



HAL
open science

Caractérisation des conditions redox du manteau terrestre dans différents contextes géodynamiques

Marion Gaborieau

► **To cite this version:**

Marion Gaborieau. Caractérisation des conditions redox du manteau terrestre dans différents contextes géodynamiques. Sciences de la Terre. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2019. Français. ⟨NNT : 2019CLFAC084⟩. ⟨tel-03270888⟩

HAL Id: tel-03270888

<https://theses.hal.science/tel-03270888v1>

Submitted on 25 Jun 2021

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.



HAL Authorization

UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE

Collegium des Sciences Fondamentales

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

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

Par

Marion GABORIEAU

Titulaire du Master 2 Recherche : Magmas et Volcans

Caractérisation des conditions redox du manteau terrestre dans différents contextes géodynamiques

Soutenue publiquement le 18 décembre 2019 devant le jury :

Antoine Bézos	Université de Nantes	Rapporteur
Nathalie Bolfan-Casanova	Université Clermont Auvergne	Directeur de thèse
François Faure	Université de Lorraine	Rapporteur
Muriel Laubier	Université Clermont Auvergne	Encadrant de thèse
Johanna Marin Carbonne	Université de Lausanne	Examineur
Pierre Schiano	Université Clermont Auvergne	Invité
Olgeir Sigmarsson	Université Clermont Auvergne	Président du jury

**Laboratoire Magmas et Volcans, Université Clermont Auvergne, CNRS UMR 6524, OPGC-IRD,
Campus Universitaire des Cézeaux, 6 avenue Blaise Pascal, 63178 Aubière Cedex.**

Remerciements

Ce manuscrit vient marquer la fin de trois années de recherche scientifique mais également trois années d'aventures mémorables. C'est donc avec beaucoup de plaisir mais aussi un peu de nostalgie que je souhaiterais remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de ce projet de recherche.

Je souhaiterais tout d'abord remercier mes encadrantes Nathalie Bolfan-Casanova et Muriel Laubier qui sont devenues des mentors au fil des années. Je les remercie d'avoir pris le temps de partager leurs connaissances, pour nos discussions, pour leurs conseils, pour toutes ces heures passées ensemble au synchrotron mais aussi pour leur soutien. Travailler sous leur direction a été un réel plaisir.

Je remercie les membres de mon jury de thèse Antoine Bézos, François Faure, Johanna Marin Carbonne, Olgeir Sigmarsson et Pierre Schiano d'avoir accepté de lire et de juger mes travaux. Je les remercie pour leurs remarques et la discussion enrichissante que nous avons eu lors de la soutenance. Je remercie également les co-auteurs du papier résultant de ce projet Catherine McCammon, Delphine Vantelon, Aleksandr I. Chumakov, Federica Schiavi, Daniel R. Neuville et Swetha Venugopal pour leurs commentaires et leurs corrections.

Cette thèse m'a amenée à passer pas mal de temps en salle de préparation des échantillons. Je voudrais donc en profiter pour remercier Claire Fonquernie de m'avoir initiée aux liqueurs denses et au Frantz afin de faciliter le tri des olivines et Nicolas Cluzel pour son expertise d'inclusioniste, pour toutes nos discussions et toutes nos rigolades.

Par ailleurs, je souhaiterais remercier les différentes équipes techniques impliquées sur ce projet. Je remercie Delphine Vantelon, Nicolas Trcera, Pierre Lagarde et l'ensemble de l'équipe de la ligne de lumière LUCIA du synchrotron SOLEIL ainsi qu'Aleksandr I. Chumakov et l'ensemble de l'équipe de la ligne de lumière ID18 de l'ESRF pour leur aide lors de l'acquisition des données XANES et Mössbauer. Je remercie Etienne Deloule, Andrey Gurenko et l'équipe de la sonde ionique du CRPG ainsi qu'Anne-Sophie Bouvier et l'équipe de la sonde ionique de l'UNIL pour leur aide lors de l'acquisition des données SIMS. Je remercie toutes les personnes de l'équipe du pôle technique du LMV. Merci à Federica Schiavi pour son expertise en spectroscopie Raman et FTIR mais également pour tous les bons moments passés ensemble en salle de spectroscopie, à New York et j'en passe.

Remerciements

Merci à Jean-Luc Devidal d'avoir partagé son expertise à la microsonde et au laser, pour ces conseils et pour sa disponibilité. Merci à Chantal Bosq et Delphine Auclair pour leur grande patience en salle blanche. Merci à Abdel-Mouhcine Gannoun pour son aide lors des analyses au Neptune et pour ses conseils sur le traitement des données. Merci à Jean-Marc Hénot et Jean-Luc Piro pour leur aide lors des analyses au MEB et à l'ICP-MS. D'autre part, je remercie Thierry Hamel d'avoir pris en main la mise en place de la visio-conférence le jour de ma soutenance.

Je souhaiterais également remercier Catherine McCammon pour son aide lors de l'analyse des inclusions magmatiques sur la ligne ID18 et son expertise lors du traitement des spectres Mössbauer ainsi que Johanna Marin Carbonne pour ses conseils sur le traitement des isotopes stables du fer dans les inclusions magmatiques. Merci à Ken Koga pour son expertise sur le logiciel R. D'autre part, j'aimerais remercier toutes les personnes du LMV qui par un bonjour, un sourire, un café ou une conversation ont contribué à créer une atmosphère de travail agréable.

Mais cette aventure n'aurait pas pu être aussi mémorable sans la team thésards du LMV et mes co-bureau Claudine, Pierre, Taya et Paul (co-bureau par adoption). Merci pour tous ces moments de rigolade, de craquage, de jeté de boulettes de papier et j'en passe ... beaucoup. Merci pour ces moments d'amitié, tout simplement.

Je voudrais aussi adresser une petite pensée aux personnes que j'ai rencontré au cours de ces trois ans. Merci à Nadège et Mélissa pour ces moments brefs mais toujours conviviaux, à Anne-Sophie de m'avoir appris à lâcher prise grâce aux mots et à Pierre-Denis, Jérémy et Jonathan qui m'ont permis de le faire grâce à la danse. Mais je pense également à toutes celles qui ont été présentes durant mes études. Merci à Amélie, Salomé, Florentin, Julie, Vianney, Garance, Michael, Esther, Roberta et Nélida d'avoir marqué ces années de votre amitié.

J'aimerais, à présent, remercier ma famille. Je ne remerciais jamais assez mes parents, ma sœur, mon frère et leurs tribus d'avoir cru en moi, de m'avoir soutenue et de m'avoir réconfortée dans les moments un peu plus difficiles. Je souhaiterais également profiter de ces quelques lignes pour remercier les personnes de mon entourage qui m'ont apporté leur soutien par de petites attentions mais fortes de significations.

Enfin, je voudrais remercier la personne qui partage ma vie depuis plus d'une décennie maintenant. Merci de m'avoir soutenue, encouragée, réconforté et même parfois aidée à la tâche. Merci de m'avoir aidé à donner le meilleur de moi-même.

Abstract

Many studies have demonstrated that arc basalts are more oxidized ($\sim \Delta\text{QFM}+1.5 \pm 1$) than mid-ocean ridge basalts (MORB; $\Delta\text{QFM}-1.2$ à $\sim \Delta\text{QFM}$). However, the oxidation state of the sub-arc mantle is still debated. The use of various proxies on the same set of samples aims to determine the oxidation state of magmas, the effects of secondary processes on their oxidation state and to better constrain the $f\text{O}_2$ of primary magmas from different geodynamic settings and that of their mantle source. For that purpose, $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios, V partition coefficients between silicate melts and olivines ($D_v^{\text{Ol/Melt}}$) as well as V/Sc and V/Yb ratios were measured in melt inclusions from high-Mg olivines ($\text{Fo} > 80\%$) from subduction zones, mid-oceanic ridges and hot spots.

The analysis of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios by XANES spectroscopy using analytical conditions that prevent beam damage during analysis of hydrous glasses and by Mössbauer spectroscopy confirmed that arc magmas are more oxidized than those from hot spots and mid-ocean ridges. A positive correlation between $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios and water contents in melt inclusions suggests that the oxidation state recorded in primitive arc magmas is likely to be due to changes in the oxidation state of the mantle beneath arcs because of subduction processes. The calculation of the $f\text{O}_2$ from $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios also indicates that the range of oxidation state recorded in arc melt inclusions varies from one subduction zone to another.

An evaluation of the effects of volatile degassing and differentiation processes on the magmatic $f\text{O}_2$ was carried out on each melt inclusion population. $f\text{O}_2$ values were then estimated for reconstructed primary melt compositions using the different redox proxies. Results obtained from $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios, $D_v^{\text{Ol/Melt}}$ partition coefficients and V/Yb ratios suggest that arc primary magmas are more oxidized than those from hot spots and mid-ocean ridges. However, $f\text{O}_2$ values differ from one proxy to another. Furthermore, the positive correlation between the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios, the $f\text{O}_2$ calculated from these ratios and the water contents of primary magmas suggests that the difference in the oxidation state of magmas is not due to secondary processes. However, the comparison between the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios, the $f\text{O}_2$ values calculated from these ratios and Th/La and Ba/La ratios of primary magmas does not confirm that the observed changes in redox state can be simply linked to the influence of silicate melt or aqueous fluids coming from the slab to the mantle wedge. On the opposite, $f\text{O}_2$ values calculated from V/Sc ratios suggest that primary arc magmas are comparable to those from mid-ocean ridges and hot spots.

Keywords: Redox, Oxygen fugacity, Melt inclusion, Primary magma, Subduction zone, Mid-ocean ridge, Hot spot, Mössbauer spectroscopy, XANES, Trace elements

Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I. L'état redox des magmas et du manteau supérieur terrestre : résumé des connaissances actuelles	7
---	----------

I.1. L'état redox et la fugacité d'oxygène.....	8
--	----------

I.1.1. Les oxybaromètres appliqués aux xénolites.....	9
--	----------

I.1.2. Les oxybaromètres appliqués aux liquides silicatés	10
--	-----------

I.2. Les processus affectant l'état redox des magmas	14
---	-----------

I.2.1. La cristallisation fractionnée des magmas	14
---	-----------

I.2.2. Le dégazage des espèces volatiles dissoutes dans les magmas	16
---	-----------

I.2.2.1. Le dégazage de l'H ₂ O.....	16
---	----

I.2.2.2. Le dégazage du CO ₂	17
---	----

I.2.2.3. Le dégazage du S.....	18
--------------------------------	----

I.2.2.4. Le dégazage du Cl	19
----------------------------------	----

I.2.3. Le métasomatisme dans les zones de subduction	20
---	-----------

I.2.4. Le processus de fusion du manteau source	22
--	-----------

I.3. L'état redox des magmas et du manteau supérieur en fonction du contexte géodynamique.....	26
---	-----------

I.3.1. L'état redox du manteau supérieur déterminé à partir de l'étude des xénolites.....	26
--	-----------

I.3.2. L'état redox des magmas et de leur manteau source déterminé à partir des laves émises en surface	27
--	-----------

I.3.2.1. En contexte de ride médio-océanique.....	27
---	----

I.3.2.2. En contexte de point chaud.....	33
--	----

I.3.2.3. Dans les zones de subduction	38
---	----

I.4. Les approches utilisées au cours de cette étude.....	44
--	-----------

Chapitre II. Les inclusions magmatiques : échantillonnage, préparation et caractérisation	47
--	-----------

II.1. Les inclusions magmatiques	48
---	-----------

II.1.1. Les inclusions magmatiques primaires	49
---	-----------

II.1.2. Modifications post-piégeage d'une inclusion magmatique	51
---	-----------

II.1.2.1. Evolution de la pression interne d'une inclusion	51
--	----

II.1.2.2.	Modifications post-piégeage en système clos	54
II.1.2.3.	Evolution des inclusions magmatiques en système ouvert.....	57
II.1.2.3.1.	<i>La rééquilibration Fe-Mg.....</i>	58
	Le modèle de Danyushevsky et al. (2000)	58
	Le modèle de Gaetani et Watson (2000, 2002)	61
	Implication de la rééquilibration Fe-Mg sur l'étude des inclusions piégées dans les olivines.....	63
II.1.2.3.2.	<i>La rééquilibration des éléments volatils et de la fO_2.....</i>	63
	La rééquilibration de l' H_2O et de la fO_2	64
	La perte en CO_2 , Cl, F et S	66
II.1.2.3.3.	<i>La rééquilibration des éléments en traces</i>	67
II.2.	Echantillonnage et préparation des inclusions magmatiques	71
II.3.	Techniques analytiques pour la caractérisation des inclusions magmatiques et des cristaux hôtes	75
II.3.1.	Détermination de la teneur en forstérite des olivines hôtes par microsonde électronique à balayage (MEB)	75
II.3.2.	Caractérisation des éléments majeurs et volatils par microsonde électronique	76
II.3.3.	Détermination de la teneur en H_2O par spectroscopie Raman	79
II.3.4.	Analyse des éléments en traces par LA-ICP-MS.....	80
II.4.	Corrections des modifications post-piégeage affectant les inclusions magmatiques	84
II.4.1.	Mise en évidence de la « perte en fer » dans les inclusions	84
II.4.2.	Correction de la cristallisation d'olivine aux parois des inclusions	86
II.4.3.	Correction de la « perte en fer »	88
II.4.4.	Implications des corrections des modifications post-piégeage sur les compositions des inclusions magmatiques	89
Chapitre III. Détermination de l'état d'oxydation des inclusions magmatiques et verres silicatés à partir de la spéciation du Fer..... 91		
III.1.	Caractérisation du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ par spectroscopie Mössbauer.....	92
III.1.1.	La spectroscopie Mössbauer	92
III.1.1.1.	L'effet Mössbauer.....	92
III.1.1.2.	Caractérisation des environnements atomiques et de leurs abondances.....	94
III.1.1.2.1.	<i>Les interactions hyperfines et les paramètres hyperfins</i>	95
III.1.1.2.2.	<i>Les modèles de déconvolution des spectres Mössbauer</i>	96
III.1.1.3.	La spectroscopie Mössbauer appliquée aux verres silicatés.....	98
III.1.2.	Caractérisation des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des verres basaltiques de référence et des inclusions magmatiques	102
III.1.2.1.	Techniques et conditions analytiques	102
III.1.2.1.1.	<i>Analyse des verres expérimentaux.....</i>	103
III.1.2.1.2.	<i>Analyse des inclusions magmatiques.....</i>	103

