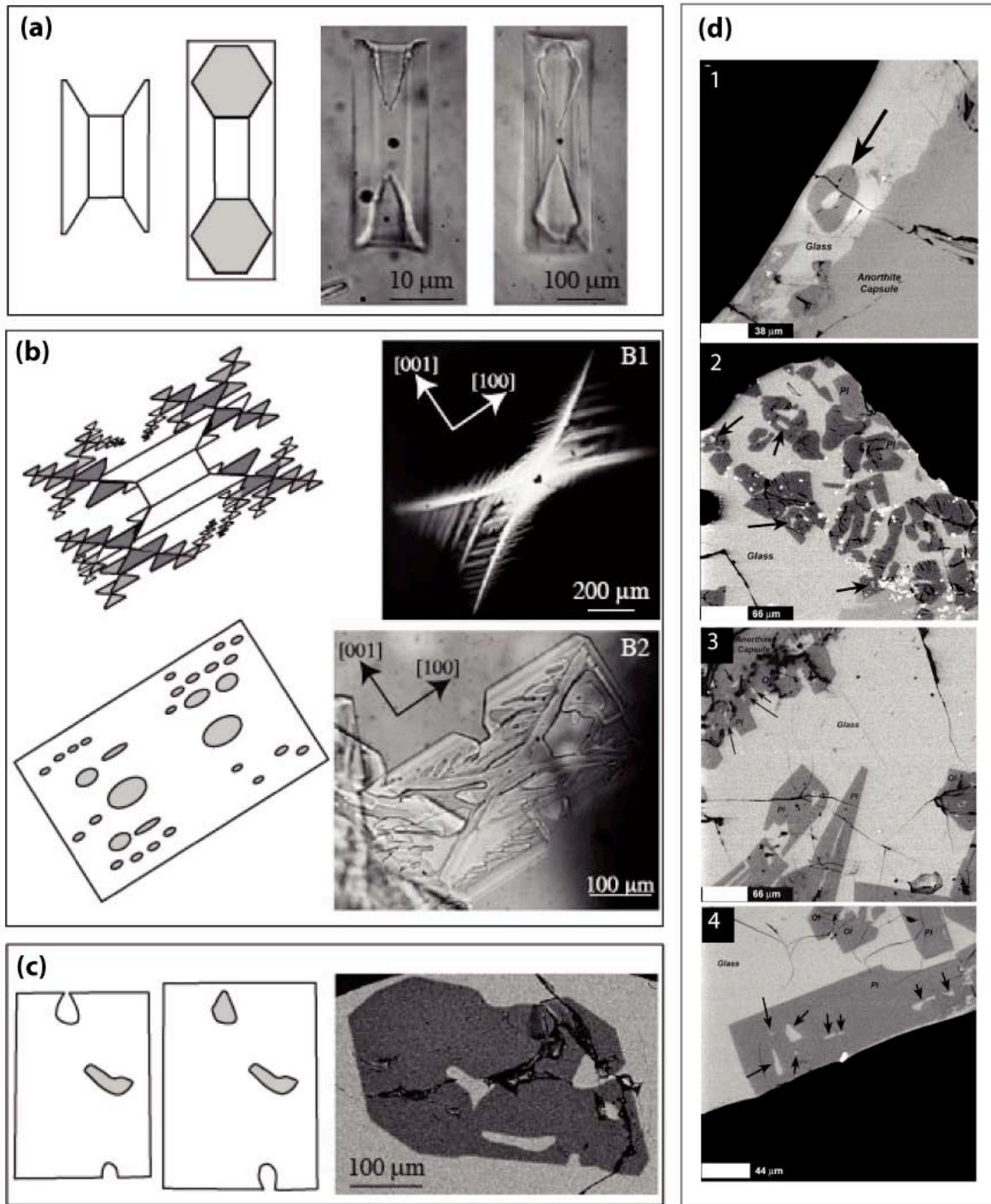


Figure 1.04 (a-c) : Photographies et schémas associés illustrant la formation des inclusions magmatiques en fonction des mécanismes de croissance des olivines hôtes (Faure et Schiano, 2005). (a) Formation d'inclusions symétriques dans les olivines squelettiques. (b) Formation d'inclusions multiples orientées préférentiellement dans les olivines dendritiques. (c) Formation d'inclusions réparties aléatoirement dans les olivines polyédrales, par fermeture progressive d'inclusions préalablement ouvertes. (d) Image en électrons rétro-diffusés illustrant la formation d'inclusions (indiquées par des flèches) par croissance d'olivines (ou plagioclases) dendritiques dont les excroissances forment des cavités, qui sont ensuite scellées par croissance lente d'olivine (ou plagioclases) tabulaire (Kohut et Nielsen, 2004).

- **Kohut et Nielsen, 2004** : Le matériel de départ est un basalte naturel. Les vitesses de refroidissement varient de 60 à 600°C/h, et dans certaines expériences, un palier de température de 1 à 24h est ajouté avant la trempe. Des inclusions se sont formés uniquement dans le cas des expériences avec un palier de température dont la durée était supérieure à 6h. Toutes les morphologies d'olivines ont été observées (polyédrales, squelettiques et dendritiques). La formation des inclusions est expliquée par la cristallisation successive d'une olivine squelettique ou dendritique, permettant la formation de cavités, puis d'une olivine polyédrales, permettant de refermer ces cavités (Fig. 1.04d).

- **Goldstein et Luth, 2006** : La cristallisation s'effectue à partir d'une composition synthétique de basalte, selon des vitesses de refroidissement variant de 1 à 250°C/h. Dans certaines expériences, un palier de 6h à température constante est ajouté avant la trempe. Seules les olivines des expériences pour lesquelles le taux de refroidissement était supérieur à 7°C/h ont développé des inclusions. Les inclusions sont plus nombreuses dans les expériences avec palier de température. Le mécanisme de formation invoqué est le piégeage de liquide lors de la croissance simultanée de deux grains voisins : lorsqu'ils entrent en contact, ils fusionnent pour former un grain plus gros, et des inclusions peuvent être piégées le long du contact. Cependant les inclusions formées se répartissent parfois le long d'alignements, donc ce mécanisme de formation est plus adapté au cas des inclusions pseudo-secondaires qu'au cas des inclusions primaires isolées dans le cristal.

### **1.2.2 Représentativité des liquides piégés en fonction de leur mode de piégeage.**

Les inclusions magmatiques primaires piègent le liquide silicaté à partir duquel l'olivine hôte a cristallisé. Ce liquide est donc théoriquement à l'équilibre thermodynamique avec l'olivine hôte. Cependant plusieurs études ont montré qu'il existait, autour du cristal en cours de croissance, une zone hors équilibre, enrichie en éléments incompatibles dans ce cristal et ayant une faible vitesse de diffusion (éléments tels que Al, P ou Cl dans le cas d'une olivine ; Albarède et Bottinga, 1972 ; Watson et al., 1982 ; Watson, 1996). Si cette zone, appelée « couche limite », est piégée dans l'inclusion, alors la composition de l'inclusion ne sera pas représentative de celle du magma parent. Kuzmin et Sobolev (2003) ont montré que seules les inclusions inférieures à 15 µm seraient affectées par ce déséquilibre. Une étude plus récente (Baker, 2008 ; pour des inclusions dans des pyroxènes et des plagioclases) montre que cette couche limite existe pour

tout élément dont la vitesse de diffusion est trois fois inférieure à la vitesse de croissance du minéral hôte. La représentativité des liquides piégés lors des études expérimentales a été décrite dans les trois études expérimentales suivantes :

- **Goldstein et Luth, 2006** : La composition des inclusions a été modifiée par la cristallisation d'olivine aux parois de l'inclusion pendant la trempe. Même si les compositions mesurées dans les inclusions sont proches de celle du liquide parent, il est difficile de juger la représentativité des liquides piégés dans ces conditions.

- **Kohut et Nielsen, 2004** : Leurs résultats montrent que les inclusions formées dans les expériences avec palier de température ont des compositions identiques à celles du verre matriciel, indépendamment de la taille de l'inclusion (Fig. 1.05a). Les cristaux développent des morphologies dendritiques lors de la phase de croissance rapide contrôlée par la diffusion. Les cavités présentes entre les excroissances dendritiques sont ensuite scellées lors de la phase de croissance lente et à l'équilibre (au cours du palier en température), permettant la croissance selon une morphologie tabulaire (Fig. 1.04d). Cette deuxième phase de croissance lente est contrôlée par des processus d'interface et permet d'homogénéiser la couche limite formée lors de la première phase de croissance rapide, et ce avant que l'inclusion soit scellée. Donc la succession d'une phase de croissance rapide suivie d'une phase de croissance à température constante permet la formation d'inclusions magmatiques primaires représentatives du magma parent.

- **Faure et Schiano, 2005** : Contrairement aux expériences de Kohut et Nielsen (2004), les inclusions ont été formées aussi bien lors d'une croissance rapide que d'une croissance lente. Cette étude a permis de contraindre les conditions de croissance dans lesquelles l'équilibre thermodynamique entre l'olivine et l'inclusion était atteint, et a montré qu'il existait un lien entre la représentativité des inclusions primaires et la morphologie de leurs olivines hôtes (Fig. 1.04a, b, c ; Fig. 1.05b). Les olivines dendritiques et squelettiques se forment par croissance rapide (supérieure à la vitesse d'incorporation des éléments dans l'olivine) liée à un refroidissement rapide, principalement contrôlée par la diffusion. Les inclusions formées présentent des compositions anormalement enrichies en certains éléments, montrant que la couche limite a été piégée (Fig. 1.05b). La composition des inclusions dans les olivines dendritiques ou squelettiques n'est donc pas représentative de celle du magma parent. Les olivines polyédrales se forment par croissance lente contrôlée par des processus d'interface ou de dislocation-vis, avec des vitesses d'incorporation des éléments dans l'olivine inférieures aux vitesses de diffusion

des éléments dans le liquide. Les inclusions piégées se répartissent de manière aléatoire dans l'olivine et sont représentatives du magma parent (Fig. 1.05b), quelle que soit leur taille.

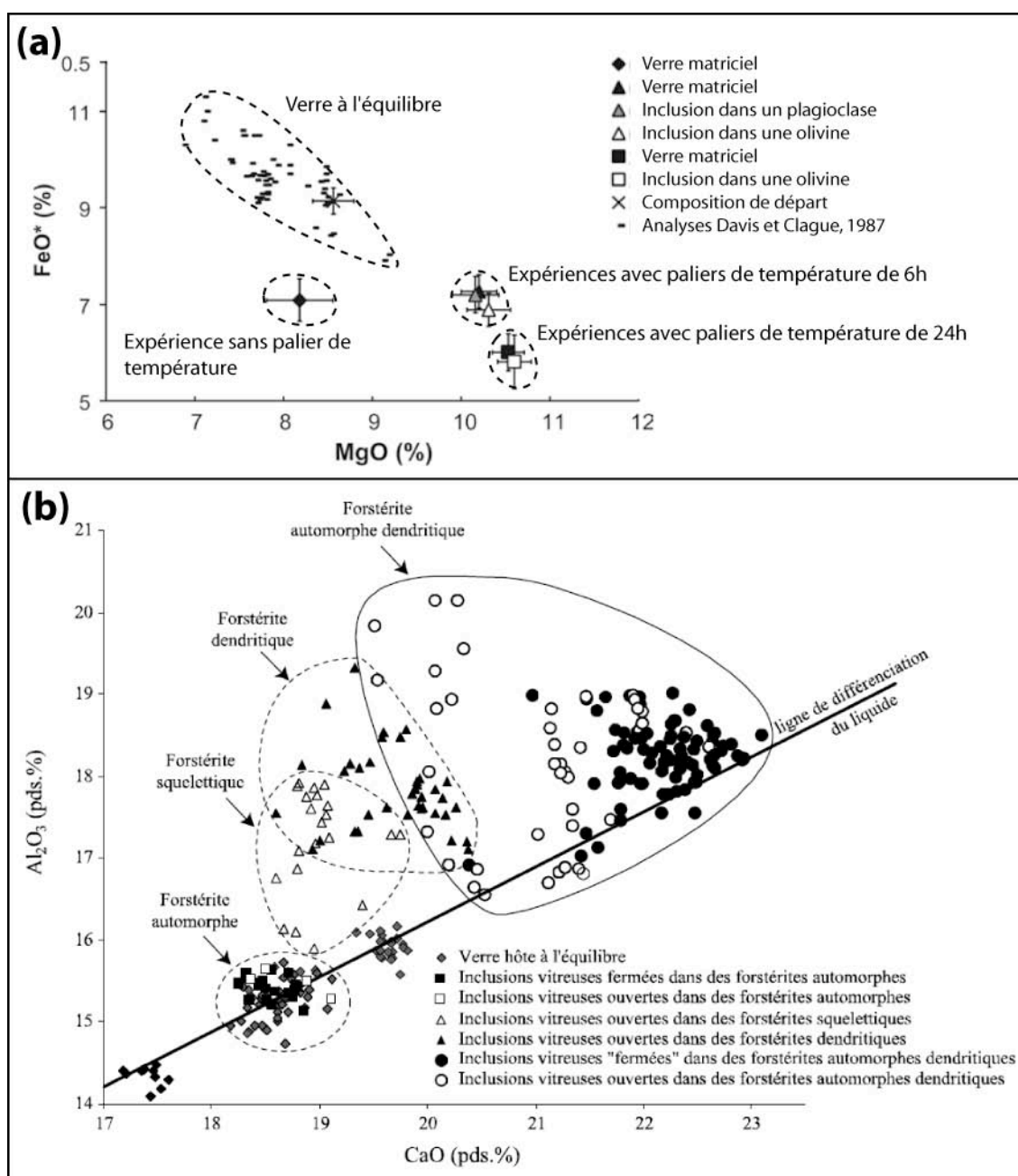


Figure 1.05 : (a) Compositions en  $\text{FeO}^*$  (fer total sous la forme  $\text{FeO}$ ) et  $\text{MgO}$  des verres et inclusions formés lors d'expériences de cristallisation d'un liquide basaltique saturé en olivine et en plagioclase, selon des taux de refroidissement variables. Les compositions des inclusions sont toutes à l'équilibre avec la composition de départ, sauf l'expérience sans palier de température. Figure modifiée d'après Kohut et Nielsen (2004). (b) Compositions en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO}$  des verres et inclusions formés lors d'expériences dynamiques de cristallisation d'olivine dans le système  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CMAS) à taux de refroidissement et degrés de sur-refroidissement variables. Les compositions des inclusions magmatiques piégées dans des olivines de morphologies différentes sont comparées à la ligne de cristallisation d'olivine définie à partir des compositions du verre hôte. Figure modifiée d'après Faure et Schiano (2005).

Les trois études expérimentales (Kohut et Nielsen, 2004 ; Faure et Schiano, 2005 ; Goldstein et Luth, 2006) ont utilisé des matériels de départ, des techniques et des vitesses de refroidissement différents. Il n'est donc pas étonnant que leurs conclusions diffèrent. L'étude de Faure et Schiano (2005) est la plus restrictive : elle limite les inclusions représentatives des magmas parents au cas des inclusions des olivines polyhédrales (Fig. 1.06). Afin d'être sûr de la représentativité des inclusions choisies, nous avons décidé de suivre leurs recommandations : en excluant toute olivine squelettique ou dendritique de la sélection et toute inclusion de forme particulière (en sablier ou orienté préférentiellement selon le réseau cristallin), on s'affranchit potentiellement des problèmes de piégeage d'une couche limite de composition non représentative de celle du magma parent.

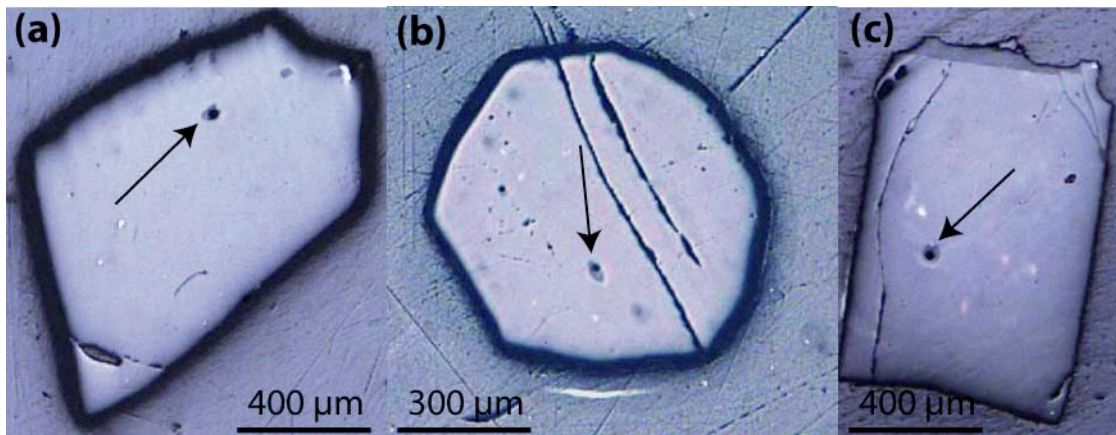


Figure 1.06 (a-c) : Photographies en lumière réfléchie de trois olivines polyhédrales (olivines d'Equateur) contenant chacune une inclusion primaire à l'affleurement, indiquée par une flèche.

Une précaution supplémentaire a été ajoutée : vérifier que la composition des inclusions de chaque échantillon étudié ne variait pas en fonction de la taille de ces inclusions. En effet, dans le cas du piégeage de la couche limite, on retrouve un enrichissement en éléments à diffusion lente (comme le phosphore) dans les inclusions de plus petite taille (Baker, 2008). Les résultats présentés dans ce manuscrit ne montrent aucune variation de composition en fonction de la taille des inclusions. Par exemple, les concentrations en  $P_2O_5$  et les rapports  $Cl/P_2O_5$  mesurés dans chaque échantillon étudié ne montrent aucune corrélation avec la taille des inclusions choisies (Fig. 1.07 ; Baker, 2008). Le résultat de ce test indique que la sélection des inclusions primaires dans des olivines polyhédrales est suffisante pour s'affranchir de tout effet de couche limite.

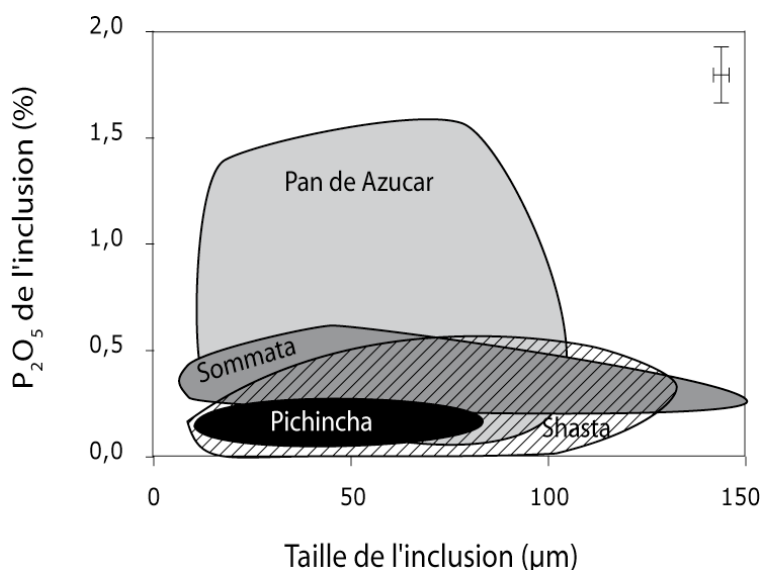


Figure 1.07 : Variation de la teneur en  $P_2O_5$  des inclusions de cette étude en fonction de la taille de l'inclusion. La barre d'erreur représente l'erreur analytique moyenne ( $2\sigma$ ).

### 1.3 Comment évoluent les inclusions après piégeage ?

Il est communément admis qu'après piégeage, une inclusion évolue en système clos, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'échange de matière avec le milieu extérieur (olivine hôte ou magma environnant). Il se produit alors un certain nombre de modifications à l'intérieur de l'inclusion. Ces modifications sont réversibles soit par correction numérique, soit par chauffage expérimental. Cependant, un nombre croissant d'études montre que dans certains cas, des échanges avec le milieu extérieur ont lieu malgré tout, ce qui modifie la composition de l'inclusion de manière irréversible.

#### 1.3.1 Modifications réversibles

##### 1.3.1.1 Evolution de la pression et de la température interne

Si l'on considère que le minéral hôte est indéformable, le volume de l'inclusion ne varie pas pendant la remontée, et la pression interne de l'inclusion est uniquement contrôlée par sa température interne (Roedder, 1984 ; Lowenstern, 1994). L'inclusion magmatique est donc un système isochore. La décompression subie par le magma lors de son ascension n'a pas d'effet sur l'inclusion ; seule la phase de refroidissement finale fera varier les conditions internes de l'inclusion. Par conséquent, un chauffage expérimental de l'inclusion permettra de recréer une

pression interne égale à la pression de piégeage (voir paragraphe 1.3.2 sur les corrections des modifications en système fermé).

### 1.3.1.2 Formation d'une bulle de retrait

Lors du refroidissement, la diminution de température dans l'inclusion est associée à une diminution de la pression interne de l'inclusion. Comme le coefficient d'expansion thermique des liquides silicatés est plus élevé que celui de l'olivine hôte, l'inclusion va se contracter de manière plus importante que l'olivine. Il se crée alors un espace dans l'inclusion, que l'on appelle bulle de retrait ou bulle de rétraction thermique. Son volume est en général inférieur à 10% du volume total de l'inclusion. Si la composition du liquide franchit la courbe de saturation en éléments volatils, alors une partie des gaz dissous dans le liquide s'exsolvé dans la bulle (CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O principalement). Par exemple, on peut deviner la présence de CO<sub>2</sub> dans la bulle lorsqu'on retrouve des cristaux de carbonates tapissant ses parois (Fig. 1.01g). La teneur en CO<sub>2</sub> de l'inclusion peut être sous-estimée lorsqu'une bulle est présente dans l'inclusion (Cervantes et al., 2002). Si le système continue de refroidir ou de se décompresser, la bulle va ajuster son volume de manière à ce que la somme des pressions partielles des espèces volatiles compense la pression externe exercée sur la bulle, jusqu'à ce que le système se fige. La grande majorité des inclusions magmatiques contiennent une bulle (Fig. 1.01). Une absence de bulle (Fig. 1.01d) indique soit un refroidissement très rapide, soit le maintien dans le domaine de sous-saturation en espèces volatiles du liquide piégé. Un liquide riche en éléments volatils peut exsolvé plusieurs bulles (Fig. 1.01h). En général, ces bulles migrent et coalescent rapidement en une bulle unique. Cependant une trempe rapide ou la présence de nombreux minéraux fils peut empêcher les bulles de se déplacer dans le liquide afin de coalescer (Fig. 1.01h). Certaines bulles peuvent aussi avoir été piégées en même temps que le liquide de l'inclusion.

### 1.3.1.3 Apparition de phases cristallines

Si la vitesse du refroidissement est assez lente, des phases cristallines peuvent apparaître dans l'inclusion. La première phase à cristalliser est celle du minéral hôte, qui forme une surcroissance à partir des parois de l'inclusion. Cette surcroissance est présente dans la plupart des inclusions (Kent, 2008). Il est souvent très difficile de distinguer au microscope la limite entre le minéral hôte et la croissance pariétale. Pour l'olivine, cette phase de croissance peut être corrigée numériquement en utilisant l'équilibre Fe-Mg (voir paragraphe 1.3.2.1). Selon si l'on se



situé avant ou après la transition vitreuse, la cristallisation se produira soit par dévitrification (à partir du verre, après la transition vitreuse), soit par cristallisation classique (à partir du liquide silicaté, avant la transition vitreuse). La dévitrification (Fig. 1.01h, i) est une réorganisation partielle du verre sous forme de microlites (sphérulites, fibres ou aggrégats dendritiques qui poussent des parois vers le centre de l'inclusion ; Bouska, 1993). Les minéraux qui cristallisent dans une inclusion sont appelés minéraux fils et peuvent être automorphes, squelettiques ou dendritiques (Fig. 1.01h, j, k, l). Leur formation modifie la composition du liquide résiduel, qui devient de plus en plus différencié : en général, il s'enrichit en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et s'appauvrit en  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ . L'augmentation de la concentration en éléments volatils dans l'inclusion peut aboutir à une paragenèse différente de celle observée dans la lave (Frezzotti et al., 1991). Le degré de cristallisation dépend de la vitesse de refroidissement et de la composition de l'inclusion (Clocchiatti et Massare, 1985). Les inclusions venant d'échantillons pyroclastiques sont souvent vitreuses, avec uniquement de la cristallisation d'olivine aux parois (cas des inclusions de la Sommata, Italie), celles provenant d'échantillons de coulées de laves contiennent fréquemment des minéraux fils (cas des inclusions du Mont Shasta, Etats-Unis, du Pichincha et du Pan de Azucar, Equateur) et les inclusions piégées dans les minéraux de roches plutoniques sont pour la plupart entièrement cristallisées.

#### 1.3.1.4 Cas des spinelles

On retrouve souvent un spinelle dans les inclusions des olivines magnésiennes. Ces spinelles sont aussi présents sous forme d'inclusions minérales isolées dans l'olivine, et ils ne fondent pas lors du chauffage expérimental de l'inclusion (Fig. 1.01e, f). Ces spinelles ne sont pas des minéraux fils ayant cristallisé à partir du liquide de l'inclusion, mais des minéraux préexistants qui ont servi de germe à la formation de l'inclusion.

## 1.3.2 Méthodes d'inversion des modifications post-piégeage en système fermé

### 1.3.2.1 Correction de la cristallisation d'olivine à la paroi

Lorsqu'on ne peut pas déterminer de manière optique s'il y a eu cristallisation d'olivine aux parois, on utilise le coefficient de partage ( $K_D$ ) du Fe et du Mg entre l'olivine (Ol) et l'inclusion (In) :

$$K_{D_{Ol/In}}^{Fe/Mg} = \frac{(FeO^{II} / MgO)_{Ol}}{(FeO^{II} / MgO)_{In}}$$

Dans cette formule,  $FeO^{II}$  représente le  $Fe^{2+}$  exprimé sous forme de FeO. Il faut donc connaître la teneur en  $Fe^{2+}$  de l'inclusion pour faire ce calcul. Le rapport  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  est lié à la fugacité d'oxygène ( $f_{O_2}$ ) du liquide (Kilinc et al., 1983), qui a été estimée grâce à la mesure de la spéciation du soufre dans l'inclusion (Wallace et Carmichael, 1994 ; voir paragraphe 2.2.3.2). S'il y a eu cristallisation d'olivine, la valeur du  $K_D$  calculé sera inférieure à la valeur d'équilibre ( $0,30 \pm 0,03$  pour les liquides basaltiques à 1 atm ; Roedder et Emslie, 1970). Cette valeur à l'équilibre a été déterminée pour chaque inclusion en prenant en compte sa composition, celle de l'olivine hôte et une estimation des conditions P-T de formation de l'inclusion (Toplis, 2005 ; en utilisant la température donnée par les expériences de microthermométrie et une estimation de la pression à partir des données bibliographiques, sachant que l'effet de la pression sur le  $K_D$  est uniquement de 0,01/GPa).

Pour corriger la composition de l'inclusion de la surcroissance d'olivine, on ajoute numériquement de façon incrémentale des petites quantités d'olivine dans l'inclusion, en recalculant la composition de l'olivine hôte et du liquide après chaque étape, jusqu'à ce que le  $K_D$  calculé soit égale à la valeur à l'équilibre. On simule ainsi numériquement la re-dissolution de l'olivine dans l'inclusion. La concentration des éléments compatibles dans l'olivine (Fe, Mg) est fortement affectée par cette correction, celle des éléments incompatibles très peu affectée, et les rapports d'éléments incompatibles ne sont pas modifiés. L'effet de cette correction sera discuté dans le chapitre 4.

### 1.3.2.2 Homogénéisation expérimentale

Le chauffage expérimental des inclusions permet l'inversion des modifications post-piégeage qui ont eu lieu pendant le refroidissement (apparition de la bulle et des phases cristallines). Pour ré-homogénéiser une inclusion, on utilise une platine chauffante montée sur un microscope, permettant un contrôle visuel tout au long du chauffage (voir chapitre 2). En pratique, on chauffe l'inclusion jusqu'à sa température de piégeage, puis on la trempe rapidement. L'inclusion trempée est alors composée d'un verre homogène.

Comme la variation de pression interne de l'inclusion est principalement liée à la variation de la température interne (voir paragraphe 1.3.1.1), le chauffage expérimental permet en théorie de recréer la majeure partie de la pression de piégeage de l'inclusion. En réalité, une petite partie de la surpression de l'inclusion est transmise au minéral hôte, qui se déforme de façon élastique, et ce phénomène est irréversible.

## **1.3.3 Modifications irréversibles : la question de l'isolement des inclusions magmatiques**

### 1.3.3.1 Déformation élastique et évolution de la pression interne

Des modèles plus précis de la déformation du minéral hôte lors de la décompression ont montré que celui-ci se déforme de manière élastique en réponse à la surpression créée dans l'inclusion. En effet, le module de compressibilité du liquide étant un ordre de grandeur plus petit que celui du minéral hôte, lors d'une décompression adiabatique, l'inclusion a tendance à plus se dilater que son minéral hôte, ce qui crée une surpression dans l'inclusion (Tait, 1992 ; Zhang, 1998 ; Schiano et Bourdon, 1999). Cette surpression est encore plus importante dans le cas où les gaz dissous dans l'inclusion s'exsolvent et forment une bulle, car l'expansion des gaz est supérieure à celle d'un liquide silicaté à une pression donnée. Le minéral accommode alors cette surpression par une déformation élastique, ce qui crée une légère décompression au sein de l'inclusion. Cette décompression est négligeable pour les inclusions piégées à 2-3 kbar, et elle représente moins de 20% de la pression initiale dans le cas d'une inclusion basaltique piégée dans une olivine à 1 GPa (Fig. 1.08 ; Zhang, 1998 ; Schiano et Bourdon, 1999).

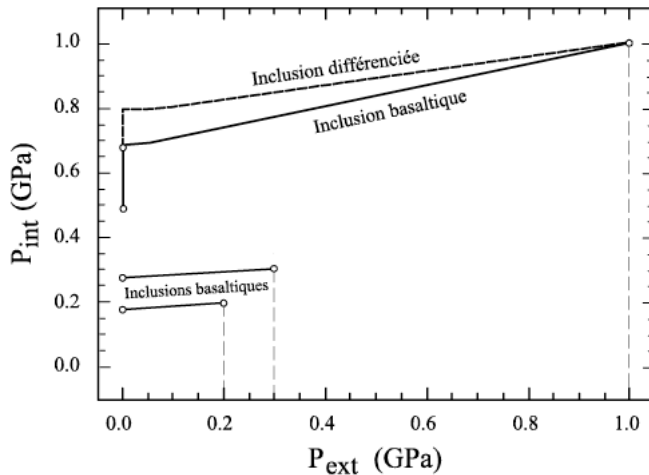


Figure 1.08 : Evolution de la pression interne ( $P_{int}$ ) en fonction de la pression externe ( $P_{ext}$ ) pendant la décompression et le refroidissement pour des inclusions magmatiques de compositions basaltiques et différenciées, piégées dans des cristaux d'olivine à différentes pressions (1, 0,3 et 0,2 GPa). Graphique d'après Schiano (2003), données de Schiano et Bourdon (1999) et Tait (1992).

A cause de cette différence de pression, le chauffage expérimental d'une inclusion piégée dans une olivine précoce ne permet pas une homogénéisation systématique de la bulle, qui persiste dans l'inclusion. C'est souvent le cas pour les inclusions piégées à haute pression, ou celles contenant des liquides riches en éléments volatils (comme les inclusions de zone de subduction par exemple). Les inclusions étudiées au cours de cette thèse conservaient leur bulle au cours du chauffage (voir chapitre 2).

Il existe un seuil critique de dilatation de l'inclusion à partir duquel le minéral hôte ne pourra plus accommoder la déformation et cèdera (Tait, 1992). Dans ce cas, l'inclusion décrépite, c'est-à-dire qu'elle se fracture, et les gaz dissous et/ou le liquide sont brutalement libérés, créant des plans d'inclusions fluides et/ou magmatiques dans l'olivine (Fig. 1.09). C'est donc la résistance du minéral hôte qui permet la conservation des inclusions magmatiques pendant la décompression du magma.

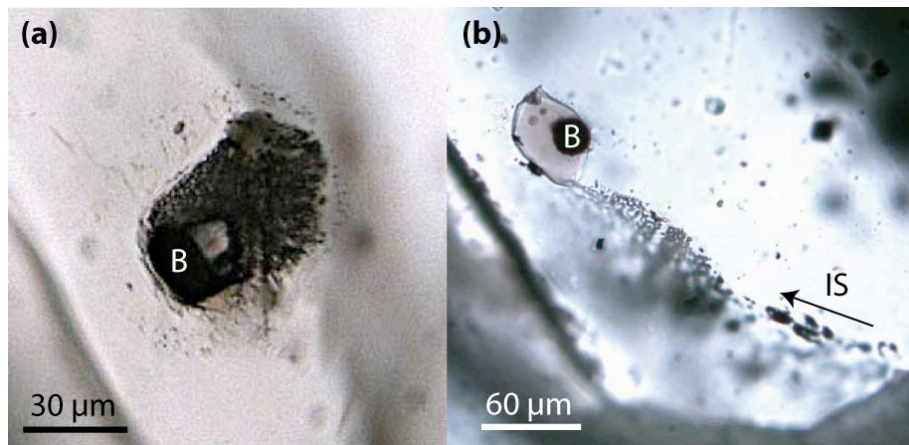


Figure 1.09 : Photographies en lumière transmise de deux inclusions décrépitées. (a) Inclusion dévitrifiée contenant une grosse bulle (B) et un halo de décrépidation autour de l'inclusion. (b) Inclusion vitreuse contenant une bulle (B) et ayant décrépidé lors de l'homogénéisation expérimentale. Les gaz se sont échappés par l'extrémité inférieure de l'inclusion et ont créé un plan d'inclusions secondaires (IS).

### 1.3.3.2 Maturation de la forme de l'inclusion

Lors d'un séjour prolongé à haute température, il peut se produire une maturation de la forme de l'inclusion (Laporte et Provost, 2000), qui adopte alors une morphologie de cristal négatif (avec des facettes plus ou moins développées) par rapport au minéral hôte (Fig. 1.01c). Cette maturation a été reproduite expérimentalement (Skirius et al., 1990). Elle permet de minimiser l'énergie de surface en mimant l'habitus du minéral hôte (Clocchiatti, 1975 ; Mainley, 1996). Ce phénomène se produit à volume constant grâce à un processus de dissolution et précipitation et n'affecte pas la composition chimique de l'inclusion (Frezzotti, 2001).

### 1.3.3.3 Rééquilibrage de l'inclusion avec l'olivine ou le magma extérieur

L'intérêt des inclusions magmatiques réside dans leur capacité à isoler leur contenu du milieu extérieur. Plusieurs études ont porté sur l'importance du rééquilibrage entre le liquide silicaté piégé dans l'inclusion et le milieu extérieur (le minéral hôte ou le liquide environnant ; Watson, 1976 ; Qin et al., 1992 ; Sobolev et Danyushevsky, 1994 ; Sobolev et Chaussidon, 1996 ; Danyushevsky et al., 2000 ; Gaetani et Watson, 2000 ; 2002 ; Cottrell et al., 2002 ; Spandler et al., 2007 ; Portnyagin et al., 2008). Les principaux facteurs influençant la rééquilibration d'un élément sont :

- le coefficient de partage de cet élément dans l'olivine ;
- son coefficient de diffusion dans l'olivine et dans le liquide silicaté ;
- le temps de résidence de l'inclusion à haute température (ce qui facilite la diffusion) ;

- la taille de l'inclusion et sa distance par rapport au bord de l'olivine : plus l'inclusion est petite et plus l'olivine est petite (donc plus l'inclusion est proche du milieu extérieur), plus les éléments se rééquilibreront vite ;
- le gradient de concentration de l'élément entre l'inclusion et le milieu extérieur.

Dans le cas d'une inclusion piégée dans une olivine, les éléments ayant tendance à se rééquilibrer le plus facilement sont le fer et l'hydrogène.

#### *1.3.3.3.1 Cas de la perte en fer*

Le fer et le magnésium sont les éléments majeurs les plus compatibles et les plus rapides à diffuser dans l'olivine (Jurewicz et Watson, 1988). Quand la vitesse de refroidissement est lente, il peut se produire un rééquilibrage entre l'inclusion et l'olivine hôte ou le liquide environnant (Danyushevsky et al., 2000 ; 2002 ; Gaetani et Watson, 2000 ; 2002). La perte en fer est une des conséquences de la cristallisation d'olivine aux parois de l'inclusion : la bande d'olivine nouvellement cristallisée tend à se rééquilibrer avec l'olivine hôte, qui est plus magnésienne. Pour conserver l'équilibre Fe/Mg entre le liquide de l'inclusion et la bande d'olivine aux parois, le fer de l'inclusion diffuse vers la bande d'olivine (Sobolev et Danyushevsky, 1994 ; Danyushevsky et al., 2002). Ce sont les inclusions des olivines les plus magnésiennes qui sont les plus affectées par ce rééquilibrage. Les indices d'une perte en fer sont (1) une teneur en fer dans l'inclusion inférieure à celle des compositions des laves, les autres éléments ne montrant pas de décalage, (2) un  $K_D$  élevé ( $>0,30$ ), (3) des températures d'homogénéisation anormalement hautes et (4) la présence de profils de diffusion Fe-Mg entre l'olivine et l'inclusion.

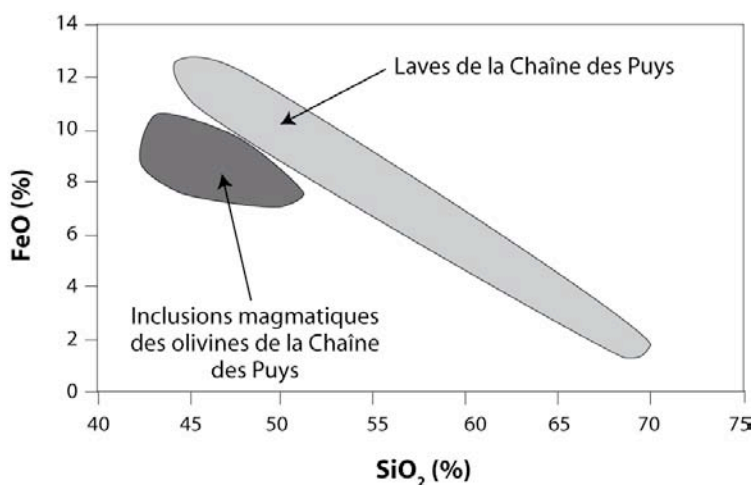


Figure 1.10 : Composition en SiO<sub>2</sub> et FeO des laves de la chaîne des Puys (en gris clair) et des inclusions des olivines des laves basiques de la Chaîne des Puys (en gris foncé). Les teneurs en fer des inclusions sont en moyenne plus basses de 2% comparé à celles des laves basiques. Modifié d'après Jannot (2005).

Il existe une méthode développée par Danyushevsky et al. (2000) permettant de corriger numériquement cette perte en fer. Pour cela, il est nécessaire de connaître ou de fixer arbitrairement la teneur en fer de l'inclusion avant diffusion du fer, au moment du piégeage. Lorsqu'il existe des laves ou du verre matriciel de composition proche de celle des inclusions, cette méthode est applicable. Dans le cas des inclusions contenant des liquides plus primitifs que les compositions des laves hôtes, extrapoler les compositions en fer est très incertain, et la correction peut engendrer autant d'erreur que l'erreur introduite par la perte en fer d'origine. De plus, d'autres phénomènes peuvent aussi être responsable d'une diffusion du fer dans l'inclusion ou hors de l'inclusion, comme la diffusion d'hydrogène, la variation de la fugacité d'oxygène de l'inclusion ou la précipitation de globules de sulfure, riches en fer. Au vu des incertitudes existant à la fois sur le phénomène de perte en fer et sur sa correction, nous avons décidé de ne pas corriger les inclusions présentant des signes de perte en fer, mais plutôt de recalculer les compositions dans le système CMAS (Falloon et Green, 1988), puis de projeter ces compositions à partir du pôle olivine (Laubier, 2006). Ce procédé permet de normaliser la composition de l'inclusion en s'affranchissant de la composante « olivine ». Dans cette projection, les effets de la diffusion par rééquilibrage avec l'olivine hôte (principalement en FeO et MgO) sont masqués et les variations des compositions des inclusions peuvent être observées plus facilement (voir chapitre 4). Cette projection permet aussi de masquer toute modification due à la surcroissance d'olivine et à sa correction (voir chapitre 4).

### 1.3.3.3.2 Cas de la perte en eau

Plusieurs études ont suggéré une perte en eau (sous forme d'hydrogène) des inclusions magmatiques, soit lors d'un long temps de résidence à haute température (stockage dans une chambre magmatique), soit lors d'un chauffage expérimental prolongé (Sobolev et al., 1989 ; Massare et al., 2002 ; Danyushevsky et al., 2002 ; Hauri, 2002 ; Severs et al., 2007). La diminution de la teneur en eau lors du chauffage expérimental est proportionnelle à la durée de ce chauffage (Fig. 1.11) : plus l'expérience est longue, plus il y a de risques de perdre une partie de l'eau contenue dans l'inclusion. Une seule étude a mis en évidence la possibilité d'un gain en eau lors d'un séjour prolongé dans un milieu plus hydraté (Portnyagin et al., 2008).

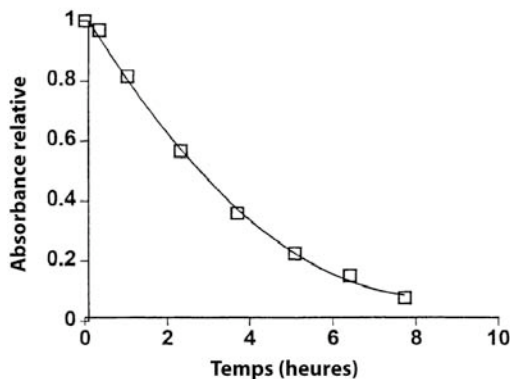


Figure 1.11 : Variation de l'absorbance relative à travers l'olivine et l'inclusion (à épaisseur constante, mesurée par FTIR ; inclusions du Stromboli). La diminution de l'absorbance relative est proportionnelle à la diminution de la teneur en eau dans l'inclusion. Figure modifiée d'après Massare et al. (2002).

La perte en eau s'effectue principalement par diffusion d'hydrogène hors de l'inclusion ( $H^+$  possédant une forte diffusivité dans les liquides et les minéraux magmatiques ; Mackwell et Kohlstedt, 1990). La diffusion de l'hydrogène semble suivre le gradient de fugacité d'hydrogène ( $f_{H_2}$  et/ou  $f_{H_2O}$ ) entre l'intérieur et l'extérieur de l'inclusion : l'atmosphère d'hélium dans la platine chauffante (faibles  $f_{H_2}$  et  $f_{H_2O}$  ; voir chapitre 2) incite l'hydrogène à diffuser hors de l'inclusion. Ce procédé peut être accompagné de précipitation de magnétite dans l'inclusion, conséquence de l'oxydation du fer (Danyushevsky et al., 2002a). La perte en eau pourrait aussi s'effectuer par diffusion des groupements hydroxyles ( $OH^-$ ) le long des dislocations ou des plans de propagation des défauts ponctuels du cristal (Qin et al., 1992 ; Massare et al., 2002). On peut déterminer s'il y a eu diffusion d'hydrogène en mesurant le rapport D/H de l'inclusion : une valeur anormalement haute sera signe de perte en eau (Hauri, 2002).

En ce qui concerne les autres espèces volatiles ( $CO_2$ , F, Cl et S, qui ont des vitesses de diffusion 5 à 10 fois inférieures à celle de  $H_2O$  ; Freda et al., 2005 ; Alletti et al., 2007), aucune



perte n'a été mise en évidence à ce jour. Toutefois, aucune étude expérimentale n'a été menée. Cette question sera discutée dans le chapitre 4.

### 1.3.3.3 Cas de la diffusion des éléments traces

A notre connaissance, il existe une seule étude expérimentale sur la diffusion des éléments traces du milieu extérieur vers l'inclusion (Spandler et al., 2007). Des grains d'olivine contenant des inclusions ont été laissés à 1300°C et à 1 atm dans un liquide basaltique dopé en certains éléments traces (à 400 ppm). Les résultats de cette étude ont montré que ces éléments traces diffusent rapidement (dès 5 jours) à travers l'olivine et modifient la composition des inclusions (Fig. 1.12).

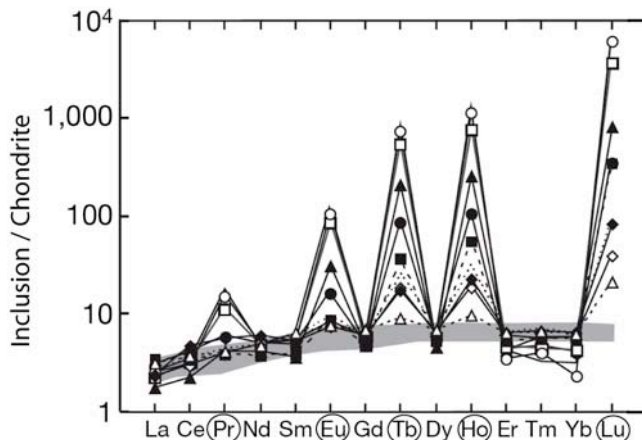


Figure 1.12 : Variation des compositions des inclusions venant d'olivines magnésiennes d'un basalte de MORB lorsque ces olivines sont laissées à 1300 °C, 1 atm, pendant 25 jours, dans un liquide basaltique à l'équilibre avec la composition des olivines et dopé à 400 ppm en Pr, Eu, Tb, Ho et Lu (éléments entourés). Les teneurs en éléments traces mesurées dans les inclusions sont normalisées aux concentrations des chondrites. Le champ gris représente la variabilité de composition des inclusions du même basalte n'ayant pas été soumis à l'expérience. Figure modifiée d'après Spandler et al. (2007).

Les auteurs concluent que, comparé aux échelles de temps de la fusion et de l'ascension des magmas, toutes les inclusions devraient être rééquilibrées dans des conditions crustales (Spandler et al., 2007). Cependant cette conclusion reste controversée, principalement à cause du dopage important utilisé par Spandler et al. (2007) et de l'absence de pression de confinement dans leurs expériences. De plus, plusieurs auteurs ont analysé des inclusions de zone de subduction ayant conservé jusqu'à 5-6wt% d'eau (Cervantes et Wallace, 2003a ; Johnson et al., 2008), alors que l'hydrogène est l'élément diffusant le plus rapidement. Enfin, les forts coefficients de diffusion de Spandler et al. (2007) sont en contradiction avec ceux, beaucoup plus

faibles, de Cherniak (2007) et ceux obtenus par l'équipe d'E.B. Watson (M. Laubier, communication personnelle).

Une autre étude modélise numériquement la diffusion des éléments traces hors de l'inclusion (Cottrell et al., 2002) et montre des résultats beaucoup plus nuancés. Leurs modèles indiquent que, dans le cas d'une inclusion piégée dans une olivine, ce sont les terres rares lourdes (HREE) qui se ré-équilibrent en premier. Cette ré-équilibration est indiquée par la diminution de la variabilité en compositions des HREE dans les spectres d'éléments traces (Fig. 1.13). Comme la plupart des analyses en éléments traces des inclusions dans des olivines ne montrent pas cette diminution de variabilité en HREE (Cottrell et al., 2002 ; Kent, 2008), il semble que ces inclusions n'aient pas subi de rééquilibrage significative des éléments traces.

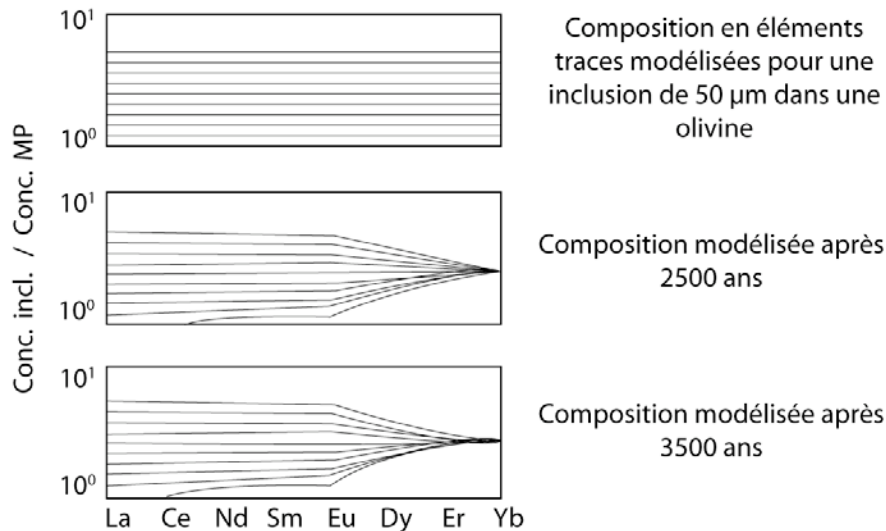


Figure 1.13 : Modélisation de l'évolution des compositions en terres rares d'une inclusion de 50 µm par diffusion à travers l'olivine hôte. L'inclusion de départ présente des spectres d'éléments traces parallèles (normalisés au manteau primitif ; MP). Seules HREE sont partiellement rééquilibrées. Ces profils ne se retrouvent que rarement dans les inclusions naturelles, montrant une absence de rééquilibrage des HREE entre l'inclusion et le cristal hôte. Figure modifié d'après Cottrell et al. (2002).

En résumé, le paramètre crucial influençant les modifications d'une inclusion par diffusion est le temps de résidence à haute température (en milieu naturel ou expérimental). Les concentrations des éléments compatibles dans l'olivine (Mg, Fe) et ceux diffusant rapidement ( $H^+$ ) sont susceptibles d'être modifiées de manière importante. On peut cependant considérer que les éléments incompatibles dans l'olivine et diffusant lentement (comme Al, Ba, F, Cl...) seront

conservés en système clos dans l'inclusion. Les rapports d'éléments incompatibles resteront aussi inchangés.

#### 1.3.3.4 Nucléation des globules de sulfure

Lors de l'évolution d'une inclusion, si la courbe de saturation en soufre du liquide est franchie, une phase riche en soufre et immiscible dans le liquide silicaté peut apparaître dans l'inclusion. On retrouve alors des globules de sulfure tapissant la paroi de l'inclusion (Fig. 1.01g). L'énergie nécessaire pour leur nucléation est deux fois plus élevée que celle pour la nucléation d'un minéral silicaté (Mungall et Su, 2005). La sursaturation nécessaire à la nucléation peut être créée par (1) l'évolution classique en système clos de l'inclusion lors du refroidissement et de la décompression de l'inclusion (cas des inclusions de la Réunion ; Laubier, 2006), (2) l'augmentation de la concentration du soufre dans le liquide résiduel lors de la cristallisation de minéraux fils ou (3) la modification de la teneur en fer et/ou de la  $f_{O_2}$  de l'inclusion lors des processus de rééquilibrage (Danyushevsky et al., 2000 ; 2002a ; 2002b).

## 1.4 Démarche adoptée pour s'assurer de la représentativité des inclusions étudiées

Afin d'étudier la composition des inclusions primaires représentatives du magma parent et de limiter au maximum les risques de modification post-piégeage, un certain nombre de précautions ont été suivies au cours de cette étude :

**1-** Les volcans et les échantillons choisis ont déjà été étudiés en détail lors de travaux précédents. Leur histoire, leur minéralogie et leur chimie est connue de manière précise (voir chapitre 3). Ces connaissances sont indispensables pour pouvoir interpréter les données déduites des inclusions.

**2-** Afin d'obtenir les inclusions les plus primitives possible, une sélection des olivines les plus magnésiennes venant des laves les plus basiques possible a été effectuée.

**3-** Pour travailler avec des échantillons refroidis le plus rapidement possible, les échantillons volcaniques pyroclastiques ont été favorisés. C'est le cas par exemple des échantillons de Vulcano (scories de la Sommata). Cependant seuls des échantillons de coulées de lave étaient disponibles en Equateur (inclusions cristallisées).

**4-** Seules les inclusions des olivines ont été étudiées. Le choix de l'olivine est motivé par (1) sa transparence, qui permet une bonne observation des inclusions, (2) sa dureté, qui la rend plus résistante aux fracturations naturelles et aux risques de fracturation lors du broyage des échantillons, (3) son apparition précoce lors de la cristallisation d'un liquide basique, et (4) l'incompatibilité de la plupart des éléments dans son réseau cristallin, ce qui limite les modifications de composition de l'inclusion par cristallisation ou diffusion.

**5-** Seules des inclusions primaires des olivines polyédrales ont été choisies, pour s'assurer de la représentativité du liquide piégé par rapport au liquide parent.

**6-** Les inclusions sont sélectionnées lors de l'observation de lames d'olivines qui, contrairement aux lames minces classiques, permettent une vue en trois dimensions de l'inclusion (voir chapitre 2). Cela permet une détection optimale de la présence de fractures, de capillaires (inclusion ouverte), ou de plans d'inclusions fluides reliés à l'inclusion (inclusion décrépitée). C'est seulement après cette étape de sélection que le grain sera poli, et l'inclusion mise à l'affleurement. Ainsi aucune information n'est perdue lors du polissage.

**7-** Les inclusions présentant uniquement une cristallisation d'olivine à la paroi (cas de Sommata) ont été corrigées numériquement de cette cristallisation, puis observées dans une projection à partir du pôle olivine. Les inclusions cristallisées de manière plus importante (cas de l'Equateur et du Mont Shasta) ont été chauffées expérimentalement puis corrigées de la cristallisation à la paroi si nécessaire. Leurs compositions ont été observées en projection à partir du pôle olivine, afin de masquer les variations de composition dues aux modifications par rééquilibrage lors du chauffage.

Les analyses obtenues ont été traitées en vue de détecter toute modification post-piégeage :

**1-** Certaines rares inclusions montrant des teneurs en  $H_2O$ , Cl et  $Na_2O$  anormalement faible par rapport au reste des inclusions ont été écartées des résultats. Ces inclusions ont perdu leurs éléments volatils par décrépitation lors de l'éruption ou lors du chauffage expérimental.

**2-** Certaines inclusions présentaient des indices de perte en fer. Les compositions en éléments majeurs ont été projetées à partir de l'olivine, et les interprétations basées sur des rapports d'éléments incompatibles ont été favorisées.



## **2 TECHNIQUES DE PREPARATION ET D'ANALYSE DES INCLUSIONS MAGMATIQUES**

---

---

Travailler avec des inclusions magmatiques nécessite de prendre en compte leur petite taille et le petit nombre d'échantillons disponibles après l'étape de sélection. Pour homogénéiser une inclusion, celle-ci doit être totalement incluse dans le grain d'olivine, alors que lors des analyses par microsonde électronique ou microsonde ionique, les inclusions doivent affleurer sur une surface plane et parfaitement polie. La préparation des inclusions est longue, principalement à cause de la mise à l'affleurement et du polissage, qui s'effectuent manuellement, grain par grain. Les analyses ponctuelles sont limitées par la taille des inclusions et la concentration de chaque élément dans le verre. Ce chapitre détaille (1) les techniques de préparation et d'homogénéisation des inclusions et (2) les différentes méthodes d'analyses utilisées au cours de cette thèse.

### **2.1 Préparation et homogénéisation des inclusions magmatiques**

#### **2.1.1 Préparation des lames d'olivines**

Les lames d'olivines sont des lames de verres sur lesquelles des grains d'olivine séparés manuellement sont disposés suivant un quadrillage (Fig. 2.01). Leur utilisation permet d'observer l'inclusion en trois dimensions, de manière beaucoup plus précise que sur une lame mince classique, où une partie de l'information a pu être perdue par polissage (comme la présence de fractures). La préparation des échantillons est résumée dans la Figure 2.01.

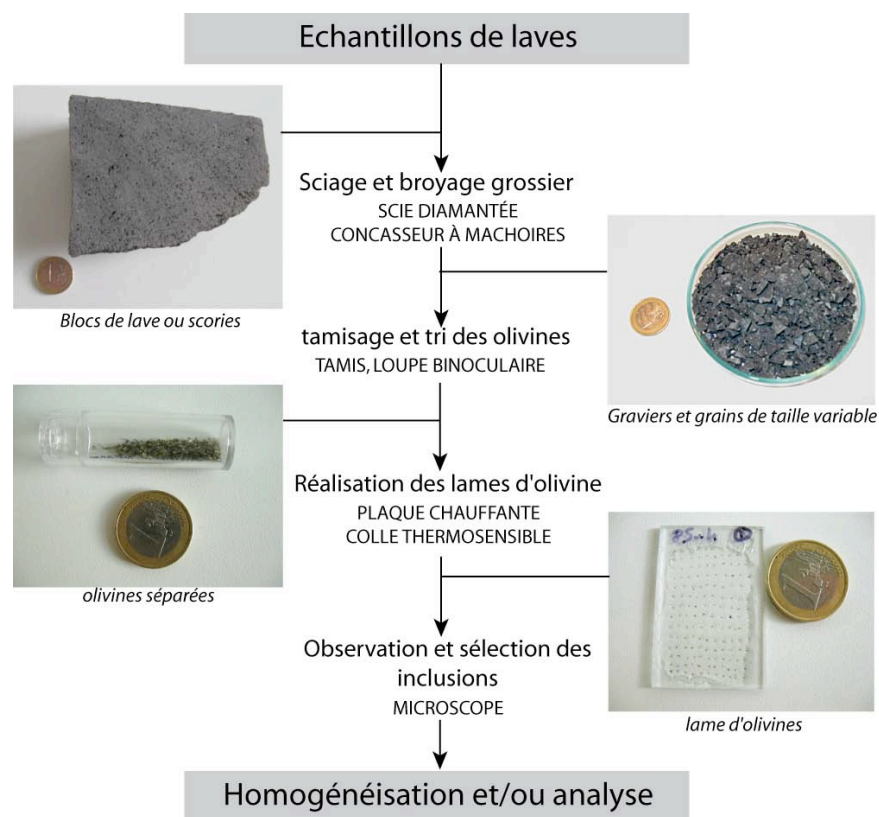


Figure 2.01 : Schéma résumant la procédure de préparation des échantillons en vue de l'analyse de leurs inclusions magmatiques, ainsi que le matériel et les outils nécessaires pour chaque étape (en lettres majuscules). Une pièce d'un euro sert d'échelle sur chaque photo.

Pour extraire les olivines des échantillons de lave, ceux-ci sont découpés en petits blocs avec une scie circulaire diamantée, puis broyés à l'aide d'un concasseur à mâchoires, pour obtenir des fragments de la taille de graviers fins (1 à 10 mm de diamètre). Pendant cette étape, un grand nombre de minéraux se détachent de leur matrice basaltique. Les échantillons broyés sont ensuite tamisés, et la fraction de taille 400  $\mu\text{m}$  à 1 mm est récupérée. Cette fraction permet à la fois de travailler avec des grains visibles à l'œil nu, ce qui facilite leur manipulation, et de pouvoir les insérer facilement dans la platine chauffante, sachant que le diamètre du four est de 2 mm. Les échantillons sont ensuite lavés, séchés à l'étuve, et triés manuellement sous une loupe binoculaire. Les olivines séparées sont alors fixées sur une lame de verre avec de la résine thermo-active (« Crystalbound<sup>TM</sup> », qui fond vers 150°C). Cette étape s'effectue sur une plaque chauffante. Pour une meilleure visibilité, les lames d'olivines sont polies sur une face avec des tapis de carbure de silicium (de granulométrie 1200 puis 2400) puis des tapis diamants et de la solution diamantée (6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  et 1/4  $\mu\text{m}$ ). Tous les grains sont ensuite observés sous microscope afin de sélectionner les inclusions. Au total, 82 lames ont été réalisées et observées (Tableau 2.01).

Tableau 2.01 : Détail des lames d'olivines réalisées pour chaque échantillon étudié lors de cette thèse (environ 80 olivines par lames, soit environ 6000 olivines au total).

Volcan	Sommata	Shasta	Pichincha	Pan de Azucar
Nombre de lames d'olivines réalisées	8	27	9 (+16 réalisées par M. Laubier)	22

## 2.1.2 Observation et sélection des inclusions magmatiques

Les olivines altérées présentant soit des signes d'iddingsitisation, soit de nombreux plans d'inclusions fluides, ainsi que les olivines de cristallisation rapide (squelettiques ou dendritiques, très rares dans les échantillons étudiés) sont écartées de la sélection. Pour chaque échantillon, les inclusions magmatiques primaires (non alignées selon un plan ; Fig. 1.02) sont minutieusement sélectionnées en fonction de leur taille (supérieure à 15  $\mu\text{m}$ , pour faciliter leur analyse), de leur distance par rapport aux bords du cristal et de l'absence de toute fracture ou capillaire les reliant à l'extérieur (pour s'assurer d'une évolution en système clos, et pour pouvoir les homogénéiser sans risquer la décrépitation). Les inclusions présentant une trop grosse bulle, ou montrant des signes de décrépitation (paroi de l'inclusion brisée, plan d'inclusions fluides à proximité ; Fig. 1.09) n'ont pas été sélectionnées car elles sont susceptibles d'avoir perdu une partie de leur teneur initiale en éléments volatils. Les olivines contenant les inclusions sélectionnées sont décollées de leur lame, retournées et recollées sur une autre lame, puis repolies sur leur seconde face pour améliorer la visibilité lors du chauffage expérimental. Elles sont ensuite re-décollées, nettoyées à l'acétone et dans un bain à ultrasons, pour être enfin prêtes à être montées dans la platine chauffante.

## 2.1.3 Thermométrie optique

### 2.1.3.1 Méthode d'homogénéisation des inclusions magmatiques

Théoriquement, la thermométrie optique est l'étude de l'évolution des inclusions lors d'une augmentation de température, sous une atmosphère. Le but est de déterminer la température de piégeage et de ramener l'inclusion à sa composition initiale. Plus pratiquement, le point le plus important est d'obtenir une inclusion vitreuse homogène à la place du mélange de verre et de minéraux existant dans une inclusion cristallisée. Pour cela, nous avons utilisé la



platine « Vernadsky » (Sobolev et al., 1980 ; Schiano, 2003) fixée à un microscope Olympus BX60 (Fig. 2.02).

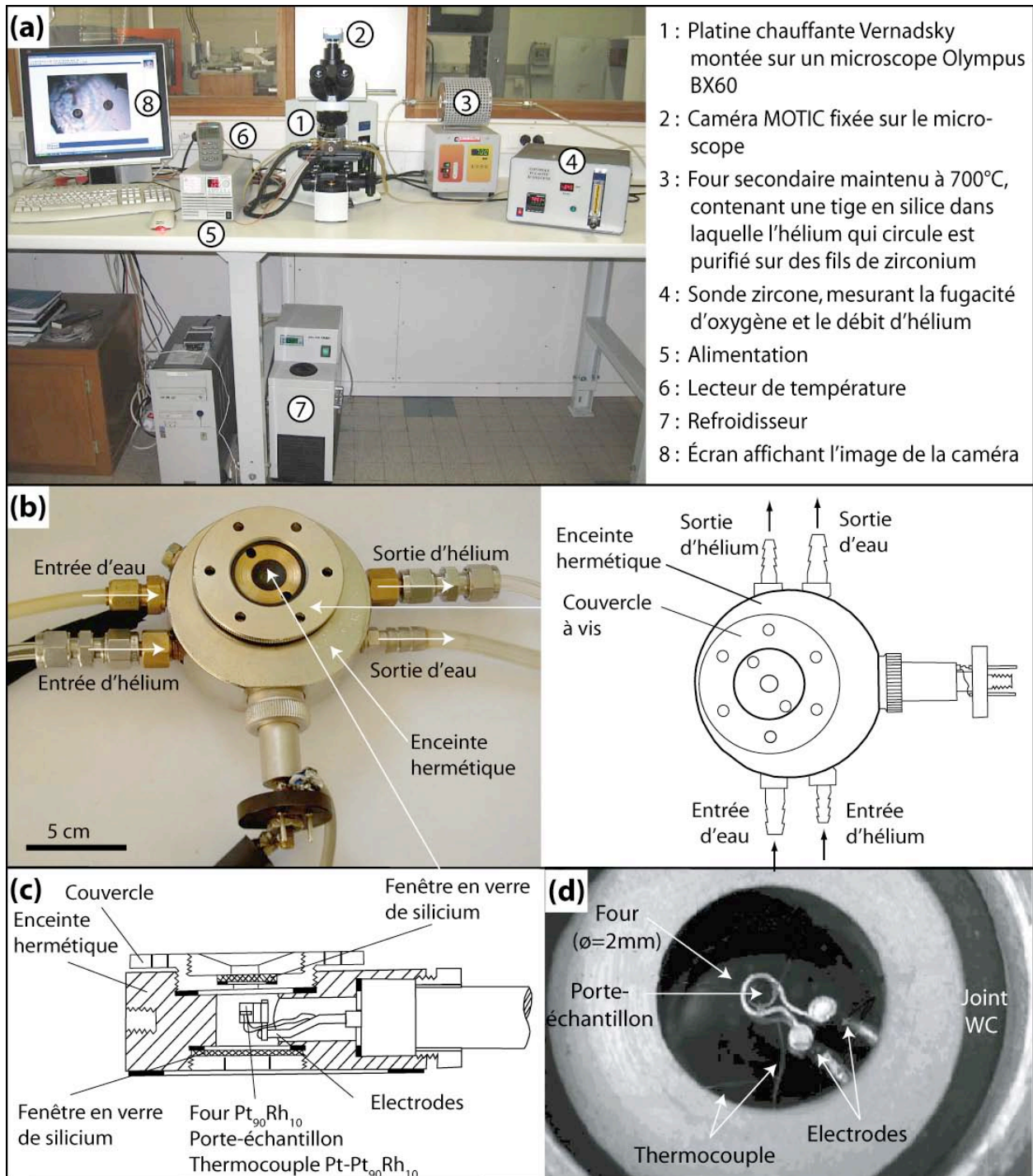


Figure 2.02 : (a) Photographie de l'ensemble du montage permettant d'homogénéiser les inclusions au Laboratoire Magmas et Volcans. (b) Photographie et schéma légendés de la platine Vernadsky (Sobolev et al., 1980 ; Schiano, 2003). (c) Schéma en coupe de la platine. (d) Photographie de détail du four situé au centre de la platine (Sobolev et al., 1980 ; Schiano, 2003).

L'expérience peut être observée en temps réel, soit au microscope, soit sur un écran grâce à une caméra numérique MOTIC fixée sur le microscope (Fig. 2.02a). Le corps de la platine est étanche aux gaz et est refroidi en permanence par un système de circulation d'eau. La température de l'eau (16°C) est régulée par un système de refroidissement externe (Fig. 2.02). Au centre de la platine, un four (Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub>, cylindre de 6 mm de long et 2 mm de diamètre) supporte un porte-échantillon en fil de platine auquel est soudé le thermocouple (Pt-Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub>). Deux fenêtres en silice permettent l'observation sous le microscope (Fig. 2.02b, c). La fugacité d'oxygène à l'intérieur du four est maintenue entre 10<sup>-10</sup> et 10<sup>-9</sup> atm ( $\Delta QFM$  entre -1.74 et -0.74) grâce à une circulation d'hélium (débit de 20 mL/heure) purifié par réaction sur des fils de zirconium (dans un four secondaire à 700°C placé en amont de la platine, Fig. 2.02a). L'utilisation de l'hélium purifié permet à la fois d'éviter toute oxydation de l'olivine à haute température et d'obtenir des vitesses de trempes très rapides (200°C/sec) du fait de la conductivité thermique élevée de l'hélium.

#### 2.1.3.2 Protocole suivi

L'échantillon est placé sur une rondelle de saphir (2 mm de diamètre et environ 200 µm d'épaisseur), elle-même posée sur le porte-échantillon (Fig. 2.02c, d). La température est calibrée à l'aide d'un point d'or et d'un point d'argent (températures respectives de fusion de 961°C et 1064°C). Une calibration très précise de la platine a été réalisée par M. Laubier (2006) en utilisant 4 points d'argent, 5 points d'or et 4 points de fluorure de magnésium (MgF<sub>2</sub>, température de fusion de 1263°C), qui a montré que la reproductibilité de la température était inférieure à 10°C. Les gradients horizontaux et verticaux dans le four sont inférieurs à 15°C (Jannot, 2005 ; Sonzogni, 2006 ; Fig. 2.03).

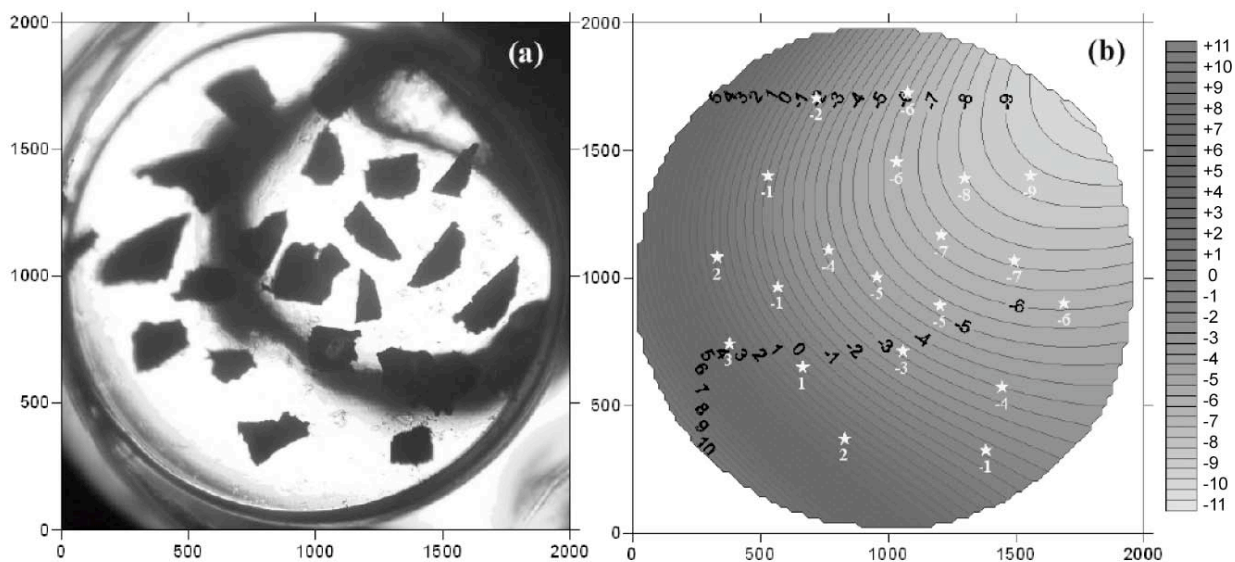


Figure 2.03 : Gradient thermique dans la platine Vernadsky (Sonzogni, 2006), obtenu par fusion de grains d'or disposés sur toute la surface de la lamelle de saphir. (a) Photographie illustrant la disposition des grains d'or. (b) Carte des isothermes, gradués en écarts de température entre la température théorique de fusion de l'or (1064°C) et la température réelle lue par le thermocouple. Le point chaud se situe au SW de la carte (là où les points d'or fondent en premier), le point froid étant au NE. Le gradient total du SW au NE de la rondelle de saphir est de 12°C.

Une bonne expérience d'homogénéisation dépend tout d'abord du respect de la cinétique de dissolution des minéraux fils : la vitesse de chauffage doit être inférieure à la vitesse de dissolution des minéraux fils afin que l'équilibre thermodynamique entre le liquide et les minéraux soit respecté (Gaetani et Watson, 2000). Cependant les inclusions doivent être laissées à haute température pendant un temps limité, afin d'éviter toute rééquilibration avec l'olivine hôte et toute perte en eau (voir chapitre 1). Des expériences préliminaires ont été effectuées pour déterminer les vitesses de chauffage optimales : 0,5°C/s pendant 20 minutes, 0,4°C/s pendant 20 minutes, 0,1°C/s jusqu'à la disparition du dernier minéral fils, et 10 minutes d'attente à température constante afin de fondre la surcroissance d'olivine (Fig. 2.04). Toutes les homogénéisations sont effectuées selon cette rampe de température, qui est ensuite ajustée en fonction du comportement de chaque inclusion pendant leur chauffe. En effet, la taille de l'inclusion, la viscosité du liquide et la vitesse de fusion des minéraux fils influencent la température d'homogénéisation. La durée moyenne d'une homogénéisation est de 1h10 et l'inclusion est en général laissée moins de 20 minutes à une température supérieure à 1100°C. Pour les trois échantillons étudiés, une persistance de la bulle a été observé, même lors des tests à très haute température (>1500°C). Cette persistance de la bulle est liée à la déformation élastique de l'olivine lors de la décompression (Schiano, 2003 ; voir chapitre 1) et/ou à la richesse en éléments volatils de l'inclusion. Elle peut aussi être causée par la sur-saturation en CO<sub>2</sub> du

liquide à la pression de piégeage. Au cours de ces expériences, la température maximale de chauffage ( $T_{max}$  sur la Figure 2.02) représente la température de fusion du dernier germe cristallin. Après la trempe, on obtient un verre et une phase fluide (dans la bulle). C'est donc plutôt une expérience de « revitrification » que d'homogénéisation.

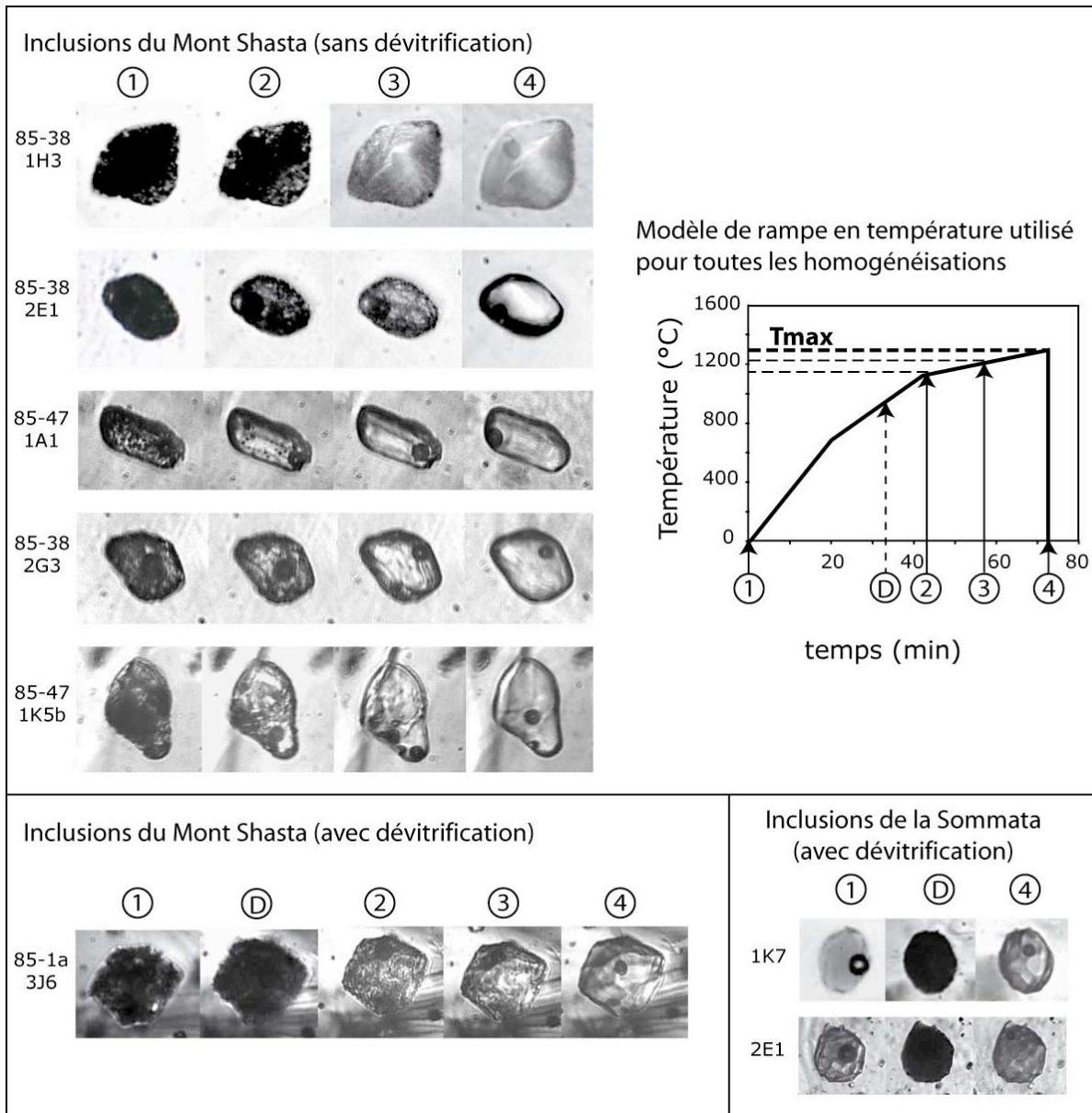


Figure 2.04 : Photographies en lumière transmise de l'évolution de 8 inclusions magmatiques lors de l'augmentation progressive de la température dans la platine (le même modèle de rampe en température est utilisé pour toutes les homogénéisations et il est adapté au fur et à mesure de la chauffe en fonction de la réaction de chaque inclusion à l'augmentation de température). Les inclusions du Mont Shasta et d'Equateur sont cristallisées à température ambiante, et les minéraux fils fondent progressivement pendant l'augmentation de température. Certaines inclusions subissent une dévitrification (point D sur le graphique) vers 800°C (cas de l'inclusion 85-1a 3J6). Les inclusions de la Sommata sont vitreuses. Elles subissent toutes une dévitrification vers 700°C. Pour les trois échantillons étudiés, il a été observé une persistance de la bulle, même lors des tests à très haute température (>1500°C). Les inclusions représentées ont des diamètres variant de 40 à 100  $\mu\text{m}$  environ.

### 2.1.3.3 Signification de la température d'homogénéisation

L'évolution de l'inclusion pendant la chauffe permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques physico-chimiques du système magmatique (Student et Bodnar, 1996). La température à laquelle la première goutte de liquide apparaît dans l'inclusion représente la température au solidus du système. La température de fusion du dernier minéral fils représente la température au liquidus. La température d'homogénéisation est la température où le liquide, les minéraux et la bulle contenus dans l'inclusion redeviennent une phase unique et homogène. C'est une estimation minimale de la température de piégeage de l'inclusion.

Un certain nombre de paramètres peuvent faire varier la température d'homogénéisation, la température du liquidus et celle du solidus. Il existe deux principaux paramètres entraînant un retard à l'homogénéisation, et donc une surévaluation de la température d'homogénéisation : (1) une augmentation de température trop rapide (Danyushevsky et al., 2002a) et (2) un temps de résidence de l'inclusion à haute température trop long, entraînant une déformation de l'inclusion (Skirius et al., 1990 ; Massare et al., 2002 ; Tison, 2006). Plusieurs auteurs ont également montré que les températures d'homogénéisation des inclusions dans les olivines magnésiennes étaient souvent surévaluées (Sobolev et al., 1983 ; Sobolev et Danyushevsky, 1994 ; Gioncada et al., 1998 ; Massare et al., 2002).

Lors des expériences d'homogénéisation pratiquées pendant cette thèse, la bulle de retrait ne disparaissait pas, même lors de tests à très haute température (voir Tableau 2.02, expériences 26 à 33). Donc la température maximale de chauffage est une sous-évaluation de la température d'homogénéisation de l'inclusion. Au vu de toutes ces incertitudes, il a été conclu que la température maximale de chauffage n'avait pas de signification physique certaine. Cependant, un effort a été fait pour chauffer toutes les inclusions dans les mêmes conditions (préparation semblable, cinétique de chauffage proche et flux d'hélium constant). Donc la comparaison relative des températures maximales de chauffage peut apporter des informations importantes sur les caractéristiques physico-chimiques des liquides piégés. Cette comparaison est utilisée par exemple pour les inclusions du Mont Shasta (voir chapitre 4).

#### 2.1.3.4 Problème expérimental : adhérence de l'olivine au saphir

Certains grains d'olivines sont recouverts par un film de matrice basaltique. Lors du chauffage, cette matrice fond à température inférieure à la température d'homogénéisation de l'inclusion. Une fois fondue, elle coule le long de l'olivine et forme un film entre l'olivine et le saphir qui lui sert de support. Après la trempe, ce film soude l'olivine sur le saphir (Fig. 2.05a). L'adhérence du saphir sous l'olivine pose problème : lorsque les grains avec saphir sont montés dans un plot de résine ou d'indium, ils se retrouvent très souvent de biais (Fig. 2.05b). Par conséquent, le saphir (de biais) dépasse du plot en résine et gêne le polissage. De plus, lorsque la surface du grain n'est pas parfaitement parallèle à celle du plot en indium, le faisceau primaire de la SIMS n'arrive pas sur l'échantillon selon le bon angle incident et l'analyse est soit fautive, soit impossible.

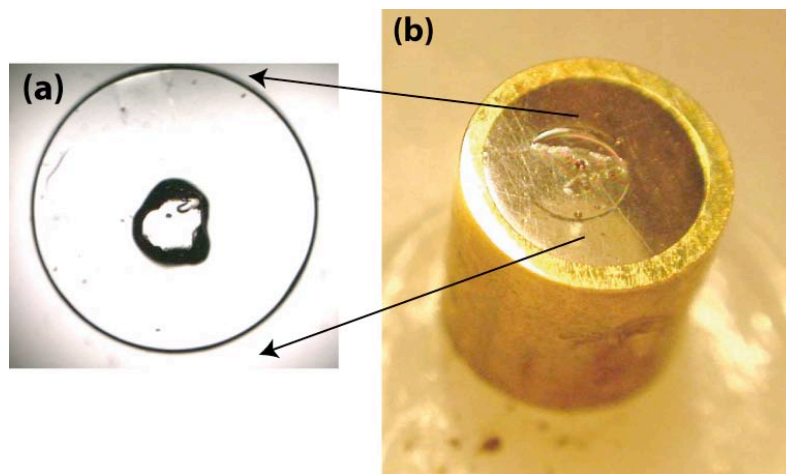


Figure 2.05 : (a) Photographie d'une rondelle de saphir (diamètre : 2 mm) sur laquelle est adhérent un grain d'olivine. Pendant l'homogénéisation de l'inclusion contenue dans ce grain, le support en saphir est resté fixé au grain. (b) Plot en laiton (diamètre : 5mm) contenant de la résine et une rondelle de saphir (diamètre : 2 mm) disposée de biais.

Plusieurs méthodes ont été tentées pour décoller le grain d'olivine : appuyer doucement dessus avec une pince pour briser le film de verre, le scier avec une micro-scie, ou forer le saphir autour de l'olivine. Ces tentatives ont été soldées par des échecs, principalement à cause de la dureté du saphir et de la fragmentation de l'olivine sous le choc. La seule méthode satisfaisante a été de monter les grains avec saphir « à l'envers » dans un plot de résine, c'est-à-dire avec le saphir qui affleure à la surface du plot. Ces saphirs ont ensuite été entièrement polis sur des tapis de carbure de silicium à gros grain (taille 500), jusqu'à ce que l'olivine affleure. Cette étape est

très contraignante, car les saphirs, très durs, sont longs à polir (~1h). Les grains sont ensuite décollés de la résine avec un fer à souder et la procédure classique de préparation des échantillons peut reprendre son cours.

### 2.1.3.5 Résumé des expériences d'homogénéisation

Le Tableau 2.02 présente toutes les expériences d'homogénéisation réalisées au cours de cette thèse. Les inclusions des expériences grisées (expériences tests, inclusions décrépitées, persistance de phases minérales, olivine oxydée en raison de problèmes expérimentaux...) n'ont pas été utilisées par la suite.

Tableau 2.02 : Liste des expériences d'homogénéisation réalisées au cours de cette thèse, avec leur durée, la température maximale de chauffe, les observations de l'inclusion à la fin de l'expérience et les éventuels problèmes rencontrés. PICH : Pichincha ; PDA : Pan de Azucar ; SOM : Sommata ; 85-38, 85-1a, 85-47 et 95-15 : quatre échantillons du Mont Shasta.

numéro	date	échantillon	durée	Tmax	observations
1	03/10/10	à vide		1267	Test de calibration
2	04/10/10	PDA 7F10	0h55	1177	reste une bulle et deux spinelles
3	05/10/10	PDA 6K9	0h50	1198	reste une bulle, un spinelle et des sulures
4	05/10/10	PDA 8I8	0h50	1257	reste une bulle, un spinelle et des sulures
5	13/10/10	PICH 2F6	0h50	1265	reste une bulle, un spinelle et des sulures
6	13/10/10	PICH 5D1	0h30	1244	reste une bulle et des sulfures
7	13/10/10	PICH 4L2	0h35	1181	reste une bulle et des sulfures
8	13/10/10	PICH 5D5	1h10	1253	reste une bulle, un spinelle et des sulures
9	14/10/10	PDA 7J3	0h40	1205	reste une bulle et un spinelle
10	14/10/10	PDA 5E2	1h10	1233	reste une bulle
11	14/10/10	PDA 6H7	0h35	1226	reste un gros minéral
12	26/10/10	PICH 2D9	0h45	1232	reste une bulle
13	26/10/10	PICH 5I10	0h30	1232	reste une bulle
14	26/10/10	PICH CV	0h40	1236	reste une bulle
15	13/02/11	PDA 13E1	1h20	1235	reste un minéral, inclusion déformée
16	13/02/11	PDA 12C3	1h25	1269	inclusion décrépitée
17	13/02/11	PDA 9B5	0h50	1298	la bulle a disparue, inclusion légèrement déformée
18	14/02/11	PDA 8H7	1h	1321	inclusion fracturée
19	14/02/11	PDA 5A5	0h35	1248	olivine oxydée
20	14/02/11	PDA 2I2	0h50	1278	reste une bulle
21	15/02/11	PICH 5E3	0h45	1216	reste une bulle, un spinelle et des sulures
22	20/02/11	PDA 10E2	2h	1261	reste une bulle
23	20/02/11	PDA 6K8	1h55	1236	reste une bulle et un spinelle
24	20/02/11	PDA 10H2	2h	1305	reste une bulle et des sulfures
25	20/02/11	PDA 10E1	1h50	1275	reste une bulle, un spinelle et des sulures
26	2/04/12	SOM 1G3	2h10	1352	test de disparition de la bulle: bulle revenue pendant la trempe, inclusion déformée
27	3/04/12	SOM 1K2	2h	1365	test de disparition de la bulle: inclusion décrépitée
28	4/04/12	SOM 1K5	2h	1594	test de disparition de la bulle: inclusion déformée
29	5/04/12	SOM 1K7	2h	1454	test de disparition de la bulle: bulle revenue pendant la trempe, inclusion déformée
30	5/04/12	SOM 2E1	1h45	1376	test de disparition de la bulle: bulle revenue pendant la trempe
31	15/04/12	85-38 2C1	1h50	1586	test de disparition de la bulle: bulle revenue pendant la trempe, inclusion déformée
32	15/04/12	85-38 3C2	1h15	1594	test de disparition de la bulle: inclusion déformée et fracturée
33	15/04/12	85-38 1D6	1h	1590	test de disparition de la bulle: bulle revenue pendant la trempe, inclusion déformée
34	16/04/12	85-38 1D7	1h20	1342	reste une bulle
35	16/04/12	85-38 1D4	1h10	1353	inclusion décrépitée
36	17/04/12	85-38 1H2	1h30	1276	reste une bulle

Tableau 2.02 (suite) :

numéro	date	échantillon	durée	T max	observations	
37	17/04/12	85-38	1G6	1h20	1334	reste une bulle
38	17/04/12	85-38	1J7	1h40	1349	reste une bulle
39	24/04/12	95-15	1C3	1h45	1369	inclusion décrépîtée
40	25/04/12	95-15	2A3	1h30	1296	reste une bulle et un spinelle
41	25/04/12	85-1a	3D2	1h15	1241	reste une bulle et un spinelle
37	17/04/12	85-38	1G6	1h20	1334	reste une bulle
42	25/04/12	85-1a	3A6	1h10	1239	reste une bulle
43	25/04/12	85-1a	3C4	1h15	1211	reste une bulle
44	26/04/12	85-1a	1L3	1h30	1356	inclusion décrépîtée
45	26/04/12	85-1a	2A5	1h30	1296	reste une bulle et un spinelle
46	29/04/12	85-1a	1E5	1h10	1209	reste une bulle
47	29/04/12	85-38	1H3	1h40	1324	reste une bulle
48	29/04/12	85-38	1I5	1h25	1345	reste un spinelle
49	30/04/12	85-47	1A1	1h20	1307	reste une bulle et un spinelle
50	1/05/12	85-47	1K5	1h	1283	reste une bulle
51	30/04/12	85-1a	3G6	1h20	1268	reste une bulle et un spinelle
52	1/05/12	85-1a	3J6	1h30	1261	reste une bulle, un spinelle et des sulfures
53	1/05/12	85-38	2G3	1h40	1292	inclusion décrépîtée
54	6/05/12	85-38	2E1	1h30	1345	reste une bulle
55	6/05/12	85-38	4A3	1h40	1338	reste une bulle
56	7/05/12	85-38	1I2	1h30	1339	inclusion décrépîtée
57	7/05/12	85-1a	1J9	1h25	1316	reste une bulle
58	8/05/12	85-38	2E8	1h35	1405	inclusion décrépîtée
59	8/05/12	85-38	1A8	1h20	1287	c'était une inclusion minérale de CPX, pas une inclusion magmatique
60	10/05/12	85-38	2G8	1h25	1350	reste une bulle
61	10/05/12	85-38	2F5	1h20	1321	reste une bulle
62	20/06/12	SOM	2J5	1h	1228	reste une bulle
63	20/06/12	SOM	7B6	1h40	1161	reste une bulle
64	20/06/12	SOM	6G1	1h	1157	reste une bulle
65	20/06/12	SOM	6D3	1h	1217	reste une bulle
66	20/06/12	SOM	5G6	1h40	1211	reste une bulle
67	21/06/12	SOM	8I8	1h50	1219	reste une bulle
68	21/06/12	SOM	8H3	1h	1216	reste une bulle
69	21/06/12	SOM	8I5	1h	1240	reste une bulle
70	24/06/12	85-47	1I5	1h20	1299	reste deux bulles et des sulfures
71	24/06/12	95-15	1L8	1h10	1253	reste une bulle
72	24/06/12	95-15	2D3	1h	1225	reste une bulle
73	25/06/12	95-15	2D8	1h40	1392	reste un gros minéral
74	24/06/12	95-15	2H7	1h05	1245	reste une bulle
75	25/06/12	95-15	2I2	1h55	1188	reste une bulle
76	26/06/12	95-15	2J5	1h	1208	reste une bulle et un spinelle
77	26/06/12	95-15	2I8	1h	1171	reste une bulle
78	26/06/12	95-15	2I5	1h15	1227	reste une bulle, un spinelle et des sulfures

### 2.1.4 Préparation des inclusions magmatiques en vue de leur analyse

Pour les analyses à la microsonde électronique, chaque olivine contenant une inclusion vitreuse ou une inclusion homogénéisée est montée séparément dans un petit plot de résine (sections de tube en laiton de 5 mm de diamètre ; Fig. 2.05b ; 2.06). Les inclusions sont mises à l'affleurement une par une, par polissage sur des tapis de carbure de silicium (1200 et 2400). La surface est ensuite polie sur des tapis diamants (6, 3 et 1/4  $\mu\text{m}$ ). Les plots ainsi polis sont regroupés huit par huit dans un barillet de 2,54 cm (1 pouce) de diamètre (Fig. 2.06). Ils sont



lavés à l'alcool et aux ultrasons, et leur surface est recouverte d'un film de carbone conducteur avant l'analyse.

Pour les analyses à la sonde ionique, chaque grain est décollé de la résine à l'aide d'un fer à souder équipé d'une fine aiguille, puis pressé dans un plot en aluminium de 2,54 cm rempli d'indium (Fig. 2.06). Une fois le plot rempli, il est laissé sous presse dans un étau pendant quelques heures afin de s'assurer que les surfaces de chaque grain soient bien parallèles entre elles et parallèles à la surface du porte-échantillon. Les plots sont lavés à l'alcool, puis aux ultrasons dans de l'eau distillée. Avant l'analyse, la surface est recouverte d'un film d'or conducteur.

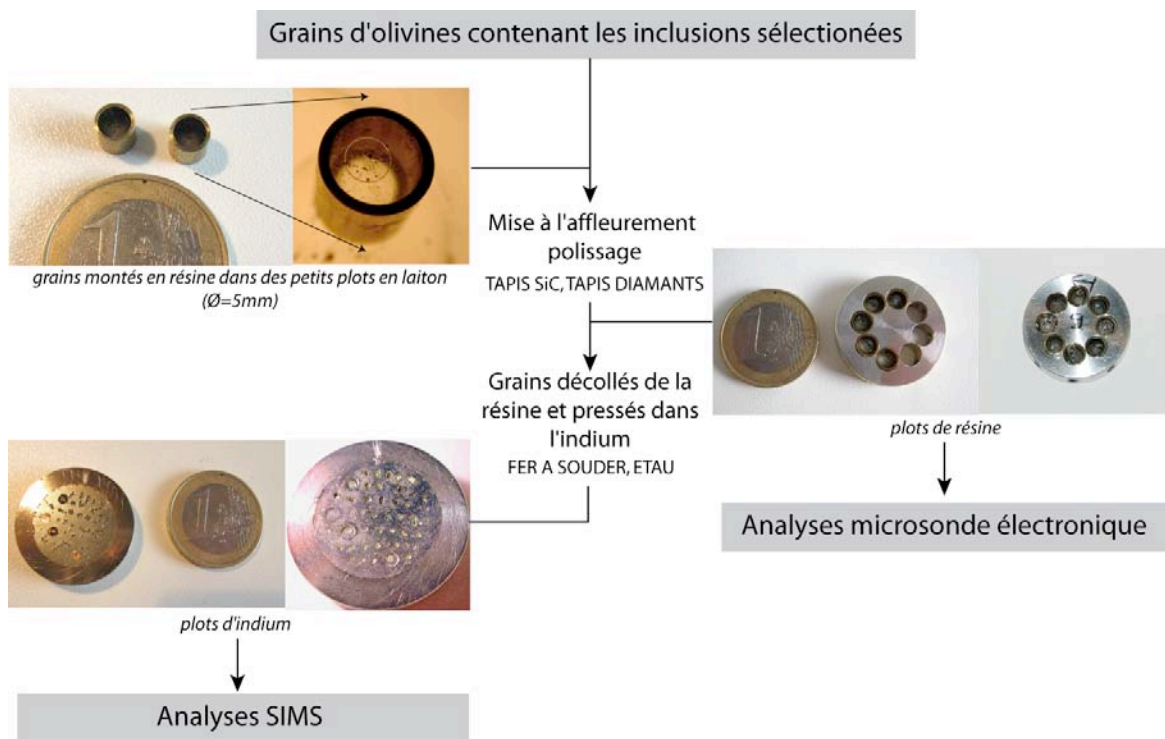


Figure 2.06 : Schéma récapitulatif de la préparation des plots en vue de l'analyse des inclusions. Le polissage et les mesures à la microsonde électronique sont effectués à l'aide des plots de résine. Par contre, les analyses à la SIMS se font dans des plots d'indium. SiC : carbure de silicium. Une pièce d'un euro sert d'échelle sur chaque photo.

Le processus de sélection et de préparation des échantillons diminue fortement le nombre d'inclusions disponibles. En moyenne, sur 1000 olivines triées et collées sur des lames, seules 100 contiennent des inclusions. Sur ces 100 inclusions, seulement 16 sont sans fractures et assez grosses, pour pouvoir être chauffées puis analysées dans de bonnes conditions. Le rendement des étapes de sélection et de préparation des inclusions est donc de 1,6% environ.

## 2.2 Méthodes analytiques

### 2.2.1 Introduction aux techniques d'analyses ponctuelles et récapitulatif des séances d'analyses

L'analyse des inclusions magmatiques requiert des techniques ponctuelles d'analyse in situ de très petits volumes d'échantillons sous forme solide. Les principales méthodes utilisées sont la microsonde électronique (éléments majeurs, mineurs, quelques éléments traces comme F, Cl et S) et la microsonde ionique (éléments traces, éléments volatils et isotopes). D'autres méthodes existent, comme le spectromètre de masse à ablation laser (éléments traces et isotopes), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, pour H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>), et la spectroscopie Raman (principalement H<sub>2</sub>O), mais ces méthodes n'ont pas été utilisées au cours de cette étude. Toutes les méthodes d'analyses in situ citées ci-dessus sont basées sur le même principe : on dirige sur l'échantillon un faisceau primaire (composé d'électrons, d'ions, de protons ou de rayons X) puis on récupère une émission secondaire (faisceau rétrodiffusé ou transmis, ions arrachés, photons ou électrons émis) qui permet de caractériser la composition de l'échantillon.

Pour chacune de ces techniques, le volume analysé est très petit (de moins d'un  $\mu\text{m}^3$  à quelques centaines de  $\mu\text{m}^3$ ) et la quantité de certains éléments est infime. Les erreurs associées aux analyses ponctuelles sont donc plus grandes que celles des analyses des roches totales en solution. L'intensité du signal mesuré est proportionnel à la concentration de chaque élément mesuré dans l'échantillon. On calcule ces concentrations grâce à l'analyse dans les mêmes conditions analytiques de standards de composition connue. C'est le choix de standards adaptés et la qualité de leur analyse qui sera en grande partie responsable de la qualité des analyses. Un bon standard possède les qualités suivantes : il a été produit en quantité suffisante pour pouvoir être distribué dans de nombreux laboratoires, sa composition est connue de manière précise, proche de celle de l'échantillon à mesurer et enfin il est homogène. L'utilisation de standards secondaires permet aussi de juger de la bonne qualité des analyses. Les Tableaux 2.03, 2.04 et 2.05 synthétisent les différentes séances d'analyses réalisées au cours de cette thèse.

Tableau 2.03 : Récapitulatif des séances MEB (imagerie et quelques analyses qualitatives) effectuées au cours de cette thèse

séance	date	échantillons
1	20 oct-06	Equateur
2	2 et 6 juin-08	Equateur
3	23 mars-09	Sommata, Shasta

Tableau 2.04 : Récapitulatif des séances d'analyses à la SIMS effectuées au cours de cette thèse. Voir paragraphe 2.2.4 pour la description des différentes SIMS et des programmes d'analyses.

séance	SIMS	date	programme	échantillons
1	Cameca 3f CRPG	29-jan-07	traces	Equateur
		30-jan-07	traces	
		31-jan-07	traces	
		1-fév-07	traces	
		2-fév-07	bore	
2	Cameca 1280 WHOI (volatils et bore) et Cameca 3f WHOI (traces)	8-avr-07	volatils	Equateur, Sommata
		9-avr-07	volatils	
		10-avr-07	volatils	
		11-avr-07	volatils	
		12-avr-07	volatils	
		13-avr-07	volatils, traces	
		14-avr-07	volatils, traces	
		15-avr-07	volatils, traces	
		16-avr-07	bore	
		17-avr-07	bore	
		18-avr-07	bore	
3	Cameca 1280 WHOI (volatils et bore) et Cameca 3f WHOI (traces)	28-aoû-08	volatils	Sommata, Shasta
		29-aoû-08	volatils	
		30-aoû-08	volatils	
		31-aoû-08	volatils	
		1-sep-08	traces	
		2-sep-08	traces	
		3-sep-08	traces	
		5-sep-08	traces	
		8-sep-08	bore	
		9-sep-08	bore	
		10-sep-08	bore	
		11-sep-08	bore	
		12-sep-08	bore	
		13-sep-08	bore	
		14-sep-08	bore	
		15-sep-08	bore	
		16-sep-08	bore	
17-sep-08	bore			

Tableau 2.05 : Récapitulatif des séances d'analyses à la microsonde électronique effectuées au cours de cette thèse. Voir paragraphes 2.2.3 pour la description des programmes d'analyses.

séance	date	programme	échantillons
1	30-oct-06	olivines	Equateur
	31-oct-06	verres	
	8-nov-06	volatils	
2	23-jan-07	olivines, verres, volatils	Equateur
3	5-mars-07	olivines	Equateur, Sommata
	8-mars-07	verres	
	9-mars-07	volatils	
4	17-mars-08	olivines	Equateur
5	19-mai-08	olivines	Shasta
	23-mai-08	verres	
	26-mai-08	volatils	
	27-mai-08	volatils	
6	30-juin-08	Spéciation du soufre	Equateur, Shasta, Sommata
7	10-juil-08	olivines	Shasta Sommata
	11-juil-08	verres	
	17-juil-08	volatils	
8	28-oct-08	olivines, verres	Shasta
	29-oct-08	volatils	
9	07-juil-09	olivines, verres	Shasta
	24-juil-09	volatils	

## 2.2.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé au Laboratoire Magmas et Volcans est de type JEOL 519LV. Il contient un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS ou « Energy Dispersive Spectrometry »). Il a été utilisé occasionnellement (Tableau 2.03) pour (1) observer les inclusions et les éventuelles zonations en composition dans les inclusions ou les olivines hôtes à proximité des inclusions, (2) obtenir des informations qualitatives sur la composition des minéraux fils des inclusions et (3) observer la forme et la localisation des cratères de sonde ionique après analyse. Le principe de fonctionnement est le suivant : un faisceau primaire d'électrons incidents excite la surface de l'échantillon. Les détecteurs récupèrent soit les électrons secondaires ou les électrons rétro-diffusés (mode imagerie), soit les photons (mode analyse). L'utilisation des électrons secondaires émis par la surface de l'échantillon permet d'obtenir une image traduisant la topographie de cette surface (SEI ou « Secondary Electron Imagery »). Les électrons rétro-diffusés ou BSEI (Back Scattered Electrons Imagery) sont émis sous l'effet de la pénétration du faisceau primaire un peu plus en profondeur dans l'échantillon et leur énergie est fonction des numéros atomiques des éléments rencontrés. Les images produites rendent compte des contrastes chimiques présents dans la zone étudiée : plus l'élément est lourd, plus l'image sera brillante. Le mode analyse permet la récupération des photons émis par le

détecteur EDS. On obtient un spectre en énergie qui permet une analyse qualitative de l'échantillon.

## 2.2.3 Microsonde électronique

### 2.2.3.1 Principe de fonctionnement

La microsonde électronique qui a été utilisée est la microsonde CAMECA SX 100 du Laboratoire Magmas et Volcans. C'est une méthode d'analyse in situ, non destructrice, qui a servi à la mesure des concentrations en éléments majeurs et mineurs des olivines et des inclusions ainsi que pour la mesure des concentrations en Cl, F et S des inclusions. Un point important est la détermination de la teneur en silice de chaque inclusion, teneur qui sera ensuite nécessaire lors des analyses à la sonde ionique, la silice étant utilisée comme standard interne (voir paragraphe 2.2.4). La microsonde électronique est constituée d'un canon à électron et de quatre spectromètres à dispersion d'onde (WDS ou « Wavelength Dispersive Spectrometer » ; Fig. 2.07).

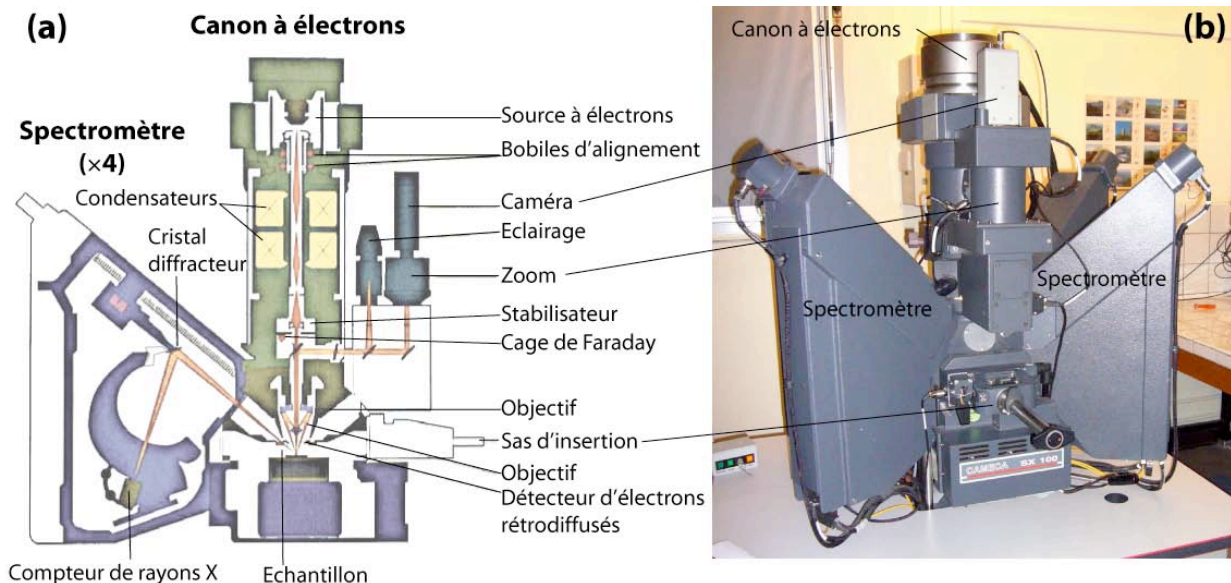


Figure 2.07 : Schéma explicatif (a) et photographie (b) de la microsonde électronique Cameca SX100 du Laboratoire Magmas et Volcans. La hauteur totale de la microsonde est d'environ 1m (schéma d'après <http://www.gm.univ-montp2.fr>).

L'échantillon, placé dans une chambre sous vide, est bombardé par un faisceau primaire d'électrons accéléré par une tension primaire de 15 kV et focalisé par un jeu de lentilles électromagnétiques. Les électrons absorbés excitent la matière, qui émet des rayons X de longueur d'onde caractérisant les éléments présents dans l'échantillon et d'intensité proportionnelle à leur concentration. Les ondes émises sont dispersées selon leur longueur d'onde à l'aide d'un cristal monochromateur d'orientation variable. L'intensité pour chaque longueur d'onde est mesurée par un détecteur photoélectrique. En comparant les longueurs d'ondes et les intensités des rayons X émis par l'échantillon avec celles émises par les standards, on peut déterminer de manière quantitative la concentration de chaque élément dans l'échantillon.

### 2.2.3.2 Conditions analytiques

L'ensemble des conditions analytiques utilisées lors des analyses à la microsonde électronique est présenté dans le Tableau 2.06.

Tableau 2.06 : Conditions analytiques utilisées pour les mesures des concentrations en éléments majeurs dans les olivines (programme « olivines »), dans les inclusions (programme « verres »), et des concentrations en éléments volatils dans les inclusions (programme « volatils »). Les cristaux de diffraction utilisés sont TAP (phtalate acide de thallium), PET (pentaerythritol) et LiF (fluorure de lithium). Les calibrants utilisés sont des minéraux (naturels ou synthétiques) et des verres basaltiques (ATHO et VG2, compositions reportées en annexe).

programme	voltage	courant	taille du spot	nb de cycles	cristal	élément	temps par cycle (s)	calibré sur :
olivines	15 kV	15 nA	ponctuel (2 à 3 µm)	1	TAP	Mg	40	forstérite
					PET	Ca	30	wollastonite
						Ti	20	titanomagnétite
						Cr	20	oxyde de chrome
					LIF	Fe	40	fayalite
						Mn	10	titanomagnétite
						Ni	20	olivine
TAP	Si	20	wollastonite					
verres	15 kV	8 nA	5 à 20 µm	1	TAP	Na	10	albite
						Mg	30	périclase
					LIF	Fe	40	hématite
						Mn	30	titanomagnétite
						PET	Ti	20
					P		10	apatite
					K		40	orthose
					Ca		10	wollastonite
					TAP	Si	10	verre ATHO
						Al	20	verre VG2
volatils	15 kV	80 nA	5 à 20 µm	5 à 10	TAP	F	20	CaF <sub>2</sub>
					TAP	F	20	CaF <sub>2</sub>
					PET	Cl	10	scapolite
						S	10	verre VG2
					TAP	F	20	CaF <sub>2</sub>

Les olivines sont analysées avec un courant de 15 nA et un faisceau ponctuel (2-3  $\mu\text{m}$  ; Tableau 2.06). Pour détecter d'éventuelles zonations dans l'olivine ou autour de l'inclusion, deux à quatre points d'analyses par olivine ont été réalisées, à différentes distances de l'inclusion et du bord de l'olivine. Les inclusions ont été analysées une à trois fois chacune, en fonction de leur taille. Afin de limiter la perte en sodium lors de l'analyse des verres (Nielsen et Sidgursson, 1981), le courant est diminué à 8 nA et le faisceau est défocalisé à 5, 10 ou 20  $\mu\text{m}$ , selon la taille de l'inclusion (Tableau 2.06). De plus, le sodium est analysé en premier afin d'éviter toute perte due au réchauffement de l'échantillon. Cette procédure a été testée sur des standards de verre basaltiques et aucune perte n'a été enregistrée (Laubier, 2006). En effet, les verres analysés sont de composition basaltique, alors que la perte en sodium existe principalement lors de l'analyse de verres de composition plus évoluée (andésite ou dacites). Plusieurs tests ont été effectués dans le verre des plus grosses inclusions pour comparer les résultats des analyses obtenues avec différentes défocalisations (spot de 5, 10 ou 20  $\mu\text{m}$ ). Aucune variation significative n'a été observée (Tableau 2.07).