III.1.2.2.	Déconvolution des spectres	105
III.1.2.2.1.	<i>Les spectres collectés dans les verres expérimentaux.....</i>	<i>105</i>
III.1.2.2.2.	<i>Les spectres collectés dans les inclusions magmatiques.....</i>	<i>107</i>
III.2.	Caractérisation du rapport Fe³⁺/ΣFe par spectroscopie XANES	113
III.2.1.	L'absorption d'un rayonnement X et la spectroscopie XANES.....	113
III.2.1.1.	Principe de l'absorption d'un rayonnement X	113
III.2.1.2.	Les spectres d'absorption des rayonnements X	115
III.2.1.3.	Application de la spectroscopie XANES à la détermination de l'état d'oxydation du Fe	116
III.2.2.	Caractérisation des rapports Fe³⁺/ΣFe des inclusions magmatiques et des verres silicatés.....	121
III.2.2.1.	Technique et conditions analytiques	121
III.2.2.2.	Traitement des spectres.....	124
III.3.	Discussion	128
III.3.1.	Résumé de l'article.....	128
III.3.2.	Article soumis à <i>Chemical Geology</i>	129
1.	Introduction	131
2.	Natural samples	133
3.	Experimental samples	134
4.	Analytical methods	136
4.1.	Electron microprobe analyses	136
4.2.	Raman spectroscopy	137
4.3.	FTIR spectroscopy	139
4.4.	Mössbauer analyses.....	140
4.5.	XANES analyses.....	141
5.	Results	144
5.1.	Mössbauer spectroscopy	144
5.2.	XANES	147
5.2.1.	<u>Calibration of the XANES spectra</u>	<u>147</u>
5.2.2.	<u>Time series in hydrous synthetic glasses</u>	<u>152</u>
5.2.3.	<u>XANES spectra in hydrous synthetic glasses.....</u>	<u>156</u>
5.2.4.	<u>Determination of Fe³⁺/ΣFe in melt inclusions.....</u>	<u>158</u>
6.	Discussion	160
6.1.	The effect of beam-induced oxidation on the determination of Fe ³⁺ /ΣFe ratios in silicate glasses	160
6.2.	Fe ³⁺ /ΣFe inferred from Mössbauer vs. XANES spectroscopy	162
6.3.	The oxidation state of melt inclusions	164
7.	Conclusions	171

Acknowledgments..... 172

References 173

Chapitre VI. L'état redox des magmas primaires et du manteau supérieur terrestre 185

IV.1. L'influence des processus secondaires sur la fO_2 des inclusions vitreuses..... 186

IV.1.1. L'influence du dégazage des éléments volatils..... 186

IV.1.2. L'effet de la cristallisation fractionnée 191

IV.1.2.1. Les inclusions d'Aoba et du Mont Etna..... 192

IV.1.2.2. Les inclusions de La Sommata 194

IV.1.2.3. Les inclusions de Stromboli et du Mont Meager 195

IV.1.2.4. Résumé des observations et implications..... 196

IV.2. Détermination de la fO_2 des magmas primaires à partir des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des inclusions 198

IV.2.1. Correction des effets de la cristallisation fractionnée 198

IV.2.2. Rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et fO_2 des magmas primaires..... 199

IV.3. La mesure de la fO_2 à partir du comportement du V et des rapports V/Sc et V/Yb 205

IV.3.1. Détermination de la fO_2 des magmas primaires à partir du comportement du V 205

IV.3.2. Détermination de la fO_2 des magmas primaires à partir des rapports d'éléments en traces .. 208

IV.3.2.1. Les rapports V/M..... 208

IV.3.2.2. Les rapports V/Sc et V/Yb des inclusions magmatiques et des magmas primaires 209

IV.3.2.3. Modélisation de la fusion du manteau à différentes fO_2 211

IV.4. Comparaison des fO_2 déterminées à partir des différents proxys 216

Conclusions générales et perspectives 221

Conclusions générales 221

Perspectives..... 225

Bibliographie..... 231

Annexes..... 245

Introduction générale

La composition du manteau supérieur terrestre n'est pas accessible de manière directe. Cependant, il nous est possible d'obtenir ces compositions grâce aux xénolites, c'est-à-dire les roches du manteau, et aux magmas remontés à la surface lors d'éruptions volcaniques. Le volcanisme est présent sur notre planète notamment au niveau des points chauds qui vont échantillonner un manteau profond, des rides médio-océaniques qui vont échantillonner un manteau plus superficiel, ou encore des zones de subduction qui vont échantillonner un manteau hydraté (Figure i-1). Ce volcanisme nous permet donc d'obtenir la composition du manteau supérieur dans différents contextes géodynamiques. Toutefois, l'état redox du manteau supérieur terrestre dans les différents contextes cités précédemment est toujours débattu.

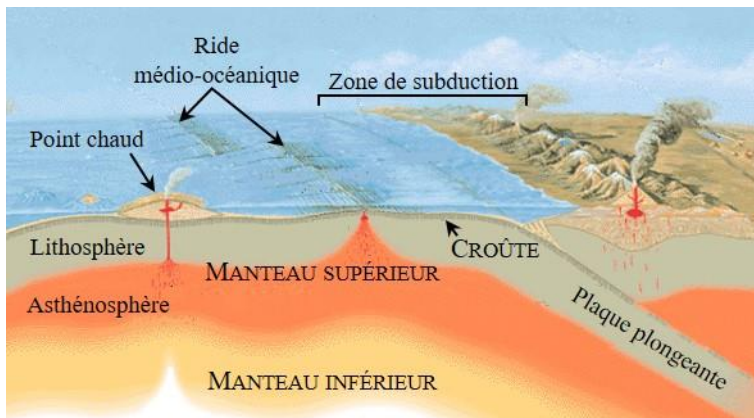


Figure i-1 : Coupe schématique de la partie superficielle de la Terre (pas à l'échelle). Figure modifiée de Wikimedia Commons.

Or, la détermination de l'état redox des magmas et du manteau supérieur est une problématique importante puisque ce paramètre contrôle, entre autres, le domaine de stabilité des minéraux et la composition des phases fluides associées aux processus magmatiques et métamorphiques (Frost, 1991), la spéciation des éléments volatils lors de leur dégazage (Gaillard et *al.*, 2015; Mathez, 1984), il influe sur les lignées de différenciation magmatique (Fudali, 1965; Osborn, 1959) et sur les propriétés géophysiques du manteau (Frost et McCammon, 2008 et références citées).

L'état redox d'une roche ou d'un liquide silicaté est lié à la fugacité d'oxygène (fO_2) qui est un paramètre thermodynamique intrinsèque traduisant le potentiel chimique de l'oxygène dans le système. La détermination de la fO_2 des liquides silicatés et du manteau supérieur est possible grâce à l'utilisation d'oxybaromètres calibrés expérimentalement. Des oxybaromètres basés sur les équilibres entre les minéraux ont été développés afin de caractériser la fO_2 des xénolites (e.g. Frost et McCammon, 2008 et références citées). De la même manière, plusieurs oxybaromètres ont été développés afin de déterminer la fO_2 des magmas et du manteau à partir des laves émises en surface. Certains d'entre eux sont basés sur l'étude de la spéciation des éléments multivalents (e.g. Fe^{2+}/Fe^{3+} , S^{2-}/S^{6+} ; e.g. Jugo et al., 2005; Kilinc et al., 1983; Kress et Carmichael, 1991) se trouvant dans les laves. D'autres sont basés sur l'étude du partage des éléments en traces multivalents tel que le V entre les liquides silicatés et les minéraux (e.g. $D_V^{Minéraux/Liq}$; e.g. Canil, 1997, 2002; Mallmann et O'Neill, 2013) et des rapports d'éléments en traces (e.g. V/Sc, V/Yb, Zn/ ΣFe ; e.g. Laubier et al., 2014; Lee et al., 2005, 2010; Mallmann et O'Neill, 2009).

Grâce au développement de ces oxybaromètres, plusieurs auteurs ont déterminé la fO_2 des basaltes et ont montré que les basaltes d'arc sont plus oxydés ($\sim \Delta QFM + 1.5 \pm 1$; fO_2 donnée relativement au tampon redox quartz-fayalite-magnétite; e.g. Behrens et Gaillard, 2006; Carmichael, 1991; Kelley et Cottrell, 2009, 2012) que les basaltes de rides médio-océaniques (MORB; $\Delta QFM - 1.2$ à $\sim \Delta QFM$; e.g. Berry et al., 2018; Bézou et Humler, 2005; Birner et al., 2018; Christie et al., 1986; Cottrell et Kelley, 2011, 2013; Mallmann et O'Neill, 2009; O'Neill et al., 2018; Zhang et al., 2018). Cependant, l'état d'oxydation du manteau supérieur est toujours débattu. Les études de la variation des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ analysés au XANES sur des inclusions magmatiques piégées dans des olivines magnésiennes ($Fo > 80\%$) suggèrent que la différence de fO_2 entre les magmas des différents contextes géodynamiques serait liée à une différence de l'état d'oxydation de leur manteau source. D'après ces travaux, le coin de manteau source des magmas d'arc est plus oxydé que le manteau source des MORB (e.g. Brounce et al., 2014; Kelley et Cottrell, 2009, 2012). A l'opposé, Mallmann et O'Neill (2009) et Lee et al. (2005, 2010), par l'utilisation des rapports V/Sc et Zn/ ΣFe dans des magmas d'arc et des péridotites, ont suggéré que le manteau source des magmas d'arc n'est pas plus oxydé que le manteau source des MORB. D'après ces auteurs, la différence d'état d'oxydation des laves émises en surface serait liée à l'effet de processus pétrogénétiques se produisant après la fusion

du manteau. En effet, les processus secondaires tels que la cristallisation fractionnée (e.g. Bézou et Humler, 2005; Christie et *al.*, 1986; Cottrell et Kelley, 2011; Kelley et Cottrell, 2012) ou le dégazage d'éléments volatils (e.g. CO₂, H₂O, Cl, S ; e.g. Bell et Simon, 2011; Candela, 1986; Humphreys et *al.*, 2014; Mathez, 1984; Métrich et *al.*, 2009a) peuvent modifier leur fO_2 durant leur remontée vers la surface.

Ainsi plusieurs proxys peuvent être utilisés afin de déterminer la fO_2 des magmas (e.g. Fe³⁺/ΣFe, V/Sc, V/Yb ou Zn/ΣFe) mais les estimations de l'état d'oxydation des magmas primaires et du manteau supérieur à partir de ces différents proxys divergent.

Cette thèse a pour objectif d'utiliser différents proxys de la mesure de la fO_2 sur un même jeu d'échantillons afin de déterminer plus précisément l'état d'oxydation des magmas, de contraindre l'effet des processus secondaires sur leur état d'oxydation et ainsi de mieux caractériser la fO_2 des magmas primaires et du manteau supérieur dans les différents contextes géodynamiques. Pour cela nous avons choisi d'étudier (1) la spéciation du fer (rapports Fe³⁺/ΣFe), (2) le comportement du V entre les liquides silicatés et les olivines ($D_v^{Ol/Liq}$) et (3) les rapports V/Sc et V/Yb de magmas piégés précocement après la fusion du manteau sous forme d'inclusions magmatiques dans des olivines magnésiennes (Fo > 80 %) provenant de différents contextes géodynamiques (i.e. contexte de dorsale médio-océanique, de zone de subduction et de point chaud). Les inclusions magmatiques sont de petites gouttelettes de magma piégées dans les minéraux au cours de leur croissance (e.g. Frezzotti, 2001; Schiano, 2003). Une fois piégées, ces inclusions ont la capacité de conserver des compositions non représentées par celles des laves émises en surface en raison des processus secondaires qui peuvent affecter les magmas (e.g. différenciation, mélange, assimilation, dégazage). Les inclusions magmatiques piégées précocement après la fusion du manteau peuvent donc constituer un bon outil pour s'affranchir de l'effet des processus secondaires sur la fO_2 des magmas et ainsi déterminer l'état d'oxydation des liquides magmatiques à l'équilibre avec le manteau. Cependant, la capacité des inclusions magmatiques à conserver les compositions des magmas initialement piégés est fonction de leur capacité à les isoler efficacement de l'environnement extérieur (e.g. Bucholz et *al.*, 2013; Chen et *al.*, 2011; Cottrell et *al.*, 2002;

Danyushevsky et *al.*, 2000; Gaetani et Watson, 2000, 2002; Gaetani et *al.*, 2012; Portnyagin et *al.*, 2008; Qin et *al.*, 1992).

Le premier chapitre de cette thèse résume les connaissances que nous avons de l'état d'oxydation des laves, des magmas primaires et de leur manteau source dans les différents contextes géodynamiques (i.e. contexte de dorsale médio-océanique, de zone de subduction et de point chaud). Ce chapitre présente quelques généralités sur l'état redox et la fugacité d'oxygène, les processus pouvant affecter la fO_2 des magmas et les données actuelles que nous avons sur leur état redox et celui de leur manteau source. Les approches utilisées au cours de cette thèse y sont également détaillées.

Le second chapitre présente l'objet d'étude de ce travail : les inclusions magmatiques. Il traite des connaissances générales que nous avons de cet outil, de l'échantillonnage et de la préparation des inclusions, des techniques analytiques utilisées pour leur caractérisation en éléments majeurs, volatils et en traces et des méthodes de correction des modifications post-piégeage employées.

Le troisième chapitre du manuscrit traite de la détermination de la spéciation du fer par spectroscopie XANES et Mössbauer. D'une part, ce chapitre résume le principe de fonctionnement des deux méthodes et décrit leur utilisation dans l'étude de l'état redox des verres silicatés dans la littérature. D'autre part, il comporte une discussion sur les résultats obtenus pour les inclusions magmatiques à partir de ces deux méthodes sous la forme d'un article soumis à *Chemical Geology*. La première partie de cette discussion traite du processus de photo-oxydation pouvant se produire lors de l'analyse de verres hydratés par spectroscopie XANES et de la recherche des conditions analytiques permettant d'éviter ce processus lors de l'analyse des inclusions magmatiques. La seconde partie de la discussion est centrée sur la comparaison des résultats obtenus à partir de ces deux méthodes et de la détermination de la fO_2 des liquides magmatiques à l'équilibre avec leurs olivines hôtes. Les résultats indiquent que l'effet de la photo-oxydation a bien été évité lors de l'analyse des inclusions par spectroscopie XANES. D'autre part, ils indiquent que les magmas d'arc sont effectivement plus oxydés que ceux des rides médio-océaniques et des points chauds et que la différence d'état d'oxydation observée serait liée à une variation de l'état d'oxydation du coin de manteau causée par les processus de subduction.

Le chapitre 4 traite de la détermination de la fugacité d'oxygène des magmas primaires à partir des différents proxys de la mesure de la fO_2 . La première partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation de l'effet des processus secondaires sur la fO_2 des magmas piégés. Les résultats obtenus suggèrent que les inclusions magmatiques de cette étude sont représentatives de magmas peu ou pas affectés par le dégazage des éléments volatils avant leur piégeage. De la même manière, plusieurs inclusions sont représentatives de magmas peu ou pas affectés par le processus de cristallisation fractionnée. En revanche, certaines inclusions présentent des compositions témoignant de la cristallisation d'olivine avant le piégeage du magma. La seconde partie de ce chapitre a pour objet la détermination de la fO_2 des magmas primaires. Les résultats obtenus à partir de la spéciation du fer, des coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ et des rapports V/Yb indiquent que les magmas primaires d'arc sont plus oxydés que ceux des MORB et des OIB. Cependant les valeurs absolues des fO_2 déterminées diffèrent d'un proxy à l'autre. En revanche, les résultats obtenus à partir des rapports V/Sc suggèrent que l'état d'oxydation des magmas primaires est comparable pour l'ensemble des contextes étudiés.

Enfin, une synthèse des résultats obtenus au cours de cette thèse ainsi que les perspectives émergeant de ce travail constituent la dernière partie de ce manuscrit.