Tableau 2.07 : Comparaison de trois points d'analyses en éléments majeurs de l'inclusion PDA3E E2b (Pan de Azucar) en utilisant un faisceau défocalisé à 5, 10 out 20  $\mu\text{m}$ . La variation observée est inférieure aux erreurs analytiques associées à la mesure de chaque élément (voir Tableau 2.09).

taille du spot	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>t</sub>	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
20 $\mu\text{m}$	43,91	1,52	17,60	12,25	0,22	6,43	4,38	9,95	1,58	0,85	98,68
10 $\mu\text{m}$	43,17	1,55	17,66	11,89	0,22	6,62	4,30	9,99	1,55	0,84	97,85
5 $\mu\text{m}$	44,78	1,42	17,56	11,77	0,18	6,40	4,19	9,93	1,59	0,94	98,77
moyenne	43,95	1,49	17,61	11,97	0,21	6,48	4,29	9,96	1,57	0,87	98,43
écart-type (%)	1,84	4,43	0,29	2,07	9,85	1,84	2,15	0,28	1,27	6,44	0,52

Les éléments volatils Cl, F et S sont présents en faible quantité dans les verres basaltiques. Pour obtenir les concentrations en Cl, F et S des inclusions avec une bonne précision, un courant et des temps de comptage plus élevés ont été utilisés (80 nA, entre 50 et 300 secondes ; Tableau 2.06). Afin de limiter l'échauffement de la zone analysée et donc de diminuer la perte en éléments volatils, les temps de comptages ont été décomposés en 5 à 10 périodes d'acquisition de 10 ou 20 secondes chacune (Tableau 2.06 ; Moune, 2005 ; Laubier, 2006). Entre chaque période d'analyse, la cage de Faraday est remise en place, ce qui permet à l'échantillon de se refroidir. Aucune variation de la concentration en éléments volatils n'a été observée au cours du temps lors de ces analyses fragmentées (Fig. 2.08).

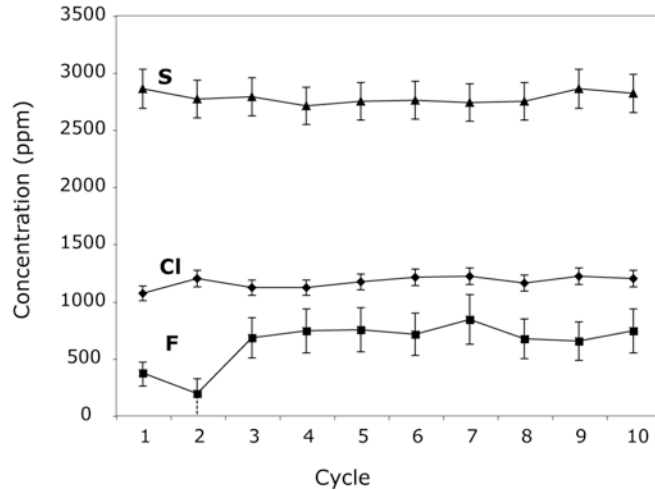


Figure 2.08 : Variation des concentrations en Cl, F et S mesurées dans l'inclusion PDA3E H3a au cours de 10 cycles d'analyse (temps de comptages utilisés pour chaque cycle : 10s pour Cl et S, 20s pour F). La cage de Faraday est remise en place entre chaque cycle, ce qui diminue le risque de dévolatilisation de la zone analysée.

La technique de la fragmentation des temps de comptage est comparable à la procédure automatisée CSIRO développée pour les microsondes Cameca SX50 (Robinson et Graham, 1992). L'analyse du F sur le cristal TAP permet une analyse sans interférences. Ce cristal est peu sensible, donc la limite de détection du F est élevée (200 ppm). Cette procédure reste satisfaisante pour les verres riches en F. Par contre, pour les verres contenant une faible quantité de F (cas des inclusions de l'échantillon 85-38 de Shasta), l'analyse à la microsonde ionique a été privilégiée (voir section 2.2.5).

La microsonde électronique a aussi été utilisée pour déterminer la spéciation du soufre dans les inclusions (Wallace et Carmichael, 1994 ; Métrich et Clocchiatti, 1996 ; Rowe et al., 2007 ; 2009). Le S existe sous deux formes principales dans les verres silicatés contenant du fer : la forme réduite sulfure ( $S^{2-}$ ) et la forme oxydée sulfate ( $S^{6+}$ ). Selon l'état d'oxydation du verre, le pic du soufre se décale à différentes positions entre ces deux pôles. La position (en longueur d'onde) de la raie  $K_{\alpha}$  du S caractérise la spéciation du soufre dans l'échantillon (déterminée par la fraction molaire du S sous forme sulfate,  $S^{6+}/S_{total}$ ), qui est fonction de la fugacité d'oxygène  $f_{O_2}$ , de la composition du liquide et de ses conditions P-T de formation (Wallace et Carmichael, 1994). La position du pic du S est déterminée dix fois de suite dans chaque inclusion. La spéciation du soufre est ensuite calculée en utilisant un standard de sulfure pur (sphalérite, ZnS) et un standard de sulfate pur (barytine, BaSO<sub>4</sub>) de la manière suivante :

$$X(S^{6+})_{ech} = [\Delta\lambda(SK_{\alpha})_{sulfure} - \Delta\lambda(SK_{\alpha})_{ech}] / [\Delta\lambda(SK_{\alpha})_{sulfure} - \Delta\lambda(SK_{\alpha})_{sulfate}]$$



Les standards sont analysés avant et après chaque échantillon. L'erreur associée à la détermination de  $X(S^{6+})=S^{6+}/S_{total}$  (valeur comprise entre 0 et 1) est de 0,09. Les valeurs moyennes obtenues (moyennes pour chaque échantillon reportées dans le Tableau 2.08) ont été utilisées pour calculer la fugacité d'oxygène (Wallace et Carmichael, 1994 ; en utilisation les températures moyennes de fusion des derniers minéraux fils, déterminés expérimentalement) et le rapport  $Fe^{3+}/Fe^{total}$  des liquides étudiés (Kilinc et al., 1983).

Tableau 2.08 : Spéciation du S mesurée à la microsonde électronique dans chaque groupe d'inclusion ; fugacité d'oxygène et spéciation du fer calculées à partir de la spéciation du S. n : nombre d'inclusions.  $X(S^{6+})$  : fraction molaire du S sous forme  $S^{6+}$ , valeur moyenne sur les n inclusions.  $\sigma$  : écart-type sur les n inclusions.  $\Delta NNO = \log(f_{O_2-échantillon}) - \log(f_{O_2-Ni-NiO})$ .

échantillon	n	$X(S^{6+})$	$\sigma$	$\Delta NNO$	$Fe^{3+}/Fe^{total}$
Pichincha (Equateur)	4	0,43	0,13	0,34	0,14
Pan de Azucar (Equateur)	6	0,08	0,04	-0,61	0,10
Sommata (Vulcano, Italie)	6	0,76	0,07	0,96	0,22
Shasta 85-38 (Etats-Unis)	3	0,07	0,05	-0,70	0,07
Shasta 85-1a et 85-47 (Etats-Unis)	2	0,23	0,01	-0,06	0,10
Shasta 95-15 (Etats-Unis)	2	0,46	0,08	0,39	0,13

### 2.2.3.3 Erreurs associées aux mesures

La plupart des éléments sont calibrés sur des minéraux, sauf Si et Al, qui sont calibrés sur des verres basaltiques (Tableau 2.06). Le total et la stoechiométrie de chaque analyse d'olivine sont systématiquement contrôlés. La mesure du bruit de fond est systématiquement réalisée de part et d'autre de chaque pic. Des standards de verres basaltiques autres que ceux déjà utilisés pour la calibration sont analysés de manière répétée en début et en fin de chaque séance pour s'assurer de la stabilité des calibrations (VG-A99, ALVIN981-R23, Ke12 ; compositions reportées en annexe). La justesse d'une mesure est quantifiée par l'écart entre la composition mesurée d'un standard et sa composition certifiée (Tableau 2.09).

La reproductibilité représente la variation des compositions lors d'analyses répétées dans un standard ou un échantillon (Tableau 2.09). L'erreur analytique (ou précision) et la limite de détection rendent compte des statistiques de comptage : elles sont estimées à partir des temps de comptages, du nombre de coups par secondes mesuré sur chaque pic pour l'échantillon et le standard, et du bruit de fond (Ancy et al., 1978). En général, l'erreur analytique associée à l'analyse d'un élément est supérieure à la justesse et à la reproductibilité déterminées sur des

standards pour ce même élément (Tableau 2.09). C'est donc cette erreur qui sera utilisée lors de l'interprétation des résultats.

*Tableau 2.09 : Détail des différentes erreurs associées aux analyses à la microsonde électronique. L'erreur analytique moyenne (2 sigmas pour les éléments majeurs, erreur sur la moyenne des cycles analytiques pour les volatils), la reproductibilité sur les standards et sur un exemple d'échantillon et la justesse sont données en % relatifs. La limite de détection et les moyennes d'analyses répétées sur un échantillon ou sur un standard sont donnés en %poids pour les éléments majeurs, et en ppm pour les éléments volatils. Les valeurs grisées représentent des analyses en dessous de la limite de détection, donc les données en ces éléments sont uniquement reportées de manière qualitative. Les compositions des standards sont reportées en annexe.*

programme		erreur analytique (%)	limite de détection	reproductibilité sur un échantillon		reproductibilité sur le standard		justesse (%)	standard
				moy (n=5)	écart type (%)	moy (n=5)	écart type (%)		
olivines	SiO <sub>2</sub>	1,2	0,06	39,30	1,1	41,16	0,87	0,57	San Carlos
	TiO <sub>2</sub>	200	0,07	0,02	93,1				
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	0,08	0,03	53,2				
	NiO	20	0,07	0,36	12,2	0,34	11,33	13,91	
	FeO	2	0,05	17,31	1,2	9,07	1,22	1,65	
	MnO	40	0,10	0,31	9,3	0,14	24,09	19,04	
	MgO	1	0,04	43,60	0,4	49,45	0,59	0,53	
	CaO	20	0,04	0,25	7,1	0,02	27		
verres	SiO <sub>2</sub>	1,3	0,11	37,09	0,8	50,80	0,4	0,5	VG-A99
	TiO <sub>2</sub>	7,7	0,06	1,79	2,4	4,18	1,3	5,6	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	0,06	14,06	0,9	12,51	0,9	0,6	
	FeO	4,3	0,16	10,98	2,7	13,08	1,7	0,5	
	MnO	60-150	0,17	0,10	43,3	0,23	30,8	17,9	
	MgO	1,6	0,05	9,31	1,2	4,99	1,6	0,9	
	CaO	1,4	0,04	16,07	0,8	9,12	0,6	0,9	
	Na <sub>2</sub> O	7,3	0,10	3,99	2,7	2,67	3,6	1,9	
	K <sub>2</sub> O	2,2	0,02	2,05	2,9	0,85	4,4	3,6	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	28	0,10	2,28	5,8	0,48	11,8	10,4		
volatils	F	26	200	655	14,9	4545	2,6	0,7	Ke12
	Cl	6	40	993	2,7	3358	1,4	2,6	Ke12
	S	6	40	2550	2,0	1044	2,4	5,9	Alv981-R23

## 2.2.4 Microsonde ionique (SIMS)

### 2.2.4.1 Présentation générale

La sonde ionique ou spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) est une méthode d'analyse in situ légèrement destructrice, puisqu'une faible partie de la surface de l'échantillon est érodée. Les analyses à la SIMS ont été réalisées en partie au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) à Nancy, sur la SIMS Cameca 3f, et en partie au Woods Hole Oceanographic Institute (WHOI) à Woods Hole aux Etats-Unis, sur les SIMS Cameca 3f et 1280 (Tableau 2.04).

Le principe général de fonctionnement des trois SIMS utilisées est le même (Fig. 2.09 ; Shimizu et Hart, 1982) : des ions primaires (césium positif ou oxygène négatif) sont créés à partir d'une source gazeuse (Fig. 2.09).

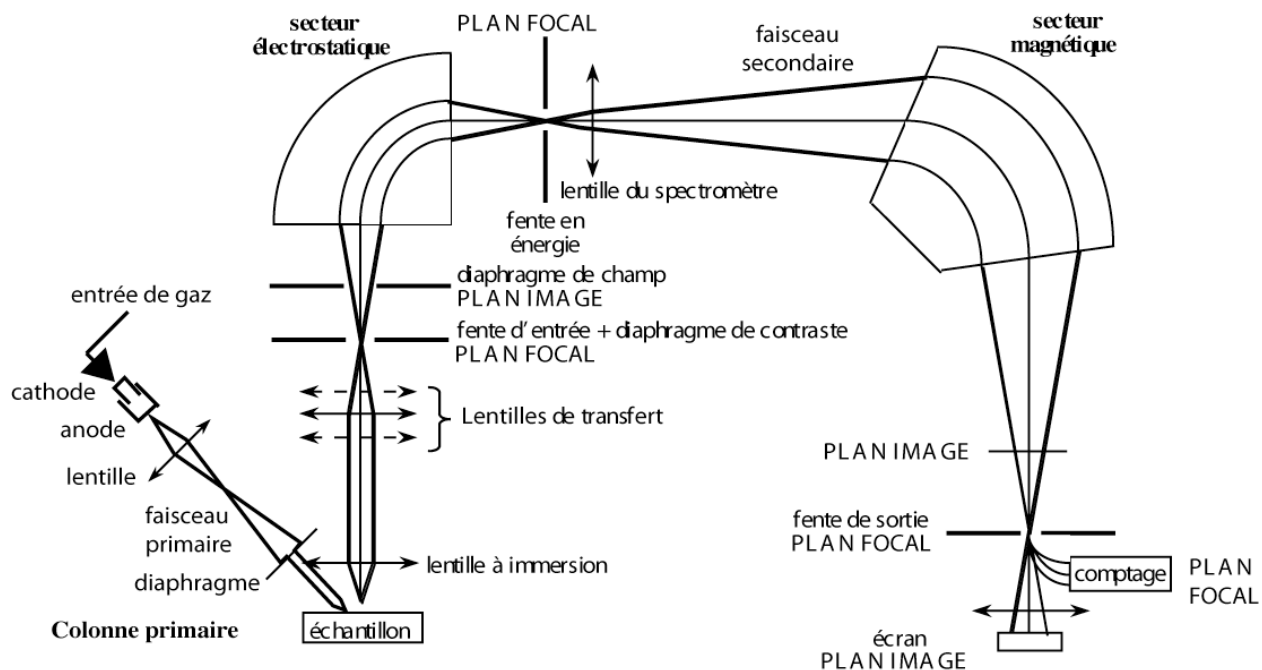


Figure 2.09 : Schéma du principe de fonctionnement général d'une SIMS, illustrant les principales lentilles et diaphragmes, et le chemin optique des faisceaux primaires et secondaires. D'après Rose, 1999.

Ils sont ensuite accélérés dans la colonne primaire et focalisés sur une zone de l'échantillon, placé sous vide. Cette zone est pulvérisée sous l'impact, une partie des atomes arrachés sont ionisés et forment le faisceau secondaire (Fig. 2.09). Celui-ci est accéléré par un champ électrique présent entre la surface de l'échantillon et la première lentille de l'optique de transfert, qui envoie le faisceau d'ions dans la partie « spectromètre » de la machine (secteur secondaire). Les ions secondaires passent dans le secteur électrostatique qui va les séparer en fonction de leur énergie initiale. Ensuite ils sont refocalisés par la lentille du spectromètre avant de passer dans le secteur magnétique, qui va les séparer en fonction de leur rapport masse/charge. Les ions ainsi sélectionnés sont dirigés vers le système de comptage (Fig. 2.09).

## 2.2.4.2 Description et fonction de chaque secteur

### 2.2.4.2.1 *Le secteur primaire*

Le **secteur primaire** contient la source et la colonne primaire (Fig. 2.09 ; 2.10). Pour la sonde 3f, la source est un duoplasmatron. Pour la sonde 1280, il existe deux sources possibles : un duoplasmatron qui produit des ions d'oxygène, et une source à césium, qui produit des ions césium (Fig. 2.10) :

- **Le duoplasmatron** (« D » sur la Figure 2.10c) est constitué d'une entrée de gaz (oxygène), une cathode, une électrode intermédiaire, une bobine, une anode percée et une lentille d'extraction. Le plasma d'oxygène est créé par une décharge électrique dans la cathode. Il passe ensuite à travers l'anode et la lentille d'extraction. Selon la position du plasma, on extrait soit des ions positifs (au centre du plasma), soit des ions négatifs (à la périphérie du plasma).

- **La source à césium** (« C » sur la Figure 2.10c) est couplée à un canon à électrons. De la vapeur de césium est produite en chauffant un réservoir de carbonate de césium. Cette vapeur est ionisée en ions  $\text{Cs}^+$  quand elle entre en contact avec une plaque de tungstène portée à une température de 1100°C. Les ions sont alors extraits et accélérés par un champ électrique appliqué entre la plaque et la lentille d'extraction.

- **La colonne primaire** contient un jeu de lentilles, déflecteurs et diaphragmes permettant d'accélérer le faisceau primaire, régler son intensité, limiter son ouverture et de le focaliser sur l'échantillon selon un angle de 45° (Fig. 2.09 ; 2.10). L'impact va arracher les premières couches atomiques à la surface de l'échantillon. Une petite partie des atomes arrachés (<1%) est ionisée, et forme un faisceau d'ions secondaires (espèces monoatomiques ou moléculaires) qui sera accéléré par la tension ( $\pm 4500$  V) appliquée entre l'échantillon et la lentille d'immersion (« LI » sur la Figure 2.10c), puis focalisé sur l'entrée du spectromètre par les lentilles de transfert (« LT » sur la Figure 2.10c).

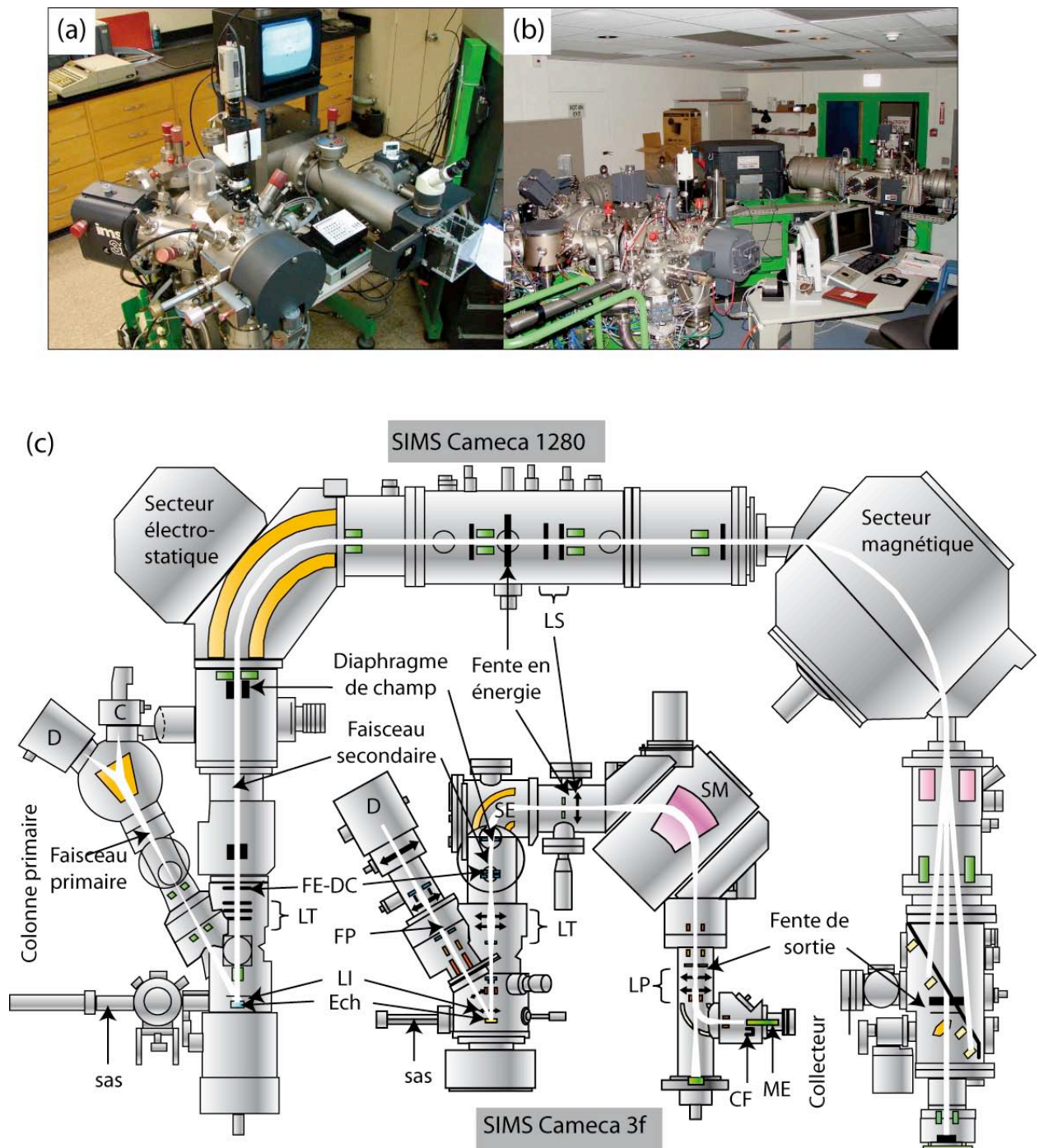


Figure 2.10 : (a) Photographie de la SIMS Cameca 3f du WHOI (environ 1m de large). (b) Photographie de la SIMS Cameca 1280 du WHOI (environ 5m de large). (c) Schéma comparatif détaillant la structure des sondes Cameca 3f et 1280 (échelle non représentative). D : duoplasmatron ; C : source à césium ; Ech : échantillon ; LI : lentille d'immersion ; FP : faisceau primaire ; FE-DC : fente d'entrée et diaphragme de champ ; LT : lentilles de transfert ; LS : lentilles du spectromètre ; LP : lentilles de projection ; CF : cage de faraday ; ME : multiplicateur d'électrons. Le trajet des ions est représenté en blanc. (Source : A-S. Bouvier, CRPG, Nancy).

#### 2.2.4.2.2 *Le secteur secondaire*

Le **secteur secondaire** contient le système de traitement optique, le secteur électrostatique et le secteur magnétique (Fig. 2.09 ; 2.10). Il permet une triple focalisation : en image, en énergie et en masse :

- **Le système de traitement optique** est constitué de lentilles et de diaphragmes permettant la visualisation et la focalisation du faisceau d'ions secondaires dans un plan image ou un plan focal (ou cross-over) à différents niveaux au cours du trajet des ions (Fig. 2.09 ; 2.10). Le diaphragme de contraste (« DC » sur la Figure 2.10c) est situé dans un plan focal et il permet d'éliminer les ions secondaires ayant des énergies latérales trop importantes (Fig. 2.09). Les fentes d'entrée (« FE » sur la Figure 2.10c) et de sortie des secteurs électrostatiques ainsi que le système de comptage sont aussi situés dans des plans focaux (Fig. 2.09). Par contre, le diaphragme de champ, qui sert à délimiter la taille de la zone analysée, est situé dans un plan image (Fig. 2.09). La visualisation de ces différents plans sur un écran permet de régler la focalisation du faisceau secondaire.

- **Le secteur électrostatique** est situé entre la fente d'entrée et la fente en énergie (Fig. 2.09 ; 2.10). Il est constitué de deux plaques hémisphériques entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel. Les ions sont déviés selon une courbe dont le rayon dépend de leur énergie initiale et de la tension appliquée entre les plaques. Ce secteur permet de séparer les ions en fonction de leur énergie, afin que seuls les ions d'énergie souhaitée pénètrent dans le secteur magnétique. On choisit la valeur et la largeur de la bande en énergie désirée en réglant la position et l'ouverture de la fente en énergie. Cette étape permet de s'affranchir de la plupart des ions moléculaires et des interférences.

- Dans **le secteur magnétique** (Fig. 2.09 ; 2.10), les ions sont déviés selon une courbe dont le rayon dépend de leur énergie et leur rapport masse/charge. Ce secteur permet de trier les ions selon leur masse : deux ions de masse différente seront focalisés sur deux points différents à la sortie de ce secteur, alors que deux ions de même masse mais d'énergie différente seront focalisés sur le même point. La double focalisation, en énergie puis en masse, permet d'ajuster le pouvoir de résolution en masse (MRP) souhaité. Cette valeur caractérise la plus petite distance entre deux pics de masses voisines capables d'être séparés à la sortie du spectromètre. Les interférences de résolution en masse supérieures au MRP sont alors résolues. Enfin, le nombre d'impacts reçus par masse est mesuré par un détecteur en monocollection, composé soit d'une cage de Faraday soit d'un multiplicateur d'électrons (« CF » et « ME » sur la Figure 2.10c).

### 2.2.4.3 Principe de l'utilisation des standards

Le principe physique de l'arrachage et de l'ionisation des particules arrachées est très complexe. C'est pourquoi les concentrations mesurées sont calculées par rapport à celles d'un standard analysé dans les mêmes conditions pendant chaque session d'analyse. La composition du standard doit être proche de celle de l'échantillon, pour que les effets de matrices soient comparables. On quantifie la concentration d'un élément dans un échantillon en normalisant le nombre de coups par le nombre de coups d'un élément de référence, dont la concentration a été déterminée précédemment par une autre méthode d'analyse. En général on prend un isotope mineur du Si, la concentration en Si ayant été analysée préalablement à la microsonde électronique.

### 2.2.4.4 Résumé des conditions analytiques utilisées

Pour chaque analyse, le réglage optimum représente l'équilibre entre (1) un rendement ionique assez élevé pour que le faisceau secondaire soit d'intensité suffisante et (2) un filtrage assez efficace pour s'affranchir des interférences sur les masses sélectionnées, en sachant que ces deux actions s'opposent. Le Tableau 2.10 résume les différentes conditions analytiques utilisées. Chaque type d'analyse est ensuite détaillée dans les paragraphes 2.2.4.5 à 2.2.4.7.

Tableau 2.10 : Résumé des conditions analytiques utilisées lors des différentes analyses à la SIMS. Deux types de réglages différents (1 : illumination critique ; 2 : illumination de Köhler) ont été utilisés pour les deux sessions d'analyses des isotopes du bore à WHOI (Tableau 2.04).

programme	volatils	traces	traces	bore	bore
type de sonde	Cameca 1280	Cameca 3f	Cameca 3f	Cameca 1280	Cameca 3f
laboratoire	WHOI	WHOI	CRPG	WHOI	CRPG
type de plot	indium	indium	résine	indium	résine
tension primaire	10 kV	10 kV	10 kV	12,5 kV	10 kV
faisceau primaire	Cs <sup>+</sup>	O <sup>-</sup>	O <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	O <sup>-</sup>
courant primaire	1,5 nA	6 nA	15-20 nA	7 nA (1) 13 nA (2)	30 nA
tension secondaire	4,5 kV	4,5 kV	4,5 kV	10 kV	4,5 kV
offset	non	-90 V	-80 V	non	non
fente d'entrée	80,9 µm	ouverte		220 µm (1) 440 (2)	
diaphragme de contraste	400 µm		ouvert	400 µm (1) 400 (2)	ouvert
diaphragme de champ	800 µm		ouvert	3000 µm (1) 5000 (2)	ouvert
fente en énergie	ouverte	±20 eV	±20 eV	ouverte	ouverte
fente de sortie	176,8 µm	ouverte		500 (1) 600 (2)	
résolution en masse	5500	300	300	2450 (1) 1970 (2)	1200
taille du point d'analyse	15×15 µm <sup>2</sup>	10×10 µm <sup>2</sup>	30×30 µm <sup>2</sup>	20×20 µm <sup>2</sup> 30×30 µm <sup>2</sup>	30×30 µm <sup>2</sup>
balayage	30×30 µm <sup>2</sup>	non	non	non	non
« presputtering »	3 min	non	non	2 min	1 min

La taille de la zone analysée à la SIMS varie de  $10 \times 10$  à  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  selon le programme (Tableau 2.10). Selon la taille de chaque inclusion, une ou plusieurs analyses ont été effectuées. Il a été possible d'analyser à la fois les éléments traces, volatils et les isotopes du bore dans les inclusions les plus grosses ( $>60 \mu\text{m}$  de diamètre ; Fig. 2.11).

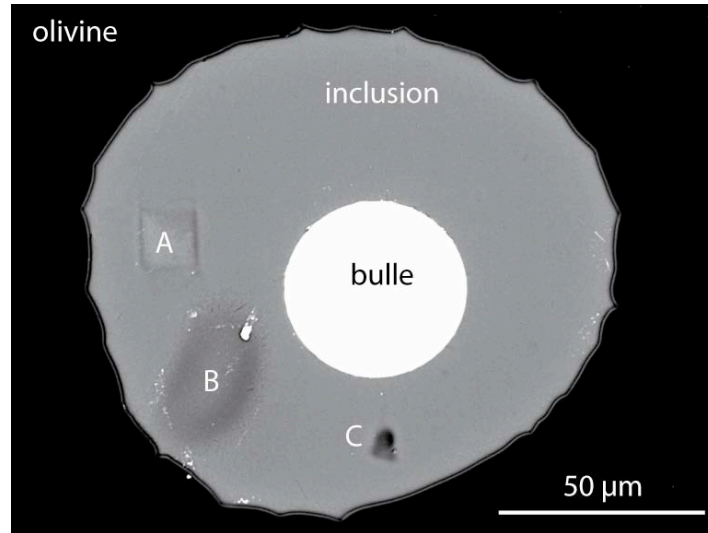


Figure 2.11 : Photographie MEB en électrons secondaires de l'inclusion SOM 8H5 (Vulcano) de  $150 \mu\text{m}$  de diamètre, ayant permis trois points d'analyse, pour les éléments volatils (A : raster de  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ ), les isotopes du bore (B, spot de  $30 \times 40 \mu\text{m}^2$ ) et les éléments traces (C, spot de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ).

#### 2.2.4.5 Analyse des éléments volatils

Les éléments volatils ont été analysés à la SIMS 1280 à WHOI, en utilisant la source césium. Un des problèmes majeurs de l'analyse en éléments volatils est l'intensité du bruit de fond. En effet, les traces de matière organique, l'eau contenue dans la résine ou les résidus du film de carbone utilisé pour les analyses à la microsonde électronique sont des sources de pollution qui augmentent le bruit de fond lors de l'analyse. C'est pour cela qu'on utilise des plots d'indium, et non de résine, pour analyser les éléments volatils (Tableau 2.10). Les plots sont placés sous vide la nuit précédant l'analyse, afin de les faire dégazer au maximum. De plus, la contamination de surface (par les disques de polissage et les solutions diamantées) est supprimée en début de chaque analyse par l'abrasion de la surface de l'échantillon avant que l'analyse ne commence (appelée opération « presputtering », d'une durée de 3 minutes). Le courant utilisé est de  $1,5 \text{ nA}$ . La zone à analyser est balayée avec le faisceau sur une surface de  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ , puis l'analyse est effectuée en focalisant le faisceau sur une zone de  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  centrée au milieu de cette surface. Ces réglages (Tableau 2.10) permettent de travailler avec une résolution de masse



de 5500, ce qui est indispensable pour séparer les interférences existant sur les pics à analyser (interférence du pic  $^{34}\text{S}^1\text{H}$  sur le pic  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{17}\text{O}$  sur  $^{16}\text{O}^1\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}^1\text{H}$  sur  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}^1\text{H}$  sur  $^{30}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}^1\text{H}$  et  $^{16}\text{O}_2$  sur  $^{32}\text{Si}$ , sachant que l'interférence sur le pic du  $^{35}\text{Cl}$  est résolue pour une résolution en masse supérieure à 5120 et que les autres interférences sont résolues pour des valeurs inférieures). Les temps de comptage pour un cycle d'analyse sont présentés dans le Tableau 2.11, et ce cycle est répété dix fois au cours de chaque analyse. Le temps d'attente entre l'analyse de chaque pic permet de stabiliser l'aimant sur sa position avant de commencer chaque mesure.

Tableau 2.11 : Détail d'un cycle d'analyse, un analyse comportant 10 cycles. Les temps de comptage sont reportés en secondes.  $^{30}\text{Si}$  est utilisée comme masse de référence.

masse	temps d'attente	temps de comptage
$^{12}\text{C}$	3	10
$^{16}\text{O}^1\text{H}$	2	10
$^{19}\text{F}$	2	5
$^{30}\text{Si}$	2	5
$^{32}\text{S}$	2	5
$^{35}\text{Cl}$	2	5

La calibration s'effectue à l'aide d'une série de verres de compositions proches de celles des échantillons et dont les teneurs en éléments volatils sont connues (Tableau 2.12).

Tableau 2.12 : Composition des différents standards utilisés pour la définition des courbes de calibration des éléments volatils. <ld : inférieur à la limite de détection. 1 : Michael et al., 1998 ; 2 : standards de calibrations du WHOI ; Rose-Koga et al., 2008 ; 3 : Simons et al., 2002.

standard	ref	SiO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	CO <sub>2</sub> (ppm)	Cl (ppm)	F (ppm)	S (ppm)
GL03-D51-3	1	49,5	0,44	125	182	299	1126
ALV519-4-1	2	48,8	0,17	165	45	90	950
EN113-46D-2	3	49,5	0,11	237	45	124	877
ALV1649-3	1	51,5	0,61	161	1433	445	1640
D20-3	2	~50	0,05	< ld	< ld	< ld	< ld
JD17H	2	~50	2,49	< ld	< ld	< ld	< ld
ALV1654-3	1	56,7	1,00	159	2914	997	1562
VG6001	1	51,1	1,27	< ld	927	< ld	38
GL03-D52-5	2	48,6	1,00	88	322	431	1183

Théoriquement, l'intensité mesurée doit être corrigée à l'aide d'un facteur correctif prenant en compte la variation des teneurs en silice entre l'échantillon et un standard. En pratique (en prenant le CO<sub>2</sub> comme exemple), il existe une corrélation linéaire entre le rapport  $^{12}\text{C}/^{30}\text{Si}$  et la concentration connue en CO<sub>2</sub> dans les standards (en prenant le  $^{30}\text{Si}$  comme élément de référence, ou standard interne, Fig. 2.12). Cette corrélation définit la droite de calibration (« working curve ») du CO<sub>2</sub> lors d'une session analytique, qui servira à calculer les

concentrations en CO<sub>2</sub> dans les échantillons. On fait de même pour chaque espèce volatile (Fig. 2.12).

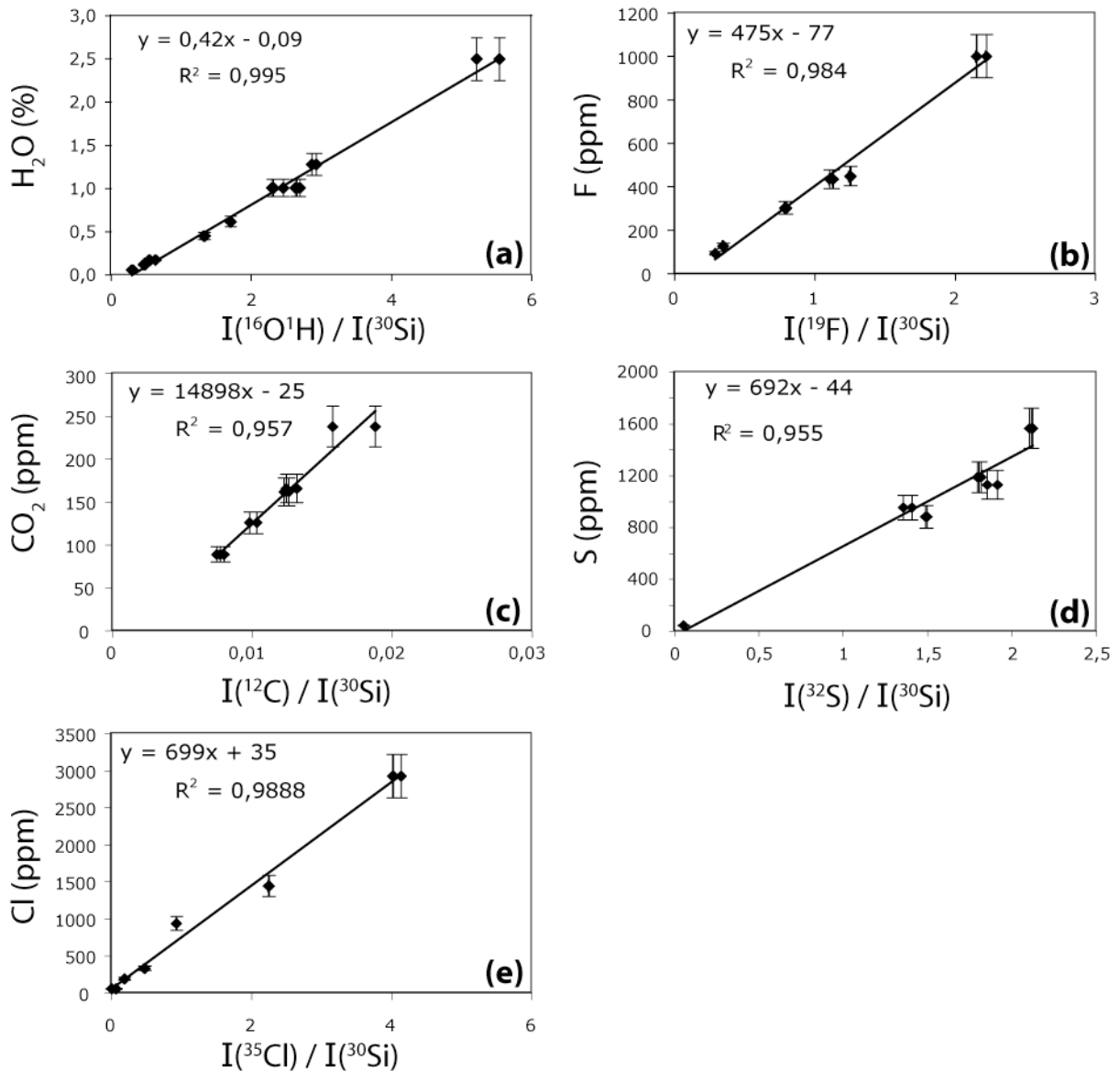


Figure 2.12 (a-e) : Droites de calibrations obtenues pour l'analyse des éléments volatils à la SIMS Cameca 1280 à WHOI. L'erreur analytique sur les rapports d'intensités mesurées (axe des abscisses) est inférieure ou égale à la taille des symboles. L'erreur représentée sur la composition des standards (axe des ordonnées) est de 10%.

À cause de son mauvais rendement ionique, les mesures du CO<sub>2</sub> ont des erreurs analytiques plus larges (5% ; Tableau 2.13). Selon le nombre de standards analysés pour chaque courbe de calibration, et la gamme de concentration qu'ils couvrent, la régression linéaire associée aux droites de calibrations possède une erreur variant de 5 à 10% (Tableau 2.13). Les erreurs avec lesquelles sont interprétées les données varient de 5 à 15% (colonne grisée dans le

Tableau 2.13), sauf pour les inclusions de l'échantillon 85-38 du Mont Shasta, très pauvre en éléments volatils (erreurs allant de 25 à 50%).

Tableau 2.13 : Récapitulatif des différentes erreurs associées aux mesures des éléments volatils. *a* : erreur sur la moyenne des cycles analytiques, en % relatif. *b* : limite de détection (valeurs en ppm, sauf pour l'eau, en %). *c* : reproductibilité lors de 3 analyses de l'échantillon SOM 8F1 (inclusion de la Sommata, Italie), en % relatif. *d* : reproductibilité lors de 3 analyses du standard ALV1654-3, en % relatif; *e* : justesse par rapport à la valeur bibliographique du standard ALV1654-3 (Tableau 2.12), en % relatif. *f* : erreur associée à la régression linéaire de la droite de calibration pour chaque élément, en % relatif. *f* : erreur maximales utilisée pour interpréter les résultats, en % relatif.

	erreur analytique <sup>a</sup> (1 $\sigma$ , %)	limite de détection <sup>b</sup>	reprod. échantillon <sup>c</sup> SOM 8F1		reprod. standard <sup>d</sup> ALV1654-3		Justesse <sup>e</sup> (%)	erreur sur la courbe de calibration <sup>f</sup>	erreur utilisée <sup>f</sup> (%)
			moy (n=3)	écart type (%)	moy (n=3)	écart type (%)			
CO <sub>2</sub>	5	40	97	1,85	130	12,14	11,46	10	15
H <sub>2</sub> O	1,5	0,005	3,75	0,63	0,92	3,98	4,36	5	5
F	1	20	922	0,32	884	1,89	2,14	5	5
S	2	30	2200	0,38	1357	0,45	0,40	10	10
Cl	2	30	3573	0,88	2647	1,63	1,85	10	10

#### 2.2.4.6 Analyse des éléments traces

Les éléments traces ont été analysés sur la SIMS 3f, en partie au CRPG et en partie au WHOI. Dans les deux cas, la source utilisée est le duoplasmatron et le faisceau primaire d'ions O<sup>-</sup> est accéléré par une tension primaire de 10 kV (Tableau 2.10). Afin de limiter au maximum les interférences (en particulier les oxydes métalliques) existant sur certaines masses, on applique un filtrage en énergie. Cela consiste à ouvrir les fentes d'entrée et de sortie, fermer la fente en énergie afin qu'une fine bande en énergie soit sélectionnée et appliquer un offset (-80V ou -90V ; Tableau 2.10) entre l'échantillon et la lentille d'immersion. Le principe du filtrage en énergie est de rejeter les molécules interférentes, de plus basse énergie, et de sélectionner uniquement les ions monoatomiques. Ce filtrage a pour conséquence la diminution de l'intensité du faisceau secondaire, ce qui peut être partiellement compensé par l'augmentation de l'intensité primaire et du temps de comptage sur chaque masse. La résolution en masse lors d'une analyse est de 300 (Tableau 2.10). Pour ce qui est du courant du faisceau primaire et des temps de comptages, les programmes utilisés diffèrent entre les deux laboratoires. Au WHOI l'intensité primaire est de 6 nA, chaque élément est analysé 20s, et 4 cycles d'analyse successifs sont répétés. Au CRPG, le courant est plus élevé (15-20 nA), les éléments traces sont analysés pendant 5s (sauf les terres rares qui sont analysées pendant 10s) et 15 cycles d'analyse successifs sont répétés (Tableau 2.10). Ces deux programmes aboutissent à des erreurs analytiques proches (entre 5 et 20% selon les éléments), mais à des points de diamètre différents (10  $\mu$ m au WHOI et 30  $\mu$ m au CRPG ;

Tableau 2.10). La première masse de chaque cycle (masse 9,5 ou 10,5) est utilisée pour stabiliser l'aimant entre chaque rotation et calculer le bruit de fond. Les intensités mesurées sur chaque masse sont normalisées à l'intensité mesurée sur une masse de référence ( $^{30}\text{Si}$  ou  $^{28}\text{Si}$ ). Afin de calculer les concentrations en éléments traces, un standard de concentration connue (KL2-G,  $\text{SiO}_2=50,3\%$  ; ML3B-G,  $\text{SiO}_2=51,4\%$  ; Jochum et al., 2006 ; compositions reportées en annexe) est analysé dans les mêmes conditions en début et fin de journée. Il permettra de calculer un facteur correctif, qui sera utilisé lors de la déconvolution de la matrice des intensités mesurées.

Même en utilisant un filtrage en énergie, il peut rester des interférences qui ne sont pas résolues, comme celles qui sont créées par BaO et par les oxydes de terres rares. Deux approches différentes ont été utilisées. Au CRPG, presque tous les isotopes des terres rares sont analysés, et les données sont traitées par un programme de déconvolution qui corrige les éventuelles interférences (Zinner et Crozaz, 1986a ; 1986b ; Fahey et al., 1987). Au WHOI, l'analyse est limitée aux isotopes sur lesquelles les interférences sont négligeables, sauf pour les interférences créées par BaO, qui sont corrigées lors du traitement des données. Les erreurs obtenues varient de 5 à 20% selon l'abondance de chaque élément. Un exemple des erreurs obtenues au cours d'une session analytique à WHOI est détaillé dans le Tableau 2.14.

Tableau 2.14 : Exemple des différentes erreurs associées aux mesures des éléments traces, pour une session d'analyse au WHOI (les différents types d'erreurs sont expliquées dans la légende du Tableau 2.13, et les compositions du standard ML3B-G sont reportées en annexe).

	erreur analytique <sup>a</sup> (1 $\sigma$ , %)	limite de détection <sup>b</sup> (ppm)	reprod. standard <sup>d</sup> ML3BG		justesse <sup>e</sup> (%)	reprod. échantillon <sup>c</sup> SOM 8F1	
			moy (n=3)	écart type (%)		moy (n=3)	écart type (%)
Li	7,5	2,0	4,4	19	2	7,5	5
B	12,5	0,5	2,1	16	14	14,4	9
Cr	2,5	40	204	9	13	280	9
Sr	2,5	5	329	5	5	1336	2
Y	7,5	1	24	15	1	21	1
Zr	5	3	130	5	6	84	4
Nb	12,5	0,5	7,6	28	12	4,9	14
Ba	5	8	85	4	6	648	2
La	12,5	1,8	8,6	6	5	36,8	5

## 2.2.4.7 Analyse des isotopes du bore

### 2.2.4.7.1 Le système isotopique du bore

Le bore est un élément léger (masse atomique 10,81) possédant deux isotopes stables d'abondances naturelles différentes ( $^{10}\text{B}$  : 18,98% ;  $^{11}\text{B}$  : 81,02%). Lors de certaines réactions

chimiques ou processus physiques, leur différence de masse a pour conséquence une répartition inégale des deux isotopes entre les différentes phases. Le rapport isotopique  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  d'un échantillon est exprimé en  $\delta^{11}\text{B}$  (‰), c'est-à-dire en écart relatif par rapport à un standard :  $\delta^{11}\text{B} = ((^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{ech}} / (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{standard}} - 1) \times 1000$ . Le standard utilisé est le NBS SRM 951. C'est un borate évaporitique du lac Searles (Etats-Unis). La valeur  $(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{standard}}$  qui a été utilisée au cours de cette thèse est  $4,04558 \pm 0,35$  ( $1\sigma$ : Palmer et al., 1987 ; valeur déterminée par spectrométrie de masse à thermoionisation positive).

#### 2.2.4.7.2 Intérêt des isotopes du bore en zone de subduction

Dans les roches terrestres,  $\delta^{11}\text{B}$  varie de  $-40\text{‰}$  à  $+30\text{‰}$  (Palmer et Swihart, 1996 ; Tableau 2.15). L'eau de mer est très enrichie en  $^{11}\text{B}$  par rapport aux autres réservoirs ( $\delta^{11}\text{B}=39,5$  Tableau 2.15), qui sont aussi très contrastés en terme de concentration et de rapport isotopique du bore. Les réservoirs crustaux contiennent à eux seuls 85% du volume total du bore terrestre (Rose, 1999).

Tableau 2.15 : Variation des teneurs en bore et des compositions isotopiques du bore des principaux réservoirs terrestres (d'après Rose, 1999).

réservoirs	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	B (ppm)	références
croûte continentale	-8,9	43	Kasemann et al., 2000
croûte océanique altérée	-0,1 à +9,2	9-69	Spivack et Edmond, 1987
MORB	+1 à +5	0,3 à 2	Palmer et Slack, 1989
OIB	-9,9	1	Chaussidon et Marty, 1995
sédiments argileux	-17 à +4,8	0-160	Ishikawa et Nakamura, 1993
carbonates biogéniques	+5 à +25	~100	Barth, 1993
manteau supérieur	-4,0	0,5	Chaussidon et Marty, 1995
océans	+39,5	4,6	Spivack et Edmond, 1987

Lors de la subduction, le slab libère des composés riches en eau : des fluides aqueux lors de sa déshydratation ou des liquides silicatés lors de sa fusion. Les phases libérées sont enrichies en B, élément très mobile et très incompatible, qui se concentre dans les fluides aqueux et les liquides silicatés. De plus, il se produit un fractionnement isotopique entre les phases fluides et le résidu de déshydratation. En effet,  $^{11}\text{B}$ , de forme trigonale, va préférentiellement s'enrichir dans le fluide alors que  $^{10}\text{B}$  est enrichi dans les minéraux résiduels sous forme tétraédrique. Ce fractionnement, important à basse température et négligeable à températures magmatiques, a été démontré à partir d'études expérimentales (Palmer et al., 1992 ; Palmer et Swihart, 1996 ; Peacock et Hervig, 1999 ; Williams et al., 2001 ; Hervig et al., 2002). Les concentrations

isotopiques mesurées dans les roches métamorphiques exhumées en zones de subduction (Peacock et Hervig, 1999 ; Scambelluri et al., 2004 ; Marschall et al., 2006 ; Ota et al., 2008) et dans les laves d'arcs (Ishikawa et al., 2001 ; Rosner et al., 2003 ; Bouvier et al., 2008) confirment ce fractionnement. Donc pendant la déshydratation, le slab devient de plus en plus pauvre en B, et sa composition isotopique ( $\delta^{11}\text{B}$ ) diminue de plus en plus (Peacock et Hervig, 1999). Comme la croûte océanique altérée et les sédiments sont très riches en B (jusqu'à 160 ppm ; Tableau 2.15), l'ajout d'une petite quantité de fluides dans la source des magmas d'arc suffit pour affecter leur composition isotopique. C'est pourquoi le système isotopique du bore est un excellent traceur du recyclage de matériel crustal en zone de subduction (Ishikawa et Nakamura, 1994). De plus, comme les teneurs en B et les compositions en isotopes du bore des sédiments et de la croûte océanique sont contrastés (Tableau 2.15), l'apport de ces deux réservoirs peut être identifié.

#### 2.2.4.7.3 Conditions analytiques

La plupart des analyses isotopiques ont été effectuées sur la SIMS 1280 à WHOI au cours de deux séances et en utilisant deux réglages légèrement différents (Tableau 2.10). Certaines des inclusions équatoriennes ont été analysées sur la SIMS 3f au CRPG. Cependant ces analyses sont associées à une plus grande erreur (de 2 à 5 ‰) et ont été utilisées de manière qualitative uniquement. Tout comme pour les analyses en éléments volatils, comme la résine peut contenir une petite quantité de bore, on utilise des plots d'indium afin de diminuer le bruit de fond lors de l'analyse. Pour s'affranchir de toute contamination par les solutions diamantées lors du polissage, les plots sont passés aux ultrasons puis lavés à l'eau tri-distillée. L'analyse commence après deux minutes d'attente pendant lesquelles le faisceau nettoie la zone à analyser (« presputtering »). Cette technique s'est avérée efficace et suffisante pour éviter toute contamination (Chaussidon et al., 1997). La source utilisée pour les analyses des isotopes du bore est le duoplasmatron. Lors de la première séance d'analyse des isotopes du bore à WHOI, la technique d'illumination critique a été utilisée, avec une intensité primaire de 7 nA, pas de filtrage en énergie (fente en énergie ouverte), une fente d'entrée de 220  $\mu\text{m}$ , un diagramme de champ de 3000  $\mu\text{m}$ , une fente de sortie de 500  $\mu\text{m}$ , et une résolution en masse de 2450 (Tableau 2.10). Lors de la seconde séance, la technique d'illumination de Köhler a été utilisée, avec une intensité primaire de 13 nA, pas de filtrage en énergie (fente en énergie ouverte), une fente d'entrée de 440  $\mu\text{m}$ , un diagramme de champ de 5000  $\mu\text{m}$ , une fente de sortie de 600  $\mu\text{m}$ , et une

résolution en masse de 1970 (Tableau 2.10). La technique de l'illumination critique permet, à partir d'une source ponctuelle, de focaliser la totalité du faisceau sur la surface de l'échantillon, formant un cratère en forme de cône, de très petit diamètre (15-20  $\mu\text{m}$ ). Cette technique a été utilisée pour les inclusions d'Equateur, de tailles modestes (30  $\mu\text{m}$  de diamètre en moyenne). Avec la technique de l'illumination de Köhler, la source est uniforme et plus large que dans le cas de l'illumination critique. Par conséquent, le cratère formé est lui aussi plus large (20-30  $\mu\text{m}$  de diamètre) et possède un fond plat. Les réglages de la machine sont beaucoup plus faciles et rapides comparé à la technique d'illumination critique, plus fastidieuse. L'illumination de Köhler a donc été utilisée pour les inclusions du Mont Shasta et celles de la Sommata, dont la taille (>50  $\mu\text{m}$  de diamètre en général) était plus élevée que celle des inclusions équatoriennes. Les deux réglages permettent (1) d'avoir suffisamment de signal même dans les échantillons pauvres en bore, et (2) de résoudre l'interférence des ions  $^1\text{H}^{10}\text{B}^+$  sur les ions  $^{11}\text{B}^+$  (résolution en masse de 1416). D'autres interférences existent, comme celle de  $^1\text{H}^{10}\text{Be}^+$  sur  $^{10}\text{B}^+$ , mais leur résolution en masse est plus petite. On peut jouer légèrement sur l'intensité du faisceau primaire afin d'avoir assez de signal, mais ce réglage a aussi pour conséquence d'augmenter la taille du spot.

Les temps de comptage et le nombre de cycles analytiques utilisés varient selon la teneur en bore de chaque échantillon (un exemple est donné dans le Tableau 2.16). L'isotope mineur, le  $^{10}\text{B}$ , est analysé avec un temps de comptage double par rapport au temps de comptage sur le  $^{11}\text{B}$ . Les temps de comptage sont choisis pour obtenir plus de 1000 coups par seconde sur le  $^{10}\text{B}$ , ce qui permet d'avoir une erreur sur le rapport isotopique de 1% environ. Le temps d'attente entre l'analyse de chaque masse permet de stabiliser l'aimant sur sa position.

Tableau 2.16 : Exemple des temps de comptage utilisés pour l'analyse des échantillons du Mont Shasta. Ce cycle est répété 50 fois par analyse. La masse 9,7 est utilisée pour la mesure du bruit de fond. La masse  $^{14}\text{Si}^{2+}$  est utilisé comme isotope de référence.

masse	temps d'attente	temps de comptage sur le pic
9,7	3	5
$^{10}\text{B}$	2	30
$^{11}\text{B}$	2	15
$^{14}\text{Si}^{2+}$	2	3

#### 2.2.4.7.4 Traitement des données

Les données obtenues sur les échantillons et sur les standards ont été traitées à l'aide d'un programme matlab (DIRVIT, « doubly-interpolated-ration-variable-in-time » ; K. Koga ;

communication personnelle). Ce programme permet (1) de contrôler la stabilité du signal, (2) de lisser le signal, (3) de corriger du temps mort et (4) d'effectuer une interpolation temporelle, afin de mimer l'acquisition simultanée des deux isotopes en corrigeant les variations du signal au cours d'une analyse. Ce traitement a pour conséquence de diminuer de 30% l'erreur associée à chaque mesure. Aucune correction du bruit de fond (moins de 0,1 coup par seconde) n'a été effectué car celui-ci est négligeable par rapport aux nombre de coups mesurés sur le  $^{10}\text{B}$  et le  $^{11}\text{B}$  (plus de 1000 coups par secondes). Le temps mort est le temps pendant lequel le multiplicateur d'électrons ne peut compter d'autre coup. Il est de 28 nanosecondes pour la SIMS Cameca 1280 du WHOI. Si d'autres ions arrivent dans le détecteur pendant ce temps mort, alors ils ne seront pas comptabilisés. Donc le nombre de coups total est légèrement sous-estimé à cause de ce temps mort. La correction effectuée augmente d'environ 1 à 2 % le nombre de coup total. Les concentrations en bore sont calculées de la même manière que pour les éléments volatils, avec une courbe de calibration (équation  $y=254,83x$  ;  $R^2=0,9921$ ) définie par l'analyse de plusieurs standards (Tableau 2.17).

Tableau 2.17: Liste des standards utilisés pour la calibration des mesures en concentration de B et pour la calibration du fractionnement instrumental pour les mesures isotopiques (voir paragraphe suivant). Références : GOR128-G et GOR132-G : Jochum et al., 2006 ; ALV2390-5 et ALV2746-15 : E. Hauri et A. Shaw, communication personnelle ; NIST SRM 612 : Rosner et Meixner, 2004 ; GB4 : verre synthétique du CRPG, réalisé par M. Chaussidon et B. Scaillet. Le  $\delta^{11}\text{B}$  est calculé par rapport au standard NBS SRM 951 ( $4,04558 \pm 0,35$  ; Palmer et al., 1987).

standard	SiO <sub>2</sub> (%)	B (ppm)	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)
GOR128-G	46,1	23,5	4,0984	13,1
GOR132-G	45,5	17,2	4,0724	6,6
ALV2390-5	~48	2,6	4,0367	-2,2
ALV2746-15	~48	1,5	4,0213	-6,0
NIST SRM 612	71,9	35	4,0404	-1,3
GB4	72,9	970	3,9934	-12,9

#### 2.2.4.7.5 Fractionnement instrumental

Le fractionnement instrumental est un paramètre qui affecte chaque mesure. Il représente le rapport entre le rapport isotopique mesuré et le rapport isotopique absolu d'un standard (Tableau 2.16) :

$$\alpha_{instr} = \frac{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{mesuré}}{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{certifié}}$$

Les analyses de chaque échantillon sont corrigées du fractionnement instrumental de la manière suivante :

$$\left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}}\right)_{\text{échantillon}} = \left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}}\right)_{mesuré} / \alpha_{instr}$$



Ce fractionnement est principalement dû (1) à l'effet de matrice créé par la variation de composition des échantillons et (2) au vieillissement du multiplicateur d'électrons. Comme le principe physique du fractionnement est mal connu, la seule manière de le quantifier est la calibration. Cette calibration peut s'effectuer selon deux méthodes. La première consiste à utiliser plusieurs standards de compositions isotopiques connues (Tableau 2.17) pour construire une courbe de calibration du fractionnement instrumental (Chaussidon et al., 1997 ; Schmitt et al., 2002). Cette courbe permet de déterminer une valeur moyenne de fractionnement instrumental. Cependant, il n'existe qu'un très petit nombre de standards certifiés pour les analyses isotopiques du bore. Avec la deuxième méthode, le fractionnement est supposé constant pour toutes les analyses de matériel similaire (Chaussidon et Albarède, 1992 ; Chaussidon et Jambon, 1994 ; Gurenko et Schmincke, 2002) et un seul standard est utilisé. Les deux méthodes sont aussi efficaces l'une que l'autre (Rosner et al., 2008).

La méthode du standard unique a été utilisée lors de la première session d'analyse au WHOI et lors des analyses au CRPG. Les standards utilisés dans ces deux laboratoires sont le NIST SRM 612 ( $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}=4,04039\pm 0,00299$  ; Rosner et al., 2008) et GB4 ( $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}=3,99339$  ; Chaussidon et Jambon, 1994 ; Tableau 2.17). Cette méthode permet de vérifier que le fractionnement instrumental reste stable au cours de chaque séance d'analyse (variation de  $\alpha_{\text{instr}}$  de moins de 1‰ ; Fig. 2.13 ). De plus, il a été montré que les effets de matrice créés par ces standards sont négligeables comparés aux précisions analytiques des mesures (Chaussidon et al., 1997).

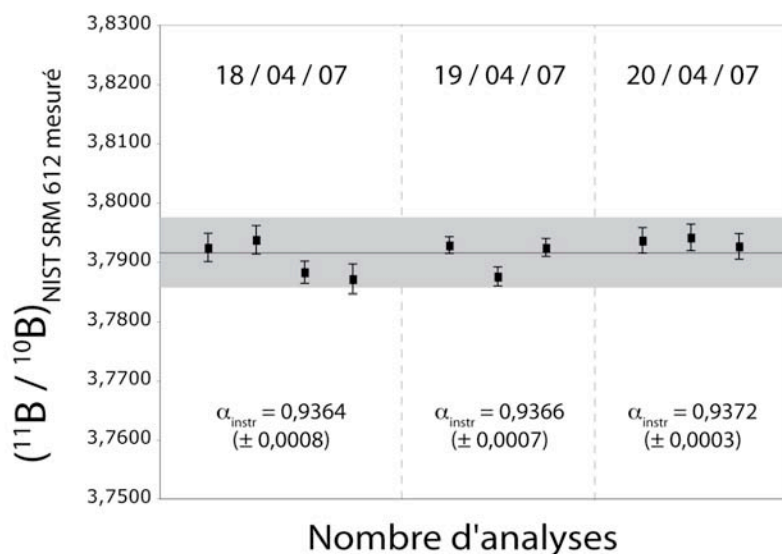


Figure 2.13 : Variation du fractionnement instrumental lors d'une séance d'analyse isotopique au WHOI, déterminé par des mesures répétées du  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  sur le standard NIST SRM 612 (Le Voyer et al., 2008).

La méthode des standards multiples a été utilisée lors de la deuxième séance d'analyse au WHOI. Les standards utilisés sont GOR128-G, GOR132-G, ALV2746 et ALV2390-5 (Tableau 2.17). La valeur moyenne du fractionnement instrumental est utilisée pour corriger les analyses des échantillons (Fig. 2.14).

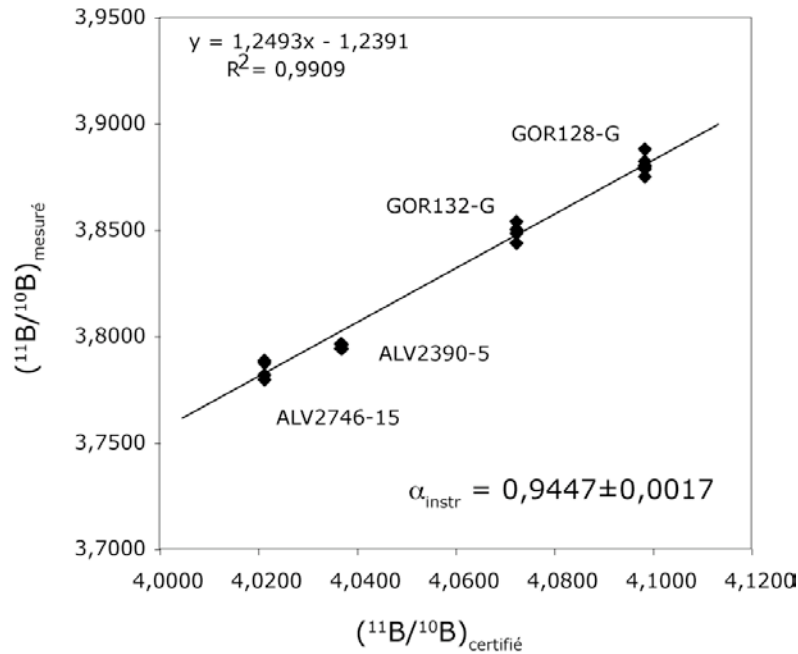


Figure 2.14 : Calibration du fractionnement instrumental sur les mesures des isotopes du bore lors de la deuxième session d'analyse au WHOI, à l'aide des standards GOR128-G, GOR132-G, ALV2390-5 et ALV2746-15. Les erreurs sur les rapports mesurés sont inférieures ou égales à la taille des symboles.

Les erreurs analytiques obtenues lors de ces deux sessions d'analyses au WHOI varient de 1 à 3% sur l'analyse du B et de 0,5 à 1,5‰ sur l'analyse du  $\delta^{11}\text{B}$ . La reproductibilité, évaluée soit sur un standard soit sur un échantillon, est inférieure aux erreurs analytiques (Tableau 2.18)

Tableau 2.18 : Reproductibilité des analyses en B et  $\delta^{11}\text{B}$  sur l'échantillon SOM 8F1 et sur le standard GOR128-G lors de la deuxième session analytique au WHOI.

analyse	reproductibilité sur l'échantillon SOM 8F1		reproductibilité sur le standard GOR128-G	
	moyenne (n=3)	écart-type	moyenne (n=3)	écart-type
B (ppm)	21,9	0,1	22,2	0,1
$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	-5,5	0,3	13,8	0,5

## 2.2.5 Comparaison des données microsonde électronique et SIMS pour l'analyse du chlore, du fluor et du soufre

Au cours de cette thèse, le chlore, le fluor et le soufre ont très souvent été analysés à la fois à la microsonde électronique et à la SIMS (Fig. 2.15).

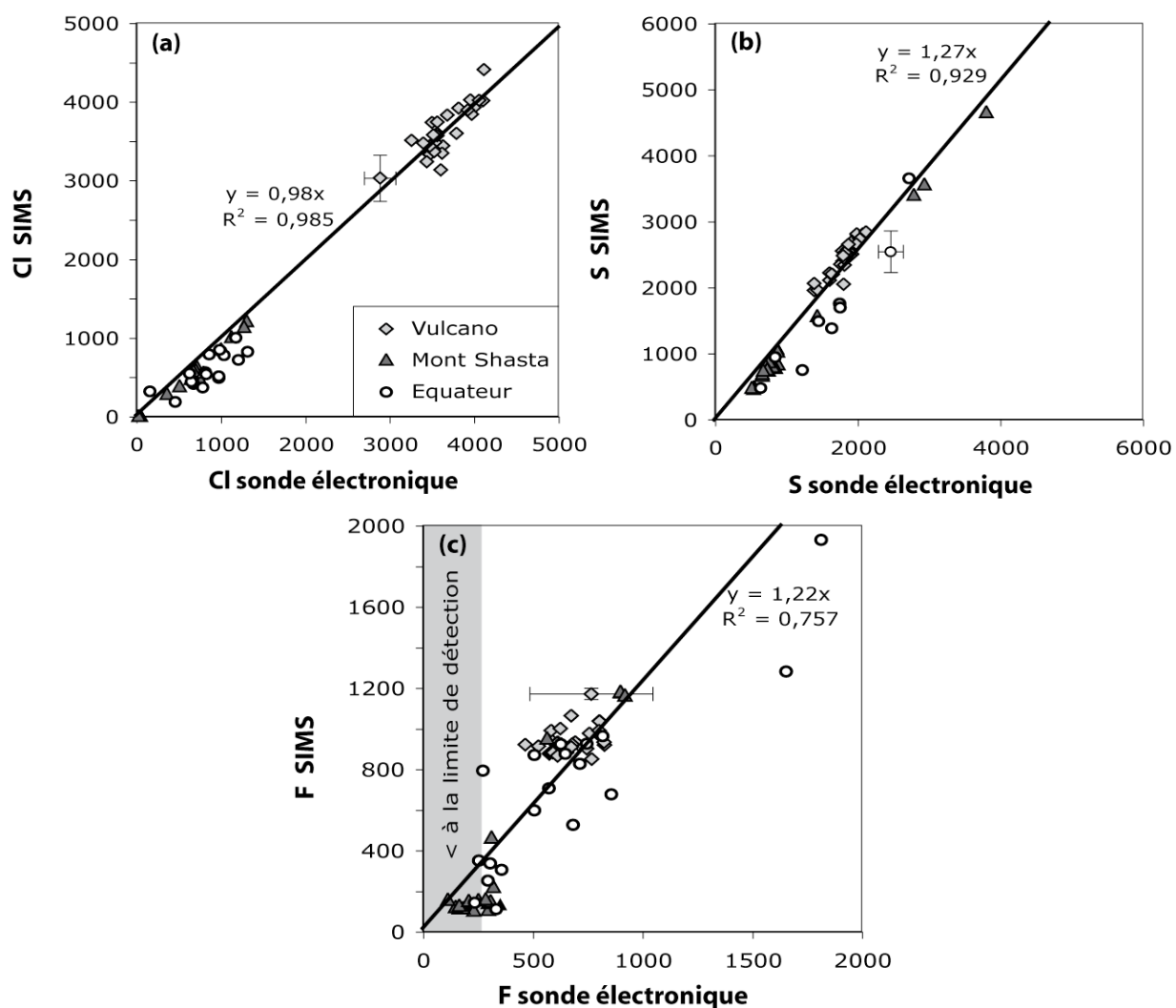


Figure 2.15 : Variations des teneurs en Cl (a), S (b) et F (c) mesurées à la SIMS en fonction des teneurs mesurées à la microsonde électronique dans les mêmes inclusions. Les concentrations sont indiquées en ppm. Les erreurs associées sont indiquées dans le Tableau 2.19. La zone grisée représente les concentrations en dessous de la limite de détection du F à la microsonde électronique. Par souci de clarté, les barres d'erreurs ne sont indiquées que pour les compositions d'une seule inclusion (voir Tableau 2.19).

Cet effort de doubler les mesures fait partie d'un projet en cours d'inter-calibration des analyses en éléments volatils (Cl, F et S) entre la microsonde électronique et la SIMS (Rose-Koga et al., 2008). En effet, les concentrations des verres classiquement utilisés comme standards pour les analyses en Cl, F et S varient jusqu'à deux ordres de grandeur selon la méthode d'analyse utilisée (Rose-Koga et al., 2008). L'analyse des mêmes échantillons à la fois à la microsonde électronique et à la SIMS a pour but d'expliquer les raisons de ces variations et de définir quelles données seront utilisées par la suite.

La Figure 2.15 présente une comparaison des données obtenues à la fois à la microsonde électronique et à la SIMS, pour les inclusions d'Italie, d'Equateur et du Mont Shasta (ces résultats seront détaillés dans les chapitres suivants). Il existe une bonne correspondance entre les résultats des deux méthodes pour le Cl et le S (coefficients de corrélation  $R^2$  des régressions linéaires égaux à 0,99 pour Cl et 0,93 pour S ; Fig. 2.15a, b). Les données en F montrent une moins bonne cohérence ( $R^2 = 0,76$ ). Ceci est à relier à la plus grande dispersion des compositions en F des analyses effectuées à la microsonde électronique. En effet, l'erreur analytique moyenne (26%) et la limite de détection (200 ppm) des analyses du F à la microsonde électronique sont beaucoup plus élevées que celles des analyses du F à la SIMS (5% et 20 ppm ; Tableau 2.19).

Tableau 2.19 : Comparaison des limites de détection moyennes (en ppm) et des erreurs moyennes (en % relatifs) des analyses du Cl, F et S à la microsonde électronique et à la SIMS.

élément	microsonde électronique		SIMS	
	limite de détection (ppm)	erreur (% relatifs)	limite de détection (ppm)	erreur (% relatifs)
Cl	40	6	30	10
S	40	6	30	10
F	200	26	20	5

Pour les analyses du F et du S, les droites de régression entre les analyses à la microsonde électronique et celles à la SIMS n'ont pas une pente égale à 1 (pente de 1,27 pour le S et 1,22 pour le F ; Fig. 2.15). Dans le cas du F, l'erreur importante associée à l'analyse du F par microsonde électronique peut être responsable de ce décalage. Cependant, pour l'analyse du S, les erreurs propres à chaque technique ne suffisent pas pour expliquer ce décalage. Plusieurs explications sont envisageables. Tout d'abord, les standards utilisés lors de la calibration des analyses du S ont des teneurs en S inférieures à 2000 ppm (Tableau 2.12 pour les standards de la SIMS ; voir annexe pour ceux de la microsonde électronique), alors que certaines des inclusions mesurées ont des teneurs en S allant jusqu'à 5000 ppm (Fig. 2.15b). De plus, les standards

utilisés lors des calibrations à la SIMS sont différents de ceux utilisés pour les calibrations de la microsonde électronique, leurs compositions étant associées à des erreurs plus ou moins importantes. Enfin, les teneurs en F, Cl et S de ces standards ont elles aussi été déterminées selon des méthodes différentes. La mise en évidence de ce décalage (visible surtout pour les fortes concentrations) indique qu'il n'est pas toujours possible de comparer directement des données acquises selon deux méthodes d'analyse différentes, surtout si le jeu de standards utilisé est différent. Par conséquent, afin de pouvoir comparer les données des inclusions des trois arcs étudiés, nous avons sélectionné uniquement les analyses SIMS, qui ont une erreur et une limite de détection associées à la mesure du F inférieures à celles des analyses à la microsonde électronique. Certaines inclusions plus petites (inclusions « fausses-vitreuses » du Mont Shasta et d'Equateur) n'ont pu être analysées qu'à la microsonde électronique. Dans ce cas-là, seules les analyses à la sonde électronique ont été sélectionnées et comparées entre elles.

# **3 L'ARC EOLIEN, L'ARC DES CASCADES ET L'ARC EQUATORIEN : TROIS SUBDUCTIONS CONTRASTEES**

---

---

Cette thèse est centrée sur quatre centres volcaniques (Vulcano, Mont Shasta, Pichincha et Pan de Azucar) appartenant à trois arcs volcaniques: l'arc Eolien, en Italie, l'arc des Cascades aux Etats-Unis et l'arc équatorien, en Amérique du Sud. Les produits éruptifs des édifices sélectionnés ont déjà été extensivement étudiés, à l'exception de ceux du Pan de Azucar. A l'échelle de chaque volcan, trois processus majeurs sont à l'origine de la variabilité des compositions des laves émises en surface : les variations de source, la cristallisation fractionnée et l'assimilation de matériel crustal. Ce chapitre détaille (1) les spécificités de chaque arc volcanique et de chaque volcan sélectionné, (2) la minéralogie et la chimie des produits éruptifs et (3) la présentation des olivines et des inclusions des échantillons sélectionnés.

## **3.1 L'île de Vulcano, arc Eolien, Italie**

### **3.1.1 Présentation de l'arc Eolien**

Le sud de l'Italie est une zone d'intense activité volcanique, où une grande diversité de magmas coexistent : les laves de la province de Campania, de la province Romaine et de celle de Toscane (potassiques et ultra-potassiques), les laves de l'arc Eolien (calco-alcalines) et les laves de l'Etna, des Monts Ibléens et de l'île d'Ustica (sodiques et alcalines ; Fig. 3.01 ; Schiano et al., 2004). Vulcano est un complexe volcanique actif situé dans la partie centrale de l'arc Eolien. Cet arc insulaire repose sur la marge continentale Calabro-Péloritaine, dans la partie sud de la mer Tyrrhénienne (Fig. 3.01).

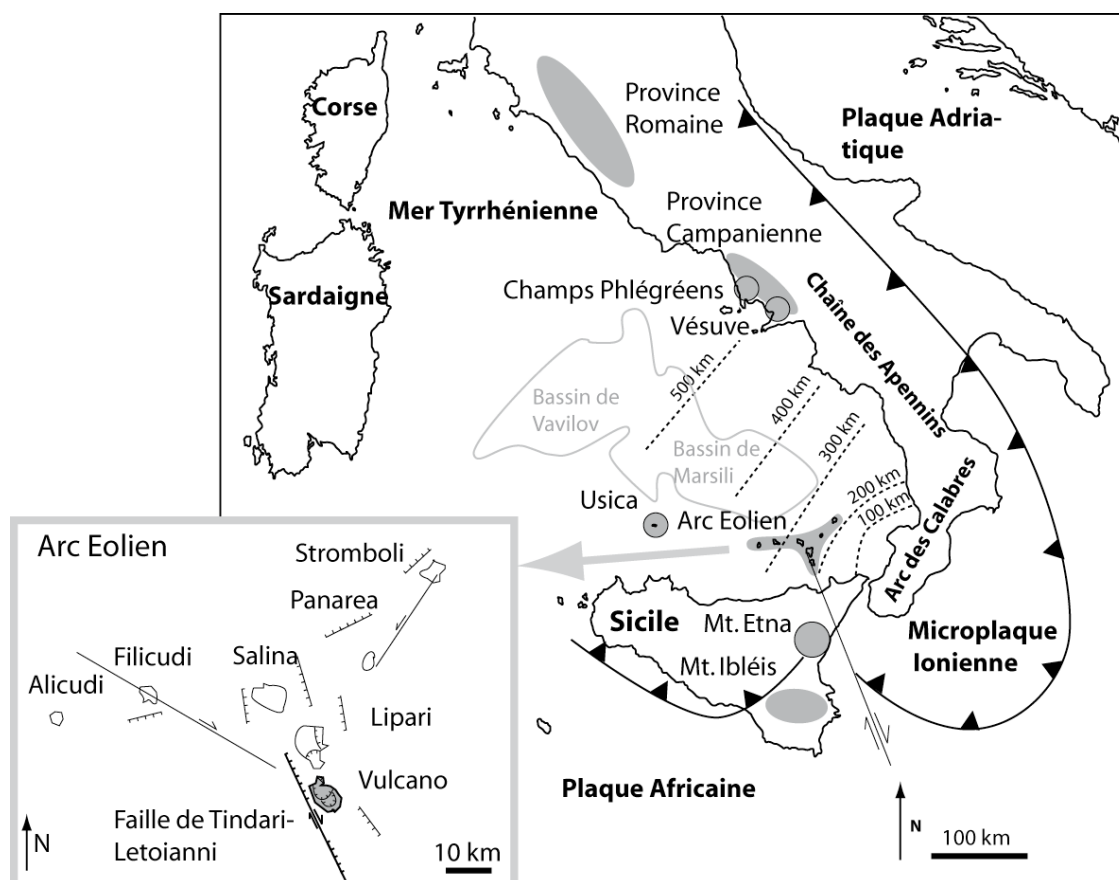


Figure 3.01 : Présentation du volcanisme italien et du contexte de subduction sous l'arc Eolien (d'après Schiano et al., 2004). Les différentes provinces volcaniques sont représentées en zones grises. Le front de subduction est représenté par une courbe avec des triangles, et les traits en pointillés fins illustrent la profondeur du slab sous la mer Tyrrhénienne. Encart : Présentation des sept îles de l'arc Eolien et de leur contexte tectonique (simplifié d'après Barberi et al., 1994). L'île de Vulcano est représentée en gris. Les lignes en trait plein représentent des failles décrochantes, et les lignes en « échelles » des failles normales.

La formation de l'arc Eolien est attribuée à la convergence des plaques Européenne et Africaine ainsi qu'à la subduction de la microplaque océanique Ionienne sous la péninsule Italienne. Celle-ci plonge selon un angle de 50-60° et une direction N-W (Barberi et al., 1973 ; 1974). L'arc Eolien est constitué de sept îles (Fig. 3.01) et neuf guyots. Les parties est et sud de l'arc sont construites sur le socle de la marge Calabro-Péloritaine, un socle continental de 18 à 25 km d'épaisseur formé d'unités Hercyniennes (métasédiments et métaгранites), une ophiolite Jurassique et des sédiments du Miocène et du Quaternaire (Schutte et al., 1978 ; Scandone, 1982). Cette partie de l'arc est marquée par une activité sismique intense le long du plan de Wadati-Benioff (Gasparini et al., 1985 ; Falsaperla et al., 1998). La partie ouest de l'arc repose sur la croûte océanique Tyrrhénienne. La faille décrochante Eolienne-Tindari-Letojanni, qui se prolonge au nord de la Sicile (Fig. 3.01), découpe l'arc en son milieu. Les îles de Vulcano, Lipari et Salina sont situées dans un graben parallèle à cette faille, orienté NNW-SSE. Ce graben est

formé par des failles décrochantes NW-SE et des failles normales N-S, qui délimitent l'alignement des trois îles ainsi que leurs principales calderas (Figure 3.01 ; De Astis et al., 1997 ; Ventura, 1994).

### 3.1.2 L'île de Vulcano

Vulcano est une île volcanique active de 22 km<sup>2</sup> située au centre de l'arc Eolien (Fig. 3.01). Les études précédentes ont permis de déterminer son histoire magmatique et tectonique (Barberi et al., 1973 ; 1974 ; Peccerillo et Taylor, 1976 ; Keller, 1980 ; Frazzetta et al., 1983 ; Ellam et al., 1988 ; De Astis et al., 1989 ; Gioncada et Sbrana, 1991 ; De Fino et al., 1991 ; Clocchiatti et al., 1994 ; Ventura, 1994 ; Coniglio et Dobran, 1995 ; Kamenetsky et Clocchiatti, 1996 ; Métrich et Clocchiatti, 1996 ; De Astis et al., 1997 ; Del Moro et al., 1998 ; Gioncada et al., 1998 ; De Astis et al., 2000 ; Tonarini et al., 2001 ; Gioncada et al., 2003 ; Schiano et al., 2004 ; Peccerillo et al., 2006 ; Piochi et al., 2009). Le volcanisme sub-aérien de Vulcano est daté d'il y a 120 000 ans et est actif de nos jours, principalement sous la forme d'une activité fumerollienne sur le flanc nord du cratère du cône de la Fossa (Del Moro et al., 1998). Depuis 1987, cette activité fumerollienne s'est accrue : l'intensité et la température des fumerolles ont augmenté et leur composition a évolué (Chiodini et al., 1993 ; Clocchiatti et al., 1994 ; Martini, 1996 ; Nuccio et al., 1999). Cependant ces signes précurseurs n'ont pas été suivis d'une émission de magma.

L'île de Vulcano est allongée selon l'axe NW-SE et est composée de quatre centres éruptifs découpés par deux calderas d'effondrement (Piano et Fossa Caldera ; Fig. 3.02) en partie comblées par les produits éruptifs (Keller, 1980 ; Ellam et al., 1988 ; De Astis et al., 1997). Les études antérieures ont permis de mettre en évidence six phases d'activités (Fig. 3.02) :

(1) **Vulcano Primordial** est la structure la plus ancienne (120 000-100 000 ans) et la plus septentrionale de l'île. Il s'agit d'un cône composite qui a été tronqué par l'effondrement de la Piano Caldera.

(2) **La phase de remplissage de la Piano Caldera** (100 000-20 000 ans) est une phase au cours de laquelle l'activité a progressivement migré du SE vers le NW. Elle regroupe des émissions de coulées de lave et des dépôts pyroclastiques (dont le cône de scories de la Sommata ; Fig. 3.02).



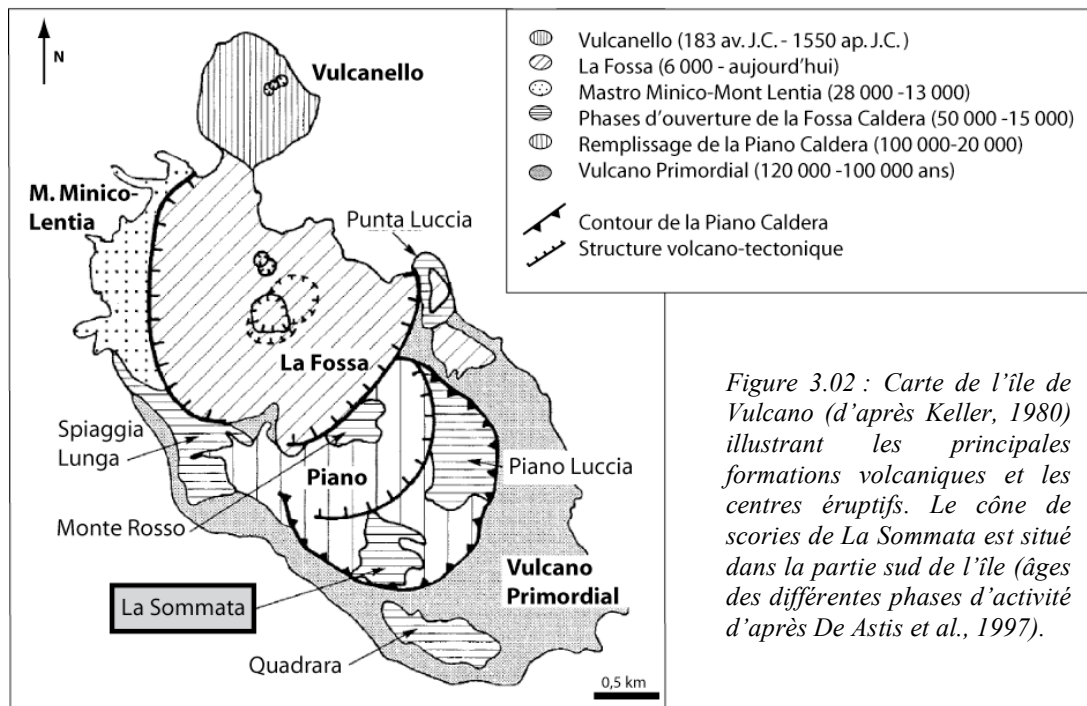


Figure 3.02 : Carte de l'île de Vulcano (d'après Keller, 1980) illustrant les principales formations volcaniques et les centres éruptifs. Le cône de scories de La Sommata est situé dans la partie sud de l'île (âges des différentes phases d'activité d'après De Astis et al., 1997).

(3) **La phase d'ouverture de la Fossa Caldera** (50 000-15 000 ans) regroupe une série d'évènements volcaniques et tectoniques ayant abouti à la formation de la Fossa Caldera. Le dernier événement est le Tuffi di Grotte der Rossi, l'unité pyroclastique la plus volumineuse de l'île (15 000-8000 ans).

(4) **Le complexe Mastro Minico-Mont Lentia** (28 000-13 000 ans) au nord de la Fossa Caldera, regroupe des coulées de laves et des dômes trachytiques et rhyolitiques. Il est tronqué par la partie ouest de la faille circulaire de la Fossa Caldera.

(5) **Le cône de la Fossa**, au centre de la Fossa Caldera, est un cône composite formé de dépôts pyroclastiques et de coulées de lave. Il date d'il y a 6000 ans av. J.C. et est toujours actif de nos jours (principalement par une activité fumerollienne sur son flanc nord ; Del Moro et al., 1998). Sa dernière éruption date des années 1880-1890.

(6) **Vulcanello** est le centre éruptif le plus récent (183 av. J.C.-1550 ap. J.C.), mais est désormais inactif. Il est situé au nord de l'île principale et est composé d'un plateau de coulées de laves et de trois cônes de scories alignés (Fig. 3.02).

Les laves de Vulcano varient des basaltes aux rhyolites et sont de nature calco-alcaline riche en potassium à shoshonitique. (Fig. 3.03 ; De Astis, 1997 ; 2000 ; 1998).

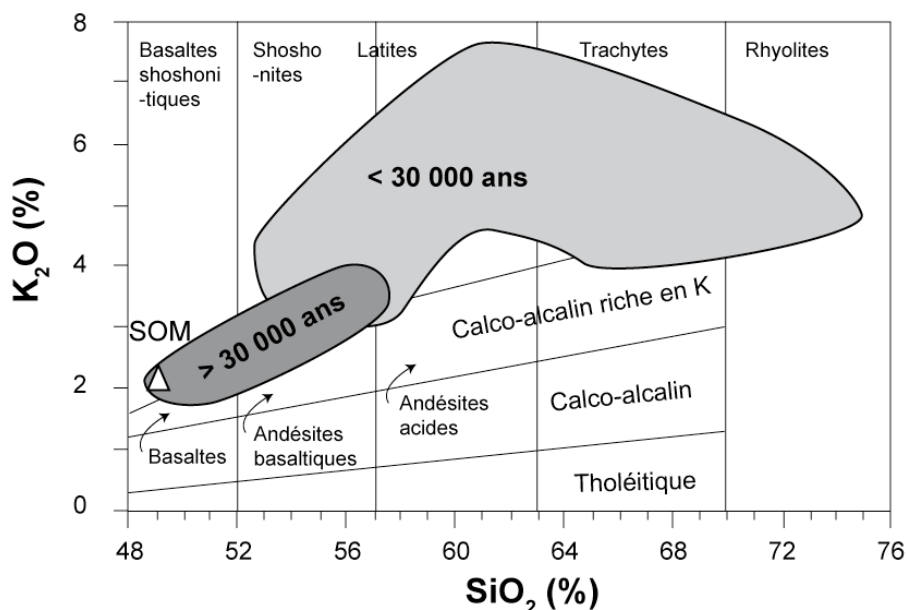


Figure 3.03 : Compositions en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{K}_2\text{O}$  (graphique d'après Peccerillo et Taylor, 1976) des deux principaux types de magmas présents à Vulcano. Leur composition a varié au cours du temps : il y a 30 000 ans, les laves formées sont devenues plus acides, plus riches en éléments incompatibles et en potassium, résultat d'une variation de source (De Astis et al., 2000) et d'une diminution de profondeur des chambres magmatiques (De Astis et al., 1997 ; Peccerillo et al., 2006). SOM : basalte de la Sommata.

Les compositions des laves de Vulcano ont évolué au cours du temps : les premiers épisodes volcaniques ont émis des laves mafiques à intermédiaires, de composition calco-alcalines riches en potassium. Dès 30 000 ans, les laves formées sont devenues plus acides, plus riches en éléments incompatibles et en potassium (Fig. 3.03). Ce changement a été expliqué à la fois par une variation de la nature de la source et par une diminution de la profondeur des chambres magmatiques actives au cours du temps (De Astis et al., 1997 ; Peccerillo et al., 2006). L'assimilation de composés de base de croûte a aussi pu jouer un rôle dans l'évolution des laves de Vulcano (Del Moro et al., 1998).

Une étude récente combinant des méthodes géophysiques et géochimiques a permis de localiser les différents réservoirs à l'aplomb de Vulcano (Fig. 3.04 ; Peccerillo et al., 2006).

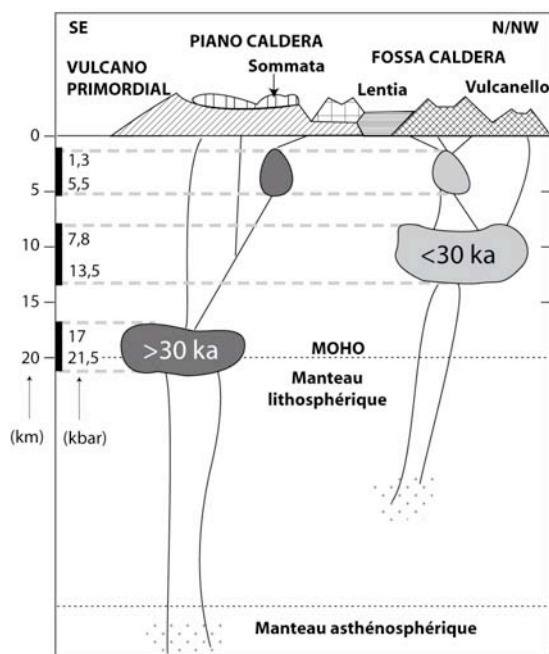


Figure 3.04 : Schéma du système d'alimentation sous Vulcano (modifié d'après De Astis et al., 1997). La première série de laves (avant 30 000 ans) a été émise dans la partie sud-est de l'île. Les magmas provenaient d'une chambre mafique proche du Moho ainsi que d'une chambre plus évoluée à plus faible profondeur. Après 30 000 ans, l'activité s'est déplacée vers le nord-ouest et les magmas provenaient de chambres plus différenciées et plus superficielles (profondeurs des chambres d'après Peccerillo et al., 2006).

Les premiers magmas mafiques proviennent d'une chambre située entre 21,5 et 17 km de profondeur, à la limite entre le manteau et la croûte inférieure (Fig. 3.04 ; Ferrucci et al., 1991 ; Peccerillo et al., 2006). Deux autres chambres plus récentes et contenant des magmas plus évolués sont situées vers 10 et à 3 km de profondeur (Fig. 3.04 ; Peccerillo et al., 2006). La bonne préservation des xénolites crustaux retrouvés au sein des laves indique un temps de résidence dans la chambre la plus superficielle inférieure à une semaine (Peccerillo et al., 2006).

### 3.1.3 Le cône de scories de la Sommatà

L'échantillon choisi vient de la Sommatà, un cône de scories formé il y a 50 000 ans dans la Piano Caldera (Fig. 3.02 ; 3.04). Les scories de la Sommatà se composent de basaltes alcalins porphyriques (20% de phénocristaux) et pauvres en aluminium (Del Moro et al., 1998). Ce sont les laves les plus primitives de l'île de Vulcano (Fig. 3.03). Elles contiennent des phénocristaux d'olivine ( $\text{Fo}_{85-91}$ ), de diopside magnésien ( $\text{Fs}_{5-7}\text{En}_{49-48}$ ), de spinelle chromifère ( $\text{Cr}^{\#}_{76-81}$ ) et quelques rares microlites de plagioclases zonés ( $\text{An}_{62-74}$ ). Les études antérieures ont montré que ces basaltes se sont formés par fusion partielle d'une péridotite asthénosphérique fertile et

métasomatisée par des fluides issus du slab (De Astis et al., 1997 ; Del Moro et al., 1998 ; Gioncada et al., 1998).

### 3.1.4 Etudes antérieures sur les inclusions magmatiques des olivines de la Sommata

Grâce à leur trempe rapide, les olivines de la Sommata contiennent de très belles inclusions vitreuses de 10 à plus de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre. Plusieurs auteurs se sont intéressés à ces inclusions et à leur interprétation en terme de liquides primitifs de la série volcanique de l'île de Vulcano (Clocchiatti et al., 1994 ; Métrich et Clocchiatti, 1996 ; Kamenetsky et Clocchiatti, 1996 ; Gioncada et al., 1998 ; Schiano et al., 2004). Leur température d'homogénéisation est de  $1250 \pm 20^\circ\text{C}$  (Gioncada et al., 1998). Ces inclusions contiennent des liquides primitifs à l'équilibre avec la péridotite mantellique. Leurs compositions, des basaltes shoshonitiques à néphéline normative, sont représentatives du magma parent des laves hôtes (Fig. 3.05a ; Gioncada et al., 1998 ; Schiano et al., 2004).

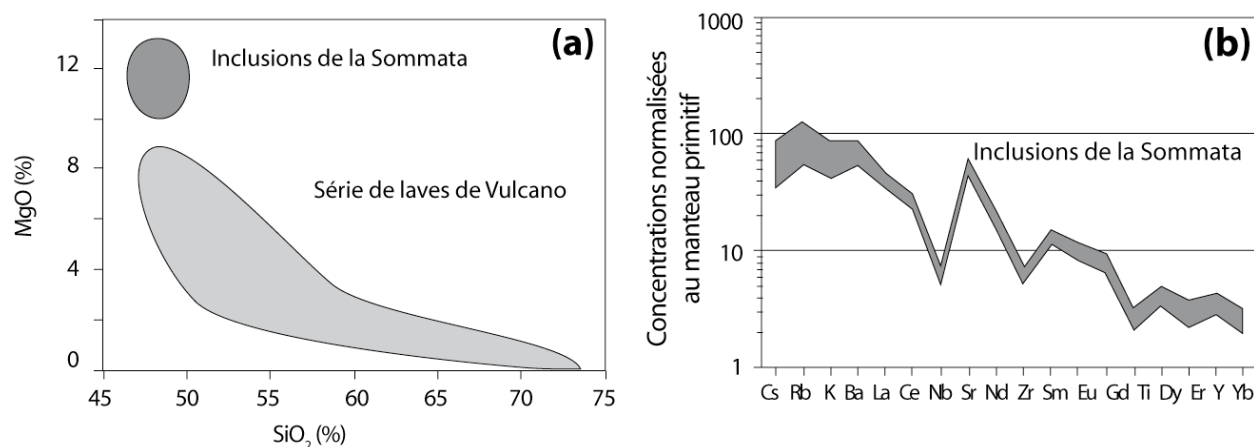


Figure 3.05 : (a) Compositions en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{MgO}$  des inclusions de la Sommata (Schiano et al., 2004) et des laves de Vulcano (De Astis et al., 1997 ; 2000). (b) Spectres des concentrations en éléments traces des inclusions de la Sommata (Schiano et al., 2004), normalisées aux concentrations du manteau primitif (Hofmann, 1988). L'ordre d'incompatibilité des éléments traces est celui déterminé par Schiano et al. (2004) d'après la méthode de la variabilité (Schiano et al., 1993).

Leurs compositions en éléments traces sont très constantes, la faible variation observée étant due à une légère fluctuation du taux de fusion (Fig. 3.05b ; Schiano et al., 2004). L'étude de Schiano et al. (2004) a permis de déterminer l'ordre d'incompatibilité des éléments traces mesurés dans les inclusions selon la variabilité de leur concentrations (Fig. 3.05b). Les spectres

en éléments traces des inclusions de la Sommata montrent des fortes teneurs en éléments mobiles (Cs, Rb, Ba et K) et en LREE, des concentrations en HREE plus faibles que celles de la moyenne des N-MORB et des anomalies négatives en Nb, Ta et Ti (Fig. 3.05b). Ces caractéristiques sont typiques des spectres de laves d'arcs (Gill, 1981 ; Pearce, 1982), et sont liées à la fusion d'une source appauvrie (par un premier épisode de fusion) comparé à la source des MORB et enrichie par des fluides riches en eau issus du slab. Les compositions en éléments traces confirment donc la formation de ces laves en contexte de subduction.

Les teneurs en éléments volatils mesurées dans les inclusions non chauffées de la Sommata indiquent que celles-ci contiennent 1,8 à 2,9% d'eau, 1250 à 3200 ppm de S et 2200 à 4800 ppm de Cl (Gioncada et al., 1998). L'étude de la spéciation du soufre dans ces inclusions a montré qu'elles se sont formées en condition oxydante ( $\Delta NNO$  moyen de 0,72 ; Métrich et Clocchiatti, 1996). La forte teneur en calcium (13,5-17,5%) et en éléments volatils des inclusions de la Sommata est liée à la nature de la source : un manteau métasomatisé, veiné de zones enrichies en clinopyroxènes et amphiboles (Kamenetsky et Clocchiatti, 1996 ; Schiano et al., 2004). La variabilité des concentrations en éléments volatils traduit un début de dégazage en système ouvert, contemporain d'un début de cristallisation d'olivine et de clinopyroxène (Gioncada et al., 1998). La faible teneur en CO<sub>2</sub> de ces inclusions est signe de dégazage précoce du CO<sub>2</sub>, avant l'étape de piégeage des inclusions. Leurs teneurs en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> indiquent une pression d'équilibration de 1,1 kbar, soit une profondeur de stockage de 3-3,5 km (Gioncada et al., 1998).

Les olivines du basalte de la Sommata (échantillon « VL168 » ; De Astis et al., 1997) ont été choisies pour la qualité de leurs inclusions magmatiques. Grâce à la bonne connaissance de la composition de ces inclusions, elles ont pu être utilisées en tant qu'échantillon test pour les méthodes d'homogénéisation, le contrôle de la perte en éléments volatils et la diffusion des éléments majeurs et/ou traces. Par ailleurs, cette étude a permis de contraindre la composition en éléments volatils des liquides primaires de Vulcano et de déterminer, pour la première fois, leurs compositions isotopiques du bore.

## 3.2 Le Mont Shasta, arc des Cascades, Etats-Unis

### 3.2.1 Présentation de l'arc des Cascades

Le Mont Shasta est un stratovolcan quaternaire appartenant à l'arc des Cascades (Californie, Etats-Unis). Cette chaîne longe la côte ouest des Etats-Unis et regroupe 18 centres volcaniques majeurs alignés sur plus de 1000 km (de la caldera de Silverthron en British Columbia au Mont Lassen au nord de la Californie ; Fig. 3.06). Certains de ces volcans ont été à l'origine d'éruptions explosives historiques, comme celle du Mont St Helens en 1980 ou celle du Mont Lassen en 1914. L'arc résulte de la subduction de jeunes plaques océaniques (Explorer, Juan de Fuca et Gorda) sous la plaque continentale nord-américaine (Figure 3.06).

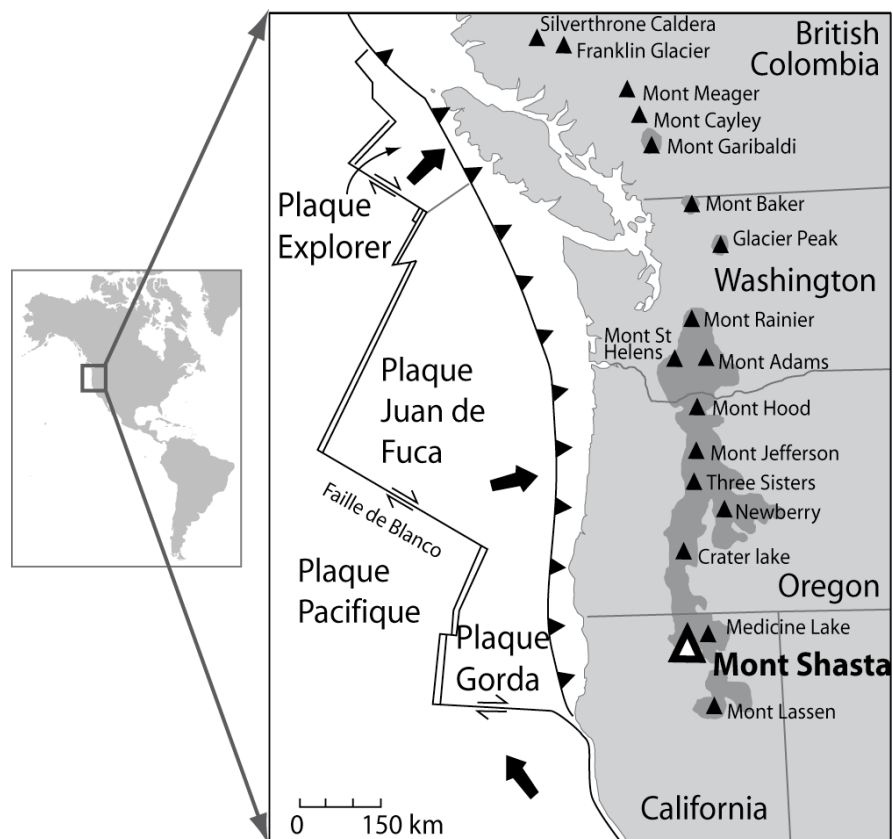


Figure 3.06 : Présentation du contexte de subduction sous l'arc des Cascades et des principaux centres volcaniques. Le Mont Shasta est localisé dans la partie sud de l'arc, en Californie, dans le prolongement de la faille transformante de Blanco.

La subduction oblique de la plaque Juan de Fuca est une des plus lente connue au monde (40 mm/an an ; Wilson, 1988). La croûte subductée sous le Mont Shasta est jeune (12-14 Ma ; Green et Harry, 1999) et les modèles thermiques ont montré que la surface du slab était anormalement chaude par rapport à celle des subductions froides classiques (Harry et Green, 1999 ; Gutscher et Peacock, 2003 ; Hacker et al., 2003). Le slab est sismiquement actif les 100 premiers kilomètres, puis descend de manière asismique jusqu'à 300 km (Benz et al., 1992 ; Preston et al., 2003). À partir des modèles thermiques, il a été estimé que 98% de la teneur en eau du slab était perdue avant que celui-ci n'atteigne les profondeurs sub-arcs, où le flux en éléments mobiles est donc beaucoup plus faible que dans le cas des subductions froides classiques (Hacker et al., 2003 ; Preston et al., 2003). C'est pour cela que la signature en éléments traces typique des laves d'arcs (enrichissement en éléments mobiles et appauvrissement en éléments immobiles dans les fluides aqueux ; Pearce et Peate, 1995) est soit absente soit faible dans les laves des Cascades (Bacon, 1990 ; Leeman et al., 2004). Certains modèles prédisent même une possible fusion du slab sous l'arc (Defant et Drummond, 1993 ; Grove et al., 2002 ; van Keken et al., 2002).

### **3.2.2 Le Mont Shasta**

Le Mont Shasta, situé dans la partie sud de l'arc des Cascades, au nord de la Californie (Figure 3.06), est un stratovolcan quaternaire particulièrement étudié (Smith et Carmichael, 1968 ; Williams, 1932 ; 1934 ; Anderson, 1974a ; 1974b ; 1976 ; 1979 ; Christiansen et al., 1977 ; Sisson et Grove., 1993 ; Baker et al., 1994 ; Ertan et Leeman, 1996 ; Rose et al., 2001 ; Elkins-Tanton et al., 2001 ; Grove et al., 2002 ; Elkins-Tanton et Grove, 2003 ; Grove et al., 2003 ; Leeman et al., 2004 ; Smith et Leeman, 2005 ; Grove et al., 2005 ; Leeman et al., 2005 ; Magna et al., 2006 ; Streck et al., 2007 ; Schmidt et al., 2008 ; Rowe et al., 2009). Il est encadré à l'ouest par les montagnes de Klamath (dépôts sédimentaires et roches intrusives tertiaires) et à l'est par des roches volcaniques tertiaires et quaternaires (High Cascades). Les principales roches formant son soubassement sont des grès, des argiles et des andésites Tertiaires, des granites Mésozoïques, des roches ultramafiques appartenant à l'ophiolite de Trinity et des métasédiments Mésozoïques et Paléozoïques. Il se situe à l'aplomb d'une fissure N-S sur laquelle s'alignent la plupart des centres éruptifs de la région (Beer Butte et Gray Butte au nord du Mont Shasta, Whaleback et Deer Mountain vers le sud ; Fig. 3.07 ; Christiansen et al., 1977). Cette faille sépare la partie du socle constituée de l'ophiolite ultramafique de Trinity (à l'ouest) des

métasédiments et roches volcaniques métamorphisées (à l'est). La croûte possède une épaisseur d'environ 33-37 km sous le Mont Shasta (Harris et al., 1991) et le slab se situe à environ 125 km de profondeur (Benz et al., 1992). Le volcan se situe dans le prolongement de la fracture de Blanco (faille transformante, Fig 3.06).

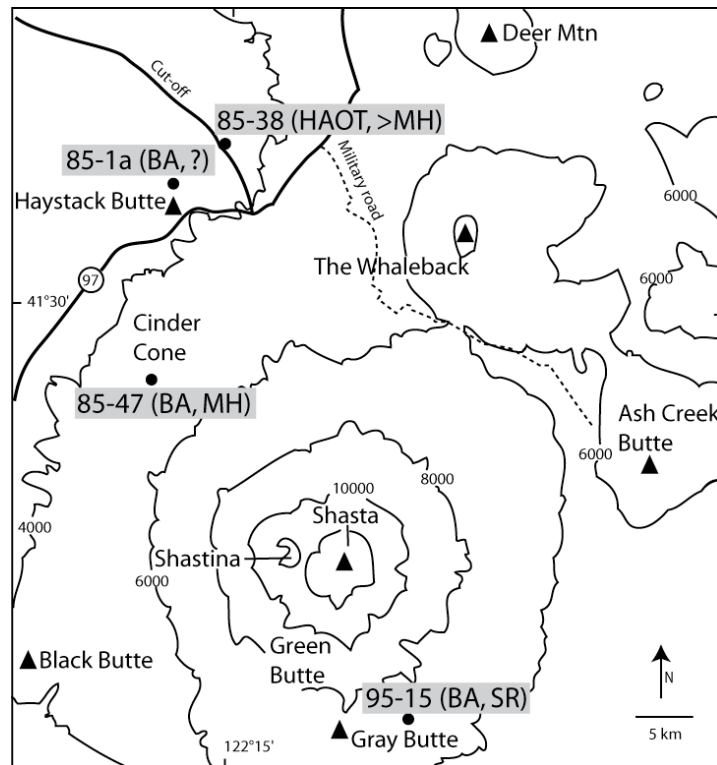


Figure 3.07 : Carte topographique (en pieds) du Mont Shasta et de ses environs, présentant la localisation des principaux centres éruptifs et des quatre échantillons choisis pour cette étude (85-38, 85-1a, 85-47 et 95-15 ; voir paragraphes suivants). BA : andésite basaltique. HAOT : tholélite à olivine riche en aluminium. SR : Sargents Ridge (>250 000- <130 000 ans). MH : Mysery Hill (80 000-10 000 ans). ? : âge inconnu. Carte modifiée d'après Baker et al., 1994.

L'histoire magmatique quaternaire du Mont Shasta se divise en quatre époques, nommées à partir des aires glaciaires qui leur sont contemporaines (Christiansen et al., 1977). Ces quatre épisodes de construction suivent le même schéma : la formation rapide d'un cône par éruption de coulées de laves et de coulées pyroclastiques andésitiques à partir d'un événement central, suivi d'un lent remplissage du cratère principal par des coulées et des dômes andésitiques et dacitiques puis quelques rares éruptions de flancs (Fig. 3.07) :

- **Sargents Ridge** (>250 000- <30 000 ans), situé au SE, est un stratocône très érodé par les dernières glaciations. Il repose sur des laves basaltiques et andésitiques illustrant l'effondrement d'une structure volcanique plus ancienne.



- **Misery Hill** (80 000-10 000 ans) est un cône qui s'est construit sur le flanc NW de Sargents Ridge. Il représente la majeure partie du Mont Shasta actuel. Lors de cette période se sont déposées les ponces de Red Banks (retombées aériennes vers l'est, sur une surface de 350 km<sup>2</sup>, il y a 9600-9700 ans ; Christiansen et al., 1977).