Chapitre I

L'état redox des magmas et du manteau supérieur terrestre : Résumé des connaissances actuelles

Ce chapitre résume les connaissances que nous avons actuellement sur l'état redox des magmas et de leur manteau source dans différents contextes géodynamiques (i.e. contexte de dorsale médio-océanique, de zone de subduction et de point chaud). Ce chapitre s'appuie sur une littérature abondante portant sur l'étude de différents proxys de la détermination de la fugacité d'oxygène (fO_2) tels que le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, la spéciation du soufre et certains rapports d'éléments en traces (e.g. rapports V/Sc et Zn/ ΣFe), utilisant différentes techniques analytiques permettant la caractérisation de ces proxys (e.g. spectroscopie XANES et chimie par voie humide pour la caractérisation des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des échantillons) et/ou basée sur l'étude de différents objets (e.g. inclusions magmatiques, verres, xénolites).

Dans ce chapitre seront présentés (1) quelques généralités sur l'état redox et la fugacité d'oxygène, (2) les processus pouvant affecter la fugacité d'oxygène des magmas et (3) les données actuelles que nous avons sur l'état redox des magmas et de leur manteau source en fonction des différents contextes géodynamiques. Enfin, les approches utilisées au cours de cette thèse afin de déterminer la fO_2 des liquides silicatés et du manteau supérieur dans différents contextes géodynamiques seront décrites.

I.1. L'état redox et la fugacité d'oxygène

L'état redox d'une roche ou d'un liquide silicaté est lié à la fugacité d'oxygène (fO_2) qui est un paramètre thermodynamique intrinsèque traduisant le potentiel chimique de l'oxygène d'un système. Ce paramètre, étant dépendant de la température, il est généralement normalisé à la fO_2 prise à la même température et pression d'un assemblage minéralogique synthétique appelé tampon redox (e.g. tampon Quartz-Fayalite-Magnétite, noté QFM ou FMQ ; Frost, 1991 ; Figure I.1-1).

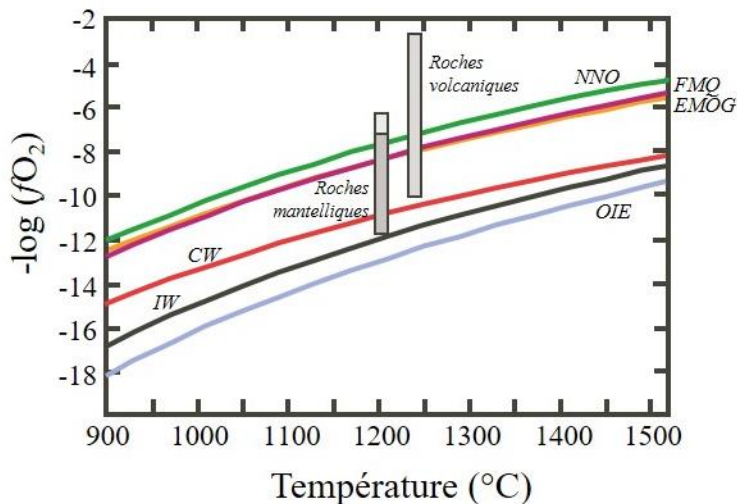


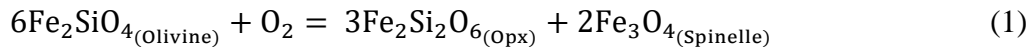
Figure I.1-1 : Fugacité d'oxygène en fonction de la température pour les tampons redox couramment utilisés. OEI = Olivine-Fer-Enstatite (corrigé à Mg# = 90), IW = Fer-Wustite, EMOG = Enstatite-Magnésite-Olivine-Graphite, QFM = Quartz-Fayalite-Magnétite, NNO = Nickel-Oxyde de Nickel. CW représente la teneur maximale d'H₂O contenue dans un fluide C-H-O. Sont représentées les gammes de fO_2 enregistrées pour les roches volcaniques (données de Carmichael, 1991) et les xénolites du manteau (carré gris clair : faible quantité de xénolites). Figure modifiée de Foley (2011).

La détermination de la fO_2 des liquides silicatés et du manteau supérieur terrestre est une problématique importante puisque ce paramètre contrôle, entre autres, le domaine de stabilité des minéraux, la composition des phases fluides associées aux processus magmatiques et métamorphiques (Frost, 1991), la spéciation des éléments volatils lors de leur dégazage (Gaillard *et al.*, 2015; Mathez, 1984) et influe sur les lignées de différenciation magmatique (Fudali, 1965; Osborn, 1959) ainsi que sur les propriétés géophysiques du manteau (Frost et McCammon, 2008 et références citées). Or, la détermination de ce paramètre est possible grâce à l'utilisation d'oxybaromètres calibrés expérimentalement.

Dans la suite de cette section, nous allons décrire les différents oxybaromètres permettant la détermination de la fO_2 du manteau et des liquides silicatés.

I.1.1. Les oxybaromètres appliqués aux xénolites

La fO_2 du manteau supérieur peut être déterminée à partir de l'étude des xénolites, c'est-à-dire des roches du manteau remontées à la surface lors d'éruptions volcaniques. La fO_2 des péridotites et plus particulièrement des péridotites à spinelle, caractéristiques du manteau entre 30 et 60 km de profondeur, a souvent été déterminée à partir de deux équilibres (Frost et McCammon, 2008 et références citées). Le premier équilibre est donné par l'équation :



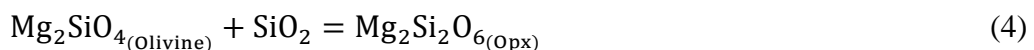
où la fO_2 est calculée telle que :

$$\log fO_2 = \frac{\Delta G_{(1)}^0}{\ln(10)RT} + 3 \log a_{Fe_2Si_2O_6}^{Opx} + 2 \log a_{Fe_3O_4}^{Spinelle} - 6 \log a_{Fe_2SiO_4}^{Olivine} \quad (2)$$

où R est la constante des gaz parfaits, $a_{Fe_2Si_2O_6}^{Opx}$ est l'activité de $Fe_2Si_2O_6$ dans l'orthopyroxène, $a_{Fe_3O_4}^{Spinelle}$ est l'activité de Fe_3O_4 dans le spinelle, $a_{Fe_2SiO_4}^{Olivine}$ est l'activité de Fe_2SiO_4 dans l'olivine et $\Delta G_{(1)}^0$ est la variation de l'énergie libre de Gibbs pour l'équation 1. Le second équilibre est donné par l'équation :



où l'activité de SiO_2 est calculée à partir de l'équilibre :



De manière générale, l'utilisation de ces oxybaromètres nécessite l'analyse du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des minéraux constituant les xénolites ainsi qu'un modèle de solution solide pour l'incorporation du fer.

I.1.2. Les oxybaromètres appliqués aux liquides silicatés

Plusieurs oxybaromètres ont également été calibrés afin de déterminer la fO_2 des liquides silicatés et du manteau à partir des laves émises en surface. Ces oxybaromètres ont été développés en suivant différentes approches.

D'une part, la proportion des différentes valences d'un élément multivalent au sein d'un verre ou d'une roche étant dépendante de la fO_2 du système, une première approche consiste à étudier la spéciation de ces éléments (e.g. Fe^{2+}/Fe^{3+} , S^{2-}/S^{6+}). Par exemple, la réaction d'oxydation du soufre dans les liquides silicatés (Liq) est donnée par l'équation :



Après avoir analysé la spéciation du S dans des verres basaltiques expérimentaux synthétisés à des conditions de fO_2 connues par microsonde électronique, Jugo et *al.* (2005) ont proposé une calibration de cet équilibre permettant de déterminer la fO_2 des liquides magmatiques relativement au tampon redox QFM (Figure I.1-2) donnée par l'équation :

$$\Delta QFM = 1.30 - 0.45[\ln(0.86/X(S^{6+})_{eq} - 1)] \quad (6)$$

où $X(S^{6+})_{eq}$ correspond à la fraction molaire de sulfate équivalent. Cette équation peut être simplifiée pour des fO_2 comprises entre $\Delta QFM+0.8$ et $+1.9$ (i.e. $X(S^{6+})_{eq}$ compris entre 0.2 et 0.7) et devient :

$$\Delta QFM = 2.28X(S^{6+})_{eq} + 0.32 \quad (7)$$

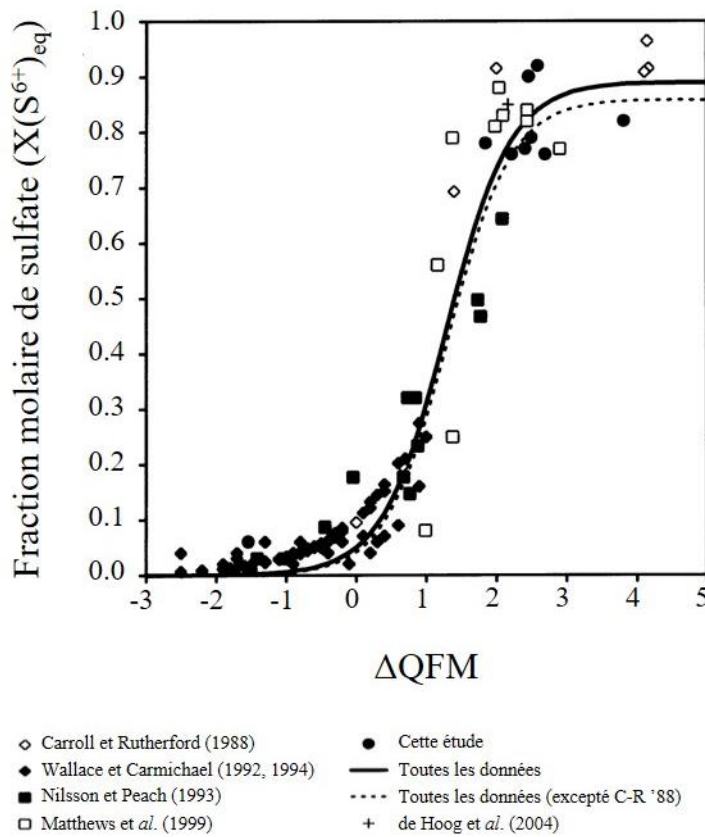
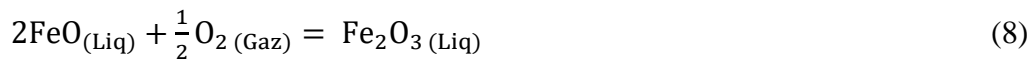


Figure I.1-2 : Fraction molaire de sulfate ($X(S^{6+})_{eq}$) en fonction de la fugacité d'oxygène. Les courbes noire et pointillée représentent les régressions modélisées par Jugo et al. (2005). Figure modifiée de Jugo et al. (2005).

De la même manière, la réaction d'oxydation du fer dans les liquides silicatés (Liq) est donnée par l'équation :



La fO_2 des liquides silicatés peut alors être calculée à partir de la calibration de cet équilibre à 1 bar (e.g. Kilinc et al., 1983; Sack et al., 1980) donnée par l'équation :

$$\ln\left(\frac{X_{Fe_2O_3}^{Liq}}{X_{FeO}^{Liq}}\right) = a \ln fO_2 + \frac{b}{T} + c + \sum_i d_i X_i \quad (9)$$

où a, b, c et d_i sont des constantes obtenues par régression d'un ensemble de rapports Fe^{2+}/Fe^{3+} analysés dans des verres expérimentaux et X_i est la fraction molaire de l'oxyde i. Par ailleurs, Kress et Carmichael (1991) ont calibré cet équilibre pour des gammes plus larges de pressions et températures. L'équation (9) est alors modifiée telle que :

$$\ln\left(\frac{X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{Liq}}}{X_{\text{FeO}}^{\text{Liq}}}\right) = a \ln f\text{O}_2 + \frac{b}{T} + c + \sum_i d_i X_i + e\left[1 - \frac{T_0}{T} - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right] + f\frac{P}{T} + g\frac{(T-T_0)P}{T} + h\frac{P^2}{T} \quad (10)$$

où e, f, g et h sont des constantes, T correspond à la température (en K) et P à la pression (en Pa).

D'autre part, une seconde approche consiste à déterminer la $f\text{O}_2$ des liquides silicatés à partir des éléments en traces multivalents comme le V. La première méthode développée consiste à calibrer expérimentalement le comportement du V (i.e. détermination du coefficient de partage $D_V^{\text{Minéral/Liq}}$ entre le liquide magmatique et les minéraux composant les roches du manteau) en fonction de la $f\text{O}_2$ (Figure I.1-3 ; Canil, 1997, 2002; Mallmann et O'Neill, 2009, 2013).

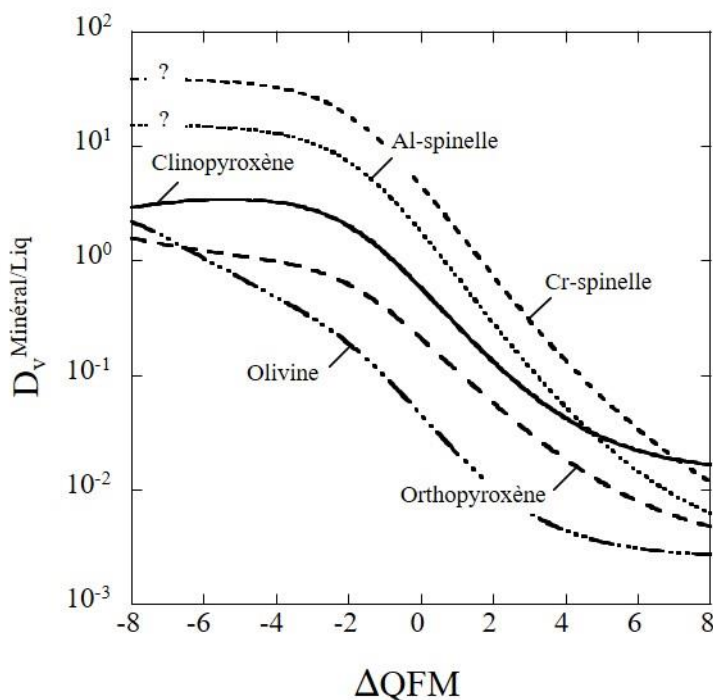


Figure I.1-3 : Représentation des courbes de régression modélisant l'évolution du coefficient de partage minéral/liquide silicaté (Liq) du V pour différents minéraux. Figure modifiée de Mallmann et O'Neill (2009).

Mallmann et O'Neill (2013) ont, par exemple, calibré le comportement du V entre les liquides silicatés et l'olivine (i.e. $D_V^{\text{Ol/Liq}}$) en fonction de la température et de la $f\text{O}_2$ et donnent l'équation suivante :

$$\log_{10} fO_2 = -7.7 - \left(\frac{\log_{10} D_V^{O1/Liq}}{0.2639} \right) - \left(\frac{822 - 3328(1 - Mg_{\#}^{O1})^2 + 5326X_{KO_{0.5}}^{Liq} + 746(X_{CaO}^{Liq} + X_{NaO_{0.5}}^{Liq}) - 3254(X_{SiO_2}^{Liq} + X_{AlO_{1.5}}^{Liq})}{0.2639T} \right) \quad (11)$$

où la fO_2 est donnée relativement au tampon redox QFM, T est la température en Kelvin et X_i représente la fraction molaire de l'élément i calculée sur la base d'un seul cation. Cette équation est applicable sur une gamme de fO_2 de $\Delta QFM-4$ à $+4$.