- **Shastina** (~9 000 ans) forme le sommet à 3 km à l'ouest du sommet actuel du Mont Shasta. Il est constitué de plusieurs coulées de laves andésitiques et de cinq petits dômes qui se sont développés dans le cratère central. L'explosion d'un de ces dômes a causé l'effondrement du cône de Shastina vers l'ouest. Black Butte est un complexe de dômes dacitiques contemporains à Shastina, qui se sont formés à 12 km à l'ouest du cône de Shastina (Fig. 3.07).

- **Hotlum** (9000-2000 ans av. J.C.), dont le dôme central forme le sommet actuel du Mont Shasta, a émis plusieurs coulées andésitiques vers le nord et l'est. La construction de ce dernier cône s'est soldée, il y a 200 ans, par un effondrement détruisant sa partie centrale. L'activité actuelle se limite à une activité hydrothermale (champs de fumerolles riches en S et sources hydrothermales près du sommet) ainsi qu'une très faible activité sismique.

### 3.2.3 Les laves basiques du Mont Shasta

La majeure partie des laves émises au Mont Shasta sont des andésites et des dacites (Fig. 3.08a). Cependant il existe quelques termes basiques émis par des événements latéraux, des coulées de laves ou des cônes de scories à proximité du Mont Shasta (Fig. 3.07 ; 3.08). Ces termes plus basiques (MgO > 8%) se distinguent en trois catégories : les tholéiites à olivines riches en aluminium (« High Aluminium Olivine Tholeiite » ou HAOT ; SiO<sub>2</sub> ~ 48% ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ 17%), les andésites basaltiques (« Basaltic Andesites » ou BA ; SiO<sub>2</sub> ~ 52% ; MgO ~ 11%) et les andésites magnésiennes (« Primitive Magnesium Andesites » ou PMA ; SiO<sub>2</sub> ~ 58% ; MgO ~ 9% ; Fig. 3.08a, b ; Baker et al., 1994). Les HAOT sont des basaltes tholéiitiques avec des compositions très constantes et des teneurs en éléments traces proches de celles des MORB (Fig. 3.08). Les BA sont des andésites basaltiques calco-alcalines dont les teneurs en éléments traces sont plus variables et plus riches en éléments incompatibles (Fig. 3.08c). Ces trois pôles basiques donnent naissance, par mélange de magmas, cristallisation fractionnée (50-60%) et contamination crustale, aux laves andésitiques et dacitiques du Mont Shasta (Fig. 3.08a, Grove et al., 2005).

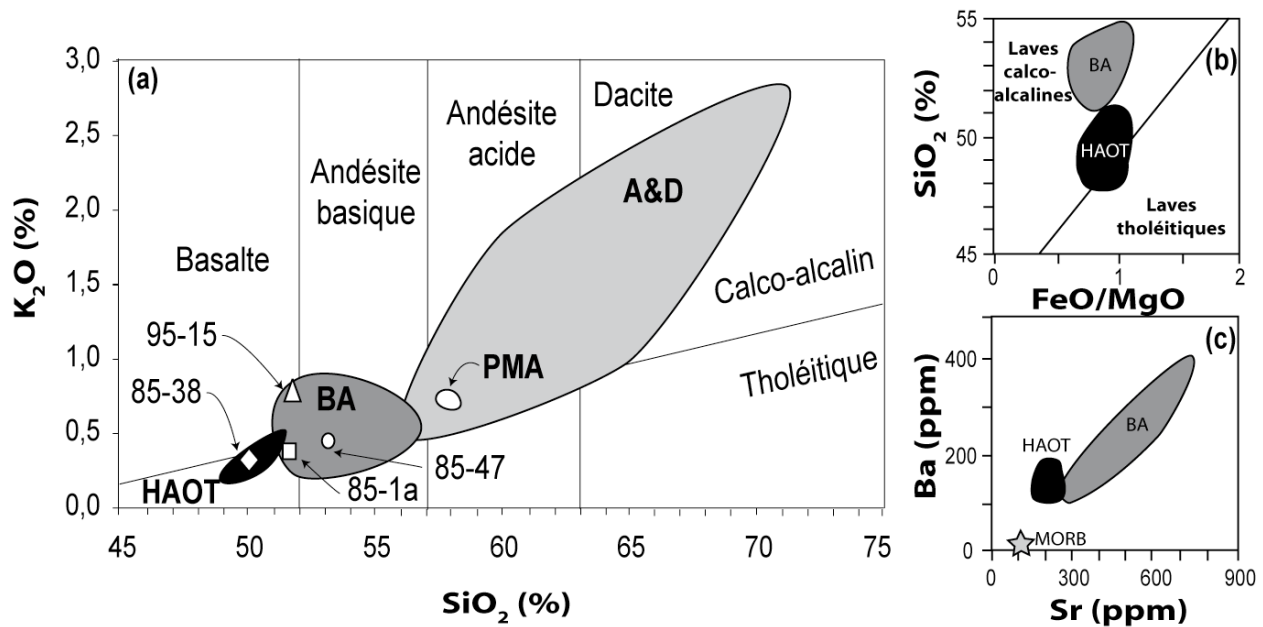


Figure 3.08 : (a) Compositions en SiO<sub>2</sub> et K<sub>2</sub>O (graphique d'après Peccerillo et Taylor, 1976) des laves du Mont Shasta (Baker et al., 1994 ; Grove et al., 2002). HAOT : tholéiites à olivines riches en aluminium. BA : andésites basaltiques. PMA : andésites magnésiennes. A&D : andésites acides et dacites. Les compositions des quatre échantillons choisis (85-38, 85-1a, 85-47, 95-15) sont représentées par des symboles blancs. (b) Variation des teneurs en silice en fonction du rapport FeO/MgO des laves HAOT et BA du Mont Shasta (Grove et al., 2002). Les BA ont des compositions plus calco-alcalines que les HAOT. (c) Variation des teneurs en Ba en fonction du Sr des laves HAOT et BA du Mont Shasta (Grove et al., 2002). Les BA ont des compositions enrichies en Ba et Sr par rapport aux HAOT.

Chaque type de lave basique possède des conditions de formation différentes (Baker et al., 1994 ; Grove et al., 2002). Les HAOT représentent des faibles degrés de fusion partielle (6-10%) d'une lherzolite à spinelle quasi-anhydre, légèrement enrichie par un fluide issu du slab (Baker et al., 1994). Elles se sont formées par décompression adiabatique (1300°C à 1,1 GPa ; Bartels et al., 1991 ; Elkins-Tanton et al., 2001). Les températures de fusion des BA et des PMA (~1200°C à 1 GPa ; Baker et al., 1994) sont inférieures à celles des HAOT. Les BA et les PMA possèdent des signatures en éléments traces caractéristiques des laves calco-alcalines d'arc. Elles représentent des liquides issus de la fusion d'une source harzburgitique appauvrie par une première étape d'extraction et enrichie par des fluides issus du slab (Baker et al., 1994). Plusieurs études ont montré que leur taux de fusion était proportionnel à leur teneur primitive en eau (BA : H<sub>2</sub>O de 3 à 5% ; PMA : H<sub>2</sub>O de 6 à 8% ; valeurs modélisées par Baker et al., 1994 ; Grove et al., 2002) et à leur enrichissement en éléments mobiles et incompatibles. Ce type de fusion en présence d'eau s'apparente au « flux melting » (Fig. 3.09 ; Stolper et Newman, 1994 ; Grove et al., 2002).

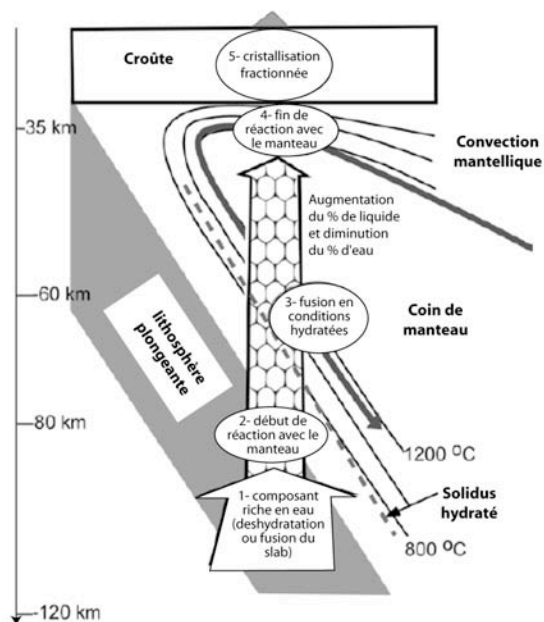


Figure 3.09 : Modèle de formation des magmas du Mont Shasta par fusion en présence d'eau ou « flux melting » (modifié d'après Grove et al., 2002 ; Gaetani et al., 2003). Un composant riche en eau est formé soit par déshydratation des minéraux de la lithosphère plongeante, soit par fusion partielle des sédiments et de la croûte océanique subductée (en conditions saturées en eau). Ce composant riche en eau remonte dans le manteau susjacent, plus chaud. Celui-ci est hydraté, ce qui lui permet de commencer à fondre. Le composé ascendant s'enrichit de plus en plus en liquide silicaté, et s'appauvrit en eau. Arrivé aux profondeurs crustales, le liquide est stocké dans une chambre magmatique, dans laquelle auront lieu les processus superficiels de cristallisation fractionnée et d'assimilation crustale.

C'est la présence de matériel hydraté distribué de manière hétérogène dans la source mantellique du Mont Shasta qui permet de former à la fois des magmas tholéiitiques quasi-anhydres et des magmas calco-alcalins hydratés au sein du même édifice (par exemple, présence localisée de veines métasomatisées ; Baker et al., 1994). Certaines laves des Cascades contiennent des xénolites de webstérites, pyroxénites et wherlites riches en phlogopite (Ertan et Leeman, 1996), ce qui renforce l'hypothèse d'un manteau métasomatisé. L'agent métasomatique a été modélisé par Grove et al. (2002). Leurs résultats montrent qu'il s'agit soit d'un fluide super-critique, soit d'un liquide de fusion du slab riche en alcalins et en LREE. Les compositions isotopiques des BA montrent que ce composé est bimodal et dérive à la fois de la couverture sédimentaire et de la croûte océanique altérée.

Les deux groupes de laves basiques de compositions contrastées (HAOT, tholéiitiques ; BA, calco-alcalines) se retrouvent dans le reste de l'arc des Cascades (Leeman et al., 2004). Ces deux groupes présentent la même gamme de variation en  $\delta^{11}\text{B}$  (de  $-9,1 \pm 0,5\%$  à  $-0,5 \pm 0,5\%$  ; Leeman et al., 2004). L'enrichissement en éléments traces des BA serait donc une signature métasomatique fossile, ne nécessitant pas d'ajouts de fluides modernes dans le manteau (Leeman et al., 2004). Les  $\delta^{11}\text{B}$  des laves des Cascades font partie des valeurs les plus basses reportées pour les laves des arcs volcaniques mondiaux, ce qui est en bon accord avec la déshydratation précoce du slab, avant que celui-ci n'atteigne les profondeurs sub-arc (Leeman et al., 2004).

Afin de mieux comprendre l'origine des deux types de laves basiques émises au Mont Shasta (les HAOT et les BA), quatre échantillons ont été sélectionnés pour cette étude : l'échantillon 85-47 fait partie des HAOT, alors que les échantillons 85-1a, 85-47 et 95-15 sont des BA (Fig. 3.07 et 3.08 ; Baker et al., 1994 ; Grove et al., 2002). Les PMA n'ont pas été étudiées car leur origine est très débattue, et d'autres personnes travaillent actuellement sur ces échantillons (Streck et al., 2007 ; Barr et al., 2008 ; Ruscitto et al., 2008). Les échantillons sélectionnés sont soit des tephras, soit des coulées de laves de nature basaltique à andésite basaltique (Fig. 3.08), moyennement porphyriques (moins de 20% de phénocristaux d'olivines, d'augites et quelques rares plagioclases). Les olivines présentent souvent une légère zonation normale et contiennent de nombreuses inclusions de spinelles.

### **3.2.4 Etudes antérieures sur les inclusions magmatiques du Mont Shasta.**

Une étude antérieure des inclusions de l'échantillon 95-15 du Mont Shasta a montré que celles-ci possèdent une très faible teneur en B (~1 ppm) et des  $\delta^{11}\text{B}$  très variables et négatifs ( $-21,3 \pm 2,5\text{‰}$  à  $-0,9 \pm 2,7\text{‰}$  ; Rose et al., 2001). Ces valeurs sont très négatives comparées aux  $\delta^{11}\text{B}$  des laves des Cascades (de  $-9,1 \pm 0,5\text{‰}$  à  $-0,5 \pm 0,5\text{‰}$  ; Leeman et al., 2004) et renforcent l'hypothèse d'une déshydratation précoce et importante du slab sous le Mont Shasta.

Dans les années 1980, A.T. Anderson a mené plusieurs études portant sur les inclusions magmatiques du Mont Shasta (Anderson, 1974a ; 1974b ; 1976 ; 1979). Ces études étaient principalement orientées sur la teneur en eau d'inclusions vitreuses, bien que quelques données sur les teneurs en Cl et S aient aussi été publiées (inclusions contenant jusqu'à 10% d' $\text{H}_2\text{O}$ , 400 à 2200 ppm de Cl et 100 à 2800 ppm de S). Il est étonnant de retrouver d'aussi fortes teneurs en éléments volatils dans les inclusions du Mont Shasta, compte tenu de la forte déshydratation du slab à l'aplomb de l'arc. Les inclusions étudiées par A. T. Anderson proviennent d'échantillons allant de compositions basaltiques à dacitiques. Les teneurs en  $\text{H}_2\text{O}$  les plus fortes mesurées (10% d' $\text{H}_2\text{O}$  dans les inclusions de l'échantillon S76 ; Anderson, 1976) ont été obtenues dans des laves évoluées, de composition andésitiques ou dacitiques. Ces fortes teneurs ne sont donc pas représentatives des compositions pré-éruptives des magmas basiques du Mont Shasta. Si l'on se

limite aux échantillons basaltiques, la teneur en eau des inclusions est alors inférieure à 4% (Anderson, 1979).

L'étude combinée des teneurs en éléments majeurs, traces et volatils des inclusions magmatiques des quatre échantillons basiques sélectionnés va permettre de déterminer de manière précise la teneur pré-éruptive en éléments volatils des magmas primaires du Mont Shasta. La combinaison avec les données des isotopes du bore permettra de discuter les différences de source et de formation des deux principaux types de laves basiques au Mont Shasta ainsi que le rôle des fluides dans leur genèse.

### 3.3 Le Pichincha et le Pan de Azucar, arc Equatorien

#### 3.3.1 Présentation de l'arc Equatorien

L'Equateur se situe dans la partie nord de la Cordillère des Andes, chaîne orogénique qui s'étire sur plus de 7000 km, du Venezuela à la Terre de Feu. Cette chaîne a été formée par la subduction des plaques océaniques Cocos, Nazca et Antarctique sous la plaque continentale de l'Amérique du Sud (Fig. 3.10).

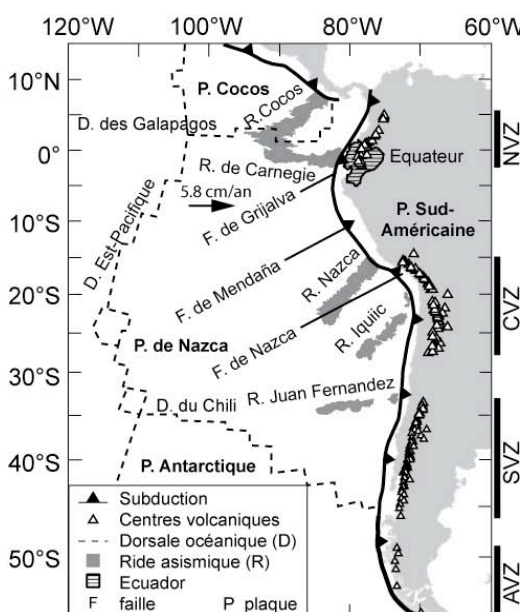


Figure 3.10 : Carte schématique du contexte tectonique et volcanique des Andes (modifié d'après Gutscher et al., 1999a). Les triangles gris représentent les édifices volcaniques des Zones Volcanique Nord (NVZ), Centrale (CVZ), Sud (SVZ) et Australe (AVZ). La zone de subduction est soulignée par une courbe à triangles noirs, les zones de fractures (F) par des droites en trait plein et les dorsales (D) par des traits en pointillés. Le nom des plaques (P) est indiqué en gras. Les rides asismiques (R) sont en surfaces grisées. La flèche indique le sens de subduction de la plaque Nazca sous la plaque sud-américaine (d'après Trenkamp et al., 2002).

La Cordillère des Andes contient de nombreux volcans calco-alcalins à caractère explosif et est le siège d'une intense activité tectonique et magmatique. Les édifices volcaniques quaternaires se regroupent en quatre provinces discontinues : la Zone Volcanique Nord (NVZ), en Colombie et en Equateur, la Zone Volcanique Centrale (CVZ), du sud du Pérou au nord du Chili et de l'Argentine, la Zone Volcanique Sud (SVZ), au centre et au sud du Chili et de l'Argentine, et la Zone Volcanique Australe (AVZ), de l'extrême sud du Chili à la Terre de Feu (Thorpe et al., 1982 ; Fig. 3.10). Ces quatre provinces sont chacune séparées par une zone sans volcanisme située systématiquement en face d'une ride asismique ou d'une dorsale océanique : la ride de Nazca (entre la NVZ et la CVZ), la ride Juan Fernandez (entre la CVZ et la SVZ), et la dorsale du Chili (entre la SVZ et l'AVZ). L'entrée en subduction des deux rides asismiques et de la dorsale du Chili induit une diminution de l'angle de la subduction de  $35^\circ$  en Colombie à  $25^\circ$  en Equateur (Guillier et al., 2001 ; Fig. 3.10). Certains auteurs ont parlé d'un phénomène d'horizontalisation du slab (Pilger, 1981 ; Gutscher et al., 1999a), bien que ce concept ait été critiqué par la suite (Guillier et al., 2001).

A la latitude de l'Equateur, la plaque Nazca (12-22 Ma ; Lonsdale, 1978) s'enfonce rapidement ( $5,8 \pm 2$  cm/an ; Trenkamp et al., 2002) sous la plaque sud-américaine, de manière quasi perpendiculaire par rapport à la fosse (Fig. 3.11).

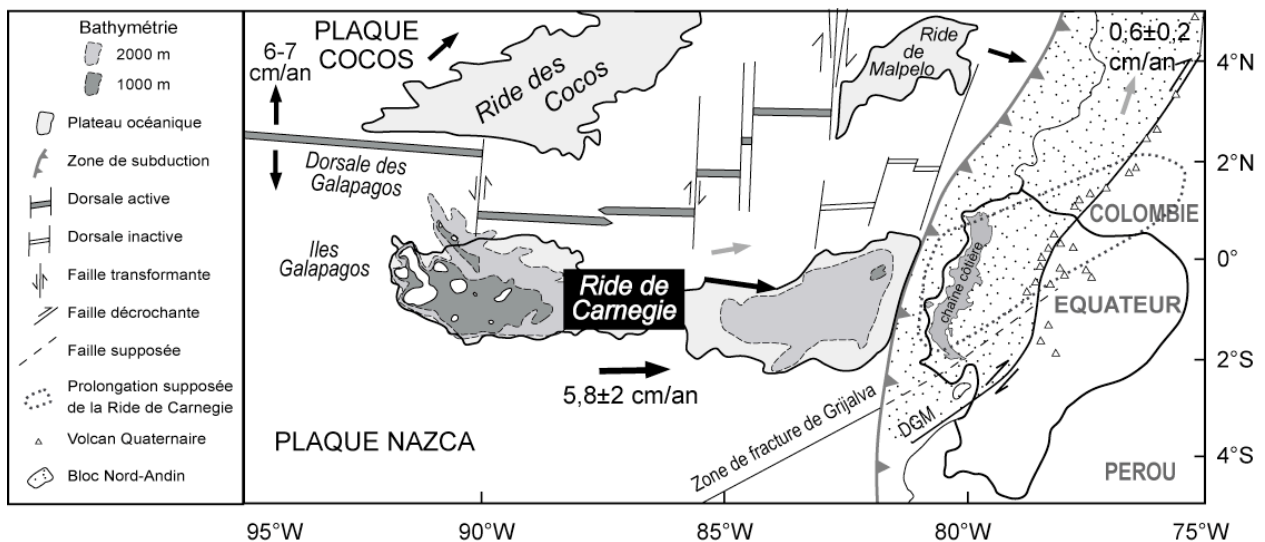


Figure 3.11 : Détail du contexte géodynamique autour de la Ride de Carnegie, dont le prolongement supposé sous l'Equateur est indiquée par des pointillés. DGM : Dolores-Guayaquil Megashear. Figure modifiée d'après Hoffer (2008).

La moitié ouest de l'Equateur est constituée d'un fragment crustal accréé au continent sud-américain : le Bloc Nord Andin. Il est délimité par la zone de subduction vers l'ouest et par une zone de cisaillement majeur vers l'est (la zone de cisaillement Dolores-Guayaquil ; Fig. 3.11), qui l'individualise du reste du continent. Ce bloc accommode les mouvements des trois plaques qui l'entourent : Nazca, Amérique du Sud et Caraïbe. Il se déplace ainsi de  $0,6 \pm 0,2$  cm/an vers le nord-est (Fig. 3.11 ; Trenkamp et al., 2002).

En Equateur, l'arc volcanique est particulièrement large (120 km). Ceci est à mettre en relation avec l'entrée en subduction de la ride de Carnegie depuis quelques millions d'années (entre 2 et 10 Ma ; Pennington, 1981 ; Gutscher et al., 1999a ; Spikings et al., 2001 ; Graindorge et al., 2004). Cette ride asismique représente la trace du point chaud des Galapagos sur la plaque Nazca (Fig. 3.10 ; 3.11). L'arc Equatorien est subdivisé en trois alignements volcaniques : l'arc frontal le long de la Cordillère Occidentale, l'arc principal dans la Cordillère Orientale, et l'arrière-arc dans le bassin Amazonien (Monzier et al., 1999). L'épaisseur de la croûte varie de 25-30 km sous l'arc frontal, à 50-70 km sous la Cordillère Orientale. Le slab se situe à 100-120 km de profondeur sous l'arc frontal et plonge selon un angle moyen de  $25-30^\circ$  (Guillier et al., 2001). Le socle de la zone côtière est constitué de terrains océaniques accréés il y a 80-60 Ma (Reynaud et al., 1999). Sous la Cordillère Occidentale, la croûte est constituée de terrains océaniques hétérogènes (fragments d'arcs insulaires et sédiments volcanoclastiques) accréés pendant l'Eocène (Van Thournout et al., 1992). Les volcans de la Cordillère Orientale reposent sur des granites et des sédiments métamorphiques d'affinité continentale (Feininger, 1987). Plus à l'est, le socle est composé de granulites de l'unité de Guyana, recouvertes par des sédiments Paléozoïques et Mésozoïques (Feininger, 1987). L'arc frontal et l'arc principal sont séparés par une suture ophiolotique représentée par la zone de cisaillement majeure Dolores-Guayaquil (Aspden et Litherland, 1992).

Les singularités du volcanisme équatorien sont à relier à la subduction de la ride de Carnegie. Contrairement aux cas des subductions des rides Nazca et Juan Fernandez au Pérou et au Chili, marquées par un arrêt du volcanisme, l'arc volcanique équatorien est particulièrement large et actif. Les laves émises montrent des caractéristiques de fusion du slab (caractères géochimiques des adakites :  $\text{SiO}_2 > 56\%$  ;  $\text{Na}_2\text{O} < 3,5\%$  ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 15\%$  ;  $\text{Sr} > 400$  ppm ;  $\text{Yb} < 1,8$  ppm ;  $\text{Y} < 18$  ppm ;  $\text{La}/\text{Yb} > 20$  ;  $\text{Sr}/\text{Y} > 40$  ; Defant et Drummond, 1990 ; Martin, 1999). Elles

seraient formées principalement par la fusion du coin de manteau métasomatisé par des liquides issus de la fusion du slab (Bourdon et al., 2003) ou de la croûte inférieure (Kilian et Pichler, 1989). La faible sismicité du slab vers 80-100 km et l'absence de sismicité jusqu'à 300 km peuvent être expliquées par la faible viscosité de la croûte subductée, de température anormalement élevée, voire même par la fusion partielle de cette croûte (Gutscher et al., 1999b).

Les laves équatoriennes sont des andésites à dacites calco-alcalines issues de la fusion du coin de manteau plus ou moins métasomatisé par des liquides silicatés de fusion du slab. Il existe une variation de composition entre les laves de l'arc frontal et celles de l'arrière-arc : leurs compositions s'enrichissent en éléments incompatibles (LILE, HFSE et LREE) lorsque l'on s'éloigne de la fosse. Les études antérieures ont montré que la contamination crustale, très faible dans les laves équatoriennes, ne pouvait pas être à l'origine de cette variation (Barragan et al., 1998 ; Bourdon et al., 2003). Celle-ci s'explique par un effet combiné de la diminution des apports du slab dans le manteau et de la diminution du taux de fusion (Barragan, et al., 1998 ; Bourdon et al., 2003). Des variations de compositions ont aussi lieu à l'échelle d'un édifice volcanique. Les laves des volcans Pichincha, Cayambe, Mojanda-Fuya Fuya et Iliniza montrent une évolution des compositions calco-alcalines à adakitiques au cours du temps, illustrant une variation de source et une variation du métasomatisme du coin de manteau (évolution des fluides de déshydratation aux liquides silicatés de fusion du slab ; Bourdon et al., 2002 ; 2003 ; Samaniego et al., 2002 ; 2005 ; Hidalgo et al., 2007 ; Robin et al., 2009). Certains auteurs ont montré que cette signature adakitique n'était pas nécessairement liée à la fusion du slab, mais pouvait aussi être reproduite par assimilation et/ou fusion de la croûte continentale (Garrison et Davidson, 2003) ou par cristallisation fractionnée de grenat et/ou d'amphibole (Bryant et al., 2006 ; Chiaradia et al., 2009).

### **3.3.2 Le Pichincha et le Pan de Azucar**

Le Pichincha et le Pan de Azucar sont deux stratovolcans situés à 230 et 330 km de la fosse, respectivement. Le Pichincha appartient à l'arc frontal et le Pan de Azucar à l'arrière-arc (Fig. 3.12). Ils reposent sur des socles de nature différente, le Pichincha sur des terrains océaniques accrétés et le Pan de Azucar sur des roches continentales ignées et sédimentaires (Van Thournout et al., 1992). Les études portant sur leurs produits éruptifs ont montré que la



plupart de leurs laves dérivent de la fusion partielle d'un manteau préalablement métasomatisé par des liquides silicatés issus de la fusion du slab.

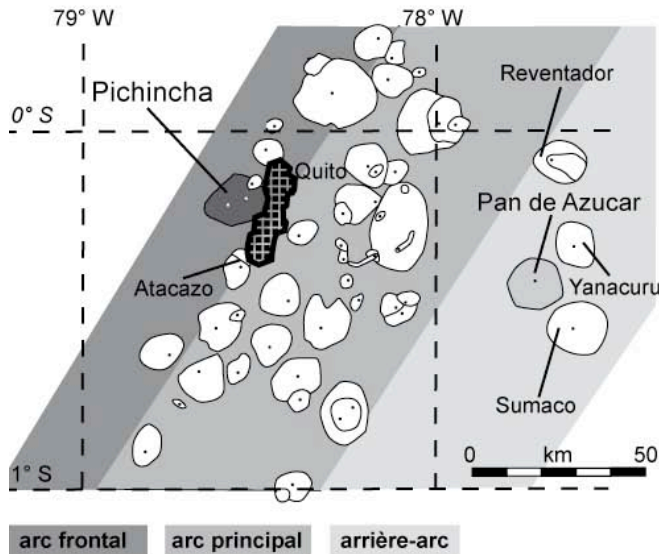


Figure 3.12 : Zone centrale de l'arc Equatorien, où se trouvent les volcans Pichincha, dans l'arc frontal, et Pan de Azucar, dans l'arrière-arc. Le Pichincha est situé à proximité d'une zone densément peuplée (ville de Quito, capitale de l'Equateur), alors que le Pan de Azucar se trouve dans la jungle amazonienne, entre les volcans Sumaco et Reventador.

### 3.3.2.1 Le Pichincha

Le Pichincha est un des volcans de l'arc frontal Equatorien, situé à 12 km de la capitale, Quito (2 millions d'habitants ; Fig. 3.12). Il repose sur le socle de la Cordillère Occidentale, constitué de basaltes océaniques Crétacés recouverts de sédiments volcanoclastiques Mésozoïques à Cénozoïques. Le Pichincha est subdivisé en deux larges édifices (Fig. 3.13) : le Rucu Pichincha, l'édifice le plus ancien (160 km<sup>3</sup>, 850 000-150 000 ans) et le Guagua Pichincha, le plus récent (28 km<sup>3</sup>, 60 000 ans-aujourd'hui). Ces deux édifices reposent sur un ancien stratovolcan Pléistocène, El Cinto, (1 100 000-900 000 ans), de composition andésitique à dacitique (Fig. 3.13 ; 3.14).

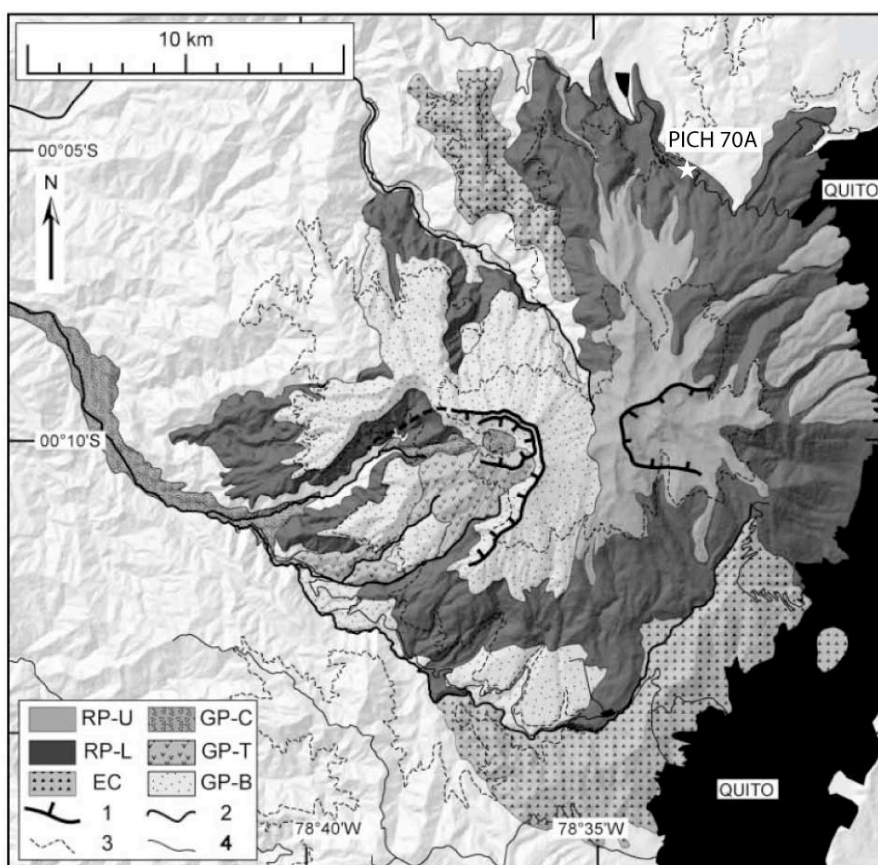


Figure 3.13 : Carte géologique simplifiée du Pichincha. EC=El Cinto ; RP-L=Lower Rucu Pichincha ; RP-U=Upper Rucu Pichincha ; GP-B=Guagua Pichincha Basal ; GP-T=Guagua Pichincha Toaza ; GP-C=Guagua Pichincha Cristal ; 1=Caldera d'avalanche ; 2=rivière ; 3=contour topographique à 3000 mètres ; 4=contour topographique à 4000 mètres ; 4= routes. Figure d'après Samaniego et al. (accepté).

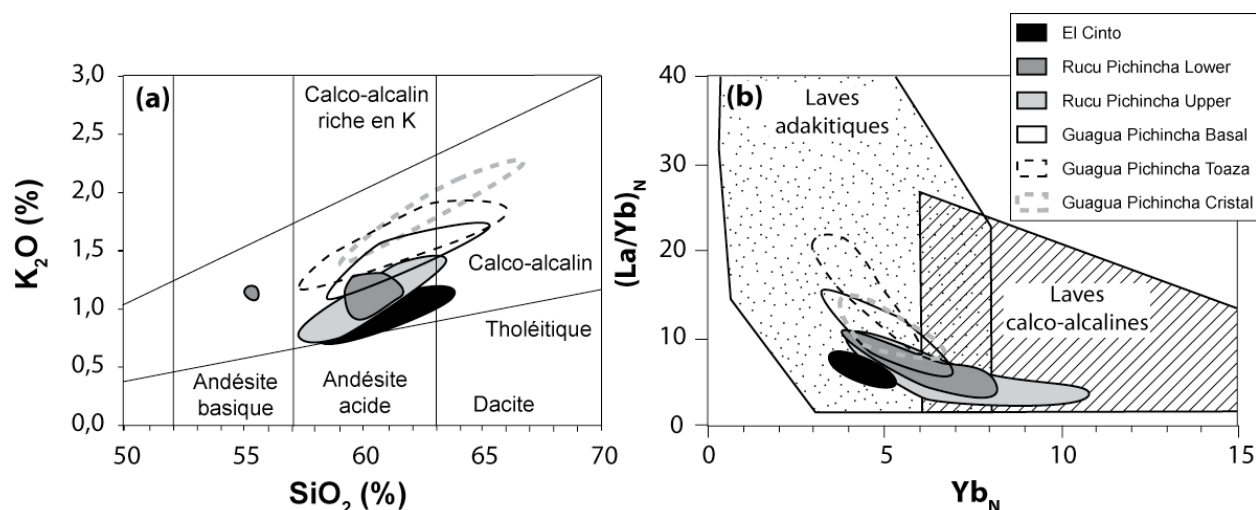


Figure 3.14 : (a) Compositions en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{K}_2\text{O}$  (graphique d'après Peccerillo et Taylor, 1976) des produits éruptifs des différents stades du Rucu et du Guagua Pichincha. Les laves sont des andésites et des dacites calco-alcalines (Samaniego et al., accepté). (b) Variation du rapport  $\text{La}/\text{Yb}_N$  en fonction de la teneur en  $\text{Yb}_N$  (Martin, 1999 ; valeurs normalisées par rapport aux concentrations dans les chondrites ; Sun et McDonough, 1989) dans les produits du Pichincha. Les laves du Guagua Pichincha ont un caractère adakitique plus marqué que celles du Rucu Pichincha. Données d'après Samaniego et al. (accepté).

Deux études récentes décrivent la structure, l'évolution et la composition des produits éruptifs du Pichincha (Robin et al., soumis ; Samaniego et al., accepté). Les paragraphes suivants synthétisent leurs résultats.

Le **Rucu Pichincha** est un édifice de 15×20 km de large, qui a émis principalement des coulées de lave de nature andésitique (Fig. 3.13 ; 3.14). Sa construction s'est déroulée en trois étapes :

- Un premier stratocône effusif (**Lower Rucu**) s'est développé de 850 000 à 600 000 ans.
- Après une période de repos, un second stratocône (**Upper Rucu**), plus pentu, s'est formé sur le précédent de 450 000 à 250 000 ans. Il y a 250 000 ans, le flanc est de ce stratocône composite s'est effondré, créant une avalanche d'environ 160 km<sup>3</sup> de produits et un amphithéâtre en forme de fer à cheval ouvert vers l'est.
- Enfin, un petit édifice explosif (**Terminal Rucu**, 250 000-150 000 ans) d'environ 8 km<sup>3</sup> s'est développé dans l'amphithéâtre créé par l'avalanche (Fig. 3.13 , 3.14).

Le **Guagua Pichincha** s'est formé il y a 60 000 ans sur le flanc ouest du Rucu Pichincha, en trois étapes de construction et d'effondrement successifs (Fig. 3.13) :

- Un premier stratocône effusif (**Basal Guagua Pichincha**) a été détruit il y a 48 000 ans par une explosion pyroclastique importante. Une succession d'épisodes de construction et d'explosion de dômes a ensuite eu lieu. Après une période de repos (22 000-11 000 ans), un dernier effondrement majeur a détruit le sommet du Basal Guagua Pichincha.
- Une période d'intense activité dans la zone de l'effondrement s'en suivit, impliquant des coulées pyroclastiques et des extrusions de dômes, qui ont progressivement formé un nouvel édifice (**Toaza**, 4 km<sup>3</sup>). Il s'est lui aussi effondré en formant une avalanche de débris, il y a environ 4000-3700 ans.
- Un dernier dôme, **Cristal**, est apparu à l'Holocène (Monzier et al., 2002 ; Robin et al., 2008). Le dernier de ses quatre cycles explosifs a eu lieu des années 1450 aux années 1660. C'était une éruption Plinienne d'indice d'explosivité 4, qui a recouvert la ville de Quito de retombées pyroclastiques. Après 340 ans de repos, l'activité phréatique a repris en 1981 et une éruption phréatomagmatique a eu lieu en 1999-2001, marquant le début d'un nouveau cycle éruptif (Garcia-Aristizabal et al., 2007).

Les laves du Rucu et du Guagua Pichincha sont des andésites et des dacites calco-alcalines (de 55 à 66% de  $\text{SiO}_2$ ) moyennement riches en K (Fig. 3.14a) et riches en magnésium (la plupart des échantillons ont des  $\text{Mg}\# > 45$  ; Samaniego et al., accepté). Les laves du Guagua Pichincha ont des compositions plus variables, plus riches en silice et en éléments traces (spécialement les incompatibles ; K, Rb, Th) et moins enrichies en Mg que celles du Rucu Pichincha (Fig. 3.14a). Dans un graphique  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  versus  $\text{Yb}_N$  (normalisation par rapport aux chondrites ; Sun et McDonough, 1989), les compositions évoluent vers le champ adakitique au cours du temps (Fig. 3.14b). Chaque épisode d'effondrement marque l'arrivée d'un nouveau type de magma portant une signature géochimique distincte. Cette évolution se traduit par l'enrichissement en silice (Fig. 3.14a) et en éléments traces incompatibles des laves au cours du temps, une diminution des rapports des concentrations d'éléments mobiles sur les éléments immobiles dans les fluides aqueux (Fig. 3.15) et par une augmentation de l'explosivité du Pichincha, principalement depuis l'Holocène (Samaniego et al., accepté ; Robin et al., soumis).

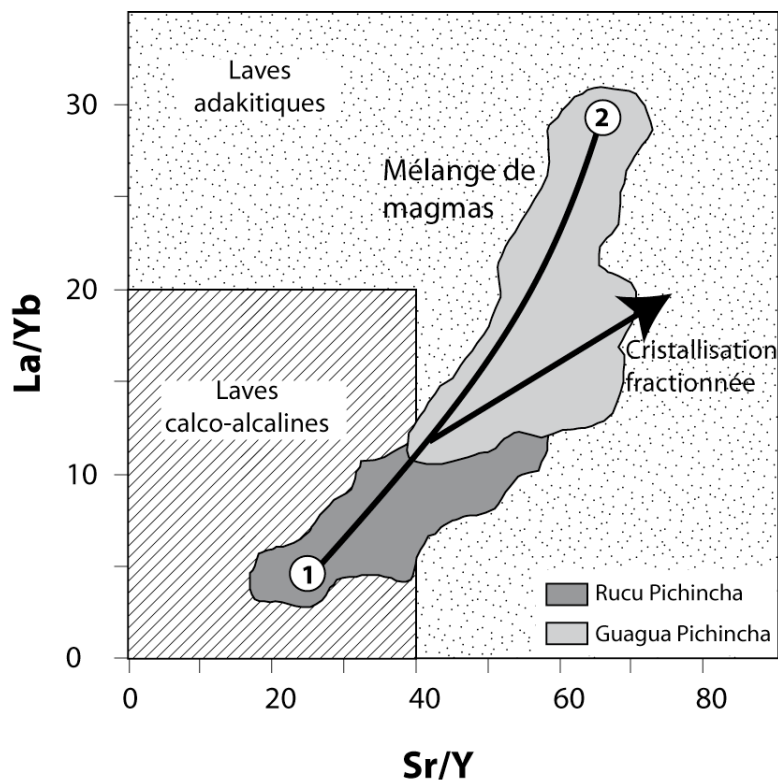


Figure 3.15 : Variation des rapports  $\text{La}/\text{Yb}$  et  $\text{Sr}/\text{Y}$  dans les laves du Rucu et du Guagua Pichincha. La courbe représente un mélange entre deux liquides silicatés : (1) un pôle basaltique issu de la fusion d'une lherzolite fertile métasomatisée par des fluides issus de la déshydratation du slab ; (2) un pôle siliceux issu de la fusion du slab. La flèche représente une évolution par cristallisation fractionnée des magmas les plus basiques du Guagua Pichincha, avec un résidu de cristallisation riche en amphibole. Données d'après Samaniego et al. (accepté).

Les compositions des laves du Guagua Pichincha évoluent par cristallisation fractionnée d'un cumulat riche en amphiboles (Samaniego et al., accepté). Par contre, la cristallisation fractionnée ne permet pas d'expliquer l'évolution des compositions des laves du Rucu Pichincha ou la transition Rucu-Guagua (Fig. 3.15 ; Samaniego et al., accepté). Cette transition s'explique par un phénomène de mélange entre un liquide basique, pauvre en éléments traces, dérivant de la fusion du manteau, et un liquide acide, riche en éléments traces, à caractère adakitique (Fig. 3.14 ; 3.15). La transition du processus de déshydratation à celui de la fusion du slab est associée à l'augmentation du gradient thermique le long du slab, conséquence de l'entrée en subduction de la ride de Carnegie (Bourdon et al., 2002a ; Samaniego et al., accepté).

Les compositions isotopiques en Sr, Nd et Pb des laves du Rucu et du Guagua Pichincha sont très proches et ne sont pas corrélées à la teneur en silice, indiquant que l'assimilation crustale n'a joué qu'un rôle mineur dans la composition des laves du Pichincha (Bourdon et al., 2002a ; Samaniego et al., accepté). Cette faible contamination crustale se retrouve dans les laves des autres volcans Equatoriens (Barragan et al., 1998 ; Bourdon et al., 2003 ; Bryant et al., 2006 ; Hidalgo et al., 2007). L'utilisation de géobaromètres sur les amphiboles du Guagua Pichincha indique une pression de cristallisation de  $198 \pm 75$  MPa, reflétant une zone de stockage de magma entre 4,5 et 10,5 km (Samaniego et al., accepté).

### 3.3.2.2 Le Pan de Azucar

Le Pan de Azucar est un volcan situé dans l'arrière-arc équatorien, entre le Sumaco et le Reventador (Fig. 3.12). Il est très difficile d'accès puisqu'il se trouve dans la jungle amazonienne. Il existe une seule étude décrivant la minéralogie et la chimie de certains de ses produits éruptifs (Hoffer, 2008). Il s'agit d'un volcan inactif et probablement éteint. Une datation Ar-Ar a été obtenue et indique un âge de  $1,15 \pm 0,01$  Ma, soit à la limite Pléistocène inférieur-Pléistocène moyen. Les laves émises varient des basaltes aux andésites calco-alcalines riches en K (Fig. 3.16). Elles présentent un caractère sous-saturé en silice (néphéline normative allant de 0,3% à 14,5%). L'échantillonnage partiel de ce volcan n'a pas permis de reconstruire son histoire éruptive. Cependant deux séries magmatiques, Pan de Azucar 1 et Pan de Azucar 2, ont pu être identifiées (Fig. 3.16). La série Pan de Azucar 2 est plus riche en K et présente un caractère sous-saturé plus prononcé (Fig. 3.16).

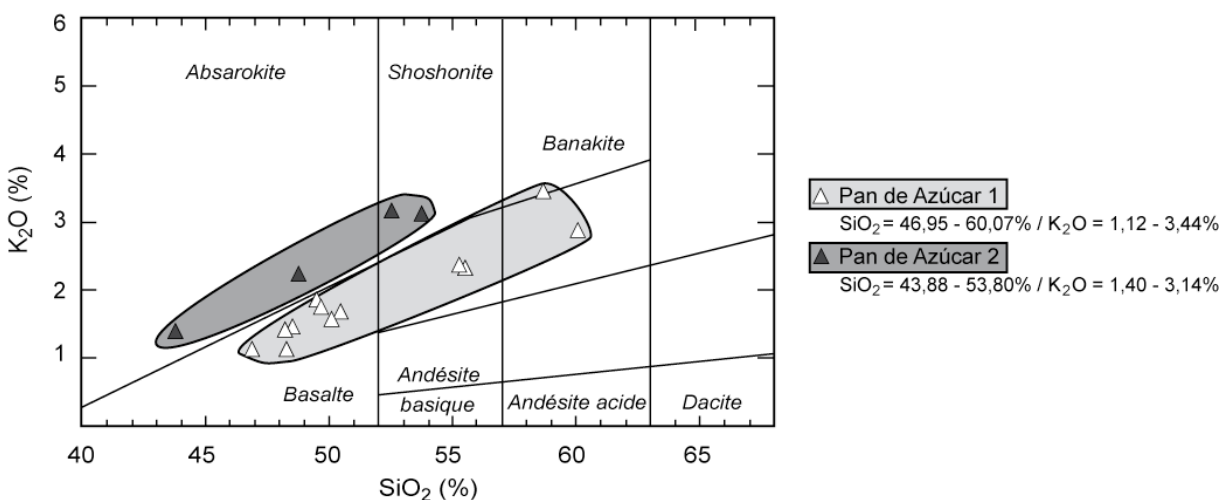


Figure 3.16 : Composition en  $K_2O$  et  $SiO_2$  des deux séries magmatiques du Pan de Azucar. Graphique d'après Peccerillo et Taylor (1976). Données d'après Hoffer (2008).

Les deux séries de laves du Pan de Azucar possèdent des compositions en éléments traces typiques des magmas d'arcs, bien que leurs anomalies négatives en niobium soient relativement faibles. L'évolution des deux séries magmatiques s'explique par la cristallisation de 45% d'un résidu composé de clinopyroxène, plagioclase, amphibole, titanomagnétite ( $\pm$ olivine et apatite ; Hoffer, 2008). Une étude expérimentale a montré que le mélange entre un manteau péridotitique et 5% de liquide adakitique (liquide silicaté venant de la fusion du slab, contenant de 2 à 10% d' $H_2O$ ) enrichit la péridotite d'origine en  $K_2O$ ,  $Na_2O$  et légèrement en  $SiO_2$  (Hoffer, 2008). Les liquides de fusion de cette péridotite métasomatisée sont sous-saturés en silice (néphéline normative jusqu'à 18%,  $SiO_2$  de 45 à 48%), enrichis en alcalins par rapport à un liquide de fusion d'une péridotite anhydre ou hydratée et légèrement plus riches en FeO et MgO (Hoffer, 2008). La fusion à 1,5 GPa d'une péridotite métasomatisée riche en veines d'amphiboles produit des liquides de compositions similaires (Pilet et al., 2008). La composition des deux séries magmatiques du Pan de Azucar a été modélisée, puis reproduite expérimentalement par un faible taux de fusion (2-5%) d'une source lherzolitique fertile métasomatisée par 5 à 10% de liquide adakitique (Hoffer, 2008).

### 3.3.2.3 Sélection des échantillons du Pichincha et du Pan de Azucar

Afin de caractériser les liquides primaires du Pichincha et du Pan de Azucar, les termes les plus basiques de leurs séries magmatiques ont été sélectionnés (Fig. 3.17).

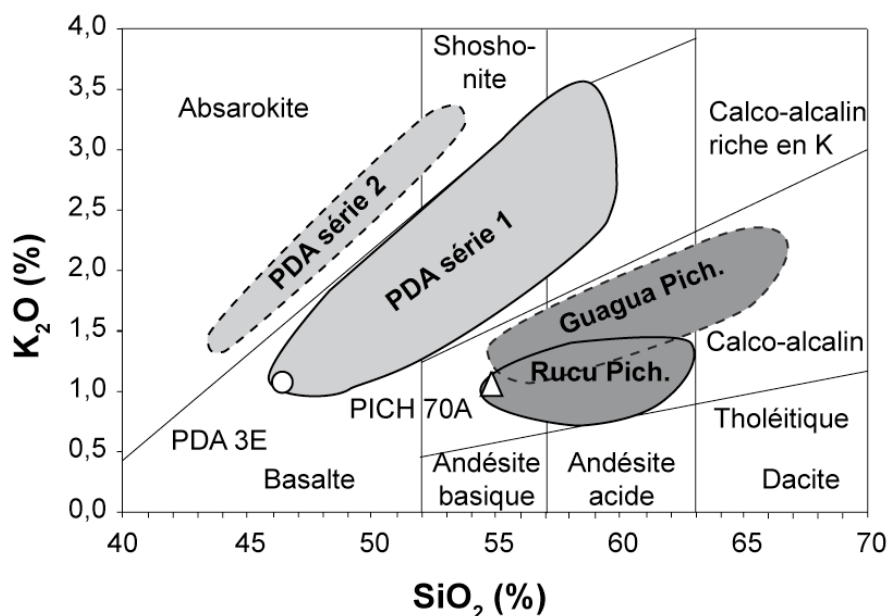


Figure 3.17 : Composition en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{K}_2\text{O}$  (graphique d'après Peccerillo et Taylor, 1976) des échantillons sélectionnés, PICH70A et PDA3E. Ils représentent les termes les plus basiques des séries Rucu Pichincha et Pan de Azucar 1. Compositions des séries de laves d'après Samaniego et al. (accepté) et Hoffer (2008). PICH : Pichincha ; PDA : Pan de Azucar.

Dans le cas du Pichincha, l'échantillon choisi est le PICH70A, l'échantillon le plus basique du Rucu Pichincha (Fig. 3.17). Cette andésite basaltique porphyrique (20% de phénocristaux d'olivine, plagioclase, pyroxène, oxyde et amphibole) provient d'une coulée de lave du flanc nord du Rucu Pichincha (coulée datée à  $850\,000 \pm 90\,000$  ans par datation Ar-Ar, soit appartenant au stade Lower Rucu Pichincha ; Robin et al., soumis). Les olivines représentent moins de 2% des phénocristaux de l'échantillon PICH70A, sont euhédrales et homogènes à faiblement zonées.

Pour le Pan de Azucar, l'échantillon choisi est le PDA3E, le terme le plus basique de la série Pan de Azucar 1 (Fig. 3.17). Ce basalte provient d'une coulée de lave du flanc nord-est du volcan. Il présente une texture porphyrique (~25% de phénocristaux d'olivine, de clinopyroxène et de plagioclase). Ses olivines sont automorphes et peuvent présenter une légère zonation normale. On retrouve quelques inclusions minérales d'apatites (fluoroapatites à hydroapatites ; Hoffer, 2008) dans les phénocristaux d'olivines et les clinopyroxènes. Les apatites sont aussi exprimées en phénocristaux dans les échantillons les plus évoluées des deux séries du Pan de Azucar (Hoffer, 2008).

### 3.4 Synthèse comparative des principales caractéristiques des trois zones de subduction

Les quatre volcans étudiés se situent dans trois arcs volcaniques très différents les uns des autres, que ce soit en terme de nature de la plaque supérieure, âge et activité sismique de la plaque océanique plongeante, vitesse de subduction ou mode de genèse des magmas. Ces différentes caractéristiques sont résumées dans le Tableau 3.01.

Tableau 3.01 : Synthèse comparative des différents contextes des trois zones de subduction étudiées.

	Italie	Etats-Unis	Equateur
plaque supérieure nature	Européenne	Amérique du Nord	Amérique du Sud
épaisseur	océanique/continentale	continentale	continentale
lithologie	18-25 km	33-75 km	25-70 km
	sédiments et granites	granites, andésites	roches ignées, métamorphiques
	métamorphiques, ophiolite	ophiolite, sédiments	sédiments volcaniques
plaque plongeante	microplaque Ionienne	Juan de Fuca	Nazca
âge	océanique	océanique	océanique
vitesse		12-14 Ma	12-22 Ma
angle		40 mm/an	58 mm/an
prof. du slab sous l'arc	50-60°	70°	25-30°
activité sismique du plan de Wadati-Bénihoff	~200 km	125 km	100-120 km
	intense sur plus de 300 km	intense avant 100 km	faible avant 100 km
		absente après 100 km	absente après 100 km

La subduction sous l'arc Eolien est une subduction «froide» classique : la plaque plongeante est sismiquement très active dans les premiers 500 km, l'angle de la subduction est élevé (50-60°) et les laves formées sont issues de la fusion du coin de manteau hydraté par des fluides. Les plaques plongeantes sous l'arc des Cascades et sous l'arc Equatorien sont deux plaques jeunes (Juan de Fuca, 12-14 Ma, et Nazca, 12-22 Ma), donc encore relativement chaudes. Par contre ces deux plaques se comportent différemment lors de la subduction. La plaque Juan de Fuca plonge sous la Californie selon un angle de 70°, une vitesse faible (40 mm/an), les laves étant formées à la fois par fusion par décompression adiabatique et par fusion d'un manteau métagénéré par un composé riche en eau dérivant du slab. Au contraire, la plaque Nazca s'enfonce sous l'Equateur selon un angle faible (25-30°), une vitesse plus élevée (58 mm/an) et la plupart des laves dérivent de la fusion d'un manteau métagénéré par des liquides de fusion du slab.



L'étude des inclusions magmatiques des laves les plus basiques de chaque édifice va nous permettre de (1) déterminer la composition des magmas primitifs dans chacun de ces trois contextes de subduction, (2) vérifier les hypothèses sur le mode de fusion, qui s'appuient principalement sur des études des roches totales (plus évoluées) et (3) discuter du rôle du slab et de ses composants dérivés lors de la genèse des magmas d'arcs.

## **3.5 Description des échantillons sélectionnés**

### **3.5.1 Composition des échantillons**

Les échantillons sélectionnés sont les termes les plus basiques de chaque volcan. Ce sont soit des basaltes, soit des andésites basaltiques provenant de dépôts pyroclastiques ou de coulées de laves (dans le cas de l'absence de produits pyroclastiques). Leurs compositions sont résumées dans le Tableau 3.02.

Tableau 3.02 : Détail des compositions des échantillons sélectionnés. Références : 1=De Astis et al., 1997, 2=Baker et al., 1994 ; Grove et al., 2002 ; 3=Samaniego et al., accepté; 4=Hoffer, 2008. and.bas.=andésite basaltique. Les coordonnées des échantillons du Mont Shasta sont la latitude et la longitude. Les coordonnées des échantillons d'Equateur sont données en coordonnées UTM 17S. Les éléments majeurs sont en poids %, tout le fer étant exprimé sous la forme FeO. Les éléments traces sont en ppm. Voir chaque référence pour plus de détail.

volcan échantillon référence	Vulcano Sommata 1	Mont Shasta 85-38 2	Mont Shasta 85-1a 2	Mont Shasta 85-47 2	Shasta 95-15 2	Pichincha PICH70A 3	Pan de Azucar PDA3E 4
nature	scorie	coulée	scorie	scorie	scorie	coulée	coulée
composition	basalte	basalte	and. bas.	and. bas.	and. bas.	and. bas.	basalte
âge	50 000	Misery Hill		Sargents Ridge	Sargents Ridge	850 000	
localisation	Sommata	NW de Shasta	Haystack	Cinder Cone	Gray Butte	flanc N	flanc NE
coordonnées		41°33.54 122°15.34	41°32.65 122°16.78	41°28.33 122°17.30	41°20.85 122°10.03	07723 99900	01900 99556
SiO <sub>2</sub>	48,49	49,14	51,52	53,12	50,93	54,80	46,60
TiO <sub>2</sub>	0,77	0,87	0,56	0,70	0,66	0,56	1,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,50	16,95	15,55	17,32	15,54	15,35	14,70
FeOt	10,88	8,62	7,56	7,34	7,36	7,51	9,63
MnO	0,21	0,18	0,16	0,14	0,14	0,14	0,17
MgO	8,64	9,60	10,58	7,94	10,65	7,60	10,25
CaO	12,48	10,61	9,92	9,47	9,94	7,94	11,40
Na <sub>2</sub> O	2,20	2,11	2,64	3,40	2,73	2,87	2,54
K <sub>2</sub> O	2,08	0,30	0,38	0,43	0,76	1,06	1,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,21	0,11	0,10	0,14	0,28	0,13	0,48
Total	98,46	98,49	98,97	100,00	98,99	97,96	98,19
Cr	251	472	384	375		292	400
Ni	53	39	220	114		150	177
Li							6,9
B							5
Sr	1099	204	291	354	682	390	1150
Y	16	25	16	17	16	15	20
Zr	83	70	48	47	90	70	98
Nb	6,0	3,1	1,9	3,0	3,6	2,1	11,5
Ba	490	136	124	158	347	427	840
La	25,1	5,2	3,6	6,0	16,2	10,3	27,5
Ce	47,0	11,5	8,1	12,0	34,6	15,0	53,5
Pr		1,8	1,2		4,6		
Nd	23,0	8,3	5,4		19,3	11,2	30,5
Sm	4,6	2,6	1,7		3,8	2,4	6,3
Eu	1,3	1,0	0,6		1,1	0,8	1,8
Gd		3,4	2,1		3,1	2,7	5,2
Dy		3,8	2,4		2,8	2,5	3,8
Er		2,4	1,5		1,7	1,4	1,9
Yb	1,3	2,6	1,6		1,6	1,4	1,5
Lu	0,2	0,4	0,3		0,3		
Pb		0,3	0,3	3,0	5,8		
Th	5,0	0,7	0,5		2,2	1,5	3,7
U	1,4	0,2	0,2		0,6		
<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	0,704187	0,70434	0,703516		0,703849		0,704038
<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	0,512636	0,512732	0,512865		0,512871		0,512866
<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	19,592	19,178	18,948				
<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	15,678	15,699	15,634				
<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	39,387	39,053	38,661				

### 3.5.2 Description des olivines

Chaque échantillon sélectionné contient des phénocristaux d'olivines de compositions homogènes, présentant parfois de légères zonations normales ou inverses sur les derniers  $\mu\text{m}$  du grain. Leur forme est polyédrale, attestant d'une croissance par refroidissement lent, à l'équilibre thermodynamique avec le liquide parent (Faure et Schiano, 2005). Les olivines des échantillons du Mont Shasta, du Pichincha et de Vulcano présentent des gammes réduites de teneur en forstérite (~85-91% ; Fig. 3.18a) et des teneurs en CaO variant de 0,10 à 0,45% (Fig. 3.18b). Les teneurs en forstérite des olivines du Pan de Azucar sont beaucoup plus variables (76-88% ; Fig. 3.18a) et leurs teneurs en CaO sont comprises entre 0,10 et 0,30% (Fig. 3.18b). Pour chaque échantillon, les olivines choisies ne présentent pas de signe apparent d'altération ou de fracturation (permettant leur homogénéisation). Les analyses en éléments majeurs des olivines hôtes des inclusions analysées au cours de cette thèse sont reportées en annexe.

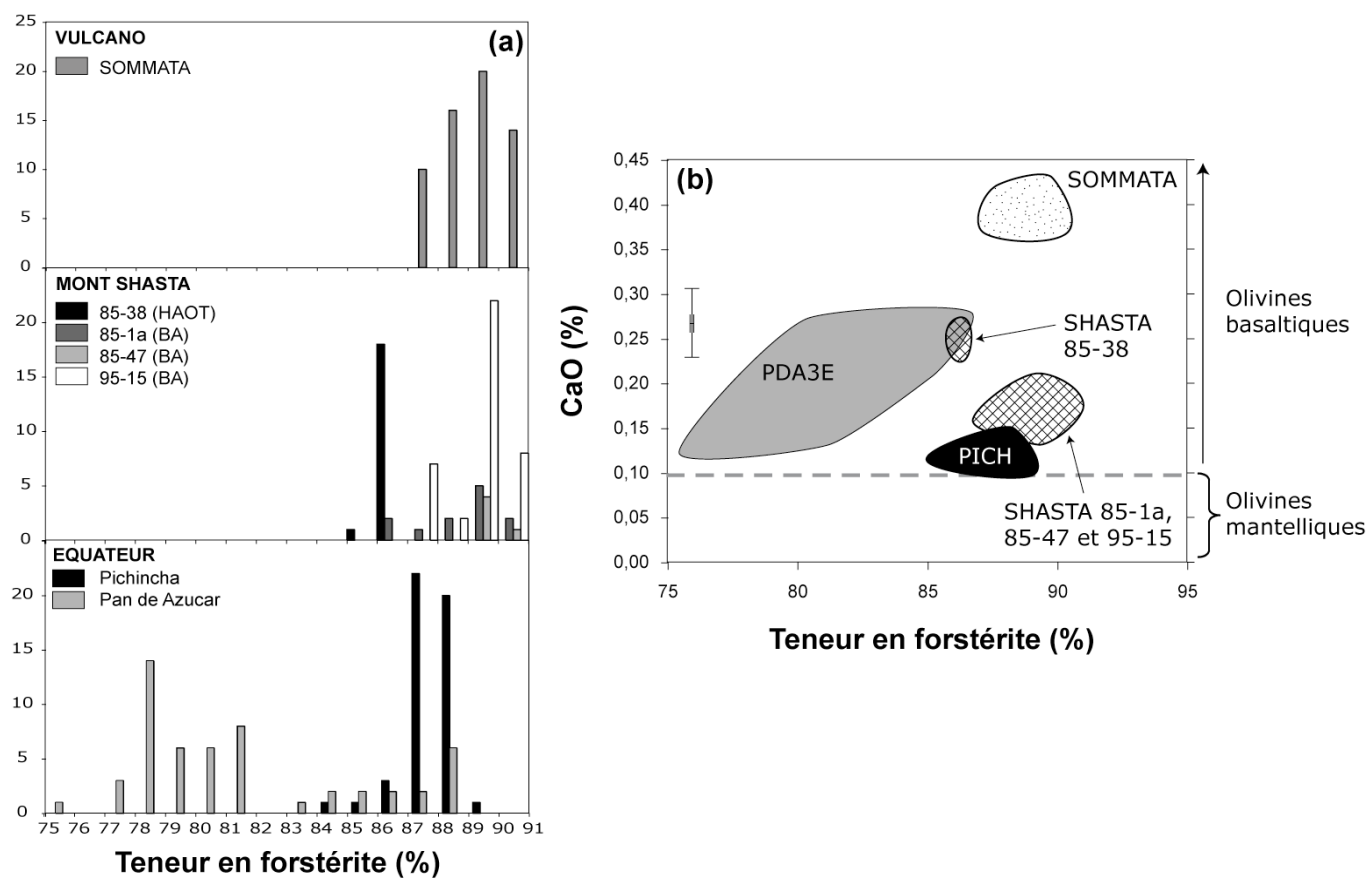


Figure 3.18 : (a) Histogrammes des fréquences des teneurs en forstérite (%) des olivines sélectionnées. (b) Variation des teneurs en forstérite des olivines en fonction de leur teneur en CaO. Les erreurs analytiques pour une olivine de composition moyenne sont représentées sous forme de barres d'erreurs.

Les olivines d'Equateur contiennent des inclusions minérales de spinelles, de clinopyroxène et d'apatite (fluoroapatites à hydroapatites). Les olivines du Pichincha sont légèrement plus riches en spinelles que celles du Pan de Azucar. Les olivines de Vulcano contiennent quelques inclusions de spinelles, et celles de Shasta contiennent quelques inclusions de clinopyroxènes et de nombreux spinelles (surtout dans l'échantillon 85-38).

### 3.5.3 Description des inclusions

#### 3.5.3.1 Taille, forme et contenu

Les inclusions de la Sommata (Vulcano) sont vitreuses (Fig. 3.19a). Leur taille varie de quelques  $\mu\text{m}$  à quelques centaines de  $\mu\text{m}$  de diamètre. Elles contiennent une bulle et une bande d'olivine cristallisée aux parois (Fig. 3.19 ; voir chapitre 4). Quelques rares inclusions contiennent un spinelle pré-existant et aucun globule de soufre n'a jamais été observé.

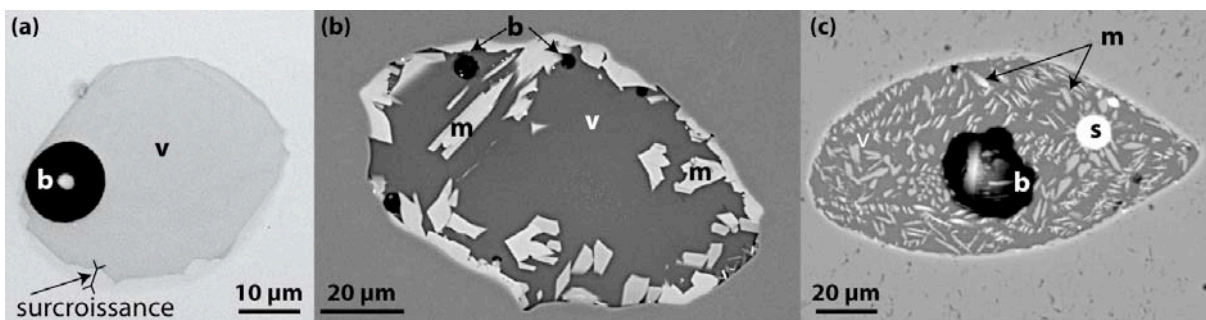


Figure 3.19 : (a) Photographie en lumière réfléchie d'une inclusion vitreuse de la Sommata, contenant une bande d'olivine cristallisée à sa paroi. (b-c) Photographies MEB en électrons rétro-diffusés d'une inclusion cristallisée du Mont Shasta (b) et d'une inclusion dévitrifiée du Pan de Azucar (c). v : verre ; b : bulle ; m : minéraux ; s : soufre.

Les inclusions du Mont Shasta sont pour la plupart cristallisées (Fig. 3.19b) ou dévitrifiées. Elles contiennent toutes une ou plusieurs bulles et souvent un spinelle pré-existant. Elles sont généralement ovoïdes. Leur taille varie de quelques  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre (voir chapitre 5 ; Le Voyer et al., soumis). Les inclusions équatoriennes sont soit partiellement cristallisées, soit dévitrifiées (Fig. 3.19c). Les inclusions du Pan de Azucar sont légèrement plus grosses (50  $\mu\text{m}$  de diamètre en moyenne) et plus cristallisées que celles du Pichincha (30  $\mu\text{m}$  de diamètre en moyenne). Toutes contiennent une bulle, souvent un spinelle pré-existant et parfois des globules de sulfures (Fig. 3.19c ; voir chapitre 6 ; Le Voyer et al., 2008). Elles sont de forme ovoïdes. Certaines rares inclusions présentent une forme de cristal négatif.

Quelques rares inclusions vitreuses de petite taille ( $<20 \mu\text{m}$ ) ont été retrouvées dans les olivines du Pichincha et du Mont Shasta. La mise à l'affleurement et le polissage final de ces inclusions ont révélé la présence d'un ou quelques rares micro-cristaux plaqués contre la bulle ou la paroi, n'ayant pas été repérés lors de la sélection. Ces inclusions n'étant jamais totalement vitreuses, par souci de précision, elles seront nommées par la suite « inclusions fausses-vitreuses ». Leur cas sera traité à part, et leurs compositions en F, Cl et S seront comparées à celles des inclusions cristallisées après l'étape d'homogénéisation (voir fin des chapitres 5 et 6).

### 3.5.3.2 Traitement microthermométrie et correction de la surcroissance d'olivine

L'analyse des inclusions de la Sommata (chapitre 4) et des quelques inclusions fausses-vitreuses du Pichincha et du Mont Shasta (chapitres 5 et 6) n'a pas nécessité d'homogénéisation expérimentale. Les analyses en éléments majeurs obtenues ont été corrigées de la surcroissance d'olivine (voir chapitre 4). Par contre, les inclusions cristallisées d'Equateur, du Mont Shasta et un groupe d'inclusions vitreuses de la Sommata ont été chauffées jusqu'à la température à laquelle le dernier minéral fils fond ( $T_{\text{max}}$  ; Tableau 3.03).

Tableau 3.03 : Températures moyennes de disparition du dernier minéral fils ( $T_{\text{max}}$ ) lors du chauffage des inclusions des 7 échantillons sélectionnés. 19 expériences d'homogénéisation d'inclusions du Pichincha ont été réalisées par M. Laubier. Une partie des expériences sur les inclusions d'Equateur viennent de Le Voyer (2006).

échantillon	nombre	$T_{\text{max}}$	min	max
Sommata	18	1209	1157	1240
Shasta 85-38	19	1324	1276	1338
Shasta 85-1a	10	1254	1209	1316
Shasta 85-47	4	1294	1283	1307
Shasta 95-15	10	1226	1171	1296
Pichincha	37	1230	1181	1265
Pan de Azucar	38	1236	1173	1332

Si la valeur du  $K_D$  mesuré dans l'inclusion après chauffage est inférieure à la valeur d'équilibre, c'est que la surcroissance d'olivine n'a pas entièrement fondu. Dans ce cas, une correction de la cristallisation à la paroi a été effectuée. Afin d'éviter d'interpréter à tort des variations de composition dues à une ré-équilibration avec l'olivine, les données des inclusions chauffées ont toutes été observées par projection à partir du pôle de l'olivine (voir chapitre 4). Les résultats des expériences d'homogénéisation et les compositions de chaque groupe d'inclusions sont détaillées dans les trois prochains chapitres.

## **4 LES INCLUSIONS MAGMATIQUES DE LA SOMMATA (VULCANO, ARC EOLIEN, ITALIE)**

---

---

Les inclusions de la Sommata sont des inclusions vitreuses dont la composition en éléments majeurs, traces et volatils est connue (Clocchiatti et al., 1994 ; Kamenetsky et Clocchiatti., 1996 ; Métrich et Clocchiatti, 1996 ; Gioncada et al., 1998 ; Schiano et al., 2004). Ce chapitre détaille les compositions des inclusions de la Sommata étudiées au cours de ce travail, en comparaison avec les données bibliographiques des études précédentes, puis présente les nouvelles données en éléments volatils et en isotopes du bore. Les inclusions de la Sommata ayant des compositions homogènes, elles ont été utilisées comme échantillon test afin de contrôler l'effet de la procédure d'homogénéisation sur les compositions des inclusions après chauffage, de juger des processus de ré-équilibre avec l'olivine et de perte en éléments volatils. Les compositions des inclusions chauffées et non chauffées de la Sommata sont comparées dans la deuxième partie de ce chapitre.

## 4.1 Composition des inclusions vitreuses de la Sommata

Les olivines ( $FO_{87-90}$ ) du basalte de la Sommata contiennent des inclusions magmatiques de taille importante (100  $\mu m$  de diamètre en moyenne). Ces inclusions sont vitreuses : elles ne contiennent qu'une bulle de retrait et éventuellement une surcroissance d'olivine aux parois. (Fig. 4.01) Leur surface est souvent ridée, ce qui peut être du soit à la surcroissance d'olivine, soit à un début de maturation de la forme de l'inclusion (Fig. 4.01). Le Tableau 4.01 regroupe les analyses en éléments majeurs, traces, volatils et les compositions en isotopes du bore des inclusions vitreuses de la Sommata. Leurs compositions sont détaillées dans les paragraphes suivants.

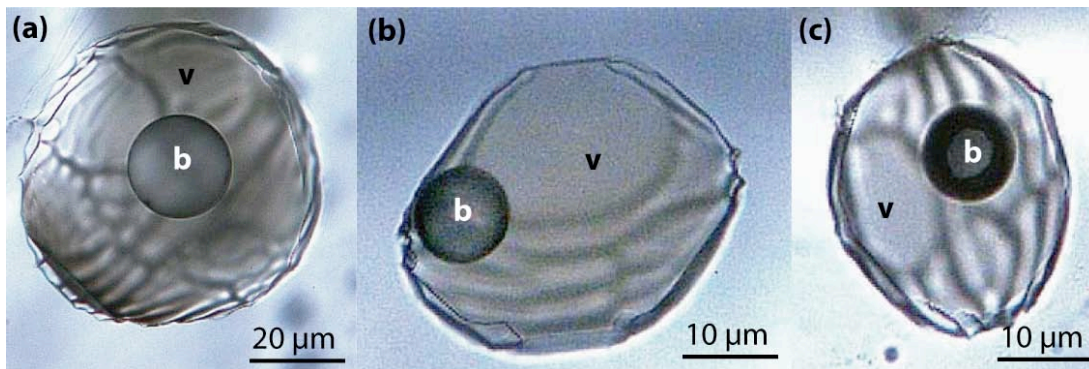


Figure 4.01 : Photographies en lumière transmise de trois inclusions vitreuses de la Sommata. Elles contiennent une matrice vitreuse (v) et une bulle (b). Leur surface est légèrement ridée, signe d'une surcroissance d'olivine ou d'un début de maturation de la forme de l'inclusion.

Tableau 4.01 : Compositions des inclusions vitreuses de la Sommata.  $Mg\#ol$  :  $100 * Mg / (Mg + Fe)$  de l'olivine.  $FeO_i$  : tout le fer est sous forme  $FeO$ .  $x$  : pourcentage d'olivine corrigé dans l'inclusion.  $\sigma$  : erreur associée à la valeur de  $\delta^{11}B$ , correspond à 1 sigma de l'erreur sur la moyenne des cycles analytiques.

Inclusion	2E3	2C2	2B1a	2B1b	2B1c	1J3	1C5	1A4	5A1	4N9	4L1	3-4	2J6
Mg#ol	88,78	90,04	87,81	87,81	87,81	90,09	88,00	90,29	88,06	89,59	89,20	88,88	89,65
Compositions brutes													
SiO <sub>2</sub>	45,91	46,18	45,52	45,68	46,28	46,34	45,42	47,18	46,14	46,43	46,54	45,74	47,22
TiO <sub>2</sub>	0,69	0,58	0,69	0,73	0,73	0,56	0,72	0,56	0,71	0,62	0,73	0,61	0,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,53	11,36	11,14	10,80	11,11	10,63	11,93	11,95	12,00	11,15	11,83	11,31	11,48
FeO <sub>i</sub>	8,62	8,18	9,29	9,13	9,34	8,28	9,86	8,13	9,00	8,45	8,98	8,45	8,27
MnO	0,19	0,17	0,16	0,16	0,35	0,16	0,18	0,16	0,15	0,23	0,10	0,28	0,15
MgO	8,44	9,05	8,42	8,56	8,26	9,29	8,14	6,81	6,65	7,43	6,83	8,61	8,43
CaO	14,02	14,45	14,06	14,26	14,19	14,93	13,97	15,55	14,87	16,02	15,52	14,19	14,43
Na <sub>2</sub> O	2,11	2,05	2,12	2,14	2,13	1,77	2,06	2,11	1,94	2,20	1,88	2,11	1,94
K <sub>2</sub> O	2,04	2,16	1,97	1,87	1,97	1,57	1,90	2,19	1,99	1,72	2,05	1,88	2,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,22	0,31	0,29	0,28	0,31	0,24	0,27	0,41	0,29	0,21	0,58	0,23	0,38
Total	93,78	94,48	93,66	93,59	94,66	93,76	94,45	95,05	93,74	94,46	95,05	93,41	94,95
Compositions corrigées de la surcroissance d'olivine													
K <sub>D</sub> mesuré	0,28	0,27	0,28	0,29	0,27	0,27	0,25	0,20	0,22	0,23	0,21	0,28	0,26
K <sub>D</sub> Toplis	0,31	0,29	0,31	0,31	0,29	0,31	0,29	0,31	0,31	0,31	0,29	0,31	0,29
x	3,0	2,0	3,0	2,0	1,5	3,0	4,0	11,0	8,0	8,0	8,0	2,0	2,5
SiO <sub>2</sub>	45,68	46,04	45,30	45,53	46,16	46,11	45,15	46,39	45,56	45,85	46,00	45,59	47,02
TiO <sub>2</sub>	0,67	0,57	0,67	0,71	0,72	0,55	0,70	0,51	0,66	0,57	0,68	0,60	0,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,19	11,13	10,82	10,59	10,95	10,33	11,47	10,76	11,11	10,33	10,95	11,08	11,20
FeO <sub>i</sub>	8,66	8,20	9,34	9,16	9,37	8,30	9,90	8,20	9,13	8,53	9,04	8,48	8,29
MnO	0,19	0,17	0,16	0,16	0,35	0,16	0,18	0,17	0,15	0,23	0,11	0,28	0,15
MgO	9,51	9,78	9,45	9,25	8,79	10,35	9,54	10,73	9,43	10,26	9,69	9,32	9,34
CaO	13,63	14,17	13,66	13,99	13,98	14,50	13,44	14,05	13,80	14,86	14,40	13,92	14,09
Na <sub>2</sub> O	2,05	2,01	2,06	2,09	2,10	1,72	1,98	1,90	1,79	2,04	1,74	2,07	1,89
K <sub>2</sub> O	1,98	2,12	1,92	1,83	1,94	1,52	1,83	1,97	1,84	1,59	1,90	1,85	1,99
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,21	0,30	0,28	0,27	0,30	0,23	0,26	0,36	0,27	0,20	0,54	0,22	0,38
Analyses SIMS													
CO <sub>2</sub>	158		78	90		133			101	184		137	
H <sub>2</sub> O	3,23		3,22	3,21		3,66		3,30	3,06	3,65		3,30	
F	919		922	976		928		961	1037	1035		920	
Cl	3357		3336	3445		3603		1975	3470	3741		3512	
S	2554		2401	2355		2583		1673	2509	2702		2586	
Li	4,1		2,6										
B	9,5		6,2			11,5		16,2	18,2	16,7		19,7	
Cr	325		182			467		353	234	419		360	
Sr	921		980			957		922	1171	1112		965	
Y	17		20			17		18	21	19		18	
Zr	76		82			59		79	80	70		66	
Nb	6,0		6,8			5,9		5,2	6,2	6,9		6,1	
Ba	433		466			355		438	590	545		495	
La	17,4		21,4			17,9		19,3	23,3	20,9		19,3	
Ce			43,9			36,0		39,5	51,8	43,4		43,3	
Pr			4,9			4,4		4,9	5,7	5,3		5,0	
Nd			23,1			19,4		21,0		23,9		21,6	
Sm			3,6			3,4		6,2	5,4	4,6		3,9	
Eu													
Gd													
Dy			4,3			4,9		4,4	3,4	3,9		4,1	
Er			1,4					1,6		1,7		1,4	
Yb						0,9		1,5	1,3			1,4	
Lu			0,11					0,12	0,13	0,08		0,19	
$\delta^{11}B$	-8,2		-7,1	-4,8		-8,6		-10,7	-4,9	-6,1		-5,2	
$\sigma$	0,5		0,6	0,7		0,6		0,6	0,8	0,6		0,6	



Tableau 4.01 (suite) :

Inclusion	2J4	2J1a	2J1b	2J1c	2J1d	2H5	P1a	P1b	P2	1H6	1I3	2C3a	2C3c
Mg#ol	89,79	89,72	89,72	89,72	89,72	87,83	88,07	88,07	87,17	90,04	89,82	87,48	87,48
Compositions brutes													
SiO <sub>2</sub>	46,03		45,63	45,18	45,82	46,01	46,06	46,31	46,14	46,32	45,80	45,73	
TiO <sub>2</sub>	0,65		0,82	0,87	0,71	0,81	0,73	0,73	0,71	0,61	0,67	0,71	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,26		10,83	10,92	10,59	12,61	11,71	12,06	12,31	10,98	10,97	11,99	
FeOt	8,58		8,53	8,71	8,79	9,29	8,95	9,02	9,20	8,40	8,68	9,43	
MnO	0,15		0,11	0,15	0,25	0,18	0,14	0,21	0,10	0,11	0,13	0,15	
MgO	8,64		8,78	8,37	8,19	6,44	7,91	7,86	7,95	8,92	8,72	8,01	
CaO	14,71		15,20	15,74	15,47	14,05	13,73	14,12	13,06	14,09	14,80	13,61	
Na <sub>2</sub> O	2,02		2,12	2,09	1,92	2,15	2,14	2,12	2,33	2,15	2,15	2,21	
K <sub>2</sub> O	1,88		1,61	1,62	1,66	2,32	2,01	1,93	2,04	1,92	1,81	1,96	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,25		0,35	0,31	0,29	0,53	0,32	0,22	0,23	0,23	0,31	0,28	
Total	94,16		93,97	93,95	93,68	94,39	93,69	94,58	94,07	93,74	94,05	94,08	
Compositions corrigées de la surcroissance d'olivine													
K <sub>D</sub> mesuré	0,26		0,26	0,25	0,24	0,21	0,27	0,26	0,28	0,26	0,25	0,27	
K <sub>D</sub> Toplis	0,31		0,31	0,29	0,29	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,29	
x (%)	5,0		5,0	4,0	5,0	9,0	4,0	4,0	2,0	5,0	6,0	2,0	
SiO <sub>2</sub>	45,69		45,28	44,92	45,46	45,39	45,75	46,01	45,98	45,95	45,40	45,58	
TiO <sub>2</sub>	0,62		0,78	0,83	0,68	0,75	0,70	0,70	0,70	0,58	0,63	0,70	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,72		10,31	10,50	10,08	11,57	11,26	11,60	12,06	10,46	10,35	11,75	
FeOt	8,61		8,57	8,73	8,81	9,43	9,01	9,09	9,24	8,43	8,71	9,47	
MnO	0,16		0,11	0,15	0,25	0,19	0,15	0,22	0,10	0,11	0,14	0,15	
MgO	10,40		10,53	9,80	9,96	9,56	9,31	9,28	8,65	10,67	10,81	8,72	
CaO	14,03		14,50	15,15	14,75	12,92	13,21	13,59	12,81	13,44	13,98	13,35	
Na <sub>2</sub> O	1,92		2,02	2,01	1,83	1,97	2,06	2,04	2,29	2,05	2,03	2,17	
K <sub>2</sub> O	1,79		1,54	1,56	1,59	2,12	1,93	1,85	2,00	1,83	1,70	1,92	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,24		0,34	0,29	0,28	0,49	0,31	0,21	0,23	0,22	0,29	0,27	
Analyses SIMS													
CO <sub>2</sub>	176		124			75	107	81	76	216	201		59
H <sub>2</sub> O	3,27		3,52			3,04	3,36	3,39	3,38	3,73	3,67		3,11
F	944		990			989	933	924	969	876	882		
Cl	3931		4016			2588	3350	3490	3603	3920	3843		4408
S	2816		2467			1664	2343	2428	2488	2792	2747		2533
Li	0,3	1,5	1,8				6,4		0,5	6,6	3,4	4,3	
B	2,6	5,6	5,8				11,4		2,8	17,8	17,2	18,9	
Cr	359	92	391				230		141	355	378	105	
Sr	929	1214	962				930		994	1005	1085	1784	
Y	15	18	17				18		19	13	14	26	
Zr	66	106	76				78		91	55	52	103	
Nb	6,4	9,4	6,7				6,0		6,0		3,3	7,7	
Ba	456	610	436				421		490	480,	516	906	
La	15,7	23,6	18,4				17,0		19,1	22,0	22,9	40,3	
Ce	33,3	52,9	38,6				37,8		40,9			35,9	
Pr	4,0	6,0	5,2				4,4		5,2			4,8	
Nd	18,5	21,6	20,6				21,8		20,7			21,9	
Sm	3,8	4,0	5,0				3,6		4,0			3,5	
Eu													
Gd													
Dy	3,4	3,0	3,7				3,4		2,7			2,8	
Er	1,2	1,5	1,5				1,5		1,4			1,6	
Yb		1,0	1,4				0,7		1,2			1,0	
Lu	0,11	0,09	0,10				0,09		0,10			0,06	
δ <sup>11</sup> B	-5,7		-8,7	-3,8		-7,6	-8,2	-3,0	-6,6	-7,4	-6,3	-7,4	-4,1
σ	0,5		0,7	0,4		0,5	0,6	0,8	0,6	0,4	0,8	0,3	0,7

Tableau 4.01 (suite) :

Inclusion	7D4a	7D4b	7D4c	8E5a	8E5b	8F1a	8F1b	8F1c	8F1d	8F1e	8H5a	8H5b	8I6	2A5
Mg#ol	88,09	88,09	88,09	88,95	88,95	88,92	88,92	88,92	88,92	88,92	89,73	89,73	89,71	89,78
Compositions brutes														
SiO <sub>2</sub>	45,88	45,80	46,00	45,22	45,14	45,92	45,28	44,98	45,55	45,45	45,77	45,31	47,34	47,09
TiO <sub>2</sub>	0,75	0,87	0,82	0,69	0,70	0,83	0,83	0,82	0,78	0,82	0,61	1,05	0,70	0,61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,45	12,59	12,89	11,08	11,47	12,25	12,13	12,09	11,91	11,85	11,02	11,56	11,82	10,92
FeO <sub>t</sub>	9,11	9,35	10,07	8,90	9,24	8,72	8,72	9,35	8,98	9,06	8,67	8,94	8,53	8,35
MnO	0,30	0,25	0,15	0,16	0,18	0,18	0,17	0,19	0,18	0,13	0,18	0,17	0,20	0,14
MgO	8,09	6,72	5,80	8,59	7,84	7,78	8,18	7,68	8,00	7,64	8,66	7,25	7,17	8,94
CaO	13,23	14,08	14,86	14,48	14,59	13,94	13,82	14,16	13,69	14,69	14,61	15,62	14,91	14,20
Na <sub>2</sub> O	2,24	2,28	2,23	2,10	2,02	2,30	2,36	2,26	2,32	2,27	2,02	2,10	2,12	1,89
K <sub>2</sub> O	2,03	2,02	2,10	1,78	1,96	1,98	2,04	2,01	2,16	1,98	1,82	1,67	1,92	1,66
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,28	0,33	0,37	0,27	0,26	0,36	0,34	0,26	0,31	0,36	0,21	0,50	0,25	0,21
Total	94,36	94,29	95,28	93,27	93,41	94,27	93,88	93,80	93,89	94,25	93,57	94,17	94,96	94,02
Compositions corrigées de la surcroissance d'olivine														
K <sub>D</sub> mesuré	0,27	0,22	0,17	0,27	0,23	0,25	0,26	0,23	0,25	0,23	0,25	0,21	0,21	0,27
K <sub>D</sub> Toplis	0,31	0,29	0,29	0,31	0,29	0,31	0,31	0,29	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,29
x	4,0	7,0	11,0	4,0	5,0	6,0	5,0	6,0	6,0	7,0	5,0	11,0	9,0	2,0
SiO <sub>2</sub>	45,59	45,32	45,29	44,94	44,79	45,49	44,94	44,59	45,13	44,98	45,41	44,63	46,70	46,93
TiO <sub>2</sub>	0,72	0,81	0,74	0,66	0,67	0,79	0,79	0,78	0,74	0,77	0,59	0,94	0,64	0,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,97	11,76	11,61	10,66	10,92	11,56	11,55	11,40	11,24	11,08	10,50	10,42	10,84	10,70
FeO <sub>t</sub>	9,18	9,44	10,15	8,94	9,28	8,80	8,79	9,39	9,04	9,12	8,69	8,98	8,60	8,37
MnO	0,29	0,24	0,16	0,16	0,18	0,18	0,17	0,19	0,18	0,14	0,18	0,17	0,20	0,14
MgO	9,49	9,20	9,68	9,98	9,61	9,91	9,94	9,79	10,10	10,10	10,42	11,07	10,33	9,66
CaO	12,73	13,19	13,42	13,94	13,91	13,17	13,18	13,38	12,94	13,75	13,93	14,11	13,71	13,93
Na <sub>2</sub> O	2,16	2,13	2,01	2,02	1,92	2,17	2,25	2,13	2,18	2,12	1,93	1,89	1,95	1,85
K <sub>2</sub> O	1,96	1,89	1,89	1,71	1,87	1,87	1,95	1,90	2,04	1,85	1,73	1,51	1,76	1,62
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,27	0,31	0,33	0,26	0,25	0,34	0,33	0,24	0,30	0,34	0,20	0,45	0,23	0,21
Analyses SIMS														
CO <sub>2</sub>	95			183		97	305			237	176	104	162	
H <sub>2</sub> O	3,70			3,65		3,75	3,69		4,19	4,18	3,74	3,40	3,72	
F	934			929		922	881		1001	1064	913	902	910	
Cl	3743			4026	2835	3573	3369		3439	3477	3900	3245	4019	
S	2485			2815	2228	2200	2115		2227	2209	2846	1609	2739	
Li	4,3			5,9	32,5	7,5	6,5		5,2		2,2		6,1	
B	13,7			12,8	15,8	14,4	16,8		16,2		11,1		18,1	
Cr	210			297	263	281	243		253		447		365	
Sr	1388			1110	970	1336	1274		1297		1256		1092	
Y	20			15	14	21	19		19		16		14	
Zr	76			48	92	84	79		83		60		64	
Nb	4,8			4,5	3,5	4,9	6,7		4,8		4,4		4,2	
Ba	708			557	419	648	623		622		612		520	
La	28,7			24,0		36,8	31,4		37,5		26,4		24,4	
Ce														
Pr														
Nd														
Sm														
Eu														
Gd														
Dy														
Er														
Yb														
Lu														
δ <sup>11</sup> B	-6,7			-8,7	-2,1	-5,4	-5,6		-8,8	-8,0	-8,8		-6,1	
σ	0,6			0,7	0,4	0,6	1,0		0,4		0,4		0,4	

### 4.1.1 Équilibre Fe-Mg entre les inclusions et leurs olivines hôtes.

#### 4.1.1.1 Mise en évidence d'une surcroissance d'olivine à la paroi

Selon le modèle de Toplis (2005), l'équilibre Fe-Mg entre les inclusions de la Sommata et leurs olivines hôtes est atteint lorsque la valeur du  $K_D$  est comprise entre 0,28 et 0,31 (valeurs estimées à 1220°C et 0,1 GPa ; Fig. 4.02). Les inclusions vitreuses de la Sommata ont des  $K_D$  qui varient entre 0,17 et 0,29 (Tableau 4.01 ; Fig. 4.02). Ces valeurs sont globalement inférieures aux valeurs d'équilibre et témoignent de la surcroissance d'olivine sur les parois des inclusions lors du refroidissement. Cette surcroissance peut être corrigée numériquement par ajout d'olivine hôte jusqu'à ce que le  $K_D$  mesuré soit égale au  $K_D$  d'équilibre (voir chapitre 2). La quantité d'olivine rajoutée varie entre 1,5 et 11% (Tableau 4.01 ; Fig. 4.02).

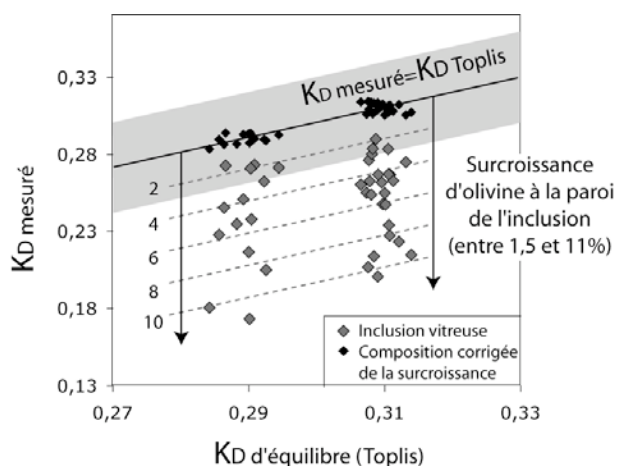


Figure 4.02 : Comparaison des  $K_D$  mesurés et des  $K_D$  d'équilibre estimés selon le modèle de Toplis (2005) pour les inclusions de la Sommata avant (losange gris) et après (losange noir) correction de la surcroissance d'olivine. La bande grise représente l'erreur sur le  $K_D$  mesuré. Dans ce graphique, les compositions des inclusions de la Sommata se séparent en deux groupes de  $K_D$  d'équilibre différents (0,29 et 0,31, environ). Cependant cette division ne se retrouve pas dans les valeurs de  $K_D$  mesurés ou dans les compositions en éléments majeurs des inclusions. Nous en avons donc déduit que cette division était liée au calcul du  $K_D$  d'équilibre selon le modèle de Toplis (2005).

#### 4.1.1.2 Correction numérique de la surcroissance d'olivine

Les compositions en éléments majeurs des inclusions vitreuses avant et après correction de la surcroissance d'olivine sont présentées dans le Tableau 4.01 et dans la Figure 4.03.

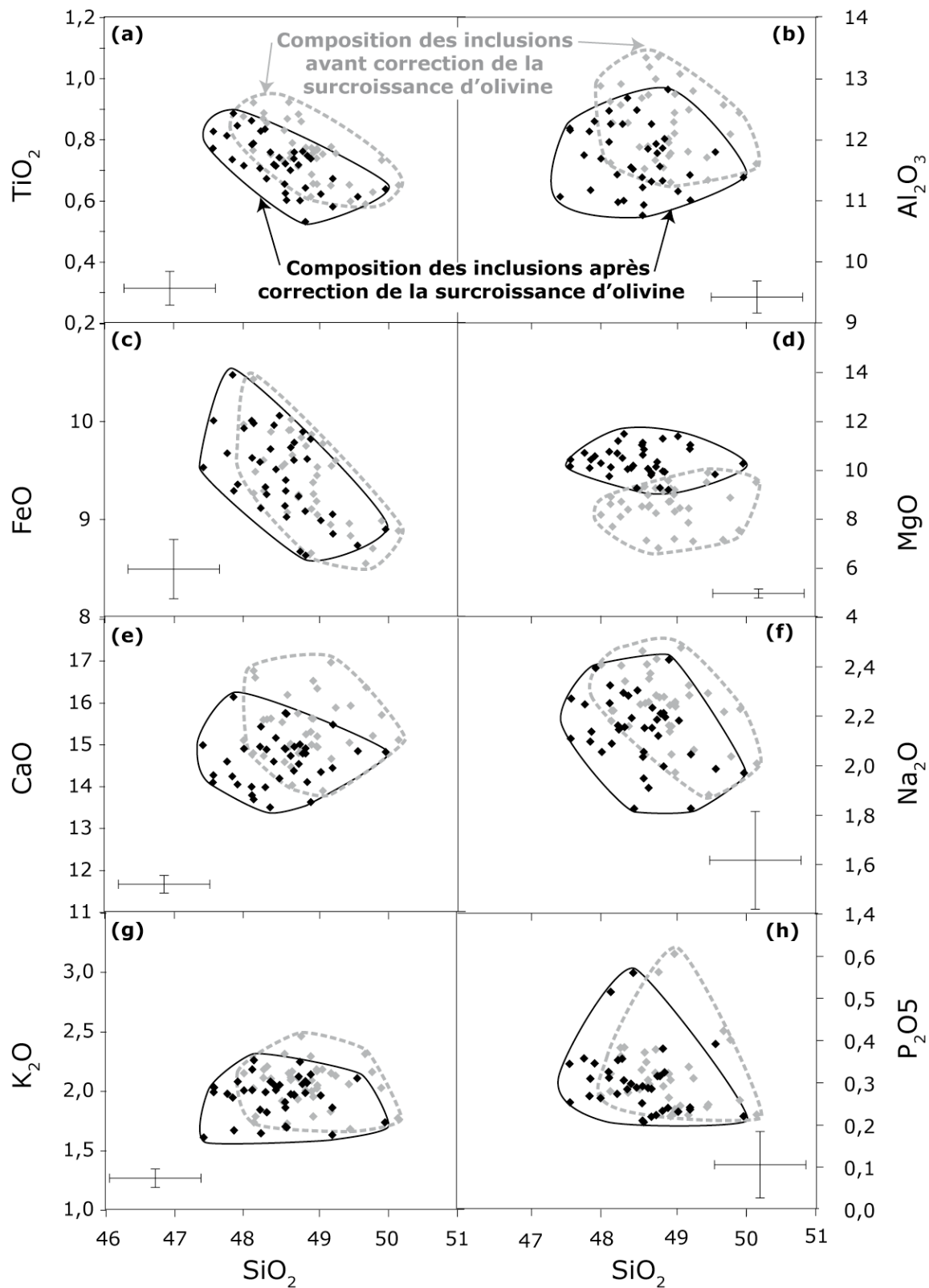
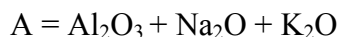
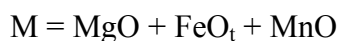
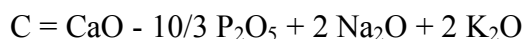


Figure 4.03 : Compositions (en %) des inclusions vitreuses de la Sommata avant (losanges gris) et après (losanges noirs) correction de la surcroissance d'olivine (entre 1,5 et 11%). Les barres d'erreurs moyennes représentent  $\pm 2\sigma$  sur l'erreur analytique (voir Tableau 2.09). La correction a pour effet de modifier principalement les compositions en MgO et CaO des inclusions.

La correction de la surcroissance d'olivine ne modifie pas les compositions en SiO<sub>2</sub>, FeO, MnO et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de manière significative. Les teneurs en TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O sont légèrement diminuées (de 1 à 10% en fonction de la quantité d'olivine ajoutée lors de la correction, par effet de dilution). Par contre, les teneurs en MgO augmentent de manière importante (de 6,5 à 67% selon la quantité d'olivine ajoutée). Les rapports FeO/MgO et CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont aussi modifiés (jusqu'à 40% de diminution). Cependant cette correction ne modifie pas les rapports d'éléments incompatibles, comme le rapport Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O ou K<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>.

#### 4.1.1.3 Projection des données à partir de l'olivine

Pour s'affranchir de la cristallisation d'olivine aux parois, les compositions des inclusions peuvent être projetées à partir de l'olivine. Pour cela, elles sont recalculées en équivalents CMAS (réduction des données selon la composition CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>; O'Hara, 1972 ; Fallon et Green, 1988) de la manière suivante :



Ce calcul néglige les compositions en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et en TiO<sub>2</sub> (ce qui revient à projeter par l'eskolaite Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et par le rutile TiO<sub>2</sub>), ainsi que le Fe<sup>3+</sup> (O'Hara, 1972 ; Falloon et Green, 1988 ; Médard, 2004). Lorsqu'on projette ces compositions recalculées à partir du pôle de l'olivine (M<sub>2</sub>S) sur un plan du tétraèdre des basaltes (CMS<sub>2</sub>(diopside)-CA(néphéline)-S(quantz) ; Falloon et Green, 1988), on s'affranchit du composant « olivine ». Sur la Figure 4.04, les compositions des inclusions de la Sommata avant et après correction de la surcroissance se superposent. Les variations de compositions créées par la surcroissance d'olivine et par sa correction sont donc invisibles sur cette projection (Fig. 4.04).

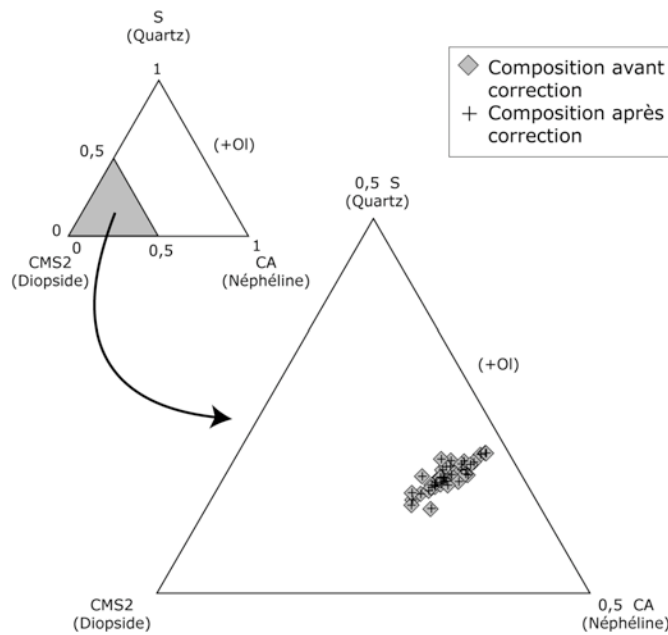


Figure 4.04 : Projection des compositions des inclusions vitreuses (avec et sans correction de la surcroissance d'olivine recalculées) en système CMAS, sur la face diopside-néphéline-quartz du tétraèdre des basaltes (Falloon et Green, 1988).

Ainsi, par la suite, les données des inclusions avec un  $K_D$  inférieur à la valeur d'équilibre pourront soit être corrigées de la surcroissance d'olivine, soit être recalculées en équivalents CMAS et projetées à partir de l'olivine, afin d'observer les données en s'affranchissant de l'effet de cette surcroissance. Pour les données non corrigées, seuls les valeurs des rapports d'éléments incompatibles dans l'olivine sont représentatives de la composition du liquide initial.

#### 4.1.2 Compositions en éléments majeurs

Après correction de la surcroissance d'olivine, les compositions des inclusions de la Sommata varient de 44,2 à 47,0% de  $\text{SiO}_2$  et de 8,7 à 11,1% de  $\text{MgO}$  (Tableau 4.01). Leurs fortes teneurs en  $\text{Na}_2\text{O}$  (1,7 à 2,3%) et  $\text{K}_2\text{O}$  (1,5 à 2,1%) indiquent que ce sont des basaltes à la limite entre la série calco-alcaline et la série shoshonitique (Fig. 4.05).

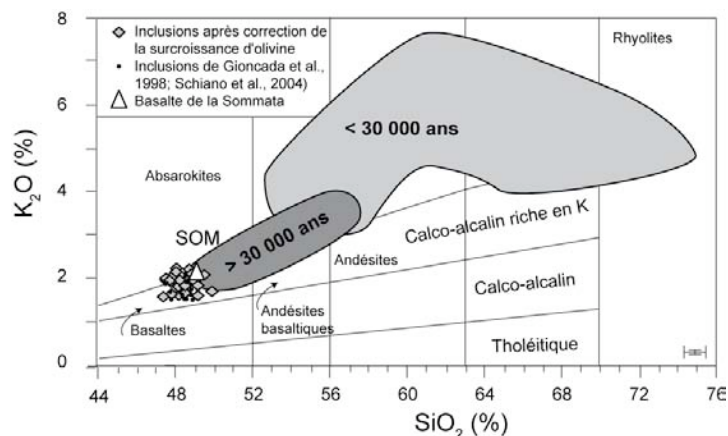


Figure 4.05 : (a) Compositions en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{K}_2\text{O}$  des inclusions de la Sommata après correction de la surcroissance d'olivine aux parois. Sont aussi représentées pour comparaison les compositions des deux groupes de laves de Vulcano (De Astis et al., 2000) et celles des inclusions de la Sommata des études antérieures (Gioncada et al., 1998 ; Schiano et al., 2004). Les barres d'erreurs représentent l'erreur analytique ( $\pm 2\sigma$ ) sur une inclusion de composition moyenne.

Les inclusions de la Sommata sont riches en CaO (12,7 à 15,2% ; Fig. 4.06) et sont à néphéline normative (de 5 à 10% de néphéline normative selon les normes CIPW, calculées avec le logiciel SiNorm ; Fig. 4.06a). Ces résultats sont cohérents avec ceux de Gioncada et al. (1998) et Schiano et al. (2000 ; 2004) et indiquent que ces liquides ne peuvent pas avoir été formés par la fusion d'une simple lherzolite, en conditions anhydres ou hydratées (Fig. 4.06b ; Schiano et al., 2000). La participation de lithologies riches en clinopyroxènes (source de CaO) dans leur source est nécessaire. Ces lithologies se retrouvent soit dans les cumulats de racines d'arcs (Schiano et al., 2000 ; Médard et al., 2006), soit dans les veines métasomatisées du coin de manteau, riches en amphiboles et pyroxènes (Vannucci et al., 2007; Pilet et al., 2008).

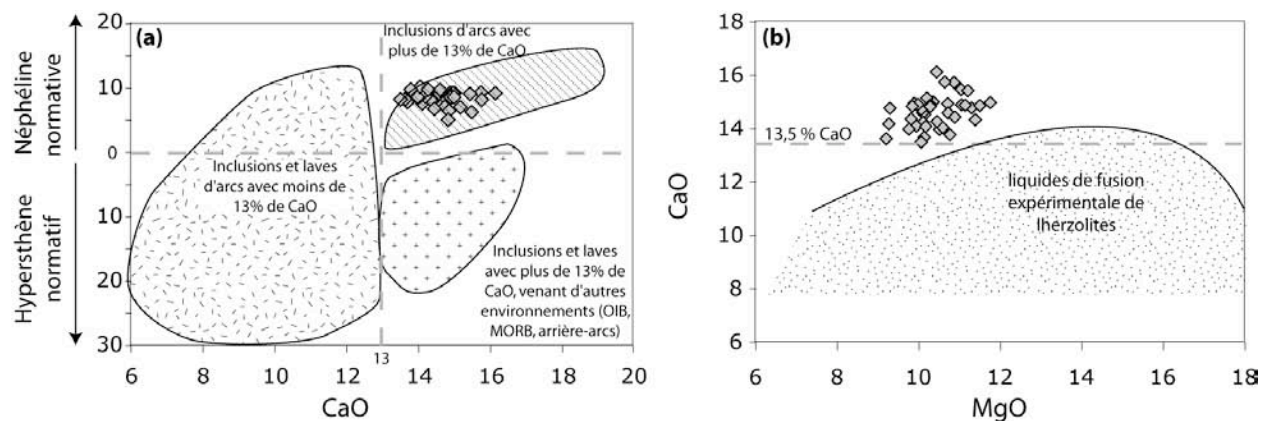


Figure 4.06 : (a) Compositions en CaO en fonction de la norme CIPW en néphéline des inclusions de la Sommata (losanges gris). Les inclusions de la Sommata font partie des liquides ultra-calciques : leurs compositions sont proches de celles des inclusions d'arcs avec plus de 13% de CaO (Schiano et al., 2000). Le champ des inclusions et laves d'arcs avec moins de 13% de CaO, ainsi que le champ des liquides ultra-calciques mais à hypersthène normatifs venant d'autres environnements, sont aussi représentés (Schiano et al., 2000). (b) Compositions en MgO versus CaO des inclusions de la Sommata. Leurs compositions sont différentes des liquides expérimentaux issus de la fusion des lherzolites (compilation d'après Médard, 2004). L'erreur analytique ( $\pm 2\sigma$ ) est inférieure ou égale à la taille des symboles.

Sur les diagrammes de Harker (en utilisant le MgO comme indice de différenciation), toutes les inclusions analysées se situent dans la prolongation de la série de laves de Vulcano (Fig. 4.07). Leurs compositions sont plus riches en MgO (de 0 à 2% environ) que celles du basalte de la Sommata (triangle sur la Figure 4.07) et forment un pôle primitif par rapport à la série magmatique de Vulcano (Fig. 4.07 ; De Astis et al., 2000).

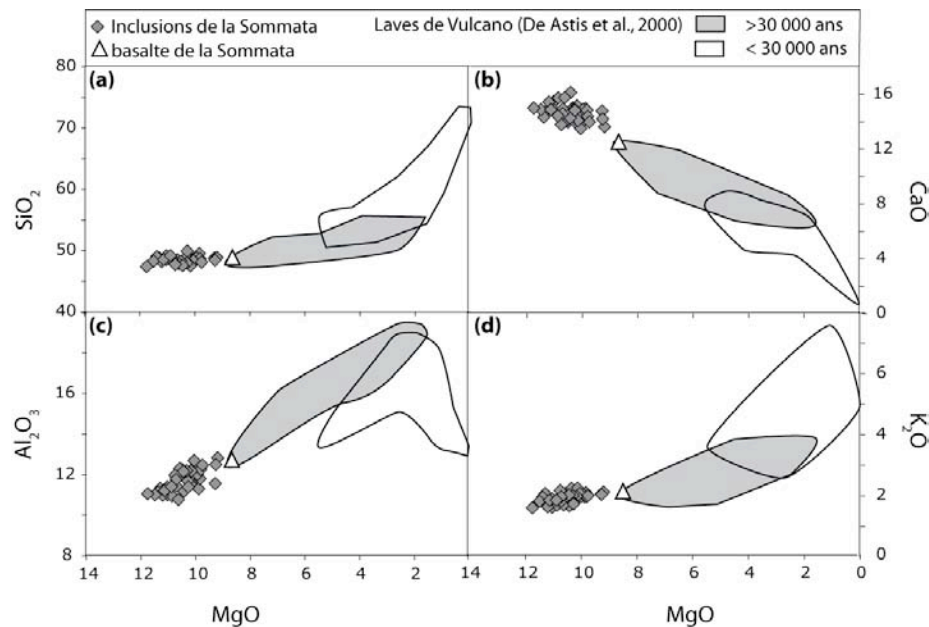


Figure 4.07 : Diagrammes de Harker présentant les compositions en  $\text{SiO}_2$  (a),  $\text{CaO}$  (b),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (c) et  $\text{K}_2\text{O}$  (d) en fonction du  $\text{MgO}$  (indice de différenciation) des inclusions de la Sommata (losanges). Les laves de Vulcano sont représentées en champs gris (laves plus anciennes que 30 000 ans, dont le basalte de la Sommata, triangle) et blanc (laves plus récentes que 30 000 ans ; De Astis et al., 2000). L'erreur analytique ( $\pm 2\sigma$ ) est inférieure ou égale à la taille des symboles.

La légère variation observée dans les compositions des inclusions de la Sommata s'explique par une cristallisation fractionnée d'olivine, de clinopyroxène et de spinelle chromifère (Fig. 4.08 ; Gioncada et al., 1998). Ce sont donc les compositions des inclusions piégées dans les olivines les plus magnésiennes ( $\text{Fo}_{90}$ ) qui représentent les magmas les plus primitifs. L'influence de la cristallisation du clinopyroxène est aussi visible en projection CMAS (Fig. 4.04), où la variation des compositions des inclusions de la Sommata s'aligne avec le pôle diopside. Les données expérimentales sur la cristallisation des basaltes d'arcs (Gaetani et al., 1993 ; Grove et al., 2003) confirment la cristallisation précoce du diopside lors de l'évolution de ces liquides.



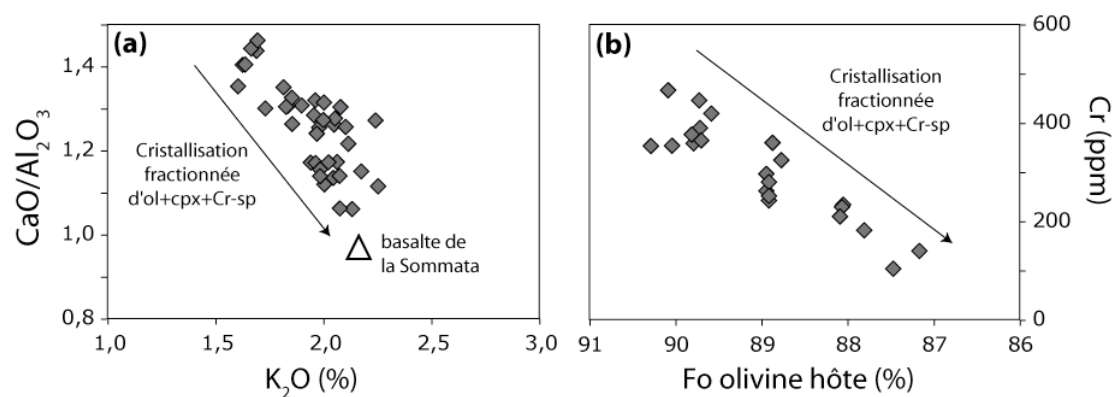


Figure 4.08 : Mise en évidence de l'évolution de la composition des inclusions de la Sommata par cristallisation d'un résidu d'olivine, clinopyroxène et spinel chromifère. (a) Variation du rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la teneur en  $\text{K}_2\text{O}$  des inclusions de la Sommata. (b) Variation de la teneur en Cr des inclusions en fonction de la teneur en forstérite des olivines hôtes.

### 4.1.3 Compositions en éléments traces

Dans un diagramme illustrant les concentrations en terres rares normalisées à celles des N-MORB (Hofmann, 1988), les compositions en éléments traces des inclusions de la Sommata sont semblables à celles des laves basiques de Vulcano (Fig. 4.09). Elles sont enrichies en terres rares légères, et appauvries en terres rares lourdes par rapport aux N-MORB ( $\text{La}/\text{Yb} \sim 20$ ). Contrairement aux spectres des laves de Vulcano, qui portent une anomalie négative en Europium signe de cristallisation fractionnée de plagioclase, les spectres des inclusions de la Sommata sont réguliers (Gioncada et al., 1998 ; Schiano et al., 2004), indiquant une absence de plagioclase dans le résidu de cristallisation.

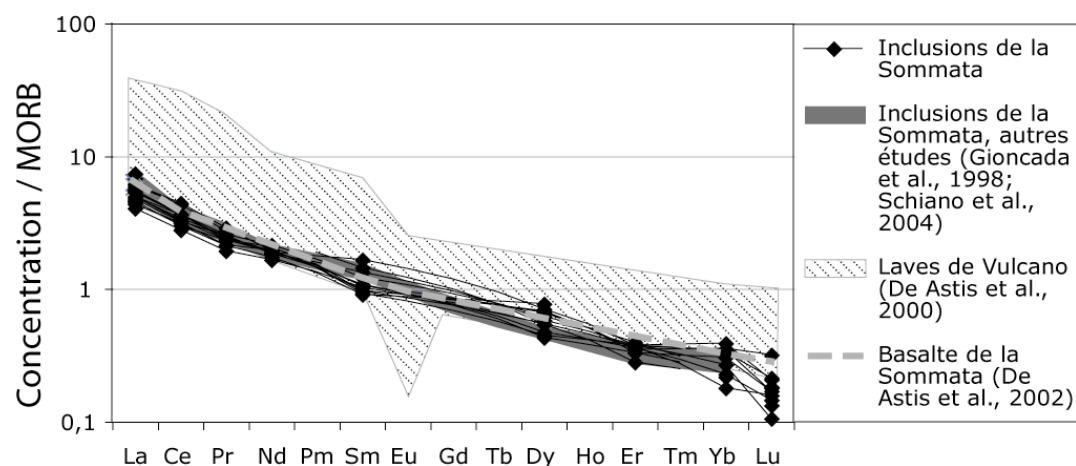


Figure 4.09 : Spectres des concentrations en terres rares des inclusions de la Sommata (losanges noirs). Les valeurs sont normalisées à celles des N-MORB (Hofmann, 1988). Les compositions des laves de Vulcano sont représentées pour comparaison (champ hachuré) et celle du basalte de la Sommata est soulignée par un trait en pointillés.

Dans un diagramme multi-élémentaire (Fig. 4.10), les spectres des inclusions de la Sommata présentent des anomalies positives en K ( $K_2O$  : 1,6-2,3 %), Ba (350-900 ppm) et Sr (920-1780 ppm), qui sont enrichis par rapport aux autres éléments traces de comportement proche, ainsi que des anomalies négatives en Nb (3,3-9,4 ppm), Zr (50-100 ppm), Ti ( $TiO_2$  : 0,5-1,0%) et Yb (0,7-1,5 ppm), qui sont appauvris par rapport aux éléments traces de comportement voisin. Ces caractéristiques (enrichissement en LILE, appauvrissement en HFSE) sont typiques des magmas d'arcs (Gill, 1981 ; Pearce, 1982). Elles reflètent la fusion d'un manteau lherzolitique appauvri (par rapport à la source des MORB) et ayant interagi avec un fluide riche en eau venant du slab. Cet enrichissement est à relier avec la subduction de la lithosphère ionienne sous l'arc Eolien (Schiano et al., 2004).

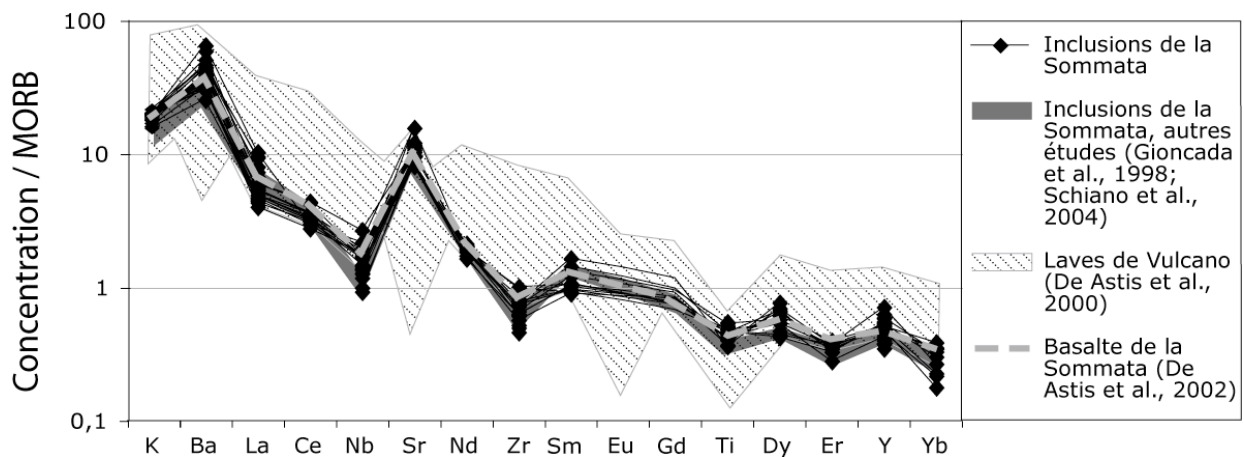


Figure 4.10 : Diagramme multi-élémentaire des concentrations en éléments traces des inclusions de la Sommata (losanges noirs). Les valeurs sont normalisées à celles des N-MORB (Hofmann, 1988). L'ordre d'incompatibilité des éléments a été déterminé par Schiano et al. (2004) d'après la méthode de la variabilité (Schiano et al., 1993). Les données en K et Ti proviennent des analyses à la microsonde électronique.

#### 4.1.4 Compositions en éléments volatils

L'interaction des fluides issus du slab avec le manteau sous l'arc Eolien confère aux inclusions de la Sommata leur richesse en éléments volatils : leurs teneurs en  $H_2O$  varient de 3,0 à 4,2 %, celles en F de 880 à 1060 ppm, Cl de 1980 à 4410 ppm et S de 1610 à 2850 ppm. Ces compositions sont globalement proches des résultats des études précédentes ( $H_2O$  : 2,1 à 3,8 %, F : 400-550 ppm, Cl : 1500-4800 ppm, S : 1250-3200 ppm ; Clocchiatti et al., 1994 ; Métrich et Clocchiatti, 1996 ; Gioncada et al., 1998 ; Schiano et al., 2004). Les compositions en  $CO_2$  des inclusions de la Sommata ont été analysées à la SIMS 1280 de Woods Hole Oceanographic

institution (WHOI, USA) au cours de ce travail : elles varient de 60 à 300 ppm, ce qui est plutôt faible comparé aux teneurs escomptées pour les magmas primaires d'arcs (~3000 ppm ; Wallace, 2005).

Afin de déterminer si ces compositions reflètent celles du magma primaire avant dégazage, ou bien si celui-ci était déjà partiellement dégazé au moment du piégeage des inclusions, il est important de déterminer l'état de saturation en H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Cl-F-S de ces liquides. Par exemple, un liquide silicaté est saturé en H<sub>2</sub>O lorsque la concentration en H<sub>2</sub>O dans le liquide a atteint la solubilité maximale de l'eau dans ce liquide pour des conditions P-T données. A partir de ce seuil, le liquide ne peut plus s'enrichir en eau. Une nouvelle phase riche en H<sub>2</sub>O est alors créée (vapeur par exemple). Pour H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>, il s'agit en général d'une phase fluide. Par contre, pour F, Cl et S, des phases solides (apatite, anhydrite, pyrrhotite...) ou liquides immiscibles peuvent aussi apparaître. Dans le cas des inclusions de la Sommata, aucune de ces phases solides ou liquides n'a été retrouvée, donc seule la saturation vis-à-vis d'un fluide sera considérée par la suite. Celle-ci est atteinte lorsque la somme des pressions partielles de chacune des phases volatiles dissoutes dans le liquide est supérieure à la pression de confinement. À ce jour, il n'existe pas de données expérimentales sur la saturation d'un liquide basaltique contenant à la fois H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, Cl, F et S. Les saturations respectives de ces phases volatiles ont été étudiées une par une en système simple, ou bien deux par deux (H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>, Dixon et al., 1995 ; Cl et CO<sub>2</sub>, Webster et al., 1999 ; H<sub>2</sub>O et S ; Moune et al., 2009). Par la suite, chacune de ces conditions de saturation sera testée.

#### 4.1.4.1 Saturation en H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>

Le programme VolatileCalc (Newman et Lowenstern, 2002) est basé sur les calibrations expérimentales de la saturation en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> d'un magma silicaté. Il prend en compte la pression, la température, et la composition du magma. Par contre, l'influence de la teneur en CaO sur la solubilité du CO<sub>2</sub> n'est pas considérée (Moore et al., 2008). Ce programme permet d'estimer la pression minimale de piégeage des inclusions, en supposant que le liquide était saturé en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> au moment du piégeage. Selon les courbes de saturation établies avec VolatileCalc, la pression minimale de piégeage des inclusions de la Sommata varie entre 1 et 2 kbar (Fig. 4.11). Les compositions des inclusions sont à l'équilibre avec une vapeur contenant 80 à 90% d'H<sub>2</sub>O (Fig. 4.11). Les dernières émissions de gaz volcaniques à Vulcano étaient

principalement composées d'eau (95,4% H<sub>2</sub>O ; 3,5% S ; 1% Cl ; Allard et al., 1992). Clocchiatti et al. (1994) ont proposé que la majeure partie de cette eau proviendrait de réservoirs non-magmatiques. Cependant, si des volumes assez importants de liquides mafiques de composition identiques à celles des inclusions de la Sommata sont stockés en profondeur, ils peuvent fournir une majeure partie de l'eau dégazée en surface. De même, la richesse en S des émissions gazeuses indique que les magmas récents de Vulcano, plus évolués et plus pauvres en S (<1000 ppm, Clocchiatti et al., 1994), ne peuvent pas être la source principale du S émis. Tout comme l'eau, le S viendrait d'un réservoir mafique profond riche en volatils et de composition proche de celle des inclusions de la Sommata (Clocchiatti et al., 1994).

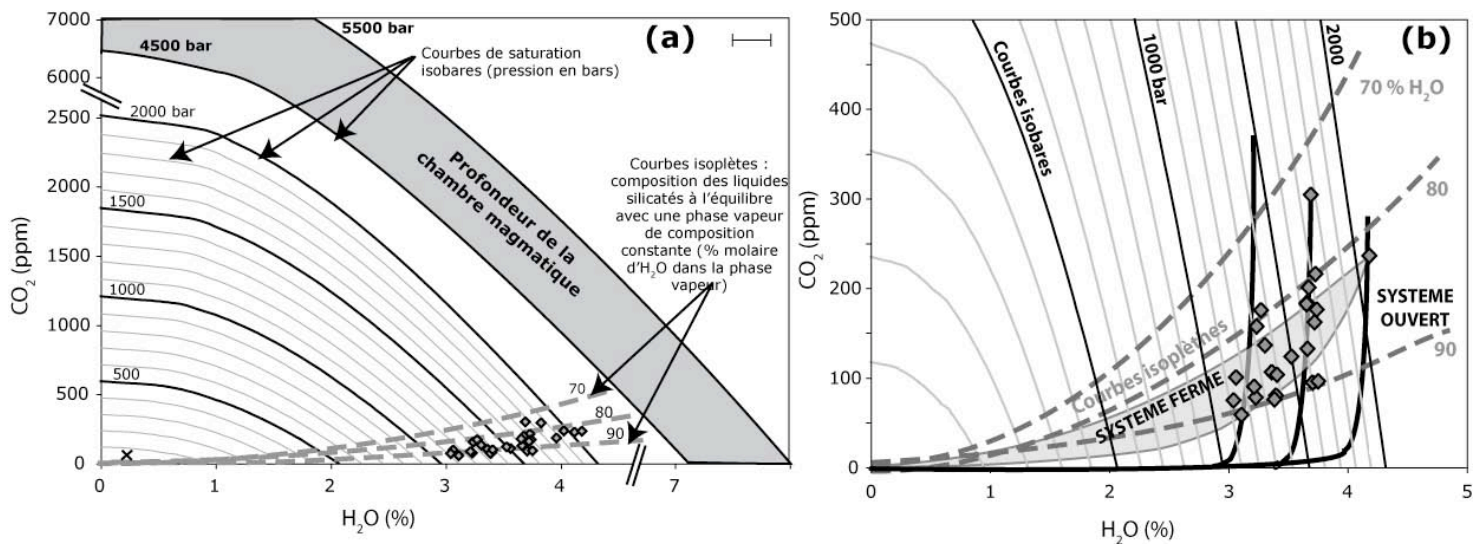


Figure 4.11 (a): Compositions en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> des inclusions de la Sommata (losanges). Une inclusion dégazée a aussi été représentée par une croix. Les courbes isobares et isoplètes ont été calculées avec le programme *VolatileCalc* (Newman et Lowenstern, 2002), à 1200 °C. Le modèle de Newman et Lowenstern, (2002) est dépendant de la composition de chaque liquide. Cependant, comme les compositions des inclusions de la Sommata sont peu variables, il a pu être utilisé en prenant en compte la composition moyenne des inclusions. Les compositions des inclusions de la Sommata indiquent une pression de piégeage de 1 à 2 kbar. La plupart d'entre elles sont à l'équilibre avec une phase vapeur contenant de 80 à 90% d'H<sub>2</sub>O (courbes isoplètes en pointillés gris). La barre d'erreur représente l'erreur analytique sur la teneur en H<sub>2</sub>O d'une inclusion de composition moyenne. L'erreur en CO<sub>2</sub> est inférieure à la taille des symboles. (b) Les compositions des inclusions peuvent être modélisées soit par un dégazage en système fermé (champ gris clair), soit par un dégazage en système ouvert, à partir de liquides primitifs de compositions variables en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> (courbes noires en traits épais).

Il existe une co-variation entre les compositions en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> des inclusions de la Sommata. Cette co-variation peut s'expliquer par un début de dégazage conjoint des deux espèces volatiles en système fermé ou en système ouvert (Fig. 4.11b). La diminution des teneurs en volatils dans les magmas plus évolués de Vulcano indiquant que ceux-ci ont subi un dégazage

en système ouvert (Gioncada et al., 1998), c'est donc l'hypothèse du dégazage en système ouvert qui semble le plus probable.

La démarche inverse a été testée selon le modèle de Saal et al. (2002) : il s'agit de déterminer la pression de piégeage selon une autre méthode, puis d'en déduire l'état de saturation des inclusions de la Sommata. Cette méthode permet de vérifier l'hypothèse de saturation des liquides, imposée par VolatileCalc. La pression de cristallisation des olivines de la Sommata a été estimée grâce au baromètre clinopyroxène-liquide en conditions hydratées (Putirka et al., 2008), en utilisant les compositions des inclusions de la Sommata et celles des clinopyroxènes du basalte de la Sommata (Gioncada et al., 1998). En utilisant une température moyenne de 1200°C (moyenne des températures des expériences d'homogénéisation des inclusions de la Sommata), on obtient une pression de cristallisation de  $5,4 \pm 1,5$  kbar. Or la chambre magmatique mafique sous Vulcano est située à une profondeur de 17 à 21 km (Fig. 3.04 ; Peccerillo et al., 2006), soit à des pressions de 4,5-5,5 kbar (champ gris sur la figure 4.11). Les olivines de la Sommata ont donc probablement cristallisé dans cette chambre magmatique profonde. Les pressions calculées grâce aux compositions en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> (1-2 kbar) des inclusions de la Sommata sont inférieures aux pressions de formation des olivines, donc des inclusions. Deux hypothèses sont alors envisageables. Premièrement, les teneurs en eau et CO<sub>2</sub> mesurées dans les inclusions sont bien celles du magma primitif, et dans ce cas celui-ci est sous-saturé en H<sub>2</sub>O et en CO<sub>2</sub>, ce qui implique que le modèle VolatileCalc n'est pas applicable. Cette hypothèse semble paradoxale sachant qu'il a été montré que la plupart des magmas primaires de zone de subduction sont saturées en H<sub>2</sub>O et en CO<sub>2</sub> (Wallace, 2005 ; Métrich et Wallace, 2008). Deuxièmement, les inclusions ont subi un ré-équilibre en H<sub>2</sub>O dans une chambre plus superficielle (vers 5km de profondeur). Dans ce cas, les teneurs mesurées dans les inclusions traduisent le dernier état d'équilibre avant l'éruption. La pression estimée par VolatileCalc représente alors la pression de ré-équilibre à basse pression de la teneur en eau des inclusions, et non la pression de formation des inclusions. Il n'est donc pas possible de déterminer avec précision si la teneur en H<sub>2</sub>O mesurée dans les inclusions de la Sommata est bien la teneur du magma primitif avant dégazage.

La teneur en CO<sub>2</sub> des inclusions augmente globalement avec la teneur en forstérite des olivines hôtes. Cela peut indiquer une cristallisation d'olivine contemporaine au dégazage de CO<sub>2</sub>. La teneur en CO<sub>2</sub> mesuré dans les inclusions est donc une estimation minimale de la

composition du magma primitif. Si les inclusions de la Sommata s'étaient formées à 5 kbar, à partir d'un magma contenant 4% d'eau, elles auraient dû contenir environ 2500 ppm de CO<sub>2</sub>, soit dix fois plus que la teneur mesurée (60-300 ppm). Dans ce cas, la majeure partie du CO<sub>2</sub> initial a été perdue par dégazage. Ce résultat conforte donc l'idée d'un dégazage en système ouvert.

#### 4.1.4.2 Saturation en H<sub>2</sub>O-Cl

Le modèle de Webster et al. (1999) permet de calculer la saturation en Cl d'un magma hydraté. Il a été calibré à 2 kbar et à 1040-1170°C pour des liquides silicatés contenant moins de 3% d'eau. Le modèle plus récent de Botcharnikov et al., (2007) prend en compte l'effet du CO<sub>2</sub> en plus de celui de l'eau mais il n'est applicable qu'aux compositions andésitiques. C'est donc le modèle de Webster et al. (1999), mieux adapté aux compositions basaltiques, qui a été utilisé (en sachant que les teneurs en eau des inclusions de la Sommata, 3,0-4,2%, sont légèrement supérieures aux teneurs pour lesquelles le modèle de Webster et al., 1999, a été calibré). La solubilité maximale du Cl dans les inclusions de la Sommata est de 4,5±0,3%. Par conséquent, ces inclusions, qui contiennent 0,2-0,4% de Cl, sont largement sous-saturées en Cl (Fig. 4.12). Comme aucune phase cristalline pour laquelle le Cl est compatible (par exemple, l'apatite) n'est présente dans les basaltes de la Sommata, les teneurs mesurées dans les inclusions sont bien représentatives de celles du magma primitif.

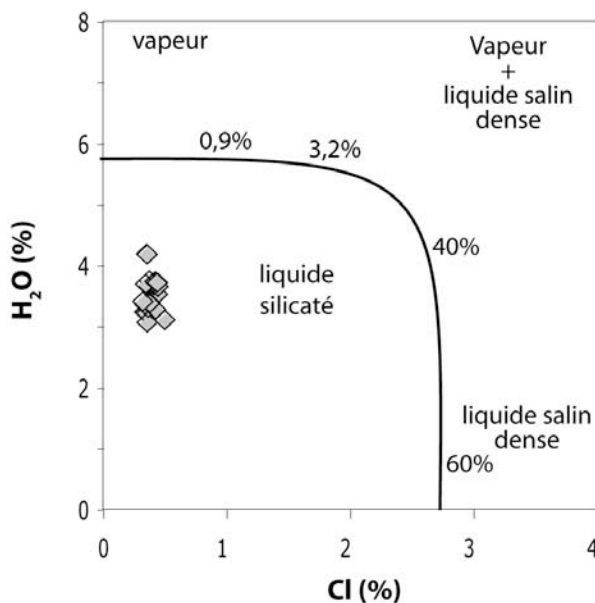


Figure 4.12 : Compositions en Cl et H<sub>2</sub>O (en %) des inclusions de la Sommata. La courbe noire représente la courbe de saturation d'un liquide basaltique en H<sub>2</sub>O et Cl, à 2kbar et 1040-1170°C (Webster et al., 1999). Le long de cette courbe, il y a coexistence du liquide silicaté et de la phase fluide appropriée (vapeur sur la partie horizontale, liquide silicaté dense sur la partie verticale, et miscibilité de ces deux phases fluides sur la partie courbée). Les chiffres correspondent à une estimation approximative des teneurs en Cl des phases fluides correspondantes. Les barres d'erreurs sont inférieures ou égales à la taille des symboles.

La solubilité maximale en Cl des inclusions de la Sommata ( $4,5 \pm 0,3\%$ ) est supérieure à celle estimée par Webster et al. (1999) pour une composition basaltique à 2kbar contenant 3% d'eau ( $\sim 3\%$  de Cl). Cette différence pourrait s'expliquer par une pression de formation des inclusions de la Sommata supérieure à 2 kbar, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par calculs barométriques (voir paragraphe précédent). En effet, la solubilité du Cl et de l'eau dans les liquides basaltiques augmente avec la pression (Webster et al., 1997). Contrairement à l'eau, Le Cl ne semble donc pas avoir subi de ré-équilibre à plus basse pression après l'étape de piégeage des inclusions.

#### 4.1.4.3 Saturation en H<sub>2</sub>O-S

Les inclusions de la Sommata ne contiennent pas de globules de sulfures. Elles semblent donc sous-saturées en S vis-à-vis d'une phase solide (anhydrite, pyrrhotite) ou d'un liquide immiscible riche en S). Une interprétation similaire a été exposée par Métrich et Clocchiatti (1996) pour expliquer les variations importantes de la teneur en S des inclusions de la Sommata pour une spéciation du soufre peu variable ( $S^{6+}/S_{\text{total}} \sim 0,76$ ).

Les inclusions de la Sommata ( $\Delta\text{NNO} \sim 0,96$ ) contiennent du S principalement sous forme  $S^{6+}$ , forme sous laquelle le S est stable dans des liquides oxydés (Fig. 4.13a ; Carroll et Rutherford, 1988). Le S est beaucoup plus soluble dans les magmas oxydés (saturés pour des teneurs en S d'environ 5000 ppm à 1000°C et  $\Delta\text{NNO} \sim 4$  ; Luhr, 1990 ; Manvgrogenes et O'Neill, 1999) que dans les magmas peu oxydés du type MORB ( $< \text{FMQ}$ , saturé pour des teneurs inférieures à 1200 ppm ; Wallace et Carmichael, 1992). Ainsi il est peu probable que le basalte contenu dans les inclusions de la Sommata ( $\Delta\text{NNO} +1,2$  ; Fig. 4.13a) soit saturé en S aux conditions de piégeage de ces inclusions (1-2 Kbar, voir paragraphe 4.1.4.1).

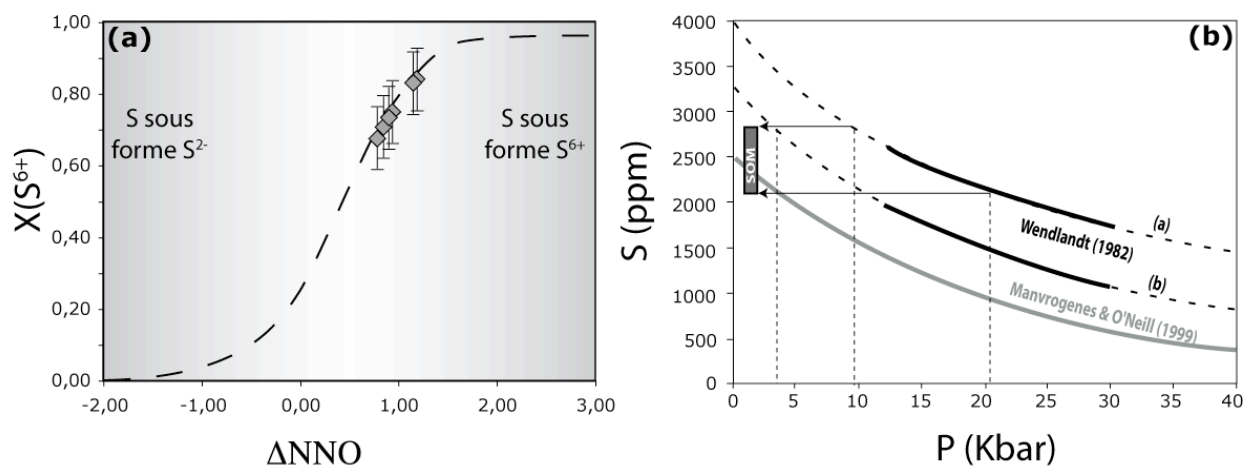


Figure 4.13 : (a) Variation du rapport  $S^{6+}/S_{total}$  en fonction de la fugacité d'oxygène ( $\Delta NNO = \log(f_{O_2-échantillon}) - \log(f_{O_2-Ni-NiO})$ ) des inclusions de Vulcano. L'erreur sur le rapport  $S^{6+}/S_{total}$  est de 0,09 (voir chapitre 2). La courbe en pointillés représente les données d'andésites et dacites hydratées (Métrich et Clocchiatti, 1996 ; d'après Carroll et Rutherford, 1988). (b) Teneurs en S des inclusions de la Sommata (rectangle gris) en fonction de la pression (pression de piégeage entre 1 et 2 Kbar, estimé d'après VolatileCalc). Les courbes représentent les données expérimentales de Manvrogenes et O'Neill (1999 ; données expérimentales obtenues à 1400 °C à partir d'un basalte synthétique) et Wendlandt (1982 ; données expérimentales obtenues à 1420°C, à partir des compositions de a : Goose Island Basalt et b : Grande Ronde Basalt). Les flèches indiquent l'évolution du liquide contenu dans les inclusions de la Sommata, depuis l'étape de fusion jusqu'à l'étape de piégeage des inclusions. La diminution de pression permet de passer dans le domaine de sous-saturation en S.

La solubilité du S dans les liquides basaltiques est inversement proportionnelle à la pression : la limite de saturation du S augmente au fur et à mesure de la remontée du magma (Fig. 4.13a ; Wendlandt, 1982 ; Manvrogenes et O'Neill, 1999). Si on suppose que les inclusions de la Sommata se sont formées entre 1 et 2 Kbar (voir paragraphe 4.1.4.1), leurs teneurs en S correspondent soit à des compositions saturées en S d'après les résultats expérimentaux de Manvrogenes et O'Neill (1999), soit à des compositions sous-saturées d'après les résultats expérimentaux de Wendlandt (1982 ; Fig. 4.13b). Cette deuxième hypothèse est en accord avec l'absence de phases solides sulfurées dans les inclusions de la Sommata. Ainsi, en supposant que ces liquides se sont formés en conditions saturées en S, la diminution de pression ayant lieu lors de la remontée les a ramenés en conditions sous-saturés. Ces liquides se sont formés à des pressions supérieures à 2 Kbar (entre 5 et 20 kbar ; voir flèches Fig. 4.13b)

#### 4.1.4.4 Saturation en F

Très peu de données expérimentales sont disponibles sur la solubilité du F dans les liquides basaltiques. Dans certaines conditions P-T, un liquide immiscible riche en fluor et en alcalins pouvait se former (Carroll et Webster, 1994). Cependant les liquides silicatés à l'équilibre avec cette phase immiscible contiennent 10-20% de F. Les concentrations mesurées



dans les inclusions de la Sommata (~1000 ppm) sont très inférieures à ces valeurs. Les études des émissions gazeuses lors d'éruptions volcaniques indiquent soit une exsolution tardive du F (Spilliaert et al., 2006), soit un comportement non volatile du F, qui ne s'exsolvé pas et se comporte simplement comme un élément incompatible lors de la cristallisation fractionnée (Balcone-Boissard et al., 2008). De plus, l'apatite n'est pas un minéral présent dans les laves de la Sommata. Les inclusions de la Sommata sont donc sous-saturées en F, à la fois vis-à-vis d'une phase fluide et d'une phase dense. Par conséquent, leur teneur en F est bien représentative des compositions du magma primitif.

#### 4.1.4.5 Teneurs en éléments volatils des liquides primaires de Vulcano

L'étude des compositions en éléments volatils des inclusions de la Sommata montre que leurs teneurs en Cl et F sont représentatives de la composition du magma primaire avant dégazage. En ce qui concerne les teneurs en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et S, il est possible qu'une partie du contenu en ces éléments ait été perdue par dégazage avant la formation des inclusions, ou par ré-équilibration après la formation des inclusions (pour H<sub>2</sub>O). Seules les teneurs en F et Cl peuvent donc être utilisées, en combinaison avec les éléments traces, pour caractériser les échanges entre le slab et le coin mantellique (voir chapitre 5).

### 4.1.5 Compositions isotopiques du bore

Les isotopes du bore dans les inclusions vitreuses de la Sommata ont été analysés par sonde ionique 1280 à WHOI. Ces inclusions contiennent de 2 à 20 ppm de B, et leurs  $\delta^{11}\text{B}$  varient de  $-2,1 \pm 0,4\%$  à  $-10,7 \pm 0,6\%$ . Ces teneurs en bore et  $\delta^{11}\text{B}$  sont globalement plus variables et plus négatives que celles des laves de Vulcano (14 à 60 de ppm B,  $\delta^{11}\text{B}$  de  $-3,4 \pm 0,2\%$  à  $+0,4 \pm 0,1\%$ , le basalte de la Sommata ayant une composition en B de 19 ppm et un  $\delta^{11}\text{B}$  de  $+0,4 \pm 0,1\%$  ; Tonarini et al., 2001b) et des laves de l'ensemble de l'arc Eolien (4 à 60 ppm de B,  $\delta^{11}\text{B}$  de  $-6,1 \pm 0,2\%$  à  $+2,3 \pm 0,5\%$  ; Tonarini et al., 2001b). On trouve des teneurs en B plus faibles et des  $\delta^{11}\text{B}$  plus négatifs dans les laves du plateau Ibléen (0,6 à 1,1 ppm de B,  $\delta^{11}\text{B}$  de  $-17,1 \pm 2,7$  à  $-3,1 \pm 2,6\%$  ; Gurenko et al., 2002), et dans celles de l'Etna (7 à 11 ppm B,  $\delta^{11}\text{B}$  de  $-8,0$  à  $-3,5\%$  ; Tonarini et al., 2001a). La variation en  $\delta^{11}\text{B}$  enregistrée dans les laves de Vulcano reflète un mélange entre le coin de manteau ( $\delta^{11}\text{B}$  entre  $-7$  et  $-10\%$ ) et des fluides issus de la croûte océanique altérée ( $\delta^{11}\text{B}$  variant de  $-3,6$  à  $+5\%$ ), avec une proportion de fluide

ajoutée d'environ 2% (Tonarini et al., 2001b). Le même modèle peut être utilisé pour les compositions en  $\delta^{11}\text{B}$  des inclusions de la Sommata. Les  $\delta^{11}\text{B}$  plus négatifs enregistrés dans les inclusions reflètent soit une participation plus faible des fluides dans la source des inclusions (<1%), soit par un ajout de fluides de  $\delta^{11}\text{B}$  plus négatifs (<-3,6‰). Les sédiments déshydratés présents sur la plaque plongeante représentent une source potentielle ayant des  $\delta^{11}\text{B}$  négatifs ( $\delta^{11}\text{B}$ <-10‰ ; Rose et al., 2001). La plus grande variation en  $\delta^{11}\text{B}$  mesurée dans les inclusions de la Sommata peut s'interpréter soit comme la preuve d'un manteau hétérogène en  $\delta^{11}\text{B}$ , soit comme une variation de la quantité et/ou de la nature des fluides ajoutés dans un manteau de composition homogène en  $\delta^{11}\text{B}$ .

#### 4.1.6 Conclusion sur l'étude des magmas primitifs de Vulcano

Les inclusions de la Sommata ont enregistré un début de cristallisation fractionnée (olivine+orthopyroxène+spinelles ; Fig. 4.07 ; Gioncada et al., 1998). Ce sont les compositions des inclusions piégées dans les olivines les plus magnésiennes ( $\text{Fo}_{90}$ ) qui représentent les magmas les plus primitifs. Ces inclusions (inclusion 1J3 par exemple ; Tableau 4.01) contiennent 10-11% de  $\text{MgO}$  et de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 14-15% de  $\text{CaO}$ . Elles sont riches en éléments volatils ( $\text{H}_2\text{O}$  de 3,0 à 4,2%) et se sont formées en conditions oxydantes ( $\text{NNO}+1,2$  ; voir chapitre 2). Ces compositions sont en accord avec la source proposée par Kamenetsky et Clocchiatti (1996) : un manteau péridotitique métasomatisé et veiné de zones riches en clinopyroxènes. Les fortes teneurs en B et les  $\delta^{11}\text{B}$  variables mesurés dans les inclusions de la Sommata reflètent l'ajout de fluides provenant de la croûte océanique et des sédiments subductés, dans la source mantellique.

La différence de composition entre les deux groupes de laves de Vulcano (d'âges différents) illustre une étape de mélange entre un liquide basaltique calco-alkalin, représenté par les inclusions des olivines de la Sommata, et un liquide shoshonitique, exprimé dans les inclusions des olivines plus évoluées ( $\text{Fo}_{70}$ , non étudiées dans cette thèse), selon un rapport d'environ 80% de basalte et 20% de shoshonite (Gioncada et al., 1998). Les inclusions de la Sommata contiennent les liquides parents des laves anciennes de Vulcano (de plus de 30 000 ans). Les laves plus jeunes sont issues d'un autre type de magma parent, le liquide shoshonitique piégé dans les inclusions des olivines  $\text{Fo}_{70}$  (Gioncada et al., 1998). Ce deuxième groupe de lave porte une signature fluide plus prononcée que celle des laves plus anciennes (Gioncada et al., 1998).

## 4.2 Effet des expériences de thermométrie optique sur la composition des inclusions chauffées

### 4.2.1 Utilisation des inclusions de la Sommata comme échantillon test

Les inclusions de la Sommata étant vitreuses, elles ont été utilisées pour tester l'effet de l'étape de chauffage sur la composition des inclusions. Lors de l'augmentation de température, il se produit un changement dans la structure du verre vers 600°C : celui-ci se dévitrifie. L'inclusion, qui était transparente, devient alors progressivement noire et opaque (Fig. 4.14), suite à la recristallisation du verre sous forme de micro-cristaux. Puis ces micro-cristaux fondent progressivement vers 1150-1250°C. La dévitrification a lieu de manière systématique lors du chauffage des inclusions de la Sommata (Fig. 4.14), alors qu'elle n'a été observée qu'occasionnellement pour les inclusions de Shasta et d'Equateur (voir Fig. 2.04).

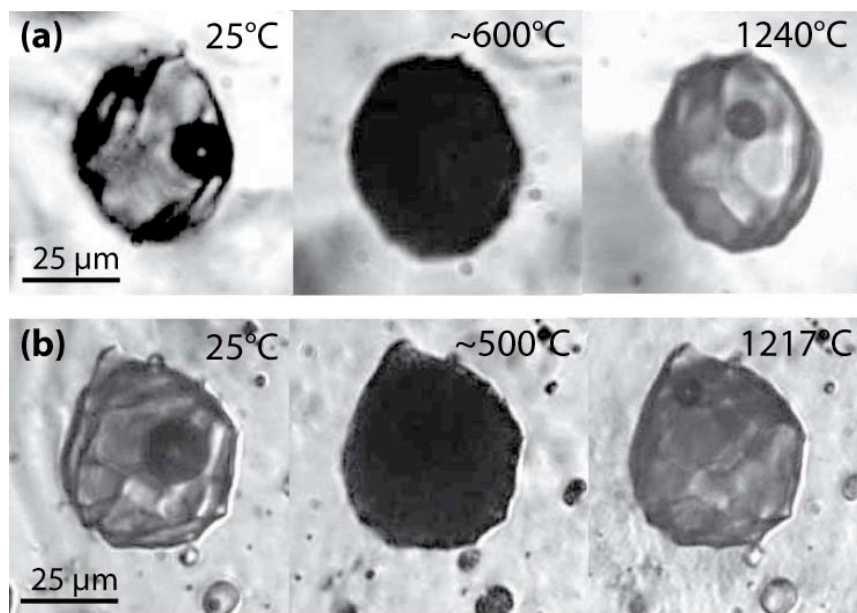


Figure 4.14 (a-b) : Photographies en lumière transmise illustrant deux exemples de dévitrification des inclusions de la Sommata lors du chauffage expérimental. Les micro-cristaux formés lors de la dévitrification fondent progressivement, puis le volume de la bulle diminue légèrement.

Après la fusion totale de la matrice micro-cristallisée, le volume de la bulle diminue légèrement (Fig. 4.14). Quatre homogénéisations tests ont été effectuées afin de voir si la bulle pouvait disparaître complètement (homogénéisations numéro 26 à 33, de 1352 à 1594°C, voir Tableau 2.02). Au cours de ces tests, la température a été volontairement montée au dessus de la

température théorique d'homogénéisation ( $\sim 1220^{\circ}\text{C}$  ; Gioncada et al., 1998). Lors de ces essais à très haute température, la bulle disparaissait parfois. Cependant elle réapparaissait systématiquement pendant la trempe. De plus, une déformation intense de l'inclusion a été observée lors de ces tests à très haute température : les contours de l'inclusion deviennent de plus en plus flous (Fig. 4.15a). Ceci est à relier avec la déformation de l'inclusion et de l'olivine à haute température, ayant pour conséquence une augmentation de la température d'homogénéisation de l'inclusion (Massare et al., 2002 ; Tison, 2006).

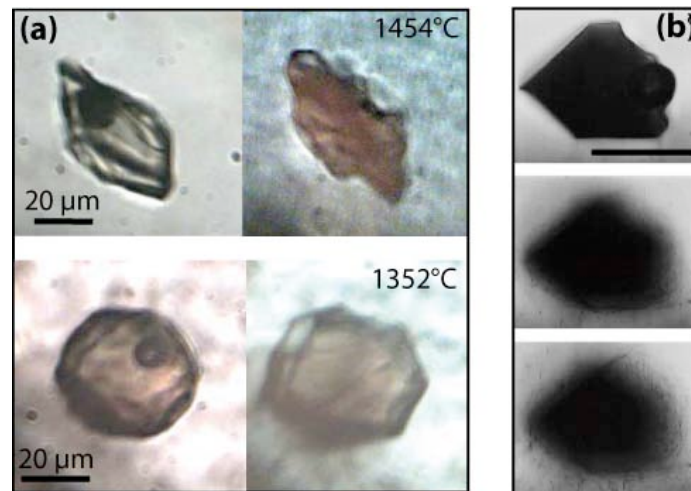


Figure 4.15 : (a) Exemple de déformation de deux inclusions de la Sommata lors d'un test de chauffage à haute température (Inclusions SOM 1K5 et SOM 1G3, chauffées à 1454 et 1352°C, voir Tableau 2.02). Les contours des inclusions deviennent flous et déformés, et l'olivine noircit. (b) Illustration de la diffusion d'hydrogène en dehors de l'inclusion par apparition de dislocations autour de l'inclusion, suite à l'oxydation de l'olivine lors d'une homogénéisation à 1 atm à haute température. Barre d'échelle=25 μm. Figure d'après Massare et al. (2002).

Au vu de ces déformations, nous avons conclu que les températures atteintes lors de ces expériences étaient supérieures à la température de piégeage de l'inclusion, ce qui avait pour conséquence une déformation de l'inclusion et/ou une perte en eau. Par la suite, les inclusions ont uniquement été chauffées jusqu'à la fusion complète de leur matrice micro-cristallisée. Les compositions des inclusions chauffées (Tableau 4.02) sont comparées avec les compositions des inclusions non chauffées dans les paragraphes suivants

Tableau 4.02 : Compositions des inclusions chauffées de la Sommata. Tmax : température de disparition du dernier minéral fils pendant le chauffage. Mg# :  $100 * Mg / (Mg + Fe)$  de l'olivine. FeO<sub>t</sub> : tout le fer est sous forme FeO. x : pourcentage d'olivine corrigé dans l'inclusion.  $\sigma$  : erreur associée à la valeur en  $\delta^{11}B$ , correspondant à 1 sigma de l'erreur sur la moyenne des cycles analytiques.

Inclusion	5G6	8I5a	6G1a	6G1b	6D3a	6D3b	8I8	7B6b	7B6a	F
Tmax	1211	1240	1157	1157	1217	1217	1219	1161	1161	1242
Mg <sup>#</sup> ol	89,96	89,98	90,11	90,11	90,01	90,01	90,21	90,14	90,14	87,48
Compositions brutes										
SiO <sub>2</sub>	46,23	46,35	46,80	46,23	45,75	46,12	45,59	44,66	46,34	
TiO <sub>2</sub>	0,58	0,55	0,45	0,49	0,60	0,66	0,61	0,55	0,57	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,06	10,25	11,34	11,39	10,48	10,70	10,76	11,02	11,39	
FeOt	8,58	8,49	8,43	8,55	8,70	9,00	8,63	9,38	8,91	
MnO	0,22	0,14	0,13	0,18	0,17	0,12	0,22	0,26	0,16	
MgO	10,44	11,25	10,18	10,42	10,55	7,89	8,76	8,11	8,05	
CaO	14,36	13,65	12,58	12,75	14,36	16,16	15,78	15,85	15,56	
Na <sub>2</sub> O	1,91	1,89	1,79	1,84	1,90	2,02	1,90	2,09	2,10	
K <sub>2</sub> O	1,62	1,75	1,57	1,36	1,60	1,58	1,58	1,66	1,70	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20	0,26	0,37	0,42	0,20	0,32	0,24	0,29	0,24	
Total	95,19	94,57	93,64	93,62	94,32	94,56	94,08	93,86	95,01	
Compositions corrigées de la surcroissance d'olivine										
K <sub>D</sub> mesuré	0,30	0,33	0,30	0,30	0,30	0,22	0,25	0,21	0,22	
K <sub>D</sub> Toplis	0,31	0,31	0,30	0,30	0,31	0,29	0,29	0,28	0,29	
x	1,0	-2,0	0,0	0,0	1,0	8,0	5,0	7,0	7,0	
SiO <sub>2</sub>	46,17	46,50	46,80	46,23	45,69	45,59	45,25	44,25	45,85	
TiO <sub>2</sub>	0,57	0,56	0,45	0,49	0,60	0,61	0,58	0,52	0,54	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,95	10,46	11,34	11,39	10,37	9,91	10,25	10,30	10,64	
FeOt	8,58	8,48	8,43	8,55	8,70	9,00	8,65	9,35	8,92	
MnO	0,22	0,14	0,13	0,18	0,17	0,13	0,22	0,25	0,16	
MgO	10,79	10,54	10,18	10,42	10,90	10,70	10,54	10,58	10,56	
CaO	14,22	13,92	12,58	12,75	14,22	14,99	15,05	14,84	14,57	
Na <sub>2</sub> O	1,89	1,93	1,79	1,84	1,88	1,87	1,81	1,95	1,97	
K <sub>2</sub> O	1,60	1,78	1,57	1,36	1,58	1,47	1,50	1,55	1,58	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20	0,26	0,37	0,42	0,20	0,29	0,23	0,27	0,22	
Analyses SIMS										
CO <sub>2</sub>	114	188	231	240	298					35
H <sub>2</sub> O	3,56	3,96	4,11	4,02	3,82				2,58	0,21
F	927	883	922	866	927				850	933
Cl	3584	3034	3576	3421	3834				3142	
S	2664	1959	1968	2067	2658				2056	36
Cr	470	456	494	462	403	421		387		39
Li	6,7	6,6	5,0	2,7	6,5	3,9		5,1		19,4
B	12,5	14,7	15,1	13,0	14,8	16,1		12,8		29,7
Sr	1215	1184	1182	1203	1122	1177		1179		1786
Y	19	18	16	18	17	18		17		23
Zr	56		85	89	62	65		63		104
Nb	4,8	4,9	5,7	3,7	3,8	4,4		3,6		5,1
Ba	434	536	631	622	550	598		419		822
La	30,1	27,0	38,8	40,8	26,4	30,0		32,1		23,4

## 4.2.2 Équilibre entre les inclusions chauffées et leurs olivines hôtes.

Les inclusions chauffées de la Sommata ont des K<sub>D</sub> variant de 0,21 à 0,33 (Tableau 4.02). Les valeurs du K<sub>D</sub> sont inférieures à la valeur d'équilibre théorique pour seulement la moitié des inclusions chauffées. Ces valeurs basses montrent que la surcroissance de l'olivine sur les parois

de l'inclusion n'a pas systématiquement été fondue lors des expériences de chauffage. Les corrections de la surcroissance effectuées varient de 0 à 8% d'olivine (Tableau 4.02 ; Fig. 4.16). Une inclusion a un  $K_D$  de 0,33, légèrement supérieur à sa valeur d'équilibre (inclusion SOM 8I5a,  $K_D$  de 0,31; Fig. 4.16 ; Tableau 4.02), ce qui pourrait représenter une légère surchauffe de l'inclusion. Cependant, l'erreur analytique associée aux mesures du MgO (2%) et du FeO (3,5%) dans les inclusions induit une erreur moyenne sur la détermination du  $K_D$  de  $\pm 0,03$ . La valeur du  $K_D$  mesurée dans cette inclusion (0,33) n'est donc pas significativement différente de la valeur d'équilibre.

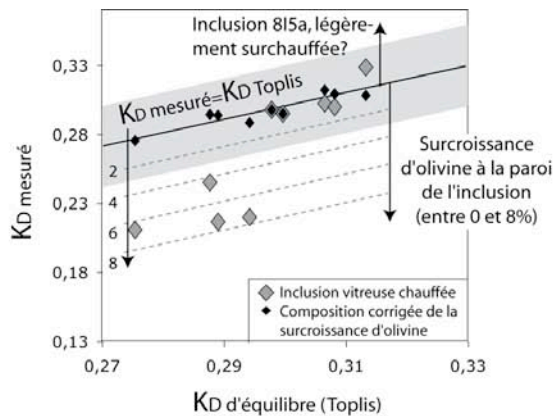


Figure 4.16 : Comparaison des  $K_D$  mesurés dans les inclusions chauffées de la Sommata et des  $K_D$  d'équilibre estimés selon le modèle de Toplis (2005). La bande grise représente l'erreur sur le  $K_D$  mesuré. Seule la moitié des inclusions chauffées ont des  $K_D$  faibles, indiquant une surcroissance d'olivine aux parois. L'inclusion 8I5a montre un  $K_D$  légèrement supérieure à sa valeur d'équilibre, cependant la différence n'est pas significative du point de vue de l'erreur associée au calcul du  $K_D$ .

Les valeurs de  $K_D$  mesurées dans les inclusions chauffées avant et après l'étape de correction de la surcroissance d'olivine (0,21-0,33 et 0,28-0,31) sont proches des valeurs des  $K_D$  mesurés dans les inclusions non chauffées (0,17-0,29 et 0,28-0,31), ce qui indique que les expériences de chauffage n'ont pas induit de déséquilibre chimique (de perte en fer par exemple).

### 4.2.3 Effet sur les compositions en éléments majeurs

Les compositions en éléments majeurs des inclusions chauffées sont représentées sur la Figure 4.17.

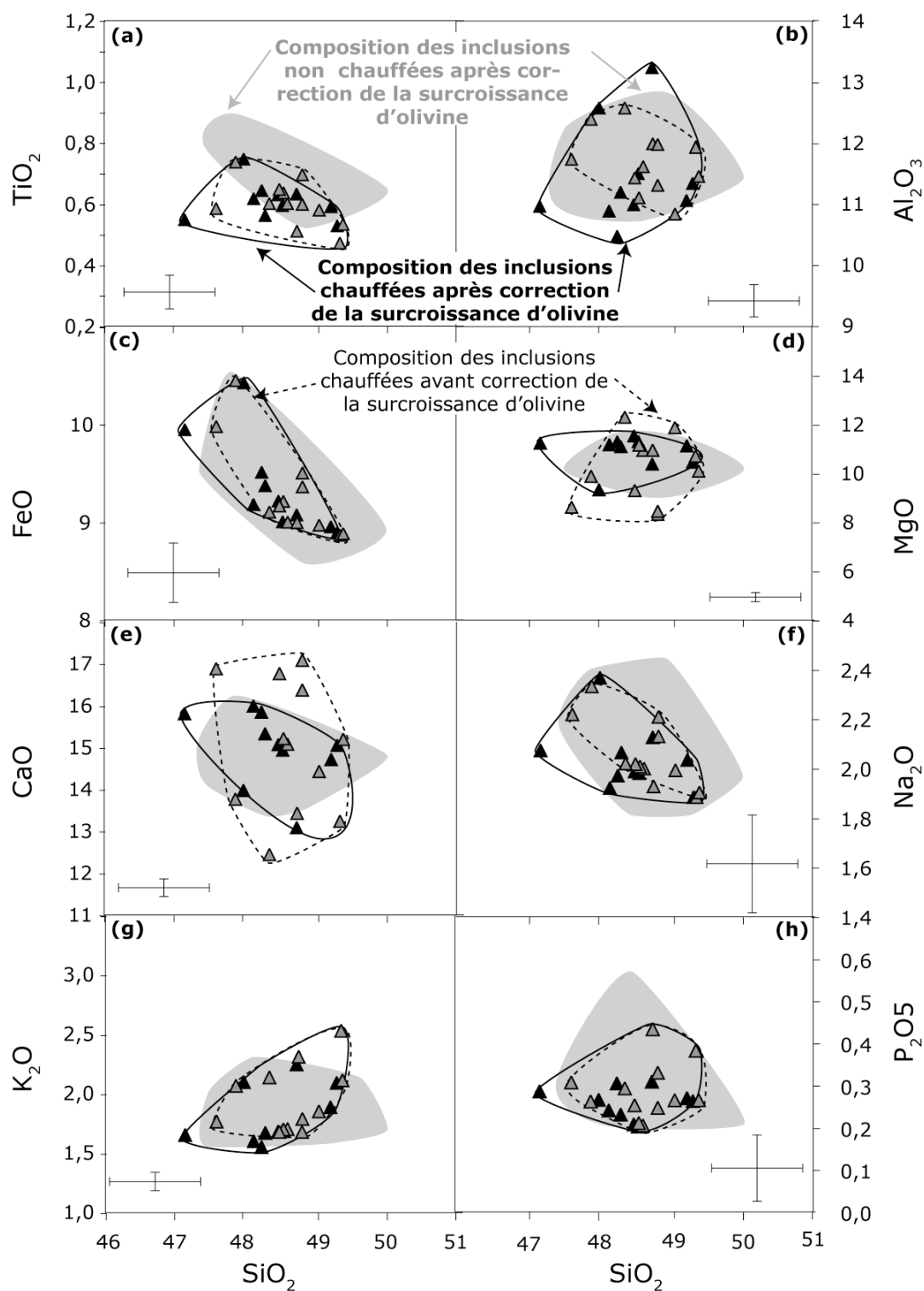


Figure 4.17 : Composition des inclusions chauffées de la Sommata avant (triangles gris encerclés par une ligne grise en traits pointillés) et après (triangles noirs encerclés par une ligne noire en trait plein) la correction de la surcroissance d'olivine (entre 0 et 8%). Le champ des compositions des inclusions non chauffées, après correction de la surcroissance d'olivine, est aussi représenté (champ gris). Les barres d'erreurs représentent  $\pm 2\sigma$  de l'erreur analytique moyenne (voir Tableau 2.09).

Ces compositions (après correction de la cristallisation d'olivine à la paroi) sont identiques à celles des inclusions non chauffées (après correction). Seules les compositions en  $\text{TiO}_2$  sont légèrement inférieures dans les inclusions chauffées. Cependant la différence est proche de l'erreur analytique associée à la mesure du  $\text{TiO}_2$  par microsonde électronique. Aucune perte en fer ou rééquilibrage Fe-Mg avec l'olivine n'est visible.

Les compositions des inclusions chauffées ont été recalculées en équivalents CMAS, puis projetées à partir du pôle « olivine ». Les compositions des inclusions chauffées et non chauffées sont superposées, y compris pour l'inclusion 8I5a (Figure 4.18). Ces résultats montrent de nouveau que le protocole de chauffage utilisé lors de cette étude n'introduit pas de biais dans la composition des inclusions chauffées.

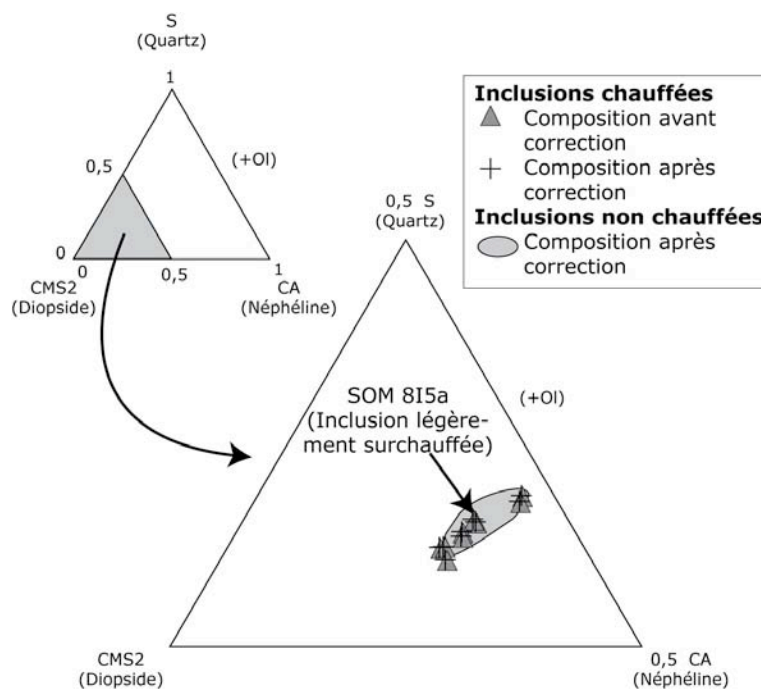


Figure 4.18 : Projection des compositions des inclusions chauffées avec et sans correction de la surcroissance d'olivine recalculées en système CMAS, sur la face diopside-néphéline-quartz du tétraèdre des basaltes (Falloon et Green, 1988). Les compositions des inclusions chauffées se superposent avec le champ des compositions des inclusions non chauffées, représenté en gris.



#### 4.2.4 Effet sur les compositions en éléments traces et en éléments volatils

Une partie des éléments traces a été analysée à la fois dans les inclusions chauffées et dans les inclusions non chauffées de la Sommata (Fig. 4.19). Aucune variation significative n'a été enregistrée entre ces deux groupes d'inclusions en ce qui concerne les éléments traces mesurés. On retrouve cependant les valeurs de Ti légèrement inférieures à celles des inclusions non chauffées.

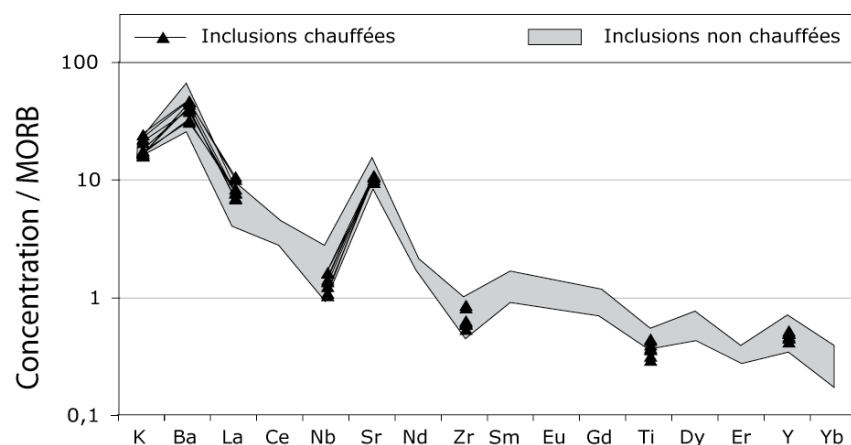


Figure 4.19 : Diagramme multi-élémentaire des concentrations en éléments traces des inclusions chauffées (triangles noirs) et non chauffées (champ gris) de la Sommata. Les valeurs sont normalisées à celles des N-MORB (Hofmann, 1988). L'ordre d'incompatibilité des éléments est celui déterminé par Schiano et al. (2004) d'après la méthode de la variabilité (Schiano et al., 1993). Les données en K et Ti sont celles mesurées à la microsonde électronique.

Les compositions en éléments volatils des inclusions chauffées sont représentées sur la Figure 4.20, en fonction de leur composition en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (non volatile, incompatible dans l'olivine et ayant des compositions identiques entre les compositions chauffées et non chauffées). Les teneurs en bore des deux groupes d'inclusions sont aussi représentées (Fig. 4.20f). La variation des compositions en éléments volatils mesurés dans les inclusions chauffées est identique à celle mesurée dans les inclusions non chauffées. Le protocole de chauffe utilisé pour cette étude ne semble donc pas induire de perte significative en éléments volatils ou en B.

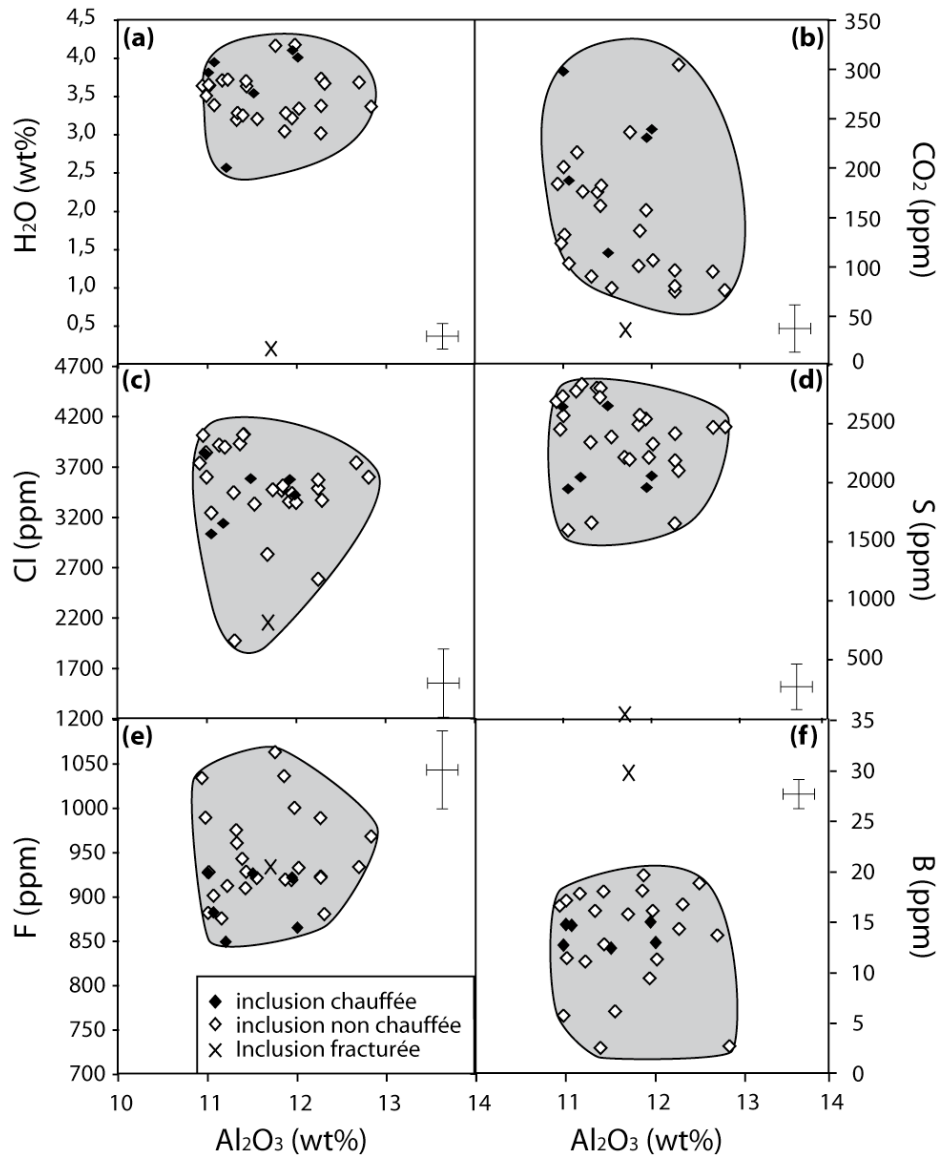


Figure 4.20 : Compositions en éléments volatils (a-e) et en bore (f) en fonction de la teneur en  $Al_2O_3$  des inclusions chauffées (losanges noirs) et non chauffées (losanges blancs) de la Sommata. La croix représente une inclusion avec une fracture, qui a été chauffée pour comparaison. Les barres d'erreur indiquent l'erreur analytique pour une inclusion de composition moyenne.

Une inclusion présentant une fracture a été analysée pour comparaison (croix sur la Fig. 4.20, inclusion F dans le Tableau 4.01). Cette inclusion montre une perte en  $H_2O$  et S, et un gain en B par rapport aux compositions des inclusions non fracturées. Ces variations reflètent (1) une perte en volatils suite à la fracturation de l'inclusion, et (2) une contamination par des fluides secondaires ou des liquides silicatés plus évolués re-circulant au sein de la fracture, et modifiant la composition de l'inclusion. Ce test montre l'importance (1) du choix des inclusions non fracturées lors de l'étude des magmas primitifs d'un édifice volcanique, (2) du suivi visuel de l'état de l'inclusion au cours du chauffage (permettant de vérifier qu'aucune fracture n'apparaît),

et (3) de l'examen sous microscope de l'inclusion après chauffage, pour s'assurer de l'absence de fracture avant la phase de polissage.

## 5 LES INCLUSIONS MAGMATIQUES DU MONT SHASTA (ARC DES CASCADES, ETATS-UNIS)

---

---

Les résultats de l'étude des inclusions primitives du Mont Shasta sont présentés en majeure partie sous la forme d'un article qui a été soumis à « Journal of Petrology » en juillet 2009 (Le Voyer et al., soumis). Etant donné que l'on retrouve dans les produits du Mont Shasta à la fois des liquides formés en conditions hydratées et d'autres formés en conditions quasi-anhydres, cette étude illustre la question des variations d'apports de fluides dans la source des magmas d'arcs. Les compositions des inclusions des différents groupes de laves du Mont Shasta ont permis de caractériser deux types de magmas primitifs impliqués dans la formation de ces laves, ainsi qu'au moins deux phases mobiles issues du slab et de compositions contrastées. L'article est suivi d'une étude complémentaire sur la variation des conditions de fugacité d'oxygène entre les différents groupes d'inclusions du Mont Shasta. Ce chapitre se termine par une comparaison des teneurs en éléments volatils des inclusions chauffées et des inclusions « fausses-vitreuses » du Mont Shasta, confirmant les principales conclusions de l'article et insistant sur le rôle des sulfures sur la teneur en S des magmas primitifs.

### 5.1 Composition des magmas primitifs du Mont Shasta

*Résumé de l'article « Two Contrasting H<sub>2</sub>O-rich Components in Primary Melt Inclusions from Mount Shasta », soumis à Journal of Petrology en juillet 2009.*

Le Mont Shasta (arc des Cascades) est un stratovolcan majoritairement composé de produits calco-alcalins différenciés (andésites à dacites), à l'exception de quelques coulées de laves et cônes de scories basiques qui ont été retrouvés à proximité du volcan. La particularité de

ce volcan est de regrouper à la fois des liquides formés en conditions hydratées, typiques des magmas d'arcs, et des liquides quasi-anhydres, ce qui est peu commun en contexte de subduction. Afin de mieux comprendre l'origine et la coexistence de ces deux types de magmas, nous avons analysé les inclusions magmatiques primaires des olivines magnésiennes de deux groupes de laves basiques : (1) les tholéiites à olivines riches en aluminium (HAOT), dérivant de la fusion quasi-anhydre par décompression adiabatique du coin mantellique, et (2) les andésites basaltiques (BA), qui sont des liquides de fusion en conditions hydratées d'un manteau appauvri par un premier épisode de fusion et ensuite métasomatisé (c'est-à-dire modifié par des composants riches en eau dérivant de la déshydratation et/ou de la fusion du slab). Ces inclusions sont représentatives des magmas primitifs de chaque type de lave : les inclusions des HAOT contiennent des liquides quasi-anhydres ayant de faibles teneurs en éléments volatils, alors que les inclusions des BA contiennent des liquides hydratés dont les teneurs en éléments volatils sont plus élevées et plus variables que celles des inclusions des HAOT (jusqu'à 2,6% d'H<sub>2</sub>O, 820 ppm de CO<sub>2</sub>, 1200 ppm de F et 6000 ppm de S). Les inclusions des BA sont plus riches en éléments mobiles et en éléments traces incompatibles que celles des HAOT. Elles se divisent en deux groupes qui possèdent des compositions en éléments traces et en  $\delta^{11}\text{B}$  contrastées ( $\delta^{11}\text{B}$  de  $-10,2\pm 1,3\text{‰}$  à  $-3,2\pm 0,9\text{‰}$  pour les inclusions de l'échantillon 95-15 et de  $-4,9\pm 1,1\text{‰}$  à  $+4,4\pm 1,1\text{‰}$  pour les inclusions des échantillons 85-1a et 85-47). Ces deux groupes d'inclusions démontrent la participation d'au moins deux composés C1 et C2 dérivant de la plaque plongeante, riches en eau et ayant des rapports d'éléments traces différents. Le composé C1 est riche à la fois en HFSE et en éléments incompatibles et présente un Cl/F de 1,1, alors que le composé C2 est plus pauvre en éléments traces et possède un rapport Cl/F de 3,8. Les compositions respectives de ces deux composés indiquent qu'il s'agit soit de liquides de fusion du slab, soit de fluides supercritiques provenant de deux réservoirs différents, identifiés comme étant la croûte océanique et sa couverture sédimentaire.

## **Two Contrasting H<sub>2</sub>O-rich Components in Primary Melt Inclusions from Mount Shasta**

M. Le Voyer<sup>1\*</sup>, E. F. Rose-Koga<sup>1</sup>, N. Shimizu<sup>2</sup>, T. L. Grove<sup>3</sup> and P. Schiano<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Magmas et Volcans - CNRS-UBP-IRD, 63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>2</sup>Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA 02543, USA

<sup>3</sup>MIT, Department of Earth, Atmospheric & Planetary Sciences, Boston, MA 02139, USA

*Key words:* arc magmatism; boron isotopes; Cascades Arc; geochemistry; melt inclusions; Mount Shasta; subduction; volatile elements.

### **ABSTRACT**

In addition to the abundant andesite and dacite lavas of the Mt. Shasta stratocone, primitive mafic lavas have erupted during the Quaternary from the Mt. Shasta region. Two types of basic lavas are the focus of this study: nearly-anhydrous high-aluminium olivine tholeiites, produced by decompression melting, and basaltic andesites, produced by melting of a metasomatised mantle source, i.e. modified by various amount of H<sub>2</sub>O-rich components. Here we provide further insight on the origin and the coexistence of these two types of magmas based on a detailed study of the chemistry of the dissolved volatile contents in melt inclusions trapped in magnesium-rich olivine crystals from both tholeiites and basaltic andesites. The melt inclusions fall on the primitive extension of their respective lavas compositions: (1) the tholeiite melt inclusions are nearly-anhydrous melts with low and clustered volatiles compositions, and (2) the basaltic andesite melt inclusions are “wet” melts with higher and more variable volatile compositions (up to 2.6 wt% H<sub>2</sub>O, 820 ppm CO<sub>2</sub>, 1200 ppm Cl, 1200 ppm F and 6000 ppm S) than that of the tholeiite melt inclusions. The basaltic andesite melt inclusions are enriched in fluid-mobile elements and in incompatible trace elements: they display a stronger signature of slab-derived components than their host lavas. The selective enrichment of the basaltic andesite melt inclusions in fluid-mobile elements such as K, F, Cl, Ba and B as well as their contrasting  $\delta^{11}\text{B}$  (from  $-10.2\pm 1.3\%$  to  $-3.2\pm 0.9\%$  for the melt inclusions from sample 95-15 and from  $-4.9\pm 1.1\%$  to  $+4.4\pm 1.1\%$  for the melt inclusions from samples 85-1a and 85-47) show the imprints of two distinct slab-derived components C1 and C2. Using trace element ratios, we

modelled the compositions of these two H<sub>2</sub>O-rich components (C1 with Cl/F of 1.1 is rich in both in high field strength elements and incompatible trace elements; whereas C2 with Cl/F of 3.8, is poorer in trace elements) and show that they represent slab melts or supercritical fluids from two different sources identified as the sediments and altered oceanic crust, respectively.

## INTRODUCTION

The Cascades volcanic arc is characterized by subduction of young (12-14 Ma beneath Mt. Shasta; Green & Harry, 1999) oceanic lithosphere from the Juan de Fuca and Gorda plates beneath the North American plate, and has one of the lowest subduction rates observed (40 mm/year; Wilson, 1988, and insert Fig. 1). Consequently, the slab undergoes extensive metamorphism and dehydration before reaching sub-arc depths, where the slab-derived flux is expected to be smaller than at typical cool subduction arcs such as Marianna arc (e.g. Leeman *et al.*, 2005). It has been proposed that the Cascades lavas are generated not only by flux melting, like in typical cold subduction zones, but also by decompression melting, resulting thus in the formation of basalts with chemical similarities with intra-plate basalts and high temperature of melt segregation (e.g. Conrey *et al.*, 1997; Righter, 2000; Leeman *et al.*, 2004; 2005, Smith & Leeman, 2005; Schmidt *et al.*, 2008; Jicha *et al.*, 2009).

Both nearly anhydrous and hydrous mafic lavas erupted in the vicinity of Mt. Shasta and belong to three groups: high aluminium olivine tholeiites (HAOT, also referred to as high alumina basalts, HAB), basaltic andesites (BA) and primitive magnesium andesites (PMA; Baker *et al.*, 1994, Grove *et al.*, 2002). According to previous studies (Bartels *et al.* 1991, Sisson & Grove, 1993; Baker *et al.*, 1994, Grove *et al.*, 2002), the HAOT are derived from decompression melting of a mantle source only insignificantly affected by slab-derived fluids. The BA and the PMA, however, display more variable compositions with a stronger fluid imprint compared to the HAOT. They may represent flux melting of a depleted mantle with a variable and high water content (3-5wt% H<sub>2</sub>O for the BA and up to 6wt% for the PMA; Baker *et al.*, 1994; Gaetani *et al.*, 1998; Grove *et al.*, 2002). The origin of the PMA is still under debate: either they represent a nearly primary magma (Grove *et al.*, 2002; Barr *et al.*, 2007, Barr *et al.*, 2008) or they derive from mixing between basic and dacitic terms combined with contamination with magnesium-rich

country rocks (Streck *et al.*, 2007; Streck *et al.*, 2008). Consequently, we decided to focus this study on the source of the HAOT and the BA.

The aims of this study are: (1) to identify the primary magmas of the HAOT and the BA magmatic series found at Mt. Shasta using olivine-hosted melt inclusions, (2) to determine their pre-eruptive volatile contents and (3) to discuss the role of the slab component(s) in their generation. To this end, we analyzed the major and trace element compositions, the volatile element contents (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, F, Cl et S) and the boron isotope compositions ( $\delta^{11}\text{B}$ ) of olivine-hosted melt inclusions from a set of HAOT and BA samples. We show that the melt inclusions from the two groups of lavas have distinct compositions and contrasting pre-eruptive volatile contents: the HAOT melt inclusions have low pre-eruptive volatile contents and represent primitive melts of a volatile-poor mantle source, whereas the BA melt inclusions a variable enrichment of slab-derived components in their depleted mantle source. The compositions of the BA melt inclusions show that two H<sub>2</sub>O-rich components can be distinguished based on the Cl/F and the boron isotope data.

## **GEOLOGICAL SETTING AND SAMPLING**

Mt. Shasta (Fig. 1) is an extensively studied stratovolcano located in the southern end of the Cascades chain (e.g. Williams, 1932a; 1932b; 1934, 1949; Macdonald, 1966, Christiansen, 1977; Baker, 1988; Baker *et al.*, 1994; Grove *et al.*, 2002; 2003; 2005). The Mt. Shasta stratocone has erupted over 500 km<sup>3</sup> of andesite and dacite lavas during four episodes of cone building (the oldest is Sargents Ridge, then Misery Hill, Shastina, and finally Hotlum; e.g. Grove *et al.*, 2002). Primitive mafic lavas have also been erupted in the vicinity of Mt. Shasta as cinder cones and lava flows from flank vents (Fig. 1).



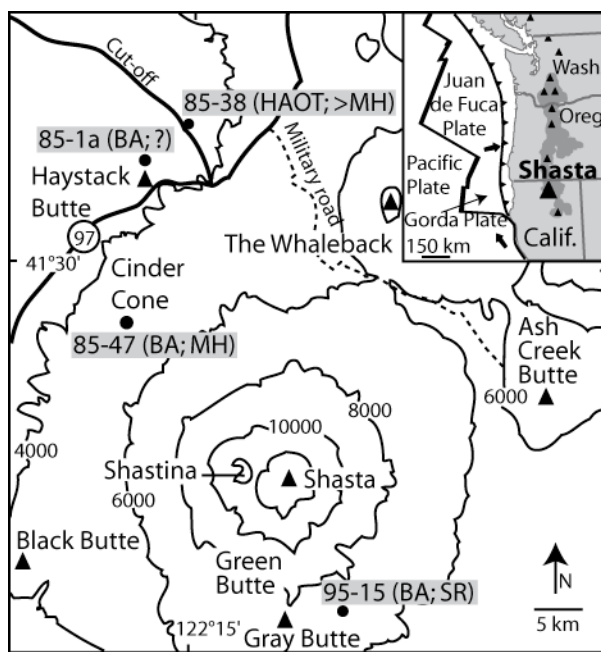


Figure 1: Sample location map for Mt. Shasta and vicinity (modified from Baker *et al.*, 1994). Contour elevations are given in feet. SR: Sargent Ridge age (<250,000 - >130,000 years B.P.); MH: Misery Hill age (80,000-10,000 years B.P.); (?): age unknown. (Grove *et al.*, 2002).

We chose four mafic samples from these flank eruptions that have already been characterized in terms of whole rock geochemistry: one HAOT sample (85-38) and three BA samples (85-1a, 85-47 and 95-15, Fig. 1). Their compositions are given in Baker *et al.* (1994) and Grove *et al.* (2002). The HAOT sample contains olivines with forsterite content of 86 atomic % and CaO contents ranging from 0.24 wt% to 0.27 wt%. The olivine crystals from the BA samples display a forsterite content ranging from 87 to 91 atomic % and a CaO content ranging from 0.14 to 0.20 wt%.

We selected the primary melt inclusions (inclusions randomly distributed in the crystals and showing no sign of leakage; Roedder, 1984) because they represent drops of instantaneous melts that have been formed in thermodynamic equilibrium with their hosts (Schiano, 2003). These primary melt inclusions were trapped in polyhedral olivine crystals (i.e. grown at slow cooling rate), as the choice of polyhedral olivines prevents us to deal with melt inclusions affected by the incorporation of boundary layers that form at growing crystal-liquid interfaces (Faure & Schiano, 2005). The melt inclusions are either devitrified or crystallized (Fig. 2), which indicates that they have cooled slowly. They display rounded or ovoid shapes and their size ranges from 20 to 80  $\mu\text{m}$ . They often contain, in addition to the glass, (i) a rim of host olivine that crystallized on the inclusion walls, (ii) one or several gas bubble(s) formed during thermal retraction, (iii) “daughter” minerals that result from post-entrapment crystallization of the

trapped melt (Fig. 2a), (iv) some rare sulphide blebs, and (v) a pre-existing spinel crystal included during the inclusion formation, whose pre-existing character is shown by the fact that it never dissolves during experimental heating of the inclusions and it occurs as an isolated phase inside the host olivine.

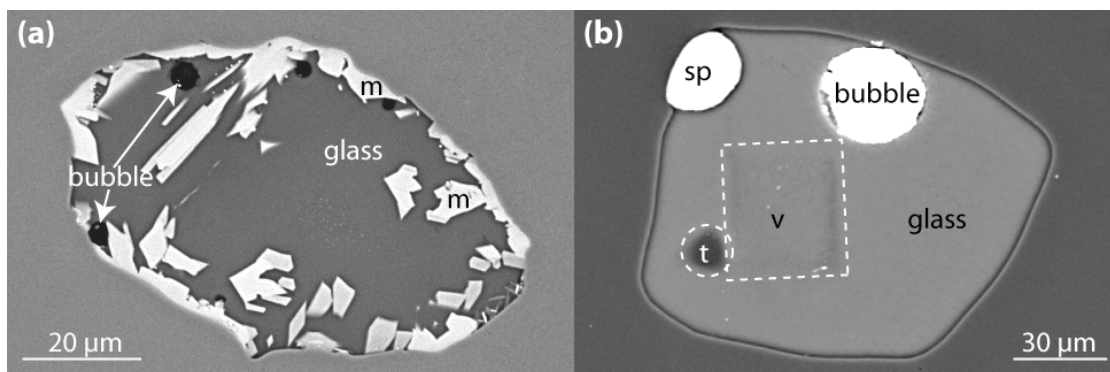


Figure 2: Scanning electron microscope image (backscattered electrons) of two Shasta olivine-hosted melt inclusions. (a): Partially crystallized melt inclusions before heating with several bubbles and daughter minerals (*m*, mostly clinopyroxene, orthopyroxene and olivine); (b): melt inclusions after heating and analyzing: all the daughter minerals re-melted to form a homogeneous glass, except one pre-existing spinel (*sp*). Two spots of the ion probe analyses are also visible (*t*: trace element analysis; *v*: rastered area of the volatile element analysis).

## HEATING TECHNIQUE AND ANALYTICAL METHODS

The selection (unaltered and prismatic crystals, containing well-preserved primary melt inclusions randomly distributed throughout the crystal and showing no cracks or links to the outside) is the mandatory first step to ensure studying primary melt inclusions in equilibrium with the host olivine. The heating of the melt inclusions at 1 atm in a Vernadsky-type microscope heating stage enables direct visual observation of the melting phenomena during the heating run. During the experiments, the oxygen fugacity is kept between  $10^{-10}$  from  $10^{-9}$  atm with He purified with Zr at 700°C, in order to avoid oxidation of the host mineral and to assure an efficient quench. Each heating experiment lasts about one hour, and the melt inclusions stay at a temperature above 1100°C for less than 20 minutes. The classical procedure correspond to successive heating rates of 0.5°C/s during 20 minutes, 0.4°C/s during 20 minutes, 0.1°C/s until the last “daughter” mineral has molten, and 10 additional minutes at high temperature before quenching. The persistence of the bubble inside the inclusions during the heating experiments, even at temperatures as high as 1500°C, is likely to reflect the fact that melt inclusions do not behave as purely isochoric systems during heating (Schiano, 2003). Because of the inelastic

behaviour of the olivine, the difference between the initial pressure of trapping and the internal pressure of the inclusions at high temperature (Schiano & Bourdon, 1999) prevents a complete homogenization. Another possibility is the entrapment of a bubble during the melt inclusion formation. As the melt inclusions have only been heated up to the temperature of disappearance of the last daughter mineral (referred as “Tmax” in the following), Tmax may represent an underestimation of the temperature of homogenization of the melt inclusions.

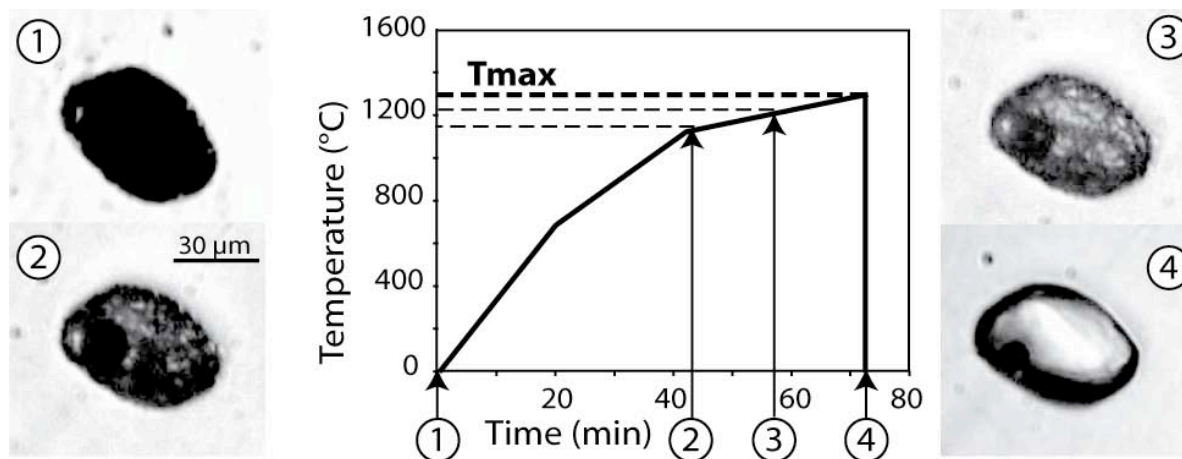


Figure 3: Detail of the heating rates used during the heating procedure of the crystallized melt inclusions. Numbers 1, 2, 3 and 4 are four transmitted light microphotographs of a melt inclusion (2E1, from sample 85-38) during its heating. 1: the melt inclusion is devitrified; 2: lightening of the inclusion showing the beginning of the melting of the daughter minerals; 3: the daughter minerals are progressively melted; 4: All daughter minerals are melted, leaving only a bubble in a liquid matrix. Tmax is the temperature of disappearance of the last daughter mineral.

Major element compositions of olivine crystals and melt inclusions were obtained at the Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France) using a Cameca SX 100 electron microprobe. We used a 15 kV accelerating voltage, a 8 nA current and a beam defocused to a size between 5 to 20  $\mu\text{m}$ , depending on the diameter of the inclusion. No effect of alkali-loss was observed on repeated analysis of the VG-A99 basaltic glass standard (Jarosewich *et al.*, 1979) under these conditions. Trace element analyses were carried out at the Woods Hole Oceanographic Institution (MA, USA) using a Cameca IMS 3f ion probe. We used a 10 kV accelerating voltage of O<sup>-</sup> primary beam with a 6nA intensity, a 4.5 kV secondary accelerating voltage, a -90V offset, a Mass Resolving Power of 300, and a projected beam size between 10 and 20 $\mu\text{m}$ . Each analysis consists of 4 cycles starting from mass <sup>7</sup>Li (used as background and for magnet adjustment), then <sup>11</sup>B, <sup>28</sup>Si (reference mass), <sup>52</sup>Cr, <sup>88</sup>Sr, <sup>89</sup>Y, <sup>91</sup>Zr, <sup>93</sup>Nb, <sup>137</sup>Ba and <sup>139</sup>La. Each selected mass is counted for 20s, except <sup>28</sup>Si (5s). The data were corrected for oxide

interferences (e.g. Fahey *et al.*, 1987). We used the basaltic reference glasses KL2-G and ML3B-G (Jochum *et al.*, 2006) to control and correct the instrumental drift, and for the deconvolution procedure. Typical error on the samples (1 sigma error of mean:  $\sigma/\sqrt{n}$ ,  $n$ =number of cycles) is less than 10% for all trace elements, except for the B, Nb and La (<15%) that have lower concentrations.

Volatiles elements analyses were carried out at WHOI using a CAMECA 1280 ion probe, following the procedure described by Rose-Koga *et al.* (2008) and Shimizu *et al.* (in preparation). As epoxy contains significant amounts of volatiles that would increase the background signal, the grains were removed from the epoxy mounts using a soldering iron, then pressed into a high-purity indium substrate, put in ultra-sound in pure ethanol for 10 minutes followed by 10 minutes in distilled water, dried in a vacuum oven at  $\sim 120^\circ\text{C}$  and  $\sim 10^{-3}$  torr for several hours and stored in a turbo-pump-based outgasser at  $\sim 10^{-7}$  torr for 12– 4 hours before gold coating. Prior to analysis, the sample was stored in the airlock of the instrument at  $\sim 5 \times 10^{-9}$  torr before introducing into the sample chamber at  $2-4 \times 10^{-9}$  torr. We used a  $\text{Cs}^+$  primary ion beam with a current of  $\sim 1.5$  nA, rastered over an area of  $30 \times 30$   $\mu\text{m}$ . The instrument was operated with the contrast aperture at 400  $\mu\text{m}$ , the energy slit at 50 eV, the entrance slit at 80.9  $\mu\text{m}$  and the exit slit at 176.8  $\mu\text{m}$  with a mass resolving power of 5500 allowing the discrimination of interferences ( $^{34}\text{SH}$  over  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{17}\text{O}$  over  $^{16}\text{O}^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}^1\text{H}$  over  $^{30}\text{Si}$  and  $^{31}\text{P}^1\text{H}$  over  $^{32}\text{S}$ ). The field aperture was set to make analysis at central  $15 \times 15$   $\mu\text{m}$  area of the  $30 \times 30$   $\mu\text{m}$  sputter-cleaned area. After 3 minutes of pre-sputtering, we collected signal for  $^{12}\text{C}$ (10s),  $^{16}\text{O}^1\text{H}$ (10s),  $^{19}\text{F}$ (5s),  $^{30}\text{Si}$  (5s, reference mass),  $^{32}\text{S}$ (5s) and  $^{35}\text{Cl}$ (5s) (counting times in parenthesis), with a 2s waiting time after each switch of the magnet. This cycle was repeated 10 times during one analysis. One measurement lasted 12 minutes per spot. The concentrations were determined using calibration curves obtained by measuring a set of natural basaltic glasses during the same session and under the same analytical conditions (D51-3, ALV519-4-1, 46D-2, 1649-3, D20-3, JD17H, 1654-3, 6001 and D52-5; Rose-Koga *et al.*, 2008) with a large range of concentrations in volatiles elements overlapping most of our samples' concentrations ( $\text{H}_2\text{O}$  from 0.05 to 2.49 wt%;  $\text{CO}_2$  from 88 to 237 ppm, F from 90 to 997 ppm, S from 38 to 1640 ppm and Cl from 45 to 2914 ppm). The maximum errors, taking into account the reproducibility over the 10 cycles of analyses and the errors on the regression of the calibration line, were less than 5% for  $\text{H}_2\text{O}$ , 15% for  $\text{CO}_2$ , and 10% for Cl, F and S, except for the 85-38 sample, that have lower  $\text{H}_2\text{O}$  and Cl concentrations (errors of 25% and 50%, respectively).

Boron contents and boron isotopes analysis have been performed at WHOI using a CAMECA 1280 ion probe following the procedure from Le Voyer *et al.*, 2008. A primary beam of 13nA of O<sub>2</sub><sup>-</sup> was delivered onto the sample mounted in indium, with a nominal accelerating voltage of 12.5 kV. The secondary ion accelerating voltage was 10kV, and the final impact energy was thus 22.5kV. The mass resolution was set at 1974, high enough to separate isobaric interferences (the interference of mass <sup>10</sup>B<sup>1</sup>H on mass <sup>11</sup>B is resolved with a resolution power higher than 1416, and the interference of mass <sup>1</sup>H<sup>9</sup>Be on mass <sup>10</sup>B is resolved with a resolution power higher than 962). A Köhler illumination was used. The size of the contrast aperture was 400µm and that of the field aperture was 5000µm. The energy window, which was initially centred on the optimized position for the ions, was opened to allow ions with a range of 50 eV into the mass spectrometer. No energy filtering was used. The samples were first pre-sputtered for 2 minutes to remove surface contaminants, and then analyses were performed with a projected beam size between 20 and 30µm. Each analysis was composed of 50 cycles: 9.7 (background, 3s waiting time, 5s analysis), <sup>10</sup>B (2s waiting time, 30s analysis), <sup>11</sup>B (2s waiting time, 15s analysis) and <sup>14</sup>Si<sup>2+</sup> (2s waiting time, 3s analysis) and lasted about 55 minutes. Typical <sup>10</sup>B intensity measured in the samples was 1×10<sup>3</sup> cps, down to rare minimum of 6×10<sup>2</sup> cps. For each analysis we monitored the peak intensity and the stability of the <sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B ratio. The

instrumental mass fractionation ( $\alpha_{instr} = \frac{({}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B})_{measured}}{({}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B})_{true}}$ ) was assessed by daily measurements of

the GOR128-G and GOR132-G standards ( $\delta^{11}\text{B}$  of 13.55±0.11 and 7.11±0.48, Jochum *et al.*, 2006). Boron isotopes in the samples are expressed in  $\delta^{11}\text{B}$

( $\delta^{11}\text{B} = \left[ \frac{({}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B})_{measured}}{({}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B})_{reference}} / \alpha_{instr} - 1 \right] \times 1000$ ) relative to NIST SRM 951 (<sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B=4.04558±0.00035

from Palmer *et al.*, 1987). We applied a signal drift correction scheme (data processing after acquisition with a Matlab program, doubly interpolated ratios variable in time) and the results are reported in Table 1.

## TEST OF VOLATILE LOSS

Several studies have suggested that diffusive loss of hydrogen and, possibly, hydroxyl can occur during 1 atm homogenization procedures (Sobolev & Danyushevsky, 1994; Danyushevsky *et al.*, 2002; Massare *et al.*, 2002), whereas other authors contend that it is not the

case for rapid heating (<12h, Severs *et al.*, 2007; <5min, Portnyagin *et al.*, 2007; Hauri, 2002). The other volatile species ( $\text{CO}_2$ , Cl, F or S) have lower diffusivities (e.g. Watson, 1982; Alletti *et al.*, 2007), and we are not aware of evidence for loss of  $\text{CO}_2$ , Cl, F or S during experimental heating of melt inclusions. To ensure that no volatile loss occurred in our heating procedure, a comparison was made between heated and unheated melt inclusions from Sommata, Vulcano (Italy). These primitive melt inclusions were chosen because their compositions are homogeneous in terms of major and trace elements as well as in volatile elements (Kamenetsky *et al.*, 1996; Gioncada *et al.*, 1998; Schiano *et al.*, 2004; Le Voyer *et al.*, 2007). Unheated (open symbols in Fig. 4) and heated (filled symbols) melt inclusions are compared in terms of volatile contents (Fig. 4). Corrections were made for post-entrapment crystallization of host olivine; in all cases, amounts of olivine crystallization were less than 11 wt%.

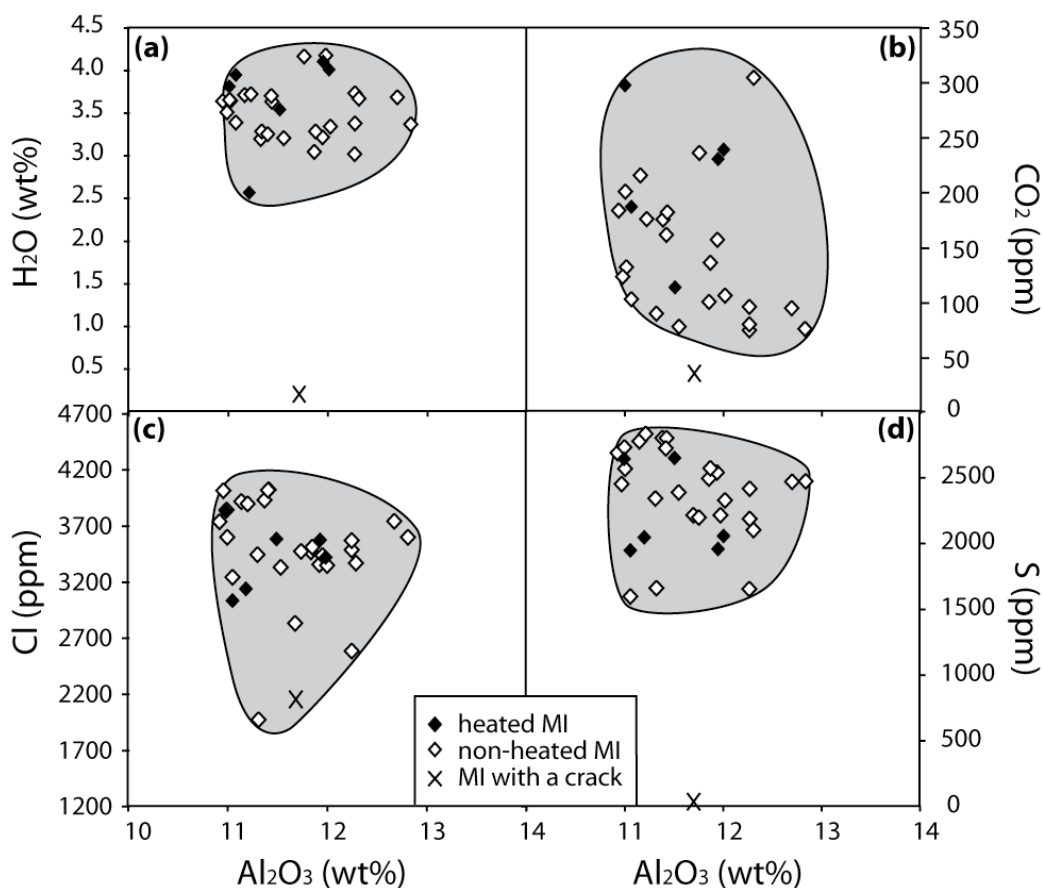


Figure 4: Comparison of the composition in (a)  $\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{CO}_2$ , (c) Cl and (d) S versus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  between Sommatà heated melt inclusions (filled symbols) and Sommatà non-heated melt inclusions (open symbols, grouped within the grey area). The crosses represent the compositions of one melt inclusion with an initial crack that has been heated on the purpose of comparison. There is no significant difference between the volatile element compositions of the two sets of Sommatà melt inclusions, indicating that our heating procedure did not create any significant loss in volatiles. Error bars indicate the mean analytical error.

The volatile concentrations of the two sets of melt inclusions were plotted against  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , which is neither volatile nor compatible in the olivine, therefore considered as immobile during the heating procedure (Fig. 4). We found that there is no significant difference between the volatile element compositions of the two sets of melt inclusions: the  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , Cl, F and S contents of the heated melt inclusions overlap with those of the non-heated melt inclusions and show no larger variation ( $3.2 \pm 1.2$  wt%,  $200 \pm 100$  ppm,  $3350 \pm 500$  ppm,  $850 \pm 120$  ppm and  $2250 \pm 420$  ppm, respectively for the heated melt inclusions, Fig. 4). For comparison, we deliberately analyzed one heated melt inclusion with a crack, and its composition shows significant  $\text{H}_2\text{O}$  and S loss (the cross in Fig. 4). Therefore, these results allow us to conclude that our heating procedure did not create any significant loss in volatiles. They also show that experimental heating of an inclusion with a crack may create a significant loss of its  $\text{H}_2\text{O}$  content, but also its Cl and S contents. On the basis of these observations, the volatile contents of the Shasta heated melt inclusions will be considered as representative of the pre-eruptive contents in the following. However, we emphasize that, even if there has not been any volatile loss during the heating, it does not mean that the measured volatiles contents are the primary volatile contents. In fact,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  and S might have degassed out of the magma before the melt inclusions were trapped because (1) basaltic melts are saturated with  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  and S at pressures lower than that of Cl and F saturation (e.g. Métrich & Wallace, 2008), and (2) hydrogen may have diffused out (or in) of the melt inclusions during magma ascent or cooling (Danyushevsky *et al.*, 2002). Therefore, most of the time, the pre-eruptive volatile content of a melt inclusion is an underestimation of the primitive volatile content of the magma. But even this underestimation is a useful parameter, because it always brings more constraints on the volatile composition of the primary magma than does the composition of the degassed matrix glass or the bulk lava.

## COMPOSITION OF MT. SHASTA PRIMITIVE MAGMAS

The compositions in major, trace and volatile elements of a representative set of Shasta melt inclusions are reported in Table 1 (the entire dataset is available on electronic appendix).





## Composition of the HAOT melt inclusions

The HAOT melt inclusions (sample 85-38) are tholeiitic basalts with clustered compositions: they have low SiO<sub>2</sub> (from 47.7 to 49.2wt%) and low alkali contents; they are rich in MgO (from 10.3 to 14.2 wt%), FeO (from 8.0 to 10.8 wt%), Y (from 20 to 26 ppm) and Cr (from 649 to 1247 ppm; Table 1). Their trace element patterns are very similar to N-MORB (Fig. 5a), showing only a light enrichment in B, Li, Sr and Ba and a light depletion in Y, Zr, Nb and La: they do not show the strong fractionation between LILE and HFSE usually found in other arc magmas. In terms of volatile element compositions, they display nearly anhydrous compositions with low and clustered contents in all volatile elements (H<sub>2</sub>O ranging from 0.03 to 0.06 wt%, CO<sub>2</sub> from 267 to 414 ppm, Cl from 27 to 34 ppm, F from 83 to 138 ppm and S from 787 to 1080 ppm, Fig. 6, Table 1). Their volatile compositions are only slightly enriched in halogens compared to the primitive Siqueiros MORB compositions (Saal *et al.*, 2002), which is unusual for arc magmas: they have lower volatile contents compared to the composition of olivine-hosted melt inclusions from other subduction zones (Fig. 6).

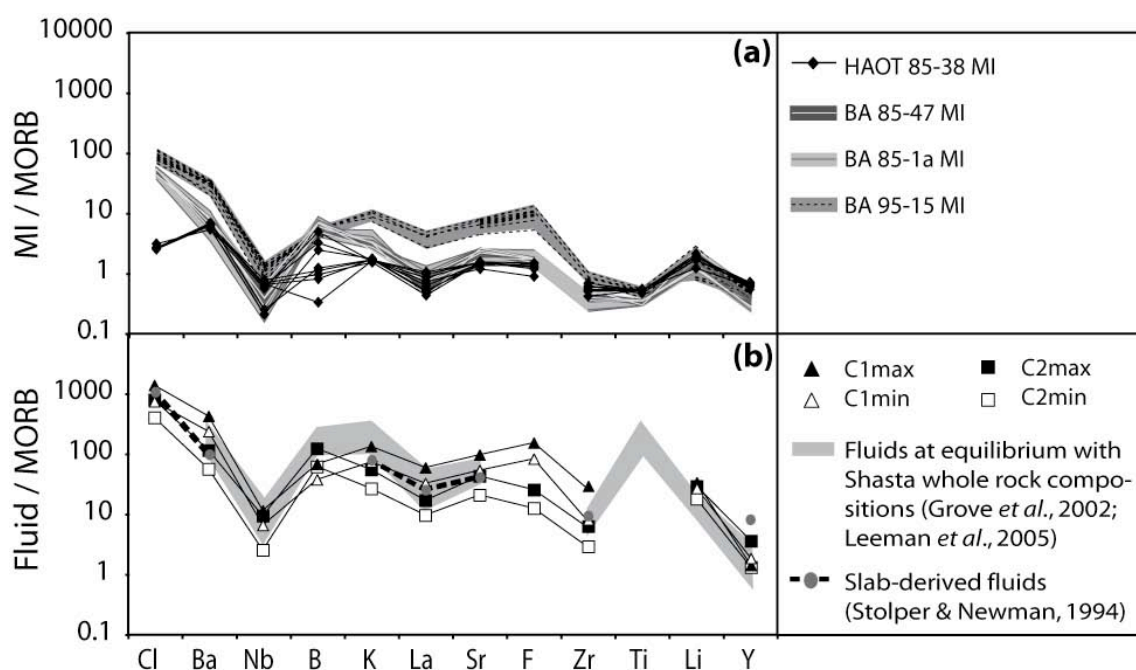


Figure 5: (a) Spidergram of trace element compositions of Shasta melt inclusions normalized to the average N-MORB composition (Hofmann, 1988). For clarity reason, we reported only the tie-lines between the measured elements and not the symbols of the BA melt inclusions. Although the trace element patterns of the HAOT melt inclusions are relatively flat compared to MORB, they still have characteristics of arc lavas, with for example the negative Nb anomaly. The BA melt inclusions show more pronounced typical features of arc lavas: they are depleted in Nb and Ti (HFSE), enriched in Ba, K and Sr (LILE), and in La (LREE) relative to MORB. (b) Trace element compositions of the modelled H<sub>2</sub>O-rich components C1 (triangles) and C2 (squares). Also shown for comparison are the trace element compositions of the slab components estimated from lavas (shaded grey area, Grove *et al.*, 2002; Li and B are from Leeman, 2005). C1 display variable compositions especially rich in Cl, Ba and F, whereas C2 show lower trace element compositions compared to C1.

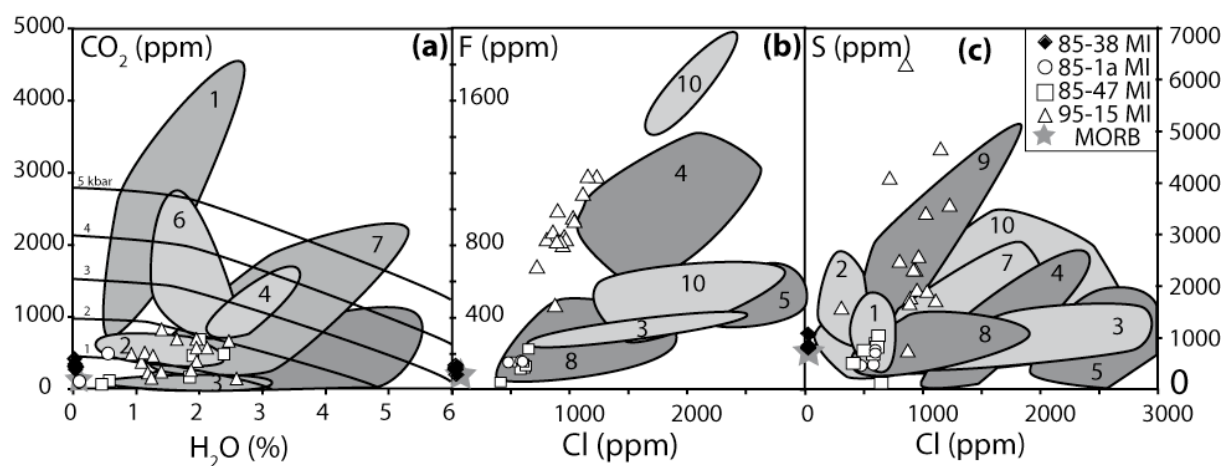


Figure 6: Volatile concentrations in Shasta melt inclusions: a)  $H_2O$  versus  $CO_2$ , b)  $Cl$  versus  $F$ , c)  $Cl$  versus  $S$ . Primitive MORB compositions (grey star, Saal et al., 2002), as well as compositions of olivine-hosted melt inclusions from other arc lavas (grey areas, from the Georoc database, 1: Izu-Bonin, 2: Mariannes, 3: Luzon, 4: Stromboli, 5: Vulcano, 6: Guatemala, 7: Mexico, 8: Antilles, 9: Cascades, 10: Arenal, Iraz and Cerro Negro) are also shown for comparison. The symbols for the MI are the same as in Fig. 5. Saturations curves on the  $H_2O$ - $CO_2$  graph (a) have been calculated using VolatileCalc (Newman and Lowenstern, 2002) using a 49 wt%  $SiO_2$  composition and a temperature of  $1300^\circ C$ . The volatile compositions of the HAOT melt inclusions are clustered and close to the primitive MORB compositions. On the contrary, the BA melt inclusions range in composition from the HAOT melt inclusions up to a hydrous endmember enriched in volatile elements. Errors are smaller than the symbols, except for S (10%).

## Composition of the BA melt inclusions

The BA melt inclusions (samples 85-1a, 85-47 and 95-15) have compositions much more variable than the HAOT melt inclusions, from alkali basalt to tholeiitic basalt to calc-alkali basaltic andesites ( $SiO_2$  from 46.3 to 55.9 wt% and MgO from 4.8 to 12.8 wt%). They are enriched in  $K_2O$ , B, Ba, Sr and La (up to 1.5 wt%, 6ppm, 736 ppm, 884 ppm and 19 ppm, respectively) and depleted in Cr and Y (down to 162 and 9 ppm, respectively) compared to the HAOT melt inclusions (Fig. 5). Their trace element patterns (Fig. 5a) show typical features of arc lavas: they are depleted in Nb and Ti (HFSE), enriched in Ba, K and Sr (LILE), and in La (LREE) relative to MORB. The melt inclusions from sample 95-15 are richer in  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $P_2O_5$ , Sr, Ba and La compared to the melt inclusions from samples 85-1a and 85-47. In contrast, the BA melt inclusions from the samples 85-1a and 85-47 show an intermediate enrichment in fluid-mobile elements and in incompatible elements (Fig. 5a). In terms of volatile elements compositions, the BA melt inclusions show compositions that range from nearly identical to the HAOT melt inclusions (“dry” endmember), up to an enriched endmember with 2.6 wt%  $H_2O$ , 825 ppm  $CO_2$ , 1230 ppm Cl, 1180 ppm F and 6285 ppm S (“hydrous” endmember; Fig. 6). Their volatile contents are consistent with the worldwide variation in composition of olivine-hosted melt inclusions from other arc settings (Fig. 6). 95-15 BA melt inclusions have one of the highest F concentration for a given Cl

concentration compared to melt inclusions from arc settings (Fig. 6b). Boron isotope measurements have been performed in two 85-47 melt inclusions, two 85-1a melt inclusions and six 95-15 melt inclusions (Table 1). The  $\delta^{11}\text{B}$  from 85-1a and 85-47 melt inclusions comprise between  $-4.9\pm 1.1\%$  and  $+4.4\pm 1.1\%$ , whereas the 95-15 melt inclusions show lower  $\delta^{11}\text{B}$  values (from  $-10.2\pm 1.3\%$  to  $-3.2\pm 0.9\%$ ), within the range of previously reported  $\delta^{11}\text{B}$  variations for 95-15 melt inclusions (from  $-21.3\pm 2.5$  to  $-0.9\pm 2.7\%$ ; Rose *et al.*, 2001). The  $\delta^{11}\text{B}$  variations in the Shasta melt inclusions are larger than the variations observed for the Cascade whole rocks (from  $-9.1\pm 0.5\%$  to  $-0.4\pm 0.5\%$ , Leeman *et al.*, 2004), including positive  $\delta^{11}\text{B}$  values that were not reported in whole-rock lavas.