La seconde méthode consiste à comparer les rapports d'éléments en traces tels que les rapports V/Sc, V/Ga, V/Yb ou Zn/ ΣFe obtenus dans les échantillons aux résultats de modèles de fusion du manteau (Figure I.1-4 ; Laubier et al., 2014; Lee et al., 2005, 2010; Li et Lee, 2004; Mallmann et O'Neill, 2009). Comme pour la première méthode, cette approche nécessite de connaître le comportement des éléments en traces entre les minéraux et le liquide silicaté lors des processus pétrogénétiques.

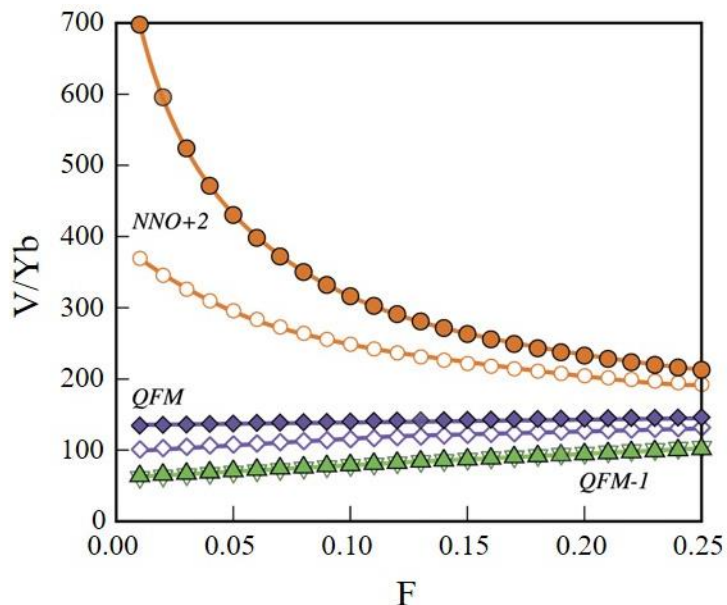


Figure I.1-4 : Variation du rapport V/Yb des liquides silicatés en fonction du degré de fusion du manteau F (pds%). La fusion du manteau est modélisée par une fusion non modale à l'équilibre à 1300 °C et 1.5 GPa et pour trois fugacités d'oxygène ($\Delta QFM-1$, ΔQFM et $\Delta NNO+2$), d'une source composée de 50 % d'olivine, 30 % d'orthopyroxène, 17 % de clinopyroxène et 3 % de spinelle. Deux courbes de fusions sont modélisées pour chaque fO_2 . Ces deux courbes représentent les résultats de modélisations obtenus à partir de différentes valeurs de coefficients de partage. Figure modifiée de Laubier et al. (2014).

I.2. Les processus affectant l'état redox des magmas

I.2.1. La cristallisation fractionnée des magmas

Plusieurs auteurs ont pu constater que les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des verres de MORB augmentent avec la diminution de leurs teneurs en MgO (e.g. Bézos et Humler, 2005; Christie et al., 1986; Cottrell et Kelley, 2011). D'après Cottrell et Kelley (2011), cette co-variation peut être expliquée par l'augmentation du Fe^{3+} dans le liquide magmatique de par son comportement incompatible lors de la cristallisation d'olivine. Cottrell et Kelley (2011) ont également pu observer une augmentation des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des verres provenant de la ride Est Pacifique lors du processus de cristallisation olivine ± plagioclase ± clinopyroxène (Figure I.2-1).

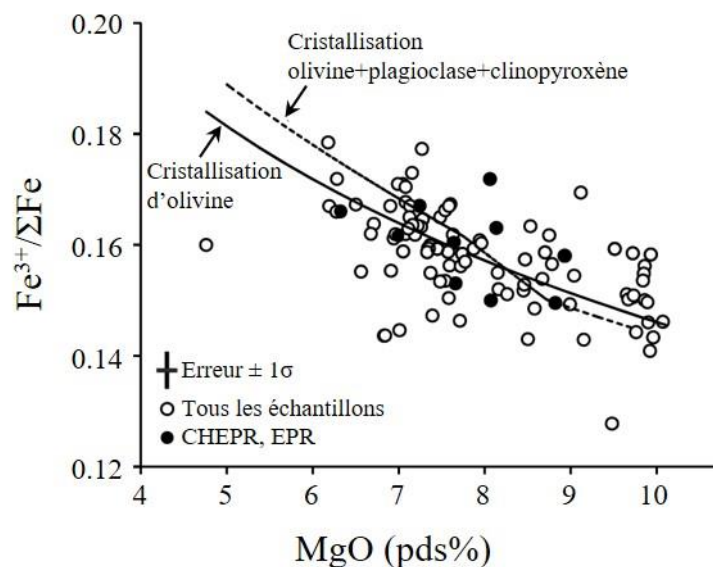


Figure I.2-1 : Rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des verres de MORB en fonction de leurs teneurs en MgO (pds% ; MgO utilisé comme indicateur du degré de différenciation) pour l'ensemble des échantillons étudiés par Cottrell et Kelley (2011 ; cercles blancs) et pour leurs échantillons de CHEPR (8-14°N de la ride Est-Pacifique ; cercles noirs). La modélisation de l'augmentation des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ de ~0.15 à ~0.18 des verres de MORB lors de la diminution de leurs teneurs en MgO de ~10 à ~5 pds% sous l'effet de l'augmentation de la teneur en Fe^{3+} du liquide magmatique lors de la cristallisation en système clos d'olivine et d'olivine + plagioclase + clinopyroxène sont représentées par les lignes pleine et pointillée, respectivement. Figure modifiée de Cottrell et Kelley (2011).

La cristallisation de minéraux ferromagnésiens tels que l'olivine et le clinopyroxène peut donc influencer sur la fO_2 des liquides magmatiques. Cependant, cet effet serait faible, puisque d'après ces auteurs, la cristallisation de 14% d'olivine engendre une augmentation du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ du liquide silicaté de seulement 0.025. D'autre part, Bézos et Humler (2005) ont constaté, qu'à l'échelle d'un segment de ride, la variation des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des verres n'est pas systématique et identique. En effet, les verres provenant de certains segments ne montrent aucune variation de $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (Figure I.2-2a) alors que les verres provenant d'autres segments montrent une augmentation rapide du $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (Figure I.2-2b) en fonction de leur degré de différenciation. Ainsi, ils démontrent qu'il est impossible d'appliquer une méthode de correction systématique de l'effet de la cristallisation fractionnée sur l'évolution des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des verres.

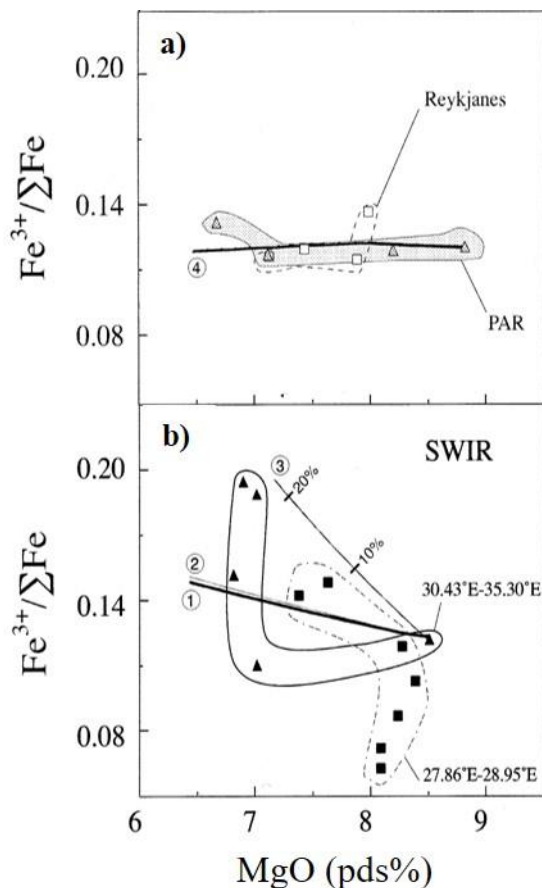


Figure I.2-2 : Rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des verres de MORB en fonction de leurs teneurs en MgO (pds% ; MgO utilisé comme indicateur du degré de différenciation) pour les échantillons provenant (a) de la ride Atlantique de Reykjanes et de la suite magmatique de la ride Pacifique-Antarctique et (b) de deux suites magmatiques de la ride sud-ouest indienne (SWIR). La droite 1 représente la modélisation de la variation du $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des verres lors d'une cristallisation fractionnée durant laquelle le Fe^{3+} se comporte comme un élément parfaitement incompatible. La droite 2 symbolise la modélisation de la variation du $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des verres lors d'une cristallisation fractionnée associée à de l'assimilation de croûte océanique altérée. La droite 3 représente la modélisation de la variation du $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des verres lors de l'assimilation de sédiments du plancher océanique par les laves. La courbe 4 symbolise la modélisation de la variation du $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des verres lors d'une cristallisation fractionnée dans un système ouvert à l'oxygène. Figure modifiée de Bézos et Humler (2005).

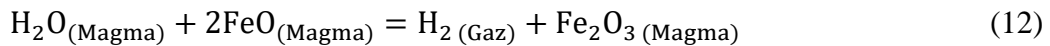
D'autre part, la cristallisation de magnétite entraîne une diminution des teneurs en FeO* et V du liquide magmatique du fait de la compatibilité de ces éléments pour cette phase cristalline (Jenner et *al.*, 2010). La cristallisation de la magnétite va donc entraîner une modification des valeurs des rapports d'éléments en traces utilisant le V mais également des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des liquides silicatés. En effet, la magnétite incorpore plus de Fe^{3+} que de Fe^{2+} (1 Fe^{2+} pour 2 Fe^{3+}). Ainsi, la cristallisation de cette phase entrainerait la diminution du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ du liquide silicaté et par conséquent, diminuerait sa fO_2 (Kelley et Cottrell, 2012).

I.2.2. Le dégazage des espèces volatiles dissoutes dans les magmas

Plusieurs espèces volatiles telles que l' H_2O , le CO_2 , le S ou le Cl peuvent être présentes dans les liquides silicatés. Lorsqu'un liquide magmatique remonte vers la surface, la diminution de la pression permet à ces éléments d'atteindre leur limite de saturation. Les éléments volatils sont alors exsolvés vers une phase vapeur. Plusieurs études ont été menées afin de déterminer l'effet du dégazage de ces espèces volatiles sur la fO_2 des magmas (e.g. Ballhaus, 1993; Behrens et Gaillard, 2006; Bell et Simon, 2011; Burgisser et Scaillet, 2007; Candela, 1986; Dixon et Stolper, 1995; Dixon et *al.*, 1995; Humphreys et *al.*, 2014; Mathez, 1984; Métrich et *al.*, 2009a; Stolper et Holloway, 1988; Waters et Lange, 2016).

I.2.2.1. Le dégazage de l' H_2O

L' H_2O est l'espèce volatile la plus abondante dans les liquides silicatés, en particulier, dans ceux émis dans les zones de subduction. Les magmas d'arc étant plus oxydés que ceux émis en contexte de point chaud ou de ride médio-océanique, l'effet du dégazage de l' H_2O sur leur fO_2 a été étudié afin de déterminer si ce processus peut être à l'origine de la différence de leur l'état d'oxydation. Les études menées par Candela (1986) et Humphreys et *al.* (2014) ont montré que lors du dégazage, l' H_2O se dissocie en H_2 et O_2 . Cette dissociation peut alors entraîner l'oxydation du magma par l'augmentation du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ en suivant la réaction :

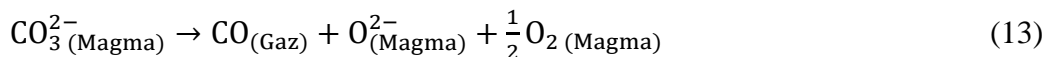


D'après Candela (1986), ce processus est d'autant plus efficace que les magmas sont pauvres en fer, mais son effet diminue avec l'augmentation de leur $f\text{O}_2$ jusqu'à devenir négligeable à l'approche du champ de stabilité de l'hématite.

Cependant, la comparaison des teneurs pré-éruptives de Fe^{2+} , déterminées à partir d'oxydes Fe-Ti, et les teneurs post-éruptive de Fe^{2+} d'obsidiennes rhyolitiques a montré que le dégazage de l' H_2O n'aurait pas d'effet sur l'état d'oxydation des magmas (Waters et Lange, 2016). En effet, les résultats de cette étude suggèrent que le dégazage de l' H_2O est un processus se produisant à l'équilibre, durant lequel la dissociation de la molécule d' H_2O en H_2 et O_2 n'engendre pas de gradient de fugacité d'hydrogène ($f\text{H}_2$) et d'oxygène ($f\text{O}_2$) à l'interface liquide-bulle. L'absence de gradient empêche alors la séparation de l' H_2 et de l' O_2 et ainsi l'oxydation du liquide magmatique.

I.2.2.2. Le dégazage du CO_2

Le C est une espèce volatile peu soluble dans les liquides magmatiques et s'exsolvé rapidement lors de la remontée du magma vers la surface. Mathez (1984) a proposé que le carbone dissous dans les magmas (sous forme CO_3^{2-}) peut s'exsolver sous forme CO ou CO_2 suivant les réactions :



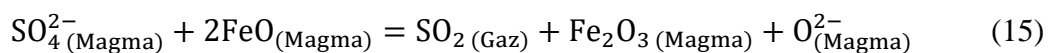
où la production de CO engendre une augmentation de l'oxygène dans le magma et la production de CO_2 n'implique pas d'échange de charges. Il propose donc que lorsqu'un magma réduit, initialement saturé en C, remonte vers la surface et subit un dégazage faible et continu, la phase CO est la phase exsolvée dominante. La réaction impliquée par l'exsolution entraîne alors l'oxydation du liquide magmatique par réaction avec le fer présent dans le liquide. Puis la phase CO_2 devient progressivement dominante et la $f\text{O}_2$ de la phase vapeur et du liquide

magmatique est progressivement tamponnée. Ainsi d'après cette étude, le dégazage de C peut être responsable de l'oxydation des liquides magmatiques. D'après Mathez (1984), la phase vapeur riche en CO n'étant pas stable à haute pression, une telle réaction ne peut se produire que lors d'un dégazage à faible pression.

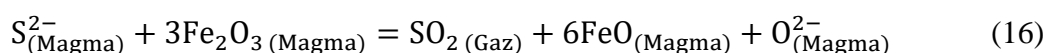
Cependant, plusieurs études ont montré que la phase volatile exsolvée dominante serait le CO₂ et non le CO (Ballhaus, 1993; Dixon et Stolper, 1995; Dixon et *al.*, 1995; Stolper et Holloway, 1988). Par conséquent, le dégazage du C lors de la remontée du magma serait une réaction neutre n'impliquant pas d'échange de charges et donc ne pouvant pas oxyder le liquide magmatique.