### **Partial degassing of the Mt. Shasta melt inclusions**

Melt inclusions trapped in early-formed minerals are potentially undegassed and therefore hold the primitive volatile composition of the magmas (e.g. Métrich & Wallace, 2008). We have shown that there has not been any significant volatile loss during the experimental heating. However, part of the primitive volatile content may have already been degassed prior to the entrapment of the melt inclusions. Moreover, hydrogen may have diffused out of the inclusion during cooling. In the case of the HAOT melt inclusions, although their mobile trace elements and their Cl (27-34 ppm) contents are higher than those of primitive MORB (Hofmann, 1989; Cl of 1-21 ppm; Saal *et al.*, 2002), they are depleted in  $\text{H}_2\text{O}$  (0,03-0,06 ppm) compared to primitive MORB (0,04-0,12; Saal *et al.*, 2002). They may have lost most of their original  $\text{H}_2\text{O}$  by diffusion through the olivine host during slow cooling of the lava flows due to their high eruptive temperatures. In case of the BA melt inclusions, their  $\text{H}_2\text{O}$  contents are lower than the modelled  $\text{H}_2\text{O}$  contents of the source of the BA lavas (3 to 5 wt%  $\text{H}_2\text{O}$ ; Baker *et al.*, 1994; Grove *et al.*, 2002). They are also lower than the values previously reported for glassy melt inclusions from BA samples (from 0.0 to 5.3wt%  $\text{H}_2\text{O}$ , Anderson, 1973, 1974a, 1974b, 1976 and 1979). Moreover, the S content of the 95-15 melt inclusions is coarsely correlated with their  $\text{H}_2\text{O}$  contents, showing a possible coupled degassing of  $\text{H}_2\text{O}$  and S (Benjamin *et al.*, 2007). In addition, because of the low solubility of  $\text{CO}_2$  in basaltic magmas, most of them are saturated with  $\text{CO}_2$ -rich vapour at mantle pressure (Métrich & Wallace, 2008). Therefore, with this range of observations, we suggest that the magmas preserved in the Mt. Shasta melt inclusions have already undergone variable amounts of partial degassing in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  and S prior to the crystallization of their host olivines. On the contrary, Cl and F do not show any sign of degassing. This is consistent with (i) the highest solubility of these volatiles species in mafic melts compared to  $\text{CO}_2$  or  $\text{H}_2\text{O}$

(Webster, 2004), and (ii) their late degassing during magma ascent (Spilliaert *et al.*, 2006). Therefore, we will consider in the following that the F and Cl contents of the Mt. Shasta melt inclusions represent the content of the primary magma prior to any degassing processes, but that the H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and S are minimum estimations of its primary content.

## DISCUSSION

### Post-entrapment modifications and reequilibration with the host olivine

Several studies have explored the role of post-entrapment diffusion and re-equilibration of major elements, trace elements and H<sub>2</sub>O between the host olivine and the external melt on the composition of the melt inclusions (Danyushevsky *et al.*, 2002, Cottrell *et al.*, 2002; Spandler *et al.*, 2007). In a previous section, we showed that water loss during experimental heating of the melt inclusions is unlikely. However we cannot infer if hydrogen diffusion took place during the ascent or the cooling of the samples. The main evidence commonly used to detect Fe-loss in melt inclusions is the lower FeO contents of the melt inclusions compared to the whole rock compositions, associated with high Fe-Mg partition coefficient  $K_D$  between the melt inclusions and the host olivine (Danyushevsky *et al.*, 2000). This may be the case in some of the BA melt inclusions (FeO down to 5.8wt%,  $K_D$  up to 0.46). For the HAOT melt inclusions, even if most of the  $K_D$  (ranging from 0.29 to 0.46) are higher than the equilibrium value ( $0.32 \pm 0.03$ , calculated from Toplis, 2005), their FeO contents (from 8.0 to 10.8 wt%) are higher than that of their host lava (from 6.5 to 8.5 wt%). As there is no clear evidence showing that the Shasta melt inclusions did not suffer any iron loss, we took this possibility into account. Therefore, in order to assess the information given by the major-element compositions of the melt inclusions, we recalculated the melt inclusion compositions into equivalent CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) and then projected from olivine onto the Diopside-Nepheline-Quartz face of the basalt tetrahedron (Fig. 7; Falloon & Green, 1988). Such a projection allows to discard the possible effect of (1) host olivine crystallization on the walls of the melt inclusions, (2) overheating (and thus melting) of the host olivine and (3) re-equilibration between the host olivine and the melt inclusions (Laubier *et al.*, 2007). It should be noted that incompatible trace elements remain relatively unaffected by olivine-inclusion re-equilibration (Cottrell, 2002); therefore they can be used, combined with volatile elements, to infer the source characteristics of the Shasta melt inclusions.

## **Consistency of the melt inclusions results with lava compositions and petrological models**

### *Case of the HAOT melt inclusions*

The HAOT melt inclusions compositions were compared with experimental melts of lherzolite obtained at 10 and 15 kbar in a CMAS model system (Fig. 7). The HAOT melt inclusions (black diamonds, Fig. 7) plot in the tholeiites area, close to the HAOT lavas (Baker *et al.*, 1994; Grove *et al.*, 2002). Their compositions are consistent with the compositional range of experimental dry lherzolite melts (Hirose & Kushiro, 1993; Baker & Stolper, 1994; Baker *et al.*, 1995; Kushiro, 1996 and Laporte *et al.*, 2004). Either a variation in composition (i.e. chemical heterogeneity of the source) and/or a variation of melting degree (black arrow in Fig. 7) may cause the small variations observed in the HAOT melt inclusions major element compositions. However, as the range in major and trace element compositions of the HAOT melt inclusions is close to the analytical error for most of the elements, we have not attempted to model these variations. Based on melting experiments, we simply propose that the HAOT melt inclusions have been formed by melting of a relatively dry lherzolitic mantle. In order to account for the trace element pattern of the HAOT melt inclusions (in particular the slight enrichment in B and Ba compared to MORB, Fig. 5), this lherzolitic mantle may have previously been slightly enriched by a slab-derived component.

This source is similar to that proposed for the HAOT whole rocks by Baker *et al.* (1994), and this is supported by the close match in major and trace elements compositions between the HAOT lavas and the HAOT melt inclusions, and by the nearly-anhydrous, low volatile compositions of the HAOT melt inclusions (their Nb/Y, H<sub>2</sub>O/Y, Cl/Y ratios (respective averages of 0.1, 20 and 1.3) are close to those of a depleted mantle source (0.1, >100 and >2, respectively; Métrich & Wallace, 2008). Moreover, the temperatures of disappearance of the last daughter minerals during the heating of the HAOT melt inclusions (average of 1320°C for the melt inclusions from sample 85-38) are consistent with estimates of the temperature of last equilibration with the upper mantle inferred from HAOT lavas compositions (1300°C, Baker *et al.*, 1994; Bartels *et al.*, 1991, Elkins & Grove, 2001). In this case, the major and trace element compositions of the melt inclusions confirm the information given by the study of the whole rock data. Additional new information is given by the results of the Cl and F compositions of the melt inclusions: assuming a simple batch

melting (using global partition coefficients during mantle melting of 0.0015 for Cl et 0.032 for F; Dalou *et al.*, 2009) and a degree of melting of ~10% (calculated following Grove *et al.*, 2002, using average TiO<sub>2</sub> contents of the HAOT melt inclusions, a TiO<sub>2</sub> content of the mantle source of 0.12, and a partition coefficient for Ti of 0.062; Stolper & Newman, 1994), the average Cl and F compositions of the source mantle of the HAOT melt inclusions is 14±4 ppm of F and 3±1 ppm of Cl. These values are close to modelled values for the depleted source of primitive MORB (16±3 ppm of F and 0.9±0.63 ppm of Cl; Saal *et al.*, 2002).

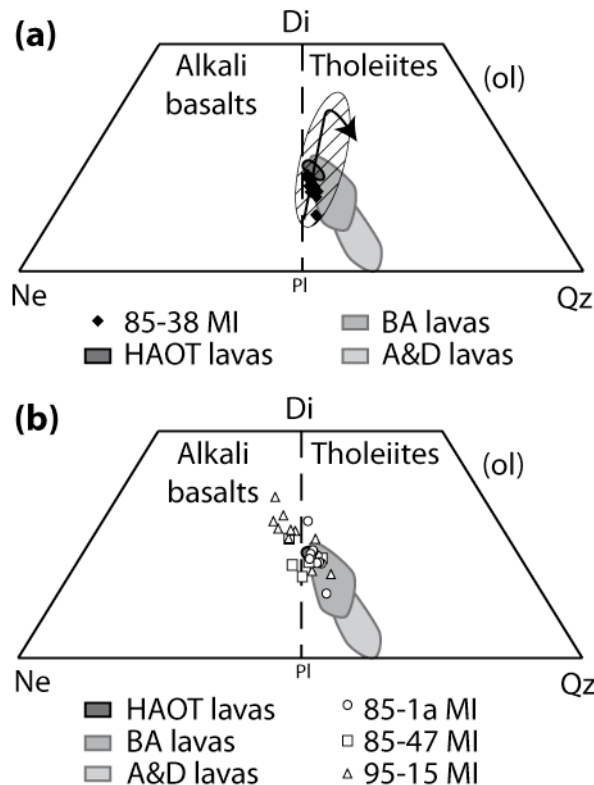


Figure 7: Major element compositions of the HAOT melt inclusions (a) and BA melt inclusions (b) recalculated to equivalent  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CMAS) and then projected from olivine onto the Diopside-Nepheline-Quartz face (Falloon and Green, 1988). Whole rock compositions are from Baker *et al.*, 1994; Grove *et al.*, 2002; 2005). A&D stand for andesites and dacites. Hatched area: experimental data of dry lherzolite melts at 10 kbar and 15 kbar (MM3 from Baker and Stolper, 1994, Baker *et al.*, 1995; PHN1611 from Kushiro, 1996; HK66 from Hirose and Kushiro, 1993 and Depma from Laporte *et al.*, 2004). The arrow represents an increase in degree of melting. The HAOT melt inclusions (black diamonds) plot in the tholeiites area and fall in the compositional range of lherzolite melts. The BA melt inclusions span a bigger range of compositions, ranging from tholeiitic compositions close to the HAOT and BA lavas compositions to alkali compositions that are very different from the BA lava compositions.

### Case of the BA melt inclusions

The BA melt inclusions have H<sub>2</sub>O-rich compositions enriched in volatiles, alkali and incompatible trace elements compared to the HAOT melt inclusions (Fig. 5 and 6). A first order observation is that, when recast into the CMAS system and projected from olivine onto

the diopside-nepheline-quartz plane, the BA melt inclusions span a bigger range of compositions than the HAOT melt inclusions (Fig. 7), spanning from tholeiitic compositions close to the HAOT and the BA whole rock compositions (Baker *et al.*, 1994; Grove *et al.*, 2002), up to silica-undersaturated, alkali compositions very different from the BA whole rock compositions. This alkali endmember is not expressed as bulk rocks in mafic lavas from Mt. Shasta. The 85-1a and 85-47 melt inclusions are closer to the tholeiitic endmember, whereas the 95-15 melt inclusions plot within the alkali basalt field. The BA lavas are thought to represent hydrous melts of a mantle source previously depleted by a melting episode (Baker *et al.*, 1994; Grove *et al.*, 2002). This first melting step probably corresponds to the formation of the HAOT lavas, and this once-melted source is enriched with various amounts of slab-derived components. A similar formation can be inferred for the BA melt inclusions with tholeiitic compositions.

The silica-undersaturated, alkali character may represent the role of an increasing metasomatism in the source: metasomatic reactions by either a dehydration fluid or a slab melt (i.e. slab-derived component enriched in water, alkalis, and mobile elements) lead to the growth of hydrous minerals such as amphibole or phlogopite in the mantle (Sen & Dunn, 1994; Ertan & Leeman, 1996). Several studies have shown that melting a mantle enriched in amphibole or phlogopite can create silica-undersaturated, alkali-rich liquids (e.g., Holloway, 1973; Elkins-Tanton & Grove, 2003; Médard *et al.*, 2006). Trace element compositions of the BA melt inclusions support the hypothesis of a variable extent of metasomatism of the source: the 95-15 melt inclusions show a stronger enrichment in Cl, Ba, K, La, Sr, F and P than the 85-1a and 85-47 melt inclusions. Moreover, the temperatures of disappearance of the last daughter mineral of the BA melt inclusions (average of 1220°C for the melt inclusions from sample 95-15) are 100°C lower than those of the HAOT melt inclusions (1320°C in average), which is consistent with the lowering of the liquidus temperature of the olivine of a basaltic melt by addition of 3wt% water (Médard *et al.*, 2008). This temperature difference is also consistent with petrological estimations of temperature of last equilibration with the upper mantle inferred from Shasta whole rock compositions (1200°C for BA lavas, and 1300°C for HAOT lavas, Baker *et al.*, 1994). Using the temperature estimation from Sugawara *et al.* (2000), the temperatures of the HAOT melt inclusions are warmer than that of the BA melt inclusions (by approximately 100°C).

Based on these observations, the range of compositions spanned by the BA melt inclusion may represent either a mixing between (1) melts from an nearly-anhydrous mantle

(such as the HAOT melt inclusion) and (2) melts from a metasomatised mantle (such as the 95-15 silica-undersaturated, alkali-rich melt inclusion), or a melting of a mantle after various extents of metasomatism (from almost nothing from the HAOT melt inclusions up to 5-6% for the 95-15 melt inclusions).

Alternative hypothesis for the origin of the BA melt inclusions compositional variation are: crustal contamination, magmatic processes such as the variation of degree of melting or crystallization, and finally binary mixing between primitive alkali basalt and evolved, dacite magmas (Streck *et al.*, 2007). First, as already shown for the bulk lava compositions (Fuis *et al.*, 1987; Baker *et al.*, 1991; 1994; Grove *et al.*, 2002), the enrichment in mobile trace elements found in the BA melt inclusions cannot be reproduced either by assimilation of a granitic crustal component (the high Ba and Sr of the BA melt inclusions cannot be reproduced) or by contamination by the Trinity ultramafic complex present beneath the volcano (inconsistent with the low MgO and Cr contents of the BA melt inclusions). Secondly, both variation of degree of batch melting (of a depleted mantle) and variations of degree of fractional crystallization (with an olivine-plagioclase-spinel-augite residue, Baker *et al.*, 1994; Grove *et al.*, 2002) fails to reproduce the variation in fluid-mobile element compositions found in the BA melt inclusions. Thirdly, it was postulated that the PMA lavas could represent a mixing between the basaltic and the dacitic endmember of the Shasta lavas (Streck *et al.*, 2007). A same mixing origin could also be put forward for the origin of the enrichment of the BA melt inclusions. However we found that the compositions in major and trace elements of the BA melt inclusions fall off mixing lines between a basaltic endmember and a dacitic endmember (Fig 8b). Therefore our first hypothesis remains the most plausible to explain the compositional range of the BA melt inclusions: they represent hydrous melts of a mantle source containing various amounts of hydrous minerals (such as amphibole or phlogopite veins) formed by interaction with a slab-derived H<sub>2</sub>O-rich component. The following discussion focuses on the composition and the nature of the slab component.

### **Identification of the trace and volatile element compositions of the slab-derived H<sub>2</sub>O-rich components using the melt inclusions.**

A characterization of the slab-derived components, in particular its volatile element compositions, can be directly obtained from the BA melt inclusions compositions. To this end, we investigated the variations of concentration ratios of incompatible elements where the fluid-mobile element (K<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, F, Cl, S, Li, B, Sr and Ba have been considered) is



the numerator and the fluid-immobile element is the denominator (Y, Zr, and Nb have been considered). We have systematically studied the correlations between all pairs of each fluid-mobile element over immobile element ratios. In the following, we restrict the discussion to ratios over Y because (1) the errors on Y contents (10%) are smaller than those on Nb contents (25%, because of the low Nb contents of the Shasta melt inclusions), and (2) the two groups of BA melt inclusions have the same range in Y contents (9-19 ppm), whereas they have different Zr contents (20-254 ppm for the 95-15 melt inclusions, and 25-57 ppm for the 85-1a and 85-47 melt inclusions). However the main conclusions are still valid if Nb or Zr is considered instead of Y.

The main results of the trace element ratio correlation study are compiled in Fig. 8. The BA melt inclusions compositions can be divided into two groups, which plot on mixing lines between the depleted source (at the bottom left corner of each graphs) and two H<sub>2</sub>O-rich components, namely C1 (95-15 melt inclusions), and C2 (85-1a and 85-47 melt inclusions). These H<sub>2</sub>O-rich components are also imprinted in the BA lavas compositions (grey areas in Fig. 8). Although C1 and C2 show close Sr/Ba and K<sub>2</sub>O/Ba ratios (Fig. 8b), their Cl/F and B/Sr ratios are clearly distinct (Fig. 8a and c), allowing thus the characterization of two distinct H<sub>2</sub>O-rich components.

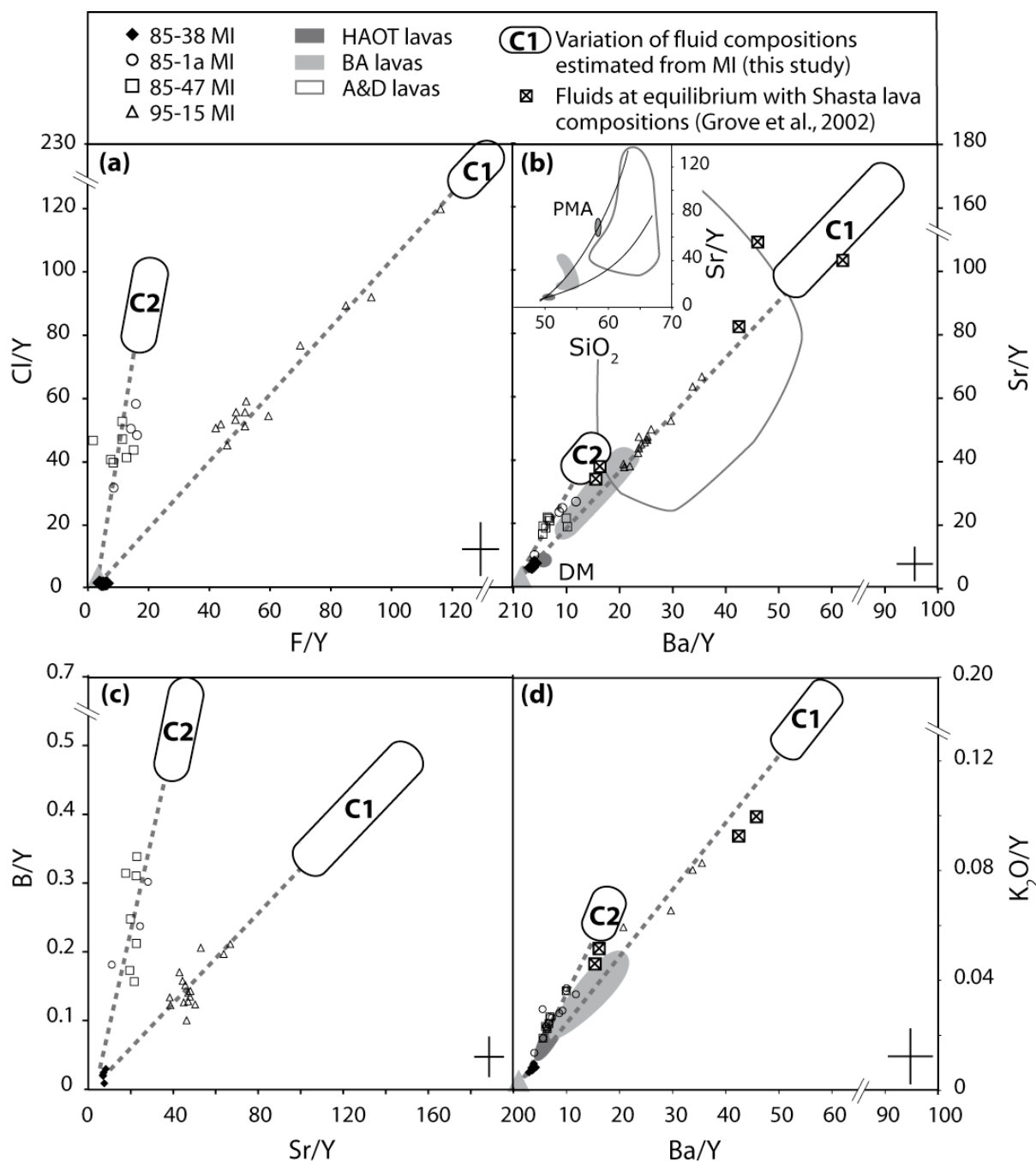


Figure 8: Variations in (a) Cl/Y versus F/Y, (b) Ba/Y versus Sr/Y, (c) Sr/Y versus B/Y and (d) Ba/Y versus K<sub>2</sub>O/Y (d) for the Shasta melt inclusions. Crosses in the bottom right corner of each graph represent the average analytical error on each ratio of the BA melt inclusions compositions. Also represented in (b) and (d) the H<sub>2</sub>O-rich components estimated from lava compositions from Grove et al., 2002 (crosses in squares), the Shasta lavas (grey areas, Baker et al., 1994; Grove et al., 2002, Grove et al., 2005). Dashed lines represent mixing between the average HAOT melt inclusions compositions and one H<sub>2</sub>O-rich component (C1 or C2). On the four graphs, the BA melt inclusions compositions can be reproduced by mixing between a depleted mantle and one of the two H<sub>2</sub>O-rich components (C1 for the 95-15 melt inclusions and C2 for the 85-1a and 85-47 melt inclusions). The modelled compositions of C1 and C2 are given in Table 2. See text for more details. Insert in (b): Sr/Y versus SiO<sub>2</sub> variations in the Shasta melt inclusions (this study) and Shasta lavas (Baker et al., 1994; Grove et al., 2002, Grove et al., 2005). PMA compositions are from Baker et al., 1994; Grove et al., 2002. Curves represent mixing between a basaltic endmember and a dacitic endmember (Streck et al., 2007). Most of the Shasta melt inclusions compositions do not plot along the mixing lines; therefore they cannot be formed by a mixing between a basalt and a dacite.

To determine the composition of these two H<sub>2</sub>O-rich components, we used two approaches: one for trace elements and one for major and volatile elements. First, trace element (Li, Sr, Y, Zr, Nb, Ba and La) concentrations of the H<sub>2</sub>O-rich components were modelled using the flux melting model of Grove *et al.*, 2002 (mass balance calculation assuming that each trace element in the melt inclusions is contributed from two sources: a silicate melt produced during batch melting of a depleted mantle and a H<sub>2</sub>O-rich component derived from the slab). As explained before, the H<sub>2</sub>O content of the BA melt inclusions is likely to be an underestimation of the primitive H<sub>2</sub>O content of the melts because of early degassing. Therefore we decided to consider the water content of primary BA magmas estimated experimentally (3.7wt% for the 85-1a lava and 4.5wt% for the 95-15 lava; Baker *et al.*, 1994; Grove *et al.*, 2002) instead of the maximum melt inclusion H<sub>2</sub>O contents of 2.4wt% and 2.6wt%, respectively. Note however that this choice does not change our conclusions and by considering the maximum melt inclusion H<sub>2</sub>O contents, the determination of the trace element concentrations in C1 and C2 components would vary by only 10 to 20%. In order to estimate how enriched the H<sub>2</sub>O-rich components are and to bracket the compositions of C1 and C2, we used both the poorest and the richest melt inclusions in trace elements from each group of BA melt inclusions (i.e. melt inclusions 91-9 1J9, 91-9 3D2a, 95-15 2J5 and 95-15 2I5, respectively). The minimum and maximum trace elements compositions of the components are reported in Table 2.

C1 is enriched in Sr (from 6278 ppm to 11381 ppm) Ba (from 3399 to 6136 ppm), but also Zr and La (from 860 to 3169 ppm and from 131 to 239 ppm, respectively). Compared to C1, C2 is two to four times poorer in trace elements (Sr from 2428 to 4997, Ba from 811 to 1657, Zr from 309 to 672 ppm and La from 39 to 64 ppm). For each component, the maximum estimate composition of each element is approximately two times higher than the minimum estimate composition.

Table 2: Minimum and maximum estimated compositions of the two fluid components C1 and C2.

	C1 <sub>min</sub>		C2 <sub>min</sub>	
	95-15 2J5	95-15 2I5	85-1a 1J9	85-1a 3D2a
MI				
f	0.20	0.18	0.18	0.08
x	7.7	7.7	6.0	6.0
Li <sup>1</sup>	83	104	55	90
B <sup>2</sup>	19	35	32	64
Sr <sup>1</sup>	6278	11381	2428	4997
Y <sup>1</sup>	67	70	48	132
Zr <sup>1</sup>	860	3169	309	672
Nb <sup>1</sup>	24	41	9	34
Ba <sup>1</sup>	3399	6136	811	1657
La <sup>1</sup>	131	239	39	68
F <sup>2</sup>	0,8	1,5	0,1	0,2
Cl <sup>2</sup>	0,9	1,6	0,5	0,9
K <sub>2</sub> O <sup>2</sup>	8,1	14,7	2,9	6
Na <sub>2</sub> O <sup>2</sup>	21,1	34	20,9	43
H <sub>2</sub> O <sup>3</sup>	70,8	49,2	75,8	50,2
Cl/F	1,1	1,1	3,9	3,7

<sup>1</sup> : Estimated trace element compositions (in ppm) using the flux melting model from Grove *et al.*, 2002, starting from melt inclusions (MI) compositions named in the first line, and using degree of melting (f) and amount of fluid (x) given in the second and third line. See text for details. <sup>2</sup> : Estimated compositions (F, Cl and B in ppm, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O in wt%) from trace element ratio correlations. We used linear regression between the HAOT melt inclusions compositions and the 95-15 melt inclusions compositions to assess the C1 contents, and between the HAOT melt inclusions compositions and the 85-1a and 85-47 melt inclusions compositions to assess the C2 contents. (correlations of K<sub>2</sub>O/Y versus Ba/Y, F/Y versus Ba/Y, Cl/Y versus Ba/Y and B/Y versus Sr/Y, regression coefficients for C1 are 0.99, 0.97, 0.94 and 0.90, respectively, and for C2 0.92, 0.77, 0.87 and 0.76, respectively). <sup>3</sup> : Estimated water content (in wt%) by difference to 100% using the other major elements of the fluid composition (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, F and Cl)

Second, we used a different approach for the volatile and major elements. Since little is known on the halogens and B contents of the mantle wedge beneath Shasta, we used the correlations found for melt inclusions between volatile element and trace element concentrations (always using ratios normalized to Y, with estimated Y contents of the H<sub>2</sub>O-rich components from Table 2; Fig. 8b, c, d). The range of F, Cl and B concentrations for C1 and C2 were obtained using linear regressions (1) between the HAOT melt inclusions compositions and the 95-15 melt inclusion compositions, and (2) between the HAOT melt inclusions compositions and the 85-1a and 85-47 melt inclusion compositions, respectively. We do not force the regression through zero because of the small trace element enrichment of the HAOT melt inclusions, which is in good agreement with a prior enrichment in LILE of the HAOT mantle source (Grove *et al.*, 2002). The regression coefficients were always better than 0.90 for C1 and 0.76 for C2 and for each element we obtain a range of concentrations corresponding to the spread of the inclusions along C1 and C2 trends (Table 2). We also apply this linear regression technique to calculate the range of concentrations for K<sub>2</sub>O and Na<sub>2</sub>O in each H<sub>2</sub>O-rich component. We found that C1 contained 21-34 wt% Na<sub>2</sub>O, 8-15 wt%

K<sub>2</sub>O, 0.8-1.5 wt% F and 0.9-1.6 wt% Cl, whereas C2 contained 21-43 wt% Na<sub>2</sub>O, 3-6 wt% K<sub>2</sub>O, 0.1-0.2 wt% F and 0.5-0.9 wt% Cl (Table 2, Fig. 8). The water content (49-71 wt% for C1, and 50-76 wt% for C2, Table 2) has been estimated by difference to 100% using the other major elements (i.e., Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, F and Cl because they have concentrations in the wt% range). The major element compositions of the enriched endmember of C1 and C2 are within the same order of magnitude as the estimated H<sub>2</sub>O-rich component reported for Mariana subduction zone (1.2 wt% Cl, 44.1 wt% H<sub>2</sub>O, 8.5 wt% K<sub>2</sub>O, 42.6 wt% Na<sub>2</sub>O; Stolper & Newman, 1994). The compositions of chlorine in C1 and C2 fluids are under the maximum chlorine solubility of a basaltic melt and its coexisting fluid (up to 4.2wt% and 20wt%, respectively; Webster *et al.*, 2009; Mathez & Webster, 2005).

The variations in the trace element compositions of the two groups of melt inclusions can also be accounted for (1) by a variation in the amount of a H<sub>2</sub>O-rich component with a constant composition: if we fix the C1 and C2 compositions equals to their most enriched endmember (C1<sub>max</sub> and C2<sub>max</sub>, Table 2), the melt inclusions with the lowest trace element contents can be reproduced by decreasing of 50% the addition of H<sub>2</sub>O-rich components; or (2) by a decrease in the degree of melting. However, the small variations in the degree of melting within each group of melt inclusions only accounts for less than 10% of the variations in the trace element compositions of the melt inclusions. As the degree of melting is proportional to the amount of water added during flux melting (Stolper & Newmann, 1994), both parameters might have played a combined role that, however, remains minor compared to that of the addition of the slab-derived components.

### **Nature and source of the two H<sub>2</sub>O-rich components.**

The contrasting compositions of the two groups of BA melt inclusions and their respective slab-derived components point toward several different sources and/or transport for these components, in agreement with Grove *et al* (2002). The two main sources of H<sub>2</sub>O-rich fluxes in subduction zones are (1) the sediments and (2) the altered basalts (e.g. Elliott, 2004), and the two main fluxes that can carry trace-element-enriched phases are (1) dehydration fluids and (2) silicate melts or supercritical fluids which are undistinguishable in terms of trace elements (Kessel *et al.*, 2005; in the following we will use the term “melts” standing for both silicate melts and supercritical fluids). First, we argue that both H<sub>2</sub>O-rich components are slab melts because: (1) the Cl/F ratio of the two components (C1: 1.1; C2: 3.8) hints at a process that does not significantly fractionate Cl and F such as melting rather

than dehydration-fluid that would fractionate more drastically those elements (Straub & Layne, 2003); and (2) the thermal state of the slab beneath the volcanic arc for the young lithosphere subducted at 125 km depth beneath Mt. Shasta, is likely to be warmer than 800°C (Peacock, 2004) and therefore favours melting. The two melts are carrying different trace element, volatile elements and  $\delta^{11}\text{B}$  signatures; therefore they should come from two reservoirs with contrasting compositions. According to the boron isotope data, C1 and the 95-15 melt inclusions ( $\delta^{11}\text{B}$  from  $-10.2\pm 1.3\text{‰}$  to  $-3.2\pm 0.9\text{‰}$ ) have  $\delta^{11}\text{B}$  values that are consistent with those reported by Ishikawa & Nakamura (1993) for sediments from another subduction zone in Japan. C2 and the 85-1a and 85-47 melt inclusions ( $\delta^{11}\text{B}$  from  $-4.9\pm 1.1\text{‰}$  to  $+4.4\pm 1.1\text{‰}$ ) have  $\delta^{11}\text{B}$  values close to those of the altered oceanic crust (between  $+2.2\pm 0.1$  to  $+10.6\pm 0.2\text{‰}$ , Ishikawa & Nakamura, 1992). In both cases, the range of  $\delta^{11}\text{B}$  found for the BA melt inclusions are shifted towards more negative values than the corresponding literature data for both sediments and altered oceanic crust. This is more likely the result of the dehydration of the sediments and altered oceanic crust reservoirs prior to the melting step producing C1 and C2, respectively. During progressive dehydration, the downgoing slab becomes less and less enriched in boron with an associated decrease in its  $\delta^{11}\text{B}$  compositions (Peacock & Hervig, 1999). The trace and volatile elements compositions of the melt inclusions and of the slab-derived components also support this interpretation of the nature of C1 and C2: C1 is enriched in Ba, La, Cl, F and  $\text{K}_2\text{O}$  relative to C2, and similarly, the sediments are enriched in these same elements compared to the altered oceanic basalts (Plank & Langmuir, 1998; Straub & Layne, 2003; Elliott, 2004).

Our results emphasize the role of halogens in melt inclusions to identify the origin of the slab components. Halogen ratio such as Cl/F can decipher fluid from melt. Sediment melts (C1) and altered basalt melts (C2) have low Cl/F (1.1 and 3.8, respectively), in agreement with previous estimations of slab melts (Cl/F of 0.9, Straub & Layne, 2003). In addition, Cl/F can distinguish sediment melts from altered basalt: both melts have chlorine contents within the same order of magnitude, whereas the F content of sediment melts is at least four times higher than the F content of altered basalt melts.

## CONCLUSION

The study of olivine-hosted primary melt inclusions brings new information on the primary magmas of Mt. Shasta. The melt inclusions compositions fall on the primitive

extension of the lavas compositions: they have lower SiO<sub>2</sub> contents and higher MgO contents compared to the basic lavas. The BA melt inclusions are enriched in incompatible elements and fluid-mobile elements. They display a stronger signature in slab-derived components than in the basic lavas, in which the H<sub>2</sub>O-rich component signature is diluted. As shown previously for the Mt Shasta lavas, the melt inclusions can be divided in two groups: (1) the HAOT melt inclusions, nearly-anhydrous melts, and (2) the BA melt inclusions, “wet” melts. Here we demonstrate that this classification can also be done based on the volatile compositions of the melt inclusions: HAOT melt inclusions have low and clustered volatiles compositions whereas BA melt inclusions have higher and more variable volatile compositions. The trace element enrichment of the BA melt inclusions cannot be reproduced by magmatic processes, crustal contamination or mixing with the dacitic terms of Mt. Shasta. The selective enrichment in fluid-mobile elements such as K, F, Cl, Ba and B shows the imprints of two slab-derived components. These two components are rich in fluid-mobile elements but also in incompatible trace elements. Their Cl/F and the δ<sup>11</sup>B of the melt inclusions indicate that they represent slab melts derived from the sediments and the altered oceanic crust, respectively.

#### *Funding*

This study was supported by a French Agence Nationale de la Recherche « Jeune Chercheur » grant (2006, Centre National de la Recherche Scientifique, France) to E. F. Rose-Koga, and by a student travel grant from Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales (Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France) to M. Le Voyer.

#### *Acknowledgements*

This study has benefited from constructive discussions with K. T. Koga, E. Médard, S. Lambart, C. Dalou and J. Barr. Special thanks go to J.-L. Devidal, J.-M. Hénot and N. Cluzel for their precious help with EMP, MEB and microscope heating stage, respectively.

#### *References*

- Alletti, M., Baker, D. R. & Freda, C. (2007). Halogen diffusion in a basaltic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 3570-3580.
- Anderson, A. T. (1973). The before-eruption water content of some high-alumina magmas. *Bulletin of Volcanology* **37**, 530-522.
- Anderson, A. T. (1974a). Chlorine, sulfur and water in magmas and oceans. *Bulletin of Geological Society of America* **85**, 1485-1492.
- Anderson, A. T. (1974b). Evidence for a picritic, volatile-rich magma beneath Mt. Shasta, California. *Journal of Petrology* **15**, 243-267.
- Anderson, A. T. (1976). Magma mixing: petrological process and volcanological tool. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **1**, 3-33.

- Anderson, A. T. (1979). Water in some hypersthenic magmas. *Journal of Geology* **87**, 509-531.
- Baker, M. B. (1988). Evolution of lavas at Mt. Shasta volcano, N. California: an experimental and petrological study. PhD thesis, MIT, Boston, 356 pp.
- Baker, M. B., Grove, T. L., Kinzler, R. J., Donnelly-Nolan, J. M. & Wandless, G. A. (1991). Origin of compositional zonation (high-alumina basalt to basaltic andesite) in the Giant crater lava field, Medicine lake volcano, northern California. *Journal of Geophysical Research* **96**, 21819-21842.
- Baker, M. B., Grove, T. L. & Price, R. (1994). Primitive basalts and andesites from the Mt. Shasta region, N. California: products of varying melt fraction and water content. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **118**, 111-129.
- Baker, M. B., Hirschmann, M. M., Ghiorso, M. S. & Stolper, E. M. (1995). Composition of near-solidus peridotite melts from experiments and thermodynamic calculations. *Nature* **375**, 308-311.
- Baker, M. B. & Stolper, E. M. (1994). Determining the composition of high-pressure mantle melts using diamond aggregates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 2811-2827.
- Barr, J. A., Grove, T. L. & Carlson, R. W. (2008). Primitive subduction zone magmatism at Mt. Shasta, California: Geochemical and petrologic characteristics of hydrous mantle derived melts. *Eos Trans. AGU, Fall Meeting Supplement*, **89**, Abstract V33C-2226.
- Barr, J. A., Grove, T. L. & Elkins-Tanton, L. T. (2007). Comment on "high-magnesian andesites from Mount Shasta: a product of magma mixing and contamination, not a primitive melt" Streck, M. J., Leeman, W. P., Chelsey, J. *Geology* **35**, e147-e148.
- Bartels, K. S., Kinzler, R. J. & Grove, T. L. (1991). High pressure phase relations of primitive high-alumina basalts from Medicine Lake volcano, northern California. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **108**, 253-270.
- Benjamin, E. R., Plank, T., Wade, J. A., Kelley, K. A., Hauri, E. H. & Alvarado, G. E. (2007). High water contents in basaltic magmas from Iraz Volcano, Costa Rica. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **168**, 68-92.
- Christiansen, R. L., Kleinhampl, F. J., Blakely, R. J., Tucek, E. T., Johnson, F. L. & Conyac, M. D. (1977). Resource appraisal of the Mt. Shasta wilderness study area, Siskiyou County, California. *Open-file report 77-250, US Geol. Surv.*, 53.
- Conrey, R. M., Sherrod, D. R., Hooper, P. R., & Swanson, D. A. (1997) Diverse primitive magmas in the Cascade arc, northern Oregon and southern Washington. *Canadian Mineralogist* **35**, 367-396.
- Cottrell, E., Spiegelman, M. & Langmuir, C. H. (2002). Consequences of diffusive reequilibration for the interpretation of melt inclusions. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **3**, doi:10.1029/2001GC000205.
- Dalou, C., Koga, K. T., & Shimizu, N. (2009) Chlorine and Fluorine partitioning between peridotite and basalt at mantle wedge conditions: Implications for arc magma source, AGU Fall Meeting.
- 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. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **138**, 68-83.
- 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**, 5-24.
- Elkins-Tanton, L. T. & Grove, T. L. (2003). Evidence for deep melting of hydrous metasomatized mantle: Pliocene high-potassium magmas from the Sierra Nevada. *Journal of Geophysical Research* **108**, 1-18.
- Elliott, T. (2004) *Tracers of the Slab*. In: Eiler, J. M. (ed.) *Inside the Subduction Factory, Geophysical Monograph*. **138**, Washington: AGU, 23-43.



- Ertan, I. E. & Leeman, W. P. (1996). Metasomatism of Cascades subarc mantle: evidence from a rare phlogopite orthopyroxenite xenolith. *Geology* **24**, 77-105.
- Fahey, A. J., Zinner, E. K., Crozaz, G. & Kornacki, A. S. (1987). Microdistributions of Mg isotopes and REE abundances in a Type A calcium-aluminum-rich inclusion from Efremovka. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 3215-3229.
- Falloon, T. J. & Green, D. H. (1988). Anhydrous partial melting of peridotite from 8 to 35 kb and the petrogenesis of MORB. *Journal of Petrology* **29**, 379-414.
- Faure, F. & Schiano, P. (2005). Experimental investigation of equilibration conditions during forsterite growth and melt inclusion formation. *Earth and Planetary Science Letters* **236**, 882-898.
- Fuis, G. S., Zucca, J. J., Mooney, W. D. & Milkereit, B. (1987). A geologic interpretation of seismic-refraction results in northeastern California. *Geological Society of America Bulletin* **98**, 53-65.
- Gaetani, G. A. & Grove, T. L. (1998). The influence of water on melting of mantle peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **131**, 323-346.
- Gill, J. G. (1981) *Orogenic andesites and plate tectonics*. New York: Springer-Verlag.
- Gioncada, A., Clocchiatti, R., Sbrana, A., Bottazzi, P., Massare, D. & Ottolini, L. (1998). A study of melt inclusions at Vulcano (Aeolian Islands, Italy): insights on the primitive magmas and on the volcanic feeding system. *Bulletin of Volcanology* **60**, 286-306.
- Green, N. L. & Harry, D. L. (1999). On the relationship between subducted slab age and arc basalt petrogenesis, Cascadia subduction system, North America. *Earth and Planetary Science Letters* **171**, 367-381.
- Grove, T. L., Baker, M. B., Price, R. C., Parman, S. W., Elkins-Tanton, L. T., Chatterjee, N. & Müntener, O. (2005). Magnesian andesite and dacite lavas from Mt. Shasta, northern California: products of fractional crystallization of H<sub>2</sub>O-rich mantle melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **148**, 542-565.
- Grove, T. L., Elkins-Tanton, L. T., Parman, S. W., Chatterjee, N., Müntener, O. & Gaetani, G. A. (2003). Fractional crystallization and mantle-melting controls on calc-alkaline differentiation trends. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **145**, 515-533.
- Grove, T. L., Parman, S. W., Bowring, S. A., Price, R. C. & Baker, M. B. (2002). The role of an H<sub>2</sub>O-rich fluid component in the generation of primitive basaltic andesites and andesites from the Mt. Shasta region, N California. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **142**, 375-396.
- Hauri, E. (2002). SIMS analysis of volatiles in silicate glasses, 2: isotopes and abundances in Hawaiian melt inclusions. *Chemical Geology* **183**, 115-141.
- 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**, 477-489.
- Hofmann, A. W. (1988). Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* **90**, 297-314.
- Holloway, J. R. (1973). The system pargasite-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>: a model for melting of a hydrous mineral with a mixed-volatile fluid--I. Experimental results to 8 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **37**, 651-666.
- Ishikawa, T. & Nakamura, E. (1992). Boron isotope geochemistry of the oceanic crust from DSDP/ODP Hole 504B. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 1633-1639.
- Ishikawa, T. & Nakamura, E. (1993). Boron isotope systematics of marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters* **117**, 567-580.
- Jarosewich et al., 1979
- Jicha, B., Hart, G., Johnson, C., Hildreth, W., Beard, B., Shirey, S. & Valley, J. (2009). Isotopic and trace element constraints on the petrogenesis of lavas from the Mount Adams volcanic field, Washington. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **157**, 189-207.

- Jochum, K. P., Stoll, B., *et al.* (2006). MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **7**, doi:10.1029/2005GC001060.
- Johnson, M. C. & Plank, T. (1999). Dehydration and melting experiments constrain the fate of subducted sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **1**.
- Kamenetsky, V. & Clocchiatti, R. (1996). Primitive magmatism of Mt. Etna: insights from mineralogy and melt inclusions. *Earth and Planetary Science Letters* **142**, 553-572.
- Kessel, R., Schmidt, M. W., Ulmer, P. & Pettke, T. (2005). Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120-180 km depth. *Nature* **437**, 724-727.
- Kushiro, I. (1996) *Partial melting of a fertile mantle peridotite at high pressures: an experimental study using aggregates of diamond*. In: Basu, A., Hart, S. (ed.) *Earth processes: reading the isotopic code, Geophysical Monograph*. **95**, Washington, D. C.: AGU, 109-022.
- Laporte, D., Toplis, M. J., Seyler, M. & Devidal, J.-L. (2004). A new experimental technique for extracting liquids from peridotite at very low degrees of melting: application to partial melting of depleted peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **146**, 463-384.
- Laubier, M., Schiano, P., Doucelance, R., Ottolini, L. & Laporte, D. (2007). Olivine-hosted melt inclusions and melting processes beneath the FAMOUS zone (Mid-Atlantic Ridge). *Chemical Geology* **240**, 129-150.
- Le Voyer, M., Rose-Koga, E. F., Laubier, M. & Schiano, P. (2008). Petrogenesis of arc lavas from the Rucu Pichincha and Pan de Azucar volcanoes (Ecuadorian arc): Major, trace element, and boron isotope evidences from olivine-hosted melt inclusions. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **9**, doi:10.1029/2008GC002173.
- Le Voyer, M., Rose-Koga, E. F., Shimizu, N. & Schiano, P. (2007). Volatiles and boron isotopes analysis in olivine-hosted melt inclusions from Vulcano (Italy) and Pichincha (Ecuador) lavas. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **71**, A566 (abstract).
- Leeman, W. P., Tonarini, S., Chan, L. H. & Borg, L. E. (2004). Boron and lithium isotopic variations in a hot subduction zone-the southern Washington Cascades. *Chemical Geology* **212**, 101-124.
- Leeman, W.P., Lewis, J.F., Evarts, R.C., Conrey, R.M., & Streck, M.J. (2005), Petrologic constraints on the thermal structure of the Cascades arc. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **140**, 67-105.
- MacDonald, G. A. (1966) *Geology of the Cascade Range and Modoc Plateau*. In: Bailey, E. H. (ed.) *Geology of Northern California, Calif. Div. Mines Bull.* **190**, 65-95.
- 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**, 87-98.
- Mathez, E. A. & Webster, J. D. (2005). Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite-silicate melt-fluid. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 1275-1286.
- Médard, E. & Grove, T. (2008). The effect of H<sub>2</sub>O on the olivine liquidus of basaltic melts: experiments and thermodynamic models. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **155**, 417-432.
- Médard, E., Schmidt, M. W., Schiano, P. & Ottolini, L. (2006). Melting of amphibole-bearing wehrlites; an experiment study on the origin of ultra-calcic nepheline-normative melts. *Journal of Petrology* **47**, 481-504.
- Métrich, N. & Wallace, P. J. (2008) *Volatile Abundances in Basaltic Magmas and Their degassing Paths Tracked by Melt Inclusions*. In: Putirka, K. D. and Tepley III, F. J. (eds.) *Minerals, Inclusions and Volcanic Processes, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. **69**: Mineralogical Society of America, 364-402.
- Newman, S. & Lowenstern, J. B. (2002). VC: a silicate melt-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> solution model written in Visual Basic for Excel. *Computers & Geosciences* **28**, 597-604.

- Palmer, M. R., Spivack, A. J. & Edmond, J. M. (1987). Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 2319-2323.
- Peacock, S. M. (2004) *Thermal Structure and Metamorphic Evolution of Subducting Slabs*. In: Eiler, J. (ed.) *Inside the Subduction Factory*. **138**, Washington, DC: American Geophysical Union, 7-22.
- Peacock, S. M. & Hervig, R. L. (1999). Boron isotopic composition of subduction-zone metamorphic rocks. *Chemical Geology* **160**, 281-290.
- Peate, D. W. & Pearce, J. A. (1998). Causes of spatial compositional variations in Mariana arc lavas: Trace element evidence. *The Island Arc* **7**, 479-495.
- Pilet, S., Baker, M. B. & Stolper, E. M. (2007). Experimental constraints on the origin of OIBs. *Geophysical Research Abstracts* **9**, 04613.
- Plank, T. & Langmuir, C. H. (1998). The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chemical Geology* **145**, 325-394.
- Portnyagin, M., Hoernle, K., Plechov, P., Mironov, N. & Khubunaya, S. (2007). Constraints on mantle melting and composition and nature of slab components in volcanic arcs from volatiles (H<sub>2</sub>O, S, Cl, F) and trace elements in melt inclusions from the Kamchatka Arc. *Earth and Planetary Science Letters* **255**, 53-69.
- Rapp, R. P. & Watson, E. B. (1995). Dehydration melting of metabasalt at 8-32 kbar: Implications for continental growth and crust-mantle recycling. *Journal of Petrology* **36**, 891-931.
- Righter, K. (2000). A comparison of basaltic volcanism in the Cascades and western Mexico: compositional diversity in continental arcs. *Tectonophysics* **318**, 99-117.
- Roedder, E. (1984) *Fluid inclusions*. Michigan: Mineralogical Society of America.
- Rose, E. F., Shimizu, N., Layne, G. D. & Grove, T. L. (2001). Melt production beneath Mt. Shasta from Boron data in primitive melt inclusions. *Science* **293**, 281-283.
- Rose-Koga, E. F., Shimizu, N., Devidal, J.-L., Koga, K. T., Le Voyer, M. & Döbeli, M. (2008). Investigation of F, S and Cl standards by ion probe and electron microprobe. *Eos Trans. AGU, Fall Meeting Supplement*, **89**, Abstract V31B-2145.
- 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**, 451-455.
- Schiano, P. (2003). Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals. *Earth-Science Reviews* **63**, 121-144.
- 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**, 173-188.
- 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**, 121-137.
- Schmidt, M. E., Grunder, A. L. & Rowe, M. C. (2008). Segmentation of the Cascade Arc as indicated by Sr and Nd isotopic variation among diverse primitive basalts. *Earth and Planetary Science Letters* **266**, 166-181.
- Sen, C. & Dunn, T. (1994). Dehydration melting of a basaltic composition amphibolite at 1.5 and 2.0 GPa: implications for the origin of adakites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **117**, 394-409.
- Severs, M. J., Azbej, T., Thomas, J. B., Mandeville, C. W. & Bodnar, R. J. (2007). Experimental determination of H<sub>2</sub>O loss from melt inclusions during laboratory heating: Evidence from Raman spectroscopy. *Chemical Geology* **237**, 358-371.
- Shimizu, K., Shimizu, N., K., Suzuki, T., Komiya, S., Maruyama, and Y. Tatsumi, CO<sub>2</sub>-rich komatiitic melt inclusions in Cr-spinels with beach sand from Gorgona Island, Colombia, *Earth and Planetary Science Review*, in review.

- Sisson, T. W. & Grove, T. L. (1993). Experimental investigations of the role of H<sub>2</sub>O in calc-alkaline differentiation and subduction zone magmatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **113**, 143-166.
- Smith, D. R. & Leeman, W. P. (2005). Chromian spinel–olivine phase chemistry and the origin of primitive basalts of the southern Washington Cascades. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **140**, 49-66.
- 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**, 1183-1213.
- 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**, 303-306.
- Spilliaert, N., Métrich, N. & Allard, P. (2006). S-Cl-F degassing pattern of water-rich alkali basalt: Modelling and relationship with eruption styles on Mount Etna volcano. *Earth and Planetary Science Letters* **248**, 772-786.
- Stolper, E. M. & Newman, S. (1994). The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas. *Earth and Planetary Science Letters* **121**, 293-325.
- Straub, S. M. & Layne, G. D. (2003). The systematics of chlorine, fluorine, and water in Izu arc front volcanic rocks: Implications for volatile recycling in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 4179-4203.
- Streck, M. J., Leeman, W. P. & Chesley, J. (2007). High-magnesian andesite from Mount Shasta: A product of magma mixing and contamination, not a primitive mantle melt. *Geology* **35**, 351-354.
- Streck, M. J., Leeman, W. P. & Chesley, J. (2008) Reply to the comment on "high-magnesian andesites from Mount Shasta: a product of magma mixing and contamination, not a primitive melt" Streck, M. J., Leeman, W. P., Chelsey, J. *Geology* **35**, e147-e148.
- Sugawara, T. (2000). Empirical relationships between temperature, pressure, and MgO content in olivine and pyroxene saturated liquid. *Journal of Geophysical Research* **105**, 8457-8472.
- Tatsumi, Y. & Eggins, S. (1995) *Subduction zone magmatism*. Cambridge: Blackwell Science.
- 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.
- Wallace, P. J. (2005). Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **140**, 217-240.
- Watson, J. B., Sneeringer, M. A. & Ross, A. (1982). Diffusion of dissolved carbonate in magmas: experimental results and applications. *Earth and Planetary Science Letters* **61**, 346-358.
- Webster, J. D. (2004). The exsolution of magmatic hydrosaline chloride liquids. *Chemical Geology* **210**, 33-48.
- Webster, J. D., Tappen, C. M. & Mandeville, C. W. (2009). Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite-melt-fluid. II: Felsic silicate systems at 200 MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 559-581.
- Williams, H. (1932a). Geology of the Lassen Volcanic National Park, California. *California University, department of Geology Scientific Bulletin* **21**, 195-385.
- Williams, H. (1932b). Mount Shasta, a Cascade volcano. *Journal of Geology* **45**, 417-429.
- Williams, H. (1934). Mount Shasta, California. *Zeitschrift für Vulkanologie* **15**, 225-253.
- Williams, H. (1949). Geology of Macdoel quadrangle (California). *Californian Division of Mines Bulletin* **151**.
- Wilson, D. S. (1988). Tectonic history of the Juan de Fuca ridge over the last 40 Million years. *Journal of Geophysical Research* **93**.

## 5.2 Variation de la fugacité d'oxygène entre les différents groupes d'inclusions du Mont Shasta

Le but de cette étude complémentaire était d'évaluer l'effet de l'addition des composés issus du slab sur la fugacité d'oxygène ( $f_{O_2}$ ) des liquides formés. Pour cela, les états d'oxydation des différents groupes d'inclusions du Mont Shasta ont été comparés aux variations des rapports d'éléments mobiles sur un élément immobile dans les fluides (illustrant l'ajout de composé mobile riche en eau dans la source). En effet, la croûte océanique hydratée et les sédiments du slab sont riches en eau et sont susceptibles de libérer des phases mobiles ayant une  $f_{O_2}$  élevée. La  $f_{O_2}$  des inclusions du Mont Shasta a été calculée à partir de la spéciation du S, mesurée à la microsonde électronique d'après Wallace et Carmichael (1999), en utilisant les températures de fusion du dernier minéral fils (voir chapitre 2 pour la méthode). Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.01 et la Figure 5.01.

Tableau 5.01 : Valeurs du rapport  $X(S^{6+})=S^{6+}/S_{total}$  et de la fugacité d'oxygène dans les inclusions du Mont Shasta. La fugacité d'oxygène est calculée à partir de la spéciation du S d'après Wallace et Carmichael (1999), en utilisant les températures de fusion du dernier minéral fils, déterminées expérimentalement.  $\Delta NNO = \log(f_{O_2\text{-échantillon}}) - \log(f_{O_2\text{-Ni-NiO}})$ .

échantillon	inclusion	$X(S^{6+})$	$\Delta NNO$
85-38 (HAOT)	1H2a	0,03	-1,09
85-38 (HAOT)	1G6	0,07	-0,62
85-38 (HAOT)	2G8a	0,12	-0,38
85-1a (BA)	3J6a	0,22	-0,08
85-1a (BA)	3A6	0,23	-0,04
95-15 (BA)	2I2	0,52	+0,50
95-15 (BA)	2J5	0,40	+0,29

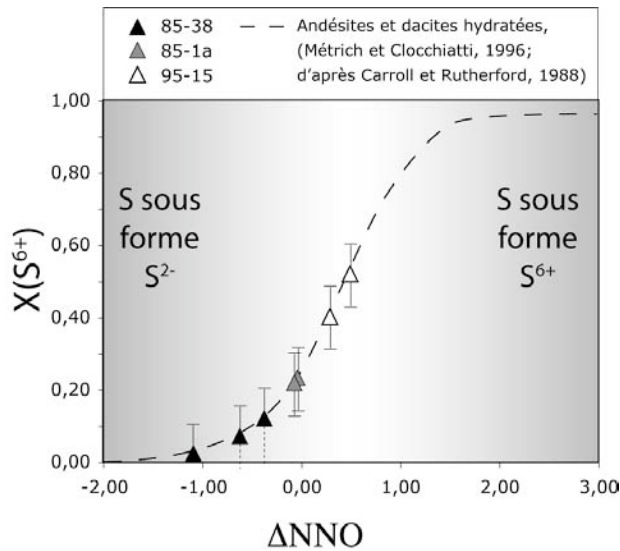


Figure 5.01 : Variation du rapport  $S^{6+}/S_{total}$  en fonction de la fugacité d'oxygène ( $\Delta NNO = \log(f_{O_2-échantillon}) - \log(f_{O_2-Ni-NiO})$ ) des inclusions du Mont Shasta. L'erreur sur le rapport  $S^{6+}/S_{total}$  est de 0,09 (voir chapitre 2).

Le soufre est principalement présent sous forme  $S^{2-}$  dans les inclusions de l'échantillon 85-38 (HAOT ;  $X(S^{6+}) \sim 0,07$ ), alors qu'il est présent à la fois sous forme  $S^{2-}$  et  $S^{6+}$  dans les inclusions des andésites basaltiques (échantillons 85-1a :  $X(S^{6+}) \sim 0,23$  ; échantillon 95-15  $X(S^{6+}) \sim 0,46$  ; Tableau 5.01 ; Fig. 5.01). Les valeurs de  $f_{O_2}$  relatives au tampon Ni-NiO ( $\Delta NNO = \log(f_{O_2-échantillon}) - \log(f_{O_2-Ni-NiO})$ ) des inclusions du Mont Shasta sont comprises entre 0,03 et 0,52 ; les valeurs des inclusions des HAOT (0,03-0,12) étant plus basses que celles des BA (0,22-0,52). Ces valeurs sont comprises dans la gamme de variation de  $f_{O_2}$  des basaltes des Cascades ( $\Delta NNO$  allant de  $-0,95$  à  $+1,20$  ; Rowe et al., 2009). L'enrichissement en éléments incompatibles des laves des Cascades est inférieur à celui des laves de subduction « froide » classique (Leeman et al., 2005 ; Rowe et al., 2009). Le même résultat s'applique aux valeurs de  $f_{O_2}$  : les valeurs de  $\Delta NNO$  des inclusions du Mont Shasta sont inférieures à celles des liquides de subduction froide classique, comme celle d'Amérique centrale ( $\Delta NNO$  de  $+0,8$  à  $+1,7$  dans des inclusions du Mexique ; Vigouroux et al., 2008) ou de l'arc Eolien ( $\Delta NNO \sim +0,95$  dans les inclusions du Stromboli ; Métrich et Clochiatti, 1996).

Quatre inclusions parmi celles pour lesquelles la  $f_{O_2}$  a été calculée ont aussi été analysées à la SIMS en éléments volatils et en éléments traces. Il existe une corrélation positive entre leur  $f_{O_2}$  et les rapports d'éléments incompatibles ayant un élément mobile (dans les composés aqueux) au numérateur et un élément immobile au dénominateur (tels que Cl/Y, Sr/Y, F/Y et Ba/Y ; Fig. 5.02). Il a été montré précédemment que l'augmentation de ces

rappports était lié à l'ajout d'un composé mobile riche en eau dans la source des inclusions du Mont Shasta (Le Voyer et al., soumis).

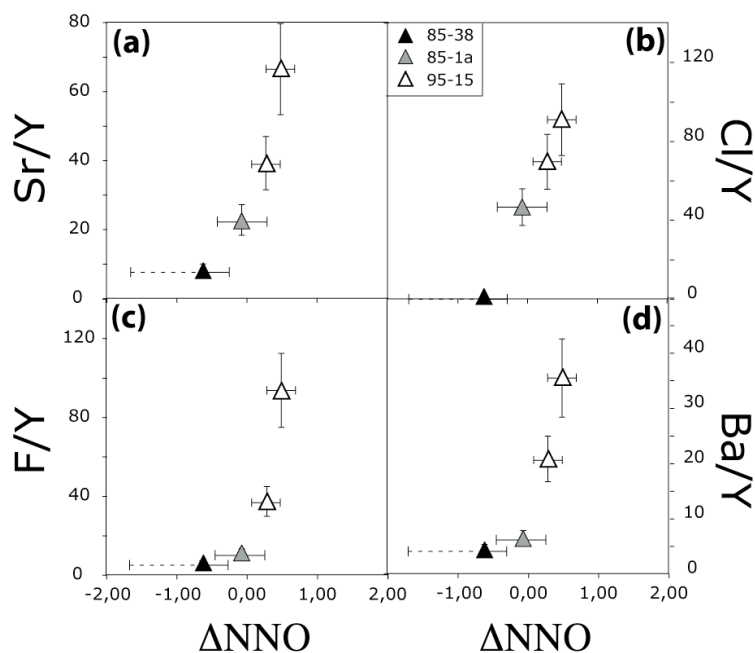


Figure 5.02 : Variation des rapports Cl/Y (a), Sr/Y (b), F/Y (c) et Ba/Y (d) en fonction de la fugacité d'oxygène relative au tampon NNO ( $\Delta NNO$ ) des inclusions du Mont Shasta.

La variation de composition entre les inclusions des HAOT et celles des BA correspond donc à la fois à un enrichissement en éléments mobiles dans les composés riches en eau, mais aussi à une augmentation du caractère oxydé des liquides formés (Fig. 5.02). Malgré le petit nombre de données disponibles, une première conclusion peut être suggérée: l'addition d'un composé mobile issu du slab dans la source des inclusions BA du Mont Shasta contribue à l'augmentation de la  $f_{O_2}$  des magmas produits. Ce résultat est en accord avec la forte  $f_{O_2}$  attendue dans les phases mobiles, riches en eau, libérées par le slab. Il est à noter que des paramètres autres que la teneur en eau peuvent contribuer à l'augmentation de la  $f_{O_2}$ , comme la diffusion d' $H^+$  hors de l'inclusion, l'ajout de  $Fe^{3+}$  ou de  $S^{6+}$  dans la source des magmas, ou encore le type de fusion et de ségrégation des liquides (Parkinson et Arculus, 1999). Une étude plus approfondie des corrélations entre la  $f_{O_2}$  et les compositions en éléments majeurs, traces et volatils serait nécessaire pour répondre plus précisément à ces questions.

## 5.3 Effet de la présence de globules de soufre sur la composition en soufre des inclusions chauffées

### 5.3.1 Présentation des inclusions « fausses-vitreuses » du Mont Shasta

Contrairement aux inclusions vitreuses (chauffées et non chauffées) de la Sommata (Italie, voir chapitre 4), les inclusions chauffées du Mont Shasta contiennent très souvent des globules de sulfures (Fig. 5.02a, b). Afin de connaître l'effet de la présence de ces globules sur la concentration en S des inclusions, nous avons voulu estimer la teneur en S des inclusions du Mont Shasta avant l'étape de chauffage. Pour cela, quelques rares inclusions vitreuses de petite taille (<20  $\mu\text{m}$ ) ont été retrouvées dans les olivines du Mont Shasta. Cependant, au cours du polissage sont apparus un à quelques rares micro-cristaux plaqués contre la bulle ou la paroi, dont la présence n'avait pas été détectée avant le polissage. Ces inclusions n'étant jamais totalement vitreuses, par souci de précision, elles seront nommées par la suite inclusions « fausse-vitreuses ».

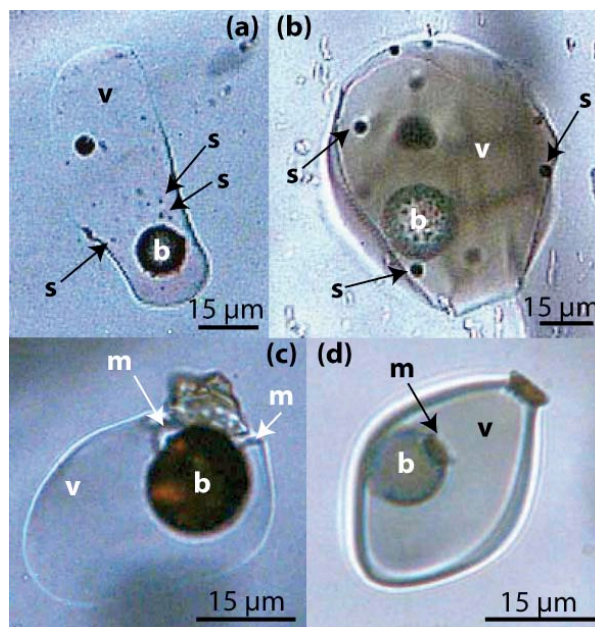


Figure 5.02 (a) et (b) : Photographies en lumière transmise de deux inclusions chauffées du Mont Shasta. Elles contiennent une bulle, des globules de soufre et une matrice vitreuse. (c) et (d) : Photographies en lumière transmise de deux inclusions « fausses-vitreuses » du Mont Shasta, contenant quelques minéraux fils (m). Aucun globule de soufre n'a été trouvé dans ces inclusions. b=bulle ; s=globule de soufre ; v=matrice vitreuse ; m=minéral fils.



### 5.3.2 Teneurs en Cl, F et S des inclusions « fausses-vitreuses » du Mont Shasta

Des inclusions fausses-vitreuses ont été trouvées dans les olivines des andésites basaltiques (BA) des échantillons 85-1a, 85-47 et 95-15. Une observation microscopique détaillée a montré qu'aucune de ces inclusions ne contenait de globules de sulfures (Fig. 5.02c, d). La taille de ces inclusions ( $15 \times 20 \mu\text{m}^2$  en moyenne) est inférieure à celle des inclusions cristallisées ( $55 \times 35 \mu\text{m}^2$  en moyenne), nécessitant une analyse du Cl, du F et du S à la microsonde électronique. Les compositions en éléments volatils (Cl, F et S) des inclusions fausses-vitreuses sont données dans le Tableau 5.02.

Tableau 5.02 : Compositions en F, Cl et S (en ppm) des inclusions fausses-vitreuses du Mont Shasta.  $Mg^{\#ol} : 100 * Mg / (Mg + Fe)$  de l'olivine, en %.

Ech.	85-1a								85-47				95-15							
Incl.	1J1	1B2	1H3	3A7	3E3a	3E3b	3E3c	3E3d	1B7a	1C4	1L1	4G2	1E1	1I4	1J5a	1J5b	3F9	4J9	1F4	
$Mg^{\#ol}$	88,1	90,6	90,6	88,0	89,3	89,3	89,3	89,3	89,7	88,9	90,1	87,2	89,3	89,96	87,4	87,4	88,2	90,4	90,1	
F	342	185	204	187	221	282	166	183	186	267	299	905	1294	810	973	985	974	891	1041	
Cl	724	749	795	449	803	823	837	879	1062	993	1043	1246	1839	1095	1403	1431	1358	1414	1602	
S		1260	1133	680	879	918	1001	927	827	761	623	3316	4070	2264	3173	3925	3422	3800	4759	

Les teneurs en Cl, F et S des inclusions chauffées du Mont Shasta ont été déterminés à la fois à la microsonde électronique et à la SIMS. Afin de pouvoir comparer leurs compositions avec celles des inclusions fausses-vitreuses (analysées uniquement à la microsonde électronique), seules les données obtenues par microsonde électronique ont été utilisées (compositions reportées en annexe).

Les inclusions fausses-vitreuses du Mont Shasta ont des teneurs en Cl de 450 à 1840 ppm, en F de 170 à 1290 ppm et en S de 620 à 4760 ppm (Tableau 5.02). Les deux groupes d'inclusions des BA qui avaient été identifiés avec les compositions des inclusions chauffées (Le Voyer et al., soumis) se retrouvent dans les inclusions fausses-vitreuses (Fig. 5.03). Le groupe 1, composé des inclusions de l'échantillon 95-15, contient les inclusions les plus enrichies en Cl et F. Le groupe 2, composé des inclusions des échantillons 85-1a et 85-47, possède des teneurs en Cl et F deux et quatre fois inférieures, respectivement, à celles des inclusions du groupe 1. Les inclusions du groupe 1 ont des rapports Cl/F de  $1,5 \pm 0,1$ , alors que les inclusions du groupe 2 ont des rapports Cl/F de  $3,8 \pm 1,0$  en moyenne (Fig. 5.03). L'erreur importante associée à la valeur du rapport Cl/F du groupe 2 est liée aux faibles teneurs en F des inclusions du groupe 2 (~250 ppm, proche de la limite de détection du fluor à la microsonde électronique, 200 ppm). Ces rapports sont très proches de ceux déterminés à

partir des compositions des inclusions chauffées (groupe 1,  $Cl/F=1,4\pm 0,3$  ; groupe 2,  $Cl/F=3,1\pm 1,1$ ). La présence des quelques minéraux fils et de la surcroissance d'olivine dans les inclusions fausses-vitreuses n'affecte donc pas le rapport Cl/F. Par contre, elle est à l'origine du léger décalage des teneurs en Cl et F entre les inclusions chauffées et les inclusions fausses-vitreuses, suite à la concentration du Cl et du F dans le liquide résiduel (Fig. 5.02). Ces dernières (groupe 1,  $Cl=1090-1840$  ppm,  $F=810-1290$  ppm ; groupe 2,  $Cl=450-1060$  ppm,  $F=170-340$  ppm ; Tableau 5.02 ; Figure 5.03) sont en moyenne 1,3 fois plus riches que les inclusions chauffées (groupe 1,  $Cl=860-1430$  ppm,  $F=570-920$  ppm ; groupe 2,  $Cl=510-790$  ppm,  $F=120-320$  ppm, voir annexe).

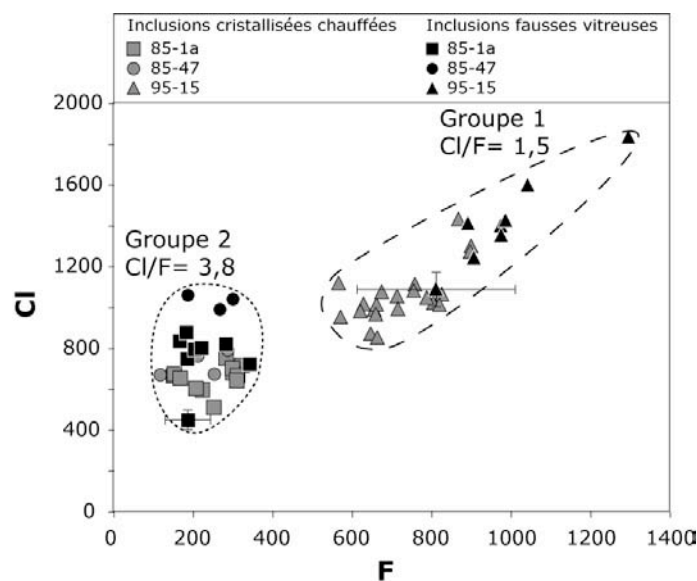


Figure 5.03 : Compositions en Cl et F des inclusions fausses-vitreuses (symboles noirs) et des inclusions chauffées (symboles gris) du Mont Shasta. Données (en ppm) acquises à la microsonde électronique. Les barres d'erreur sur une inclusion de chaque groupe sont représentées pour indication.

La teneur en S des inclusions fausses-vitreuses (groupe 1, 2260-4760 ppm ; groupe 2, 620-1260 ppm) est 1,3 à 2 fois supérieures à celle des inclusions chauffées (groupe 1, 660-3800 ppm ; groupe 2, 490-860 ppm, Fig. 5.04). Cet écart important peut s'expliquer par l'apparition de globules de sulfures pendant le chauffage. En effet, plus de la moitié des inclusions chauffées contient des globules de sulfure, alors qu'aucun globule de sulfure n'a été retrouvé dans les inclusions fausses-vitreuses du Mont Shasta (Fig. 5.02). Les quelques globules de sulfure analysés au MEB ont une composition de pyrrhotite ( $Fe_2O_3\sim 48wt\%$ ,  $SO_3\sim 52 wt\%$ ). La formation d'1% de globules de sulfure entraînerait une diminution de la teneur en S de l'inclusion de 50% (Fig. 5.03).

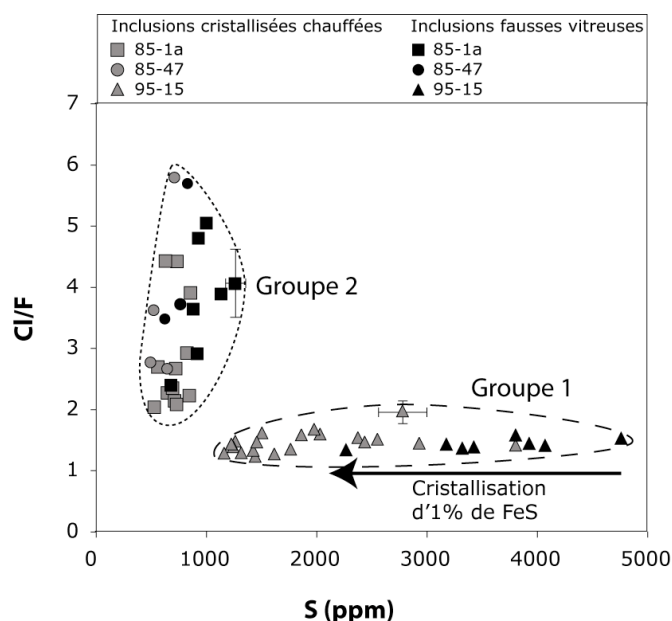


Figure 5.03 : Variation du rapport Cl/F en fonction de la teneur en S des inclusions fausses-vitreuses (symboles noirs) et des inclusions chauffées (symboles gris) du Mont Shasta. La flèche représente l'effet de la formation d'1% (en proportion massique) de globules de sulfures de composition FeS, sur la composition en S de l'inclusion 95-15 1F4 la plus riche en S (4759 ppm, voir Tableau 5.02). Les barres d'erreur sur une inclusion de chaque groupe sont représentées pour indication.

### 5.3.3 Origine de l'apparition des globules de sulfure lors du chauffage des inclusions du Mont Shasta

L'apparition de globules de sulfures peut être la conséquence d'une perte en fer, d'une perte en eau et/ou d'une diffusion d'hydrogène hors de l'inclusion (Danyushevsky et al., 2002a). Cependant, aucun lien entre la teneur en fer des inclusions et la présence de globules de sulfures n'a été trouvé. La diffusion d'hydrogène et la perte en eau entraînent une variation de la  $f_{O_2}$  de l'inclusion. Toutefois, il n'a pas été remarqué de lien entre la teneur en eau, la  $f_{O_2}$  et la présence de sulfures dans les inclusions du Mont Shasta. L'apparition de globules de S peut aussi être déclenchée par une diminution de la solubilité du S dans le liquide lors du chauffage. En effet, lors de la décompression, une partie de la dilatation de l'inclusion est accommodée par la déformation élastique de l'olivine hôte (Schiano et Bourdon, 1999 ; voir chapitre 1). Cette diminution de pression est irréversible. Lors du chauffage, l'inclusion se rééquilibre alors à une pression plus basse que celle à laquelle elle avait été piégée (les inclusions du Mont Shasta ont été piégées à des pressions variant de 1 à 2 Kbar ; Le Voyer et al., soumis). La diminution de pression pourrait permettre d'atteindre la saturation en S des inclusions. Une diminution de la  $f_{O_2}$  à l'intérieur de l'inclusion pourrait aussi produire le même effet, car la solubilité du S dans les liquides silicatés riches en fer est plus élevée pour des liquides oxydés que pour des liquides plus réduits (Wallace et

Carmichael, 1994). Métrich et al. (2009) ont montré que la présence de S à la fois sous forme  $S^{6+}$  et  $S^{2-}$  dans les inclusions du Piton de la Fournaise ( $\Delta NNO=0,74$ ) était une conséquence du refroidissement naturel des échantillons. Lors du chauffage expérimental de ces inclusions, le  $S^{6+}$  disparaît et tout le S se retrouve sous forme  $S^{2-}$ . Cette ré-organisation lors du chauffage a pour effet de diminuer le rapport  $S^{6+}/S_{total}$  de l'inclusion et donc de diminuer sa  $f_{O_2}$ , déclenchant l'apparition de globules de sulfures.

L'apparition de phases solides sulfurées n'avait pas eu lieu lors du chauffage expérimental des inclusions de la Sommata (Italie). Ces inclusions sont plus riches en eau et plus oxydées (3,0-4,2% d' $H_2O$  ;  $\Delta NNO=0,96$ ) que celles du Mont Shasta ( $<2,6\%$  ;  $\Delta NNO$  allant de 0,03 à 0,52). Le S est majoritairement présent sous forme de  $S^{6+}$  dans les inclusions de la Sommata ( $S^{6+}/S_{total}=0,76$ ), et restera vraisemblablement sous cette forme lors du chauffage, n'induisant pas de variation de la  $f_{O_2}$  dans l'inclusion. Bien que les effets de variation de pression, de perte en fer et en hydrogène ne peuvent être complètement écartés, la diminution de la  $f_{O_2}$  lors du chauffage semble être la cause principale de l'apparition de globules de sulfures dans les inclusions du Mont Shasta.

## 5.4 Conclusion sur l'étude des inclusions du Mont Shasta

À partir de la composition des inclusions chauffées du Mont Shasta, deux types de magmas primaires ont pu être mis en évidence au sein d'un même édifice : les inclusions des HAOT sont des liquides basaltiques quasi-anhydres formés par décompression adiabatique, alors que les inclusions des BA sont des liquides de composition plus variables, formés par la fusion en conditions hydratées (« flux melting ») d'un manteau métasomatisé de manière hétérogène. Certaines zones plus métasomatisées contiennent des veines riches en amphiboles ou phlogopites, conférant aux liquides formés leur caractère sous-saturé en silice. Les inclusions des BA se divisent en deux groupes de compositions contrastées: le groupe 1 (Cl/F=1,1), riche en éléments mobiles dans les fluides (K, Ba, Sr, Cl) et en éléments traces incompatibles (F, La), et le groupe 2 (Cl/F=3,8), enrichi de manière plus modérée. Cette division indique qu'au moins deux composés riches en eau et de compositions différentes ont interagi avec le coin mantellique.

L'étude des inclusions fausses-vitreuses du Mont Shasta confirme l'existence de ces deux groupes d'inclusions de rapports Cl/F différents. Ce rapport est un paramètre clé pour l'étude des interactions entre le manteau et les composés dérivant du slab en contexte de

subduction. Il peut apporter des informations sur la nature des composés riches en eau (fluides de déshydratation ou liquides de fusion du slab) et sur leur origine (croûte océanique ou sédiments). En raison de la présence de globules de S dans les inclusions chauffées, ce sont les teneurs en S des inclusions fausses vitreuses qui sont les plus représentatives des teneurs en S du magma primaire.

## 6 LES INCLUSIONS MAGMATIQUES DU PICHINCHA ET DU PAN DE AZUCAR (ARC EQUATORIEN)

---

Les magmas primitifs de l'arc Equatorien ont été étudiés à l'aide des inclusions magmatiques de deux volcans, le Pichincha et le Pan de Azucar, situés à différentes distances de la fosse. Ainsi, la question des variations de composition des laves le long d'une section perpendiculaire à la zone de subduction a pu être abordée. De plus, le caractère adakitique des magmas Equatoriens, mis en évidence dans plusieurs volcans, reste controversé. Les résultats de l'étude des inclusions primaires de l'arc Equatorien sont présentés dans la première partie de ce chapitre, sous la forme d'un article qui a été publié dans « *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* » (Le Voyer et al., 2008). Après la description de la composition des magmas primaires des deux volcans étudiés, un modèle basé sur les compositions en éléments traces et les compositions isotopiques du bore des inclusions de chaque volcan permet de discuter la nature des apports venant du slab dans la source de ces inclusions. Cette étude est prolongée d'une discussion détaillant un des résultats mis en évidence dans l'article, celui du décalage entre les compositions en éléments majeurs des inclusions et celle de leurs laves hôtes. Enfin, les teneurs en éléments volatils des magmas primitifs équatoriens, qui n'avaient pas été abordées dans l'article, sont décrites dans une dernière partie.

### 6.1 Compositions des magmas primaires de l'arc Equatorien

*Résumé de l'article « Petrogenesis of arc lavas from the Rucu Pichincha and Pan de Azucar volcanoes (Ecuadorian arc) : Major, trace elements and boron isotope evidence from olivine-hosted melt inclusions », publié dans « Geochemistry, Geophysics, Geosystems » en 2008.*

Cette étude s'intéresse aux compositions en éléments majeurs, traces et isotopes du bore des inclusions magmatiques de deux volcans de l'arc Equatorien, le Pichincha, sur l'arc frontal, et le Pan de Azucar, sur l'arrière-arc. Les inclusions des olivines magnésiennes ( $Fe_{74-89}$ ) des termes basiques de chaque volcan ont été sélectionnées. Elles contiennent des liquides basaltiques (45,2-47,9% de  $SiO_2$ , 6,5-9,1% de  $MgO$  pour les inclusions du Pichincha) à basanitiques (39,9-45,6% de  $SiO_2$ , 5,6-11,2% de  $MgO$  pour les inclusions du Pan de Azucar) dont la composition ne peut pas être directement reliée à celle des laves hôtes par un simple processus de cristallisation fractionnée. Ces liquides sont riches en  $CaO$  (9,3-15,4%) et sont à néphéline normative (5,4-22,4%). Ces caractéristiques ne peuvent pas dériver de la fusion d'un simple manteau péridotitique : elles indiquent la participation de clinopyroxénites à olivines et amphiboles dans la source. Leur origine est expliquée par un mélange entre des liquides de fusion de péridotites et une petite quantité de liquides de fusion d'une clinopyroxénite à olivines et amphiboles. Cette association se retrouve dans le coin de manteau métasomatisé, contenant des veines riches en amphiboles et clinopyroxènes.

Les spectres en éléments traces des inclusions du Pichincha et du Pan de Azucar sont typiques des magmas d'arcs, montrent un enrichissement en LILE et LREE et des anomalies négatives en Nb et Ti. Les rapports d'éléments incompatibles (élément mobile dans les fluides aqueux au numérateur et élément immobile au dénominateur) des inclusions diminuent entre l'arc frontal et l'arrière-arc, reflétant une diminution des phases mobiles libérées par le slab dans le manteau, parallèlement à une diminution du degré de fusion. Les compositions en isotopes du bore sont très variables au sein de chacun des édifices ( $\delta^{11}B$  de  $-9,5 \pm 1,3\text{‰}$  à  $+3,5 \pm 1,4\text{‰}$  pour les inclusions du Pichincha, et de  $-17,9 \pm 0,8\text{‰}$  à  $-1,9 \pm 1,4\text{‰}$  pour les inclusions du Pan de Azucar), indiquant un piégeage de liquides de compositions isotopiques hétérogènes. Les modèles de déshydratation et de fusion du slab indiquent que les inclusions du Pichincha se sont formées à partir d'une source modifiée par l'ajout d'1% d'un fluide aqueux issu de la déshydratation de la croûte océanique et des sédiments de la plaque plongeante. Le manteau source des inclusions du Pan de Azucar a été métasomatisé soit par 0,1% de fluide aqueux, soit par 0,5-1% d'un liquide silicaté issu de la fusion du slab.



## Petrogenesis of arc lavas from the Rucu Pichincha and Pan de Azucar volcanoes (Ecuadorian arc): Major, trace element, and boron isotope evidences from olivine-hosted melt inclusions

**Marion Le Voyer and Estelle F. Rose-Koga**

*Laboratoire Magmas et Volcans, OPGC-UBP, IRD, CNRS, 5 rue Kessler, F-63038 Clermont-Ferrand, France  
(M.Levoyer@opgc.univ-bpclermont.fr)*

**Muriel Laubier**

*Laboratoire Magmas et Volcans, OPGC-UBP, IRD, CNRS, 5 rue Kessler, F-63038 Clermont-Ferrand, France*

*Now at Department of Earth and Planetary Sciences, Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138, USA*

**Pierre Schiano**

*Laboratoire Magmas et Volcans, OPGC-UBP, IRD, CNRS, 5 rue Kessler, F-63038 Clermont-Ferrand, France*

[1] Primary melt inclusions in olivine phenocrysts (Fo<sub>74–89</sub>) of basic lavas from Pichincha and Pan de Azucar volcanoes (in the front and rear arcs of the Ecuadorian Andes, respectively) were analyzed by electron microprobe for major elements and by ion microprobe for trace element and boron isotope compositions. Although melt inclusions in the most magnesium-rich olivines contain relatively primitive magmas, their compositions are not directly linked to those of the whole rocks through a differentiation scheme. They are characterized by nepheline-normative compositions with low SiO<sub>2</sub> contents (39.8–47.9 wt%) and unusually high CaO contents (up to 15.4 wt%), which cannot be derived from melting of a simple peridotitic mantle. We explain their formation by the presence of amphibole-bearing olivine-clinopyroxenites in the source of these melts. The trace elements patterns of the melt inclusions show the typical trace element features of arc magmas, such as enrichment in LILE and LREE, and negative anomalies in Nb and Ti. Across-arc variations of mobile versus less mobile incompatible element ratios indicate a decreasing input of a mobile phase from the slab to the mantle wedge with the distance to the trench, along with a decrease in the degree of melting. Boron isotope compositions are highly variable within each volcano ( $\delta^{11}\text{B}$  from  $-9.5 \pm 1.3\text{‰}$  to  $+3.5 \pm 1.4\text{‰}$  for the Pichincha melt inclusions and from  $-17.9 \pm 0.8\text{‰}$  to  $-1.9 \pm 1.4\text{‰}$  for the Pan de Azucar melt inclusions) and suggest trapping of isotopically heterogeneous melts. Modeling of both dehydration and fusion of the slab indicates that the Pichincha melt inclusions were formed by melting a source enriched by the addition of 1% of a heterogeneous aqueous fluid derived from the dehydration of both the sediments and the altered oceanic crust (after 74 and 76% of B loss, respectively). The phase that metasomatizes the source of the Pan de Azucar melt inclusions can be either an input of 0.1% of a heterogeneous aqueous fluid or more likely 0.5–1% of a heterogeneous silicate melt.

**Components:** 14,431 words, 11 figures, 7 tables.

**Keywords:** melt inclusions; boron isotopes; subduction; Ecuador.



**Index Terms:** 1043 Geochemistry: Fluid and melt inclusion geochemistry; 1042 Geochemistry: Mineral and crystal chemistry (3620); 1031 Geochemistry: Subduction zone processes (3060, 3613, 8170, 8413).

**Received** 15 July 2008; **Revised** 1 October 2008; **Accepted** 29 October 2008; **Published** 30 December 2008.

Le Voyer, M., E. F. Rose-Koga, M. Laubier, and P. Schiano (2008), Petrogenesis of arc lavas from the Rucu Pichincha and Pan de Azucar volcanoes (Ecuadorian arc): Major, trace element, and boron isotope evidences from olivine-hosted melt inclusions, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 9, Q12027, doi:10.1029/2008GC002173.

## 1. Introduction

[2] Ecuador is located in the northern part of the Andean cordillera, an orogenic belt formed by the eastward subduction of the Nazca plate beneath the South American margin (Figure 1a). During the Plio-Quaternary period, this convergent margin has been responsible for a large magmatic activity, mostly expressed by eruptions of typical calc-alkaline arc lavas. At the latitudes of Ecuador, the Carnegie Ridge (Figure 1a), i.e., the Galapagos hot spot track on the Nazca plate, collides with the South American plate. It was suggested that the shallow dip of the downgoing plate (25–30°) [Guillier *et al.*, 2001] is caused by the subduction of the Carnegie Ridge and controls the surface expression of volcanism. Indeed, chemical characteristics of Ecuadorian lavas indicate that slab melts participate in their formation [e.g., Monzier *et al.*, 1997; Bourdon *et al.*, 2003; Samaniego *et al.*, 2005]. Within the three volcanic alignments that compose the Ecuadorian volcanic arc, only a few volcanoes have erupted basaltic products, and most of them are located in the rear arc [Bryant *et al.*, 2006; Hoffer, 2008].

[3] To characterize the compositions of Ecuadorian primary magmas and the nature of their source regions, we have investigated the major and trace element compositions of primary melt inclusions preserved in olivine phenocrysts. The distribution of the melt inclusions in the crystals is not controlled by healed fractures (as might be expected for inclusions of secondary origin). Only primary melt inclusions trapped in polyhedral olivine crystals (grown at slow cooling rate) were chosen because they represent drops of instantaneous melts that have been formed in thermodynamic equilibrium with their hosts [Faure and Schiano, 2005]. Their compositions thus record intermediate steps in the evolution of magmas [e.g., Roedder, 1984; Sobolev, 1996; Schiano, 2003]. In the early formed crystals, they could record samples of mantle-derived melts that were trapped prior to fractionation and/or crustal contamination at shal-

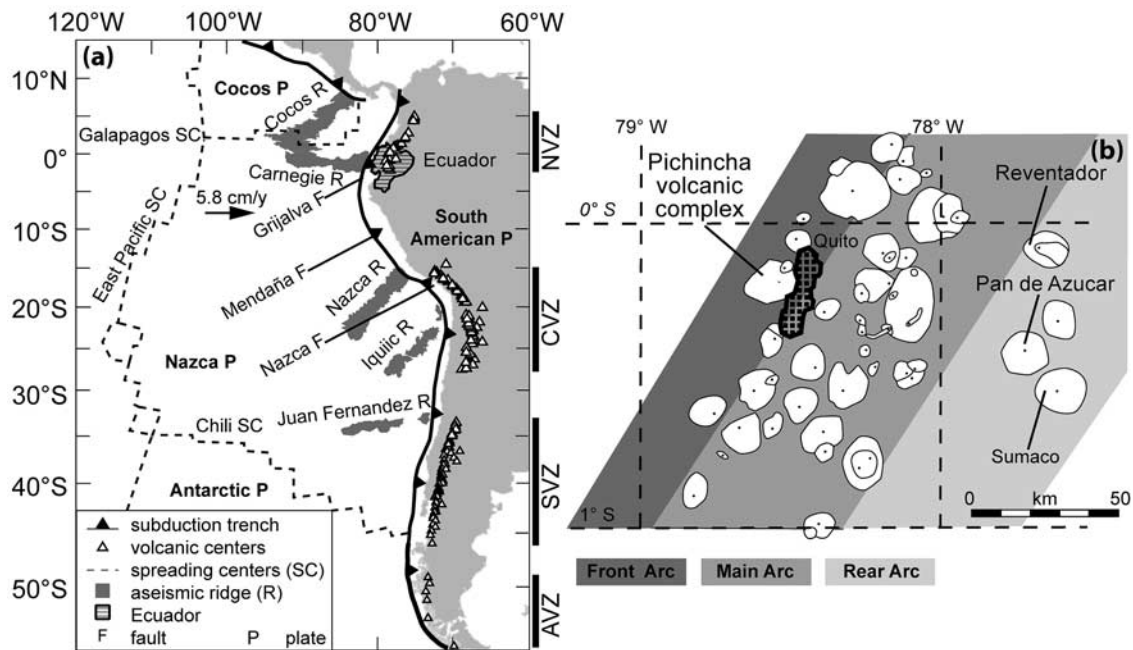
low levels. Therefore, they provide valuable information on the conditions of formation of primitive magmas beneath the Ecuadorian volcanoes.

[4] In order to constrain the nature of the slab input recorded in the chemistry of olivine-hosted primary melt inclusions from Ecuadorian lavas, we performed in situ measurements of boron concentrations and boron isotope compositions. The boron isotopic system is an especially valuable tracer of recycled crustal material from subduction zones [e.g., Morris *et al.*, 1990; Ishikawa and Nakamura, 1994; Palmer and Swihart, 1996; Hervig *et al.*, 2002] because (1) B is concentrated in the sediments and the altered oceanic crust relative to the mantle wedge, (2) the B isotope compositions of these different reservoirs are contrasted, and (3) B is mobile during both partial melting and dehydration processes.

[5] In this paper, we characterize the compositions of primary olivine-hosted melt inclusions from two volcanoes from the Ecuadorian volcanic arc, Pichincha and Pan de Azucar, by examining a new data set of electron microprobe (major elements) and ion microprobe (trace elements and boron isotope compositions) analyses. Then, we discuss the chemistry of the source of the trapped melts and the slab contribution to the mantle wedge.

## 2. Geological Setting

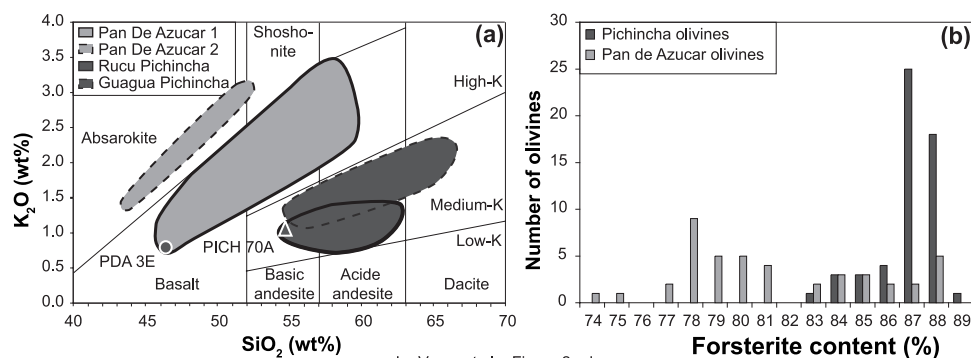
[6] Pichincha and Pan de Azucar volcanoes are located in the front arc and rear arc of the Ecuadorian Andes, respectively (Figure 1b). They are 230 and 330 km away from the trench, respectively. They rest on accreted oceanic terranes [Reynaud *et al.*, 1999] and a sedimentary basin above continental bedrock [Van Thournout *et al.*, 1992], respectively. On the basis of whole rock isotopic compositions, crustal contamination plays a minor role in the evolution of Ecuadorian lavas (<10%) [Bryant *et al.*, 2006].



**Figure 1.** (a) Schematic map of the Andean volcanic and tectonic contexts (modified from [Gutscher *et al.*, 1999]), showing the different volcanic zones of South America and the tectonic features characteristic of the Andean subduction. In front of the Ecuadorian margin, the Carnegie Ridge is subducted beneath the South American plate. The black arrow corresponds to the subduction vector of the Nazca plate relative to South America [Trenkamp *et al.*, 2002]. (b) Location of the Pichincha (in the front arc, dark gray) and Pan de Azucar (in the front arc, light gray) volcanoes within the three volcanic arcs of Ecuadorian volcanoes (white edifices, grouping from Monzier *et al.* [1999]).

[7] Pichincha is a complex stratovolcano. Its activity, expressed mainly by andesitic to dacitic lava and pyroclastic flows (Figure 2a), has been separated into three phases, following the building and collapse of three main edifices: El Cinto (1.1–0.9 Ma), Rucu Pichincha (0.85–0.1 Ma), and Guagua Pichincha (60 Ka, still active and more explosive) [Monzier *et al.*, 2002; Fornari *et al.*, 2004; J.-L. Le Pennec, personal communication,

2008]. The latter is monitored due to the proximity of the city of Quito, 11 km away (Figure 1b). The stratovolcano Pan de Azucar is hardly accessible because of its location in the Amazonian jungle, between Sumaco and Reventador volcanoes (Figure 1b). A full description of Pan de Azucar volcano is found in the work of Hoffer [2008]. Presently nonactive, it has been dated to  $1.15 \pm 0.07$  Ma and has produced lavas that can be



**Figure 2.** (a)  $K_2O$  versus  $SiO_2$  classification diagram of volcanic products from Pichincha volcano (dark gray) [Bourdon *et al.*, 2003] and Pan de Azucar volcano (light gray) [Hoffer, 2008]. The two symbols are samples PICH70A and PDA3E containing the melt inclusions of this study. (b) Frequency histogram of the forsterite content of the olivine phenocrysts from Pichincha (dark gray) and Pan de Azucar (light gray) volcanoes.



divided into two high-K series, from basalts to andesites (Figure 2a) [Hoffer, 2008].

[8] Their chemical compositions have led several authors to propose that lavas from both Pichincha volcanic complex (named Pichincha hereafter) and Pan de Azucar volcano originate from mantle sources previously metasomatized by slab-derived silicate melts [Bourdon *et al.*, 2003; Hoffer, 2008]. In addition, high-magnesium andesites from Pichincha have also been interpreted as slab melts enriched in Mg (and other compatible trace elements) during the ascent through the mantle wedge [Bourdon *et al.*, 2003]. However, others have considered that Pichincha lava compositions are better explained in a more classical way; that is, melting of the mantle wedge enriched by hydrous fluids released from the slab, then crystal fractionation and, to a lesser extent, crustal contamination [Garrison and Davidson, 2003; Bryant *et al.*, 2006].

### 3. Sample Description

[9] Andesites or more evolved lavas form the main types of deposits in Ecuador. As evolved samples are not ideal for the study of primitive melt inclusions, the selected samples in the Pichincha and Pan de Azucar series are the ones with the lowest SiO<sub>2</sub> and the highest MgO contents, therefore considered most primitive. PICH70A (sampled on the Rucu Pichincha edifice [Monzier *et al.*, 2002]) and PDA3E (sampled on the North-West flank of the Pan de Azucar [Hoffer, 2008]) are basaltic andesitic and basaltic lava flows, respectively. They have 54.8 wt% SiO<sub>2</sub>, 7.6 wt% MgO and 46.6 wt% SiO<sub>2</sub>, 10.3 wt% MgO, respectively [Bourdon *et al.*, 2003; Hoffer, 2008] (Table 1, Figure 2a). They contain olivine phenocrysts, with forsterite contents ranging from 83 to 89% for PICH70A and from 74 to 88% for PDA3E (Figure 2b).

[10] Primary olivine-hosted melt inclusions from PDA3E and PICH70A samples are generally devitrified or partially crystallized (Figure 3a), which indicates that they have cooled slowly. They display rounded or ovoid shapes and their size ranges from 10 to 40  $\mu\text{m}$  for the Pichincha inclusions, and from 15 to 80  $\mu\text{m}$  for the Pan de Azucar inclusions. They often contain, in addition to the glass, (1) a rim of host olivine that crystallized on the inclusion walls, (2) a gas bubble formed during thermal retraction, (3) “daughter” minerals that result from postentrapment crystallization of the trapped melt, (4) a preexisting spinel crystal included during

inclusion formation, which never dissolves during experimental heating of the inclusions and also occurs as an isolated phase inside the olivine, and (5) some sulfide blebs (Figure 3).

## 4. Methods

### 4.1. Selection, Preparation, and Experimental Heating of the Melt Inclusions

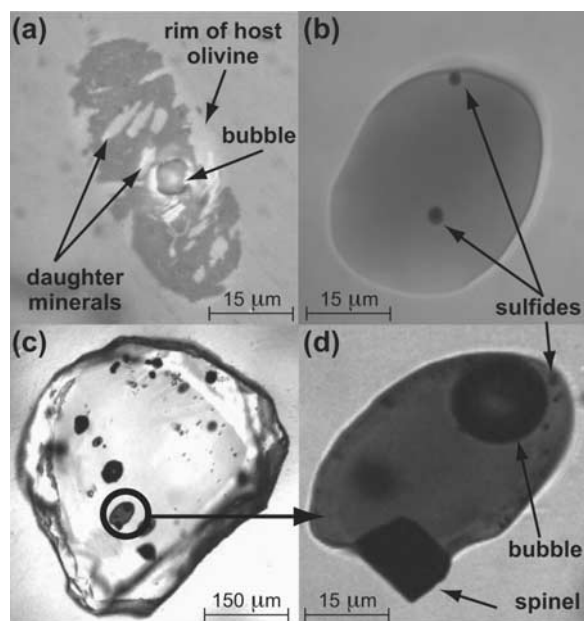
[11] Several decimeter-size pieces of lavas were first crushed, and the 0.4–1.5 mm fraction was separated. Then, for each sample, about 800 olivine crystals were handpicked under a binocular microscope, glued on glass slides, and polished (silicon carbide paper and polishing disc with diamond solution, down to 1/4  $\mu\text{m}$ ). All the olivines have been studied under the microscope and only the unaltered and prismatic crystals were selected for the melt inclusion study, in order to avoid olivine crystals showing rapid-growth skeletal or dendritic morphologies, which may contain melt inclusions that sampled small volumes of the compositional boundary layer and therefore do not give direct information on the parental melt of the host crystal [Faure and Schiano, 2005]. Only the well-preserved primary melt inclusions, randomly distributed throughout the crystal and showing no cracks or links to the outside, were kept. This reduced the number of inclusions to about 100. This selection is the first step to ensure studying primary melt inclusions in equilibrium with the host olivine [Faure and Schiano, 2005].

[12] Before analysis, most of the selected melt inclusions were experimentally heated (indicated as the subscript “H” in Tables 1 to 3) in a Vernadsky-type microscope heating stage, which enables direct visual observation of the melting phenomena during the heating run. Heating experiments aim to reverse the processes that occurred inside the inclusions during natural cooling, such as formation of a bubble or crystallization of “daughter” minerals. During the experiments (at 1 atm), the oxygen fugacity was kept between  $10^{-10}$  and  $10^{-9}$  atm with He purified with Zr at 700°C, in order to avoid oxidation of the host mineral and to improve the cooling rate during quenching. Experiments were run at various heating rates and exposure times in order to assess the effects caused by variations in the rate of the transformations in the inclusions. The optimal experimental conditions ensuring equilibration during heating correspond to successive heating rates

**Table 1 (Sample).** Major Element Compositions of Primitive Olivine-Hosted Inclusions From Pichincha and Pan de Azucar Volcanoes<sup>a</sup> [The full Table 1 is available in the HTML version of this article at <http://www.g-cubed.org>]

Inclusion	Pichincha																						
	A3a <sub>H</sub>	A3c <sub>H</sub>	J8 <sub>H</sub>	M3a <sub>H</sub>	M3b <sub>H</sub>	A <sub>H</sub>	B <sub>H</sub>	C <sub>H</sub>	C2 <sub>H</sub>	D5a <sub>H</sub>	L2 <sub>H</sub>	D5b <sub>H</sub>	D1 <sub>H</sub>	F6 <sub>H</sub>	CV <sub>H</sub>	5E3 <sub>H</sub>	MA02 <sub>H</sub>	MA03a <sub>H</sub>	MA03b <sub>H</sub>	MA04 <sub>H</sub>	MA05 <sub>H</sub>	MA5 <sub>H</sub>	MA6 <sub>H</sub>
SiO <sub>2</sub>	45.55	46.09	45.15	46.38	47.15	47.08	47.01	46.65	47.37	46.12	46.18	45.56	46.19	45.36	46.52	46.60	47.73	46.83	45.74	45.60	46.88	47.11	47.61
TiO <sub>2</sub>	0.83	0.85	0.78	0.81	0.85	0.89	0.79	0.85	0.86	0.84	0.83	0.87	0.78	0.84	0.85	0.86	0.84	0.87	0.79	0.84	0.84	0.89	0.85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.74	19.61	18.58	19.54	20.24	19.99	19.80	19.86	20.27	19.78	19.69	19.51	19.66	19.97	20.33	19.59	18.99	19.69	18.31	19.37	19.48	20.27	19.87
FeO <sub>t</sub>	6.80	6.42	7.50	6.85	6.69	6.05	6.51	7.08	6.32	7.35	7.16	7.54	7.34	7.06	7.37	6.90	6.61	6.58	7.26	7.66	7.14	6.55	6.43
MnO	0.06	0.08	0.14	0.19	0.10	0.10	0.15	0.11	0.14	0.08	0.12	0.18	0.07	0.14	0.13	0.09	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MgO	7.74	7.40	9.07	8.18	7.67	7.19	7.21	7.18	7.28	7.95	6.53	7.95	8.12	8.40	7.38	8.01	8.11	7.67	8.11	8.48	8.23	7.09	7.81
CaO	12.82	13.31	12.16	12.55	13.01	13.10	12.72	13.33	12.96	12.55	12.21	12.80	12.27	13.11	12.84	13.41	13.53	13.20	12.52	13.12	12.90	13.61	13.36
Na <sub>2</sub> O	3.33	3.66	3.04	3.21	3.25	3.69	3.53	3.60	3.66	3.34	3.44	3.19	3.34	3.21	3.47	3.27	3.38	3.37	3.24	3.39	3.47	3.49	3.53
K <sub>2</sub> O	0.83	0.84	0.78	0.84	0.86	0.93	0.96	0.83	0.96	0.89	0.93	0.82	0.92	0.81	0.87	0.78	0.82	0.81	0.75	0.82	0.84	0.89	0.87
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.19	<dl	0.15	0.16	0.18	0.17	0.14	0.15	0.20	0.13	0.18	0.15	0.13	0.14	<dl	0.13	0.20	0.15	0.14	0.15	0.16	0.16	0.15
Total	98.51	98.48	97.49	99.06	100.32	99.43	99.07	99.90	100.27	99.18	98.10	98.63	99.01	99.17	99.76	99.90	100.20	100.19	97.09	99.43	100.19	100.34	100.48
T <sub>H</sub>	1231	1231	1215	1256	1256	1225	1253	1251	1251	1253	1181	1253	1244	1265	1236	1216	1210	1208	1208	1220	1236	1195	1251
Mg <sup>#</sup> <sub>ol</sub>	88.10	88.10	88.33	88.19	88.19	87.73	87.43	88.41	88.41	87.52	86.93	87.52	87.72	87.76	87.79	88.32	88.06	88.68	88.68	88.10	87.79	88.25	89.08
Mg <sup>#</sup> <sub>incl</sub>	69.27	69.54	70.55	70.28	69.43	70.18	68.69	66.76	69.53	68.19	64.36	67.61	68.67	70.22	66.50	69.71	70.85	69.77	68.89	68.69	69.52	68.16	70.65
K <sub>D</sub>	0.30	0.31	0.32	0.32	0.30	0.33	0.32	0.26	0.30	0.31	0.27	0.30	0.31	0.33	0.28	0.30	0.33	0.29	0.28	0.30	0.32	0.29	0.25
X																							3

<sup>a</sup> Major element compositions are given in wt%. The subscript "H" refers to experimentally heated melt inclusions. T<sub>H</sub> is the temperature of disappearance of the last daughter minerals during the heating step. K<sub>D</sub> is the value of the Fe/Mg exchange coefficient between the host olivine and its inclusion before the correction for post-entrapment olivine overgrowth. X is the percent of host-olivine dissolved in the inclusion during correction for post-entrapment olivine overgrowth. In these cases, the major element compositions given are the corrected values. Mg<sup>#</sup><sub>ol</sub> is the molar ratio Mg/(Mg+Fe) × 100 in the host olivine. Mg<sup>#</sup><sub>incl</sub> is the molar ratio Mg/(Mg + Fe<sup>2+</sup>) × 100 in the inclusion. FeO<sub>t</sub> is the total iron as FeO. <dl is inferior to detection level, and NA is not analyzed. Asterisk refers to whole rocks from Bourdon *et al.* [2003]. Bourdon, personal communication (2007) and Hoffer [2008]. Here, total iron is given in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. See references for analytical technique details.



**Figure 3.** Photomicrographs of olivine-hosted melt inclusions from PDA3E sample. (a) Reflected-light photomicrograph of a melt inclusion before heating, with a rim of host olivine, daughter minerals and a bubble. (b) Glassy melt inclusion after heating, containing two small sulfide blebs. (c) Low-magnification photomicrograph showing an olivine grain with melt inclusions. (d) Enlargement of the marked area on Figure 3c, showing a melt inclusion after heating, containing a gas bubble formed during thermal retraction, a preexisting spinel crystal included during the formation of the inclusion, and some sulfide blebs.

of  $0.4^{\circ}\text{C/s}$  during 20 min,  $0.3^{\circ}\text{C/s}$  during 20 min,  $0.2^{\circ}\text{C/s}$  during 20 min,  $0.1^{\circ}\text{C/s}$  during 20 min,  $0.05^{\circ}\text{C/s}$  until the last “daughter” mineral has molten, and 10 additional minutes at temperature before quenching. The temperature was measured with a Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub> thermocouple welded to the sample holder and calibrated with small grains of gold and silver, with melting points of  $962^{\circ}\text{C}$  and  $1064^{\circ}\text{C}$ , respectively. The accuracy of the temperature was better than  $15^{\circ}\text{C}$  at the maximum temperature. As the thermal retraction bubble did not disappear during the runs, the melt inclusions have only been heated up to the temperature of disappearance of the last daughter mineral (indicated as “ $T_{\text{H}}$ ” in Table 1). The persistence of the bubble inside the inclusions during the heating experiments is likely to reflect that melt inclusions do not behave as purely isochoric systems during heating. Because of the inelastic behavior of the olivine, the difference between the initial pressure of trapping and the internal pressure of the inclusions at high temperature [Schiano and Bourdon,

1999] prevents a complete homogenization. After heating and quenching, the crystals were mounted on a 5 mm diameter brass mount filled with epoxy and the mounts were polished on silicon carbide paper to expose the melt inclusions. Final polish (down to  $1/4\ \mu\text{m}$ ) was done with diamond solution after which the mounts were washed and put in ultrasound for 10 min first in purified alcohol, then in distilled water.

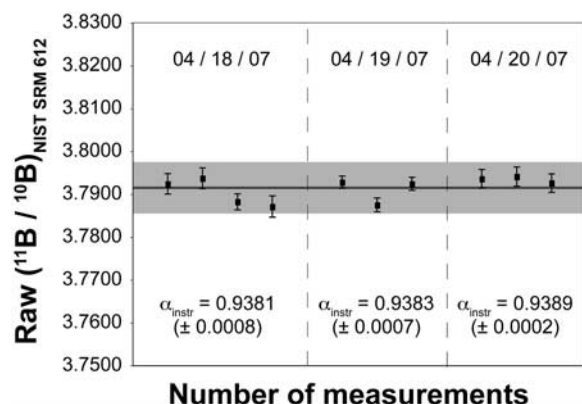
## 4.2. Microanalytical Techniques

### 4.2.1. Major Elements

[13] Major element compositions of olivine crystals and melt inclusions were obtained at the Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France) using a Cameca SX 100 electron microprobe. We used a 15 kV accelerating voltage, a 15 nA current, and a focused beam for the olivine analyses. For glasses, the electron beam current was lowered to 8 nA and the beam was defocused to a size between 5 and  $20\ \mu\text{m}$ , depending on the diameter of the inclusion. A set of Cameca standards (natural and synthetic minerals and oxides) and natural glasses was used for calibration and instrumental stability monitoring. The counting times for glasses were Si, Fe, K: (40 s); Mn, Mg: (30 s); Ti, Al: (20 s); Ca, Na, P: (10 s). Typical relative analytical uncertainties obtained from replicate measurements of the Kilauea basaltic glass VG-A99 standard [Jarosewich *et al.*, 1979] were less than 2% for SiO<sub>2</sub>, MgO, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3.5% for FeO and CaO; 5% for K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, and Na<sub>2</sub>O; 10% for P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; and 30% for MnO ( $1\sigma$ , c.f. Appendix A). No effect of alkali loss was observed on the natural basaltic glass standard under these conditions. We also checked that defocusing the beam did not affect the reproducibility by comparing analyses performed with a 5, 10, and  $20\ \mu\text{m}$  beam inside a single melt inclusion. Finally, the biggest inclusions were analyzed twice or more. The reproducibility for the measured elements was within the analytical errors (<2% for all oxides, except for P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, <5%, and MnO, <15%).

### 4.2.2. Trace Elements

[14] Trace element analyses were carried out at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (Nancy, France) using a Cameca IMS3f ion probe. The epoxy mounts were gold-coated. We used a 10 kV accelerating voltage of O<sup>-</sup> primary beam with a 15 nA intensity, a 4.5 kV secondary accelerating voltage, a  $-80\ \text{V}$  offset, a mass resolving power of 300, and a projected beam size



**Figure 4.** Reproducibility of the  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  measurements of NIST SRM 612 standard glass. The values measured over the analytical session yield an overall standard deviation of  $\pm 0.0054$  ( $2\sigma$ , gray bar) and an average error of  $\pm 0.0025$  ( $\sigma/\sqrt{n}$ ,  $1\sigma$  error of mean,  $n$  = number of cycles).  $\alpha_{instr}$  is calculated from the average of  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  values over each day, relative to the NIST 612 standard value (average  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.04039 \pm 0.0299$ , according to a compilation by *Rosner et al.* [2008]). The error given on  $\alpha_{instr}$  is the relative standard deviation ( $1\sigma$ ) over the day.

between 20 and 30  $\mu\text{m}$ . Each analysis consists of 15 cycles starting from 10.5 mass (used as background and for magnet adjustment), then  $^{11}\text{B}$  (10 s),  $^{30}\text{Si}$  (3 s),  $^{88}\text{Sr}$  (5 s),  $^{89}\text{Y}$  (5 s),  $^{93}\text{Nb}$  (5 s),  $^{96}\text{Zr}$  (8 s), and almost all the rare earth isotopes (10 s) (counting time in parenthesis). The data were corrected for oxide interferences [e.g., *Fahey et al.*, 1987]. We used the basaltic reference glasses KL2-G and ML3B-G [*Jochum et al.*, 2006] to control and correct the instrumental drift, and for the deconvolution procedure, to calculate the concentration of the elements in the samples (reference mass is  $^{30}\text{Si}$ ). Typical error on the samples (1 sigma error of mean:  $\sigma/\sqrt{n}$ ,  $n$  = number of cycles) is less than 10% for all trace elements, except for La, Nd, Yb, Lu (<15%), and Eu (<17%).

#### 4.2.3. Boron Isotopes

[15] Boron isotopes were analyzed at Woods Hole Oceanographic Institution (Massachusetts, USA) using a CAMECA 1280 ion probe. Samples were first mounted in epoxy and polished in order to carry out major and trace elements analyses. As epoxy can contain significant amounts of boron that would increase the background signal during boron isotopic analysis, the grains were removed from the epoxy mounts using a soldering iron, then they were pressed into a high-purified indium mount, put in ultrasound in pure ethanol followed

by distilled water, and then gold-coated. A primary beam of 7nA of  $\text{O}_2^-$  was delivered onto the sample with a nominal accelerating voltage of 12.5 kV. The secondary ion accelerating voltage was 10 kV, and the final impact energy was thus 22.5 kV. The mass resolution was set at 2450, high enough to separate isobaric interferences (the interference of mass  $^{10}\text{B}^1\text{H}$  on mass  $^{11}\text{B}$  is resolved with a resolution power higher than 1416, and the interference of mass  $^1\text{H}^9\text{Be}$  on mass  $^{10}\text{B}$  is resolved with a resolution power higher than 962). A critical illumination focusing was used. The size of the contrast aperture was 400  $\mu\text{m}$  and that of the field aperture was 3000  $\mu\text{m}$ . The energy window, which was initially centered on the optimized position for the ions, was opened to allow ions with a range of 50 eV into the mass spectrometer. No energy filtering was used. The samples were first presputtered for 2 min to remove surface contaminants and then analyses were performed with a projected beam size between 20 and 30  $\mu\text{m}$ . Each analysis was composed of 50 cycles: 9.3 (background, 3 s),  $^{10}\text{B}$  (3 s waiting time, 20 s analysis), and  $^{11}\text{B}$  (2 s waiting time, 10 s analysis). Typical  $^{10}\text{B}$  intensity measured in the samples was  $1 \times 10^3$  cps, down to rare minimum of  $4 \times 10^2$  cps. For each analysis we monitored the peak intensity and the stability of the  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  ratio. The instrumental fractionation

$$(\alpha_{instr} = \frac{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{measured}}{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{true}})$$

was assessed by daily measurements of the NIST 612 standard (average composition of  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.04039 \pm 0.00299$ , according to a compilation of MC-ICPMS, TIMS, and SIMS data by *Rosner et al.* [2008]). One day was dedicated to the instrumental tuning and stabilization of the magnet. Reproducibility on this standard over the 3 days of sample analysis is presented on Figure 4. The  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  values of the standard measured over our analytical session yields an error of less than 0.0025 ( $1\sigma$  error of mean:  $\sigma/\sqrt{n}$ , where  $n$  is number of cycles). After correction for instrumental mass fractionation, boron isotopes in the samples are expressed in

$$\delta^{11}\text{B} \quad (\delta^{11}\text{B} = \left[ \frac{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{measured} / \alpha_{instr}}{^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{reference}} - 1 \right] \times 1000,$$

Table 3) relative to NIST SRM 951 ( $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.04558 \pm 0.00035$  [*Palmer and Slack*, 1989]). We applied a signal drift correction scheme (data processing after acquisition with a Matlab program, doubly interpolated ratios variable in time (K. Koga, personal communication, 2008)). This led to an error reduction by 30% while keeping the same  $\delta^{11}\text{B}$  (Table 3).

**Table 2.** Trace Element Compositions of Primitive Olivine-Hosted Inclusions From Pichincha and Pan de Azucar Volcanoes<sup>a</sup>

Inclusion	Pichincha			Pan de Azucar							Whole Rocks*										
	M3 <sub>aH</sub>	D1 <sub>H</sub>	Mg <sub>ol</sub> <sup>#</sup>	MA03 <sub>aH</sub>	MA5 <sub>H</sub>	MC01	MA01 <sub>a</sub>	3.1	3.8	7.7	3.3	H3 <sub>aH</sub>	D6 <sub>bH</sub>	K9 <sub>H</sub>	A <sub>aH</sub>	D1 <sub>aH</sub>	4.2	5.5	Pda3E	Pich70A	
B	88.19	87.72	88.68	88.25	86.15	87.42	87.35	88.45	88.04	87.58	81.82	80.10	80.07	78.98	81.48	81.97	78.24	8.1	4.8	13.6	
Sr	<dl	8.7	12.2	7.7	7.8	7.3	5.3	7.0	8.3	14.3	7.1	<dl	6.2	7.4	5.6	7.1	8.1	1150.0	1150.0	390.0	
Y	355.0	293.9	322.0	262.5	252.1	160.1	296.6	180.7	197.2	426.6	1333.7	1420.0	1239.5	1543.6	936.4	1254.2	1814.4	1814.4	211.0	14.5	
Zr	14.0	9.9	13.3	9.7	12.2	6.3	11.6	18.4	14.1	7.7	24.2	29.0	21.5	24.1	13.2	34.6	24.1	211.0	211.0	14.5	
Nb	67.0	47.1	51.0	36.1	65.2	26.8	37.9	95.9	51.9	34.7	122.8	143.8	92.4	114.1	68.4	203.1	123.8	88.0	88.0	70.0	
Ba	0.7	1.2	1.3	1.1	1.5	0.7	<dl	1.4	1.2	1.2	18.0	<dl	11.4	19.1	11.6	17.8	31.6	11.5	2.1	2.1	
La	306	285	262	230	136	142	233	130	180	392	948	1142	950	1186	719	717	1394	840	427	427	
Ce	5.02	4.44	4.12	3.18	2.47	1.65	2.83	3.38	3.52	4.15	37.56	41.89	38.55	44.33	25.28	32.48	48.80	27.50	10.30	10.30	
Pr	10.97	9.60	9.44	5.98	5.12	4.13	6.29	8.35	9.50	7.90	69.56	83.47	76.91	86.64	44.57	69.49	94.35	53.50	15.00	15.00	
Nd	1.62	1.36	1.26	0.89	0.89	0.67	0.93	1.44	1.36	0.98	8.83	11.81	9.27	10.45	6.07	9.96	12.46	NA	NA	NA	
Sm	8.01	6.09	6.05	3.85	4.75	2.83	4.64	8.03	7.02	4.49	32.43	53.46	37.82	42.64	20.41	50.56	52.72	30.50	11.20	11.20	
Eu	2.10	1.53	1.82	1.10	1.23	1.03	1.21	2.34	2.05	1.12	6.53	11.59	7.87	8.56	5.19	10.96	10.51	6.25	2.4	2.4	
Gd	0.63	NA	NA	0.29	NA	0.22	0.44	NA	0.74	NA	1.99	3.83	2.17	2.49	1.38	3.97	2.97	1.84	0.75	0.75	
Dy	NA	2.34	2.40	NA	1.09	0.80	1.23	2.04	2.27	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	5.20	2.70	2.70	
Er	2.66	1.81	2.22	1.12	1.44	0.98	1.32	2.43	2.26	1.34	4.84	8.53	5.69	6.27	3.47	8.09	7.80	3.80	2.50	2.50	
Yb	1.44	1.03	1.14	0.83	0.96	0.52	0.71	1.28	1.23	0.81	2.73	3.53	2.54	2.93	1.75	3.48	3.35	1.80	1.40	1.40	
Lu	1.37	0.84	1.17	0.70	0.80	0.55	0.72	1.35	1.27	0.84	1.79	2.73	1.97	2.48	1.19	2.83	2.31	1.53	1.35	1.35	
Lu	0.25	0.18	0.15	0.07	0.12	0.08	0.09	0.22	0.18	0.13	0.24	0.35	0.28	0.24	0.16	0.35	0.31	NA	NA	NA	

<sup>a</sup> Trace element compositions are given in ppm. The subscript "H" refers to experimentally heated melt inclusions. Mg<sub>ol</sub><sup>#</sup> is the molar ratio Mg/(Mg + Fe)\*100 in the host olivine. Asterisk refers to whole rocks from Hoffer [2008], Bourdon *et al.* [2003], and E. Bourdon (personal communication, 2007). Inclusions that were analyzed for both trace elements and B isotopes are in boldface.

**Table 3.** Boron Isotope Compositions of Primitive Olivine-Hosted Melt Inclusions From Pichincha and Pan de Azucar Volcanoes<sup>a</sup>

Inclusions	Mg <sub>ol</sub> <sup>#</sup>	$\delta^{11}\text{B}_{\text{corr}}$	$\sigma_m$
<i>Pichincha</i>			
M3b <sub>H</sub>	88.19	-9.4	2.9
A3a <sub>H</sub>	88.10	-0.3	1.0
L2 <sub>H</sub>	86.93	+3.5	1.4
MC2 <sub>H</sub>	88.24	-8.1	0.9
MC1	86.98	-1.2	0.9
MA6 <sub>H</sub>	89.08	-2.3	1.4
MC04 <sub>H</sub>	87.70	-7.3	1.1
<b>MC01</b>	86.15	+3.5	1.6
<b>MA03a<sub>H</sub></b>	88.68	-8.4	1.1
<b>MA01a</b>	87.42	-9.5	1.3
<b>7.7</b>	88.04	+2.8	0.8
3.2	88.83	-2.1	2.2
3.5	87.84	+0.0	2.4
<i>Pan de Azucar</i>			
L2	80.88	-2.8	1.5
L14	78.92	-5.8	0.8
L3	84.02	-14.2	1.8
C2 <sub>H</sub>	79.16	-7.1	1.1
<b>D1a<sub>H</sub></b>	81.48	-10.8	1.2
A1a <sub>H</sub>	88.10	-13.0	2.3
<b>K9<sub>H</sub></b>	80.07	-13.0	1.1
9B5	81.73	-3.0	1.0
L12	84.52	-9.8	1.2
E2a <sub>H</sub>	78.25	-13.0	1.1
L12-2	84.52	-9.7	1.2
<b>H3a<sub>H</sub></b>	81.82	-17.9	0.8
L11	79.67	-6.9	0.5
6K8a <sub>H</sub>	78.18	-1.9	1.4
10C3	81.73	-6.8	1.0
5A5 <sub>H</sub>	79.05	-6.3	1.1
10H2 <sub>H</sub>	85.37	-12.3	2.4
5.3	86.38	-4.9	1.0
4.4	88.42	-7.0	2.4
4.7	85.02	-5.7	2.3
4.3	87.10	-5.9	2.4

<sup>a</sup>Boron isotope compositions are given in ‰. The subscript “H” refers to experimentally heated melt inclusions and  $\sigma_m = \sigma/\sqrt{n}$ , where n is the number of analytical cycles. Each line represents a single point measurement. Inclusions that were analyzed for both trace elements and B isotopes are in boldface. The variable  $\delta^{11}\text{B}_{\text{corr}}$  indicates that all the  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  raw data were corrected for the matrix effect on NIST SRM 612 according to Rosner *et al.* [2008], i.e., shifted by 0.01375 toward lower values. See text for details.

[16] A recent study by Rosner *et al.* [2008] pointed out, for the first time, the discrepancy that exists between the NIST 610, 612, and 614 and other standard glasses mainly coming from the study of Jochum *et al.* [2006]. On the basis of a compilation of MC-ICPMS, TIMS, and SIMS data from the literature, Rosner *et al.* [2008] reported an average shift in  $\delta^{11}\text{B}$  of -3.4‰ between NIST standards and the others, which corresponds to a shift on  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  of 0.01375 toward lower values. Since we

used NIST 612 as a standard, we needed to correct the  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  data from this shift. However, there is no consensus on how to correct the  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  values obtain relative to NIST standard yet. Although this shift has been observed and quantified on other ion probes (A. Shaw and A. Gurenko, personal communication, 2008; E. Rose-Koga and K. Koga, personal communication, 2008), none of those results are published yet. The position we took is to correct the data with the only published value, i.e., the shift of 0.01375 from Rosner *et al.* [2008]. The values corrected from the shift are reported in Table 3 (expressed in  $\delta^{11}\text{B}_{\text{corr}}$ ).

## 5. Results

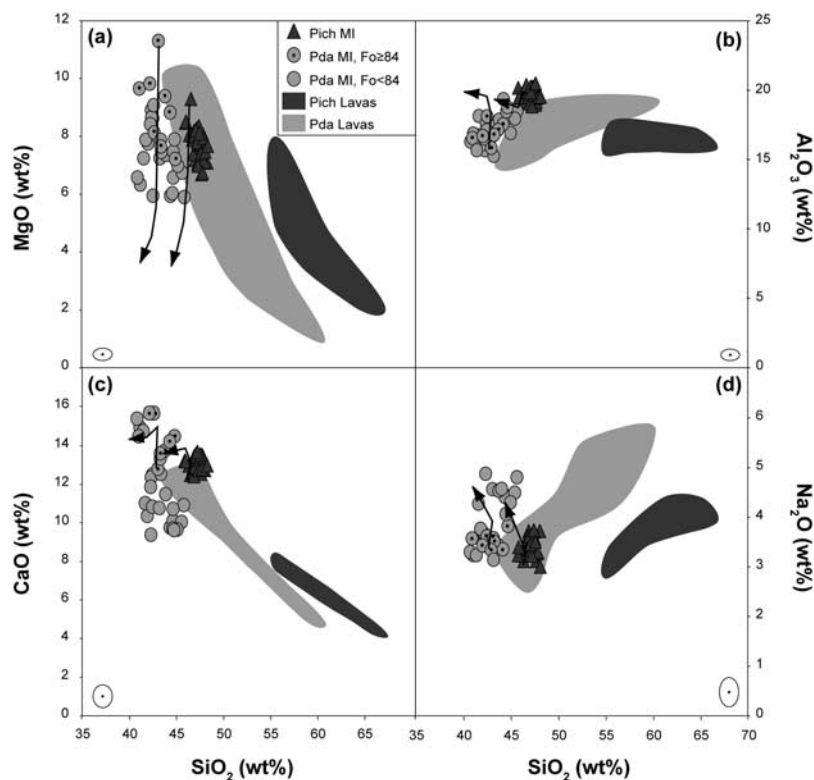
[17] Major elements were measured in all experimentally heated inclusions (Table 1). Trace elements and boron isotope compositions were measured in the biggest melt inclusions (Tables 2 and 3). Although we measured the trace element concentrations in 17 melt inclusions and the  $\delta^{11}\text{B}$  compositions in 34 melt inclusions, we succeeded in analyzing both trace elements and boron isotopes in only 7 inclusions (melt inclusions in boldface, Tables 2 and 3), as most of the inclusions were less than 40  $\mu\text{m}$  in diameter and SIMS analyses are destructive.

[18] A few rare melt inclusions contained only small crystals as dendritic aggregates. As the glassy area was large enough to allow SIMS analyses, we did not heat them. In this case, the entire surface of the inclusions was rastered during the ion probe analysis, in order to average the signal of both the glass and the crystals. We controlled carefully that no significant difference exists between the heated inclusions and the non-heated melt inclusions by comparing the trace elements patterns of the two types of inclusions.

### 5.1. Equilibrium Between the Melt Inclusions and Their Host Olivines

[19] To test the equilibrium between the trapped melts and their host olivine crystals, we calculate the expected value for the Mg/Fe exchange coefficient between olivine and liquid,  $K_{\text{Dol-melt}}^{\text{Mg-Fe}}(K_D)$ , using the model proposed by Toplis [2005], which accounts for the effects of pressure, temperature, olivine, and liquid compositions.  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^*$  was estimated using the experimentally calibrated relation from Kilinc *et al.* [1983]. This relation requires the  $f_{\text{O}_2}$  calculation, which was estimated by the determination of the sulfur speciation in the glass





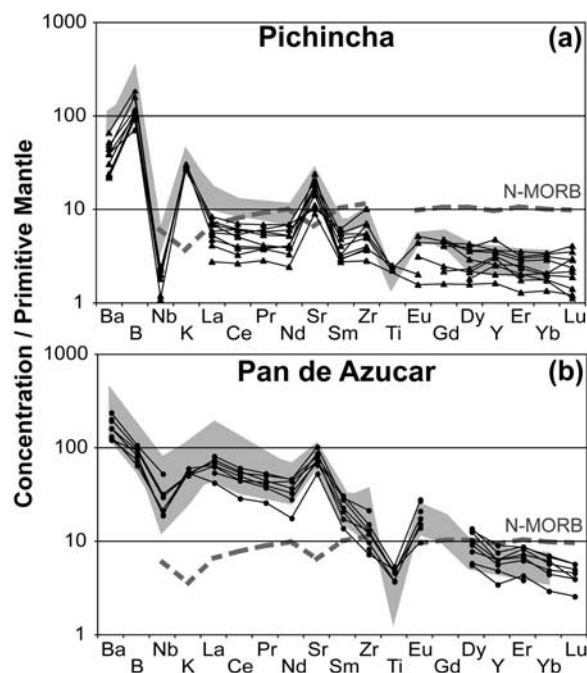
**Figure 5.**  $\text{SiO}_2$  variations as a function of (a) MgO, (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c) CaO, and (d)  $\text{Na}_2\text{O}$  in melt inclusions trapped in the olivine phenocrysts from Pichincha (Pich) and Pan de Azucar (Pda) samples (triangles and circles, respectively), compared with the compositional fields for the whole rocks [Bourdon *et al.*, 2003; Hoffer, 2008]. The circles with a dot in the middle represent Pan de Azucar melt inclusions in olivines with forsterite content (Fo) higher than 84%. The black arrows correspond to the liquid lines of descent calculated using the Hbasalt phase equilibrium model from Weaver and Langmuir [1990] (updated version is Langmuir *et al.* [2006]), starting from one of the most primitive melt inclusions of each volcano, using a pressure of 0.5 GPa and an estimated water content of 2 wt%. They indicate that the melt inclusions cannot be simply considered as parental magmas evolving toward the compositions of whole rocks by fractional crystallization. All major elements compositions have been recalculated to 100% on a volatile-free basis. The four white ellipses, at the corner of each graph, represent the values of maximum errors ( $\pm 1\sigma$ ).

of the inclusions from the measurement of the peak shift of the sulfur  $K_\alpha$  radiation relative to a sulfide standard with the electron microprobe [Jugo *et al.*, 2005]. The calculations showed that, within the analytical errors on the FeO and MgO concentrations, the value of  $K_D = 0.30 \pm 0.03$  is appropriate to the studied liquids. Most of the heated inclusions have calculated  $K_D^{\text{Mg-Fe}}$  values consistent with the nominal value of  $0.30 \pm 0.03$ , indicating that they are unlikely to have suffered from reequilibration processes that generally result in lower FeO and higher MgO contents and thus higher  $K_D^{\text{Mg-Fe}}$  values in the inclusions [Danyushevsky *et al.*, 2000]. However, some heated inclusions show low  $K_D^{\text{Mg-Fe}}$  values (14 inclusions have  $K_D^{\text{Mg-Fe}}$  between 0.19 and 0.26, Table 1), which indicate that even if all the “daughter” minerals disappeared during the heating step, the olivine rim on the inclusion wall has not been completely melted.

These inclusions have required a correction for postentrapment olivine overgrowth at the inclusion wall by numerically dissolving increments of olivine into the liquid until the  $K_D^{\text{Mg-Fe}}$  reaches the equilibrium value, following the procedure by Laubier *et al.* [2007]. The amount of olivine dissolved into the melt, indicated as “X” in Table 1, is always less than 12%.

## 5.2. Major Elements

[20] Olivine ( $\text{Fo}_{83-89}$ )-hosted melt inclusions from Pichincha display a limited range of compositions. They contain between 45.2 and 47.9 wt%  $\text{SiO}_2$ , 6.5–9.1 wt% MgO, 18.3–20.4 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 12.2–13.6 wt% CaO (Table 1; Figure 5), and their Mg# (defined as  $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) \times 100$ ) range from 64.4 to 70.9% (Table 1). Their compositions are all nepheline-normative, with normative nepheline



**Figure 6.** Primitive mantle-normalized spidergram for melt inclusions (black lines) and whole rocks (shaded area) [Bourdon *et al.*, 2003; Hoffer, 2008] from (a) Pichincha and (b) Pan de Azucar. The incompatibility order and normalizing values are from Hofmann [1988]. The dashed line is the average N-MORB composition of Hofmann [1988] shown for comparison.

contents varying between 5.4 and 13.3%. The comparison between Pichincha melt inclusions and whole rocks is illustrated by the  $\text{SiO}_2$  variation diagrams of Figure 5. The melt inclusions fall on a continuous extension of the trend defined by the whole rocks, but they are separated from them by a 7 wt%  $\text{SiO}_2$ -gap in the  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$  versus  $\text{SiO}_2$  diagrams (Figures 5a and 5c). However, they do not fall on a continuous extension of the trend defined by the whole rocks in the  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  versus  $\text{SiO}_2$  diagrams (Figures 5b and 5d); the melt inclusions define a population offset toward lower  $\text{SiO}_2$ , but also toward higher  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents from the whole rock trend.

[21] Olivine ( $\text{Fo}_{74-88}$ )-hosted melt inclusions from Pan de Azucar have nepheline-normative compositions (from 12.9 to 22.4%) characterized by variable contents of  $\text{SiO}_2$  (39.8–45.6 wt%),  $\text{MgO}$  (5.6–11.2 wt%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (14.9–19.2 wt%), and  $\text{CaO}$  (9.3–15.4 wt%; Table 1, Figure 5). Their  $\text{Mg}^\#$  values vary between 47.8 to 69.5% (Table 1). In Figure 5, they plot at the lowest  $\text{SiO}_2$  end of the bulk rock trends; however, they clearly define a different array of compositions from that of the whole-rock compositions and extend toward lower

$\text{CaO}$  and higher  $\text{Na}_2\text{O}$  contents at a given  $\text{SiO}_2$  content (Figures 5c and 5d).

### 5.3. Trace Elements

[22] Trace element analyses of the melt inclusions from Pichincha and Pan de Azucar are reported in Table 2 and illustrated in primitive mantle-normalized trace element diagrams (Figure 6), together with the bulk-rock compositions of lavas [Bourdon *et al.*, 2003; Hoffer, 2008] and the average N-MORB composition [Hofmann, 1988]. All the melt inclusions display trace element patterns that are typical of arc magmas: they are enriched in large-ion lithophile elements (LILE; Ba, K, and Sr) and depleted in Nb and Ti (high-field strength elements; HFSE). They are also depleted in heavy rare earth elements (HREE) relative to MORB and enriched in light rare earth elements (LREE) relative to HREE. These trace element features are believed to result from melting of mantle sources initially slightly depleted with respect to the sources of N-MORB, then metasomatized by slab-derived,  $\text{H}_2\text{O}$ -rich phases segregating mobile from nonmobile elements [e.g., Gill, 1981; Tatsumi and Eggins, 1995].

[23] In detail, however, the trace element patterns for Pichincha melt inclusions are flatter ( $\text{La}/\text{Yb} = 2.5\text{--}5.3$ , Figure 6a) compared with the Pan de Azucar inclusions ( $\text{La}/\text{Yb} = 11.5$  to 21.2, Figure 6b). The negative Nb anomaly is more significant for Pichincha melt inclusions ( $\text{Nb}/\text{Nb}^*$  of 0.005 on average) than for Pan de Azucar melt inclusions ( $\text{Nb}/\text{Nb}^*$  of 0.05 on average). They also show small Zr and Y positive anomalies whereas small negative anomalies for these two elements are observed in the Pan de Azucar melt inclusions.

[24] For the two volcanoes, the melt inclusions and bulk lavas display similar trace element patterns. However, if the compositional range of the trapped melts within Pan de Azucar melt inclusions is almost as large as the whole range for bulk rocks (Figure 6b), the trace elements concentrations in Pichincha melt inclusions are often lower than that for the whole rocks (Figure 6a) and their dispersion largely exceeds that for the bulk rocks (Figure 6a). This dispersion could at first glance reflect an effect of dilution by the host olivine. Owing to the smaller size of the Pichincha melt inclusions, the beam of the ion probe could have ablated a small amount of host olivine on the edge of or beneath the melt inclusions during the trace element analyses. An alternative hypothesis is that the dispersion reflects an effective heterogeneity in the



compositions of the trapped primitive magmas. This is supported by the variation of very incompatible element ratios such as Ba/La, which ranges from 39 to 95 for the Pichincha melt inclusions. Accordingly, several studies have revealed that primitive melt inclusions display more variable compositions than their host bulk rocks [e.g., Sobolev and Shimizu, 1993; Gurenko and Chaussidon, 1995; Saal et al., 1998; Schiano et al., 2000]. In these cases, melt inclusions have been interpreted as melts reflecting a range of source compositions and/or extents of melting, and trapped before mixing processes in magma chambers where they were mixed to produce the compositions of erupted lavas.

#### 5.4. Boron Concentrations and Boron Isotope Compositions

[25] Boron concentrations (in ppm) and boron isotope compositions ( $\delta^{11}\text{B}$ , in ‰) in the melt inclusions are given in Tables 3 and 4. Boron concentrations range from 5.3 to 14.3 ppm for Pichincha melt inclusions and from 5.6 to 8.1 ppm for Pan de Azucar melt inclusions. They are consistent with typical arc lava values (e.g., 4–20 ppm) [Leeman and Sisson, 1996]. The correlations between the concentrations of boron and other elements are generally poor. Boron isotopic compositions of Pichincha melt inclusions span a large range of  $\delta^{11}\text{B}$  values, from  $-9.5 \pm 1.3\text{‰}$  to  $+3.5 \pm 1.4\text{‰}$ . Pan de Azucar melt inclusions also display highly variable  $\delta^{11}\text{B}$ , but the values are more negative, ranging from  $-17.9 \pm 0.8\text{‰}$  to  $+1.9 \pm 1.4\text{‰}$ . Boron isotope compositions for Pichincha and Pan de Azucar melt inclusions are in good agreement with the scarce data previously obtained for Ecuadorian whole rocks (averages of  $+1.4 \pm 0.5\text{‰}$  for Pichincha whole rocks and  $-5.1 \pm 0.5\text{‰}$  for Sumaco whole rocks (E. Bourdon, personal communication, 2007)). In summary, the large range of  $\delta^{11}\text{B}$  measured in the Pichincha and Pan de Azucar melt inclusions shows that the trapped melts could not simply derive from an unmetasomatized part of the mantle, and that consequently, one or several other reservoirs, with different  $\delta^{11}\text{B}$  compositions, have to come into play.

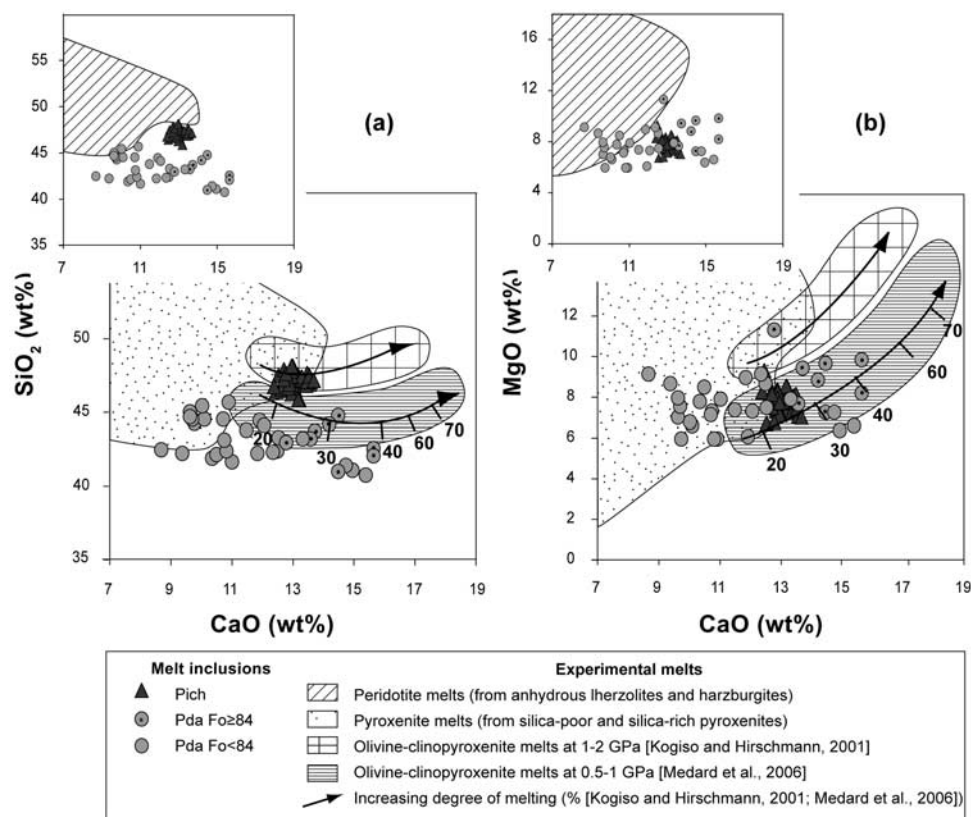
## 6. Discussion

### 6.1. Relationship Between the Melt Inclusions and the Host Rocks

[26] Prior to discussing the compositions of the melt inclusions in terms of mantle source regions,

it is important to assess the pristine character of the liquids trapped inside the olivine phenocrysts, their significance, and their relationship with their host lavas. Some of the studied melt inclusions, in particular those preserved in the magnesium-rich olivine crystals ( $\text{Fo} \geq 84$ ) have nepheline-normative compositions characterized by unusually high CaO concentrations relative to typical arc magmas ( $\leq 13\%$ ) [e.g., Schiano et al., 2000]. Such high CaO contents in primitive melt inclusions have previously been interpreted as the result of local disequilibrium due to localized fast crystallization rates [Danyushevsky et al., 2004]. This hypothesis is, however, difficult to reconcile with the fact that the melt inclusions are in chemical equilibrium with their host olivines with respect to Fe and Mg, but also Ca (using partition coefficients from Beattie [1994] or Gaetani and Grove [1998]), and that melt inclusions trapped in polyhedral olivines only, a morphology which results from slow crystal growth [Baronnet, 1984] were selected. Therefore, although local disequilibrium remains a possible explanation for the high CaO concentrations of some melt inclusions, we will consider in the following discussion that the melt inclusions from Pichincha and Pan de Azucar contain small volumes of the parental liquids of their host olivines.

[27] Pichincha and Pan de Azucar melt inclusions trapped in magnesium-rich olivine phenocrysts cannot be simply considered as parental magmas evolving toward the compositions of whole rocks by fractional crystallization (Figure 5). First, in some of the variation diagrams, the melt inclusions do not fall on continuous extensions of the trends defined by the whole rocks (Figure 5). In addition, there is a significant compositional gap (maximum of 7 wt% for  $\text{SiO}_2$ ) between Pichincha melt inclusions and its bulk lavas, which is unlikely to be accounted for by crystal fractionation. Liquid lines of descent calculated using the Hbasalt phase equilibrium model from Weaver and Langmuir [1990] (updated version of Langmuir et al. [2006]), starting from the most primitive melt inclusions of each volcano, evolve in the opposite direction from the whole rock trends (black arrows in Figure 5). Finally, mass balance calculations performed using the average compositions of the melt inclusions and the host lavas (Pich70A and Pda3E) as parental and daughter melts, and the phenocrysts and minor phases present in the host lavas as fractionating phases, do not give acceptable results. Thus, no clear relationship can be found between the melts trapped in the olivine phenocrysts and the erupted lavas. Our preferred

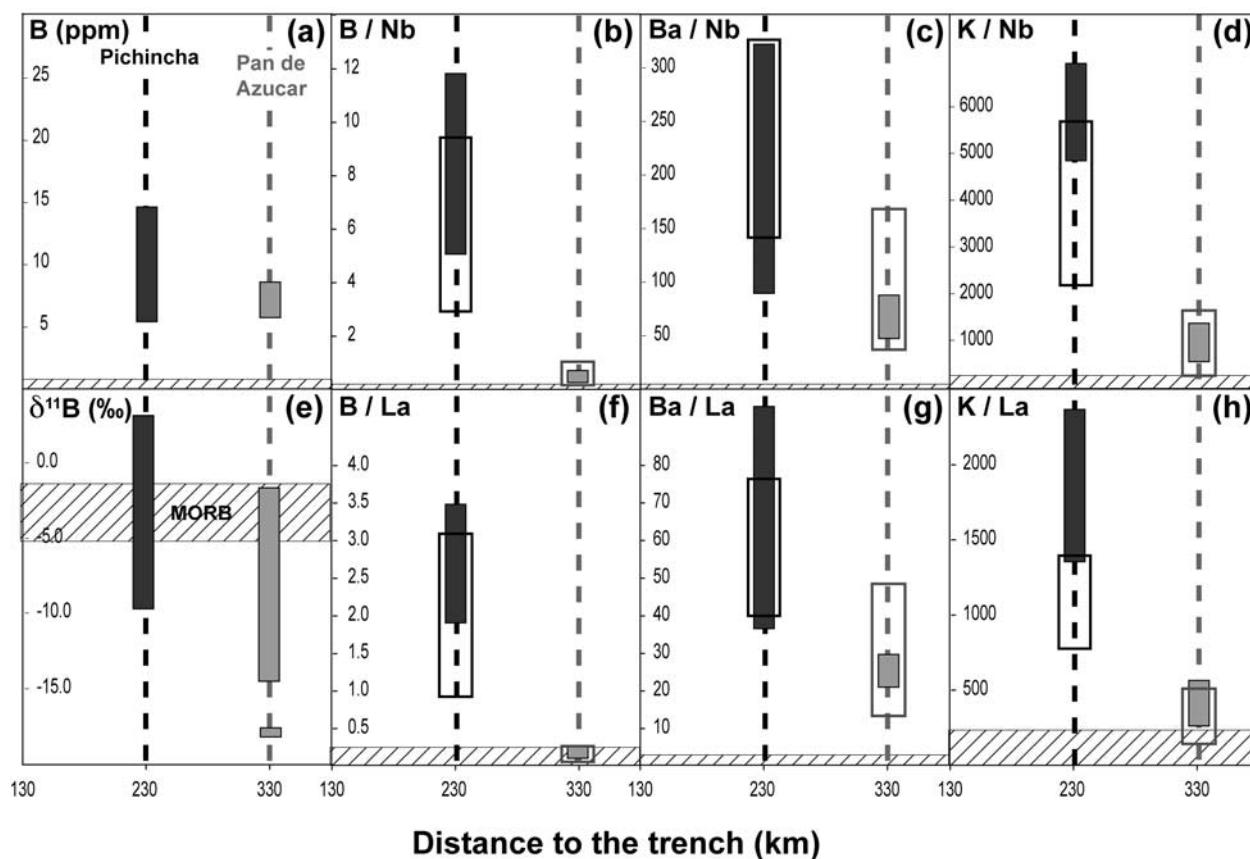


**Figure 7.** Plots of (a) SiO<sub>2</sub> and (b) MgO versus CaO concentrations, comparing melt inclusions from Pichincha (Pich) and Pan de Azucar (Pda) with experimental melts of pyroxenites at 0.5–5.0 GPa (dotted area) [Ito and Kennedy, 1974; Kogiso et al., 1998; Takahashi et al., 1998; Kogiso et al., 2003; Pertermann and Hirschmann, 2003; Keshav et al., 2004; Kogiso and Hirschmann, 2006], olivine clinopyroxenites at 0.5–1.0 GPa (horizontally striped area) [Médard et al., 2006] and 1–2 GPa (squared area) [Kogiso and Hirschmann, 2001]. The arrows show the effect of a progressive increase in the degree of partial melting. Inserts show the comparison between the melt inclusions from Pichincha and Pan de Azucar and experimental melts of peridotites (hatched area; anhydrous lherzolites and harzburgites at 0.5–7 GPa) [Hirose and Kushiro, 1993; Baker and Stolper, 1994; Baker et al., 1995; Kushiro, 1996; Hirschmann et al., 1998; Robinson et al., 1998; Walter, 1998; Pickering-Witter and Johnston, 2000; Falloon et al., 2001; Schwab and Johnston, 2001; Wasylenki et al., 2003]. All major elements compositions have been recalculated to 100% on a volatile-free basis.

explanation for this absence of relationship is that it reflects several combined effects of mixing of different melt batches and different degrees of fractional crystallization. Such a combination of processes is similar to what was proposed by Schiano et al. [2000, 2004] to explain the compositional variability in arc lavas from south Italy and Luzon (the Philippines) and their associated CaO-rich olivine-hosted melt inclusions.

[28] In the following discussion, we focus on the origin of the compositional characteristics of the trapped melts. In particular, two main features need to be addressed: (1) the melt inclusions preserved in magnesium-rich olivine crystals (Fo  $\geq$  84) from Pichincha and Pan de Azucar lavas define a pop-

ulation of primitive magmas (termed the CaO-rich primitive melt inclusion population hereafter) that is compositionally distinct from typical arc lavas. They are characterized by relatively high CaO, low SiO<sub>2</sub> contents and nepheline-normative compositions. This population consists of all the Pichincha melt inclusions (triangles in Figures 5 and 7) and a subset of the Pan de Azucar melt inclusions (circles with a dot in the middle in Figures 5 and 7); (2) melt inclusions from Pichincha have higher ratios of fluid-mobile over less fluid-mobile element ratios and more higher boron isotope values than melt inclusions from Pan de Azucar, indicating cross-arc variation of the slab contribution (Figure 8).



**Figure 8.** Variations in (a) B, (e)  $\delta^{11}\text{B}$ , and (b, c, d) B, Ba and K over Nb or (f, g, h) La ratios with respect to the distance to the trench for melt inclusions (filled rectangles) and whole rocks from Pichincha and Pan de Azucar (open rectangles) [Bourdon *et al.*, 2003; Hoffer, 2008]. The hatched area represents MORB data from Chaussidon and Marty [1995] (Figures 8a and 8e) and Hofmann [1988] (Figures 8b–8d and Figures 8f–8h).

## 6.2. Nature of the Source of the CaO-Rich Primitive Melt Inclusion Population

[29] Arc lavas are generally believed to result from melting of depleted peridotitic lithologies previously enriched by an  $\text{H}_2\text{O}$ -rich phase released from the subducting slab [e.g., Gill, 1981; Tatsumi and Eggins, 1995]. However, this model cannot easily be reconciled with the chemical compositions of the CaO-rich primitive melt inclusions studied here. As argued in the work of Schiano *et al.* [2000], their  $\text{SiO}_2$ -undersaturated and CaO-rich character cannot be formed from partial melting of common peridotitic mantle as it strongly contrasts with experimental melts of lherzolite or harzburgite (inserts in Figure 7). In fact, nepheline-normative experimental melts could be generated by melting of a peridotitic lithology with increasing pressures of melting, but this evolution is associated with a decrease in the CaO content [e.g., Green and Ringwood, 1967; O'Hara, 1972]. Also, the maximum CaO content of the experi-

mental liquids (~13 wt%) [Hirose and Kushiro, 1993; Wasylenki, 1998] produced by melting of anhydrous peridotites at degrees of melting required for clinopyroxene exhaustion (up to 25%) [e.g., Schiano *et al.*, 2000] is still below the highest values of CaO contents of the melt inclusions studied here. In addition, liquids produced at such a high degree of melting are not nepheline-normative. Melting of a peridotitic lithology under hydrous conditions produces  $\text{SiO}_2$ -rich liquids characterized by lower CaO contents than in the case of anhydrous melting [Gaetani and Grove, 1998; Hirose and Kawamoto, 1995]. Finally, melting of peridotite in the presence of  $\text{CO}_2$  can generate nepheline-normative, CaO-rich melts [Hirose, 1997; Dalton and Presnall, 1998], but with lower  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and much higher MgO concentrations than in the melt inclusions of this study.

[30] Source lithologies other than peridotites should thus be considered for the generation of



the CaO-rich primitive melt inclusion population. The various components that could potentially account for the geochemistry of Ecuadorian lavas are the mantle wedge, the subducting slab (i.e., the sediment cover and oceanic crust from the Carnegie ridge), and the South American lower continental crust. These components occur in three main lithologies: peridotites from the mantle, eclogites from the slab, and pyroxenites from the upper mantle or the lower crust.

[31] The presence of adakite-like lavas ascribed to slab melting has been reported in Ecuadorian volcanoes [e.g., Bourdon *et al.*, 2003; Samaniego *et al.*, 2005; Hidalgo *et al.*, 2007; Hoffer *et al.*, 2008]. Experimental results indicate that partial melting of subducted metabasalts may occur at the garnet amphibolite-eclogite transition [e.g., Rapp *et al.*, 1999]. However, this process generates relatively high SiO<sub>2</sub>, high Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostly quartz and corundum-normative melts. Consequently, melting of the subducted oceanic crust at moderate to high pressures is not a plausible explanation for the origin of the CaO-rich, silica-undersaturated melt inclusions.

[32] An alternative hypothesis is that these compositions result from the melting of clinopyroxene-rich lithologies, i.e., pyroxenites [Schiano *et al.*, 2000; Kogiso *et al.*, 2004; Médard *et al.*, 2006]. As illustrated by the CaO-variation diagrams in Figure 7, the compositions of the CaO-rich primitive melt inclusions are consistent with experimental melts of pyroxenite (see caption of Figure 7 for references). These include silica-saturated melts, but also silica-undersaturated melts produced by partial melting of silica-poor garnet pyroxenites at 0.5–5.0 GPa [Hirschmann *et al.*, 2003; Kogiso *et al.*, 2003, 2004; Keshav *et al.*, 2004] and olivine clinopyroxenites at 0.5–2.0 GPa [Kogiso and Hirschmann, 2001; Médard *et al.*, 2006]. Melting of a silica-deficient (relative to the garnet-pyroxene thermal divide) garnet pyroxenite can generate nepheline-normative melts [O'Hara, 1972; Schiano *et al.*, 2000; Hirschmann and Pertermann, 2000], whereas the silica-undersaturated character of melts produced from amphibole-bearing olivine clinopyroxenites mainly results from the breakdown of the pargasitic amphibole [Médard *et al.*, 2006]. The CaO-rich primitive melt inclusions represent intermediate to high degree partial melts of amphibole-bearing olivine clinopyroxenites formed at low to moderate pressures (Figure 7, from 20 to 40% of melting at 0.5–2 GPa) [Médard *et al.*, 2006; Kogiso and Hirschmann, 2001]. In

this case, the source of the Pichincha and Pan de Azucar CaO-rich primitive melt inclusions must be found in the lower crust or upper mantle regions beneath exhumed volcanic arcs where these lithologies generally occur as zoned cumulate complexes [Schiano *et al.*, 2000, and references therein].

[33] Unlike Pichincha melt inclusions, which do not show a significant evolution, Pan de Azucar melt inclusions display a continuous change, illustrated by compositional trends in Figure 5. The decrease in the CaO, MgO, and TiO<sub>2</sub> contents is accompanied by an increase in the FeO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents. Progressive melting of an initially clinopyroxenite-rich lithology cannot simply explain this evolution because the CaO concentrations in partial melts of amphibole-bearing olivine clinopyroxenites increase with increasing degrees of melting (arrows in Figure 7) [Médard *et al.*, 2006]. The evolution by fractional crystallization was evaluated using least squares mass balance calculations for the major elements with Pan de Azucar phenocryst chemistry (olivine, clinopyroxene, opaque, plagioclase, amphibole, apatite) [Hoffer, 2008]. For the majority of the melt inclusions, mass balance calculations do not give acceptable results. It is thus considered unlikely that the compositional variations in the melt inclusions reflect a simple liquid line of descent. An alternative explanation for the compositional variation among the Pan de Azucar melt inclusions is that it records a mixing process between the most CaO-rich inclusions interpreted as melts of pyroxenite and “normal” melts of peridotite (inserts in Figure 7). Arguments for this hypothesis are the linear character of the melt inclusion correlations seen in Figure 5 and the consistency between “normal” (i.e., CaO-poor) melt inclusion compositions and experimental melts of peridotite (inserts Figure 7). Note that although the CaO concentration of the CaO-rich primitive melt inclusion population increases to values higher than those reached during experimental melting of peridotite, it remains well below the CaO contents expected for pure melts of amphibole-bearing olivine clinopyroxenites. Natural crustal pyroxenite cumulates such as the representative Duke Island amphibole-bearing olivine clinopyroxenites display a large range of CaO contents (from 13 to 24 wt%) [Schiano *et al.*, 2000]. Furthermore, CaO concentrations of pyroxenitic partial melts increase with increasing degrees of melting [Médard *et al.*, 2006]. As a consequence, the produced pyroxenitic liquids may display CaO contents up to 27 wt%



Therefore, in order to generate melts with CaO contents similar to those of the CaO-rich melt inclusions from Pan de Azucar and Pichincha, a small proportion of liquids produced by melting of clinopyroxenite is required (less than 20 wt%). The addition of such a restricted proportion of pyroxenite melts will not significantly modify the arc-type trace element patterns of the melt inclusions, which explains why CaO-rich melt inclusions and peridotite-derived CaO-poor melt inclusions display similar trace element patterns and boron isotope compositions. Alternatively, the fact that melt inclusions with different CaO contents have similar trace element patterns may indicate that pyroxenitic melts have trace element characteristics close to peridotitic melts.

### 6.3. Slab Contribution

#### 6.3.1. Across-Arc Variations

[34] Both Pichincha and Pan de Azucar melt inclusions display typical arc lava trace element patterns (Figure 6), which are generally interpreted in terms of slab contribution to the mantle wedge through the involvement of an H<sub>2</sub>O-rich fluid phase released from the slab. However, trace elements variations in magmas are also controlled by differentiation processes; that is, the extent of partial melting and crystallization. Therefore, the behavior of trace elements during petrogenesis of arc magmas is directly related to their fluid/solid (M, for mobility) [Tatsumi *et al.*, 1986] and solid/melt (D) bulk partition coefficients during dehydration and differentiation processes, respectively. One way to distinguish between the effects of slab contribution and those of magmatic processes is to use ratios of incompatible elements with comparable D but distinct M values. Figure 8 shows the variations of concentration ratios of very incompatible elements whereby the fluid-mobile element (B, K, and Ba) is the numerator and the fluid-immobile element is the denominator. Melt inclusions from the front arc volcano Pichincha display higher fluid-mobile over less fluid-mobile element ratios than melt inclusions from the rear arc volcano Pan de Azucar, that are closer to MORB values (Figure 8). For instance, B/Nb ratios range from 5.0 to 11.9 for the Pichincha melt inclusions while they remain <1 for the Pan de Azucar melt inclusions (Figure 8b). A discrepancy in fluid-mobile element concentrations in the same order of magnitude is also observed for the whole rocks from the two volcanoes (open rectangles in Figure 8) [Bourdon *et al.*, 2003; Hoffer, 2008]. Such features are consistent

with the cross-arc geochemical variations, typified by a systematic relationship between incompatible trace elements and the distance to the trench, previously reported for the Ecuadorian Andes [Barragán *et al.*, 1998] as well as for other volcanic arcs (Izu [Ishikawa and Nakamura, 1994], Kamchatka [Ishikawa *et al.*, 2001], and Andes [Rosner *et al.*, 2003; Leeman and Sisson, 1996]). This geochemical zoning could arise from (1) changes in the upper crust or (2) changes in the slab signal.

[35] On the basis of the observation that the North Andean crust varies systematically across the margin with respect to thickness, it has been proposed that an increase in the extent of crustal assimilation could be the origin of the cross arc variation for K<sub>2</sub>O and incompatible trace elements for the Andean Northern volcanic zone [e.g., Hildreth and Moorbath, 1988]. However, the small range in stable and radiogenic isotopic variations of Ecuadorian lavas restricts to less than 10% the maximum amount of crustal assimilation [Bryant *et al.*, 2006]. As discussed in the work of Barragán *et al.* [1998], such a small amount cannot explain the variations of B, K, and Ba over Nb (or La) ratios observed in the Ecuadorian arc lavas. As these ratios are in the same order of magnitude for the melt inclusions and the bulk lavas, crustal contamination alone cannot account for the variations between the melt inclusions from Pichincha and Pan de Azucar. More evidence is brought by the B and  $\delta^{11}\text{B}$  across-arc variations (Figure 8). The continental crust is enriched in B and has a negative  $\delta^{11}\text{B}$  values (43 ppm B and  $\delta^{11}\text{B}$  of  $-8.9\text{‰}$ , average values for the Andean crust) [Kasemann *et al.*, 2000]. If the increase in K<sub>2</sub>O toward the rear arc is due to an increase of the amount of crustal contamination, then Pan de Azucar melt inclusions should be enriched in B compared to Pichincha melt inclusions. Figure 8 shows that this is not the case. Moreover,  $\delta^{11}\text{B}$  values for Pan de Azucar melt inclusions are lower (up to  $-17.9\text{‰}$ ) than the continental crust values. This is also consistent with the early entrapment of these melt inclusions in magnesium-rich olivines. Therefore, in the following, we will ignore the continental crust as a source of B.

[36] Elements such as B, K, and Ba are mobile in most fluids and when normalized to Nb or La, they may be used to track the role of slab-derived fluids. In terms of fluid-mobile elements, melt inclusions from Pichincha have significantly higher fluid-mobile element over Nb or La ratios than melt

**Table 4.** B, Nb, and  $\delta^{11}\text{B}$  Compositions of the Mantle Wedge and the Slab Reservoirs<sup>a</sup>

	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	B (ppm)	Nb (ppm)	Nb/B
MW	$-4.0^{\text{b}}$	$0.05^{\text{b}}$	$0.36^{\text{c}}$	7.20
AOC	$+6.0^{\text{d}}$	$10^{\text{e}}$	$4.80^{\text{f}}$	0.48
SED	$-6.6^{\text{g}}$	$60^{\text{h}}$	$2.50^{\text{i}}$	0.03

<sup>a</sup>MW is the mantle wedge, AOC is the altered oceanic crust, and SED is the sedimentary cover.

<sup>b</sup>N-MORB value from *Chaussidon and Marty* [1995].

<sup>c</sup>*Hofmann* [1988].

<sup>d</sup>*Rosner et al.* [2003], for the Central Andean AOC.

<sup>e</sup>Average of AOC values from DSP/ODP Hole 504b, 200 km south of the Galapagos spreading center (0.69 to 19.3 ppm) [*Ishikawa and Nakamura*, 1992].

<sup>f</sup>*Bailey* [1996].

<sup>g</sup>*Ishikawa and Nakamura* [1993].

<sup>h</sup>Within the range of pelagic sediments from *Ishikawa and Nakamura* [1993] (0 to 160 ppm of B).

<sup>i</sup>Value of site ODP 204 (Columbian trench) compiled by *Plank and Langmuir* [1998].

inclusions from Pan de Azucar; i.e., their compositions change with the depth of release from the slab toward MORB values (hatched area on Figure 8). In addition, Pichincha melt inclusions are characterized by more positive  $\delta^{11}\text{B}$  values, a result that also indicates a change in the nature or the amount of the slab-derived components. However, Pan de Azucar melt inclusions show much higher La/Yb ratios (11.5 to 21.2) than the Pichincha melt inclusions (2.5–5.3). They are also enriched in incompatible elements such as K and LREE. This suggests that the Pan de Azucar melt inclusions were produced by lower degrees of melting. We thus speculate that the cross arc relationships recorded by the compositions of the melt inclusions reflect a decreasing contribution of the slab-derived fluids (and almost certainly differences in the nature of the fluids), which in turn would decrease the extent of melting. This model is similar to that proposed by *Barragán et al.* [1998] to explain the across-arc variations of Ecuadorian bulk lavas.

### 6.3.2. Characterization of the Slab Contribution

[37] The sediments and altered oceanic crust, which are parts of the descending slab, are enriched in boron (from 0 to 160 ppm for sediments [*Ishikawa and Nakamura*, 1993] and from 9 to 69 ppm for the altered oceanic crust [*Spivack and Edmond*, 1987]) whereas the upper mantle is characterized by low boron concentrations (0.05 ppm [*Chaussidon and Marty*, 1995]). The contrasting boron isotope compositions of altered

oceanic crust ( $\delta^{11}\text{B}$  from  $+0.1 \pm 0.4\text{‰}$  to  $+9.2 \pm 0.4\text{‰}$  [*Spivack and Edmond*, 1987]) and sediments ( $\delta^{11}\text{B}$  from  $-17.0 \pm 0.3\text{‰}$  to  $+4.8 \pm 0.1\text{‰}$  for non-carbonate lithologies [*Ishikawa and Nakamura*, 1993]) allow us to discriminate between the relative contributions of these two reservoirs in the source of arc lavas. The variable  $\delta^{11}\text{B}$  can also trace slab transfer mechanisms because  $^{11}\text{B}$  fractionates preferentially into aqueous fluids whereas no fractionation occurs during partial melting [e.g., *Palmer et al.*, 1992]. The release of B and other fluid-mobile elements from the subducting slab into the overlying mantle wedge occurs by (1) progressive dehydration of the downgoing slab which releases fluids less and less enriched in boron and an associate decrease in their  $\delta^{11}\text{B}$  compositions [*Peacock and Hervig*, 1999] or (2) a dehydration more dictated by the breakdown of hydrous phases in certain P-T intervals [e.g., *Ota et al.*, 2008].

[38] In this section, we attempt to model B concentrations and B isotope variations in the melt inclusions to decipher the nature of the slab input recorded by their compositions. Two different inputs can be envisioned: (1) fluids released during slab dehydration and (2) silicate melts derived from partial melting of the slab. In both case, the model follows three consecutive steps: (1) early dehydration of parts of the descending slab, namely the altered oceanic crust and sediments; then (2) metasomatism of the mantle wedge by the slab inputs (dehydrated fluids of silicate melts) under the volcanic arcs; and finally (3) melting of this metasomatized mantle. For the first step, the release of B from the slab is assumed to be a linear function of temperature; therefore we only consider a progressive dehydration similarly to what was proposed for the Chile subduction zone [*Rosner et al.*, 2003]. Since there is, to our knowledge, no precise boron isotope data on clinopyroxenites, we simplify the model by considering only the main peridotitic lithology as the mantle wedge before metasomatism (MW: 0.05 ppm B;  $\delta^{11}\text{B}$  of  $-4.0 \pm 1.6\text{‰}$  [*Chaussidon and Marty*, 1995]; Table 4). Model parameters are presented in Table 4, and model results in Tables 5 and 6.

#### 6.3.2.1. A Slab-Derived Metasomatic Aqueous Fluid Phase

[39] The hypothesis of a source metasomatized by slab-derived fluids is tested through the dehydration of the two slab components: the sediments (SED; Table 4) and the altered oceanic crust (AOC, Table 4) represented by the altered basalts from the Carnegie Ridge. The  $\delta^{11}\text{B}$  values for the sediments



**Table 5.** Summary of the Results of the Model Reproducing the Compositions of Pichincha and Pan de Azucar Melt Inclusion Compositions by Metasomatism of the Mantle Wedge by Dehydration Fluids<sup>a</sup>

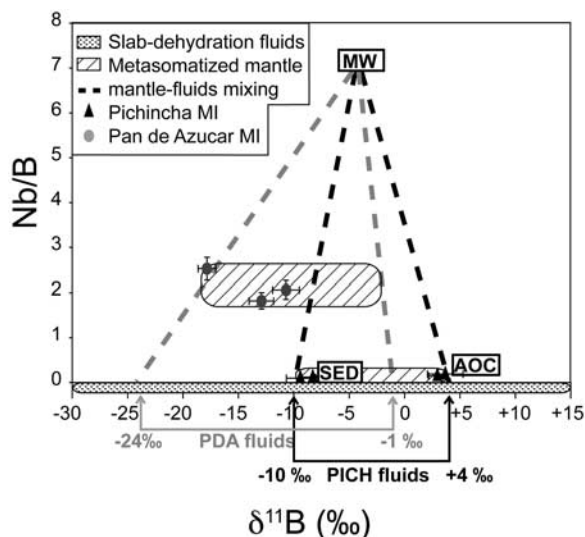
Step		Modeled Pichincha MI		Modeled Pan de Azucar MI	
		AOC	SED	AOC	SED
1	% of B loss in the reservoir	74	76	86	97
	% of H <sub>2</sub> O loss in the reservoir	2.0	2.1	2.9	5.2
	slab-derived fluids				
	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	+3.5	-9.6	-0.8	-24
	B (ppm)	173	960	93	120
2	Nb (ppm)	0	0	0	0
	Nb/B	0	0	0	0
	% of fluid added into the MW	1		0.1	
	metasomatized MW				
	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	from +3.3 to -9.6		from -1.9 to -18.1	
3	B (ppm)	from 2 to 6		from 0.15 to 0.20	
	Nb (ppm)	0.36		0.36	
	Nb/B	from 0.05 to 0.2		from 2 to 2.5	
	% of partial melting of the metasomatized MW	25		0.1	
	melting of the metasomatized MW				
$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	from +3.3 to -9.6		from -1.9 to -18.1		
B (ppm)	from 7 to 21		from 3 to 4		
Nb (ppm)	1.3		7.3		
Nb/B	from 0.05 to 0.2		from 2 to 2.5		

<sup>a</sup>Reservoir compositions are detailed in Table 4. AOC is altered oceanic crust; SED is sedimentary cover; MW is mantle wedge; MI is melt inclusion. Step 1 is early dehydration of the slab reservoir; step 2 is metasomatism of the mantle wedge by slab-derived fluids; step 3 is melting of the metasomatized mantle wedge. We assume that Nb is a highly incompatible in aqueous fluids. We consider a B isotopic fractionation between fluid and solid of +7‰ at 800°C [Williams *et al.*, 2001], a B partition coefficient between fluid and solid of 0.015 [e.g. You *et al.*, 1996], and a B bulk partition coefficient of 0.04 between the residue and the melt (calculated using the partition coefficients between the different minerals and a basaltic melt [Chaussidon and Libourel, 1993; Adam and Green, 2006], starting from a spinel lherzolite composition (KLB-1 [Takahashi, 1986]). If we add 25% of an amphibole-bearing olivine clinopyroxenite (OCA2 [Médard *et al.*, 2006]) to this source, the value of the bulk partition coefficient does not change significantly. We used the same partition coefficient between solid and melt for Nb and B [Ryan *et al.*, 1996], implying that the Nb/B ratio is not fractionated during partial melting.

**Table 6.** Summary of the Results of the Model Reproducing the Compositions of Pichincha and Pan de Azucar Melt Inclusion Compositions by Metasomatism of the Mantle Wedge by Silicate Melts<sup>a</sup>

Step		Modeled Pichincha MI		Modeled Pan de Azucar MI	
		AOC	SED	AOC	SED
1	% of B loss in the reservoir	30	35	65	90
	% of H <sub>2</sub> O loss in the reservoir	0.5	0.7	1.6	3.4
	slab-derived melts				
	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	+3.5	-9.6	-1.4	-22.5
	B (ppm)	38	212	19	33
2	Nb (ppm)	26	14	26	14
	Nb/B	>0.1	0.06	1.4	0.4
	% of melts added into the MW	The model does not reproduce Pichincha MI		0.5-1%	
	metasomatized MW			from -1.9 to -18.2	
	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	compositions (see text for details)		from 0.21 to 0.24	
3	B (ppm)			from 0.4 to 0.6	
	Nb (ppm)			from 2 to 2.6	
	Nb/B			1	
	% of partial melting of the metasomatized MW			from -1.9 to -18.2	
	melting of the metasomatized MW				
$\delta^{11}\text{B}$ (‰)			from 4 to 5		
B (ppm)			from 8 to 12		
Nb (ppm)			from 2 to 2.6		
Nb/B					

<sup>a</sup>See caption of Table 5 for details. To model slab partial melting, we used a similar melt/solid partition coefficient to the one used for mantle melting (0.04 for both B and Nb, see caption of Table 5), and a degree of melting of the slab of 15% [Rapp *et al.*, 1999].



**Figure 9.** Modeling of the compositions in  $\delta^{11}\text{B}$  and Nb/B of Pichincha and Pan de Azucar melt inclusions (MI) by metasomatism of the mantle wedge by slab-derived fluids. Because slab dehydration induces boron isotope fractionation (see text for details), all the fluids from the different stages of slab dehydration have different  $\delta^{11}\text{B}$  values. However, they all have Nb/B values close to zero. Metasomatism of the mantle wedge can be expressed as mixing (dotted lines) between these dehydration fluids (dotted area) and the mantle reservoir (MW). The  $\delta^{11}\text{B}$  values of fluids that modify the source of the melt inclusions (PICH fluids and PDA fluids) are determined by the linear fit between the mantle wedge compositions and the range of compositions of the respective melt inclusions. The parameters for the different components are from Table 4 and model parameters from Table 5. Errors bars are  $1\sigma$  error of mean ( $\sigma/\sqrt{n}$ ).

and AOC are taken from the literature and from geographical regions relevant to the present geological settings. The sedimentary cover of the Carnegie ridge consists of various pelagic sediments interbedded with chert horizons (ODP legs of site 1238 and 1239, off the Ecuadorian coast, on the Carnegie ridge) [Mix *et al.*, 2003]. The variable  $\delta^{11}\text{B}$  values of modern marine sediments range from  $-6.6 \pm 0.1$  to  $+4.8 \pm 0.1\text{‰}$  [Ishikawa and Nakamura, 1993]. The same authors also analyzed one Triassic chert, which has a  $\delta^{11}\text{B}$  of  $-17.0 \pm 0.1\text{‰}$ . To account for the presence of cherts in the Carnegie ridge sedimentary cover, we chose to use the most negative value of the pelagic sediments range ( $-6.6\text{‰}$ , Table 4). The Central Andean AOC is estimated to have a  $\delta^{11}\text{B}$  value of  $+6.0\text{‰}$  [Rosner *et al.*, 2003], which is similar to the average  $\delta^{11}\text{B}$  values of the AOC from DSP/ODP Hole 504b, 200 km south of the Galapagos spread-

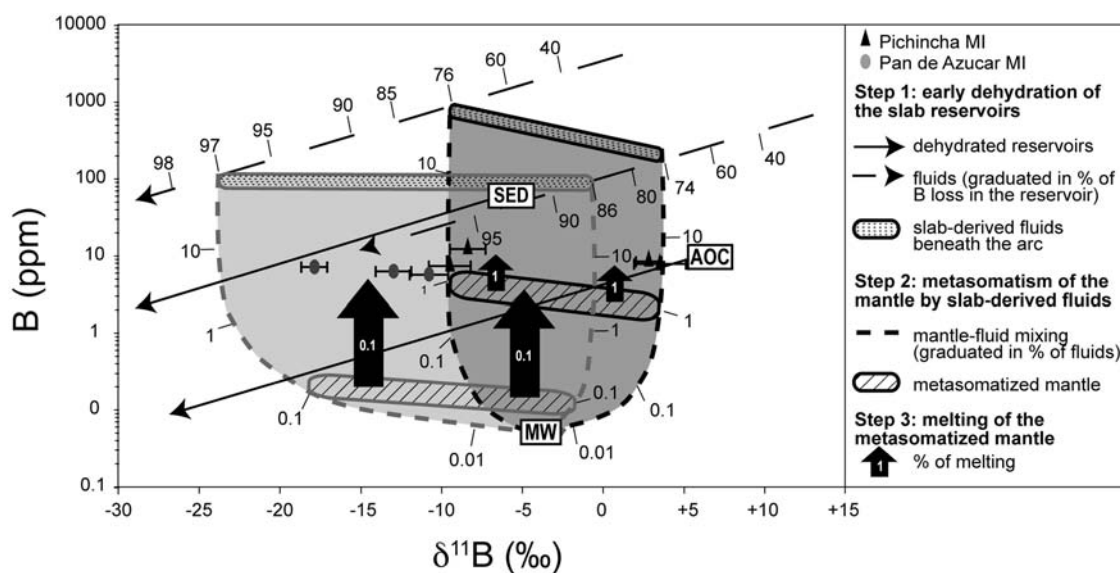
ing center ( $+2.2 \pm 0.1$  to  $+10.6 \pm 0.2\text{‰}$ ) [Ishikawa and Nakamura, 1992].

[40] In the following discussion, starting from the composition of the Pichincha and Pan de Azucar melt inclusions, we assess the composition of the fluids that metasomatize the mantle wedge, and then we constrain the amount of dehydration of the slab required for the formation of these fluids. Plots of Nb/B versus  $\delta^{11}\text{B}$  (Figure 9) and B versus  $\delta^{11}\text{B}$  (Figure 10) are used to constrain the metasomatism of the mantle wedge and the dehydration of the slab, respectively.

[41] Nb and B have similar partition coefficients between solid and melt [Kessel *et al.*, 2005] during partial melting but one is a fluid-immobile element (Nb) and the other is fluid-mobile (B). They are commonly used to track slab-derived inputs in the source of arc magmas [e.g., Ryan *et al.*, 1996]. Boron isotopes do not fractionate at magmatic temperatures [Palmer *et al.*, 1992], therefore in a graph of Nb/B versus  $\delta^{11}\text{B}$ , a melt will be superimposed on its source. In these conditions, the  $\delta^{11}\text{B}$  and Nb/B values of the melt inclusions are similar to those of their sources (hatched area, Figure 9) and the Nb/B ratio of dehydration fluids is close to zero (dotted area in Figure 9) [e.g., Ishikawa *et al.*, 2001].

[42] In Figure 9, metasomatism of the mantle wedge can be expressed as mixing (dotted line, Figure 9) between these dehydration fluids and the mantle reservoir (MW, Figure 9). The difference in Nb/B between the source of the Pichincha melt inclusions and that of Pan de Azucar melt inclusions reflects different mixing proportions of fluids into the mantle: moving upward on a mixing line corresponds to a decrease in the fluid input into the mantle source. Therefore, the source of Pan de Azucar melt inclusions has been less metasomatized than that of Pichincha melt inclusions. This is in good agreement with the across-arc variations of trace elements ratios in the melt inclusions described previously.

[43] In the case of Pichincha, the fluids that modify the source of the melt inclusions are heterogeneous and have  $\delta^{11}\text{B}$  varying between about  $-10\text{‰}$  and  $+4\text{‰}$  (dotted black lines, Figure 9). These values are the linear fit between the mantle wedge compositions and the range of compositions of the Pichincha melt inclusions on Figure 9. Therefore they correspond to the maximum and minimum values, respectively; that is, the range in the isotope composition of the metasomatizing fluids could be



**Figure 10.** Modeling of the compositions in  $\delta^{11}\text{B}$  and B of the Pichincha and Pan de Azucar melt inclusions (MI) by metasomatism of the mantle wedge by slab-derived fluids. The parameters for the different components are from Table 4 and model parameters from Table 5. Errors bars are  $1\sigma$  error of mean ( $\sigma/\sqrt{n}$ ).

larger. Similarly, the fluids that modify the source of Pan de Azucar melt inclusions are chemically heterogeneous and have  $\delta^{11}\text{B}$  values between about  $-24\text{‰}$  and  $-1\text{‰}$  (dotted gray lines, Figure 9).

[44] During dehydration, both the B concentration and the  $\delta^{11}\text{B}$  value of the slab residue decrease [e.g., *Bebout et al.*, 1993; *Gurenko et al.*, 2005]. At the same time, the fluids released are enriched in B compared to the residue. The first fluids released are extremely enriched in B due to the incompatible behavior of B. As the slab goes down, dehydration fluids become less enriched in B and less fractionated relative to the residue (due to the increase in temperature) [*Williams et al.*, 2001]. Therefore, the heterogeneous fluids that metasomatized the sources of the Pichincha and Pan de Azucar melt inclusions can be modeled by a mixing process between AOC-derived fluids (end-members with the highest  $\delta^{11}\text{B}$  values) and SED-derived fluids (end-members with the lowest  $\delta^{11}\text{B}$  values) at two different stages of dehydration (more dehydrated in the case of Pan de Azucar, where all the fluid end-members are shifted toward more negative  $\delta^{11}\text{B}$  values).

[45] The variations of B and  $\delta^{11}\text{B}$  in the melt inclusions were reproduced using a Rayleigh-type dehydration model of the slab components with instantaneous fluid compositions (Table 5 and Figure 10). Only the composition of the fluids released under the arc is relevant to this study, and not the first liquids released early into the

accretionary prism. For that reason, a constant isotopic fractionation value, calculated at the temperature of the slab beneath the volcanic arc, is used in the model. In a young and hot subduction zone such as the Ecuador trench, the temperature under the arc reaches  $800^\circ\text{C}$  (thermal modeling from *Peacock* [2003], using the example of the Nankai warm subduction zone) and therefore the B isotope fractionation between fluids and solid is  $+7\text{‰}$  [*Williams et al.*, 2001]. The Pichincha heterogeneous fluids can be reproduced by a mixing of fluids released after the AOC and SED lost 74 and 76% of B, respectively. This corresponds to a loss of 2.0 and 2.1% of initial  $\text{H}_2\text{O}$ , respectively (using a B partition coefficient between fluid and solid of 0.015 [e.g., *You et al.*, 1996], Figure 10, Table 5). These results are consistent with the fact that most of the boron is released before the volcanic arc, mainly in the accretionary prism [*Leeman and Sisson*, 1996]. The Pan de Azucar heterogeneous fluids can be reproduced by a mixing of fluids released after the AOC and SED lost 86 and 97% of B, respectively (which corresponds to a loss of 2.9 and 5.2% of initial  $\text{H}_2\text{O}$ , respectively; Figure 10, Table 5).

[46] Using these fluids compositions (Table 5), the calculated amount of fluids added in the mantle to reproduce Nb/B contents of the melt inclusions is 1% beneath Pichincha, whereas it decreases down to 0.1% beneath Pan de Azucar (Figure 10). This decrease in the slab input from the front arc to the



rear arc is in good agreement with the decrease in the B/Nb or Ba/Nb trace elements ratios described previously. Finally, a degree of melting of the metasomatized sources of the Pichincha and Pan de Azucar melt inclusions (with 2–6 and 0.15–0.20 ppm B, respectively) of 25% and 0.1% reproduces the B contents of the melt inclusions (Table 5). These degrees of melting are close to what has been proposed for the Ecuadorian lavas (15% for the front arc lavas, down to 2% for the rear arc lavas [Barragán *et al.*, 1998]). Moreover, the decrease in the degree of melting from the front arc to the rear arc is in good agreement with the decrease of the La/Yb ratio reported previously. However, the B and Nb concentrations of the modeled melts for Pan de Azucar (3–4 ppm and 7.3 ppm, respectively) are slightly lower than the B and Nb concentrations of Pan de Azucar melt inclusions (5–7 ppm and 11–18 ppm, respectively).

#### 6.3.2.2. A Slab-Derived Metasomatic Silicate Melt Phase

[47] Previous studies on the Ecuadorian lavas have reported slab melts occurrences [e.g., Monzier *et al.*, 1997; Bourdon *et al.*, 2003; Samaniego *et al.*, 2005]. Therefore the metasomatic agent can also be derived from the melting of the subducting slab. The hypothesis of a source enriched by slab-derived melts was tested using a model of partial melting of the slab components (same components as the fluids metasomatism model, Table 4). First, the early dehydration of the slab was modeled in the same way as in the previous case for fluids (Rayleigh-type dehydration of slab reservoirs). Then the partially dehydrated residue melts beneath the arc. Melting occurs at a higher temperature than dehydration, so it does not produce a significant boron isotope fractionation [e.g., Palmer *et al.*, 1992]. Therefore the slab-derived melts will have the same  $\delta^{11}\text{B}$  as the source reservoir. As Nb and B have similar solid-melt partition coefficients [Kessel *et al.*, 2005; Ryan *et al.*, 1996], the melts will also have the same Nb/B ratios as their source reservoir. In Figure 11, the B, Nb, and  $\delta^{11}\text{B}$  compositions of the slab melts are calculated by a model of batch melting of both dehydrated SED and dehydrated AOC (Table 6). The dehydrated slab residue and their melts are superimposed during each step of dehydration (i.e., the black arrows representing the melting of the slab in Figure 11a become a point in Figure 11b, situated at the end of the dehydrated reservoirs arrows). During dehydration,  $\delta^{11}\text{B}$  of

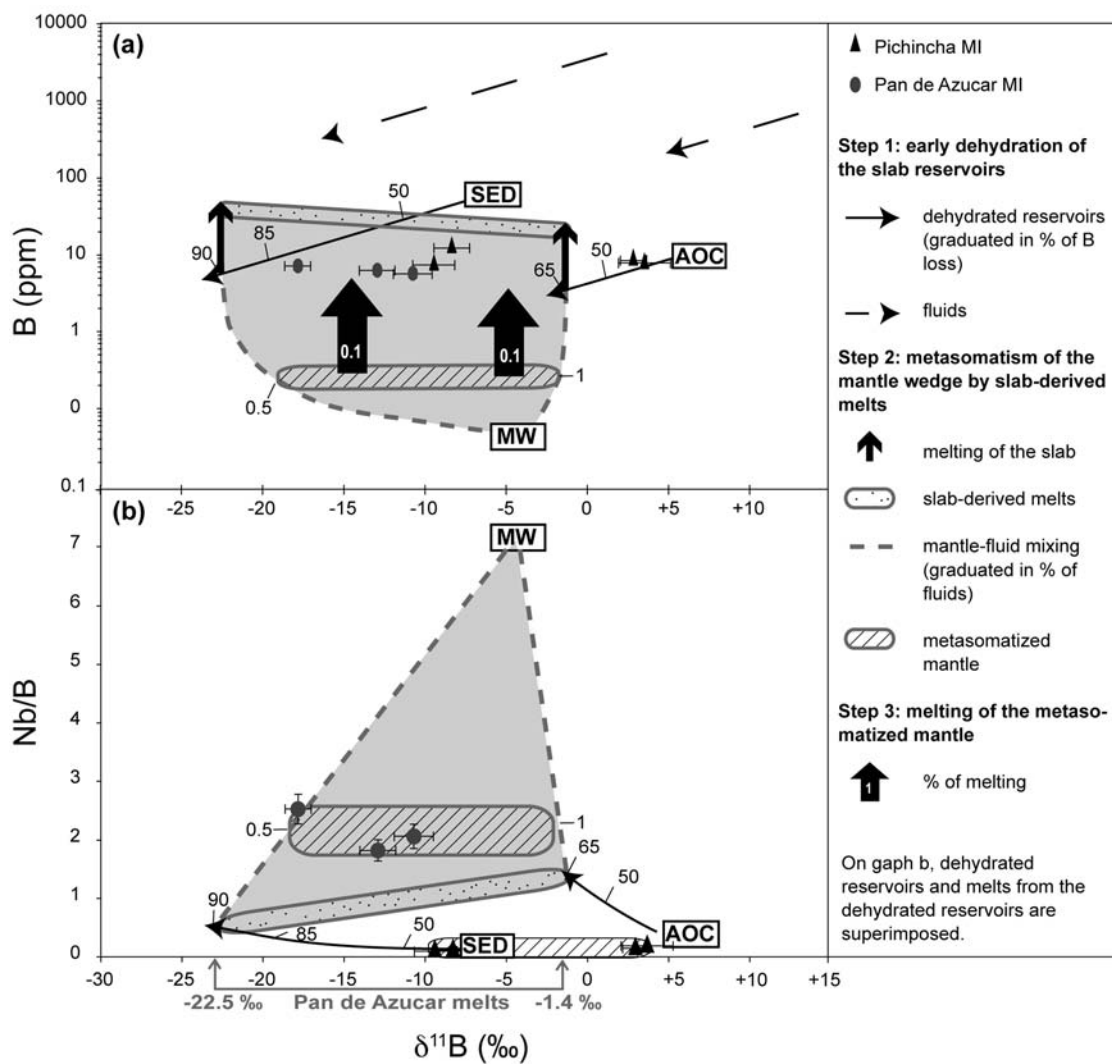
the residue decreases, whereas Nb/B increases (Figures 11a and 11b).

[48] On the one hand, the model suggests that mixing between mantle (Nb/B of 7.2, Table 4) and AOC melts (Nb/B > 0.48, Figure 9, Table 6) cannot reproduce Pichincha melt inclusion compositions (Nb/B of 0.1–0.2). On the other hand, melting of the dehydrated SED only cannot generate the highest  $\delta^{11}\text{B}$  measured in Pichincha melt inclusions (up to +3.2‰). Therefore, Pichincha melt inclusions cannot be derived from a mantle metasomatized by slab melts only. The possibility remains that both AOC-derived fluids and SED-derived melts took part in the formation of Pichincha melt inclusions. However, this model is more complex and was not considered here because the model of a source metasomatized by fluids satisfactorily explains the compositions of Pichincha melt inclusions.

[49] In the case of Pan de Azucar, the compositions of the melt inclusions (Nb/B of 1.8–2.5) can result from a mixing event between mantle melts and both dehydrated AOC-derived melts and dehydrated SED-derived melts. Melts with  $\delta^{11}\text{B}$  of –1.4‰ and –22.5‰ can be generated from the melting of the dehydrated AOC and SED components, after 65 and 90% of B loss, respectively (i.e., 1.6% and 3.4% of H<sub>2</sub>O loss, respectively, Figure 11, Table 6). After the addition of 0.5–1% of these melts to the mantle wedge, and after 1% of melting of this metasomatized source, the melts produced contain 4–5 ppm of B and 8–12 ppm of Nb (Table 6). The results of the latter model are more consistent with the compositions of Pan de Azucar melt inclusions than those of a model of metasomatism by dehydration fluids. This is in good agreement with the conclusions of Hoffer *et al.* [2008], where the lavas from the Ecuadorian rear-arc are interpreted as a result of the partial melting of a mantle metasomatized by slab melts.

## 7. Conclusion

[50] As major element compositions of the Pichincha and the Pan de Azucar melt inclusions do not fall on a continuous extension of the trends defined by the host lava suites, they cannot be related to these suites through low-pressure fractionation paths. They define a distinct population of primitive, nepheline-normative magmas characterized by high CaO concentrations, which are not



**Figure 11.** Modeling of the compositions in  $\delta^{11}\text{B}$ , (a) B, and (b) Nb/B of Pan de Azucar melt inclusions (MI) by metasomatism of the mantle wedge by slab-derived melts. The parameters for the different components are from Table 4 and model parameters from Table 6. Errors bars are  $1\sigma$  error of mean ( $\sigma/\sqrt{n}$ ).

**Table A1.** Detail of Electron Microprobe Replicate Measurements on VG-A99 Basaltic Glass<sup>a</sup>

VG-A99	Over One Session (This Study)		Over 1 Year <sup>b</sup>		USGS <sup>c</sup>	
	n = 10 Mean	Standard Deviation	n = 10 Mean	Standard Deviation	n = 10 Mean	Standard Deviation
Na <sub>2</sub> O	2.67	0.10	2.73	0.11	2.72	0.16
MgO	4.99	0.08	5.02	0.09	5.04	0.1
K <sub>2</sub> O	0.85	0.04	0.86	0.03	0.82	0.03
CaO	9.12	0.05	9.13	0.09	9.04	0.11
TiO <sub>2</sub>	4.18	0.05	4.17	0.07	3.95	0.09
FeO	13.08	0.22	13.24	0.31	13.15	0.16
MnO	0.23	0.07	0.20	0.06	0.19	0.02
SiO <sub>2</sub>	50.80	0.19	51.11	0.54	51.06	0.46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.51	0.12	12.66	0.15	12.44	0.13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.48	0.06	0.46	0.05	0.43	0.03
Total	98.90		99.30		98.84	

<sup>a</sup> Average compositions and standard deviation in wt%.

<sup>b</sup> J. L. Devidal (personal communication, 2008); 1 year of routine analysis of VG-A99 on the Cameca SX 100 electron microprobe at LMV, Clermont-Ferrand.

<sup>c</sup> From *Thorner et al.* [2002].

expressed as bulk lavas. Their origin is attributed to a mixing between partial melts of amphibole-bearing olivine clinopyroxenite lithologies (similar to those found in lower crustal or shallow upper mantle cumulates in arc environments) and of peridotitic lithologies. These results give further support to the assertion that such magmas occur in arcs around the world and contribute early to the host lava history [*Schiano et al.*, 2000].

[51] Trace elements and boron isotope compositions of the melt inclusions indicate that the across-arc geochemical changes previously reported for the Ecuadorian Andes are likely to result from the change of the slab input with increasing slab depth, and from the variation of the sediment-derived component. The slab component that metasomatizes the source of the Pichincha melt inclusions can be attributed to a heterogeneous fluid that is derived from both sediment and altered oceanic crust sources. The component that metasomatizes the source of the Pan de Azucar melt inclusions can be either a heterogeneous aqueous fluid or a heterogeneous silicate melt, both derived from different degrees of dehydration of altered oceanic crust and sediments. However, B and Nb concentrations in Pan de Azucar melt inclusions are better reproduced with the model of slab melt metasomatism.

## Appendix A

[52] Appendix A contains Table A1 showing a detail of electron microprobe replicate measurements on VG-A99 basaltic glass.

## Acknowledgments

[53] This paper is dedicated to the memory of Jean-Philippe Eissen, who initiated this project, and provided the Pichincha samples. The authors are grateful to G. Hoffer for providing the Pan de Azucar samples. This study has benefited from constructive discussions with K. Koga, J.-L. Le Pennec, E. Médard, P. Samaniego, E. Bourdon, S. Lambart, and A.-S. Bouvier. Special thanks go to the following persons: J.-L. Devidal for technical assistance with the electron microprobe and N. Shimizu, D. Mangin, M. Champenois, and C. Rollion-Bard for their precious help with the ion microprobe. This study was supported by an ANR “Jeune Chercheur” grant (2006, CNRS, France) to E. Rose-Koga. The authors would like to thank V. Salters, G. Bebout R. Tanaka, A. Gurenko, and an anonymous reviewer for their constructive reviews and comments.

## References

- Adam, J., and T. Green (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, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *152*, 1–17, doi:10.1007/s00410-006-0085-4.
- Bailey, J. C. (1996), Role of subducted sediments in the genesis of Kurile-Kamchatka island arc basalts; Sr isotopic and elemental evidence, *Geochem. J.*, *30*, 289–321.
- Baker, M. B., and E. M. Stolper (1994), Determining the composition of high-pressure mantle melts using diamond aggregates, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *58*, 2811–2827, doi:10.1016/0016-7037(94)90116-3.
- Baker, M. B., M. M. Hirschmann, M. S. Ghiorso, and E. M. Stolper (1995), Compositions of near-solidus peridotite melts from experiments and thermodynamic calculations, *Nature*, *375*, 308–311, doi:10.1038/375308a0.
- Baronnet, A. (1984), Growth kinetics of the silicates - A review of basic concepts, *Fortschr. Mineral.*, *62*, 187–232.



- Barragán, R., D. Geist, M. L. Hall, P. Larson, and M. Kurz (1998), Subduction controls on the compositions of lavas from the Ecuadorian Andes, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *154*, 153–166, doi:10.1016/S0012-821X(97)00141-6.
- Beattie, P. (1994), Systematics and energetics of trace-element partitioning between olivine and silicate melts: Implications for the nature of mineral/melt partitioning, *Chem. Geol.*, *117*, 57–71, doi:10.1016/0009-2541(94)90121-X.
- Bebout, G. E., J. G. Ryan, and W. P. Leeman (1993), B-Be systematics in subduction-related metamorphic rocks: Characterization of the subducted component, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *57*, 2227–2237, doi:10.1016/0016-7037(93)90565-E.
- Bourdon, E., J.-P. Eissen, M.-A. Gutscher, M. Monzier, M. L. Hall, and J. Cotten (2003), Magmatic response to early aseismic ridge subduction: The Ecuadorian margin case (South America), *Earth Planet. Sci. Lett.*, *205*, 123–138, doi:10.1016/S0012-821X(02)01024-5.
- Bryant, J. A., G. M. Yogodzinski, M. L. Hall, J. L. Lewicki, and D. G. Bailey (2006), Geochemical constraints on the origin of volcanic rocks from the Andean Northern Volcanic Zone, Ecuador, *J. Petrol.*, *47*, 1147–1175, doi:10.1093/ptrology/egl006.
- Chaussidon, M., and G. Libourel (1993), Boron partitioning in the upper mantle: An experimental and ion probe study, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *57*, 5053–5062, doi:10.1016/0016-7037(93)90607-X.
- Chaussidon, M., and B. Marty (1995), Primitive boron isotope composition of the mantle, *Science*, *269*, 383–386, doi:10.1126/science.269.5222.383.
- Dalton, J., and D. C. Presnall (1998), The continuum of primary carbonatitic-kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolites: Data from the system CMAS-CO at 6 GPa, *J. Petrol.*, *39*, 1953–1964, doi:10.1093/ptrology/39.11.1953.
- Danyushevsky, L. V., F. N. Della-Pasqua, and S. Sokolov (2000), Re-equilibration of melt inclusions trapped by magnesian olivine phenocrysts from subduction-related magmas: Petrological implications, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *138*, 68–83, doi:10.1007/PL00007664.
- Danyushevsky, L. V., R. A. J. Leslie, A. J. Crawford, and P. Durance (2004), Melt inclusions in primitive olivine phenocrysts: The role of localized reaction processes in the origin of anomalous compositions, *J. Petrol.*, *45*, 2531–2553, doi:10.1093/ptrology/egh080.
- Fahey, A. J., E. K. Zinner, G. Crozaz, and A. S. Kornacki (1987), Microdistributions of Mg isotopes and REE abundances in a Type A calcium-aluminum-rich inclusion from Efremovka, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *51*, 3215–3229, doi:10.1016/0016-7037(87)90130-X.
- Falloon, T. J., L. V. Danyushevsky, and D. H. Green (2001), Peridotite melting at 1 GPa: Reversal experiments on partial melts compositions produced by peridotite-basalt sandwich experiments, *J. Petrol.*, *42*, 2363–2390, doi:10.1093/ptrology/42.12.2363.
- Faure, F., and P. Schiano (2005), Experimental investigation of equilibration conditions during forsterite growth and melt inclusion formation, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *236*, 882–898, doi:10.1016/j.epsl.2005.04.050.
- Fornari, M., M. Monzier, P. Samaniego, C. Robin, B. Beate, E. Bourdon, J.-P. Eissen, and G. Féraud (2004), Ar-Ar dating of active quaternary Pichincha volcano, Quito, Ecuador, paper presented at 1st General Assembly, Eur. Geosci. Union, Nice, France.
- Gaetani, G. A., and T. L. Grove (1998), The influence of water on melting of mantle peridotite, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *131*, 323–346, doi:10.1007/s004100050396.
- Garrison, J. M., and J. P. Davidson (2003), Dubious case for slab melting in the Northern volcanic zone of the Andes, *Geology*, *31*, 565–568, doi:10.1130/0091-7613(2003)031<0565:DCFSMI>2.0.CO;2.
- Gill, J. G. (1981), *Orogenic Andesites and Plate Tectonics*, 390 pp., Springer, New York.
- Green, D. H., and A. E. Ringwood (1967), The genesis of basaltic magma, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *15*, 103–190, doi:10.1007/BF00372052.
- Guillier, B., J.-L. Chatelain, É. Jaillard, H. Yepes, G. Poupinet, and J.-F. Fels (2001), Seismological evidence on the geometry of the orogenic system in central-northern Ecuador (South America), *Geophys. Res. Lett.*, *28*, 3749–3752, doi:10.1029/2001GL013257.
- Gurenko, A. A., and M. Chaussidon (1995), Enriched and depleted primitive melts included in olivine from Icelandic tholeiites: Origin by continuous melting of a single mantle column, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *59*, 2905–2917, doi:10.1016/0016-7037(95)00184-0.
- Gurenko, A. A., R. B. Trumbull, R. Thomas, and J. M. Lindsay (2005), A melt inclusion record of volatiles, trace elements and Li-B isotope variations in a single magma system from the Plat Pays Volcanic Complex, Dominica, Lesser Antilles, *J. Petrol.*, *46*, 2495–2526, doi:10.1093/ptrology/egi063.
- Gutscher, M.-A., J.-L. Olivet, D. Aslanian, J.-P. Eissen, and R. C. Maury (1999), The “lost Inca Plateau”: Cause of flat subduction beneath Peru?, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *171*, 335–341, doi:10.1016/S0012-821X(99)00153-3.
- Hervig, R. L., G. M. Moore, L. B. Williams, S. M. Peacock, J. R. Holloway, and K. Roggensack (2002), Isotopic and elemental partitioning of boron between hydrous fluid and silicate melt, *Am. Mineral.*, *87*, 769–774.
- Hidalgo, S., M. Monzier, H. Martin, G. Chazot, J.-P. Eissen, and J. Cotten (2007), Adakitic magmas in the Ecuadorian Volcanic Front: Petrogenesis of the Iliniza Volcanic Complex (Ecuador), *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *159*, 366–392, doi:10.1016/j.jvolgeores.2006.07.007.
- Hildreth, W., and S. Moorbath (1988), Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of Central Chile, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *98*, 455–489, doi:10.1007/BF00372365.
- Hirose, K. (1997), Partial melt compositions of carbonated peridotite at 3 GPa and role of CO<sub>2</sub> in alkali-basalt magma generation, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 2837–2840, doi:10.1029/97GL02956.
- Hirose, K., and T. Kawamoto (1995), Hydrous partial melting of lherzolite at 1 GPa: The effect of H<sub>2</sub>O on the genesis of basaltic magmas, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *133*, 463–473, doi:10.1016/0012-821X(95)00096-U.
- Hirose, K., and I. Kushiro (1993), Partial melting of dry peridotites at high pressures: Determination of compositions of melts segregated from peridotite using aggregates of diamond, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *114*, 477–489, doi:10.1016/0012-821X(93)90077-M.
- Hirschmann, M. M., and M. Pertermann (2000), Application of MELTS to pyroxenite partial melting in basalt source regions, *J. Conf. Abstr.*, *5*, 519.
- Hirschmann, M. M., M. B. Baker, and E. M. Stolper (1998), The effect of alkalis on the silica content of mantle-derived melts, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *62*, 883–902, doi:10.1016/S0016-7037(98)00028-3.



- Hirschmann, M. M., T. Kogiso, M. B. Baker, and E. M. Stolper (2003), Alkalic magmas generated by partial melting of garnet pyroxenite, *Geology*, *31*, 481–484, doi:10.1130/0091-7613(2003)031<0481:AMGBPM>2.0.CO;2.
- Hoffer, G. (2008), Fusion partielle d'un manteau métasomaté par un liquide adakitique: Approches géochimique et expérimentale de la genèse et de l'évolution des magmas de l'arrière-arc équatorien, Ph.D. thesis, 320 pp, Blaise Pascal Univ., Clermont-Ferrand, France.
- Hoffer, G., J.-P. Eissen, B. Beate, E. Bourdon, M. Fornari, and J. Cotten (2008), Geochemical and petrological constraints on rear-arc magma genesis processes in Ecuador: The Puyo cones and Mera lavas volcanic formations, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *176*, 107–118, doi:10.1016/j.jvolgeores.2008.05.023.
- Hofmann, A. W. (1988), Chemical differentiation of the Earth: The relationship between mantle, continental crust and oceanic crust, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *90*, 297–314, doi:10.1016/0012-821X(88)90132-X.
- Ishikawa, T., and E. Nakamura (1992), Boron isotope geochemistry of the oceanic crust from DSDP/ODP Hole 504B, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *56*, 1633–1639, doi:10.1016/0016-7037(92)90230-G.
- Ishikawa, T., and E. Nakamura (1993), Boron isotope systematics of marine sediments, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *117*, 567–580, doi:10.1016/0012-821X(93)90103-G.
- Ishikawa, T., and E. Nakamura (1994), Origin of the slab component in arc lavas from across-arc variation of B and Pb isotopes, *Nature*, *370*, 205–208, doi:10.1038/370205a0.
- Ishikawa, T., F. Tera, and T. Nakazawa (2001), Boron isotope and trace element systematics of the three volcanic zones in the Kamchatka arc, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *65*, 4523–4537, doi:10.1016/S0016-7037(01)00765-7.
- Ito, K., and G. C. Kennedy (1974), The composition of liquids formed by partial melting of eclogites at high temperatures and pressures, *J. Geol.*, *82*, 383–392.
- Jarosewich, E., A. S. Parkes, and L. B. Wiggins (1979), Microprobe analyses of four natural glasses and one mineral: An interlaboratory study of precision and accuracy, *Smithson. Contrib. Earth Sci.*, *22*, 53–67.
- Jochum, K. P., et al. (2006), MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *7*, Q02008, doi:10.1029/2005GC001060.
- Jugo, P. J., R. W. Luth, and J. P. Richards (2005), Experimental data on the speciation of sulfur as a function of oxygen fugacity in basaltic melts, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *69*, 497–503, doi:10.1016/j.gca.2004.07.011.
- Kasemann, S., J. Erzinger, and G. Franz (2000), Boron recycling in the continental crust of the central Andes from the Paleozoic to Mesozoic, NW Argentina, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *140*, 328–343, doi:10.1007/s004100000189.
- Keshav, S., G. H. Gudfinnsson, G. Sen, and Y. Fei (2004), High-pressure melting experiments on garnet clinopyroxenite and the alkalic to tholeiitic transition in ocean-island basalts, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *223*, 365–379, doi:10.1016/j.epsl.2004.04.029.
- Kessel, R., M. W. Schmidt, P. Ulmer, and T. Pettke (2005), Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120–180 km depth, *Nature*, *437*, 724–727, doi:10.1038/nature03971.
- Kilinc, A., I. S. E. Carmichael, M. L. Rivers, and R. O. Sack (1983), The Ferric-Ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *83*, 136–140, doi:10.1007/BF00373086.
- Kogiso, T., and M. Hirschmann (2001), Experimental study of clinopyroxenite partial melting and the origin of ultra-calcic melt inclusions, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *142*, 347–360.
- Kogiso, T., and M. M. Hirschmann (2006), Partial melting experiments of bimineraleclogite and the role of recycled mafic oceanic crust in the genesis of ocean island basalts, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *249*, 188–199, doi:10.1016/j.epsl.2006.07.016.
- Kogiso, T., K. Hirose, and E. Takahashi (1998), Melting experiments on homogeneous mixtures of peridotite and basalt: Application to the genesis of ocean island basalts, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *162*, 45–61, doi:10.1016/S0012-821X(98)00156-3.
- Kogiso, T., M. M. Hirschmann, and D. J. Frost (2003), High-pressure partial melting of garnet pyroxenite: Possible mafic lithologies in the source of ocean island basalts, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *216*, 603–617, doi:10.1016/S0012-821X(03)00538-7.
- Kogiso, T., M. M. Hirschmann, and M. Pertermann (2004), High-pressure partial melting of mafic lithologies in the mantle, *J. Petrol.*, *45*, 2407–2422, doi:10.1093/petrology/egh057.
- Kushiro, I. (1996), Partial melting of a fertile mantle peridotite at high pressures: An experimental study using aggregates of diamond, in *Earth Processes: Reading the Isotopic Code*, *Geophys. Monogr. Ser.*, vol. 95, edited by A. Basu and S. Hart, pp. 109–022, AGU, Washington, D. C.
- Langmuir, C. H., A. Bézos, S. Escrig, and S. Parman (2006), Chemical systematics and hydrous melting of the mantle in back-arc basins, in *Back-Arc Spreading Systems: Geological, Biological, Chemical, and Physical Interactions*, *Geophys. Monogr. Ser.*, vol. 166, edited by D. M. Christie et al., pp. 87–146, AGU, Washington, D. C.
- Laubier, M., P. Schiano, R. Doucelance, L. Ottolini, and D. Laporte (2007), Olivine-hosted melt inclusions and melting processes beneath the FAMOUS zone (Mid-Atlantic Ridge), *Chem. Geol.*, *240*, 129–150, doi:10.1016/j.chemgeo.2007.02.002.
- Leeman, W. P., and V. B. Sisson (1996), Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes, in *Boron Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, *Rev. in Mineral.*, vol. 33, edited by E. S. Grew and L. M. Anovitz, pp. 646–708, Mineral. Soc. of Am., Washington, D. C.
- Médard, E., M. W. Schmidt, P. Schiano, and L. Ottolini (2006), Melting of amphibole-bearing wehrlites: an experiment study on the origin of ultra-calcic nepheline-normative melts, *J. Petrol.*, *47*, 481–504, doi:10.1093/petrology/egi083.
- Mix, A. C., et al. (2003), Site 1238 and 1239, *Proc. Ocean Drill. Program, Init. Rep.*, *202*, 93 pp.
- Monzier, M., C. Robin, M. L. Hall, J. Cotten, P. Mothes, J.-P. Eissen, and P. Samaniego (1997), Les adakites d'Équateur: Modèle préliminaire, *C. R. Acad. Sci., Ser. II*, *324*, 545–552.
- Monzier, M., C. Robin, M. L. Hall, J. Cotten, and P. Samaniego (1999), Geochemistry and tectonics at the southern termination of the Northern volcanic zone (Riobamba volcanoes, Ecuador); preliminary results, paper presented at 4th International Symposium on Andean Geodynamics, Inst. de Rech. pour le Dev., Göttingen, Germany.
- Monzier, M., et al. (2002), Evolution of the Pichincha volcanic complex (Ecuador), paper presented at 5th International Symposium on Andean Geodynamics, Inst. de Rech. pour le Dev., Toulouse, France.
- Morris, J. D., W. P. Leeman, and F. Tera (1990), The subducted component in island arc lavas: Constraints from Be isotopes and B-Be systematics, *Nature*, *344*, 31–36, doi:10.1038/344031a0.





- O'Hara, M. J. (1972), Data reduction and projection schemes for complex compositions, *Prog. Exp. Petrol.*, *3*, 103–126.
- Ota, T., K. Kobayashi, T. Katsura, and E. Nakamura (2008), Tourmaline breakdown in a pelitic system: Implications for boron cycling through subduction zones, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *155*, 19–23, doi:10.1007/s00410-007-0228-2.
- Palmer, M. R., and J. F. Slack (1989), Boron isotopic compositions of tourmaline from massive sulfide deposits and tourmalinites, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *103*, 434–451, doi:10.1007/BF01041751.
- Palmer, M. R., and G. H. Swihart (1996), Boron isotope geochemistry; an overview, in *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, edited by E. S. Grew and L. M. Anovitz, pp. 709–744, Mineral. Soc. of Am., Washington, D. C.
- Palmer, M. R., D. London, V. Morgan, and H. A. Babb (1992), Experimental determination of fractionation of <sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B between tourmaline and aqueous vapor: A temperature- and pressure-dependent isotopic system, *Chem. Geol.*, *101*, 123–129.
- Peacock, S. M. (2003), Thermal structure and metamorphic evolution of subducting slabs, in *Inside the Subduction Factory*, *Geophys. Monogr. Ser.*, vol. 138, edited by J. Eiler, pp. 7–22, AGU, Washington, D. C.
- Peacock, S. M., and R. L. Hervig (1999), Boron isotopic composition of subduction-zone metamorphic rocks, *Chem. Geol.*, *160*, 281–290, doi:10.1016/S0009-2541(99)00103-5.
- Pertermann, M., and M. M. Hirschmann (2003), Anhydrous partial melting experiments on MORB-like eclogite; phase relations, phase compositions and mineral-melt partitioning of major elements at 2–3 GPa, *J. Petrol.*, *44*, 2173–2201, doi:10.1093/petrology/egg074.
- Pickering-Witter, J., and A. D. Johnston (2000), The effects of variable bulk composition on the melting systematics of fertile peridotitic assemblages, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *140*, 190–211, doi:10.1007/s004100000183.
- Plank, T., and C. H. Langmuir (1998), The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle, *Chem. Geol.*, *145*, 325–394, doi:10.1016/S0009-2541(97)00150-2.
- Rapp, R. P., N. Shimizu, M. D. Norman, and G. S. Applegate (1999), Reaction between slab-derived melts and peridotite in the mantle wedge: Experimental constraints at 3.8 GPa, *Chem. Geol.*, *160*, 335–356, doi:10.1016/S0009-2541(99)00106-0.
- Reynaud, C., É. Jaillard, H. Lapiere, M. Mamberti, and G. H. Mascle (1999), Oceanic plateau and island arcs of southwestern Ecuador: Their place in the geodynamic evolution of northwestern South America, *Tectonophysics*, *307*, 235–254, doi:10.1016/S0040-1951(99)00099-2.
- Robinson, J. A. C., B. J. Wood, and J. D. Blundy (1998), The beginning of melting of fertile and depleted peridotite at 1.5 GPa, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *155*, 97–111, doi:10.1016/S0012-821X(97)00162-3.
- Roedder, E. (1984), *Fluid Inclusions*, *Rev. Mineral.*, vol. 12, 644 pp., Mineral. Soc. of Am., Washington, D. C.
- Rosner, M., J. Erzinger, G. Franz, and R. B. Trumbull (2003), Slab-derived boron isotope signatures in arc volcanic rocks from the Central Andes and evidence for boron isotope fractionation during progressive slab dehydration, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *4*(8), 9005, doi:10.1029/2002GC000438.
- Rosner, M., M. Wiedenbeck, and T. Ludwig (2008), Composition-induced variations in SIMS instrumental mass fractionation during boron isotope ratio measurements of silicate glasses, *Geostand. Geoanal. Res.*, *32*, 27–38, doi:10.1111/j.1751-908X.2008.00875.x.
- Ryan, J. G., W. P. Leeman, J. D. Morris, and C. H. Langmuir (1996), The boron systematics of intraplate lavas: Implications for crust and mantle evolution, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *60*, 415–422, doi:10.1016/0016-7037(95)00402-5.
- Saal, A. E., S. R. Hart, N. Shimizu, E. H. Hauri, and G. D. Layne (1998), Pb isotopic variability in melt inclusions from oceanic island basalts, Polynesia, *Science*, *282*, 1481–1484, doi:10.1126/science.282.5393.1481.
- Samaniego, P., H. Martin, M. Monzier, C. Robin, M. Fornari, J.-P. Eissen, and J. Cotten (2005), Temporal evolution of magmatism in the northern volcanic zone of the Andes: The geology and petrology of Cayambe Volcanic Complex (Ecuador), *J. Petrol.*, *46*, 2225–2252, doi:10.1093/petrology/egi053.
- Schiano, P. (2003), Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals, *Earth Sci. Rev.*, *63*, 121–144, doi:10.1016/S0012-8252(03)00034-5.
- Schiano, P., and B. Bourdon (1999), On the preservation of mantle information in ultramafic nodules: Glass inclusions within minerals versus interstitial glasses, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *169*, 173–188, doi:10.1016/S0012-821X(99)00074-6.
- Schiano, P., J. M. Eiler, I. D. Hutcheon, and E. M. Stolper (2000), Primitive CaO-rich, silica-undersaturated melts in island arcs: Evidence for the involvement of clinopyroxene-rich lithologies in the petrogenesis of arc magmas, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *1*(5), 1018, doi:10.1029/1999GC000032.
- Schiano, P., R. Clocchiatti, L. Ottolini, and A. Sbrana (2004), The relationship between potassic, calc-alkaline and Na-alkaline magmatism in South Italy volcanoes: A melt inclusion approach, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *220*, 121–137, doi:10.1016/S0012-821X(04)00048-2.
- Schwab, B. E., and A. D. Johnston (2001), Melting systematics of modally variable, compositionally intermediate peridotites and the effects of mineral fertility, *J. Petrol.*, *42*, 1789–1811, doi:10.1093/petrology/42.10.1789.
- Sobolev, A. V. (1996), Melt inclusions in minerals as a source of principle petrological information, *Petrology*, *4*, 209–220.
- Sobolev, A. V., and N. Shimizu (1993), Ultra-depleted primary melt included in an olivine from the Mid-Atlantic Ridge, *Nature*, *363*, 151–154, doi:10.1038/363151a0.
- Spivack, A. J., and J. M. Edmond (1987), Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *51*, 1033–1043, doi:10.1016/0016-7037(87)90198-0.
- Takahashi, E. (1986), Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa: Implications on the origin of peridotitic upper mantle, *J. Geophys. Res.*, *91*, 9367–9382, doi:10.1029/JB091iB09p09367.
- Takahashi, E., K. Nakajima, and T. L. Wright (1998), Origin of the Columbia River basalts: Melting model of a heterogeneous plume head, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *162*, 63–80, doi:10.1016/S0012-821X(98)00157-5.
- Tatsumi, Y., and S. Eggins (1995), *Subduction Zone Magmatism*, *Frontiers in Earth Sci.*, 211 pp., Blackwell Sci., Cambridge, U. K.
- Tatsumi, Y., D. L. Hamilton, and R. W. Nesbitt (1986), Chemical characteristics of fluid phase released from a subducted lithosphere and origin of arc magmas: Evidence from high-pressure experiments and natural rocks, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *29*, 293–309, doi:10.1016/0377-0273(86)90049-1.
- Thorner, K. R., D. R. Sherrod, D. F. Siems, C. Christina Heliker, G. P. Meeker, R. L. Oscarson, and J. P. Kauahikaua (2002), Whole-rock and glass major-element geochemistry of Kilauea Volcano, Hawaii, near-vent eruptive products



- September 1994 through September 2001, *U.S. Geol. Surv. Open File Rep.*, 02-17, 9 pp.
- Toplis, M. J. (2005), The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: Criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems *Contrib. Mineral. Petrol.*, 149, 22–39, doi:10.1007/s00410-004-0629-4.
- Trenkamp, R., J. N. Kellogg, J. T. Freymueller, and H. P. Mora (2002), Wide plate margin deformation, southern Central America and northwestern South America, CASA GPS observations, *J. S. Am. Earth Sci.*, 15, 157–171, doi:10.1016/S0895-9811(02)00018-4.
- Van Thournout, F., J. Hertogen, and L. Quevedo (1992), Allochthonous terranes in northwestern Ecuador, *Tectonophysics*, 205, 205–221, doi:10.1016/0040-1951(92)90427-8.
- Walter, M. J. (1998), Melting of garnet peridotite and the origin of komatiite and depleted lithosphere, *J. Petrol.*, 39, 29–60, doi:10.1093/petrology/39.1.29.
- Wasylenki, L. E. (1998), Partial melting of depleted peridotite in the Earth's upper mantle and implications for generation of mid-ocean ridge basalts, Ph.D. thesis, Calif. Inst. of Technol., Pasadena.
- Wasylenki, L. E., M. B. Baker, A. J. R. Kent, and E. M. Stolper (2003), Near-solidus melting of the shallow upper mantle: Partial melting experiments on depleted peridotite, *J. Petrol.*, 44, 1163–1191, doi:10.1093/petrology/44.7.1163.
- Weaver, S. J., and C. H. Langmuir (1990), Calculation of phase equilibrium in mineral-melt systems *Comput. Geosci.*, 16, 1–19, doi:10.1016/0098-3004(90)90074-4.
- Williams, L. B., R. L. Hervig, J. R. Holloway, and I. Hutcheon (2001), Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 1769–1782, doi:10.1016/S0016-7037(01)00557-9.
- You, C. F., A. J. Spivack, J. M. Gieskes, J. B. Martin, and M. L. Davisson (1996), Boron contents and isotopic compositions in pore waters; a new approach to determine temperature induced artifacts; geochemical implications, *Mar. Geol.*, 129, 351–361, doi:10.1016/0025-3227(96)83353-6.