I.2.2.3. Le dégazage du S

Le S est une espèce volatile pouvant être dissoute dans les liquides silicatés en quantité détectable sous les formes S²⁻ ou S⁶⁺. Lorsque le S s'exsolvé du liquide magmatique, la phase vapeur formée est constituée de H₂S (S²⁻) ou de SO₂ (S⁴⁺). D'après les travaux de Métrich et *al.* (2009a), l'apparition de S sous forme S⁴⁺ dans la phase vapeur nécessite une redistribution des électrons entre les espèces chimiques. Le fer étant la seule espèce multivalente dont l'abondance est assez importante pour contribuer à la redistribution des électrons, la formation de S⁴⁺ lors de l'exsolution du S entraîne une variation du rapport Fe³⁺/ΣFe du liquide silicaté. Toujours d'après cette étude, si le liquide magmatique est déjà oxydé et que l'essentiel du S est présent sous forme S⁶⁺ (Figure I.1-2), l'exsolution de S sous forme S⁴⁺ entraîne une oxydation du système par la réaction :



En revanche, si le liquide silicaté est réduit et que l'essentiel du S est présent sous forme S²⁻ (Figure I.1-2), alors l'exsolution de S sous forme S⁴⁺ entraîne une réduction du système par la réaction :



Toutefois, lors d'un dégazage en système clos, un dégazage significatif de S ne peut se produire qu'à partir de magmas déjà oxydés.

Plusieurs études ont souligné l'effet du dégazage du S sur la fO_2 des inclusions magmatiques. En effet, Kelley et Cottrell (2012), Moussallam et *al.* (2016) ou encore Brounce et *al.* (2017) ont observé une corrélation entre le dégazage du S et la diminution des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des liquides silicatés piégés sous forme d'inclusions magmatiques dans des olivines (Figure I.2-3).

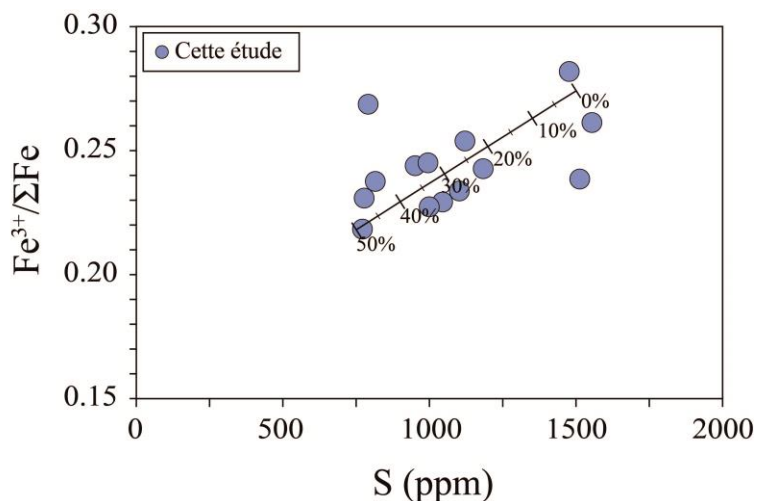


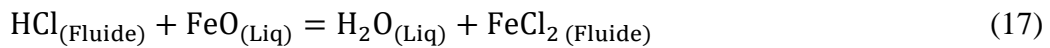
Figure I.2-3 : Teneurs en S (ppm) en fonction des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ d'inclusions magmatiques piégées dans des olivines provenant d'Agrigan, arc des Mariannes. Ce graphique montre que la variation du redox est corrélée avec le dégazage du S. La ligne fine graduée correspond à la modélisation du dégazage du S. Les graduations donnent le pourcentage de S dégazé à partir du magma. Figure modifiée de Kelley et Cottrell (2012).

Moussallam et *al.* (2016) et Brounce et *al.* (2017) ont également démontré que le dégazage de S est le processus dominant dans la réduction observée et que le dégazage de l' H_2O et du CO_2 n'ont que peu d'influence. Par ailleurs, De Moor et *al.* (2013) suggèrent que le dégazage du S soit la cause de l'oxydation des magmas de Massaya. Cependant, Brounce et *al.* (2014) et De Moor et *al.* (2013) ont montré que l'oxydation ou la réduction des magmas lors du dégazage du S n'est pas une réaction systématique.

I.2.2.4. Le dégazage du Cl

Belle et Simon (2011) ont conduit des expériences sur un matériel de départ constitué de dolérite et d'un fluide aqueux NaCl-KCl-HCl, à ΔQFM et $\Delta QFM+4$, et pour une pression et

une température de 200 MPa et 1000 °C. Ces expériences ont mis en évidence qu'une phase volatile riche en Cl peut affecter les teneurs et l'activité du Fe²⁺ d'un liquide silicaté. En effet, d'après leurs résultats, une certaine quantité de fer est transféré du liquide magmatique vers le fluide. Ces auteurs proposent alors que ce transfert se produise en suivant la réaction :



D'après cet équilibre, le Fe est préférentiellement présent dans le fluide sous forme Fe²⁺. Toutefois, les auteurs n'excluent pas que le Fe³⁺ puisse également être transféré dans le fluide. Ainsi, d'après cette étude, une phase volatile faiblement à moyennement saline peut contenir du fer sous forme FeCl₂. Un dégazage passif de cette phase volatile peut alors entraîner une diminution de la teneur en Fe²⁺ du liquide magmatique relativement au Fe³⁺ et par conséquent induire son oxydation. La variation de la *f*O₂ du liquide magmatique dépend alors de la durée du dégazage du système.

I.2.3. Le métasomatisme dans les zones de subduction

Il a été proposé que la différence de degré d'oxydation observée entre les basaltes d'arc et les MORB serait issue de l'oxydation du coin de manteau par un fluide provenant de la plaque plongeante (Kelley et Cottrell, 2009, 2012). Cette hypothèse a été précédemment étudiée par Brandon et Draper (1996), qui ont proposé que l'H₂O pouvait être un agent oxydant efficace de par le processus de dissociation de l'hydrogène. Ainsi, un fluide aqueux ou un liquide silicaté riche en H₂O serait le fluide à l'origine de l'oxydation du manteau source des magmas d'arc. Cependant, Frost et Ballhaus (1998) ont démontré que (1) la dissociation de l'hydrogène n'est pas un processus aussi efficace que décrit par Brandon et Draper (1996 ; 0.01% pour un fluide aqueux traversant une roche équilibrée à ~ΔQFM) et (2) que l'efficacité de ce processus diminue à mesure que la fugacité d'oxygène du milieu augmente. Par conséquent, l'H₂O contenue dans le fluide provenant de la plaque plongeante ne pourrait pas être l'agent oxydant du coin de manteau.

D'après une étude plus récente, l'excès de Fe₂O₃ (0.19 à 0.57 pds%) et le rapport Fe₂O₃/H₂O élevé prédit pour le coin de manteau source des basaltes d'Agrigan dans l'arc des

Mariannes suggèrent un apport direct de Fe^{3+} dans le manteau ou la formation de Fe_2O_3 lors de son oxydation par un fluide issu de la plaque plongeante (Kelley et Cottrell, 2012). Un apport direct de Fe^{3+} dans le manteau suppose alors que le fluide libéré par la plaque plongeante soit (1) un fluide hypersalin, (2) un fluide supercritique ou (3) un liquide silicaté issu de la fusion des sédiments ou de la croûte océanique basaltique (Kelley et Cottrell, 2009, 2012). En revanche, la formation de Fe_2O_3 dans le coin de manteau peut se produire lors de son oxydation par un fluide riche en S, sans apport direct de Fe^{3+} par le fluide. En effet, si le fluide provenant de la plaque plongeante est oxydé et riche en sulfate (SO_4^{2-} et S^{6+}) et que le coin de manteau qu'il percole a une $f\text{O}_2$ inférieure à $\Delta\text{QFM}+2$, alors le sulfate S^{6+} dans le fluide est réduit en sulfure S^{2-} dans le coin de manteau. Ce processus peut alors entraîner l'oxydation du coin de manteau. En effet, une mole de S peut entraîner l'oxydation de 8 moles de Fe^{2+} d'après la réaction suivante (Jugo et al., 2010) :



Ces fluides oxydés seraient issus de la réaction de dé-serpentinisation de la péridotite constituant la plaque plongeante ou des sédiments la recouvrant (Brounce et al., 2014; Kelley et Cottrell, 2009, 2012).

Plusieurs travaux ont étudié le budget redox dans les zones de subduction afin de mieux contraindre l'origine et la nature du fluide oxydant le coin de manteau (Gaillard et al., 2015 et références citées). Bien que les quantités de Fe, S et C apportées dans le manteau au niveau des zones de subduction ne soient pas très bien contraintes, Evans (2012) suggère que la dissolution de ces espèces dans un fluide même aqueux engendrerait bien l'oxydation du coin de manteau. En revanche, Evans et Powell (2015) ont constaté, d'après leur modélisation thermodynamique, qu'un fluide aqueux libéré par les serpentinites constituant la partie inférieure de la lithosphère plongeante ne serait composé que d'espèces plutôt réduites (i.e. CH_4 , H_2S) et ne pourrait donc pas être le fluide oxydant le coin de manteau.

Par ailleurs, une étude expérimentale a récemment été menée par Maurice et al. (*article soumis*) sur la déshydratation de serpentinites riches en serpentine antigorite en présence de magnétite à 3 GPa et pour des températures de 600- 900 °C. Cette étude met en évidence la formation d'hématite lors de la déshydratation de la serpentine, ce qui permet d'estimer la $f\text{O}_2$

associée à la déshydratation du manteau serpentinisé à $\Delta\text{QFM}+5$. Dans ces conditions de pression, température et $f\text{O}_2$, le C et le S sont susceptibles d'être mobilisés sous forme oxydée. Le S est présent dans les serpentinites et peut être oxydé suivant la réaction :



Le fluide formé, composé de S sous forme SO_4^{2-} a alors le potentiel d'oxyder le coin de manteau par réaction avec le Fe^{2+} . Ces auteurs suggèrent donc que le fluide oxydé formé lors de la déstabilisation de l'antigorite peut être à l'origine de l'oxydation du coin de manteau source des magmas d'arc.

I.2.4. Le processus de fusion du manteau source

La $f\text{O}_2$ du manteau supérieur est généralement estimée à partir de celles des magmas, elles-mêmes obtenues en utilisant leurs rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$. Afin de pouvoir réaliser cette estimation, il est important de comprendre les relations entre les $f\text{O}_2$ enregistrées par les basaltes et celle de leur manteau source. La littérature est peu abondante sur ce sujet, c'est pourquoi cette section est basée exclusivement sur les travaux de Gaetani (2016).

Afin de mieux comprendre les relations entre les $f\text{O}_2$ enregistrées par les MORB et celle de leur manteau source, Gaetani (2016) a modélisé une fusion partielle d'un manteau de type lherzolite à spinelle par décompression due à une remontée adiabatique pour des températures potentielles du manteau de 1294 °C, 1346 °C et 1396 °C. Premièrement, ce modèle montre que la diminution de la pression au cours de la remontée adiabatique du manteau entraîne l'oxydation du manteau partiellement fondu. De la même manière, lors de la remontée du manteau, la fraction de liquide magmatique produite augmente. Ainsi la $f\text{O}_2$ du manteau partiellement fondu devient plus oxydée avec l'augmentation de la fraction de liquide magmatique produite. Par ailleurs, pour une fraction de liquide magmatique produite donnée, la $f\text{O}_2$ du manteau partiellement fondu augmente avec la diminution de la température potentielle du manteau et de la pression de début de fusion. De la même manière, pour une pression donnée, la variation de la $f\text{O}_2$ du manteau partiellement fondu augmente avec l'augmentation de la température potentielle du manteau et la pression de début de fusion car

la quantité de liquide magmatique produite est plus élevée. Deuxièmement, ce modèle montre que le rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ du liquide silicaté augmente alors que celui du manteau diminue avec l'augmentation de la fraction de liquide silicaté produit. Pour une fraction de liquide silicaté produite donnée, le rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ du liquide est plus élevé lorsque la température potentielle du manteau diminue (Figure I.2-4). Le modèle montre donc que lors d'une fusion partielle par décompression, la $f\text{O}_2$ du système liquide magmatique/manteau est dépendante du $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ initial et de la température potentielle du manteau. D'après la modélisation menée par Gaetani (2016), une variation de la température potentielle de 102 °C (i.e. différence entre une température potentielle de 1396 °C et 1294 °C) d'un manteau dont le rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ est de 6 % engendre une modification de la $f\text{O}_2$ du système au solidus de 1.16 unités log. A 7 % de fusion, le rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ du liquide silicaté est plus faible pour un manteau plus chaud alors que celui du résidu est plus élevé. Ainsi, les $f\text{O}_2$ enregistrées par les MORB sont dépendantes du $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ initial du manteau mais aussi de sa température potentielle.

Les résultats des modélisations de Gaetani (2016) impliquent également que le comportement du Fe^{3+} entre la péridotite et le liquide magmatique (Liq) au cours de la fusion (i.e. $D_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Peridotite/Liq}}$) est variable en fonction de la $f\text{O}_2$ du système. D'après ce modèle, lorsqu'une lherzolite à spinelle, dont le rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ initial est de 0.06, subit 5 % de fusion, le coefficient de partage du Fe^{3+} entre la péridotite et le liquide magmatique augmente de manière continue de ~ 0.6 à 0.8 GPa et $\Delta\text{QFM} = 0$ à ~ 1.1 à 2.8 GPa et $\Delta\text{QFM} = -2.3$. D'après Gaetani (2016), la variation de ce coefficient de partage est liée à la diminution des teneurs en Fe^{3+} du liquide magmatique lorsque la $f\text{O}_2$ du système diminue, alors que celles des péridotites résiduelles restent quasiment constantes. A une $f\text{O}_2$ du système donnée, l'augmentation du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ du manteau augmenterait la valeur de ce coefficient de partage.

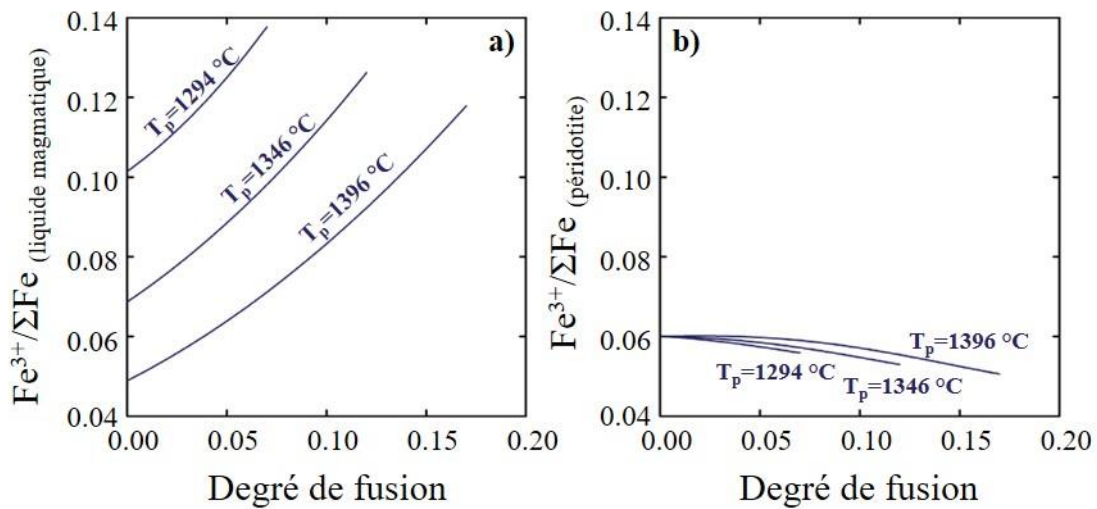


Figure I.2-4 : Variation de l'état d'oxydation du Fe ($Fe^{3+}/\Sigma Fe$) dans (a) le liquide magmatique et (b) le manteau résiduel en fonction du degré de fusion du manteau. Modélisation d'une fusion à l'équilibre par décompression d'un manteau appauvri (DMM) pour des températures potentielles du manteau (T_p) de 1294 °C, 1346 °C et 1396 °C. Figure modifiée de Gaetani (2016).

Toutefois, les MORB sont issus d'un processus de fusion polybare quasi-fractionnée. Gaetani (2016) a donc modélisé le comportement du $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ du liquide silicaté lors d'une fusion partielle lors de laquelle 1 % de liquide magmatique est produit puis séparé du résidu à chaque incrément de 100 MPa de décompression. La composition du résidu est alors prise comme composition du manteau pour l'incrément suivant. Tout comme pour la fusion partielle par décompression à l'équilibre, les résultats obtenus mettent en évidence l'influence du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ initial et de la température potentielle du manteau sur la fO_2 du système. Par exemple, pour une péridotite ayant un rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ donné, une variation de sa température potentielle de 100 °C engendre une modification de la fO_2 de ~ 0.8 unités log, ce qui est non négligeable lorsque l'on compare cette variation à la gamme de fO_2 enregistrée par les MORB.

Afin de déterminer si la différence de fO_2 enregistrée par les magmas d'arc par rapport à ceux des MORB pourrait être liée à une différence de température potentielle du manteau, Gaetani (2016) a modélisé la fusion d'un manteau source des magmas d'arc et source des MORB. Dans ce modèle, le degré de fusion est fixé à 5 % à 2.0 GPa et le liquide magmatique coexiste avec un résidu lherzolitique à spinelle. Le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ du manteau est défini arbitrairement de sorte à ce que la fO_2 du manteau source des MORB soit de $\Delta QFM = 0$. La

température pour laquelle 5 % de liquide magmatique coexistent avec le résidu est fixée à 1225 °C pour le coin de manteau (Grove et *al.*, 2009) et à 1391 °C pour le manteau source des MORB. Cependant ce modèle ne prend pas en considération l'influence de l'H₂O sur la fusion du coin de manteau. Les résultats obtenus suggèrent que pour un même rapport Fe³⁺/ΣFe du manteau initial, le coin de manteau source des magmas d'arc est plus oxydé d'environ 0.9 unités log que le manteau source des MORB. Le coin de manteau serait donc intrinsèquement plus oxydé de par sa plus faible température.

En résumé, ces modélisations soulignent que (1) la détermination de l'état redox du manteau à partir des rapports Fe³⁺/ΣFe des basaltes n'est pas directe et nécessite une comparaison de ces rapports avec un proxy du taux de fusion du manteau, comme par exemple le Na_{8,0} (i.e. teneur en Na₂O d'un échantillon corrigé de la cristallisation fractionnée et dont la teneur en MgO après correction est de 8 pds%) et (2) la température potentielle du manteau peut avoir un effet non négligeable sur la différence de degré d'oxydation enregistrée entre les basaltes d'arc et les MORB.

I.3. L'état redox des magmas et du manteau supérieur en fonction du contexte géodynamique

I.3.1. L'état redox du manteau supérieur déterminé à partir de l'étude des xénolites

De nombreux travaux se sont portés sur l'étude de l'état d'oxydation du manteau supérieur grâce aux xénolites. Les résultats de ces travaux sont résumés par Frost et McCammon (2008). L'étude des équilibres entre les minéraux, comme par exemple les équilibres olivine-orthopyroxène-spinelle (Équations 1 et 2 ; Section I.1.1) ou olivine-spinelle (Équations 3 et 4 ; Section I.1.1), ont permis de déterminer les fO_2 de péridotites provenant de massifs péridotitiques, de la lithosphère continentale, de zones de subduction ou encore de péridotites abyssales océaniques (Figure I.3-1).

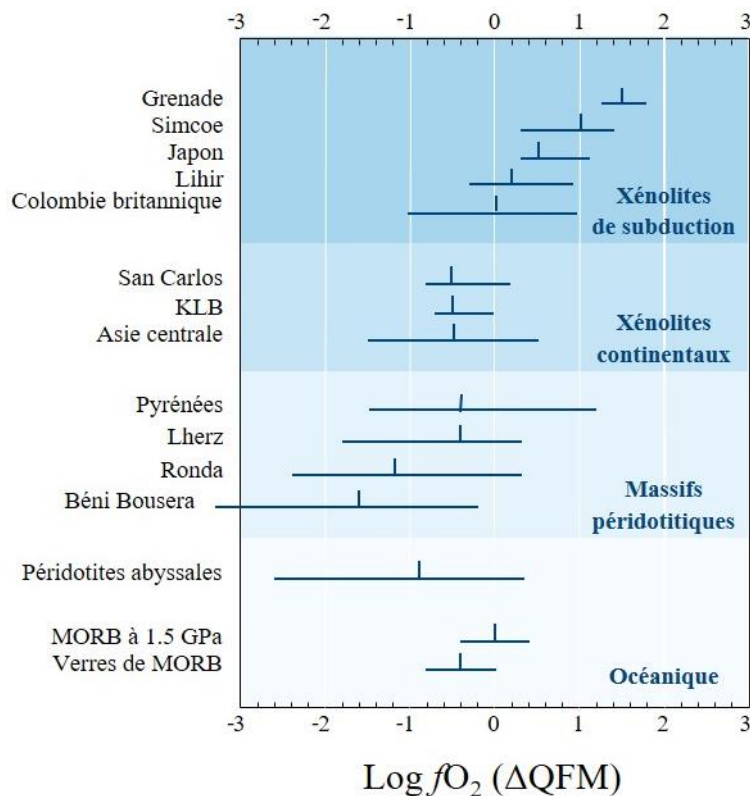


Figure I.3-1 : Gammes et valeurs moyennes de la fugacité d'oxygène déterminées pour des péridotites à spinelle provenant de massifs péridotitiques, de la lithosphère continentale, de zones de subduction mais également de péridotites abyssales océaniques. Les valeurs de fO_2 présentées dans cette figure proviennent de différentes études référencées dans Frost et McCammon (2008). Figure modifiée de Frost et McCammon (2008).

L'ensemble des fO_2 déterminées sont globalement comprises entre $\Delta QFM-2$ et $+2$. Cependant, les fO_2 enregistrées par les péridotites sont variables en fonction du contexte géodynamique. Les xénolites dont l'origine serait asthénosphérique (i.e. péridotites abyssales océaniques, certains massifs péridotitiques) ont une fO_2 plus faible que ceux ayant séjourné dans la lithosphère ou provenant du coin mantellique des zones de subduction (Figure I.3-1). Une première hypothèse permettant d'expliquer cette observation est l'oxydation par métasomatisme des péridotites ayant séjourné dans la lithosphère ou provenant des zones de subduction. Cette hypothèse est soutenue par l'apparition de minéraux hydratés métasomatiques, tels que des amphiboles, dans les échantillons les plus oxydés (e.g. Brandon et Draper, 1996; Wood et Virgo, 1989). Une seconde hypothèse proposée est l'effet du degré d'extraction des liquides magmatiques mais la relation entre ce paramètre et la fO_2 enregistrée n'est pas clairement contrainte (Frost et McCammon, 2008 et références citées).

Par ailleurs, la Figure I.3-1 montre qu'il existe une variabilité des fO_2 enregistrées par les péridotites provenant d'un même contexte géodynamique. Ces résultats suggèrent donc que l'état redox du manteau supérieur serait également variable à petite échelle.

I.3.2. L'état redox des magmas et de leur manteau source déterminé à partir des laves émises en surface

I.3.2.1. En contexte de ride médio-océanique

Les basaltes de rides médio-océaniques (MORB) sont issus d'un processus de fusion polybare se produisant lors de la remontée adiabatique d'un manteau supérieur géochimiquement homogène et résultent de l'agrégation de faibles fractions de liquides magmatiques produits à différentes profondeurs dans la colonne de fusion (Johnson et *al.*, 1990; Langmuir et *al.*, 1992). Les MORB se mettent en place sur le rift axial des rides médio-océaniques où ils sont rapidement trempés. Les échantillons étudiés sont donc généralement vitreux.

Deux études du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ par chimie en voie humide, réalisées par Christie et al. (1986) et Bézos et Humler (2005) sur un ensemble de verres de MORB ont permis d'obtenir des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ moyens pour les MORB de 0.07 ± 0.03 ($n = 78$) et 0.12 ± 0.04 (2σ ; $n = 104$), respectivement. En utilisant l'équation de Sack et al. (1980 ; Section I.1.2), Christie et al. (1986) ont déterminé une $f\text{O}_2$ moyenne des MORB de $\Delta\text{QFM} -1.2 \pm 0.44$. Bézos et Humler (2005) ont, quant à eux, calculé une $f\text{O}_2$ moyenne des MORB de $\Delta\text{QFM} -0.41 \pm 0.43$ (1σ , $n = 98$) en utilisant l'équation de Kress et Carmichael (1991; Section I.1.2). La $f\text{O}_2$ moyenne des MORB donnée par Bézos et Humler (2005) est d'environ 0.8 unités log plus oxydée que celle proposée par Christie et al. (1986). Cependant, Bézos et Humler (2005) ont montré que la différence observée peut être expliquée par un biais analytique induisant une surestimation de 3.5 % des concentrations en Fe^{2+} des verres analysés par Christie et al. (1986). D'autre part, les travaux de Christie et al. (1986) mettent en évidence une absence de variation des $f\text{O}_2$ mesurées dans les verres de MORB en fonction de leurs géographies, leurs profondeurs, leurs compositions ou de la vitesse des rides. Bézos et Humler (2005) ont pu constater une absence de variation des $f\text{O}_2$ des verres de MORB en fonction des processus de fusion du manteau et de la composition de la source (Figure I.3-2). Ces auteurs proposent donc que le $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des liquides magmatiques est tamponné (à environ $\Delta\text{QFM}-1$) durant la fusion du manteau.

Une seconde approche, basée sur l'analyse des rapports d'éléments en traces (V/Sc, V/Ga et Zn/ ΣFe) de verres basaltiques et de roches totales, a également montré que le manteau source des MORB présente une $f\text{O}_2$ homogène comprise entre $\Delta\text{QFM}-1$ et $+1$, en accord avec les précédents travaux réalisés par Bézos et Humler (2005 ; Lee et al., 2005,2010; Li et Lee, 2004; Mallmann et O'Neill, 2009).

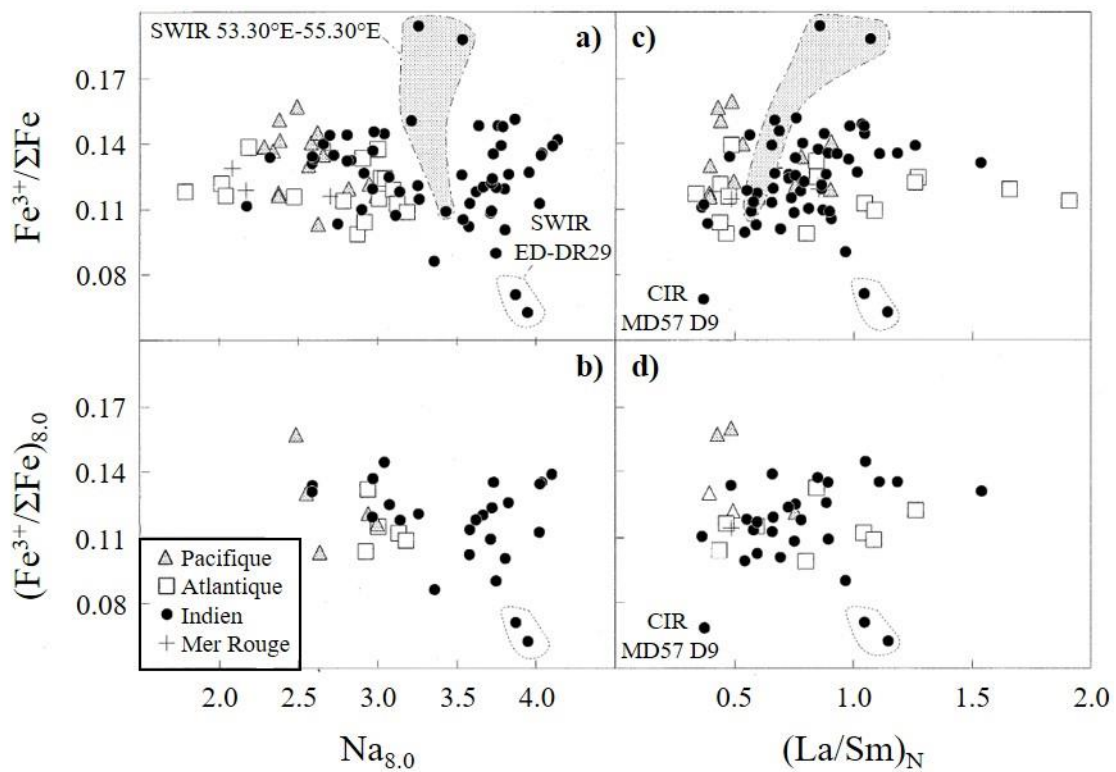


Figure I.3-2 : (a) rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ et (b) rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ filtrés des effets de la cristallisation fractionnée (i.e. échantillons dont le $\text{MgO} > 8\%$; notés $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}_{8.0}$) de verres de MORB en fonction de leurs teneurs en $\text{Na}_{8.0}$. Il n'y a pas de relation entre l'état d'oxydation et le degré de fusion partielle. (c) rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ et (d) rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}_{8.0}$ de verres de MORB en fonction de leurs teneurs en $(\text{La}/\text{Sm})_N$ (i.e. rapports normalisés aux chondrites CI). Il n'y a pas de relation entre l'état d'oxydation et le traceur de source $(\text{La}/\text{Sm})_N$. Les verres de MORB proviennent du Pacifique, de l'Atlantique, de l'océan Indien et de la mer Rouge. La zone grisée correspond aux MORB provenant de segments oxydés de la ride SWIR. Figure modifiée de Bézou et Humler (2005).