## 6.2 Relation entre les inclusions et les laves du Pichincha.

Les inclusions du Pichincha ont des compositions plus primitives (c'est-à-dire plus pauvres en  $\text{SiO}_2$  et plus riches en  $\text{MgO}$ ) que celles des laves hôtes. Cependant leurs compositions en éléments majeurs ne sont pas dans la continuité chimique des séries de laves du Pichincha : à  $\text{MgO}$  constant, les teneurs en  $\text{SiO}_2$  des inclusions sont systématiquement plus faibles (de 7% environ, voir Figure 5, Le Voyer et al., 2008). Les spectres en éléments traces des inclusions sont moins fractionnés que ceux des laves et possèdent des anomalies négatives en Nb et positives en K et Sr plus marquées que celles des laves (voir figure 6, Le Voyer et al., 2008). Deux études récentes ont montré que l'évolution des compositions des laves du Pichincha est en grande partie contrôlée par un processus de mélange entre un pôle basique et un pôle acide (Samaniego et al., accepté; Schiano et al., accepté). Le pôle basique est représenté par les compositions des andésites magnésiennes du Rucu Pichincha (échantillon Pich70A ou Pich53A ; Samaniego et al., soumis ; Schiano et al., soumis). Ces laves possèdent les caractéristiques typiques des laves calco-alkalines de zones de subduction : elles sont appauvries en HFSE et enrichies en LILE. Ce pôle basique est issu de la fusion d'une source mantellique appauvrie (par rapport à la source des MORB) et modifiée par un fluide riche en eau issu de la déshydratation du slab. Le pôle acide est représenté par les compositions des dacites du dôme de Toaza, un des derniers épisodes volcaniques du Guagua Pichincha (échantillons Pich99 et Pich91A2 ; Samaniego et al., soumis ; Schiano et al., soumis). Ce pôle acide est enrichi en éléments incompatibles, en LREE, appauvri en HREE et possède les caractéristiques chimiques typiques des adakites ( $\text{SiO}_2 > 56\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} < 3,5\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 15\%$ ,  $\text{Sr} > 400\text{ppm}$ ,  $\text{Yb} < 1,8\text{ppm}$ ,  $\text{Y} < 18\text{ppm}$ ,  $\text{La}/\text{Yb} > 20$ ,  $\text{Sr}/\text{Y} > 40$ , Defant et Drummond, 1990 ; Martin, 1999). Ces liquides sont formés par la fusion partielle d'une source basaltique pouvant provenir soit de la croûte océanique subductée, soit de la croûte inférieure de l'arc continental. Cependant les signes d'interactions du liquide adakitique avec le manteau (valeurs élevées des  $\text{Mg}\#$  et teneurs en Cr et Ni élevées) indiquent une ascension du liquide adakitique à travers le coin mantellique, ce qui suggère une origine océanique du basalte source (Bourdon et al., 2002b ; Samaniego et al., 2005 ; soumis).

Les inclusions du Pichincha contiennent des liquides plus primitifs que les laves du pôle basique utilisées dans les modèles de mélanges cités ci-dessus. Leurs compositions peuvent être utilisées pour définir un nouveau pôle basique, plus primitif, qui n'aurait été enregistré que dans les inclusions du premier stade de construction du volcan (Rucu

Pichincha). La série de laves du Pichincha s'explique alors par un mélange entre (1) un liquide basaltique issu de la fusion d'une péridotite veinée de zones métasomatisées riches en amphiboles et clinopyroxènes, et (2) un liquide dacitique issu de la fusion du slab. Les laves émises au cours de l'histoire précoce du volcan possèdent les caractéristiques typiques des laves calco-alcalines d'arcs. Au cours du temps, l'entrée en subduction de la ride de Carnegie induit une modification des apports du slab dans le manteau, et les laves émises montrent des caractéristiques de plus en plus proches de celles des adakites. Cette évolution illustre le métasomatisme progressif par un liquide adakitique du manteau sous l'arc Equatorien. Une évolution de la nature du métasomatisme en fonction du temps a aussi été démontré pour d'autres volcans Equatoriens, tel le Mojanda-Fuya Fuya (Robin et al., 1997), le Quimsacocha (Beate et al., 2001), l'Antisana (Bourdon et al., 2002b), le Cayambe (Samaniego et al., 2002 ; 2005) et l'Iliniza (Hidalgo et al., 2007).

L'hypothèse du mélange a été testée en utilisant la moyenne des compositions des inclusions du Pichincha comme pôle basique (cette étude), et la dacite la plus évoluée (Pich 91A2) comme pôle adakitique (Schiano et al., soumis). Les compositions en éléments majeurs et traces des laves du Pichincha sont globalement reproduites avec ce modèle (Fig. 6.01a, b et c). Cependant le modèle ne reproduit pas de façon optimale les compositions en certains éléments incompatibles, comme  $K_2O$  ou Ba. En effet, alors que les laves acides ont des compositions enrichies et peu variables en  $SiO_2$ ,  $K_2O$  et Ba, les compositions en  $SiO_2$  des laves et inclusions basiques varient de manière importante pour une teneur en  $K_2O$  ou Ba constante (Fig. 6.01d). La capacité du modèle à reproduire les compositions en  $K_2O$  et Ba dépend donc fortement du choix du pôle basique. Cette variation pourrait être la conséquence de plusieurs phénomènes combinés : (1) des apports de fluides de compositions variables dans le manteau source des termes basiques, créant une source mantellique métasomatisée de manière hétérogène, (2) une contamination crustale d'intensité faible mais variable (Bourdon et al., 2002a ; Bryant et al., 2006) et (3) la cristallisation fractionnée d'un cumulat riche en amphibole (Samaniego et al., soumis). Un mélange binaire simple entre un pôle basique et un pôle acide n'est donc pas suffisant pour expliquer le lien entre les inclusions et leurs laves hôtes. Ce lien est plus complexe et nécessite plusieurs étapes de mélanges entre un pôle acide de composition fixe, et plusieurs pôles basiques de compositions variables (Fig. 6.01). Cette variabilité de compositions peut aussi traduire le fait que les inclusions magmatiques du Pichincha proviennent de la fusion instantanée d'une petite fraction du manteau, alors que les laves représentent des volumes de magmas plus importants, ayant subi de nombreuses étapes de mélange de magmas. Les inclusions pourraient conserver la trace des hétérogénéités

mantelliques, alors que celles-ci sont masquées par des phénomènes de mélange dans la composition des laves.

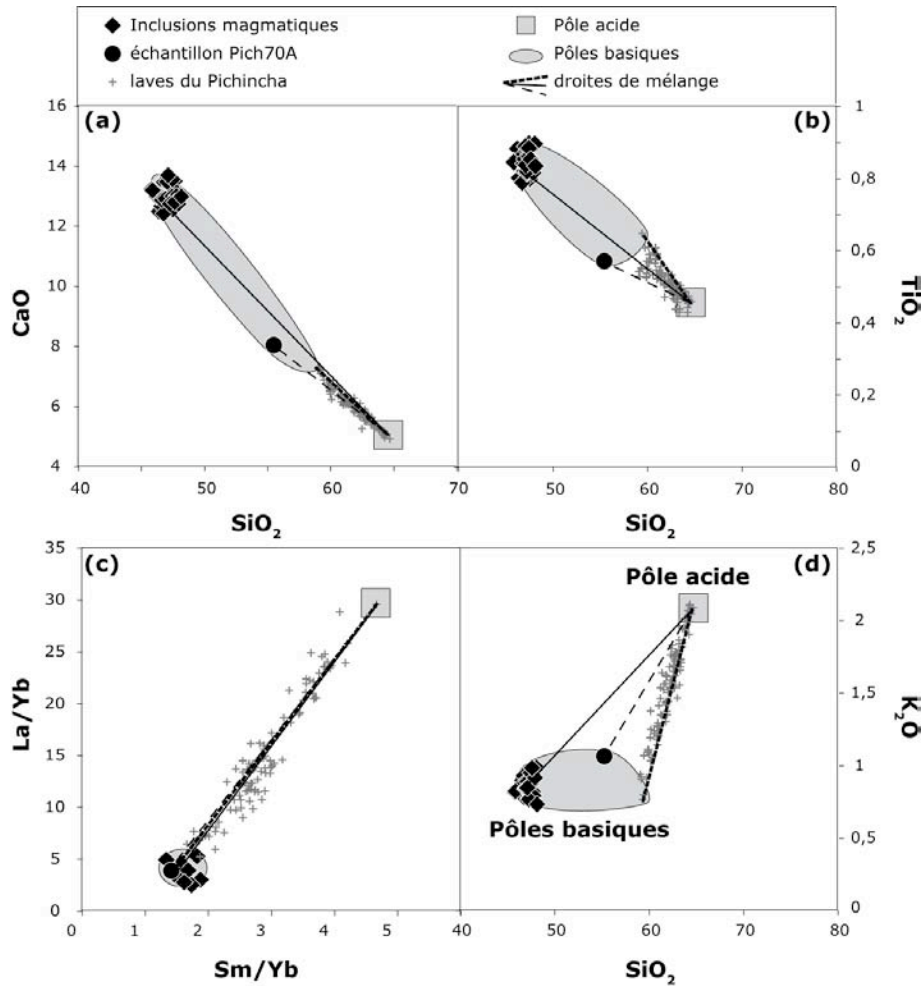


Figure 6.01 : Modèles de mélange entre un pôle acide adakitique, représenté par un champ rectangulaire (laves dacitiques du Pichincha) et un pôle basique de composition variable représenté par un champ circulaire (composition moyenne des inclusions du Pichincha, droite de mélange en trait plein, composition de la lave Pich70A, droite de mélange en trait fin et pointillé, et composition de la lave Pich53A, droite de mélange en trait épais et pointillé). Les barres d'erreurs sur les compositions des inclusions sont inférieures ou égales à la taille des symboles, sauf pour TiO<sub>2</sub> (<10%).

## 6.3 Compositions en éléments volatils des magmas primaires du Pichincha et du Pan de Azucar

### 6.3.1 Teneurs en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, Cl, F et S des inclusions chauffées

Les inclusions d'Equateur étant de tailles modestes (40 µm de diamètre en moyenne), seules certaines ont pu être analysées à la SIMS pour les éléments volatils (Tableau 6.01). Les inclusions du Pichincha contiennent 0,0 à 1,5% d'H<sub>2</sub>O, 130 à 1110 ppm de CO<sub>2</sub>, 120 à 390 ppm de F, 190 à 520 ppm de Cl et 470 à 2000 ppm de S (Tableau 6.01 ; Fig. 6.02). Les inclusions du Pan de Azucar sont plus riches en Cl et F que les inclusions du Pichincha (190 à 1010 ppm de Cl et 220 à 960 ppm de F), mais elles ont des teneurs en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et S inférieures ou égales à celles des inclusions du Pichincha (H<sub>2</sub>O de 0,0 à 0,2% ; S de 850 à 1780 ppm et CO<sub>2</sub> de 240 à 660 ppm ; Tableau 6.01 Fig. 6.02). Les compositions en F et Cl des inclusions du Pan de Azucar augmentent légèrement en fonction de la diminution de la teneur en forstérite des olivines hôtes (Fo<sub>76-88</sub>). Ainsi seules les inclusions des olivines les plus magnésiennes sont représentatives du magma primaire.

Tableau 6.01 : Compositions en H<sub>2</sub>O (%), CO<sub>2</sub>, F, Cl et S (en ppm) des inclusions d'Equateur. P<sub>SAT</sub> : Pression de saturation en H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>, exprimée en kbar, calculée à partir de VolatileCalc (Newman et Lowenstern, 2005), pour une température moyenne de 1230°C.

	inclusion	Mg <sup>#</sup> ol	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	F	Cl	S	P <sub>SAT</sub>
<i>Pichincha</i>	M3a	88,12	0,07	216	145	194	471	0,34
	M3b	88,19	0,05	289	115	207		0,35
	L2	86,93	0,69	325	352	428		0,46
	MuA-03 a	88,68	0,91	563	296	420	941	0,76
	MuA6	89,08	0,01	133	220	318	728	0,17
	MuC-04	87,70	1,48	1109	390	523	2002	1,65
	MuC6 a	87,43	1,21	824	338	456	1265	1,11
	MuC6 b	87,43	0,10		135	185	480	
	<i>Pan de Azucar</i>	H3a	81,82	0,12		826	735	1506
A1a		88,10	0,18		527	509	845	
A1b		88,10	0,04	244	223	186	923	0,16
E2a		78,25	0,18	580	876	847	1761	0,41
K9		80,07	0,16	436	963	1014	1700	0,32
10H2		85,37	0,03		706	794		
10E1a		88,15	0,03		576	575	1563	
5A5		79,05	0,20	473	926	802	1492	0,38
9B5		78,67	0,06	664	599	563	953	0,41
L3		84,09	0,10		649	502	1782	

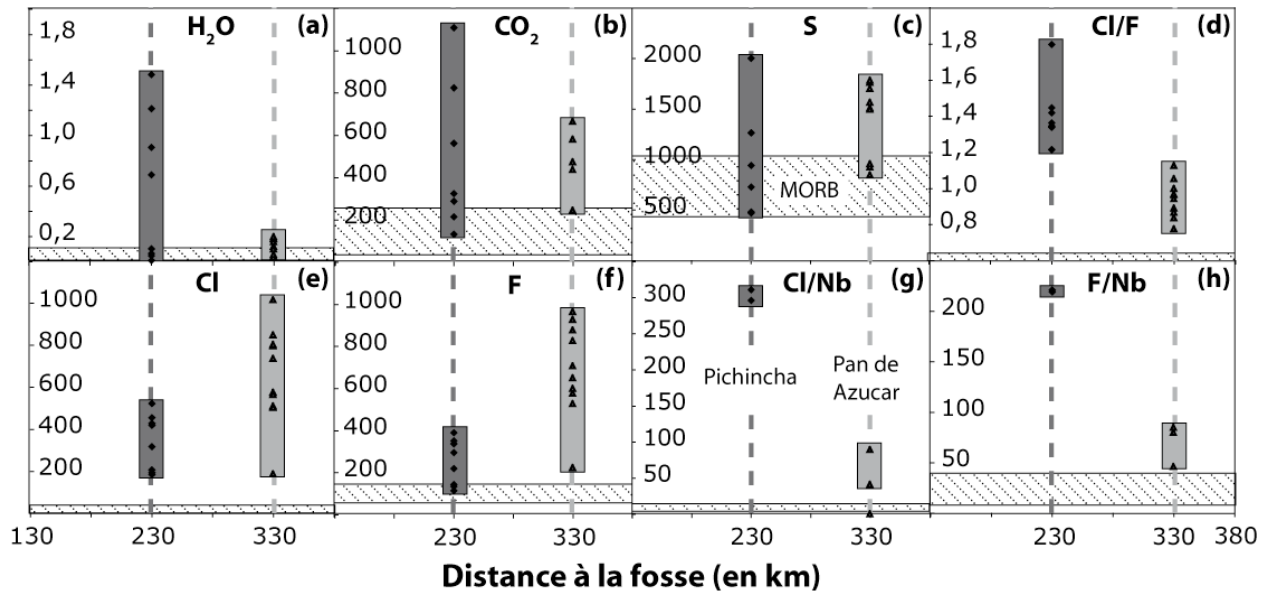


Figure 6.02 : Variation des compositions en H<sub>2</sub>O (en %, a), CO<sub>2</sub> (b), S (c), Cl (e) et F (f, en ppm) et des rapports Cl/F (d), Cl/Nb (g) et F/Nb (h) des inclusions du Pichincha et du Pan de Azucar, en fonction de la distance à la fosse. La zone hachurée représente la composition des MORB (éléments volatils : Saal et al., 2002 ; Nb : Hofmann, 1988).

À notre connaissance, il n'existe aucune autre détermination de la teneur en éléments volatils des magmas primitifs d'Amérique du Sud. Cependant de nombreuses études existent concernant les compositions en éléments volatils des inclusions d'Amérique Centrale (Tableau 6.02). Les inclusions d'Equateur sont globalement plus pauvres en eau que celles des volcans d'Amérique Centrale (H<sub>2</sub>O de 0,1 à 6,2% ; Tableau 6.02), alors que leurs teneurs en CO<sub>2</sub>, F, Cl, et S sont comprises dans la gamme de variation de celles d'Amérique Centrale (CO<sub>2</sub> de 0 à 2348 ppm ; F de 100 à 3159 ppm ; Cl de 100 à 3660 et S de 40 à 5970 ; Tableau 6.02)

Tableau 6.02 : Compilation à partir de la littérature des gammes de variation des concentrations en H<sub>2</sub>O (en %), CO<sub>2</sub>, F, Cl et S (en ppm) des inclusions piégées dans des olivines provenant d'Amérique Centrale.

localisation	volcan	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	F	Cl	S	référence
Am. Centrale		-	1,0-5,2	100-3159	264-2275	282-2408	Sadovsky et al., 2008
Mexique	Xitle	312-338	0,1-1,3	-	-	40-840	Cervantes et Wallace, 2003a
Mexique	Chichinàutzin	250-2120	1,3-5,2	-	720-1960	940-5970	Cervantes et Wallace, 2003b
Mexique	Paricutín	248-296	1,8-4,0	-	700-1100	100-3000	Luhr, 2001
Mexique	Mexique	118-988	0,5-5,4	-	910-1419	74-2106	Johnson et al., 2008
Nicaragua	Cerro Negro	0-1039	1,2-6,1	-	700-1500	300-1300	Roggensack et al., 1997
Guatemala	Fuego	0-1249	3,1-4,2	-	1000-1700	1500-5200	Roggensack, 2001
Guatemala	Fuego	-	1,0-6,2	-	1010-1760	330-1720	Sisson et Layne, 1993
Guatemala		280-2348	0,3-2,5	-	100-1200	200-4200	Walker et al., 2003
Costa Rica	Irazù	21-462	1,0-3,2	866-2442	1308-2730	107-4033	Benjamin et al., 2007
Costa Rica	Arenal	41-310	1,1-4,0	233-981	631-3660	426-3400	Wade et al., 2006
Gamme de variation totale		0-2348	0,1-6,2	100-3159	100-3660	40-5970	

Les teneurs en  $H_2O$  et  $CO_2$  des inclusions permettent d'estimer une pression de saturation correspondant à la pression de formation des inclusions (Fig. 6.03). Les inclusions du Pichincha ont été formées entre 0,2 et 1,7 kbar, alors que les inclusions du Pan de Azucar ont été formées entre 0,2 et 0,4 kbar seulement (Fig. 6.03 ; Tableau 6.01). Aucune donnée géophysique ou géochimique n'est disponible concernant les profondeurs de stockage des magmas sous le Pan de Azucar (Hoffer, 2008). Par contre, une étude sismique récente a imagé une zone de stockage de magma sous le Pichincha entre 3 et 8 km de profondeur (Garcia-Aristizabal et al., 2007). Cette zone de stockage pourrait représenter la zone de formation des olivines et des inclusions du Pichincha. L'évolution des compositions en  $H_2O$  et  $CO_2$  des inclusions du Pichincha et du Pan de Azucar illustre un dégazage en système fermé (Fig. 6.02). Dans les deux cas, la vapeur formée est majoritairement composée de  $CO_2$  (85% dans le cas du Pichincha ; 99% dans le cas du Pan de Azucar ; Fig. 6.03).

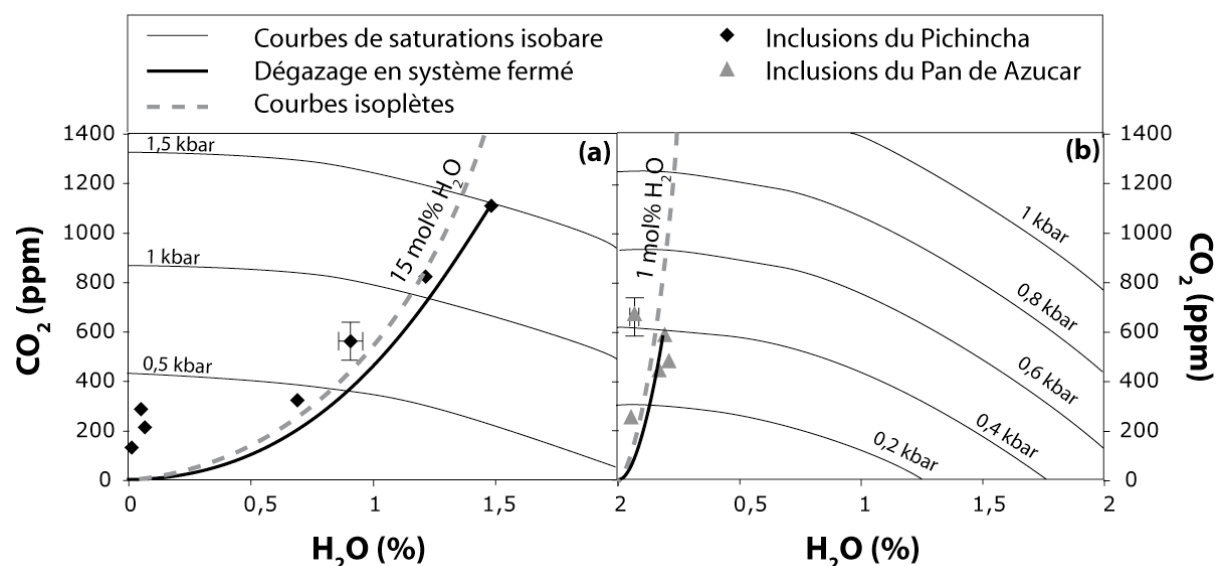


Figure 6.03 : Compositions en  $H_2O$  et  $CO_2$  des inclusions du Pichincha (a) et du Pan de Azucar (b). Les courbes de saturations isobare ont été calculées avec VolatileCalc (Newman et Lowenstern, 2002) pour des teneurs en silice moyennes de 47,1% pour le Pichincha, 43,7% pour le Pan de Azucar et une température moyenne de 1230°C. L'évolution des compositions en  $H_2O$  et  $CO_2$  peut s'expliquer par un dégazage en système fermé d'une vapeur riche en  $CO_2$  dans les deux cas. Les erreurs analytiques sont représentées sur deux inclusions de compositions moyennes.

Dans les zones de subduction, la diminution de la teneur en  $H_2O$  des magmas primaires de l'arc frontal à l'arrière-arc reflète la diminution de la quantité de fluide libérée par le slab. Cette diminution, liée à l'augmentation de la profondeur du slab sous l'arc, est parallèle à la diminution du taux de fusion du manteau métasomatisé (Stolper et Newman, 1994 ; Kent et al., 2002). Les teneurs en eau des inclusions du Pichincha et du Pan de Azucar sont donc cohérentes avec un plus faible apport de composé riche en eau dans la source des inclusions du Pan de Azucar (Le Voyer et al., 2008).



Les teneurs en Cl et F des inclusions d'Equateur sont très inférieures aux teneurs de saturation d'un liquide basaltique (~3% de Cl ; Webster et al. ; 1999, ~10-20% de F ; Carroll et Webster, 1994). Les inclusions d'Equateur ayant de faibles teneurs en eau, le modèle de saturation en S de Liu et al. ( 2007) a pu être utilisé. Les inclusions du Pichincha sont saturées en S pour des teneurs de 1500±500 ppm et celles du Pan de Azucar pour des teneurs en S de 2000±500 ppm. Les compositions en S des inclusions du Pichincha et du Pan de Azucar sont donc proches des valeurs de saturation. De plus, elles contiennent très souvent des globules de sulfure. Par conséquent, les inclusions équatoriennes sont saturées en S ; les teneurs en S doivent donc être considérées comme des estimations minimales des concentrations des liquides pré-éruptifs.

Les inclusions du Pichincha ont des rapports Cl/F de  $1,4 \pm 0,2$  en moyenne. Les inclusions du Pan de Azucar ont des rapports Cl/F légèrement plus bas ( $Cl/F=0,9 \pm 0,3$ ). Tout comme les rapports K/Nb, B/Nb et Ba/Nb (voir Figure 8, Le Voyer et al., 2008), les rapports Cl/F, F/Nb et Cl/Nb diminuent lorsqu'on s'éloigne de la fosse (inclusions du Pichincha : F/Nb~220, Cl/Nb~300 ; inclusions du Pan de Azucar, F/Nb~70, Cl/Nb~40 ; Fig. 6.01).

### **6.3.2 Teneur en Cl, F et S des inclusions « fausses-vitreuses » du Pichincha**

Comme pour le Mt. Shasta, les inclusions chauffées d'Equateur contiennent très souvent des globules de sulfure (Fig. 6.04a, b). Afin de déterminer la teneur en S des liquides primitifs d'Equateur, il est donc nécessaire de connaître la teneur en S d'inclusions ne contenant pas de globules de sulfures. Pour cela, quatre inclusions fausses-vitreuses ont été trouvées dans les olivines du Pichincha (Fig. 6.04c, d). Malheureusement, aucune n'a été repérée dans les olivines du Pan de Azucar. Les teneurs en Cl, F et S des inclusions fausses-vitreuses du Pichincha ont été mesurées à la microsonde électronique (Tableau 6.03), et comparées avec les analyses à la microsonde électronique des inclusions chauffées du Pichincha (230-380 ppm F, 650-790 ppm Cl et 790-1320 ppm S, compositions reportées en annexe)

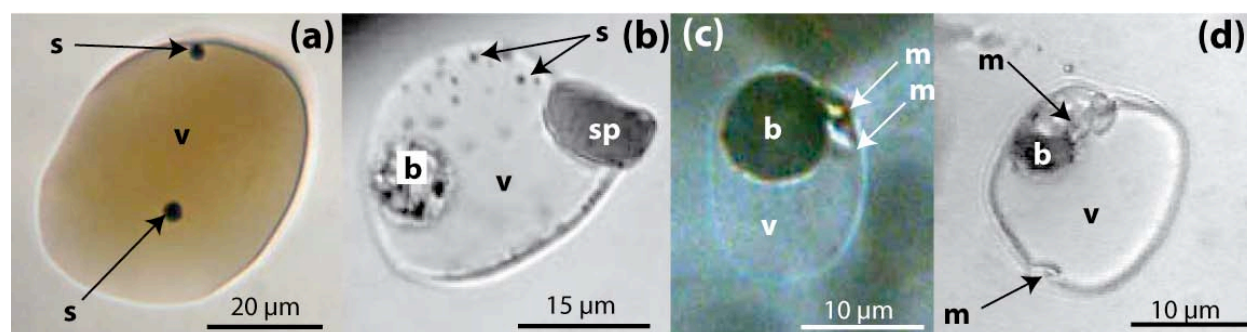


Figure 6.04 (a) et (b) : Photographies en lumière transmise de deux inclusions chauffées du Pichincha, contenant des globules de sulfure. v : matrice vitreuse. s : globules de sulfures. b : bulle. sp : spinelle pré-existant. (c) et (d) : Photographies en lumière transmise de deux inclusions fausses-vitreuses du Pichincha contenant quelques minéraux fils (m). Aucun globule de sulfure n'a été retrouvé dans ces inclusions.

Tableau 6.03 : Compositions en F, Cl et S (en ppm) des inclusions fausses-vitreuses du Pichincha.

Inclusion	A1P	V1	V2	V3
Mg <sup>#</sup> olivine	87,58	88,38	88,24	88,74
F	346	420	340	530
Cl	836	910	850	910
S	3219	3540	3600	4000

Les inclusions fausses-vitreuses du Pichincha contiennent 340 à 530 ppm de F, 840 à 910 ppm de Cl et 3220 à 4000 ppm de S (Tableau 6.03). Ces teneurs sont environ 1,3 fois plus élevées que celles des inclusions chauffées (230-380 ppm de F, 650-790 ppm de Cl et 790-1320 ppm de S, compositions données en annexe). Le rapport Cl/F des inclusions fausses-vitreuses ( $2,2 \pm 0,4$ ) reste identique à celui des inclusions chauffées ( $2,4 \pm 0,4$ ; Fig. 6.05). Par contre, la teneur en S est 3 à 4 fois plus élevée dans les inclusions fausses-vitreuses que dans les inclusions chauffées (Fig. 6.05). En effet, les inclusions chauffées du Pichincha contiennent très souvent des globules de sulfure, alors qu'aucun globule n'a été retrouvé dans les inclusions fausses-vitreuses (Fig. 6.04). Le S est présent à la fois sous forme  $S^{6+}$  et  $S^{2-}$  dans les inclusions du Pichincha ( $S^{6+}/S_{total}=0,43$ ), ce qui peut être une conséquence du refroidissement de l'échantillon (Métrich et al., 2009). Tout comme pour les inclusions du Mont Shasta, l'apparition de globules de sulfures lors du chauffage des inclusions du Pichincha peut s'expliquer par une diminution de la  $f_{O_2}$  de l'inclusion suite à la réorganisation du  $S^{6+}$  sous forme  $S^{2-}$  lors du chauffage (voir chapitre 5). La diminution du S dans les inclusions chauffées peut s'expliquer par la formation d'1 à 2% de globules de sulfure (Fig. 6.05). Les teneurs en S des liquides primitifs du Pichincha sont donc de 3600 ppm en moyenne. Par rapport à la teneur à saturation déterminée à partir du modèle de Liu et al., 2007 ( $1500 \pm 500$  ppm), les inclusions du Pichincha seraient donc sur-saturées en S.

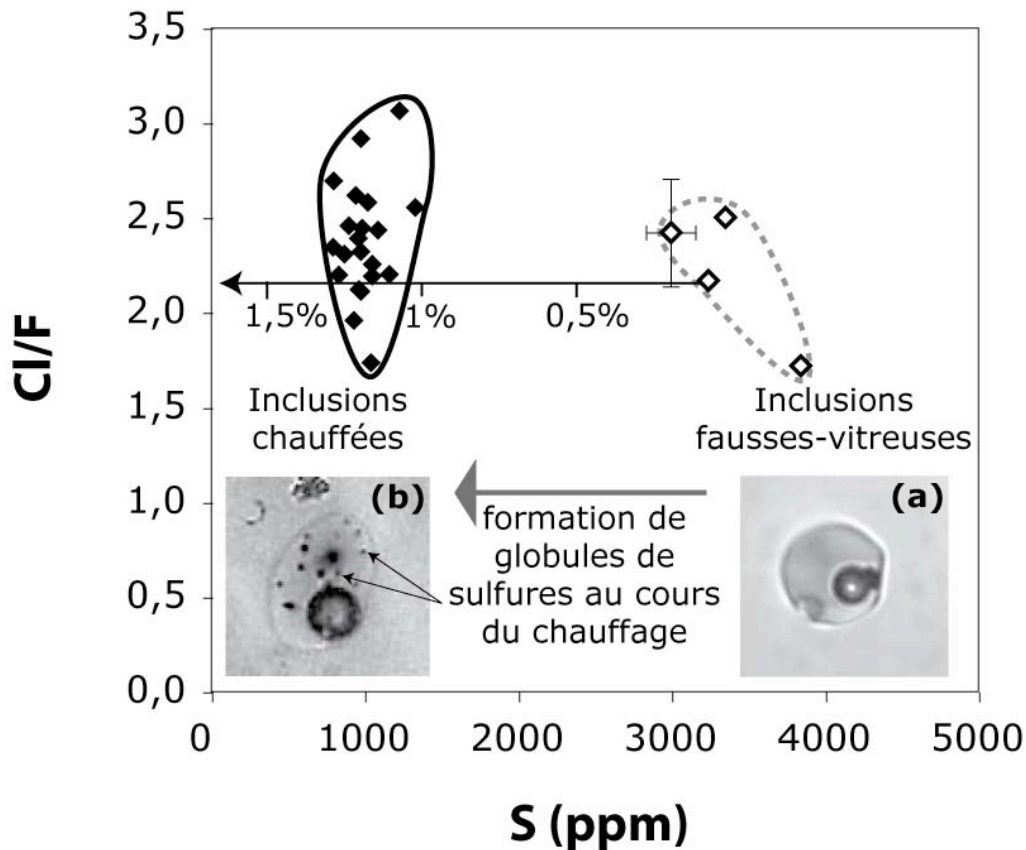


Figure 6.05 : Variation du rapport Cl/F en fonction de la teneur en S des inclusions fausses vitreuses (losanges blancs) et des inclusions chauffées (losanges noirs) du Pichincha. Le rapport Cl/F reste constant, alors que la teneur en S diminue d'un facteur 3 environ. Cette diminution s'explique par la formation d'1 à 2% (proportion massique) de globules de sulfures (composition FeS, 50% Fe, 50% S) lors de l'étape de chauffage. Cette apparition de globules de sulfures est illustrée par une photographie en lumière transmise d'une inclusion fausse-vitreuse (a, contenant une bulle et deux minéraux, taille :  $30 \times 40 \mu\text{m}^2$ ) et une photographie en lumière transmise d'une inclusion chauffée (b, contenant une bulle et de nombreux globules de sulfures, taille :  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ). Les erreurs analytiques sont représentées sur une inclusion de composition moyenne.

## 6.4 Conclusion sur l'étude des magmas primaires de l'arc Equatorien

Les inclusions du Rucu Pichincha et du Pan de Azucar ont été formées par fusion d'un manteau métasomatisé contenant des veines riches en amphiboles et clinopyroxènes. Les variations de leurs teneurs en éléments traces et de leurs compositions isotopiques du bore reflètent une diminution des teneurs en éléments volatils des magmas primitifs lorsqu'on s'éloigne de la fosse, conjointement à une diminution des apports de fluides dans la source et à une diminution du taux de fusion. La modélisation des compositions isotopiques du bore indique un apport de fluides aqueux issus de la déshydratation du slab dans la source des inclusions du Pichincha, et un apport de liquides silicatés issus de la fusion du slab dans la source des inclusions du Pan de Azucar.

Le métasomatisme de la source des inclusions du Pan de Azucar par des liquides de fusion du slab est cohérent avec la signature adakitique présente dans les laves du Pan de Azucar. Les inclusions du Pichincha étudiées proviennent du Rucu Pichincha, le premier stade de construction du stratovolcan actuel. De nombreux phénomènes de mélanges et d'évolution temporelle des compositions ont été mis en évidence dans les laves du Pichincha. L'absence de signature de fusion du slab dans ces inclusions ne peut donc pas être élargi à l'ensemble de l'édifice, mais est valable uniquement pour les termes basiques du Rucu Pichincha.



## **7 COMPARAISON DES MAGMAS PRIMAIRES DES TROIS ZONES DE SUBDUCTION**

---

Dans les trois chapitres précédents, nous avons présenté la composition des liquides primaires de quatre volcans de zones de subduction. Ces résultats montrent qu'il existe d'importantes variations de compositions en éléments volatils entre les inclusions de deux volcans d'une même zone de subduction (Pichincha et Pan de Azucar ; chapitre 6) et au sein d'un même volcan (Mont Shasta ; chapitre 5). Dans ce dernier chapitre, nous allons comparer les teneurs pré-éruptives en éléments volatils des magmas primaires des trois zones de subduction étudiées, et estimer les teneurs en F et Cl des sources mantelliques des différents groupes d'inclusions. La combinaison des données en éléments volatils, en éléments traces et en isotopes du bore permet de discuter la nature des apports provenant du slab et les réservoirs sources de chaque phase mobile.

### **7.1 Composition en éléments volatils des magmas primaires de zone de subduction**

Afin de comparer les liquides les moins différenciés possible, nous avons sélectionné les inclusions primaires provenant des olivines les plus magnésiennes possible (voir chapitre 2). La plupart des inclusions étudiées lors de cette thèse sont contenues dans des olivines dont la teneur en forstérite est supérieure ou égale à 85% ( $F_{087-91}$  pour les olivines de la Sommata, Italie ;  $F_{084-91}$  pour les olivines du Mont Shasta, Amérique du Nord et  $F_{084-90}$  pour les olivines du Pichincha, Equateur). Seules les olivines du Pan de Azucar ont des teneurs en forstérite plus variables (76-88%). Cependant il a été montré que l'évolution des compositions des inclusions du Pan de Azucar ne correspond pas à une évolution par cristallisation fractionnée, mais plutôt à un processus de mélange (voir chapitre 6).

Dans les trois cas, les inclusions étudiées contiennent des liquides basaltiques (basanitiques pour les inclusions du Pan de Azucar) sous-saturés en silice, issus d'un manteau métasomatisé riche en amphibole ( $\pm$ phlogopite). Seules les inclusions de l'échantillon 85-38 (HAOT du Mont Shasta) contiennent des basaltes tholéitiques formés par décompression adiabatique d'un manteau quasi-anhydre. Dans le cas de l'Italie et de l'Equateur, les liquides sont enrichis en calcium, indiquant la participation d'une lithologie riche en clinopyroxène dans la source.

### **7.1.1 Teneurs en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Cl, F et S des inclusions magmatiques et mise en évidence du dégazage**

Les liquides primaires des trois zones de subduction montrent des enrichissements variables en éléments traces incompatibles et en éléments volatils (Fig. 7.01). Les inclusions de la Sommata sont plus riches en H<sub>2</sub>O, Cl, et plus pauvres en CO<sub>2</sub> que celles du Mont Shasta et d'Equateur. Ces dernières montrent des gammes de variations de teneurs en CO<sub>2</sub> comparables (~100-900 ppm, Fig. 7.01). Par contre, les inclusions du Mont Shasta, plus spécialement celles de l'échantillon 95-15, sont plus riches en Cl, S, H<sub>2</sub>O et F comparé aux inclusions Equatoriennes (Fig. 7.01).

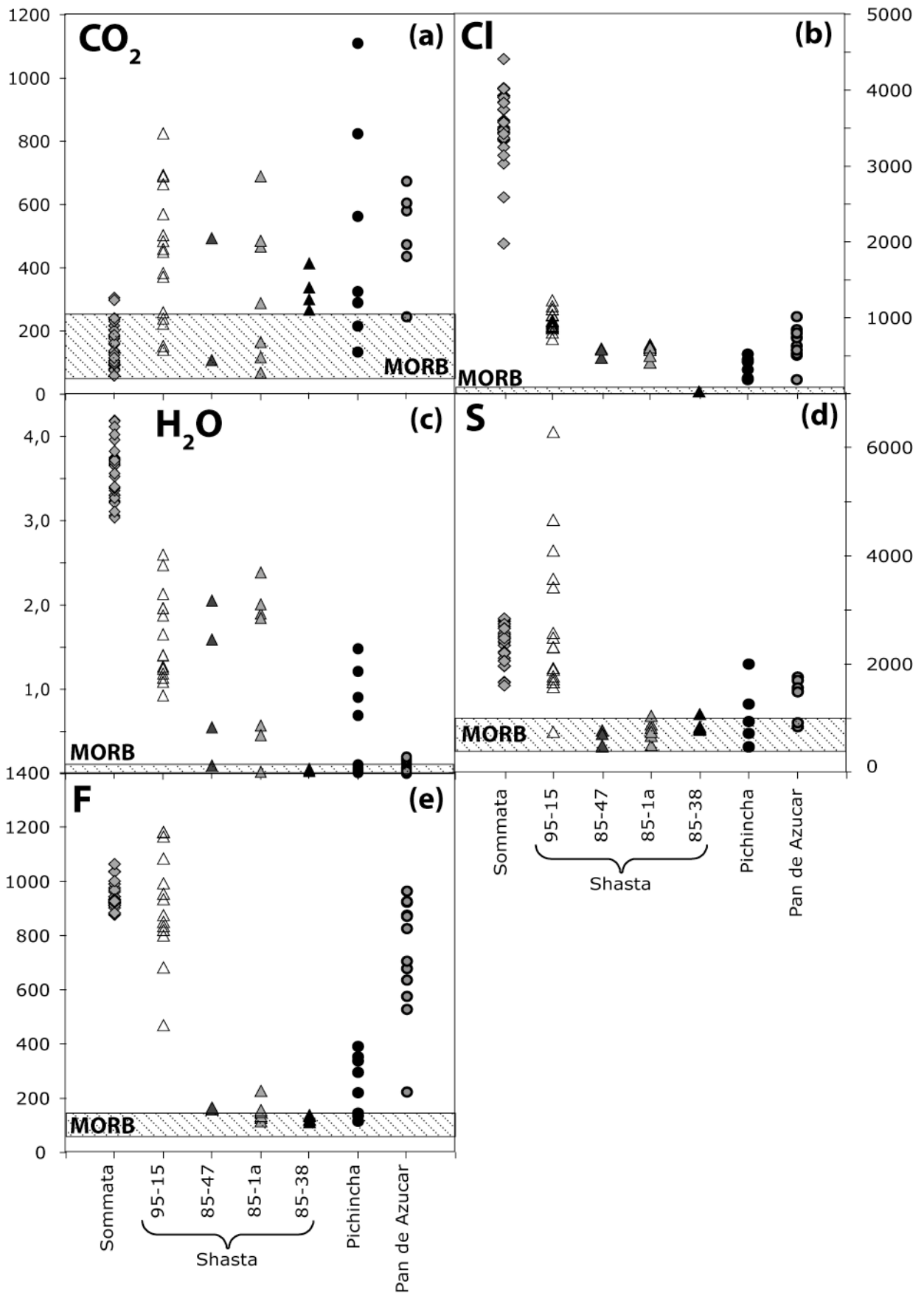


Figure 7.01 : Comparaison des compositions en éléments volatils des inclusions d'Italie (Sommatà), du Mont Shasta (95-15, 85-1a, 85-47 et 85-38) et d'Equateur (Pichincha et Pan de Azucar). Les teneurs des MORB primitifs (Saal et al., 2002) sont représentées pour comparaison (champ hachuré).



Les pressions partielles de formation des inclusions, déterminées à partir de leurs teneurs en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>, sont comprises entre 1 et 2 kbar pour les inclusions de la Sommata, entre 0 et 2 kbar pour celles du Mont Shasta et du Pichincha et entre 0 et 1 kbar pour celles du Pan de Azucar (Fig. 7.02 ; voir chapitres 3 à 6 pour plus de détail). De telles pressions indiquent que la cristallisation des olivines a lieu superficiellement, à quelques kilomètres de profondeur seulement. A ces pressions, le dégazage n'affecte pas toutes les espèces volatiles de la même manière.

Les concentrations en CO<sub>2</sub> des inclusions des quatre volcans étudiés diminuent fortement en fonction de la pression, illustrant un dégazage important lors de la remontée (Fig. 7.02a). Les variations importantes des teneurs en CO<sub>2</sub> des inclusions étudiées sont donc en majeure partie la conséquence d'un dégazage différentiel des liquides avant la formation des inclusions. La teneur en CO<sub>2</sub> des magmas primaires de ces volcans est donc supérieure ou égale à 1200 ppm. Wallace (2005) ont estimé une teneur primitive moyenne de 3000 ppm pour les magmas d'arcs.

Les concentrations en H<sub>2</sub>O des inclusions d'Equateur et d'Italie diminuent aussi en fonction de leur pression de formation (Fig. 7.02b). Il en est de même pour les concentrations en S des inclusions Equatoriennes (Fig. 7.02c). Les variations de concentration en H<sub>2</sub>O et S des inclusions sont donc des estimations minimales des teneurs des magmas primaires. La teneur en S est aussi affectée par la présence éventuelle de globules de sulfures dans les inclusions Equatoriennes et celles du Mont Shasta. En général, l'eau et le soufre, tout comme le CO<sub>2</sub>, ne montrent pas ou peu de corrélations avec les éléments mobiles et les LILE.

Pour les quatre volcans étudiés, les teneurs en Cl, F et le rapport Cl/F des inclusions sélectionnées sont constants en fonction de la pression (Fig. 7.02d, e, f). Les concentrations en Cl et F des inclusions étudiées ne sont donc pas significativement affectées par le phénomène de dégazage : même si une phase gazeuse riche en CO<sub>2</sub>±H<sub>2</sub>O±S est libérée, la répartition du Cl entre la phase gazeuse et le liquide silicaté ne crée pas de diminution significative de la teneur en Cl des inclusions. En effet, si le dégazage d'un liquide saturé en eau s'effectue de manière rapide, le Cl n'a pas le temps d'être extrait avec l'eau et reste dans le liquide silicaté (Balconne-Boissard et al., 2008). Le rapport Cl/F est donc un paramètre qui est constant au cours du dégazage précoce des liquides primaires de zones de subduction.

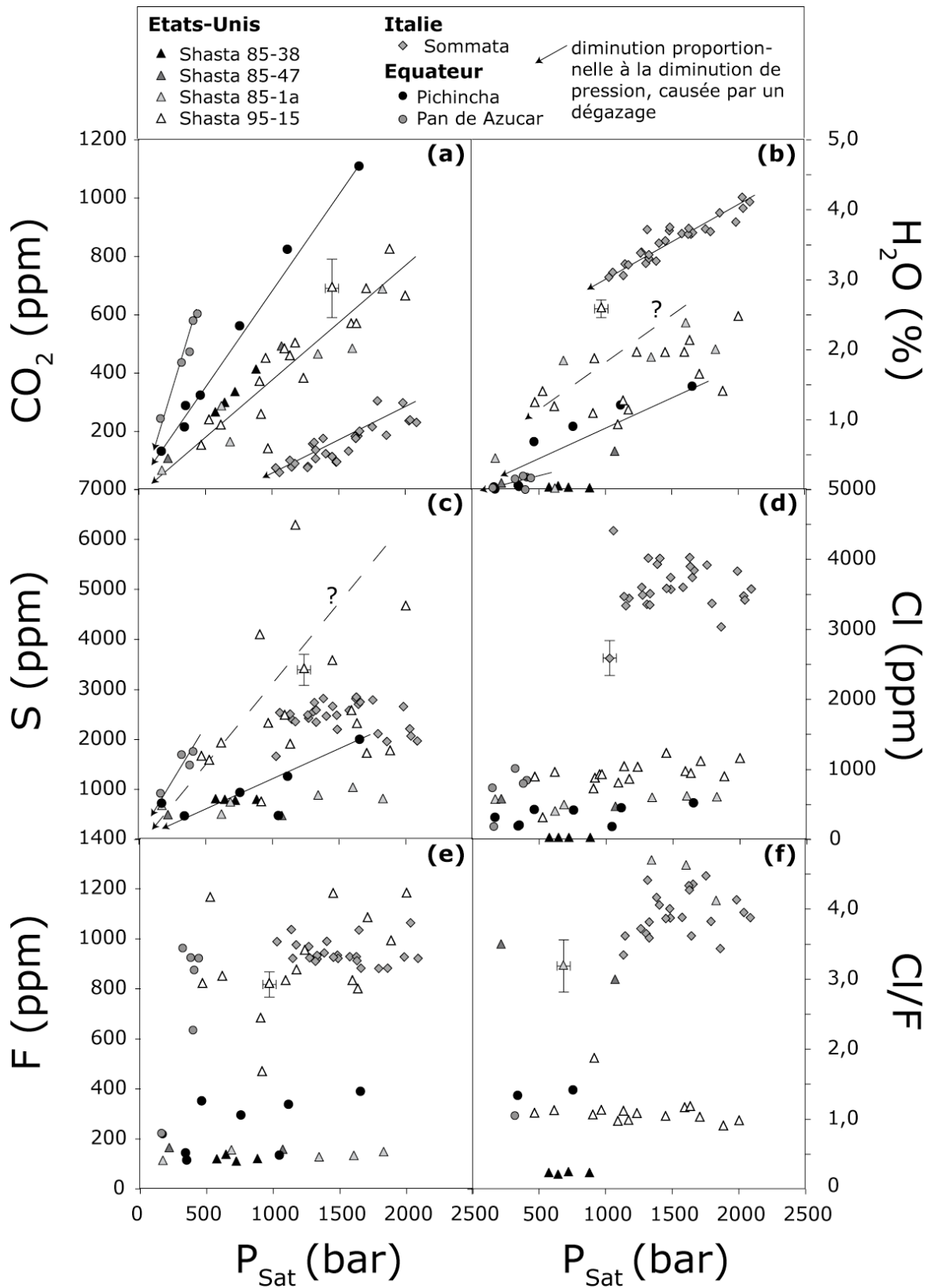


Figure 7.02 : Variations des concentrations en éléments volatils des inclusions du Mont Shasta, d'Italie et d'Equateur, en fonction de leur pression de saturation en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ . Les pressions de saturation ont été calculées avec VolatileCalc (Newman et Lowenstern, 2002) en utilisant les teneurs en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  et les températures de fusion du dernier minéral fils (lors du chauffage expérimental) propres à chaque inclusion, excepté pour les inclusions vitreuses de la Sommatà, où une température moyenne de  $1208^\circ\text{C}$  a été utilisée. L'erreur analytique sur une inclusion de composition moyenne est représentée dans chaque graphique.

### 7.1.2 Teneurs en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Cl, F et S des magmas primaires

Les teneurs en volatils des magmas primitifs des échantillons étudiés sont regroupés dans le Tableau 7.01 (colonne a). Les concentrations en F et Cl indiquées sont les valeurs moyennes pour chaque groupe d'inclusions, puisque le rapport Cl/F est constant et indépendant de la pression de formation des inclusions. Les concentrations en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et S indiquées sont les valeurs maximales de chaque groupe d'inclusions et représentent une sous-estimation des teneurs en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et S des magmas primitifs. Quand cela était possible, les teneurs maximales en S des inclusions chauffées contenant des globules de sulfures (Shasta 85-1a, 85-47, 95-15 et Pichincha), ont été remplacées par celles des inclusions fausses vitreuses correspondantes, qui sont plus représentatives de la teneur réelle des liquides primaires (voir fin des chapitres 5 et 6 pour plus de détail).

Tableau 7.01 : Concentrations en éléments volatils des magmas primitifs des échantillons étudiés. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et S : estimations minimales. H<sub>2</sub>O est donné en %, les autres éléments en ppm. MORB : MORB primitifs représentés par la moyenne des teneurs en éléments volatils des inclusions de Siqueiros (Saal et al., 2002).

	(a) teneurs des magmas primitifs					(b) enrichissement par rapport aux MORB					(c) % provenant d'un apport du slab				
	F	Cl	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	S	F	Cl	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	S	F	Cl	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	S
MORB	93	11	144	0,08	760										
SOM	946	3553	305	4,19	2846	10	323	2,1	53	3,7	90	99,7	53	98	73
85-38	124	29	414	0,06	1080	1,3	2,6	2,9	-	1,4	25	62	65	-	30
85-1a	136	553	690	2,39	1044	1,5	50	4,8	30	1,4	32	98	79	97	28
85-47	162	560	493	2,05	776	1,8	51	3,4	26	1,0	43	98	71	96	2
95-15	905	960	825	2,60	6285	9,8	87	5,7	33	8,3	90	99	83	97	88
Pich	249	341	1109	1,48	4000	2,7	31	7,7	19	5,3	63	97	87	95	81
Pda	709	653	664	0,20	1782	7,7	59	4,6	2,5	2,3	87	98	78	60	57

L'enrichissement en éléments volatils des magmas primitifs par rapport aux MORB (Tableau 7.01, colonne b) a été calculé en divisant les teneurs en éléments volatils des magmas primaires par celles des MORB primitifs (valeurs moyennes des inclusions de Siqueiros ; Saal et al., 2002). Les éléments volatils les plus enrichis dans les liquides primaires d'arc (comparé aux MORB) sont le Cl et l'eau. Si on suppose que ces magmas viennent de la fusion d'une source de type DMM modifiée par un composé riche en eau venant du slab, alors la différence entre les teneurs en éléments volatils des magmas primitifs et celles des MORB est une approximation de l'apport venant du slab. Cette différence est exprimée en pourcentage par rapport aux teneurs en éléments volatils des magmas primitifs (Tableau 7.01, colonne c). Excepté pour les inclusions 85-38 du Mont Shasta dont l'apport du slab dans leur source est très faible, la quasi-totalité du Cl présent dans les magmas primitifs de zone de subduction vient du slab (de 97 à 99,7%). Il en est de même pour l'eau (de 95 à 98% provenant du slab), excepté pour les inclusions du Pan de Azucar, situé en arrière-arc et ayant des teneurs en eau plus faibles. Les proportions de F (25-90%), CO<sub>2</sub> (53-87%) et S (2-

88%) dérivant du slab sont très variables et illustrent à la fois (1) des proportions de dégazage variables, (2) des réservoirs sédimentaires de nature variée (siliceux, carbonatés, pélagiques, terrigènes, volcanoclastiques...) et (3) des taux de déshydratation variables.

### 7.1.3 Rapports Cl/H<sub>2</sub>O et Cl/F des magmas primaires

Les teneurs en Cl et en H<sub>2</sub>O des inclusions magmatiques étudiées ne montrent pas de co-variation pour un même échantillon, ou entre plusieurs échantillons, ce qui peut s'expliquer soit par un dégazage partiel de l'eau avant le piégeage des inclusions (Fig. 7.03a), soit par des comportements différents du Cl et de l'eau lors de la libération de ces éléments hors du slab. Cette absence de co-variation se retrouve dans les compositions en Cl et H<sub>2</sub>O de la plupart des zones de subduction (Wallace, 2005). Si on suppose l'addition d'un composé riche en eau dans un manteau de type DMM, alors les liquides primaires formés par la fusion de ce manteau métasomaté auront des rapports Cl/H<sub>2</sub>O représentatifs de la teneur en Cl de la phase mobile ajoutée (d'après leur salinité équivalente en NaCl ; Kent et al., 1999 ; 2002 ; Wallace, 2005). Afin d'estimer le rapport Cl/H<sub>2</sub>O des liquides primaires des différentes zones de subduction, seules les teneurs maximales en eau des inclusions sont prises en compte (Fig. 7.03b). De plus, les concentrations en Cl et en H<sub>2</sub>O sont normalisées à celles en K<sub>2</sub>O (degré d'incompatibilité proche de celui du Cl et de H<sub>2</sub>O ; Kent et al., 2002), afin de différencier l'enrichissement par action d'un composé riche en eau de l'enrichissement créé par des variations de degrés de fusion partielle et/ou de cristallisation fractionnée (Fig. 7.03b). Les compositions des inclusions du Pichincha et du Mont Shasta ont les rapports Cl/H<sub>2</sub>O les plus faibles (300-600). Ils indiquent que leur source a été modifiée par un fluide contenant entre 5 et 10% de NaCl (Fig. 7.03a, b). Ces concentrations sont proches de celles estimées pour les composés riches en eau des Mariannes (~4% NaCl, équivalent à 1,2% Cl dans le composé métasomaté ; Wallace, 2005 ; Stolper et Newman, 1994) et d'Amérique Centrale (de 1 à 10% de NaCl ; Wallace ; 2005). Le rapport Cl/H<sub>2</sub>O des inclusions de la Sommata (~900) correspond à une teneur en NaCl dans le composé aqueux proche de 15%. Par contre, les inclusions du Pan de Azucar possèdent des rapports Cl/H<sub>2</sub>O très élevés (~5000) qui, malgré leur faible variation en Cl/H<sub>2</sub>O, semblent indiquer l'ajout d'un composé contenant plus de 50% de NaCl dans leur source. Les forts rapports Cl/H<sub>2</sub>O des inclusions du Pan de Azucar sont proches de ceux des inclusions de Gallunggung (2500-5300), formées par fusion adiabatique d'une source modifiée par un liquide hypersalin dense (Sisson et Bronto, 1998). La source des inclusions du Pan de Azucar serait, tout comme celle des inclusions de Gallunggung, enrichie de manière plus importante en NaCl qu'en H<sub>2</sub>O. Les liquides de fusion

des basaltes du slab peuvent contenir autant de  $\text{Na}_2\text{O}$  que de  $\text{H}_2\text{O}$  (jusqu'à 6-8% ; Rapp, 1995). Ainsi, l'agent métasomatique riche en Cl ayant modifié la source des inclusions du Pan de Azucar pourrait être un liquide silicaté issu de la fusion du slab, ce qui est en bon accord avec les conclusions de l'étude des isotopes du bore dans les inclusions du Pan de Azucar (Le Voyer et al., 2008 ; voir chapitre 6).

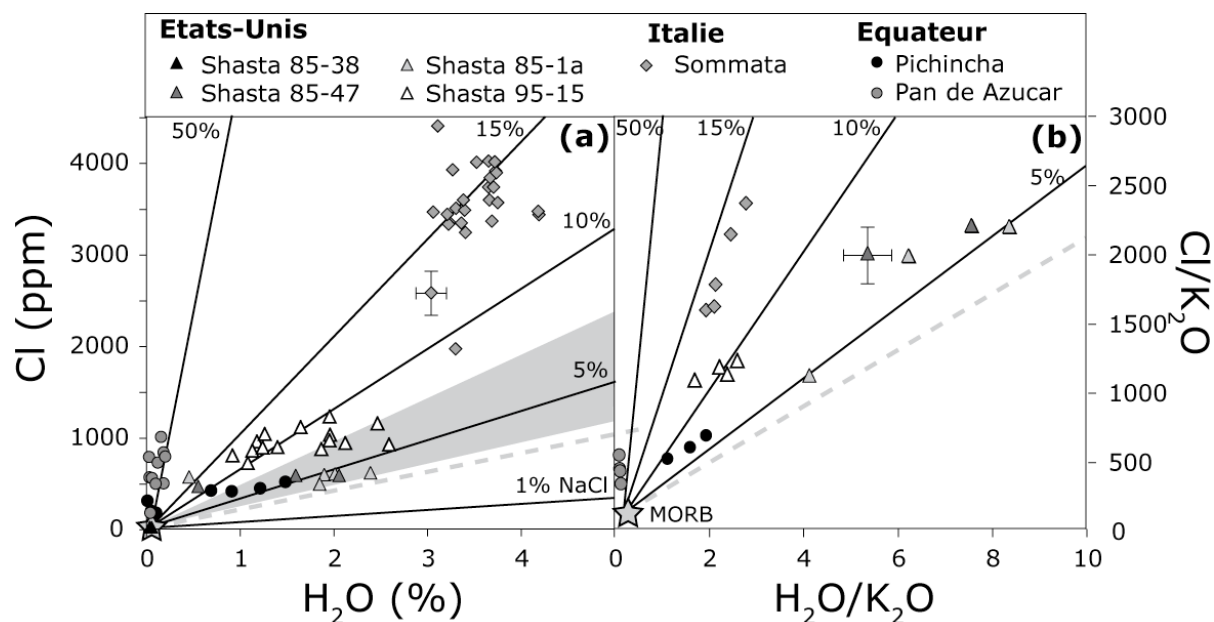


Figure 7.03 : (a) Variation des concentrations en Cl en fonction de celles en  $\text{H}_2\text{O}$  des inclusions des trois zones de subduction étudiées. Les lignes en traits pleins représentent la composition de liquides basaltiques issus d'une source appauvrie modifiée par l'ajout de composés aqueux contenant 1, 5, 10, 15 ou 50% de NaCl (proportions massiques (d'après Wallace, 2005 ; Kent et al., 2002). La ligne grise en pointillés représente un mélange avec de l'eau de mer (3,5% NaCl). La zone grisée représente la composition des fluides issus de la déshydratation des serpentinites (Johnson et al., 2009 ; d'après Scambelluri et al., 2004). (b) Variations des rapports  $\text{Cl}/\text{K}_2\text{O}$  en fonction du rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  des inclusions les plus riches en eau de chaque échantillon. Modèles des compositions des composés aqueux ajoutés dans la source des basaltes d'après Kent et al. (2002). Valeur des MORB d'après Hofmann (1988) et Saal et al. (2002). Les erreurs analytiques sont représentées sur une inclusion de composition moyenne.

Les rapports Cl/F des inclusions étudiées se répartissent en deux groupes (Fig. 7.04a). Les inclusions du Pichincha, du Pan de Azucar et de l'échantillon 95-15 du Mont Shasta ont des rapports Cl/F de  $1,2 \pm 0,3$ . Les inclusions de la Sommata et des échantillons 85-47 et 85-1a du Mont Shasta ont des rapports Cl/F plus élevés ( $3,9 \pm 1,0$ ). Les deux mêmes groupes se retrouvent lorsqu'on visualise les rapports Cl/K<sub>2</sub>O en fonction des rapports F/K<sub>2</sub>O des inclusions étudiées (Fig. 7.04b), indiquant un rôle mineur des processus de fusion et de cristallisation dans les variations des rapports Cl/F. En effet, en normalisant les teneurs en Cl et F des inclusions par celles en K<sub>2</sub>O (Fig. 7.04b), on s'affranchit des variations en Cl dues aux variations de degrés de fusion ou de cristallisation (puisque Cl et K<sub>2</sub>O sont deux éléments incompatibles de coefficients de partage proches ; Kent et al., 2002), et on minimise ces

variations pour le F (élément incompatible, mais de coefficient de partage proche de ceux des terres rares intermédiaires, donc plus élevé que celui de  $K_2O$  ; Dalou et al., 2009).

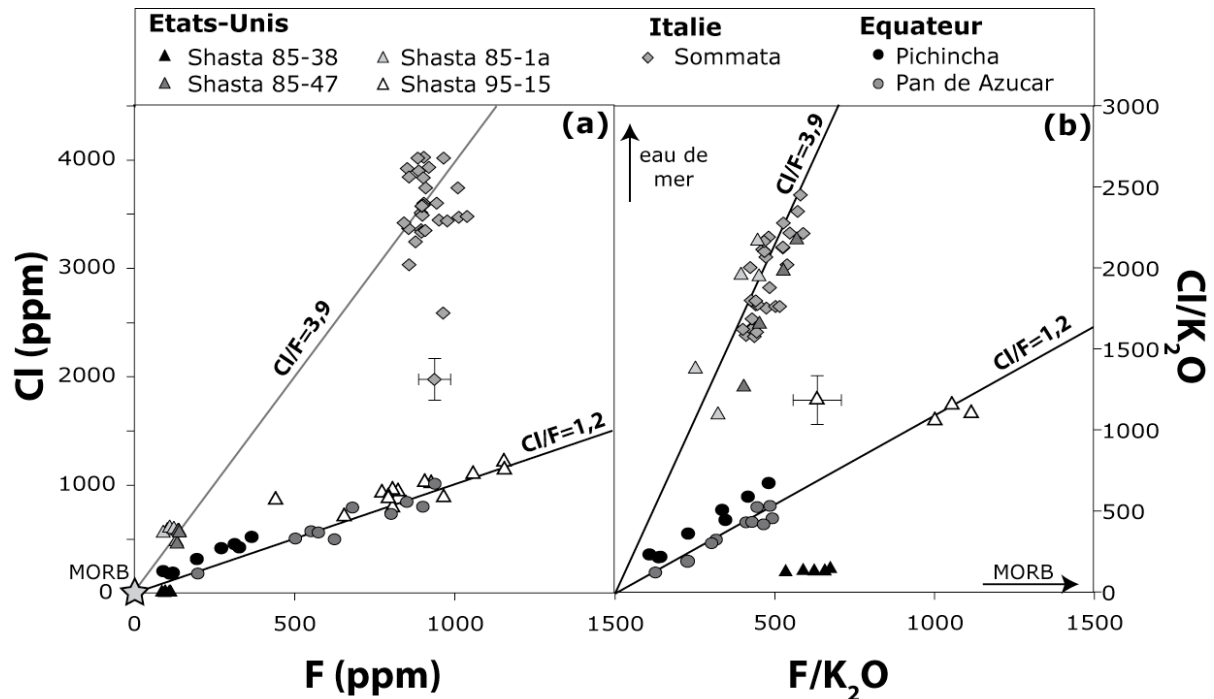


Figure 7.04 : (a) Variation des concentrations en Cl en fonction de celles en F des inclusions des trois zones de subduction étudiées. Les lignes en traits pleins représentent les moyennes des rapports Cl/F pour les inclusions du Pichincha, du Pan de Azucar, et du Mont Shasta 95-15 ( $Cl/F \sim 1,2$ ), et celles du Mont Shasta 85-48, 85-1a et de la Sommata ( $Cl/F \sim 3,9$ ). Pour les inclusions tholéïtiques du Mont Shasta (85-38) et les MORB,  $Cl/F$  est proche de zéro. (b) Variations du rapport  $Cl/K_2O$  en fonction du rapport  $F/K_2O$  des inclusions des trois zones de subduction étudiées. Les deux mêmes groupes d'inclusions de rapport  $Cl/F$  différents se retrouvent. Valeur des MORB d'après Hofmann (1988) et Saal et al. (2002).

## 7.2 Origine des magmas primaires de zone de subduction

### 7.2.1 Compositions en éléments traces des magmas primaires

Les inclusions des quatre volcans étudiés ont des spectres d'éléments traces typiques des laves d'arcs : leurs compositions sont enrichies en K, Ba, Sr et appauvries en Nb, Zr, Ti, Y et HREE par rapport aux MORB (Fig. 7.05). Elles sont aussi enrichies en LREE par rapport aux HREE. Les spectres les plus fractionnés sont ceux des inclusions du Pan de Azucar, de la Sommata et de l'échantillon 95-15 du Mont Shasta ( $[La/Y]_N \sim 13$ ), et les spectres les moins fractionnés sont ceux des inclusions de Shasta 85-1a, 85-47, 85-38 et du Pichincha ( $[La/Y]_N \sim 2$ ). Les inclusions de la Sommata, du Pan de Azucar et de l'échantillon 95-15 du Mont Shasta sont globalement enrichies en éléments traces par rapport aux inclusions du Pichincha et des trois autres échantillons du Mont Shasta (85-38, 85-47 et 85-

1a). Les anomalies négatives en Nb sont fortement marquées dans les compositions des inclusions du Pichincha et de la Sommata, alors qu'elles sont plus faibles pour les inclusions du Pan de Azucar et des échantillons 85-1a et 85-47 du Mont Shasta (Fig. 7.05).

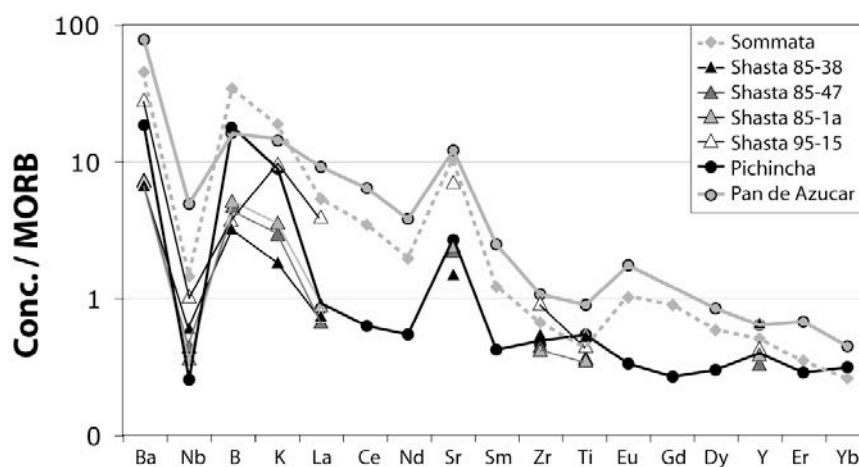


Figure 7.05 : Comparaison des compositions en éléments traces des inclusions de Vulcano (Sommata), du Mont Shasta (95-15, 85-1a, 85-47 et 85-38) et d'Equateur (Pichincha et Pan de Azucar). Les compositions sont normalisées à celles des MORB (Hofmann, 1988). Les éléments traces sont ordonnés selon l'ordre d'incompatibilité déterminé pour la formation des MORB (Hofmann, 1988).

Sur la Figure 7.06a, les concentrations en éléments traces sont normalisées à celles de la source des MORB (DMM de Workman et Hart, 2005). Sur la Figure 7.06b, les concentrations en éléments immobiles dans les fluides aqueux (Nb, Y et Yb) ont été reliées par une courbe fictive. Si on considère un agent métasomatique de nature « fluide aqueux » (c'est-à-dire une phase riche en eau issue de la déshydratation du slab), celui-ci n'enrichira pas le manteau en Nb, Zr et Y. La courbe Nb-Y représente donc le liquide issu de la fusion du même manteau, mais sans l'étape de métasomatisme par un fluide aqueux. Ces liquides ont été comparés avec les liquides de fusion du manteau appauvri (DMM) modélisés par Kelley et al. (2006). Le champ grisé sur la Figure 7.06b représente les variations de compositions des liquides issus de 6 à 20% de fusion d'une source de type DMM ayant préalablement subi de 0 à 1,5% d'extraction de liquide.

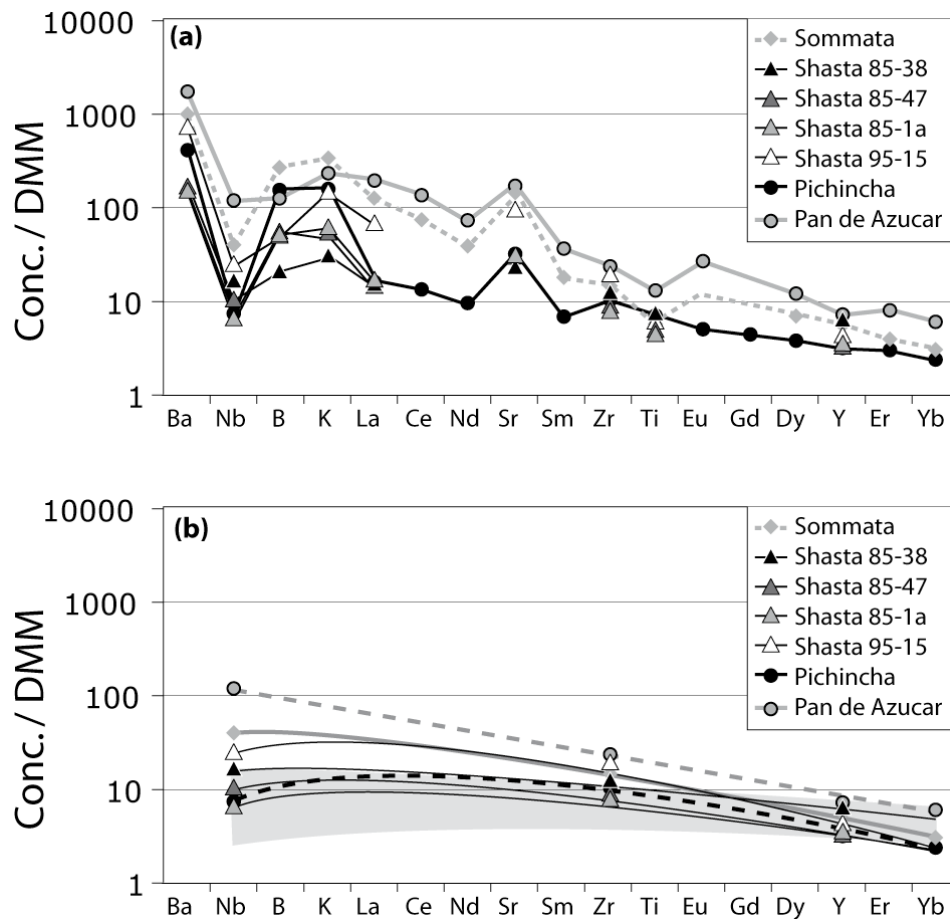


Figure 7.06 : (a) Comparaison des compositions en éléments traces des inclusions d'Italie (Sommata), de Shasta (95-15, 85-1a, 85-47 et 85-38) et d'Equateur (Pichincha et Pan de Azucar). Les compositions sont normalisées à celles de la source des MORB (DMM; Workman et Hart, 2005). Les éléments traces sont ordonnés selon l'ordre d'incompatibilité déterminé pour la formation des MORB (Hofmann, 1988). (b) Courbes fictives reliant les teneurs en Nb, Zr et Y des inclusions étudiées. Ces courbes représentent les liquides issus de la fusion du manteau avant l'étape de métasomatisme par un fluide aqueux, dans chacun des cas. Le champ grisé représente les variations de compositions des liquides issus de 6 à 20% de fusion d'une source de type DMM ayant préalablement subi de 0 à 1,5% d'extraction de liquide (Kelley et al., 2006).

Dans le cas des inclusions du Pichincha, du Mont Shasta 85-38 (HAOT), 85-1a et 85-47 (groupe 2 des BA), les courbes Nb-Y se superposent avec le domaine de fusion du DMM (Fig. 7.06b). Par contre, les courbes des inclusions 95-15 du Mont Shasta (groupe 1), de la Sommata et du Pan de Azucar sont situées au-dessus du domaine de fusion du DMM pour les éléments traces moyennement incompatibles (Zr) à très incompatibles (Nb). L'enrichissement en éléments les plus incompatibles pourrait refléter un faible taux de fusion de la source mantellique (<6%). Cette hypothèse a été testée en utilisant les compositions en Nb, Zr et Y du DMM de Workman et Hart (2005) et les coefficients de partage donnés par Kelley et al. (2006). Les taux de fusion permettant de reproduire les teneurs moyennes en Nb et Zr sont de 0,5-1,5% pour les inclusions du Pan de Azucar et de 2,5-4% pour celles de la Sommata et du Mont Shasta 95-15 (Tableau 7.02). Cependant ces taux de fusion ne permettent pas de reproduire les faibles teneurs en Y des trois types d'inclusions, qui



nécessitent de plus forts taux de fusion sont nécessaires (de 5% pour le Pan de Azucar à 13% pour le Mont Shasta 95-15 ; Tableau 7.02). Par conséquent, l'hypothèse du faible taux de fusion ne suffit pas pour expliquer le fort enrichissement en éléments incompatibles des inclusions du Pan de Azucar, de la Sommata et du Mont Shasta 95-15.

Tableau 7.02 : Résultats de la modélisation des taux de fusion nécessaires pour reproduire les compositions moyennes en Nb, Zr et inclusions à partir d'un manteau de type DMM (Workman et Hart, 2005). C : concentration, en ppm. C/DMM : concentration normalisée à celle du DMM (Workman et Hart, 2005). Inclusions : teneurs moyennes des inclusions. Modèle : modélisation des teneurs moyennes des inclusions par fusion à l'équilibre du DMM, en utilisant les coefficients de partage de Kelley et al. (2006) et en faisant varier le taux de fusion par pas de 0,5%. Le meilleur résultat est indiqué. F : taux de fusion.

		Nb			Zr			Y		
		C	C/DMM	F	C	C/DMM	F	C	C/DMM	F
DMM		0,15			5,08			3,3		
Pan de Azucar	inclusions	17,5	117,8		118	23,3		24	7,1	
	modèle	17,5	117,9	0,6	114	22,4	1,5	24	7,1	5
Sommata	inclusions	5,6	37,7		75	14,7		17	5,1	
	modèle	5,3	35,8	2,5	74	14,5	4	18	5,4	10
Shasta 95-15	inclusions	3,7	24,9		97	19,0		16	4,7	
	modèle	3,5	23,3	4	94	18,4	2,5	16	4,7	13

Cette modélisation des taux de fusion ne prend pas en compte l'étape préliminaire d'appauvrissement de la source mantellique (moins de 1,5% d'extraction de liquide ; Kelley et al., 2006). L'étape d'appauvrissement diminue fortement les teneurs en éléments traces les plus incompatibles (Nb), et a peu d'effet sur les teneurs en éléments traces les moins incompatibles (Y). Si l'étape d'appauvrissement était prise en compte, les taux de fusion nécessaires pour reproduire les teneurs en Nb des inclusions seraient encore plus faibles, et l'écart avec les taux de fusion nécessaires pour reproduire les teneurs en Y serait encore plus large, ce qui ne paraît pas raisonnable. Par conséquent, les courbes Nb-Y des inclusions 95-15 du Mont Shasta, de la Sommata et du Pan de Azucar ne peuvent pas être reproduites par un faible taux de fusion d'une source mantellique de type DMM.

Les fortes teneurs en Nb des inclusions 95-15 du Mont Shasta, de celles de la Sommata et du Pan de Azucar peuvent refléter l'enrichissement de leur source mantellique par un liquide silicaté (ou un fluide supercritique) issu de la fusion (ou déshydratation à haute pression) du slab et capable de transporter les éléments traces immobiles dans les fluides aqueux comme Nb et Zr (Kessel et al., 2005). C'est dans la source des inclusions du Pan de Azucar que l'enrichissement en Nb est le plus marqué (Fig. 7.06). Cet enrichissement en Nb est illustré sur la Figure 7.07 par le paramètre  $(Nb)_N$ , correspondant à la teneur en Nb d'une inclusion normalisée à la teneur en Nb des MORB (Hofmann et al., 1988). Il est représenté en

fonction du rapport  $(K/Nb)_N$ , illustrant l'enrichissement en K de la source par un fluide aqueux (Fig. 7.07).

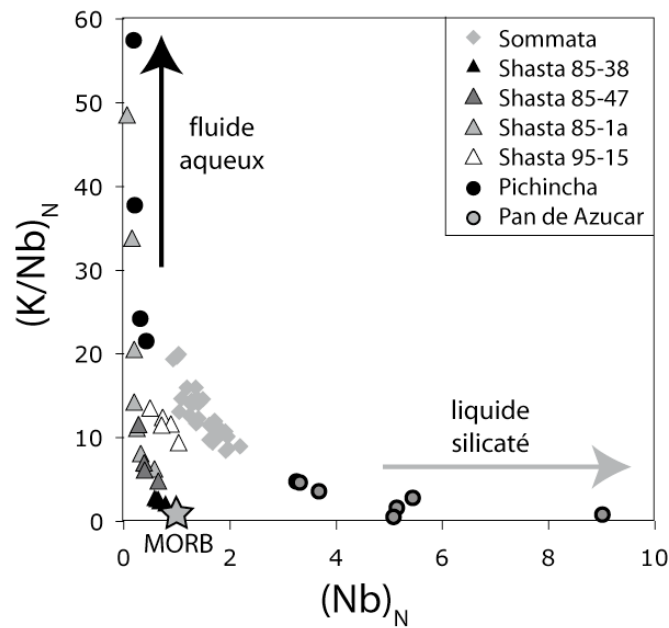


Figure 7.06 : Variation de la teneur en Nb en fonction du rapport K/Nb des inclusions étudiées (valeurs normalisées à celles des MORB, d'après Hofmann, 1988). Les compositions des inclusions étudiées se répartissent entre trois pôles : les MORB (compositions proches de celles des inclusions 85-38 du Mont Shasta), un pôle enrichi en Nb (mis en évidence par les inclusions du Pan de Azucar), et un pôle riche en K (mis en évidence par les inclusions du Pichincha, du Mont Shasta 85-1a et 85-47). Ces deux pôles illustrent les rôles respectifs des liquides silicatés et des fluides aqueux dans les sources des inclusions.

L'enrichissement prononcé en  $(Nb)_N$  associé à un faible  $(K/Nb)_N$  des inclusions du Pan de Azucar illustre l'action d'un liquide silicaté issu de la fusion du slab dans la source de ces inclusions (Fig. 7.06). La forte valeur du rapport  $(K/Nb)_N$  associée aux faibles  $(Nb)_N$  des inclusions du Pichincha illustre l'effet d'un fluide aqueux dans leur source, fractionnant les éléments mobiles des éléments immobiles dans les fluides aqueux (Fig. 7.06). Les valeurs intermédiaires des inclusions du Mont Shasta et de la Sommata pourraient refléter un métasomatisme à la fois par un fluide aqueux et par un liquide silicaté (venant de deux réservoirs différents ou de deux profondeurs différentes). Une étude récente portant sur un grand nombre de laves de différentes zones de subduction a montré que deux principaux composés métasomatiques pouvaient être identifiés : un liquide silicaté issu de la fusion des sédiments et un fluide aqueux issu de la déshydratation de la croûte océanique plongeante (Elliott, 2004). Les valeurs intermédiaires des inclusions du Mont Shasta et de la Sommata pourraient aussi indiquer l'action d'un composé intermédiaire de type « supercritique », issu de la déshydratation du slab à forte pression et température, ou par un métasomatisme par un mélange entre un liquide silicaté et un fluide aqueux. Les variations enregistrées dans les inclusions de ma Sommata et du Mont Shasta pourraient aussi refléter une variation du degré

de fusion d'une source préalablement méasomatée. Il semble difficile de choisir entre ces différentes hypothèses à partir des données présentées dans cette étude. Un modèle prenant en compte les compositions des sédiments entrant dans chacune des zones de subduction, ainsi qu'un jeu de coefficients de partage (lors de la fusion du slab) et de mobilité (lors de la déshydratation du slab) pourrait être envisagé afin d'apporter des informations supplémentaires.

## 7.2.2 Teneurs en F et Cl des sources mantelliques

Les teneurs en F et Cl des sources mantelliques (Tableau 7.03) ont été calculées à l'aide de l'équation de fusion à l'équilibre (Shaw, 1970) à partir des concentrations en F et Cl des magmas primaires déterminés précédemment (Tableau 7.01). Les coefficients de partages utilisés sont ceux déterminés expérimentalement par Dalou et al., 2009 (coefficients de partages globaux lors de la fusion d'une source mantellique de  $0,035 \pm 0,005$  pour le F et  $0,002 \pm 0,001$  pour le Cl, en prenant une source périclitique de type KLB-1, Takahashi, 1986). Pour chaque échantillon, une gamme de taux de fusion a été choisie en accord avec les résultats de cette étude (chapitres 4 à 6) et ceux de la littérature (chapitre 3). L'utilisation de gammes de taux de fusion permet de prendre en compte les incertitudes existant sur la détermination des taux de fusion.

Tableau 7.03 : Compositions modélisées des sources mantelliques de chaque groupe d'inclusions (voir texte ci-dessus pour plus de détail). F : taux de fusion ; m : moyenne des compositions de chaque source sur la gamme de taux de fusion considérée ; « ± » : variation des compositions de chaque source sur la gamme de taux de fusion considérée.

	F	chlore		fluor		Cl/F	
		moy	±	moy	±	mot	±
Sommata	10-15%	450	125	147	32	3,1	1,1
Shasta 85-38	5-15%	3	1	16	6	0,2	0,1
Shasta 85-1a	15-25%	112	28	31	7	3,6	1,2
Shasta 85-47	10-20%	85	28	29	8	2,9	1,2
Shasta 95-15	5-15%	94	46	119	44	0,8	0,5
Pichincla	15-25%	69	17	57	12	1,2	0,4
Pan de Azucar	1-5%	24	14	49	15	0,5	0,3

Les résultats montrent une variation importante des teneurs en Cl (de  $3 \pm 1$  ppm à  $450 \pm 125$  ppm) et en F (de  $16 \pm 6$  ppm à  $147 \pm 32$  ppm ; rapport Cl/F variant de  $0,2 \pm 0,1$  à  $3,6 \pm 1,2$ ) des sources mantelliques des inclusions de différentes zones de subduction (Tableau 7.03). Le manteau source des inclusions de la Sommata est le plus riche en Cl. La source des inclusions 85-38 du Mont Shasta (Cl :  $3 \pm 1$  ppm ; F :  $16 \pm 6$  ppm) est proche de celle des MORB (Cl :  $1 \pm 0,5$  ppm ; F :  $16 \pm 3$  ppm ; Saal et al., 2002). Les inclusions des BA du Mont Shasta proviennent de sources mantelliques ayant des teneurs en Cl proches ( $94-119$  ppm) et

des teneurs en F variables (inclusions 95-15 :  $119 \pm 44$  ppm ; inclusions 85-1a et 85-47 :  $\sim 32 \pm 10$  ppm). Au contraire, les inclusions d'Equateur proviennent de sources mantelliques ayant des teneurs en F proches ( $\sim 53 \pm 15$  ppm) et des teneurs en Cl variables (inclusions du Pichincha :  $69 \pm 17$  ppm ; inclusions du Pan de Azucar :  $24 \pm 14$  ppm). Ces différences pourraient être interprétées en terme d'hétérogénéité mantelliques et/ou de variation des apports venant du slab à l'échelle de la zone de subduction. Par exemple, le manteau source des inclusions du Mont Shasta semble être localement hétérogène en F, alors que les sources mantelliques des inclusions du Pichincha (arc frontal) et du Pan de Azucar (arrière-arc) indiqueraient une diminution des apports en Cl et une constance des apports en F dans le coin de manteau lorsqu'on s'éloigne de la fosse. Toutefois il est difficile de démontrer l'existence d'hétérogénéités mantelliques de grande échelle à partir d'une étude basée sur les compositions des inclusions magmatiques provenant d'un nombre réduit d'échantillons (cas de cette étude).

### **7.2.3 Origine des fluides et des liquides provenant du slab : les isotopes du bore**

Les rapports Cl/F des sources des différents groupes d'inclusions (Tableau 7.03) ont été comparés avec les valeurs des  $\delta^{11}\text{B}$  mesurés dans ces mêmes inclusions (Fig. 7.08a). Les inclusions du Pan de Azucar, possédant les valeurs de  $\delta^{11}\text{B}$  les plus basses ( $-17,9 \pm 0,8\%$  à  $-1,9 \pm 1,4\%$  ; Le Voyer et al., 2008 ; voir chapitre 6), proviennent de la source mantellique ayant le plus faible rapport Cl/F ( $0,5 \pm 0,3$  ; Tableau 7.03 ; Fig. 7.08a). Les inclusions du groupe 1 du Mont Shasta (85-1a et 85-47), possédant les valeurs de  $\delta^{11}\text{B}$  les plus élevées ( $-4,9 \pm 1,1\%$  à  $+4,4 \pm 1,1\%$  ; Le Voyer et al., soumis ; voir chapitre 5), proviennent de la source mantellique ayant le plus fort Cl/F moyen ( $\sim 3,3 \pm 1,2$  ; Tableau 7.03 ; Fig. 7.08a).

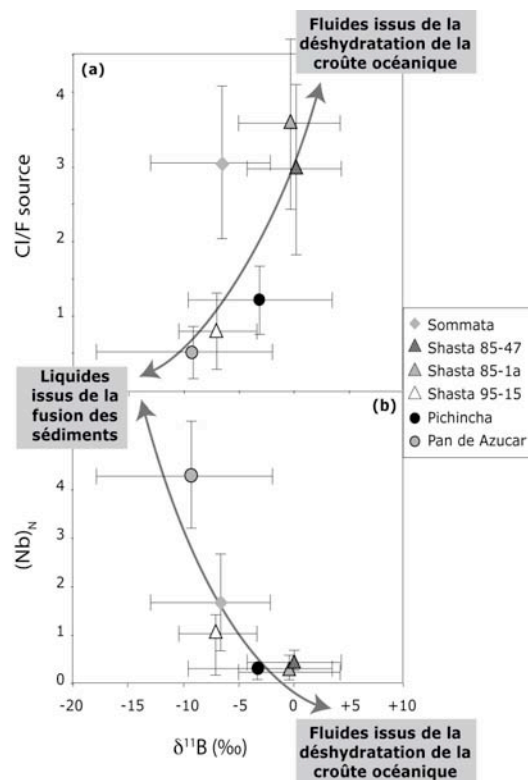


Figure 7.08 : (a) Variations des valeurs de  $\delta^{11}\text{B}$  mesurées dans les inclusions en fonction des rapports Cl/F modélisés de leurs sources mantelliques respectives. (b) Variations des valeurs de  $\delta^{11}\text{B}$  en fonction du rapport  $(\text{Nb})_N$  des inclusions étudiées. Les barres d'erreurs sur les rapports Cl/F des sources des inclusions représentent la variation sur la gamme de taux de fusion prise en compte dans le modèle (Tableau 7.03). Les barres d'erreurs sur les valeurs de  $\delta^{11}\text{B}$  et des rapports  $(\text{Nb})_N$  mesurés dans les inclusions représentent la gamme de variation de ces valeurs pour chaque groupe d'inclusion, les symboles illustrant les valeurs moyennes de ces gammes de variation.

Lors de sa déshydratation, la croûte océanique ( $\delta^{11}\text{B}$  de  $+0,1 \pm 0,4\text{‰}$  à  $+9,2 \pm 0,4\text{‰}$  ; Spivack et Edmond, 1987) libère des fluides possédant des  $\delta^{11}\text{B}$  positifs (Ishikawa et Nakamura, 1997). Les sédiments ( $\delta^{11}\text{B}$  de  $-17,0 \pm 0,3\text{‰}$  à  $+4,8 \pm 0,1\text{‰}$  ; Ishikawa et Nakamura, 1993) se déshydratent rapidement dès l'entrée en subduction, leurs résidus de déshydratation ont des  $\delta^{11}\text{B}$  très bas (leurs  $\delta^{11}\text{B}$  diminue au fur et à mesure de la déshydratation ; Peacock et Hervig, 1999 ; Le Voyer et al., 2008 ; voir chapitre 6) et sont susceptibles de fondre à l'aplomb de certains arcs (Johnson et Plank, 1999). Les liquides de fusion du slab présents dans la source des inclusions du Pan de Azucar proviendraient donc du réservoir sédimentaire déshydraté, alors que les fluides (ou fluides supercritiques) enregistrés dans les inclusions du groupe 2 du Mont Shasta et du Pichincha proviendraient de la croûte océanique en cours de déshydratation (Fig. 7.08a). Les deux mêmes pôles interviennent lorsqu'on observe la variation des  $\delta^{11}\text{B}$  en fonction des  $(\text{Nb})_N$  des différents groupes d'inclusions : les inclusions du Pan de Azucar, ayant les  $\delta^{11}\text{B}$  les plus bas, ont les valeurs de  $(\text{Nb})_N$  les plus élevées (de 3,2 à 5,4). Celles du groupe 2 du Mont Shasta (85-1a et 85-47), ayant les  $\delta^{11}\text{B}$  les plus élevés, sont associées aux  $(\text{Nb})_N$  les plus bas (de 0,1 à 0,6 ;

Fig. 7.08b). L'enrichissement en Nb (par rapport aux MORB) des magmas primaires varie en fonction de la capacité des vecteurs de transports propres à chaque zone de subduction à mobiliser le Nb des réservoirs du slab.

En résumé, les inclusions magmatiques de Vulcano, du Mont Shasta, du Pichincha et du Pan de Azucar possèdent des teneurs en éléments volatils contrastées. Leurs teneurs respectives en Cl et F n'ont pas été affectées par le dégazage et sont représentatives de celles des magmas primaires. Ces magmas primaires proviennent de sources mantelliques contenant de  $3\pm 1$  à  $450\pm 125$  ppm de Cl et  $16\pm 6$  à  $147\pm 32$  ppm de F. Les variations des  $\delta^{11}\text{B}$  et des rapports  $(\text{Nb})_{\text{N}}$  des inclusions étudiées révèlent l'influence de deux composés riches en eau dans leur source : (1) un liquide silicaté issu de la fusion des sédiments déshydratés et (2) un fluide aqueux formé lors de la déshydratation de la croûte océanique. Les compositions des inclusions du Mont Shasta et de Vulcano reflètent un mélange entre ces deux composés métasomatiques.



## CONCLUSION GENERALE

---

Les laves émises en zone de subduction sont pour la plupart des andésites calco-alcalines riches en eau et en éléments volatils. Leur arrivée en surface donne lieu à des phénomènes volcaniques de nature explosive. Ces laves possèdent des compositions en éléments traces différentes de celles des MORB : leurs spectres sont plus fractionnés et ils montrent un appauvrissement en HFSE et un enrichissement en LILE par rapport à ceux des MORB. Ces caractéristiques traduisent une modification de la source mantellique par un composé riche en eau issu du slab, permettant de fractionner les éléments mobiles des éléments immobiles dans les fluides aqueux.

L'objectif de cette étude était la caractérisation des liquides primaires des magmas d'arcs et l'identification de leurs sources, afin de discuter de l'influence des phases mobiles issues du slab dans leur genèse. L'approche adoptée consistait à caractériser la composition (en éléments majeurs, traces, volatils et isotopes du bore) des inclusions magmatiques piégées dans les olivines magnésiennes. Cette étude s'est articulée autour de quatre volcans répartis dans trois zones de subduction : Vulcano, dans l'arc Eolien (Italie), le Mont Shasta, dans l'arc des Cascades (Californie, USA), le Pichincha et le Pan de Azucar, dans l'arc Equatorien.

### **1 Synthèse de l'étude des magmas primitifs en zone de subduction**

L'étude des inclusions vitreuses de la Sommata (Vulcano, Italie) a indiqué qu'elles provenaient de la fusion d'un manteau péridotitique métasomatisé veiné de zones riches en amphiboles et clinopyroxènes. Ces inclusions sont riches en éléments volatils, particulièrement en H<sub>2</sub>O et en Cl, et semblent s'être formées en conditions oxydantes. Leurs fortes teneurs en bore et leurs  $\delta^{11}\text{B}$  variables reflètent l'ajout de fluides provenant de la croûte océanique et des sédiments subductés dans leur source. Ces inclusions ont été utilisées pour tester l'effet de la procédure de chauffage par microthermométrie sur la composition des



inclusions chauffées. La comparaison entre les compositions d'un groupe d'inclusions chauffées et un groupe d'inclusions non chauffées n'a pas montré de variation significative en éléments majeurs, traces ou volatils, permettant ainsi de valider le protocole de chauffage qui a été utilisé pour les inclusions cristallisées du Mont Shasta et d'Equateur.

Les résultats de l'étude des inclusions primitives du Mont Shasta (Le Voyer et al., soumis) ont montré qu'il existait deux types de magmas primitifs au Mont Shasta. Les inclusions des HAOT contiennent des liquides basaltiques possédant de faibles teneurs en éléments volatils et dérivant de la fusion par décompression adiabatique d'une source mantellique quasi-anhydre. Les inclusions des BA contiennent des liquides alcalins sous-saturés en silice, plus riches en éléments volatils et plus oxydés que les inclusions des HAOT. Ces liquides sont issus de la fusion en conditions hydratées (« flux melting ») d'un manteau métasomatisé, les veines riches en amphiboles ou phlogopites conférant aux liquides formés leur caractère sous-saturé. Les rapports d'éléments traces des inclusions des BA montrent qu'au moins deux composés riches en eau, de compositions contrastées, ont enrichi leurs sources mantelliques en éléments mobiles dans les fluides (K, Ba, Sr, Cl) et en éléments traces incompatibles (F, La). La comparaison des teneurs en Cl, F et S des inclusions chauffées (contenant des globules de sulfure) et des inclusions « fausses vitreuses » (sans globules de sulfure) du Mont Shasta indique que les teneurs en S des inclusions chauffées représentent une sous-estimation des teneurs en S des magmas primitifs.

Enfin, la question des variations de composition des laves d'arc le long d'une section perpendiculaire à la zone de subduction a été traitée à l'aide des inclusions magmatiques de deux volcans Equatoriens, le Pichincha et le Pan de Azucar, situés à différentes distances de la fosse (Le Voyer et al., 2008). Ces inclusions contiennent des liquides riches en CaO et à néphéline normative, issus d'un manteau métasomatisé contenant des veines riches en amphiboles et clinopyroxènes. Les rapports d'éléments traces des inclusions des deux volcans indiquent une diminution de la quantité de fluides libérée par le slab de l'arc frontal à l'arrière arc, parallèlement à une diminution du degré de fusion. De plus, la nature des phases libérées varie lorsqu'on s'éloigne de la fosse : un modèle basé sur les compositions isotopiques des deux groupes d'inclusions a montré que les inclusions du Pichincha se sont formées à partir d'une source modifiée par des fluides aqueux issus de la déshydratation du slab, alors que la source mantellique des inclusions du Pan de Azucar semble avoir été métasomatisée par des liquides silicatés issus de la fusion du slab.

Ces résultats montrent qu'il existe d'importantes variations des compositions en éléments volatils entre les inclusions provenant de plusieurs échantillons d'un même volcan (Mont Shasta), celles provenant de plusieurs volcans d'une même zone de subduction (Pichincha et Pan de Azucar) ainsi qu'entre les inclusions de trois zones de subduction différentes (arc Eolien, arc Equatorien et arc des Cascades). L'étude de l'évolution des teneurs en éléments volatils en fonction des pressions de saturation indique que seules les teneurs en Cl et F des inclusions sont représentatives des teneurs du magma primitif. Le dégazage précoce et la formation de globules de sulfure affectent les teneurs en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et S, qui ne sont que des estimations minimales des teneurs du magma primitif. Les teneurs en Cl et F des inclusions primaires peuvent donc être utilisées pour estimer les compositions en Cl et F des sources mantelliques des magmas d'arcs. Dans le cas des inclusions étudiées au cours de cette thèse, les compositions en Cl des sources mantelliques varient de 3±1 ppm à 450±125 ppm et celles en F varient de 16±6 ppm à 147±32 ppm (Cl/F de 0,2±0,1 à 3,6±1,2). L'association des rapports Cl/F des sources avec l'enrichissement en Nb des inclusions et leurs valeurs isotopiques en bore suggère la participation de deux principaux composés mobiles dans la source de ces inclusions : (1) un liquide silicaté issu de la fusion des sédiments déshydratés (principal agent métasomatique de la source des inclusions du Pan de Azucar, qui possèdent de faibles δ<sup>11</sup>B ainsi qu'un fort enrichissement en Nb par rapport aux MORB) ; (2) un fluide aqueux formé lors de la déshydratation de la croûte océanique (principal agent métasomatique de la source des inclusions du Pichincha). Selon les caractéristiques physico-chimiques des différentes zones de subduction, ce fluide peut avoir les caractéristiques d'un fluide super-critique et être plus ou moins riche en éléments traces. Les sources des inclusions de la Sommata (Italie) et de l'échantillon 95-15 du Mont Shasta, possédant des enrichissements intermédiaires comparé aux sources des inclusions du Pichincha et du Pan de Azucar, semblent avoir été métasomatisées par un mélange entre les deux composés métasomatiques décrits ci-dessus.

## 2- Bilan et perspectives

Les données acquises au cours de cette thèse ont permis d'étendre la base de données des teneurs en éléments volatils dans les inclusions magmatiques provenant de zones de subduction, ainsi que celle de leurs compositions isotopiques du bore. Par exemple, en Equateur, aucune analyse d'inclusions magmatiques n'avait été encore réalisée, à notre connaissance. Cette étude montre l'intérêt du couplage entre les éléments volatils et les éléments majeurs d'une part, les éléments traces d'autre part, pour estimer l'importance des

phénomènes de dégazage et cristallisation fractionnée et pour juger du caractère primitif des teneurs en éléments volatils mesurées dans les inclusions.

L'approche choisie, l'utilisation des inclusions dans les olivines magnésiennes des laves basiques de chaque volcan, permet d'étudier les liquides les plus représentatifs possible des magmas primaires. Par contre, les évolutions temporelles (ou spatiales) de la source des volcans étudiés ne peuvent pas être évaluées. Par exemple, cette étude a montré que la source des inclusions du Pichincha (provenant de l'échantillon PICH70A du Rucu Pichincha) n'avait pas été métasomatisée par un liquide de fusion du slab. Or les laves émises lors du deuxième épisode de construction du Pichincha, le Guagua Pichincha, présentent des caractéristiques adakitiques. Ce qui a été enregistré dans les inclusions étudiées n'est donc qu'un instantané de l'histoire du volcan et les conclusions ne peuvent pas être extrapolées à l'ensemble de l'édifice. Pour comprendre l'évolution d'un centre volcanique dans son ensemble, il est nécessaire d'effectuer une étude complète portant sur plusieurs échantillons représentatifs des différents stades d'évolution du volcan.

Entre la libération des fluides (ou liquides) par le slab et la formation des inclusions primaires, de nombreuses étapes d'interaction entre les fluides et le manteau se produisent, au cours desquelles le manteau fond de manière différentielle. Les liquides produits sont extraits, migrent et s'accumulent. Les liquides piégés dans les inclusions représentent le dernier stade d'équilibre entre le liquide primaire et son manteau source, au moment de la cristallisation des olivines hôtes. De nombreux aspects du processus de subduction et de formation des magmas d'arcs restent complexes. Une meilleure connaissance de l'évolution thermique de la plaque plongeante pourrait permettre d'en éclaircir certains, telles la minéralogie de la plaque plongeante, les propriétés physico-chimiques des phases mobiles relâchées et les modifications de phases dans le manteau métasomatisé.

Plusieurs points abordés au cours de cette thèse pourraient bénéficier d'études complémentaires ou d'approches multidisciplinaires :

- Une meilleure caractérisation des processus magmatiques (taux de fusion, pourcentage de cristallisation...) à l'origine des liquides inclus permettrait de connaître les compositions des magmas primitifs et de leurs sources de manière plus précise.
- La mesure des compositions isotopiques de l'hydrogène des inclusions chauffées (et non chauffées) serait un plus pour juger de la diffusion de l'hydrogène hors de ces inclusions.

- Il serait possible de mieux déterminer les rôles respectifs du réservoir sédimentaire et du réservoir basaltique du slab dans la genèse des magmas d'arcs en couplant le système isotopique du bore avec celui du plomb. En effet, ces réservoirs présentent des teneurs en Pb et des rapports isotopiques du Pb contrastés, et les progrès récents de développement de la sonde ionique multi-collection pour les mesures isotopiques ponctuelles semblent pouvoir maintenant apporter quelques éléments de réponse. L'utilisation des isotopes du strontium permettrait aussi d'évaluer l'importance de la contamination crustale dans les magmas primaires de zones de subduction.
- La couche de manteau serpentinisé, souvent présente au dessus du slab, n'a pas été prise en compte dans cette étude. Cette couche hydratée peut, tout comme les réservoirs du slab, libérer des phases mobiles de compositions plus ou moins proches de celles relâchées par la croûte océanique. Elle pourrait donc elle aussi jouer un rôle dans la genèse des magmas d'arcs.
- L'analyse systématique du cérium et néodyme, (coefficients de partage proches de ceux de l'H<sub>2</sub>O et du F, respectivement) permettrait de travailler avec des rapports H<sub>2</sub>O/Ce et F/Nd, moins sensibles aux variations de fusion et de cristallisation que les rapports du type F/K<sub>2</sub>O, F/Y ou Cl/Y, utilisés au cours de cette thèse.
- Enfin, cette étude pourrait être prolongée par un bilan des flux de F, Cl et B entrants et sortants dans les trois zones de subduction étudiées. Pour cela, les données des inclusions doivent être couplées avec celles des émissions de gaz volcaniques dans chacun des arcs, et des analyses (en roche totale) des différentes lithologies entrant en subduction (couches sédimentaires et croûte océanique plus ou moins altérée). Pour cela, l'apport des résultats de pétrologie expérimentale sur les coefficients de partage du F, Cl (thèse de C. Dalou en cours au LMV) et B est crucial. Des expériences supplémentaires sur le comportement du bore à HP-HT dans des lithologies adaptées aux zones de subduction seraient à envisager.



## Références bibliographiques

### A

- Albarède, F., et Bottinga, Y. (1972) Kinetic disequilibrium in trace element partitioning between phenocrysts and host lava, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36, 141-156.
- Allard, P., Caltabiano, T., Carbonelle, J., Loyer, H., et Romano, R. (1992) Sulfur dioxide output from Vulcano Island: evidence of increased magmatic gas release., *4th IUAUCEI Workshop on the chemistry of volcanic gases*. Vulcano.
- Alletti, M., Baker, D. R., et Freda, C. (2007) Halogen diffusion in a basaltic melt, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 14, 3570-3580.
- Ancey, M., Bastenaire, F., et Tixier, R. (1978) *Application des méthodes statistiques en microanalyse*, In: Maurice, F., Meny, L., Tixier, R., (eds) *Microanalyse, microscopie électronique à balayage*, Orsay : Les éditions du Physicien, 329-347.
- Anderson, A. T. (1974a) Chlorine, sulfur and water in magmas and oceans, *Bulletin of Geological Society of America* 85, 1485-1492.
- Anderson, A. T. (1974b) Evidence for a picritic, volatile-rich magma beneath Mt. Shasta, California, *Journal of Petrology* 15, 2, 243-267.
- Anderson, A. T. (1975) Some basaltic and andesitic gases, *Reviews of Geophysics and Space Physics* 13, 1, 37-55.
- Anderson, A. T. (1976) Magma mixing : petrological process and volcanological tool, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 1, 3-33.
- Anderson, A. T. (1979) Water in some hypersthenic magmas, *Journal of Geology* 87, 509-531.
- Anderson, A. T. (1991) Hourglass inclusions : Theory and applications to the Bishop Rhyolitic Tuff, *American Mineralogist* 76, 530-547.
- Arculus, R. J. (1994) Aspects of magma genesis in arcs, *Lithos* 33, 1-3, 189-208.
- Aspden, J. A., et Litherland, M. (1992) The geology and Mesozoic collisional history of the Cordillera Real, Ecuador, *Tectonophysics* 205, 1-3, 187-204.
- Ayers, J. C., Dittmer, S. K., et Layne, G. D. (1997) Partitioning of elements between peridotite and H<sub>2</sub>O at 2.0-3.0 GPa and 900-1100°C, and application to models of subduction zone processes, *Earth and Planetary Science Letters* 150, 3-4, 381-398.

### B

- Bacon, C. R. (1990) Calc-alkaline, shoshonitic, and primitive tholeiitic lavas from monogenetic volcanoes near Crater Lake, Oregon, *Journal of Petrology* 31, 1, 135-166.
- Bacon, C. R., Newman, S., et Stolper, E. (1992) Water, CO<sub>2</sub>, Cl and F in melt inclusions in phenocrysts from three Holocene explosive eruptions, Crater lake, Oregon, *American Mineralogist* 77, 1021-1030.
- Baker, D. (2008) The fidelity of melt inclusions as records of melt composition, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 156, 3, 377-395.
- Baker, M. B., Grove, T. L., et Price, R. (1994) Primitive basalts and andesites from Mt. Shasta region, N. California: products of varying melt fraction and water content, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 118, 111-129.
- Balcone-Boissard, H., Villemant, B., Boudon, G., et Michel, A. (2008) Non-volatile vs volatile behaviours of halogens during the AD 79 plinian eruption of Mt. Vesuvius, Italy, *Earth and Planetary Science Letters* 269, 1-2, 66-79.
- Barberi, F., Gasparini, P., Innocenti, F., et Villari, L. (1973) Volcanism of the Southern Tyrrhenian Sea and Its Geodynamic Implications, *Journal of Geophysical Research* 78, 23, 5221-5232.
- Barberi, F., Civetta, L., Gasparini, P., Innocenti, F., Scandone, R., et Villari, L. (1974) Evolution of a section of the Africa-Europe plate boundary: Paleomagnetic and volcanological evidence from Sicily, *Earth and Planetary Science Letters* 22, 2, 123-132.

- Barberi, F., Gandino, A., Gioncada, A., La Torre, P., Sbrana, A., et Zenucchini, C. (1994) The deep structure of the Eolian arc (Filicudi-Panarea-Vulcano sector) in light of gravity, magnetic and volcanological data, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 61, 3-4, 189-206.
- Barr, J. A., Grove, T. L., et Carlson, R. W. (2008) Primitive subduction zone magmatism at Mt. Shasta, California: Geochemical and petrologic characteristics of hydrous mantle derived melts, *EOS transactions* 89, Fall meeting Supplement, Abstract V33C-2226.
- Barragán, R., Geist, D., Hall, M. L., Larson, P., et Kurz, M. (1998) Subduction controls on the compositions of lavas from the Ecuadorian Andes, *Earth and Planetary Science Letters* 154, 1-4, 153-166.
- Bartels, K. S., Kinzler, R. J., et Grove, T. L. (1991) High pressure phase relations of primitive high-alumina basalts from Medicine Lake volcano, northern California, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 108, 253-270.
- Barth, S. (1993) Boron isotope variations in nature: a synthesis, *Geologische Rundschau* 82, 640-651.
- Beate, B., Monzier, M., Spikings, R., Cotte, J., Silva, J., Bourdon, E., et Eissen, J.-P. (2001) Mio-Pliocene adakite generation related to flat subduction in southern Ecuador: The Quimsacocha volcanic center, *Earth and Planetary Science Letters* 192, 4, 561-570.
- Bebout, G. E. (1991) Field-based evidence for devolatilization in subduction zones: implications for arc magmatism, *Science* 251, 413-416.
- Benjamin, E. R., Plank, T., Wade, J. A., Kelley, K. A., Hauri, E. H., et Alvarado, G. E. (2007) High water contents in basaltic magmas from Iraz Volcano, Costa Rica, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 168, 1-4, 68-92.
- Benz, H., Zandt, G., et Oppenheimer, D. (1992) Lithospheric Structure of Northern California From Teleseismic Images of the Upper Mantle, *Journal of Geophysical Research* 97, B4, 4791-4807.
- Botcharnikov, R. E., Holtz, F., et Behrens, H. (2007) The effect of CO<sub>2</sub> on the solubility of H<sub>2</sub>O-Cl fluids in andesitic melts, *European Journal of Mineralogy* 19, 671-680.
- Bourdon, E., Eissen, J.-P., Gutscher, M.-A., Monzier, M., Samaniego, P., Robin, C., Bollinger, C., et Cotten, J. (2002a) Slab melting and slab melt metasomatism in the Northern Andean Volcanic Zone: adakites and high-Mg andesites from Pichincha volcano (Ecuador), *Bulletin de la Société Géologique de France, Paris* 173, 3, 195-206.
- Bourdon, E., Eissen, J.-P., Monzier, M., Robin, C., Martin, H., Cotten, J., et Hall, M. L. (2002b) Adakite-like Lavas from Antisana Volcano (Ecuador): Evidence for Slab Melt Metasomatism Beneath Andean Northern Volcanic Zone, *Journal of Petrology* 43, 2, 199-217.
- Bourdon, E., Eissen, J.-P., Gutscher, M.-A., Monzier, M., Hall, M. L., et Cotten, J. (2003) Magmatic response to early aseismic ridge subduction: the Ecuadorian margin case (South America), *Earth and Planetary Science Letters* 205, 3-4, 123-138.
- Bouska, V. (1993) *Natural Glasses*, In: Horwood, E. (ed.) *Applied Science and Industrial Technology*. I, Chichester, 354p.
- Bouvier, A.-S., Métrich, N., et Deloule, E. (2008) Slab-Derived Fluids in the Magma Sources of St. Vincent (Lesser Antilles Arc): Volatile and Light Element Imprints, *Journal of Petrology* 49, 1427-1448.
- Brenan, J. M., Shaw, H. F., Ryerson, F. J., et Phinney, D. L. (1995) Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900°C and 2.0 GPa: Constraints on the trace element chemistry of mantle and deep crustal fluids, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3331-3350.
- Bryant, J. A., Yogodzinski, G. M., Hall, M. L., Lewicki, J. L., et Bailey, D. G. (2006) Geochemical constraints on the origin of volcanic rocks from the Andean Northern Volcanic Zone, Ecuador, *Journal of Petrology* 47, 6, 1147-1175.