Plusieurs auteurs ont étudié l'état d'oxydation des verres de MORB par l'analyse de leurs rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ par spectroscopie XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure* ; Berry et al., 2018; Birner et al., 2018; Cottrell et Kelley, 2011, 2013; Zhang et al., 2018). Cottrell et Kelley (2011) ont obtenu un rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ moyen pour les MORB de 0.16 ± 0.01 (1σ ; $n = 103$). Ces résultats ont permis d'estimer une $f\text{O}_2$ moyenne pour les MORB de $\Delta\text{QFM} + 0.10 \pm 0.18$ (calculée à 1 atm et 1200 °C) à partir de l'équation de Kress et Carmichael (1991; Section I.1.2). Ces auteurs ont également estimé une $f\text{O}_2$ moyenne du manteau source des MORB. Pour cela, des liquides magmatiques primaires ont été reconstruits par l'addition progressive d'olivine dans des liquides silicatés ayant les compositions des verres de MORB les plus primitifs, jusqu'à ce que les compositions des liquides formés soient à l'équilibre avec

une olivine mantellique (i.e. olivine avec une teneur en forstérite de 90 %). La fO_2 moyenne du manteau source des MORB a alors été estimée en utilisant l'équation de Kress et Carmichael (1991; Section I.1.2) à $\Delta QFM + 0.07 \pm 0.14$ (calculée à ~ 1 GPa et ~ 1300 °C). D'autre part, cette étude souligne une absence de corrélation entre les teneurs en $Fe_2O_{3(8)}$ et $Na_2O_{(8)}$ (i.e. teneurs après correction de l'effet de la cristallisation fractionnée, ramenées à 8 pds% de MgO) des verres, où $Na_2O_{(8)}$ est un proxy du degré de fusion du manteau. Cottrell et Kelley (2011) ont alors suggéré que l'absence de corrélation entre les teneurs en ces deux éléments peut indiquer que le Fe^{3+} est plus compatible que précédemment estimé (voir Gaetani, 2016 ; Section I.2.4) ou que la fO_2 du manteau durant la fusion est tamponnée par une réaction permettant la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} . Ces auteurs proposent que l'oxydation d'une petite quantité de S^{2-} en S^{6+} peut tamponner la fO_2 du liquide magmatique durant la fusion du manteau. Par ailleurs, Cottrell et Kelley (2013) ont montré que les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et les fO_2 des MORB de leur étude corrélaient négativement avec leurs enrichissements isotopiques (e.g. $^{87}Sr/^{86}Sr$; Figure I.3-3) et proposent que leurs états d'oxydation soient liés aux hétérogénéités de leurs sources.

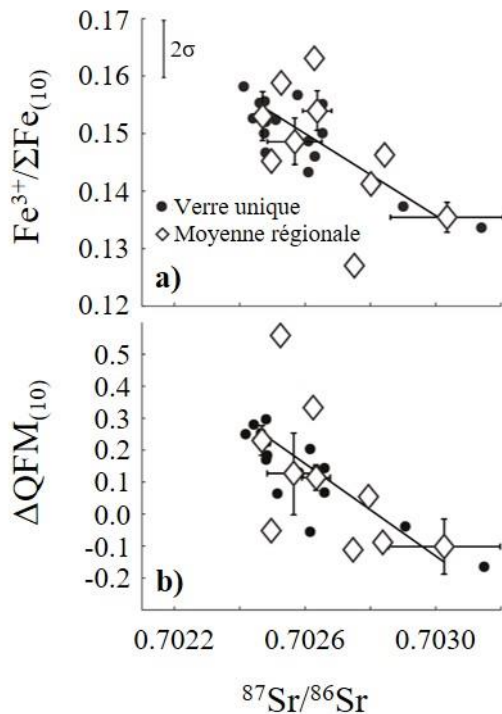


Figure I.3-3 : (a) rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe_{(10)}$ et (b) fugacité d'oxygène (calculées relativement à QFM à 1 atm) de verres de MORB en fonction de leurs rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$. Les cercles noirs représentent les analyses individuelles. Les losanges vides représentent les moyennes régionales ainsi que la variabilité en $\pm 1\sigma$ pour différentes localités étudiées par Cottrell et Kelley (2013). Figure modifiée de Cottrell et Kelley (2013).

De la même manière, ces auteurs observent une corrélation négative entre le $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des MORB et leurs enrichissements en éléments très incompatibles (e.g. Ba, Th, Nb) mais

n'observent aucune corrélation avec les terres rares moyennes et lourdes (e.g. Sm/Yb ou Dy/Yb). Afin d'expliquer ces observations, Cottrell et Kelley (2013) suggèrent que l'état redox des MORB soit contrôlé par le C. Leur hypothèse est que le C stable à faible fO_2 s'oxyde durant sa remontée vers la surface en réduisant le Fe^{3+} . De plus, un liquide carbonatitique ou kimberlitique de faible degré de fusion permettrait d'expliquer les signatures géochimiques observées. Cela implique également que le manteau ait un état d'oxydation hétérogène et que les éléments tels que le H, le C, le S ou le Fe ne tamponnent pas la fO_2 du manteau de façon homogène.

Toutefois, des travaux récents suggèrent que les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ déterminés par Cottrell et Kelley (2011) ont été surestimés de par la calibration utilisée pour caractériser ce rapport à partir des spectres XANES (Berry et al., 2018; Zhang et al., 2018). D'une part, Zhang et al. (2018) ont recalculé les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ donnés par Cottrell et Kelley (2011) après avoir corrigé les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ de leurs standards de calibration, obtenus par spectroscopie Mössbauer, des effets de la fraction sans recul (Section III.1.1.3). Ces auteurs obtiennent un rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ moyen pour les MORB de 0.14 ± 0.01 (1σ ; $n = 103$) et proposent une estimation de leur fO_2 moyenne, calculée à partir de l'équation de Kress et Carmichael (1991; Section I.1.2), 0.25 unités log plus réduite ($\Delta QFM - 0.18 \pm 0.16$; calculée à 1 atm et $1200^\circ C$) que précédemment proposé par Cottrell et Kelley (2011). Birner et al. (2018), en utilisant les mêmes standards de calibration que Cottrell et Kelley (2011) et la calibration de Zhang et al. (2018) ont obtenu un rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ moyen comparable pour des verres de MORB provenant d'un segment de la ride sud-ouest indienne ($Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.15 \pm 0.01$; 1σ , $n = 30$). La fO_2 moyenne des MORB, calculée à partir de l'équation de Kress et Carmichael (1991; Section I.1.2) pour une pression et une température de 1 bar et $1200^\circ C$, est alors donnée à $\Delta QFM - 0.19 \pm 0.19$. Afin de contraindre la fO_2 du manteau source de ces MORB, Birner et al. (2018) ont estimé les compositions des magmas primaires en corrigeant les compositions des verres des effets de la cristallisation fractionnée jusqu'à ce que les liquides soient à l'équilibre avec une olivine du manteau (i.e. olivine Fo_{90}). La fO_2 moyenne du manteau source de ces MORB, calculée à partir de l'équation de Kress et Carmichael (1991; Section I.1.2), est estimée à $\Delta QFM - 0.16 \pm 0.13$ (calculée pour des pressions et températures comprises entre $\sim 0.9 - 1.7$ GPa et $\sim 1260 - 1380^\circ C$). D'autre part, Berry et al. (2018) ont proposé que la surestimation des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des MORB induit par la calibration de Cottrell et Kelley (2011) proviendrait

de la méthode de déconvolution utilisée pour déterminer les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ de leurs standards de calibration (Cottrell et al., 2009) à partir des spectres obtenus par spectroscopie Mössbauer (Section III.1.1.3 ; Figure I.3-4). En effet, Cottrell et al. (2009) ont déconvolué les spectres Mössbauer acquis dans leurs standards de calibration en utilisant deux doublets gaussiens 2D (méthode xVBF ; Sections III.1.1.2.2 et III.1.1.3) et ont attribué un doublet à l'environnement du Fe^{2+} et un doublet à l'environnement du Fe^{3+} . Berry et al. (2018) ont proposé qu'un troisième doublet doit être attribué à l'environnement du Fe^{2+} , en particulier pour les échantillons réduits et très réduits (i.e. $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} < 0.1$), sans quoi leurs rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ seraient surestimés.

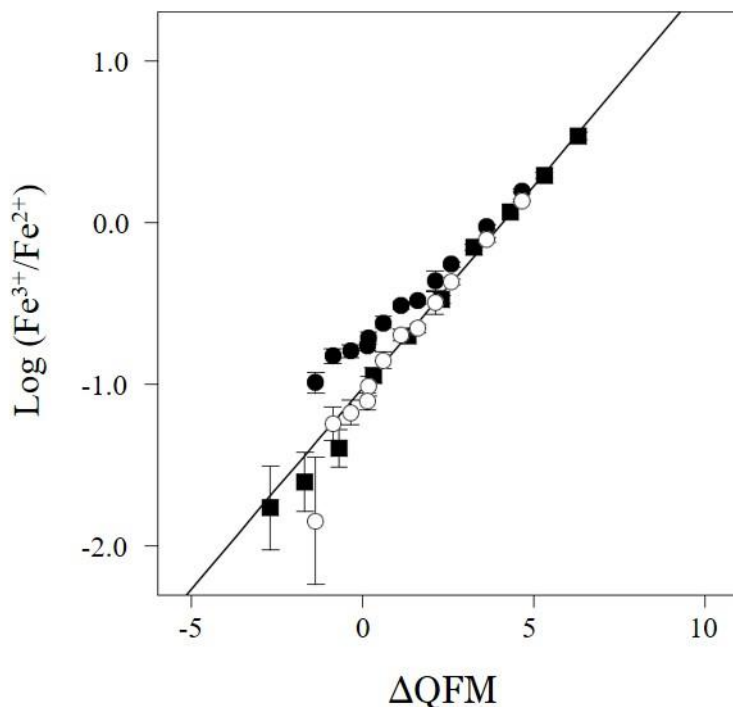


Figure I.3-4 : $\text{Log} (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ de verres de MORB synthétiques déterminés par spectroscopie Mössbauer en fonction de la fugacité d'oxygène (donnée relativement à QFM). Les résultats des déconvolutions obtenus par Berry et al. (2018; carrés) sont comparés à ceux obtenus par Cottrell et al. (2009; cercles pleins). Les résultats obtenus après correction des données de Cottrell et al. (2009) par Berry et al. (2018) sont représentés par les cercles vides. La ligne noire représente la régression linéaire appliquée aux résultats (pondérés de leurs erreurs) obtenus par Berry et al. (2018). Figure modifiée de Berry et al. (2018).

En appliquant cette nouvelle méthode de déconvolution aux spectres Mössbauer collectés dans les standards de verre, Berry et al. (2018) ont obtenu un rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ moyen pour les MORB de 0.10 ± 0.02 (1σ ; $n = 42$). Cette valeur est en accord avec celle obtenue par chimie par voie humide (0.12 ± 0.04 (2σ ; $n = 104$) ; Bézoz et Humler, 2005) et plus faible que les valeurs proposées par Zhang et al. (2018) et Birner et al. (2018).

I.3.2.2. En contexte de point chaud

Plusieurs études se sont portées sur la détermination de l'état d'oxydation de basaltes provenant d'îles océaniques (OIB ; e.g. Boivin et Bachèlery, 2009; Brounce et *al.*, 2017; Brugier et *al.*, 2015; Bureau et *al.*, 1998b; Carmichael et Ghiorso, 1986; De Moor et *al.*, 2013; Dixon et *al.*, 1997; Gerlach, 1993; Hartley et *al.*, 2017; Moussallam et *al.*, 2016; Rhodes et Vollinger, 2005; Roeder et *al.*, 2003). Cependant, une grande partie de ces études est concentrée sur l'archipel d'Hawaïi (e.g. Brounce et *al.*, 2017; Carmichael et Ghiorso, 1986; Dixon et *al.*, 1997; Gerlach, 1993; Moussallam et *al.*, 2016; Rhodes et Vollinger, 2005; Roeder et *al.*, 2003) et très peu de travaux ont été menés sur un échantillonnage plus global (e.g. Mallmann et O'Neill, 2009). Par conséquent, nous n'avons pas une vue d'ensemble de l'état d'oxydation du manteau source des OIB, sachant que les sources des points chauds sont caractérisées par des compositions géochimiques et isotopiques extrêmement variables.

L'étude de l'état d'oxydation par chimie par voie humide et microsonde électronique d'un ensemble de verres basaltiques à néphélinitiques mis en place sur le plancher océanique près d'Oahu a permis d'obtenir les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ de ces verres ($Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.12$ à 0.23 ; Dixon et *al.*, 1997). En utilisant les équations de Sack et *al.* (1980) et Kress et Carmichael (1991; Section I.1.2), Dixon et *al.* (1997) ont montré que ces laves ont des fO_2 comprises entre $\Delta QFM-0.8$ pour les verres basaltiques et $\Delta QFM+0.7$ pour les verres néphélinitiques (fO_2 calculées à 1200 °C). Après avoir reconstitué les compositions des magmas primaires, ces auteurs ont montré que les fO_2 de ces magmas seraient comprises entre $\Delta QFM-0.8$ et $+0.7$ (calculées à 30 kbar). D'après leurs observations, la gamme de fO_2 enregistrée par ces laves pourrait être expliquée par la fusion d'un manteau de fO_2 homogène ayant subi des degrés de fusion variables. Puis, les liquides magmatiques produits auraient été affectés par la cristallisation d'olivine et le dégazage. Rhodes et Vollinger (2005) ont déterminé les fO_2 de laves rapidement trempées de l'éruption du Mauna Loa de 1984 à partir des équations de Kilinc et *al.* (1983) et Kress et Carmichael (1991; Section I.1.2), en utilisant leurs rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ déterminés par chimie par voie humide et fluorescence des rayons X (XRF). Les résultats obtenus mettent en évidence une oxydation des laves en fonction de leurs distances à l'évent. En effet, les laves rapidement refroidies collectées à proximité de l'évent présentent des fO_2 de $\Delta QFM-1.8$ à -1.1 tandis que celles collectées à plusieurs kilomètres de l'évent ont des fO_2 de

ΔQFM -0.9 à +1.8. De plus, ces auteurs ont montré que les laves les plus oxydées tendent à avoir les teneurs en S les plus faibles et seraient donc les plus dégazées. Par ailleurs, Roeder et *al.* (2003) ont déterminé les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ de laves rapidement trempées de Pu'u 'O'O (Kilauea) par chimie par voie humide, XRF et analyses en roches totales, ainsi qu'en utilisant les teneurs en Cr des verres. En utilisant l'équation de Kilinc et *al.* (1983), ces auteurs ont estimé la $f\text{O}_2$ de ces laves à environ ΔQFM -1 et proposent que le caractère réduit des laves de Pu'u 'O'O serait lié à l'effet du dégazage du S (Section I.2.2.3).