## C

- Carroll, M. R., et Rutherford, M. J. (1988) Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation states: results from measured wavelength shifts of sulfur X-ray, *American Mineralogist* 73, 845-849.

- Carroll, M. R., et Webster, J. D. (1994) *Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas*, In: Carroll, M. R. et Holloway, J. R. (eds.) *Volatiles in Magmas*. 30, Washington, D.C.: Mineralogical Society of America, 231-279.
- Cervantes, P., Kamenetsky, V., et Wallace, P. (2002) Melt inclusion volatile contents, pressures of crystallization for Hawaiian picrites, and the problem of shrinkage bubbles, *EOS transactions* 83, Fall meeting Supplement, Abstract V22A-1217.
- Cervantes, P., et Wallace, P. (2003a) 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.
- Cervantes, P., et Wallace, P. (2003b) Magma degassing and basaltic eruption styles: a case study of ~2000 year BP Xitle volcano in central Mexico, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 120, 3-4, 249-270.
- Chaussidon, M., et Albarède, F. (1992) Secular boron isotope variations in the continental crust: an ion microprobe study, *Earth and Planetary Science Letters* 108, 229-241.
- Chaussidon, M., et Jambon, A. (1994) Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: Geochemical and cosmochemical implications, *Earth and Planetary Science Letters* 121, 277-291.
- Chaussidon, M., et Marty, B. (1995) Primitive boron isotope composition of the mantle, *Science* 269, 5222, 383-386.
- Chaussidon, M., Robert, F., Mangin, D., Hanon, P., et Rose, E. F. (1997) Analytical procedures for the measurement of boron isotope compositions by ion microprobe in meteorites and mantle rocks, *Geostandards Newsletter* 21, 1, 7-17.
- Cherniak, D. J. (2007) REE diffusion in olivine, *EOS Transactions* 88, Fall meeting Supplement, Abstract MR13C-1397.
- Chiaradia, M., Müntener, O., Beate, B., et Fontignie, D. (2009) Adakite-like volcanism of Ecuador: lower crust magmatic evolution and recycling, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 158, 5, 563-588.
- Chiodini, G., Cioni, R., et Marini, L. (1993) Reactions governing the chemistry of crater fumaroles from Vulcano Island, Italy, and implications for volcanic surveillance, *Applied Geochemistry* 8, 4, 357-371.
- Christiansen, R. L., Kleinhampl, F. J., Blakely, R. J., Tucek, E. T., Johnson, F. L., et Conyac, M. D. (1977) Resource appraisal of the Mt. Shasta wilderness study area, Siskiyou County, California, *Open-file report 53, US Geol. Surv.*, 77-250.
- Christie-Blick, N. (2009) Volcanism: Eruptions and extinctions, *Nature* 2, 539-540.
- Clocchiatti, R. (1975) Les inclusions vitreuses des cristaux de quartz, *Mémoire de la Société Géologique de France* 54, 122, 1-96.
- Clocchiatti, R., et Massare, D. (1985) Experimental crystal growth in glass inclusions: the possibilities and limits of the method, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 89, 193-204.
- Clocchiatti, R., Gioncada, A., Mosbach, M., et Sbrana, A. (1994) Possible deep origin of sulfur output at Vulcano (Southern Italy) in the light of melt inclusion studies, *Acta Vulcanologica* 5, 49-53.
- Coniglio, S., et Dobran, F. (1995) Simulations of magma ascent and pyroclast dispersal at Vulcano (Aeolian Islands, Italy), *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 65, 3-4, 297-317.
- Cottrell, E., Spiegelman, M., et Langmuir, C. H. (2002) Consequences of diffusive reequilibration for the interpretation of melt inclusions, *Geochemistry Geophysics Geosystems* 3, 5, doi:10.1029/2001GC000205.

## D

- Dalou, C., Koga, K. T., et Shimizu, N. (2009) Chlorine and Fluorine partitioning between peridotite and basalt at mantle wedge conditions: Implications for arc magma source, AGU Fall Meeting.
- Danyushevsky, L. V., Della-Pasqua, F. N., et Sokolov, S. (2000) Re-equilibration of melt inclusions trapped by magnesian olivine phenocrysts from subduction-related magmas: petrological implications, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 138, 1, 68-83.



- Danyushevsky, L. V., McNeill, A. W., et Sobolev, A. V. (2002a) 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., et Falloon, T. J. (2002b) 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., Leslie, R. A. J., Crawford, A. J., et Durance, P. (2004) Melt inclusions in primitive olivine phenocrysts: the role of localized reaction processes in the origin of anomalous compositions, *Journal of Petrology* 45, 12, 2531-2553.
- De Astis, G., Frazzetta, G., et La Volpe, L. (1989) I Depositi di riempimento della Caldera del Piano e i depositi della Lentia, *Boll. G.N.V.* 2, 763-778.
- De Astis, G., Peccerillo, A., Kempton, P. D., La Volpe, L., et Wu, T. W. (2000) Transition from calc-alkaline to potassium-rich magmatism in subduction environments: geochemical and Sr, Nd, Pb isotopic constraints from the island of Vulcano (Aeolian arc), *Contributions to Mineralogy and Petrology* 139, 6, 684-703.
- De Astis, G., La Volpe, L., Peccerillo, A., et Civetta, L. (1997) Volcanological and petrological evolution of Vulcano island (Aeolian arc, southern Tyrrhenian Sea), *Journal of Geophysical Research* 102, B4, 8021-8050.
- De Fino, M., La Volpe, L., et Piccarreta, G. (1991) Role of magma mixing during the recent activity of La Fossa di vulcano (Aeolian Islands, Italy), *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 48, 3-4, 385-398.
- de Hoog, J. C. M., Koetsier, G. W., Bronto, S., Sriwana, T., et Bergen, M. J. V. (2001) Sulfur and chlorine degassing from primitive arc magmas: temporal changes during the 1982-1983 eruptions of Galunggung (West Java, Indonesia), *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 108, 1-4, 55-83.
- Defant, M. J., et Drummond, M. S. (1990) Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere, *Nature* 347, 6294, 662-665.
- Del Moro, A., Gioncada, A., Pinarelli, L., Sbrana, A., et Joron, J. L. (1998) Sr, Nd, and Pb isotope evidence for open system evolution at Vulcano, Aeolian Arc, Italy, *Lithos* 43, 2, 81-106.
- Dixon, J. E., Stolper, E. M., et Holloway, J. R. (1995) An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids. Part I: Calibration and solubility models, *Journal of Petrology* 36, 1607-1631.

## E

- Elburg, M. A., Kamenetsky, V. S., Foden, J. D., et Sobolev, A. (2007) The origin of medium-K ankaramitic arc magmas from Lombok (Sunda arc, Indonesia): Mineral and melt inclusion evidence, *Chemical Geology* 240, 3-4, 260-279.
- Elkins-Tanton, L. T., Grove, T. L., et Donnelly-Nolan, J. M. (2001) Hot, shallow mantle melting under the Cascades volcanic arc, *Geology* 29, 631-634.
- Elkins-Tanton, L. T., et Grove, T. L. (2003) Evidence for deep melting of hydrous metasomatized mantle: Pliocene high-potassium magmas from the Sierra Nevada, *Journal of Geophysical Research* 108, 1-18.
- Ellam, R. M., Menzies, M. A., Hawkesworth, C. J., Leeman, W. P., Rosi, M., et Serri, G. (1988) The transition from calc-alkaline to potassic orogenic magmatism in the Aeolian Islands, Southern Italy, *Bulletin of Volcanology* 50, 6, 386-398.
- Elliott, T., Plank, T., Zindler, A., White, W., et Bourdon, B. (1997) Element transport from slab to volcanic front at the Mariana arc, *Journal of Geophysical Research* 102, B7, 14991-15019.
- Ermakov, N. P., et al., (1965) Research on the nature of mineral-forming solutions, with special reference to data from fluid inclusions, New York: Pergamon, 743p.
- Ertan, I. E., et Leeman, W. P. (1996) Metasomatism of Cascades subarc mantle: evidence from a rare phlogopite orthopyroxenite xenolith, *Geology* 24, 451-454.

## F

- Fahey, A. J., Goswami, J. N., McKeegan, K. D., et Zinner, E. (1987)  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{244}\text{Pu}$ ,  $^{50}\text{Ti}$ , REE, and trace element abundances in hibonite grains from CM and CV meteorites, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 2, 329-350.
- Falloon, T. J., et Green, D. H. (1988) Anhydrous partial melting of peridotite from 8 to 35 kb and the petrogenesis of MORB, *Journal of Petrology* 29, 379-414.
- Falsaperla, S., Langer, H., et Spampinato, S. (1998) Statistical analyses and characteristics of volcanic tremor on Stromboli Volcano (Italy), *Bulletin of Volcanology* 60, 2, 75-88.
- Faure, F., et 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.
- Feininger, T. (1987) Allochthonous terranes in the Andes of Ecuador and northwestern Peru, *Canadian Journal of Earth Sciences* 24, 266-278.
- Ferrucci, F., Gaudiosi, G., Milano, G., Necessian, A., Vilardo, G., et Luongo, G. (1991) Seismological exploration of Vulcano (Aeolian Islands, southern Tyrrhenian Sea): case history, *Acta Vulcanologica* 1, 143-152.
- Frazzetta, G., La Volpe, L., et Sheridan, M. F. (1983) Evolution of the Fossa Cone, Vulcano, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 17, 1-4, 329-360.
- Freda, C., Baker, D. R., et Scarlato, P. (2005) Sulfur diffusion in basaltic melts, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 21, 5061-5069.
- Frezzotti, M. L., De Vivo, B., et 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* 55, 273-299.

## G

- Gaetani, G. A., Grove, T. L., et Bryan, W. B. (1993) The influence of water on the petrogenesis of subduction-related igneous rocks, *Nature* 365, 6444, 332-334.
- Gaetani, G. A., et Watson, E. B. (2000) Open system behavior of olivine-hosted melt inclusions, *Earth and Planetary Science Letters* 183, 1-2, 27-41.
- Gaetani, G. A., et Watson, E. B. (2002) Modeling the major-element evolution of olivine-hosted melt inclusions, *Chemical Geology* 183, 1-4, 25-41.
- Gaetani, G. A., Kent, A. J. R., Grove, T. L., Hutcheon, I. D., et Stolper, E. M. (2003) Mineral/melt partitioning of trace elements during hydrous peridotite partial melting, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 145, 4, 391-405.
- Garcia-Aristizabal, A., Kumagai, H., Samaniego, P., Mothes, P., Yepes, H., et Monzier, M. (2007) Seismic, petrologic, and geodetic analyses of the 1999 dome-forming eruption of Guagua Pichincha volcano, Ecuador, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 161, 4, 333-351.
- Garrison, J. M., et Davidson, J. P. (2003) Dubious case for slab melting in the Northern volcanic zone of the Andes, *Geology* 31, 6, 565-568.
- Gasparini, C., Iannaccone, G., et Scarpa, R. (1985) Fault-plane solutions and seismicity of the Italian peninsula, *Tectonophysics* 110, 59-78.
- Gill, J. G. (1981) *Orogenic andesites and plate tectonics*, New York: Springer-Verlag, 390.
- Gioncada, A., et Sbrana, A. (1991) "La Fossa Caldera", Vulcano: inferences from deep drillings, *Acta Vulcanologica* 1, 115-126.
- Gioncada, A., Clocchiatti, R., Sbrana, A., Bottazzi, P., Massare, D., et Ottolini, L. (1998) A study of melt inclusions at Vulcano (Aeolian Islands, Italy): insights on the primitive magmas and on the volcanic feeding system, *Bulletin of Volcanology* 60, 4, 286-306.
- Gioncada, A., Mazzuoli, R., Bisson, M., et Pareschi, M. T. (2003) Petrology of volcanic products younger than 42 ka on the Lipari-Vulcano complex (Aeolian Islands, Italy): an example of volcanism controlled by tectonics, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 122, 3-4, 191-220.

- Goldstein, S. B., et 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, 1543-1555.
- Graindorge, D., Calahorrano, A., Charvis, P., Collot, J.-Y., et Bethoux, N. (2004) Deep structures of the Ecuador convergent margin and the Carnegie Ridge, possible consequence on great earthquakes recurrence interval, *Geophysical Research Letters* 31, 4, L04603.
- Green, N. L., et Harry, D. L. (1999) On the relationship between subducted slab age and arc basalt petrogenesis, Cascadia subduction system, North America, *Earth and Planetary Science Letters* 171, 3, 367-381.
- Grove, T. L., Parman, S. W., Bowring, S. A., Price, R. C., et Baker, M. B. (2002) The role of an H<sub>2</sub>O-rich fluid component in the generation of primitive basaltic andesites and andesites from the Mt. Shasta region, N California, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 142, 4, 375-396.
- Grove, T. L., Elkins-Tanton, L. T., Parman, S. W., Chatterjee, N., Müntener, O., et Gaetani, G. A. (2003) Fractional crystallization and mantle-melting controls on calc-alkaline differentiation trends, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 145, 5, 515-533.
- Grove, T. L., Baker, M. B., Price, R. C., Parman, S. W., Elkins-Tanton, L. T., Chatterjee, N., et Müntener, O. (2005) Magnesian andesite and dacite lavas from Mt. Shasta, northern California: products of fractional crystallization of H<sub>2</sub>O-rich mantle melts, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 148, 5, 542-565.
- Guillier, B., Chatelain, J.-L., Jaillard, É., Yepes, H., Poupinet, G., et Fels, J.-F. (2001) Seismological evidence on the geometry of the orogenic system in central-northern Ecuador (South America), *Geophysical Research Letters* 28, 19, 3749-3752.
- Gurenko, A. A., et Chaussidon, M. (1995) Enriched and depleted primitive melts included in olivine from Icelandic tholeiites: origin by continuous melting of a single mantle column, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 14, 2905-2917.
- Gurenko, A. A., Chaussidon, M., et Schmincke, H. U. (2001) Magma ascent and contamination beneath one intraplate volcano: Evidence from S and O isotopes in glass inclusions and their host clinopyroxenes from Miocene basaltic hyaloclastites southwest of Gran Canaria (Canary Islands), *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 23, 4359-4374.
- Gurenko, A. A., et Schmincke, H.-U. (2002) Orthopyroxene-bearing tholeiites of the Iblean Plateau (Sicily): constraints on magma origin and evolution from glass inclusions in olivine and orthopyroxene, *Chemical Geology* 183, 1-4, 305-331.
- Gurenko, A. A., Trumbull, R. B., Thomas, R., et Lindsay, J. M. (2005) A melt inclusion record of volatiles, trace elements and Li-B isotope variations in a single magma system from the Plat Pays volcanic complex, Dominica, Lesser Antilles, *Journal of Petrology* 46, 12, 2495-2526.
- Gutscher, M.-A., Malavieille, J., Lallemand, S., et Collot, J.-Y. (1999a) Tectonic segmentation of the North Andean margin: impact of the Carnegie Ridge collision, *Earth and Planetary Science Letters* 168, 3-4, 255-270.
- Gutscher, M. A., Olivet, J. L., Aslanian, D., Eissen, J. P., et Maury, R. (1999b) The "lost Inca Plateau": cause of flat subduction beneath Peru?, *Earth and Planetary Science Letters* 171, 3, 335-341.
- Gutscher, M. A., Abers, G. A., et Peacock, S. M. (2003) Thermal models of flat subduction and the rupture zone of great subduction earthquakes, *Journal of Geophysical Research* 108, B1, 2009.

## H

- Hacker, B. R., Abers, G. A., et Peacock, S. M. (2003) Subduction factory. 1: theoretical mineralogy, densities, seismic wave speeds, and H<sub>2</sub>O contents, *Journal of Geophysical Research* 108, B1, 2029.
- Harris, R. A., Iyer, H. M., et Dawson, P. B. (1991) Imaging the Juan de Fuca plate beneath southern Oregon using teleseismic P-wave residuals, *Journal of Geophysical Research* 96, 19879-19889.
- Harry, D. L., et Green, N. L. (1999) Slab dehydration and basalt petrogenesis in subduction systems involving very young oceanic lithosphere, *Chemical Geology* 160, 4, 309-333.
- Hauri, E. (2002) SIMS analysis of volatiles in silicate glasses, 2: Isotopes and abundances in Hawaiian melt inclusions, *Chemical Geology* 183, 1-4, 115-141.

- Hawkesworth, Christopher J., Gallagher, K., Hergt, J. M., et McDermott, F. (1993) Trace element fractionation processes in the generation of island arc basalts, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* A342, 179-191.
- Hervig, R. L., Moore, G. M., Williams, L. B., Peacock, S. M., Holloway, J. R., et Roggensack, K. (2002) Isotopic and elemental partitioning of boron between hydrous fluid and silicate melt, *American Mineralogist* 87, 5-6, 769-774.
- Hidalgo, S., Monzier, M., Martin, H., Chazot, G., Eissen, J.-P., et Cotten, J. (2007) Adakitic magmas in the Ecuadorian Volcanic Front: Petrogenesis of the Iliniza Volcanic Complex (Ecuador), *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 159, 4, 366-392.
- Hoffer, G. (2008) Fusion partielle d'un manteau métasomaté par un liquide adakitique: Approches géochimique et expérimentale de la genèse et de l'évolution des magmas de l'arrière-arc équatorien, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 320p.
- Hofmann, A. W. (1988) Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust, *Earth and Planetary Science Letters* 90, 3, 297-314.

## I

- Ishikawa, T., et Nakamura, E. (1993) Boron isotope systematics of marine sediments, *Earth and Planetary Science Letters* 117, 3-4, 567-580.
- Ishikawa, T., et Nakamura, E. (1994) Origin of the slab component in arc lavas from across-arc variation of B and Pb isotopes, *Nature* 370, 6486, 205-208.
- Ishikawa, T., Tera, F., et Nakazawa, T. (2001) Boron isotope and trace element systematics of the three volcanic zones in the Kamchatka arc, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 24, 4523-4537.

## J

- Jannot, S. (2005) Genèse et évolution des magmas primitifs de la Chaîne des Puys (Massif Central): une approche par l'étude des inclusions magmatiques, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, 289p.
- Jarosewich, E., Nelen, J. A., et Norberg, J. A. (1980) Reference samples for electron microprobe analysis, *Geostandards Newsletter* 4, 43-47.
- Jaupart, C. (1996) Physical models of volcanic eruptions, *Chemical Geology* 128, 1-4, 217-227.
- Jochum, K. P., et al. (2000) The preparation and preliminary characterization of eight geological MPI-DING reference glasses for in-situ microanalysis, *Geostandards Newsletter* 24, 87-133.
- Jochum, K. P., et al. (2006) MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios, *Geochemistry Geophysics Geosystems* 7, 2, doi:10.1029/2005GC001060.
- Johnson, E. R., Wallace, P. J., Cashman, K. V., Granados, H. D., et Kent, A. J. R. (2008) Magmatic volatile contents and degassing-induced crystallization at Volcan Jorullo, Mexico: Implications for melt evolution and the plumbing systems of monogenetic volcanoes, *Earth and Planetary Science Letters* 269, 3-4, 478-487.
- Johnson, M. C., et Plank, T. (1999) Dehydration and melting experiments constrain the fate of subducted sediments, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 1. doi:1029/1999GC000014.
- Jurewicz, A. J. G., et Watson, E. B. (1988) Cations in olivine, Part 1 : Calcium partitioning and calcium-magnesium distribution between olivines and coexisting melts, with petrologic applications, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 99, 176-185.

## K

- Kamenetsky, V., et Clocchiatti, R. (1996) Primitive magmatism of Mt. Etna: insights from mineralogy and melt inclusions, *Earth and Planetary Science Letters* 142, 3-4, 553-572.
- Kamenetsky, V., et Gurenko, A. (2007) Cryptic crustal contamination of MORB primitive melts recorded in olivine-hosted glass and mineral inclusions, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 153, 4, 465-481.

- Kasemann, S., Erzinger, J., et Franz, G. (2000) Boron recycling in the continental crust of the central Andes from the Palaeozoic to Mesozoic, NW Argentina, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 140, 3, 328-343.
- Kelemen, P. B., Shimizu, N., et Dunn, T. (1993) Relative depletion of niobium in some arc magmas and the continental crust: partitioning of K, Nb, La and Ce during melt/rock reaction in the upper mantle, *Earth and Planetary Science Letters* 120, 111-134.
- Kelemen, P. B., Hanghøj, K., et Greene, A. R. (2003) One View of the Geochemistry of Subduction-related Magmatic Arcs, with an Emphasis on Primitive Andesite and Lower Crust, In: Holland, H. D. et Turekian, K. K. (eds.) *Treatise on Geochemistry. Volume 3: The Crust*: Elsevier B.V., 593-659.
- Keller, J. (1980) The Island of Vulcano, *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.* 36, 369-414.
- Kelley, K. A., Plank, T., Grove, T. L., Stolper, E. M., Newman, S., et Hauri, E. (2006) Mantle melting as a function of water content beneath back-arc basins, *Journal of Geophysical Research* 111, B09208, doi:10.1029/2005JB003732.
- Kent, A. J. R., Norman, M. D., Hutcheon, I. D., et Stolper, E. M. (1999) Assimilation of seawater-derived components in an oceanic volcano: evidence from matrix glasses and glass inclusions from Loihi seamount, Hawaii, *Chemical Geology* 156, 1-4, 299-319.
- Kent, A. J. R., Peate, D. W., Newman, S., Stolper, E. M., et Pearce, J. A. (2002) Chlorine in submarine glasses from the Lau Basin: seawater contamination and constraints on the composition of slab-derived fluids, *Earth and Planetary Science Letters* 202, 2, 361-377.
- Kent, A. J. R. (2008) *Melt inclusions in basaltic and related volcanic rocks*, In: Putirka, K. D. et Tepley III, F. J. (eds.) *Minerals, inclusions and volcanic processes*. 69, Washington: Mineralogical Society of America, 273-331.
- Kessel, R., Schmidt, M. W., Ulmer, P., et Pettke, T. (2005) Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120-180 km depth, *Nature* 437, 724-727.
- Kilian, R., et Pichler, H. (1989) The Northandean Volcanic Zone, *Zbl. Geol. Paläont* 1, 5/6, 1075-1085.
- Kilinc, A., Carmichael, I. S. E., Rivers, M. L., et Sack, R. O. (1983) The ferric-ferrous ration of natural silicate liquids equilibrated in air, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 83, 136-140.
- Kohut, E., et 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, 6, 684-704.
- Kushiro, I. (1972) Effect of water on the composition of magmas formed at high pressures, *Journal of Petrology* 13, 2, 311-334.
- Kuzmin, D. V., et Sobolev, A. V. (2003) Boundary layer effect on the composition of melt inclusions in olivine, *EGS-AGU-EUG Joint Assembly, Nice (France)*, Abstract EAE03-A-05665.

## L

- Lange, R. A. (1994) *The effect of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and F on the density and viscosity of silicate melts*, In: Carroll, M. R. et Holloway, J. R. (eds.) *Volatiles in Magmas*. 30, Washington D.C., U.S.A.: Mineralogical Society of America, 331-369.
- Laporte, D., et Provost, A. (2000) Equilibrium geometry of a fluid phase in a polycrystalline aggregate anisotropic surface energies: dry grain boundaries, *Journal of Geophysical Research* 105, 25937-25953.
- 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, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 271p.
- Laubier, M., Schiano, P., Doucelance, R., Ottolini, L., et Laporte, D. (2007) Olivine-hosted melt inclusions and melting processes beneath the FAMOUS zone (Mid-Atlantic Ridge), *Chemical Geology* 240, 1-2, 129-150.
- Le Voyer, M. (2006) La zone de subduction équatorienne, approche par les inclusions magmatiques et les isotopes du bore, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 50p.
- Le Voyer, M., Rose-Koga, E. F., Laubier, M., et Schiano, P. (2008) Petrogenesis of arc lavas from the Rucu Pichincha and Pan de Azucar volcanoes (Ecuadorian arc): Major, trace element, and boron

- isotope evidences from olivine-hosted melt inclusions, *Geochemistry Geophysics Geosystems* 9, doi:10.1029/2008GC002173.
- Le Voyer, M., Rose-Koga, E. F., Shimizu, N., Grove, T. L., et Schiano, P. (accepté) Two Contrasting H<sub>2</sub>O-rich Components in Primary Melt Inclusions from Mount Shasta, *Journal of Petrology*.
- Leeman, W. P., Tonarini, S., Chan, L. H., et Borg, L. E. (2004) Boron and lithium isotopic variations in a hot subduction zone-the southern Washington Cascades, *Chemical Geology* 212, 1-2, 101-124.
- Leeman, W. P., Lewis, J. F., Evarts, R. C., Conrey, R. M., et Streck, M. J. (2005) Petrologic constraints on the thermal structure of the Cascades arc, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 140, 1-3, 67-105.
- Liu, Y., Samaha, N.-T., et Baker, D. R. (2007) Sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in magmatic silicate melts, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 7, 1783-1799.
- Lonsdale, P. (1978) Ecuadorian subduction system, *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 62, 12, 2454-2477.
- Lowenstern, J. B. (1994) Chlorine, fluid immiscibility, and degassing in paralkaline magmas from Pantelleria, Italy, *American Mineralogist* 79, 353-369.
- Lowenstern, J. B. (1995) Applications of silicate-melt inclusions to the study of magmatic volatiles, In: Thompson, J. F. H. (ed.) *Magmas, fluids and ore deposits*, 71-100.
- Luhr, J. F. (1990) Experimental phase relations of water- and sulfur- saturated arc magmas and the 1982 eruptions of El Chichon volcano, *Journal of Petrology* 31, 5, 1071-1114.

## M

- Mackwell, S. J., et Kohlstedt, D. L. (1990) Diffusion of hydrogen in olivine: Implications for water in the mantle, *Journal of Geophysical Research* 95, 5079-5088.
- Magna, T. S., Wiechert, U., Grove, T. L., et Halliday, A. N. (2006) Lithium isotope fractionation in the southern Cascadia subduction zone, *Earth and Planetary Science Letters* 250, 3-4, 428-443.
- Mainley, C. R. (1996) Morphology and maturation of melt inclusions in quartz phenocrysts from the Badlands rhyolite flows, southwestern Idaho, *American Mineralogist* 81, 158-168.
- Marschall, H. R., Altherr, R., Ludwig, T., Kalt, A., Gmeling, K., et Kasztovszky, Z. (2006) Partitioning and budget of Li, Be and B in high-pressure metamorphic rocks, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 18, 4750-4769.
- Martin, H. (1999) Adakitic magmas: modern analogues of Archaean granitoids, *Lithos* 46, 3, 411-429.
- Martini, M. (1996) Chemical characters of the gaseous phase in different stages of volcanism: Precursors and volcanic activity, In: Scarpa, R. et Tilling, R. I. (eds.) *Monitoring and mitigation of volcano hazards*, Berlin: Springer Verlag, 199-219.
- Massare, D., Métrich, N., et 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.
- Médard, E. (2004) Genèse des magmas riches en calcium dans les zones de subduction et sous les rides médio-océaniques: approche expérimentale, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 242.
- Médard, E., Schmidt, M. W., Schiano, P., et Ottolini, L. (2006) Melting of amphibole-bearing wehrlites; an experiment study on the origin of ultra-calcic nepheline-normative melts, *Journal of Petrology* 47, 3, 481-504.
- Métrich, N., et Rutherford, M. J. (1992) Experimental study of chlorine behavior in hydrous silicic melts, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 2, 607-616.
- Métrich, N., et Clocchiatti, R. (1989) Melt inclusion investigation of the volatile behavior in historic alkali basaltic magmas of Etna, *Bulletin of Volcanology* 51, 3, 185-198.
- Métrich, N., et Clocchiatti, R. (1996) Sulfur abundance and its speciation in oxidized alkaline melts, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 21, 4151-4160.
- Métrich, N., et Wallace, P. (2008) Volatile abundances in basaltic magmas and their degassing paths tracked by melt inclusions, In: Putirka, K. D. et Tepley III, F. J. (eds.) *Minerals, inclusions and volcanic processes*. 69, Washington: Mineralogical Society of America, 365-402.

- Métrich, N., Berry, A. J., O'Neill, H. S. C., et Susini, J. (2009) The oxidation state of sulfur in synthetic and natural glasses determined by X-ray absorption spectroscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 8, 2382-2399.
- Michael, P. J., et Cornell, W. C. (1998) Influence of spreading rate and magma supply on crystallization and assimilation beneath mid-ocean ridges: Evidence from chlorine and major element chemistry of mid-ocean ridge basalts, *Journal of Geophysical Research* 103, B8, 18325-18356.
- Monzier, M., Robin, C., Hall, M. L., et Samaniego, P. (1999) Geochemistry and tectonics at the southern termination of the Northern Volcanic Zone (Riobamba volcanoes, Ecuador): preliminary results, *ISAG 4*. Göttingen (Allemagne).
- Moore, G. (2008) Interpreting H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> contents in melt inclusions: constraints from solubility experiments and modeling, In: Putirka, K. D. et Tepley III, F. J. (eds.) *Minerals, Inclusions and Volcanic Processes*. 69, Washington: Mineralogical Society of America, 333-361.
- Morris, J. D., Leeman, W. P., et Tera, F. (1990) The subducted component in island arc lavas: constraints from Be isotopes and B-Be systematics, *Nature* 344, 6261, 31-36.
- Mosbah, M., Clocchiatti, R., Tiriba, J., Gosset, J., Massiot, P., et Trocellier, P. (1991) Study of hydrogen in melt inclusions trapped in quartz with a nuclear microprobe. *Nuclear Instruments and methods in Physics Research* B54, 298-303.
- Moune, S. (2005) Volatils mineurs (S, Cl, F) et éléments traces dans les magmas profonds et les gaz volcaniques. Etude du dégazage magmatique sur deux volcans actifs contrastés: Hekla (Islande) et Masaya (Nicaragua), Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, 274p.
- Moune, S., Holtz, F., et Botcharnikov, R. (2009) Sulphur solubility in andesitic to basaltic melts: implications for Hekla volcano, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 157, 6, 691-707.
- Mungall, J. E., et Su, S. (2005) Interfacial tension between magmatic sulfide and silicate liquids: Constraints on kinetics of sulfide liquation and sulfide migration through silicate rocks, *Earth and Planetary Science Letters* 234, 1-2, 135-149.
- Newman, S., et 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.

## N, O

- Nielsen, C. H., et Sigurdsson, H. (1981) Quantitative methods for electron microprobe analysis of sodium in natural and synthetic glasses, *American Mineralogist* 66, 547-552.
- Nuccio, P. M., Paonita, A., et Sortino, F. (1999) Geochemical modeling of mixing between magmatic and hydrothermal gases: the case of Vulcano Island, Italy, *Earth and Planetary Science Letters* 167, 3-4, 321-334.
- O'Hara, M. J. (1972) Data reduction and projection schemes for complex compositions, In: *Progress in experimental petrology - third progress report of research supported by NERC*, Edinburgh : NERC ed., 103-126.
- Ota, T., Kobayashi, K., Katsura, T., et Nakamura, E. (2008) Tourmaline breakdown in a pelitic system: implications for boron cycling through subduction zones, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 155, 1, 19-32.

## P

- Palmer, M. R., Spivack, A. J., et Edmond, J. M. (1987) Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 9, 2319-2323.
- Palmer, M. R., et Slack, J. F. (1989) Boron isotopic composition of tourmaline from massive sulfide deposits and tourmalinites, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 103, 4, 434-451.
- Palmer, M. R., London, D., Morgan, V., G. B., et Babb, H. A. (1992) Experimental determination of fractionation of <sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B between tourmaline and aqueous vapor: A temperature- and pressure-dependent isotopic system, *Chemical Geology* 101, 1-2, 123-129.

- Palmer, M. R., et Swihart, G. H. (1996) *Boron isotope geochemistry; an overview*, In: Grew Edward, S. et Anovitz Lawrence, M. (eds.) *Boron; mineralogy, petrology and geochemistry*. 33, Washington, D. C.: Mineralogical Society of America and Geochemical Society, 709-744.
- Peacock, S. M. (1993) The importance of blueschist -> eclogite dehydration reactions in subducting oceanic crust, *Geological Society of America Bulletin* 105, 684-694.
- Peacock, S. M., et Hervig, R. L. (1999) Boron isotopic composition of subduction-zone metamorphic rocks, *Chemical Geology* 160, 4, 281-290.
- Pearce, J. A. (1982) VIII Chemical and isotope characteristics of destruction margin magmas - Trace element characteristics of lavas from destructive boundaries, In: Thorpe, R. S. (ed.) *Andesites - Orogenic andesites and related rocks*, Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore: John Wiley & Sons, 525-548.
- Pearce, J. A., et Peate, D. W. (1995) Tectonic implications of the composition of volcanic arc magmas, *Annual Review of Earth and Planetary Science* 23, 251-185.
- Peccerillo, A., Frezzotti, M. L., De Astis, G., et Ventura, G. (2006) Modeling the magma plumbing system of Vulcano (Aeolian Islands, Italy) by integrated fluid-inclusions geobarometry, petrology and geophysics, *Geology* 34, 1, 17-20.
- Peccerillo, P., et Taylor, S. R. (1976) Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, northern Turkey, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 58, 63-81.
- Pennington, W. D. (1981) Subduction of the eastern Panama Basin and seismotectonics of northwestern South America, *Journal of Geophysical Research* 86, B11, 10753-10770.
- Perfit, M. R., Gust, D. A., Bence, A. E., Arculus, R. J., et Taylor, S. R. (1980) Chemical characteristics of island-arc basalts: implications for mantle sources, *Chemical Geology* 30, 227-256.
- Pichavant, M., Mysen, B. O., et MacDonald, R. (2002) Source and H<sub>2</sub>O content of high-MgO magmas in insland arc settings: An experimental study of a primitive calc-alkaline basalt from St. Vincent, Lesser Antilles arc, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 2193-2209.
- Pichavant, M., et Macdonald, R. (2007) Crystallization of primitive basaltic magmas at crustal pressures and genesis of the calc-alkaline igneous suite: experimental evidence from St Vincent, Lesser Antilles arc, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 154, 5, 535-558.
- Pilet, S., Baker, M. B., et Stolper, E. M. (2008) Metasomatized lithosphere and the origin of alkaline lavas, *Science* 320, 916-919.
- Pilger Jr, R. H. (1981) Plate reconstruction, aseismic ridges, and low-angle subduction beneath the Andes, *Geological Society of America Bulletin* 92, 448-456.
- Piochi, M., De Astis, G., Petrelli, M., Ventura, G., Sulpizio, R., et Zanetti, A. (2009) Constraining the recent plumbing system of Vulcano (Aeolian Arc, Italy) by textural, petrological, and fractural analysis: The 1739 A.D. Pietre Cotte lava flow, *Geochemistry Geophysics Geosystems* 10, 1, doi:10.1029/2008GC002176.
- Plank, T. (2005) Constraints from Thorium/Lanthanum on sediment recycling at subduction zones and the evolution of the continents, *Journal of Petrology* 46, 5, 921-944.
- Portnyagin, M., Hoernle, K., Plechov, P., Mironov, N., et Khubunaya, S. (2007) Constraints on mantle melting and composition and nature of slab components in volcanic arcs from volatiles (H<sub>2</sub>O, S, Cl, F) and trace elements in melt inclusions from the Kamchatka Arc, *Earth and Planetary Science Letters* 255, 53-69.
- Portnyagin, M., Almeev, R., Matveev, S., et 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.
- Preston, L. A., Creager, K. C., Crosson, R. S., Brocher, T. M., et Trehu, A. M. (2003) Intraslab earthquakes: dehydration of the Cascadia slab, *Science* 302, 1197-1200.
- Putirka, K. D. (2008) *Thermometers and Barometers for Volcanic Systems*, In: Putirka, K. D. et Tepley III, F. J. (eds.) *Minerals, Inclusions and Volcanic Processes*. 69, Washington: Mineralogical Society of America, 61-120.



**Q, R**

- Qin, Z., Lu, F., et Anderson Jr., A. T. (1992) Diffusive reequilibration of melt and fluid inclusions, *American Mineralogist* 77, 565-576.
- Rapp, R. P. (1995) The amphibole-out phase boundary in partially-melted metabasalt, its control over liquid fraction and composition and source permeability, *Journal of Geophysical Research* 100, 15601-15610.
- Rapp, R. P., Shimizu, N., Norman, M. D., et Applegate, G. S. (1999) Reaction between slab-derived melts and peridotite in the mantle wedge: experimental constraints at 3.8 GPa, *Chemical Geology* 160, 4, 335-356.
- Reynaud, C., Jaillard, E., Lapiere, H., Mamberti, M., et Mascle, G. H. (1999) Oceanic plateau and island arcs of southwestern Ecuador: their place in the geodynamic evolution of northwestern South America, *Tectonophysics* 307, 3-4, 235-254.
- Richet, P., Lejeune, A.-M., Holtz, F., et Roux, J. (1996) Water and the viscosity of andesite melts, *Chemical Geology* 128, 1-4, 185-197.
- Ringwood, A. E. (1974) The petrological evolution of island arc systems, *Journal of the Geological Society of London* 130, 183-204.
- Robin, C., Hall, M. L., Jimenez, M., Monzier, M., et Escobar, P. (1997) Mojanda volcanic complex (Ecuador): development of two adjacent contemporaneous volcanoes with contrasting eruptive styles and magmatic suites, *Journal of South American Earth Sciences* 10, 5-6, 345-359.
- Robin, C., Eissen, J. P., Samaniego, P., Martin, H., Hall, M. L., et Cotten, J. (2009) Evolution of the late Pleistocene Mojanda-Fuya Fuya volcanic complex (Ecuador), by progressive adakitic involvement in mantle source magmas, *Bulletin of Volcanology* 71, 233-258.
- Robin, C., Samaniego, P., Le Pennec, J.-L., Fornari, M., Mothes, P., et van der Plicht, J. (soumis) The development of the large, long-lived, mainly silicic, and active Pichincha volcanic complex, *Bulletin of Volcanology*.
- Robinson, B. W., et Graham, J. (1992) Advances in electron microprobe trace-element analysis, *Journal of Computer Assisted Microscopy* 4, 263-265.
- Roedder, E. (1979) Origin and significance of magmatic inclusions, *Bulletin Minéralogique* 102, 487-510.
- Roedder, E. (1984) *Fluid inclusions*, Michigan: Mineralogical Society of America, 644p.
- Roeder, P. L., et Emslie, R. F. (1970) Olivine-liquid equilibrium, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 29, 4, 275-289.
- Rogers, G. C. (1985) Variation in Cascade volcanism with margin orientation, *Geology* 13, 495-498.
- Roggensack, K., Hervig, R. L., McKnight, S. B., et Williams, S. W. (1997) Explosive basaltic volcanism from Cerro Negro Volcano: Influence of volatiles on eruptive style, *Science* 27, 1639-1642.
- Roggensack, K. (2001) Unraveling the 1974 eruption of Fuego volcano (Guatemala) with small crystals and their young melt inclusions, *Geology* 29, 10, 911-914.
- Rose, E. F. (1999) Géochimie isotopique du bore dans les cycles supergènes, Institut National Polytechnique de Lorraine, 201p.
- Rose, E. F., Shimizu, N., Layne, G. D., et Grove, T. L. (2001) Melt production beneath Mt. Shasta from Boron data in primitive melt inclusions, *Science* 293, 281-283.
- Rose-Koga, E. F., Shimizu, N., Devidal, J.-L., Koga, K. T., Le Voyer, M., et Döbeli, M. (2008) Investigation of F, S and Cl standards by ion probe and electron microprobe, *Eos Trans. AGU, Fall Meeting Supplement* 89 Abstract V31B-2145.
- Rosner, M., Erzinger, J., Franz, G., et Trumbull, R. B. (2003) Slab-derived boron isotope signatures in arc volcanic rocks from the Central Andes and evidence for boron isotope fractionation during progressive slab dehydration, *Geochemistry Geophysics Geosystems* 4, 1-25.
- Rosner, M., et Meixner, A. (2004) Boron isotopic composition and concentration of ten geological reference materials, *Geostandards and Geoanalytical Research* 28, 3, 431-441.
- Rosner, M., Wiedenbeck, M., et Ludwig, T. (2008) Composition-induced variations in SIMS instrumental mass fractionation during boron isotope ratio measurements of silicate glasses, *Geostandards and Geoanalytical Research* 32, 27-38.

- Rowe, M. C., Kent, A. J. R., et Nielsen, R. L. (2007) Determination of sulfur speciation and oxidation state of olivine hosted melt inclusions, *Chemical Geology* 236, 3-4, 303-322.
- Rowe, M. C., Kent, A. J. R., et Nielsen, R. L. (2009) Subduction Influence on Oxygen Fugacity and Trace and Volatile Elements in Basalts Across the Cascade Volcanic Arc, *Journal of Petrology* 50, 61-91.
- Ruprecht, P., Bergantz, G. W., et Dufek, J. (2008) Modeling of gas-driven magmatic overturn: Tracking of phenocryst dispersal and gathering during magma mixing, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, doi:10.1029/2008GC112022.
- Ruscitto, D., et Wallace, P. (2008) Revisiting the compositions and volatile contents of olivine-hosted melt inclusions from the Mount Shasta region, *Eos Trans. AGU, Fall Meeting Supplement, Abstract V31F-06* 89, 53.

## S

- Saal, A. E., Hart, S. R., Shimizu, N., Hauri, E. H., et Layne, G. D. (1998) Pb Isotopic Variability in Melt Inclusions from Oceanic Island Basalts, Polynesia, *Science* 282, 5393, 1481-1484.
- Saal, A. E., Hauri, E. H., Langmuir, C. H., et 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.
- Saal, A. E., Hart, S. R., Shimizu, N., Hauri, E. H., Layne, G. D., et Eiler, J. M. (2005) Pb isotopic variability in melt inclusions from the EMI-EMII-HIMU mantle end-members and the role of the oceanic lithosphere, *Earth and Planetary Science Letters* 240, 3-4, 605-620.
- Samaniego, P., Martin, H., Robin, C., et Monzier, M. (2002) Transition from calc-alkalic to adakitic magmatism at Cayambe volcano, Ecuador: insights into slab melts and mantle wedge interactions, *Geology* 30, 967-970.
- Samaniego, P., Martin, H., Monzier, M., Robin, C., Fornari, M., Eissen, J.-P., et Cotten, J. (2005) Temporal Evolution of Magmatism in the Northern Volcanic Zone of the Andes: The Geology and Petrology of Cayambe Volcanic Complex (Ecuador), *Journal of Petrology* 46, 11, 2225-2252.
- Samaniego, P., Robin, C., Chazot, G., et Bourdon, E. (accepté) Evolving merasomatic agent in the North Andean subduction, deduced from magma composition of the long-lived Pichincha volcanic complex (Ecuador), *Contributions to Mineralogy and Petrology*.
- Scambelluri, M., Müntener, O., Ottolini, L., Pettko, T. T., et Vannucci, R. (2004) The fate of B, Cl and Li in the subducted oceanic mantle and in the antigorite breakdown fluids, *Earth and Planetary Science Letters* 222, 1, 217-234.
- Scandone, P. (1982) Structure and evolution of the Calabrian Arc, *Earth Evol. Sci.* 2, 172-180.
- Schiano, P., Allegre, C. J., Dupre, B., Lewin, E., et Joron, J. L. (1993) Variability of Trace-Elements in Basaltic Suites, *Earth and Planetary Science Letters* 119, 1-2, 37-51. doi:10.1029/1999GC000032.
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Shimizu, N., Weis, D., et Mattielli, N. (1994) Cogenetic silica-rich and carbonate-rich melts trapped in mantle minerals in Kerguelen ultramafic xenoliths: Implications for metasomatism in the oceanic upper mantle, *Earth and Planetary Science Letters* 123, 1-4, 167-178.
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Shimizu, N., Maury, R. C., Jochum, K. P., et Hofmann, A. W. (1995) Hydrous, silica-rich melts in the sub-arc mantle and their relationship with erupted arc lavas, *Nature* 377, 595-600.
- Schiano, P., et 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., Eiler, J. M., Hutcheon, I. D., et Stolper, E. M. (2000) Primitive CaO-rich, silica-undersaturated melts in island arcs: Evidence for the involvement of clinopyroxene-rich lithologies in the petrogenesis of arc magmas, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 1, 5.
- 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., et 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., et Koga, K. T. (accepté) Simple mixing as the major control of the evolution of volcanic suites in the Ecuadorian Andes, *Earth and Planetary Science Letters*.
- Schmidt, M. E., Grunder, A. L., et Rowe, M. C. (2008) Segmentation of the Cascade Arc as indicated by Sr and Nd isotopic variation among diverse primitive basalts, *Earth and Planetary Science Letters* 266, 1-2, 166-181.
- Schmidt, M. W., et Poli, S. (1998) Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation, *Earth and Planetary Science Letters* 163, 361-379.
- Schmitt, A. K., Kasemann, S., Meixner, A., et Rhede, D. (2002) Boron in central Andean ignimbrites: implications for crustal boron cycles in an active continental margin, *Chemical Geology* 183, 1-4, 333-347.
- Schneider, M. E., et Eggler, D. H. (1986) Fluids in equilibrium with peridotite minerals: Implications for mantle metasomatism, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 711-724.
- Schutte, K. G. (1978) *Crustal structure of Southern Italy*, In: Closs, H., Roeder, D. R. et Schmidt, K. (eds.) *Alps, Apennines and Hellenides*, Stuttgart: Schweizerbart, 315-327.
- Severs, M. J., Azbej, T., Thomas, J. B., Mandeville, C. W., et Bodnar, R. J. (2007) Experimental determination of H<sub>2</sub>O loss from melt inclusions during laboratory heating: Evidence from Raman spectroscopy, *Chemical Geology* 237, 3-4, 358-371.
- Shaw, D. M. (1970) Trace element fractionation during anatexis, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 237-243.
- Shimizu, N., et Hart, S. R. (1982) Isotope fractionation in secondary ion mass spectrometry, *J. Appl. Phys.* 53, 3, 1303-1311.
- Simons, K., Dixon, J. E., Schilling, J.-G., Kingsley, R., et Poreda, R. (2002) Volatiles in basaltic glasses from the Easter-Salas y Gomez Seamount Chain and Easter Microplate: Implications for geochemical cycling of volatile elements, *Geochemistry Geophysics Geosystems* 3, 7, doi:10.1029/2001GC000173.
- Sisson, T. W., et Grove, T. L. (1993) Temperatures and H<sub>2</sub>O contents of low-MgO high-alumina basalts, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 113, 2, 167-184.
- Sisson, T. W., et Layne, G. D. (1993) H<sub>2</sub>O in basalt and basaltic andesite glass inclusions from four subduction-related volcanoes, *Earth and Planetary Science Letters* 117, 3-4, 619-635.
- Sisson, T. W., et Bronto, S. (1998) Evidence for pressure-release melting beneath magmatic arcs from basalt at Galunggung, Indonesia, *Nature* 391, 883-886.
- Skirius, C. M., Peterson, J. W., et Anderson, A. T. (1990) Homogenizing rhyolitic glass inclusions from the Bishop Tuff, *American Mineralogist* 75, 1381-1398.
- Smith, A., et Carmichael, I. (1968) Quaternary lavas from the southern Cascades, western U.S.A., *Contributions to Mineralogy and Petrology* 19, 3, 212-238.
- Smith, D. R., et Leeman, W. P. (2005) Chromian spinel-olivine phase chemistry and the origin of primitive basalts of the southern Washington Cascades, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 140, 1-3, 49-66.
- Sobolev, A. V., et Kostyuk, V. P. (1975) Magmatic crystallization based out on a study of melt inclusions, *Fluid Inclusions Research* 9, 189-253.
- 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., Clocchiatti, R., et Dhamelincourt, P. (1983) Les variations de température, de la composition du magma et l'estimation de la pression partielle d'eau pendant la cristallisation de l'olivine dans les océanites du Piton de la Fournaise (Réunion, éruption de 1966), *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 296, II, 275-280.
- Sobolev, A. V., Danyushevsky, L. V., Dmitriev, L. V., et Suschevskaya, N. M. (1989) High-alumina magnesian tholeiite as the primary basalt magma at Mid-ocean ridge, *Geochemistry International* 26, 128-133.

- Sobolev, A. V., et Shimizu, N. (1993) Ultra-depleted primary melt included in an olivine from the Mid-Atlantic Ridge, *Nature* 363, 6425, 151-154.
- Sobolev, A. V., et 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, 1183-1213.
- Sobolev, A. V. (1996) Melt inclusions in minerals as a source of principle petrological information, *Petrology* 4, 3, 209-220.
- Sobolev, A. V., et Chaussidon, M. (1996) H<sub>2</sub>O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges: Implications for H<sub>2</sub>O storage and recycling in the mantle, *Earth and Planetary Science Letters* 137, 1-4, 45-55.
- Sobolev, A. V., Hofmann, A. W., et Nikogosian, I. K. (2000) Recycled oceanic crust observed in "ghost plagioclase" within the source of Mauna Loa lavas, *Nature* 404, 986-989.
- Sonzogni, Y. (2006) Etude des gradients thermiques dans des platines thermométriques et applications à des migrations d'inclusions magmatiques, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 24p.
- Sorby, H. C. (1858) On the microscopic structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks, *Geol. Soc. London Quart. J* 14, 1, 453-500.
- Spandler, C., O'Neill, H. S. C., et Kamenetsky, V. S. (2007) Survival times of anomalous melt inclusions from element diffusion in olivine and chromite, *Nature* 447, 7142, 303-306.
- Sparks, R. S. J., Barclay, J., Jaupart, C., Mader, H. M., et Phillips, J. C. (1994) *11a. Physical aspects of magma degassing I. Experimental and theoretical constraints on vesiculation*, In: Carroll, M. R. et Holloway, J. R. (eds.) *Volatiles in Magmas*. 30, Washington D.C., U.S.A.: Mineralogical Society of America, 413-445.
- Sparks, R. S. J. (2003) Forecasting volcanic eruptions, *Earth and Planetary Science Letters* 210, 1-15.
- Spikings, R. A., Winkler, W., Seward, D., et Handler, R. (2001) Along-strike variations in the thermal and tectonic response of the continental Ecuadorian Andes to the collision with heterogeneous oceanic crust, *Earth and Planetary Science Letters* 186, 57-73.
- Spilliaert, N., Allard, P., Métrich, N., et 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* 111, B4, B04203.
- Spivack, A. J., et Edmond, J. M. (1987) Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 5, 1033-1043.
- Stolper, E. M., et Newman, S. (1994) The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas, *Earth and Planetary Science Letters* 121, 293-325.
- Streck, M. J., Leeman, W. P., et Chesley, J. (2007) High-magnesian andesite from Mount Shasta: A product of magma mixing and contamination, not a primitive mantle melt, *Geology* 35, 4, 351-354.
- Student, J. J., et Bodnar, R. J. (1996) Melt inclusion microthermometry: Petrologic constraints from the H<sub>2</sub>O-saturated haplogranite system, *Petrology* 4, 3, 291-306.
- Sun, S.-S., et McDonough, W. F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes, In: Saunders, A. D. et Norry, M. J. (eds.) *Magmatism in the Ocean Basins*. 42, London: Geological Society Special Publication, 313-345.

## T

- Tait, S. (1992) Selective preservation of melt inclusions in igneous phenocrysts, *American Mineralogist* 77, 146-155.
- Takahashi, E. (1986) Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa: Implications on the origine of peridotitic upper mantle, *Journal of Geophysical Research* 91, 9367-9382.
- Tatsumi, Y. (1986) Formation of the volcanic front in subduction zones, *Geophysical Research Letters* 13, 717-720.
- Tatsumi, Y. (1989) Migration of fluid phases and genesis of basalt magmas in subduction zones, *Journal of Geophysical Research* 94, 4697-4707.

- Thordarson, T., Miller, D. J., Larsen, G., Self, S., et Sigurdsson, H. (2001) New estimates of sulfur degassing and atmospheric mass-loading by the 934 AD Eldgjá eruption, Iceland, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 108, 1-4, 33-54.
- Thornber, K. R., Sherrod, D. R., Siems, D. F., C., C. H., Meeker, G. P., Oscarson, R. L., et Kauahikaua, J. P. (2002) Whole-rocks and glass major-element geochemistry of Kilauea Volcano, Hawaii, near-vent eruptive products: September 1994 through September 2002, *U.S. Geological Survey Open-File Report* 9.
- Thorpe, R. S., Francis, P. W., Hammill, M., et Baker, M. C. W. (1982) *The Andes*, In: Thorpe, R. S. (ed.) *Andesites*: John Wiley & Sons, 187-205.
- Tison, A. (2006) Étude expérimentale des inclusions magmatiques, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 50p.
- Tonarini, S., Armienti, P., D'Orazio, M., et Innocenti, F. (2001a) Subduction-like fluids in the genesis of Mt. Etna magmas: evidence from boron isotopes and fluid mobile elements, *Earth and Planetary Science Letters* 192, 4, 471-483.
- Tonarini, S., Leeman, W. P., et Ferrara, G. (2001b) Boron isotopic variations in lavas of the Aeolian volcanic arc, South Italy, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 110, 1-2, 155-170.
- Toplis, M. J. (2005) The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 149, 1, 22-39.
- Trenkamp, R., Kellogg, J. N., Freymueller, J. T., et Mora, H. P. (2002) Wide plate margin deformation, southern Central America and northwestern South America, CASA GPS observations, *Journal of South American Earth Sciences* 15, 2, 157-171.

## V

- van Keken, P. E., Hauri, E. H., et Ballentine, C. J. (2002) Mantle mixing: The generation, preservation, and destruction of chemical heterogeneity, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 30, 493-525.
- Van Thournout, F., Hertogen, J., et Quevedo, L. (1992) Allochthonous terranes in northwestern Ecuador, *Tectonophysics* 205, 1-3, 205-221.
- Vannucci, R., Tieplo, M., Defant, M. J., et Kepezhinska, P. K. (2007) The metasomatic record in the shallow peridotite mantle beneath Grenada (Lesser Antilles arc), *Lithos* 99, 25-44.
- Ventura, G. (1994) Tectonics, structural evolution and caldera formation on Vulcano island (Aeolian archipelago, southern Tyrrhenian Sea), *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 60, 3-4, 207-224.
- Vigouroux, N., Wallace, P., et Kent, A. J. R. (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* 48, 1589-1618.

## W

- Wade, J. A., Plank, T., Melson, W. G., Soto, G. J., et Hauri, E. H. (2006) The volatile content of magmas from Arenal volcano, Costa Rica, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 157, 1-3, 94-120.
- Walker, J., Roggensack, K., Patino, L., Cameron, B., et Matías, O. (2003) The water and trace element contents of melt inclusions across an active subduction zone, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 146, 1, 62-77.
- Wallace, P., et Carmichael, I. S. E. (1994) S-speciation in submarine basaltic glasses as determined by measurements of S K $\alpha$  X-ray wavelength shifts, *American Mineralogist* 79, 161-167.
- Wallace, P. J., et Carmichael, I. S. E. (1992) Sulfur in basaltic magmas, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1863-1874.
- Wallace, P. J. (2005) Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 140, 1-3, 217-240.

- Watson, E. B. (1976) Glass inclusions as samples of early magmatic liquid: determinative method and application to a South Atlantic basalt, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 1, 73-84.
- Watson, E. B. (1996) Surface enrichment and trace-element uptake during crystal growth, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 24, 5013-5020.
- Watson, J. B., Sneeringer, M. A., et Ross, A. (1982) Diffusion of dissolved carbonate in magmas: experimental results and applications, *Earth and Planetary Science Letters* 61, 346-358.
- Webster, J. D. (1997) Chloride Solubility in Felsic Melts and the Role of Chloride in Magmatic Degassing, *Journal of Petrology* 38, 1793-1807.
- Webster, J. D., Kinzler, R. J., et Mathez, E. A. (1999) Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic degassing, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 5, 729-738.
- Williams, H. (1932) Mount Shasta, a Cascade volcano, *Journal of Geology* 45, 417-429.
- Williams, H. (1934) Mount Shasta, California, *Zeitschrift für Vulkanologie* 15, 225-253.
- Williams, L. B., Hervig, R. L., Holloway, J. R., et Hutcheon, I. (2001) Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 11, 1769-1782.
- Witter, J. B., et Kuehner, S. M. (2004) A simple empirical method for high-quality electron microprobe analysis of fluorine at trace levels in Fe-bearing minerals and glasses, *American Mineralogist* 89, 57-63.
- Workman, R. K., et Hart, S. R. (2005) Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM), *Earth and Planetary Science Letters* 231, 53-72.

## Z

- Zhang, Y. X. (1998) Mechanical and phase equilibria in inclusion-host systems, *Earth and Planetary Science Letters* 157, 3-4, 209-222.
- Zinner, E., et Crozaz, G. (1986a) A method for the quantitative measurements of rare earth elements in the ion microprobe, *Int. J. Spec. Ion. Proc.* 69, 17-38.
- Zinner, E., et Crozaz, G. (1986b) Ion probe determination of the abundances of all the rare earth elements in single minerals grains, In: Colton, R. J., Simons, D. S. et Werner, H. W. (eds.) *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)*, Berlin: Springer-Verlag, 444-446.
- Zirkel, F. (1873) Die mikroskopische Beschaffenheit der Mineralien und Gesteine, In: Englemann, W. (ed.), Leipzig, 512p.



Annexe 1: Compositions en éléments majeurs (%), Cl, F et S (ppm) des standards utilisés lors des sessions d'analyses à la microsonde électronique.

	San Carlos	ATHO-G	VG2	VG-A99	KE12	ALV981-R23	CFA 47
SiO <sub>2</sub>	40,81	75,60	50,81	50,94	70,02	49,53	61,18
TiO <sub>2</sub>		0,26	1,89	4,06	0,28	1,27	0,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		12,20	14,00	12,49	7,73	16,58	18,43
FeO	9,55	3,27	11,84	13,30	8,57	8,42	2,70
MnO	0,14	0,11	0,21	0,15	0,29	0,14	
MgO	49,42	0,10	6,66	5,08		8,68	0,42
CaO	<0,05	1,70	11,06	9,30	0,35	11,81	1,87
Na <sub>2</sub> O		3,75	2,62	2,66	7,15	2,88	5,39
K <sub>2</sub> O		2,64	0,19	0,82	4,14	0,05	8,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00	0,03	0,20	0,38		0,06	
total	100,29	99,65	99,48	99,18	98,53	99,42	98,42
F		22	300	765	4200		2483
Cl		6	316	227	3300	130	4850
S		2	1365	220		1170	

Références: olivine San Carlos (Jarosewich et al., 1980); verre ATHO-G (Jochum et al., 2006); verre VG2 (Thornber et al., 2002; Thordarson et al., 1996); verre VG-A99 (Thornber et al., 2002); verre KE12 (Métrich et Rutherford, 1992); verre ALV981-R23 (Métrich et Clocchiatti, 1989; Mosbah et al., 1991); verre CFA 47 (Métrich et Rutherford, 1992).



Annexe 2: Compositions en éléments majeurs (%) et traces (ppm) des standards utilisés lors des sessions d'analyses à la SIMS (Jochum et al., 2006).

	ML3B-G	KL2-G
SiO <sub>2</sub>	51,40	50,30
TiO <sub>2</sub>	2,13	2,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,60	13,30
FeO	10,90	10,70
MnO	0,17	0,17
MgO	6,59	7,34
CaO	10,50	10,90
Na <sub>2</sub> O	2,40	2,35
K <sub>2</sub> O	0,39	0,48
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,23	0,23
total	98,31	98,33
Li	4,5	5,1
B	2,5	2,7
Sr	312	356
Nb	8,6	15,0
Y	23	25
Zr	122	152
Ba	80	123
La	8,9	13,1
Ce	23,1	32,4
Pr	3,4	4,6
Nd	16,7	21,6
Sm	4,7	5,5
Eu	1,6	5,9
Gd	5,2	0,8
Dy	4,8	5,2
Er	2,4	2,5
Yb	2,0	2,1
Lu	0,29	0,29

Annexe 3: Compositions en éléments majeurs (%) des olivines hôtes des inclusions étudiées au cours de cette thèse.

Volcan	échantillon	inclusion	SiO2	FeO	MnO	MgO	CaO	NiO	TiO2	Cr2O3	Total	Mg#
Vulcano	Sommata	2E3	40,80	10,91	0,21	48,41	0,37	0,10	0,01		100,81	88,78
Vulcano	Sommata	2C2	41,25	9,60	0,20	48,69	0,40	0,07	0,00		100,22	90,04
Vulcano	Sommata	2B1a	40,88	11,70	0,27	47,30	0,42	0,06	0,01		100,64	87,81
Vulcano	Sommata	2B1b	40,88	11,70	0,27	47,30	0,42	0,06	0,01		100,64	87,81
Vulcano	Sommata	2B1c	40,88	11,70	0,27	47,30	0,42	0,06	0,01		100,64	87,81
Vulcano	Sommata	1J3	41,03	9,58	0,22	48,86	0,39	0,08	0,00		100,16	90,09
Vulcano	Sommata	1C5	40,82	11,54	0,25	47,46	0,40	0,06	0,00		100,53	88,00
Vulcano	Sommata	1A4	41,56	9,42	0,22	49,17	0,37	0,10	0,01		100,86	90,29
Vulcano	Sommata	5A1	40,87	11,41	0,23	47,17	0,40	0,08	0,01		100,16	88,06
Vulcano	Sommata	4N9	41,19	10,10	0,22	48,75	0,39	0,09	0,01		100,73	89,59
Vulcano	Sommata	4L1	41,58	10,36	0,23	48,04	0,40	0,08	0,01		100,71	89,20
Vulcano	Sommata	3-4	40,83	10,76	0,19	48,25	0,40	0,05	0,00		100,48	88,88
Vulcano	Sommata	2J6	41,44	9,99	0,17	48,52	0,40	0,07	0,00		100,59	89,65
Vulcano	Sommata	2J4	41,52	9,90	0,18	48,86	0,39	0,10	0,02		100,97	89,79
Vulcano	Sommata	2J1a	41,32	10,01	0,22	49,02	0,43	0,11	0,01		101,12	89,72
Vulcano	Sommata	2J1b	41,32	10,01	0,22	49,02	0,43	0,11	0,01		101,12	89,72
Vulcano	Sommata	2J1c	41,32	10,01	0,22	49,02	0,43	0,11	0,01		101,12	89,72
Vulcano	Sommata	2J1d	41,32	10,01	0,22	49,02	0,43	0,11	0,01		101,12	89,72
Vulcano	Sommata	2H5	41,11	11,68	0,24	47,28	0,39	0,10	0,00		100,80	87,83
Vulcano	Sommata	P1a	40,73	11,47	0,26	47,51	0,38	0,07	0,01		100,42	88,07
Vulcano	Sommata	P1b	40,73	11,47	0,26	47,51	0,38	0,07	0,01		100,42	88,07
Vulcano	Sommata	P2	40,90	12,25	0,27	46,72	0,37	0,08	0,01		100,59	87,17
Vulcano	Sommata	1H6	41,38	9,68	0,17	49,09	0,37	0,09	0,01	0,06	100,84	90,04
Vulcano	Sommata	1I3	41,45	9,90	0,21	48,97	0,37	0,10	0,01	0,00	101,00	89,82
Vulcano	Sommata	2C3a	40,67	12,02	0,24	47,11	0,39	0,08	0,01	0,00	100,53	87,48
Vulcano	Sommata	2C3c	40,67	12,02	0,24	47,11	0,39	0,08	0,01	0,00	100,53	87,48
Vulcano	Sommata	7D4a	41,17	11,50	0,23	47,73	0,38	0,06	0,02	0,03	101,11	88,09
Vulcano	Sommata	7D4b	41,17	11,50	0,23	47,73	0,38	0,06	0,02	0,03	101,11	88,09
Vulcano	Sommata	7D4c	41,17	11,50	0,23	47,73	0,38	0,06	0,02	0,03	101,11	88,09
Vulcano	Sommata	8E5a	40,28	10,62	0,24	47,96	0,39	0,07	0,00	0,03	99,60	88,95
Vulcano	Sommata	8E5b	40,28	10,62	0,24	47,96	0,39	0,07	0,00	0,03	99,60	88,95
Vulcano	Sommata	8F1a	40,84	10,74	0,23	48,36	0,39	0,09	0,01	0,03	100,68	88,92
Vulcano	Sommata	8F1b	40,84	10,74	0,23	48,36	0,39	0,09	0,01	0,03	100,68	88,92
Vulcano	Sommata	8F1c	40,84	10,74	0,23	48,36	0,39	0,09	0,01	0,03	100,68	88,92
Vulcano	Sommata	8F1d	40,84	10,74	0,23	48,36	0,39	0,09	0,01	0,03	100,68	88,92
Vulcano	Sommata	8F1e	40,84	10,74	0,23	48,36	0,39	0,09	0,01	0,03	100,68	88,92
Vulcano	Sommata	8H5a	40,77	9,90	0,20	48,55	0,37	0,07	0,00	0,04	99,91	89,73
Vulcano	Sommata	8H5b	40,77	9,90	0,20	48,55	0,37	0,07	0,00	0,04	99,91	89,73
Vulcano	Sommata	8I6	41,75	9,83	0,20	48,06	0,38	0,10	0,00	0,04	100,36	89,71
Vulcano	Sommata	2A5	41,20	9,88	0,15	48,71	0,41	0,09	0,01	0,01	100,45	89,78
Vulcano	Sommata	5G6	41,87	9,62	0,18	48,35	0,37	0,09	0,01	0,03	100,53	89,96
Vulcano	Sommata	8I5a	41,18	9,71	0,15	48,92	0,39	0,09	0,01	0,02	100,47	89,98
Vulcano	Sommata	6G1a	41,47	9,61	0,21	49,14	0,37	0,10	0,00	0,03	100,94	90,11
Vulcano	Sommata	6G1b	41,47	9,61	0,21	49,14	0,37	0,10	0,00	0,03	100,94	90,11
Vulcano	Sommata	6D3a	41,31	9,65	0,22	48,76	0,38	0,07	0,01	0,04	100,45	90,01
Vulcano	Sommata	6D3b	41,31	9,65	0,22	48,76	0,38	0,07	0,01	0,04	100,45	90,01
Vulcano	Sommata	8I8	40,88	9,45	0,18	48,85	0,39	0,07	0,00	0,01	99,84	90,21
Vulcano	Sommata	7B6b	41,06	9,58	0,16	49,13	0,38	0,10	0,04	0,03	100,47	90,14
Vulcano	Sommata	7B6a	41,06	9,58	0,16	49,13	0,38	0,10	0,04	0,03	100,47	90,14
Vulcano	Sommata	F	40,67	12,02	0,24	47,11	0,39	0,08	0,01	0,00	100,53	87,48

## Annexe 3: (suite)

Volcan	échantillon	inclusion	SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	NiO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total	Mg#
Shasta	85-38	2E1a	40,77	13,00	0,21	45,51	0,25	0,05	0,01	0,09	99,88	86,18
Shasta	85-38	2E1b	40,77	13,00	0,21	45,51	0,25	0,05	0,01	0,09	99,88	86,18
Shasta	85-38	1G6	40,34	13,29	0,16	45,68	0,24	0,03	0,01	0,10	99,84	85,97
Shasta	85-38	1H2a	40,60	13,13	0,18	46,26	0,26	0,04	0,00	0,08	100,56	86,27
Shasta	85-38	1H2b	40,60	13,13	0,18	46,26	0,26	0,04	0,00	0,08	100,56	86,27
Shasta	85-38	1H2c	40,60	13,13	0,18	46,26	0,26	0,04	0,00	0,08	100,56	86,27
Shasta	85-38	1H2d	40,60	13,13	0,18	46,26	0,26	0,04	0,00	0,08	100,56	86,27
Shasta	85-38	1H2e	40,60	13,13	0,18	46,26	0,26	0,04	0,00	0,08	100,56	86,27
Shasta	85-38	1D7	40,19	13,17	0,20	46,85	0,24	0,06	0,02	0,07	100,80	86,38
Shasta	85-38	1H3	39,99	13,10	0,19	46,43	0,26	0,06	0,01	0,10	100,12	86,33
Shasta	85-38	1J7a	40,21	13,28	0,20	45,96	0,25	0,01	0,01	0,10	100,01	86,05
Shasta	85-38	1J7c	40,21	13,28	0,20	45,96	0,25	0,01	0,01	0,10	100,01	86,05
Shasta	85-38	1I2b	40,30	13,13	0,20	45,94	0,25	0,05	0,01	0,06	99,93	86,18
Shasta	85-38	4A3	40,43	13,15	0,17	45,45	0,27	0,07	0,02	0,08	99,63	86,04
Shasta	85-38	1I5a	40,87	13,03	0,17	46,21	0,25	0,04	0,01	0,08	100,67	86,34
Shasta	85-38	2F5	40,37	13,10	0,19	46,75	0,26	0,02	0,01	0,08	100,78	86,42
Shasta	85-38	2G8a	40,44	13,08	0,16	46,78	0,26	0,06	0,01	0,08	100,86	86,44
Shasta	85-38	2G8b	40,44	13,08	0,16	46,78	0,26	0,06	0,01	0,08	100,86	86,44
Shasta	85-38	2G8c	40,44	13,08	0,16	46,78	0,26	0,06	0,01	0,08	100,86	86,44
Shasta	85-47	1K5a	40,78	9,61	0,13	48,43	0,17	0,40	0,00	0,09	99,60	89,98
Shasta	85-47	1K5c	40,78	9,61	0,13	48,43	0,17	0,40	0,00	0,09	99,60	89,98
Shasta	85-47	1A1	41,25	10,13	0,14	48,13	0,14	0,37	0,01	0,05	100,23	89,44
Shasta	85-47	1I5	41,33	9,85	0,15	47,67	0,16	0,38	0,01	0,08	99,61	89,61
Shasta	85-47	2A3b	41,47	8,96	0,15	49,13	0,17	0,42	0,00	0,07	100,37	90,72
Shasta	85-47	1B7a	41,09	9,86	0,12	48,41	0,15	0,36	0,02	0,09	100,10	89,75
Shasta	85-47	1B7b	41,09	9,86	0,12	48,41	0,15	0,36	0,02	0,09	100,10	89,75
Shasta	85-47	1C4	41,29	10,73	0,17	48,14	0,19	0,22	0,02	0,06	100,83	88,88
Shasta	85-47	1L1	41,37	9,66	0,14	49,10	0,16	0,36	0,02	0,06	100,87	90,06
Shasta	95-15	2A3b	41,47	8,96	0,15	49,13	0,17	0,42	0,00	0,07	100,37	90,72
Shasta	95-15	2D3a	41,56	10,15	0,20	48,17	0,16	0,18	0,00	0,03	100,45	89,43
Shasta	95-15	2D3b	41,56	10,15	0,20	48,17	0,16	0,18	0,00	0,03	100,45	89,43
Shasta	95-15	2D3c	41,56	10,15	0,20	48,17	0,16	0,18	0,00	0,03	100,45	89,43
Shasta	95-15	2I5	41,56	10,59	0,14	47,28	0,14	0,30	0,02	0,03	100,06	88,84
Shasta	95-15	1L8a	40,65	11,59	0,21	48,08	0,20	0,23	0,00	0,02	100,98	88,09
Shasta	95-15	2I8	40,64	9,79	0,17	49,25	0,19	0,32	0,03	0,03	100,41	89,97
Shasta	95-15	2I2	40,58	10,71	0,14	48,79	0,14	0,26	0,02	0,03	100,67	89,04
Shasta	95-15	2J5	41,58	9,91	0,15	47,36	0,15	0,33	0,00	0,03	99,52	89,49
Shasta	95-15	2H7	41,60	10,48	0,14	47,72	0,12	0,37	0,01	0,03	100,47	89,03
Shasta	95-15	8A	40,71	9,39	0,13	48,84	0,17	0,33	0,02	0,04	99,62	90,27
Shasta	95-15	1Aa	40,50	10,16	0,15	48,60	0,19	0,26	0,02	0,04	99,92	89,50
Shasta	95-15	2A	40,87	10,03	0,14	48,62	0,15	0,35	0,01	0,06	100,22	89,63
Shasta	95-15	5Aa	40,33	9,85	0,17	48,81	0,17	0,30	0,02	0,04	99,70	89,83
Shasta	95-15	5Ab	40,33	9,85	0,17	48,81	0,17	0,30	0,02	0,04	99,70	89,83
Shasta	95-15	14B	40,38	10,37	0,15	47,78	0,17	0,28	0,00	0,04	99,16	89,15
Shasta	95-15	15B	40,90	10,36	0,19	48,15	0,16	0,27	0,01	0,04	100,08	89,23
Shasta	95-15	16Ba	40,59	9,43	0,11	48,74	0,19	0,32	0,01	0,04	99,43	90,21
Shasta	95-15	16Bb	40,59	9,43	0,11	48,74	0,19	0,32	0,01	0,04	99,43	90,21
Shasta	95-15	20B	40,58	9,87	0,15	48,51	0,17	0,30	0,01	0,05	99,64	89,76
Shasta	95-15	12Bb	40,13	11,68	0,18	47,53	0,17	0,17	0,00	0,02	99,87	87,88
Shasta	95-15	5B	40,33	9,78	0,17	48,69	0,17	0,34	0,00	0,05	99,55	89,87
Shasta	95-15	4Ba	40,14	12,43	0,19	46,72	0,18	0,15	0,00	0,03	99,84	87,01
Shasta	95-15	3A	40,59	9,52	0,17	49,06	0,18	0,32	0,03	0,04	99,92	90,18
Shasta	95-15	4G2	40,78	12,22	0,16	46,58	0,19	0,17	0,02	0,04	100,16	87,17
Shasta	95-15	1E1	41,31	10,33	0,17	48,28	0,14	0,26	0,02	0,03	100,54	89,29
Shasta	95-15	1I4	41,02	9,64	0,17	48,48	0,16	0,33	0,01	0,04	99,84	89,96
Shasta	95-15	1J5a	40,93	12,03	0,23	46,78	0,19	0,18	0,00	0,04	100,38	87,39
Shasta	95-15	1J5b	40,93	12,03	0,23	46,78	0,19	0,18	0,00	0,04	100,38	87,39
Shasta	95-15	3F9	41,45	11,41	0,17	48,01	0,20	0,23	0,01	0,05	101,53	88,23
Shasta	95-15	4J9	41,25	9,27	0,17	48,93	0,12	0,34	0,01	0,01	100,11	90,39
Shasta	95-15	1F4	41,03	9,57	0,15	48,57	0,16	0,35	0,00	0,06	99,90	90,05

## Annexe 3: (suite)

Volcan	échantillon	inclusion	SiO2	FeO	MnO	MgO	CaO	NiO	TiO2	Cr2O3	Total	Mg#
Shasta	85-1a	1J9	40,75	8,74	0,15	47,16	0,18	0,28	0,02	0,05	97,33	90,58
Shasta	85-1a	2A5	40,95	9,14	0,12	49,26	0,19	0,36	0,01	0,12	100,15	90,57
Shasta	85-1a	3A6	41,63	10,14	0,16	48,07	0,18	0,28	0,00	0,05	100,52	89,41
Shasta	85-1a	3G6	41,32	10,36	0,18	48,30	0,19	0,27	0,01	0,06	100,67	89,26
Shasta	85-1a	3D2a	41,32	12,75	0,18	47,26	0,16	0,23	0,01	0,02	101,93	86,85
Shasta	85-1a	3D2b	41,32	12,75	0,18	47,26	0,16	0,23	0,01	0,02	101,93	86,85
Shasta	85-1a	3C4	41,32	10,17	0,14	48,51	0,21	0,30	0,01	0,14	100,79	89,48
Shasta	85-1a	3J6a	41,32	9,69	0,15	48,31	0,18	0,31	0,02	0,05	100,02	89,88
Shasta	85-1a	3J6b	41,32	9,69	0,15	48,31	0,18	0,31	0,02	0,05	100,02	89,88
Shasta	85-1a	1E5	41,32	11,50	0,13	46,88	0,17	0,27	0,00	0,05	100,31	87,90
Shasta	85-1a	1J1	41,02	11,34	0,21	47,27	0,16	0,24	0,02	0,07	100,34	88,14
Shasta	85-1a	1B2	41,46	9,07	0,12	49,27	0,19	0,34	0,00	0,09	100,55	90,64
Shasta	85-1a	1H3	41,05	9,08	0,13	48,93	0,20	0,31	0,01	0,05	99,76	90,57
Shasta	85-1a	3A7	40,34	11,31	0,17	46,68	0,17	0,25	0,02	0,07	99,01	88,04
Shasta	85-1a	3E3a	40,89	10,27	0,14	48,06	0,17	0,28	0,04	0,05	99,89	89,30
Shasta	85-1a	3E3b	40,89	10,27	0,14	48,06	0,17	0,28	0,04	0,05	99,89	89,30
Shasta	85-1a	3E3c	40,89	10,27	0,14	48,06	0,17	0,28	0,04	0,05	99,89	89,30
Shasta	85-1a	3E3d	40,89	10,27	0,14	48,06	0,17	0,28	0,04	0,05	99,89	89,30
Pichincha	70A	A3a	40,64	11,53	0,16	48,03	0,13	0,38	0,00		100,86	88,10
Pichincha	70A	A3c	40,64	11,53	0,16	48,03	0,13	0,38	0,00		100,86	88,10
Pichincha	70A	J8	40,46	11,37	0,19	48,27	0,12	0,34	0,01		100,76	88,33
Pichincha	70A	M3a	40,75	11,39	0,21	47,72	0,12	0,38	0,01		100,58	88,19
Pichincha	70A	M3b	40,75	11,39	0,21	47,72	0,12	0,38	0,01		100,58	88,19
Pichincha	70A	A	39,48	11,98	0,15	48,03	0,12	0,30	0,00		100,07	87,73
Pichincha	70A	B	40,78	12,13	0,20	47,33	0,11	0,27	0,00		100,82	87,43
Pichincha	70A	C	39,99	11,37	0,20	48,64	0,11	0,34	0,00		100,64	88,41
Pichincha	70A	C2	39,99	11,37	0,20	48,64	0,11	0,34	0,00		100,64	88,41
Pichincha	70A	D5a	40,43	11,92	0,15	46,92	0,11	0,30	0,01		99,84	87,52
Pichincha	70A	D5b	40,43	11,92	0,15	46,92	0,11	0,30	0,01		99,84	87,52
Pichincha	70A	L2	40,31	12,60	0,20	47,01	0,13	0,27	0,00		100,52	86,93
Pichincha	70A	D1	40,35	11,79	0,18	47,21	0,13	0,30	0,00		99,96	87,72
Pichincha	70A	F6	40,48	11,72	0,16	47,13	0,11	0,31	0,01		99,91	87,76
Pichincha	70A	CV	40,46	11,70	0,21	47,21	0,12	0,30	0,02		100,01	87,79
Pichincha	70A	5E3	41,08	11,31	0,15	47,98	0,10	0,32	0,01		100,95	88,32
Pichincha	70A	MA-02	40,34	11,53		47,68	0,12	0,33			100,00	88,06
Pichincha	70A	MA-03 a	40,44	10,96		48,14	0,11	0,34			100,00	88,68
Pichincha	70A	MA-03 b	40,44	10,96		48,14	0,11	0,34			100,00	88,68
Pichincha	70A	MA-04	40,45	11,47		47,64	0,11	0,32			100,00	88,10
Pichincha	70A	MA-05	40,42	11,75		47,41	0,12	0,30			100,00	87,79
Pichincha	70A	MA5	40,34	11,37		47,87	0,13	0,30			100,00	88,25
Pichincha	70A	MA6	40,75	10,54		48,23	0,11	0,37			100,00	89,08
Pichincha	70A	MB-01 a	40,24	11,85		47,48	0,12	0,31			100,00	87,72
Pichincha	70A	MB-02	40,13	12,39		47,12	0,14	0,23			100,00	87,15
Pichincha	70A	MC-01	39,61	14,49		45,51	0,12	0,28			100,00	84,85
Pichincha	70A	MC-02	40,05	11,59		47,94	0,12	0,30			100,00	88,06
Pichincha	70A	MC-03	40,17	11,89		47,54	0,13	0,27			100,00	87,70
Pichincha	70A	MC-04	40,17	11,89		47,54	0,13	0,27			100,00	87,70
Pichincha	70A	MC-06	40,22	11,61		47,74	0,11	0,33			100,00	88,00
Pichincha	70A	MC13	40,78	11,39		47,42	0,12	0,29			100,00	88,12
Pichincha	70A	MC6 a	40,55	12,05		47,02	0,12	0,27			100,00	87,43
Pichincha	70A	MC6 b	40,55	12,05		47,02	0,12	0,27			100,00	87,43
Pichincha	70A	MC6 c	40,55	12,05		47,02	0,12	0,27			100,00	87,43
Pichincha	70A	C2	40,59	11,30	0,16	47,56	0,15	0,30	0,00		100,07	88,24
Pichincha	70A	I10	39,45	13,26	0,17	47,03	0,11	0,22	0,01		100,24	86,34
Pichincha	70A	MA-01 a	40,04	11,92		47,65	0,10	0,29			100,00	87,70
Pichincha	70A	MC1	39,88	14,18		45,51	0,11	0,31			100,00	85,12
Pichincha	70A	A1P	40,36	12,06	0,20	47,73	0,14	0,32	0,00		100,81	87,58
Pichincha	70A	V1	40,10	11,31	0,19	48,28	0,11	0,33	0,02		100,34	88,38
Pichincha	70A	V2	40,89	11,32	0,17	47,68	0,12	0,30	0,02		100,51	88,24
Pichincha	70A	V3	40,21	10,95	0,19	48,40	0,09	0,38	0,00		100,23	88,74

## Annexe 3: (suite)

Volcan	échantillon	inclusion	SiO2	FeO	MnO	MgO	CaO	NiO	TiO2	Cr2O3	Total	Mg#
Pan de Azucar	3E	H3a	39,71	17,22	0,29	43,47	0,25	0,10	0,03		101,06	81,82
Pan de Azucar	3E	H3c	39,71	17,22	0,29	43,47	0,25	0,10	0,03		101,06	81,82
Pan de Azucar	3E	H3d	39,71	17,22	0,29	43,47	0,25	0,10	0,03		101,06	81,82
Pan de Azucar	3E	A2a	38,99	19,36	0,33	41,95	0,20	0,07	0,03		100,93	79,43
Pan de Azucar	3E	A2b	38,99	19,36	0,33	41,95	0,20	0,07	0,03		100,93	79,43
Pan de Azucar	3E	D6a	39,14	18,71	0,37	42,25	0,21	0,07	0,03		100,78	80,10
Pan de Azucar	3E	D6b	39,14	18,71	0,37	42,25	0,21	0,07	0,03		100,78	80,10
Pan de Azucar	3E	A1a	40,43	11,59	0,17	48,13	0,21	0,20	0,00		100,73	88,10
Pan de Azucar	3E	A1b	40,43	11,59	0,17	48,13	0,21	0,20	0,00		100,73	88,10
Pan de Azucar	3E	A1c	40,43	11,59	0,17	48,13	0,21	0,20	0,00		100,73	88,10
Pan de Azucar	3E	2,4	38,98	22,38	0,36	38,52	0,13	0,05	0,02		100,44	75,42
Pan de Azucar	3E	2.5 ©	38,46	17,74	0,31	42,23	0,22	0,08	0,02		99,05	80,93
Pan de Azucar	3E	4.2	38,93	18,07	0,32	42,38	0,20	0,10	0,02		100,03	80,69
Pan de Azucar	3E	4,6	39,37	12,61	0,18	46,51	0,28	0,14	0,00		99,09	86,80
Pan de Azucar	3E	4,7	40,16	13,45	0,21	45,33	0,24	0,16	0,02		99,56	85,73
Pan de Azucar	3E	4,3	40,64	12,35	0,16	47,45	0,19	0,21	0,04		101,03	87,26
Pan de Azucar	3E	4,4	39,19	11,42	0,17	48,87	0,21	0,20	0,01		100,07	88,41
Pan de Azucar	3E	5,3	39,70	12,57	0,15	46,46	0,19	0,25	0,01		99,33	86,82
Pan de Azucar	3E	5.5	39,10	20,11	0,34	40,67	0,17	0,06	0,03		100,47	78,29
Pan de Azucar	3E	l8	40,09	12,34	0,16	46,58	0,19	0,15	0,01		99,53	87,06
Pan de Azucar	3E	E2a	38,69	19,95	0,32	40,27	0,18	0,07	0,00		99,48	78,25
Pan de Azucar	3E	E2b	38,69	19,95	0,32	40,27	0,18	0,07	0,00		99,48	78,25
Pan de Azucar	3E	J3a	38,57	20,21	0,34	40,17	0,19	0,09	0,01		99,57	77,99
Pan de Azucar	3E	J3b	38,57	20,21	0,34	40,17	0,19	0,09	0,01		99,57	77,99
Pan de Azucar	3E	J3c	38,57	20,21	0,34	40,17	0,19	0,09	0,01		99,57	77,99
Pan de Azucar	3E	K9	38,77	18,42	0,32	41,51	0,21	0,07	0,02		99,31	80,07
Pan de Azucar	3E	F10	39,03	18,63	0,33	41,60	0,19	0,07	0,02		99,88	79,93
Pan de Azucar	3E	Aa	39,53	19,43	0,38	40,95	0,18	0,08	0,04		100,58	78,98
Pan de Azucar	3E	Ab	39,53	19,43	0,38	40,95	0,18	0,08	0,04		100,58	78,98
Pan de Azucar	3E	C2	39,29	19,39	0,36	41,33	0,17	0,04	0,00		100,58	79,16
Pan de Azucar	3E	D1a	39,32	17,43	0,31	43,02	0,21	0,09	0,03		100,40	81,48
Pan de Azucar	3E	D1b	39,32	17,43	0,31	43,02	0,21	0,09	0,03		100,40	81,48
Pan de Azucar	3E	10E2	40,00	14,86	0,22	44,87	0,28	0,11	0,02		100,35	84,33
Pan de Azucar	3E	6K8a	38,90	20,09	0,30	40,39	0,19	0,08	0,00		99,94	78,18
Pan de Azucar	3E	6K8b	38,90	20,09	0,30	40,39	0,19	0,08	0,00		99,94	78,18
Pan de Azucar	3E	6K8c	38,90	20,09	0,30	40,39	0,19	0,08	0,00		99,94	78,18
Pan de Azucar	3E	10H2	40,18	13,82	0,20	45,26	0,21	0,16	0,02		99,86	85,37
Pan de Azucar	3E	10E1a	40,56	11,47	0,17	47,88	0,21	0,27	0,01		100,57	88,15
Pan de Azucar	3E	10E1d	40,56	11,47	0,17	47,88	0,21	0,27	0,01		100,57	88,15
Pan de Azucar	3E	2l2	39,31	19,76	0,40	41,03	0,17	0,08	0,04		100,79	78,73
Pan de Azucar	3E	5A5	39,23	19,59	0,30	41,46	0,20	0,06	0,00		100,85	79,05
Pan de Azucar	3E	8H7	39,22	19,20	0,29	41,27	0,19	0,10	0,01		100,26	79,30
Pan de Azucar	3E	9B5	39,38	19,85	0,40	41,08	0,18	0,07	0,04		101,00	78,67
Pan de Azucar	3E	10C3	39,83	17,76	0,29	42,61	0,22	0,12	0,04		100,87	81,05
Pan de Azucar	3E	13E1	39,83	18,24	0,33	42,24	0,28	0,05	0,02		100,99	80,50
Pan de Azucar	3E	L12	39,22	19,65	0,31	40,55	0,19	0,05	0,03		100,00	78,63
Pan de Azucar	3E	L12b	39,22	19,65	0,31	40,55	0,19	0,05	0,03		100,00	78,63
Pan de Azucar	3E	L3	39,50	15,05	0,25	44,64	0,25	0,12	0,03		99,84	84,09
Pan de Azucar	3E	L2	39,39	17,24	0,33	43,12	0,18	0,06	0,01		100,32	81,68
Pan de Azucar	3E	L14	39,29	19,48	0,32	41,04	0,17	0,09	0,02		100,41	78,97
Pan de Azucar	3E	L14b	39,29	19,48	0,32	41,04	0,17	0,09	0,02		100,41	78,97
Pan de Azucar	3E	B1	39,92	15,93	0,25	43,89	0,23	0,10	0,07		100,40	83,08

Annexe 4: Résultats des analyses à la microsonde électronique des teneurs en F, Cl et S (en ppm)  
des inclusions du Mont Shasta, du Pichincha et du Pan de Azucar.

Volcan	Echantillon	inclusion	F	Cl	S	Volcan	Echantillon	inclusion	F	Cl	S
Shasta	85-38	2E1a	220	61	1258	Pichincha	70A	A3a	297	725	1077
Shasta	85-38	2E1b	161	28	869	Pichincha	70A	A3c	330	764	857
Shasta	85-38	1G6	353	41	791	Pichincha	70A	J8	273	699	1319
Shasta	85-38	1H2a	242	52	769	Pichincha	70A	M3a	238	729	1216
Shasta	85-38	1H2b	143	31	794	Pichincha	70A	M3b	333	753	1038
Shasta	85-38	1H2c	256	41	800	Pichincha	70A	A	367	780	953
Shasta	85-38	1H2d	136	36	818	Pichincha	70A	B	310	760	975
Shasta	85-38	1H2e	202	38	821	Pichincha	70A	C	350	773	1153
Shasta	85-38	1D7	205	34	865	Pichincha	70A	C2	337	783	967
Shasta	85-38	1H3	234	14	845	Pichincha	70A	D5a	307	674	1040
Shasta	85-38	1J7a	184	51	822	Pichincha	70A	D5b	227	654	
Shasta	85-38	1J7c	153	40	768	Pichincha	70A	L2	257	674	930
Shasta	85-38	1I2b	316	28	827	Pichincha	70A	D1	257	664	1010
Shasta	85-38	4A3	325	25	791	Pichincha	70A	F6	387	674	1030
Shasta	85-38	1I5a	106	26	836	Pichincha	70A	A-03 b	347	682	918
Shasta	85-38	2F5	225	61	810	Pichincha	70A	A-05	312	748	947
Shasta	85-38	2G8a	269	32	832	Pichincha	70A	B-02	327	769	785
Shasta	85-38	2G8b	138	62	787	Pichincha	70A	C-02	240	702	966
Shasta	85-38	2G8c	250	38	766	Pichincha	70A	C-03	357	787	823
Shasta	91-9	1J9	252	512	529	Pichincha	70A	C-06	273	737	787
Shasta	91-9	2A5	223	599	558	Pichincha	70A	C13	297	731	887
Shasta	91-9	3A6	207	605	822	Pichincha	70A	C6 a	308	652	966
Shasta	91-9	3G6	151	666	735	Pan de Azucar	3E	H3a	714	1205	2768
Shasta	91-9	3D2a	299	681	645	Pan de Azucar	3E	H3c	741	1159	2549
Shasta	91-9	3D2b	153	676	628	Pan de Azucar	3E	H3d	734	1174	2512
Shasta	91-9	3C4	168	654	857	Pan de Azucar	3E	A2a	599	1145	2750
Shasta	91-9	3J6a	299	703	693	Pan de Azucar	3E	A2b	657	1241	2699
Shasta	91-9	3J6b	312	667	712	Pan de Azucar	3E	D6a	710	1057	2422
Shasta	91-9	1E5	309	644	729	Pan de Azucar	3E	D6b	898	1060	2471
Shasta	91-7	1K5a	116	672	709	Pan de Azucar	3E	A1a	682	973	1550
Shasta	91-7	1K5c	253	675	643	Pan de Azucar	3E	A1b	862	1036	1917
Shasta	91-7	1A1	211	764	520	Pan de Azucar	3E	A1c	775	1015	2308
Shasta	91-7	1I5	286	794	492	Pan de Azucar	3E	I8	647	994	1500
Shasta	95-15	2D3a	655	993	2550	Pan de Azucar	3E	E2a	647	994	1730
Shasta	95-15	2D3b	660	1018	2371	Pan de Azucar	3E	E2b	906	1412	2091
Shasta	95-15	2I5	899	1303	2926	Pan de Azucar	3E	J3a	857	1244	1620
Shasta	95-15	1L8a	712	1058	1262	Pan de Azucar	3E	J3b	731	1589	2838
Shasta	95-15	2I8	566	1121	2776	Pan de Azucar	3E	J3c	719	1553	3029
Shasta	95-15	2I2	897	1275	3800	Pan de Azucar	3E	K9	817	1174	1740
Shasta	95-15	8A	757	1115	2434	Pan de Azucar	3E	F10	957	724	1600
Shasta	95-15	1Aa	804	1026	1614	Pan de Azucar	3E	10E2	762	676	3382
Shasta	95-15	2A	714	997	1243	Pan de Azucar	3E	6K8a	807		1209
Shasta	95-15	5Aa	674	1080	2030	Pan de Azucar	3E	6K8c	874	955	2757
Shasta	95-15	5Ab	825	1067	1314	Pan de Azucar	3E	10H2	574	1034	3423
Shasta	95-15	14B	628	1020	1503	Pan de Azucar	3E	10E1a	883	813	2428
Shasta	95-15	15B	819	1015	1442	Pan de Azucar	3E	10E1d	432	356	788
Shasta	95-15	16Ba	570	956	1976	Pan de Azucar	3E	2I2	459	332	3106
Shasta	95-15	16Bb	754	1085	1225	Pan de Azucar	3E	5A5	745	860	1435
Shasta	95-15	20B	620	985	1860	Pan de Azucar	3E	13E1	678	608	3015
Shasta	95-15	12Bb	646	874	1763	Pan de Azucar	3E	D1a	627	1732	2246
Shasta	95-15	5B	787	1050	1421	Pan de Azucar	3E	D1b	812	1748	2465
Shasta	95-15	4Ba	659	969	1454	Pan de Azucar	3E	9B5	507	629	823
Shasta	95-15	3A	662	855	1161	Pan de Azucar	3E	10C3	840	826	3701









Annexe 6: Tableau 1 de l'article sur les inclusions équatoriennes (Le Voyer et al., 2008) dans sa totalité. Seule la première partie de cette table figurait dans l'article publié, la suite étant disponible sur <http://www.agu.org/pubs/crossref/2008/2008GC002173.shtml>.

Table 1.: Major element compositions of primitive olivine-hosted inclusions from Pichincha and Pan de Azucar volcanoes.

Pichincha																	
Inclusion	A3a <sub>H</sub>	A3c <sub>H</sub>	J8 <sub>H</sub>	M3a <sub>H</sub>	M3b <sub>H</sub>	A <sub>H</sub>	B <sub>H</sub>	C <sub>H</sub>	C2 <sub>H</sub>	D5a <sub>H</sub>	L2 <sub>H</sub>	D5b <sub>H</sub>	D1 <sub>H</sub>	F6 <sub>H</sub>	CV <sub>H</sub>	5E3 <sub>H</sub>	MA02 <sub>H</sub>
SiO <sub>2</sub>	45.55	46.09	45.15	46.38	47.15	47.08	47.01	46.65	47.37	46.12	46.18	45.56	46.19	45.36	46.52	46.60	47.73
TiO <sub>2</sub>	0.83	0.85	0.78	0.81	0.85	0.89	0.79	0.85	0.86	0.84	0.83	0.87	0.78	0.84	0.85	0.86	0.84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.74	19.61	18.58	19.54	20.24	19.99	19.80	19.86	20.27	19.78	19.69	19.51	19.66	19.97	20.33	19.59	18.99
FeO <sub>t</sub>	6.80	6.42	7.50	6.85	6.69	6.05	6.51	7.08	6.32	7.35	7.16	7.54	7.34	7.06	7.37	6.90	6.61
MnO	0.06	0.08	0.14	0.19	0.10	0.10	0.15	0.11	0.14	0.08	0.12	0.18	0.07	0.14	0.13	0.09	NA
MgO	7.74	7.40	9.07	8.18	7.67	7.19	7.21	7.18	7.28	7.95	6.53	7.95	8.12	8.40	7.38	8.01	8.11
CaO	12.82	13.31	12.16	12.55	13.01	13.10	12.72	13.33	12.96	12.55	12.21	12.80	12.27	13.11	12.84	13.41	13.53
Na <sub>2</sub> O	3.33	3.66	3.04	3.21	3.25	3.69	3.53	3.60	3.66	3.34	3.44	3.19	3.34	3.21	3.47	3.27	3.38
K <sub>2</sub> O	0.83	0.84	0.78	0.84	0.86	0.93	0.96	0.83	0.96	0.89	0.93	0.82	0.92	0.81	0.87	0.78	0.82
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.19	<dl	0.15	0.16	0.18	0.17	0.14	0.15	0.20	0.13	0.18	0.15	0.13	0.14	<dl	0.13	0.20
Total	98.51	98.48	97.49	99.06	100.32	99.43	99.07	99.90	100.27	99.18	98.10	98.63	99.01	99.17	99.76	99.90	100.20
T <sub>H</sub>	1231	1231	1215	1256	1256	1225	1253	1251	1251	1253	1181	1253	1244	1265	1236	1216	1210
Mg <sup>#</sup> <sub>ol</sub>	88.10	88.10	88.33	88.19	88.19	87.73	87.43	88.41	88.41	87.52	86.93	87.52	87.72	87.76	87.79	88.32	88.06
Mg <sup>#</sup> <sub>ind</sub>	69.27	69.54	70.55	70.28	69.43	70.18	68.69	66.76	69.53	68.19	64.36	67.61	68.67	70.22	66.50	69.71	70.85
K <sub>D</sub>	0.30	0.31	0.32	0.32	0.30	0.33	0.32	0.26	0.30	0.31	0.27	0.30	0.31	0.33	0.28	0.30	0.33
X																	
Pichincha																	
Inclusion	MA03a <sub>H</sub>	MA03b <sub>H</sub>	MA04 <sub>H</sub>	MA05 <sub>H</sub>	MA5 <sub>H</sub>	MA6 <sub>H</sub>	MB01a <sub>H</sub>	MB02 <sub>H</sub>	MC02 <sub>H</sub>	MC03 <sub>H</sub>	MC06 <sub>H</sub>	MC04 <sub>H</sub>	MC13 <sub>H</sub>	MC6a <sub>H</sub>	MC6b <sub>H</sub>	MC6c <sub>H</sub>	C2 <sub>H</sub>
SiO <sub>2</sub>	46.83	45.74	45.60	46.88	47.11	47.61	46.80	47.74	46.51	47.42	46.65	46.47	47.54	46.11	46.69	47.44	47.89
TiO <sub>2</sub>	0.87	0.79	0.84	0.84	0.89	0.85	0.85	0.89	0.81	0.86	0.87	0.80	0.81	0.80	0.83	0.85	0.83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.69	18.31	19.37	19.48	20.27	19.87	18.95	19.48	18.66	20.02	19.32	18.91	19.35	18.36	19.67	20.43	19.41
FeO <sub>t</sub>	6.58	7.26	7.66	7.14	6.55	6.43	7.12	6.35	7.17	6.65	6.41	7.39	7.15	7.91	6.98	6.77	6.79
MnO	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0.09
MgO	7.67	8.11	8.48	8.23	7.09	7.81	7.79	7.06	7.77	7.16	7.30	6.94	7.43	7.92	6.93	6.74	7.65
CaO	13.20	12.52	13.12	12.90	13.61	13.36	13.41	12.93	12.58	12.98	13.33	12.64	12.65	12.43	13.57	12.75	12.91
Na <sub>2</sub> O	3.37	3.24	3.39	3.47	3.49	3.53	3.62	3.71	3.04	3.75	3.40	3.19	3.28	3.15	3.44	3.50	3.00
K <sub>2</sub> O	0.81	0.75	0.82	0.84	0.89	0.87	0.84	0.98	0.80	0.95	0.86	0.77	0.91	0.75	0.84	0.98	0.73
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	0.14	0.15	0.16	0.16	0.15	0.17	0.17	0.14	0.15	0.16	0.14	0.15	0.14	0.16	0.17	0.18
Total	100.19	97.09	99.43	100.19	100.34	100.48	99.55	99.53	97.69	100.15	98.50	98.72	99.51	99.03	99.20	99.63	100.24
T <sub>H</sub>	1208	1208	1220	1236	1195	1251	1243	1230	1242	1231	1234	1220	1231	1230	1230	1230	1220
Mg <sup>#</sup> <sub>ol</sub>	88.68	88.68	88.10	87.79	88.25	89.08	87.72	87.15	88.06	87.70	88.00	87.70	88.12	87.43	87.43	87.43	88.24
Mg <sup>#</sup> <sub>ind</sub>	69.77	68.89	68.69	69.52	68.16	70.65	68.42	68.79	68.22	68.07	69.30	65.05	67.30	66.50	66.30	66.34	69.05
K <sub>D</sub>	0.29	0.28	0.30	0.32	0.29	0.25	0.30	0.33	0.29	0.30	0.31	0.26	0.28	0.29	0.28	0.28	0.30
X																	

Annexe 6: (suite)

<i>Pan de Azucar</i>																
Inclusion	H3a <sub>H</sub>	H3c <sub>H</sub>	H3d <sub>H</sub>	A2a <sub>H</sub>	A2b <sub>H</sub>	D6b <sub>H</sub>	A1a <sub>H</sub>	A1b <sub>H</sub>	A1c <sub>H</sub>	2.5C <sub>H</sub>	I8 <sub>H</sub>	E2a <sub>H</sub>	E2b <sub>H</sub>	J3a <sub>H</sub>	J3b <sub>H</sub>	J3c <sub>H</sub>
SiO <sub>2</sub>	41.44	42.26	42.04	41.57	41.24	41.28	44.18	43.58	43.53	43.40	41.80	43.86	43.90	40.27	39.82	41.56
TiO <sub>2</sub>	1.67	1.67	1.80	1.39	1.65	1.92	1.95	1.94	1.91	1.83	2.04	1.57	1.53	1.85	1.87	1.51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.84	15.67	16.05	16.26	16.53	17.98	18.50	17.12	17.27	17.57	17.81	19.20	17.65	16.56	15.92	17.28
FeO <sub>t</sub>	12.23	13.30	12.95	15.39	14.93	12.05	6.75	8.42	7.65	8.67	7.56	11.59	12.05	13.32	13.33	12.64
MnO	0.17	0.20	0.19	0.28	0.30	0.25	0.13	0.16	0.10	0.15	0.18	0.18	0.21	0.14	0.20	0.17
MgO	8.45	9.10	8.89	8.54	7.66	7.84	7.15	9.39	8.71	5.62	8.01	5.92	6.51	6.22	6.44	5.85
CaO	12.23	12.36	11.82	9.25	10.22	10.94	14.32	13.71	14.01	10.38	15.41	9.69	9.98	14.67	15.05	10.64
Na <sub>2</sub> O	3.49	3.43	3.64	3.62	3.72	4.24	3.78	3.44	3.31	4.57	3.56	4.45	4.37	3.19	3.23	4.78
K <sub>2</sub> O	1.53	1.42	1.50	1.37	1.49	1.54	1.51	1.43	1.37	2.13	1.34	1.91	1.56	1.17	1.21	2.23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.73	0.58	0.71	0.78	0.81	1.12	0.53	0.64	0.62	0.71	0.60	0.79	0.85	0.70	0.63	1.38
Total	98.62	100.42	100.02	98.92	99.02	99.58	99.34	100.24	98.89	95.49	98.60	99.70	99.01	98.50	98.18	98.55
T <sub>H</sub>	1238	1238	1238	1242	1242	1212	1199	1199	1199	1199	1257	1233	1233	1205	1205	1205
Mg <sup>#</sup> <sub>ol</sub>	81.82	81.82	81.82	79.43	79.43	80.10	88.10	88.10	88.10	80.93	87.06	78.25	78.25	77.99	77.99	77.99
Mg <sup>#</sup> <sub>incl</sub>	57.78	57.54	57.62	52.36	50.40	56.31	67.72	68.84	69.28	56.22	67.73	50.28	51.68	48.07	48.92	47.81
K <sub>D</sub>	0.25	0.23	0.23	0.28	0.26	0.32	0.28	0.23	0.24	0.30	0.31	0.28	0.30	0.26	0.27	0.26
X	5	7	7	1	1	6	5	6	5	2	2	2	2	2	2	2

<i>Pan de Azucar</i>														<i>Whole Rocks*</i>	
Inclusion	K9 <sub>H</sub>	F10 <sub>H</sub>	Aa <sub>H</sub>	C2 <sub>H</sub>	D1a <sub>H</sub>	10E2 <sub>H</sub>	6K8a <sub>H</sub>	6K8b <sub>H</sub>	6K8c <sub>H</sub>	10H2 <sub>H</sub>	10E1a <sub>H</sub>	10E1d <sub>H</sub>	13E1 <sub>H</sub>	Pich70A	PDA3E
SiO <sub>2</sub>	43.56	43.49	45.62	44.00	43.32	42.40	44.08	41.16	40.78	39.83	41.41	42.33	42.19	54.80	46.60
TiO <sub>2</sub>	1.33	2.34	1.62	1.69	1.75	1.75	1.14	<dl	1.83	1.75	1.83	1.75	1.77	0.56	1.31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.46	17.55	18.02	16.53	17.70	16.44	18.27	15.97	15.42	16.09	16.45	15.60	14.90	15.35	14.70
FeO <sub>t</sub>	9.97	12.13	11.15	12.61	10.45	10.79	11.00	13.90	13.54	10.33	8.44	9.89	13.05	8.35	10.70
MnO	0.22	0.17	0.17	0.26	0.17	0.16	0.29	0.17	0.26	0.12	<dl	0.18	0.16	0.14	0.17
MgO	5.93	7.33	6.79	6.84	7.30	7.52	7.42	7.12	7.15	9.41	9.70	11.15	7.71	7.60	10.25
CaO	11.70	10.87	10.10	9.45	11.38	13.34	9.62	11.93	14.53	14.09	15.44	12.61	13.03	7.94	11.40
Na <sub>2</sub> O	4.33	4.61	4.52	4.21	4.49	3.51	4.03	3.35	3.19	3.48	3.38	3.30	3.07	2.87	2.54
K <sub>2</sub> O	1.82	1.71	1.55	1.61	1.62	1.54	1.78	1.17	1.15	1.40	1.25	1.18	1.18	1.06	1.11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.75	0.67	0.86	0.59	0.80	0.63	1.34	0.37	0.62	0.76	0.57	0.55	0.58	0.13	0.48
Total	98.84	101.15	101.09	98.80	99.83	98.67	99.26	95.57	99.02	97.89	98.97	98.78	98.17	98.80	99.26
T <sub>H</sub>	1198	1239	1256	1221	1254	1245	1230	1230	1230	1226	1226	1226	1235		
Mg <sup>#</sup> <sub>ol</sub>	80.07	79.93	78.98	79.16	81.48	84.33	78.18	78.18	78.18	85.37	88.15	88.15	80.50		
Mg <sup>#</sup> <sub>incl</sub>	54.06	54.47	54.69	51.79	58.04	57.99	57.19	50.35	51.12	64.34	69.46	69.08	53.92		
K <sub>D</sub>	0.29	0.24	0.32	0.28	0.31	0.26	0.37	0.28	0.29	0.31	0.31	0.19	0.28		
X	5	5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		