Plus récemment, Moussallam et *al.* (2016) ont déterminé les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ de matrices vitreuses et d'inclusions magmatiques provenant de tephra émis lors d'éruptions du Kilauea. Les inclusions magmatiques ont enregistré une gamme de $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ de 0.14 à 0.20 ± 0.004 (1σ) tandis que les matrices vitreuses présentent des $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ de 0.13 à 0.15 ± 0.004 (1σ). En utilisant l'équation de Kress et Carmichael (1991; Section I.1.2), ces auteurs ont pu déterminer la $f\text{O}_2$ moyenne des inclusions magmatiques ($\sim\Delta\text{QFM}+0.2$) et des matrices vitreuses ($\sim\Delta\text{QFM}-0.3$). Par ailleurs, ils ont observé une corrélation positive entre les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des verres et leurs teneurs en S et H_2O (i.e. les verres les plus riches en éléments volatils sont également les verres les plus oxydés). Après avoir modélisé l'effet du dégazage des espèces volatiles sur le $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des échantillons, ces auteurs concluent que le dégazage du S serait responsable de la réduction des verres. Après avoir reconstitué la composition d'un magma primaire à partir d'un liquide magmatique riche en MgO (7 pds%) corrigé de la cristallisation fractionnée, ils ont mis en évidence que le manteau source des échantillons étudiés aurait une $f\text{O}_2$ proche du tampon redox NNO ($\sim\Delta\text{QFM}-0.7$). Brounce et *al.* (2017) ont analysé la spéciation du Fe et du S dans des verres sous-marins du Mauna Kea par spectroscopie XANES. Les résultats obtenus montrent que les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ (de 0.12 à 0.20) et $\text{S}^{6+}/\Sigma\text{S}$ (de 0.001 à 0.08) des verres sont positivement corrélés avec leurs teneurs en H_2O et S (i.e. les magmas les moins dégazés possèdent les rapports les plus élevées ; Figure I.3-5).

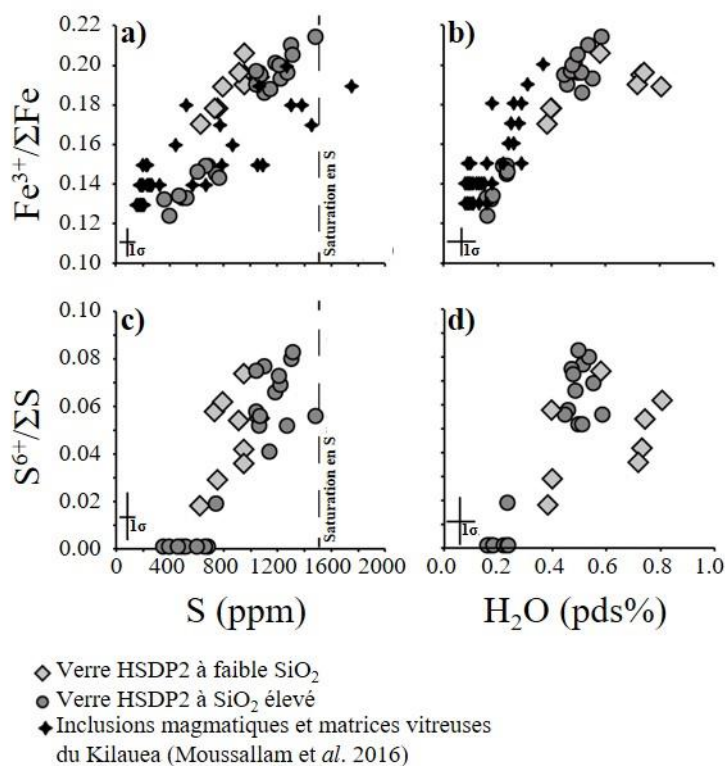


Figure I.3-5 : Rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et $S^{6+}/\Sigma S$ des verres sous-marins d'Hawaii en fonction de leurs teneurs en H_2O et S. (a) $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des verres en fonction de leurs teneurs en S, (b) $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des verres en fonction de leurs teneurs en H_2O (c) $S^{6+}/\Sigma S$ des verres en fonction de leurs teneurs en S et (d) $S^{6+}/\Sigma S$ des verres en fonction de leurs teneurs en H_2O . La ligne pointillée verticale des graphiques (a) et (c) représente la teneur approximative de S à la saturation de sulfure des verres de HSDP2 ayant les plus hautes teneurs en FeO^* . Figure modifiée de Brounce et al. (2017).

En utilisant les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des verres et l'équation de Kress et Carmichael (1991; Section I.1.2), ces auteurs ont pu déterminer leurs fO_2 (calculées pour 1 atm et 1200 °C). Les fO_2 des verres diminuent de $\Delta QFM+1$ (pour le verre le moins dégazé) à $\Delta QFM-0.4$ (pour le verre le plus dégazé). D'après la modélisation de l'effet du dégazage des éléments volatils (i.e. S, C, H_2O) sur la fO_2 des verres, ces auteurs concluent que la réduction observée est dominée par le dégazage du S (voir Équation 16). Par ailleurs, cette étude montre que le magma parent des laves du Mauna Kea est 0.66 ± 0.1 unités log plus oxydé que celui des MORB. D'après ces auteurs, les résultats suggèrent que l'oxydation du manteau source des laves du Mauna Kea par rapport à celui des MORB témoignerait de la présence de composants recyclés (e.g. sédiments et/ou croûte océanique) plus oxydés que le manteau environnant dans le panache mantellique.

D'autre part, Hartley et al. (2017) ont étudié l'état d'oxydation d'inclusions magmatiques piégées dans des olivines et de matrices vitreuses de tephra et de laves de l'éruption du Laki (Islande) de 1783 par détermination de leurs rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ par spectroscopie XANES. Les matrices vitreuses présentent des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ de 0.14 à 0.27. Les trois matrices vitreuses présentant les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ les plus élevés proviennent de laves prélevées à 30 km de l'événement tandis que les deux plus réduites proviennent de laves prélevées à

5 km de l'évent. Les inclusions magmatiques provenant de tephra, une fois corrigées des processus post-piégeage (i.e. cristallisation d'olivine aux parois des inclusions ; Section II.1.2.2) montrent des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ plus élevés (0.21 ± 0.01 (1σ) en moyenne) que celles prélevées dans les laves (0.15 ± 0.01 (1σ) en moyenne). Les fO_2 des échantillons ont été calculées à partir de l'équation de Kress et Carmichael (1991; Section I.1.2) en utilisant une pression et une température de 1.5 kbar et 1150 °C pour les inclusions et de 1 atm et 1120 °C pour les verres matriciels. Les inclusions magmatiques provenant des tephra ont une fO_2 moyenne de $\Delta QFM+0.7 \pm 0.1$ (1σ) tandis que celles provenant des laves ont des fO_2 plus réduites (de $\Delta QFM - 0.4$ à $+0.4$). Cette différence dans le degré d'oxydation des inclusions magmatiques est expliquée par Hartley et al. (2017) comme étant le résultat du dégazage du S. Ainsi, seules les inclusions prélevées dans les tephra sont représentatives des conditions pré-éruptives du magma. Puis, ces auteurs ont reconstruit la composition du magma primaire à partir de la composition des inclusions provenant de tephra. La fO_2 calculée pour le magma primaire obtenu est de $\Delta QFM+0.4$.

Par ailleurs, les fO_2 d'inclusions magmatiques piégées dans des olivines et de verres provenant de l'Erta Ale ont été déterminées par mesure de leurs rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ par spectroscopie XANES (De Moor et al., 2013). Les résultats de cette étude montrent que les inclusions magmatiques ont des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (~ 0.16) équivalents à ceux enregistrés par les matrices vitreuses ($Fe^{3+}/\Sigma Fe$ de 0.14 à 0.16). Les fO_2 calculées à partir de ces rapports en utilisant l'équation de Kress et Carmichael (1991; Section I.1.2), des températures de 1156 - 1163 °C et des pressions de 1 bar et 1.5 kbar, sont également équivalentes et sont comprises entre $\Delta QFM-0.2$ et $+0.15$. D'après les résultats obtenus, De Moor et al. (2013) montrent que les fO_2 de ces magmas ne sont pas affectées par le dégazage de S ni par la cristallisation fractionnée.

De plus, Pichavant et al. (2016) ont résumé les travaux menés sur l'état d'oxydation des magmas émis au Piton de la Fournaise (Figure I.3-6).

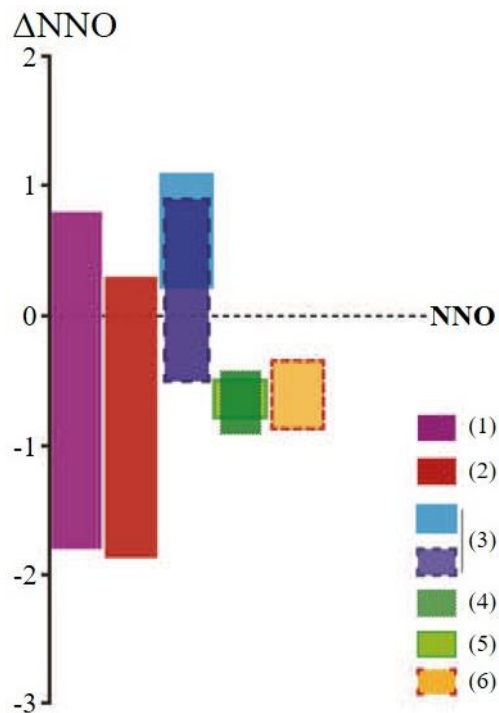


Figure I.3-6 : Fugacités d'oxygènes des laves du Piton de la Fournaise (données relativement à NNO) obtenues à partir (1) de l'équilibre olivine/liquide et l'équation de Kilinc et *al.* (1983 ; Boivin et Bachèlery, 2009), (2) des rapports Fe³⁺/ΣFe de roches totales (Brugier et *al.*, 2015), (3) des rapports Fe³⁺/ΣFe de liquides magmatiques basés sur Kress et Carmichael (1991) pour deux groupes de compositions de spinelles (Brugier et *al.*, 2015), (4) de l'équilibre spinelle/liquide (Bureau et *al.*, 1998b) et (5) de l'oxybaromètre olivine/spinelle (Brugier et *al.*, 2015). (6) fO₂ du manteau source de ces laves déterminées à partir du rapport V/Sc (Brugier et *al.*, 2015). Dans un souci de comparaison entre les différentes études menées sur la fO₂ des magmas provenant des différents contextes géodynamiques, les fO₂ représentées sur cette figure sont données dans le texte relativement à QFM après conversion telle que $\Delta\text{QFM} = \Delta\text{NNO} + 0.7$. Figure modifiée de Pichavant et *al.* (2016).

Boivin et Bachèlery (2009), par calcul itératif utilisant la température déterminée par l'équilibre olivine/liquide et l'équation de Kilinc et *al.* (1983) ont montré que les laves du Piton de la Fournaise ont des fO₂ de ΔQFM -1.1 à +1.4. Brugier et *al.* (2015) ont déterminé une gamme de fO₂ comparable en utilisant l'équation de Kress et Carmichael (1991; Section I.1.2) et les rapports Fe³⁺/ΣFe de roches totales. Ils ont également déterminé des fO₂ de ΔQFM+0.2 à +1.7 à partir des rapports Fe³⁺/ΣFe de liquides magmatiques estimés à partir de ceux de spinelles et de ΔQFM-0.1 à +0.3 à partir de l'oxybaromètre olivine/spinelle. Bureau et *al.* (1998b) ont, quant à eux, déterminé des fO₂ de ΔQFM-0.2 à +0.4 à partir de l'équilibre spinelle/liquide.

Enfin, une étude globale menée sur 113 basaltes d'îles océaniques du Pacifique a montré, par l'analyse des rapports V/Sc et V/Ga et par modélisation d'un processus de fusion des péridotites à grenat, que la fO₂ du manteau source de ces basaltes serait comprise entre ΔQFM-1.5 et +0.5 et serait donc comparable à celle du manteau source des MORB (Mallmann et O'Neill, 2009).

I.3.2.3. Dans les zones de subduction

Plusieurs études se sont portées sur la détermination de l'état redox des magmas d'arc et de leur manteau source par l'analyse des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ par spectroscopie XANES d'inclusions magmatiques piégées dans des olivines et de verres matriciels. Kelley et Cottrell (2009) ont mesuré les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ d'inclusions magmatiques provenant de différents édifices (i.e. Paricutín, île de Barren, Galunggung, Augustine, Guguan et Sarigan) situés sur plusieurs arcs volcaniques. Les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ obtenus sont compris entre 0.18 et 0.32 et sont positivement corrélés aux teneurs en H_2O et aux rapports Ba/La (i.e. indicateurs de l'influence des fluides provenant de la plaque plongeante) des inclusions magmatiques. Afin d'expliquer ces corrélations, ces auteurs suggèrent que l'oxydation enregistrée par les basaltes d'arc par rapport aux MORB serait liée au processus de subduction affectant la fO_2 du coin de manteau. De Moor et *al.* (2013) ont déterminé les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ d'inclusions magmatiques ($Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.23$ à 0.26) et de matrices vitreuses ($Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.25$ à 0.33) provenant du Masaya, Nicaragua, arc volcanique d'Amérique Centrale, et ont calculé leurs fO_2 en utilisant l'équation de Kress et Carmichael (1991; Section I.1.2). Les inclusions magmatiques présentent des fO_2 de $\Delta QFM+1.3$ à $+1.6$ (calculées pour 1 bar et 1.5 kbar et 1097-1127 °C) tandis que les matrices vitreuses sont plus oxydées avec des fO_2 de $\Delta QFM+1.48$ à $+2.29$. La différence d'état d'oxydation observée entre les inclusions et les verres serait liée à l'oxydation des verres lors du dégazage du S (De Moor et *al.*, 2013). Par ailleurs, Kelley et Cottrell (2012) ont déterminé les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ d'inclusions magmatiques ($Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.22$ à 0.28) provenant d'Agrigan, arc des Mariannes, et ont mis en évidence une diminution de ces rapports avec le degré de différenciation des magmas. Ces auteurs expliquent cette corrélation par la réduction de la fO_2 des magmas sous l'effet du dégazage du S. Les fO_2 enregistrées par les inclusions ont été calculées en utilisant l'équation de Kress et Carmichael (1991; Section I.1.2) et sont comprises entre $\Delta QFM+1$ et $+1.8$ (calculées à 1 bar et 1200 °C). Par la suite, ces auteurs ont reconstruit les compositions des liquides primaires à l'origine de ces magmas à partir des inclusions les plus primitives ($MgO > 5$ pds%). Les fO_2 calculées pour ces magmas primaires sont comprises entre $\Delta QFM+1$ et $+1.6$. De la même manière, Brounce et *al.* (2014) ont déterminé les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ d'inclusions magmatiques ($Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.20$ à 0.34) et de verres ($Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.19$ à 0.25) provenant de différents édifices volcaniques de l'arc des Mariannes. D'après cette étude, l'état d'oxydation des inclusions et des verres est affecté par la cristallisation fractionnée et

pour certains échantillons par le dégazage de S. Toutefois, pour une même teneur en MgO, les magmas d'arc sont plus oxydés que les MORB et cette différence ne peut pas être expliquée par l'effet des processus secondaires sur la fO_2 des magmas. Après avoir reconstruit les compositions des magmas primaires à partir des compositions des inclusions magmatiques corrigées de la cristallisation fractionnée (correction à MgO > 7 pds%), les fO_2 de ces magmas ont été déterminées en utilisant l'équation de Kress et Carmichael (1991; Section I.1.2). Les résultats montrent que les magmas primaires ont des fO_2 comprises entre $\Delta QFM+0.2$ et $+1.8$, en accord avec celles obtenues par Kelley et Cottrell (2012). Ces résultats montrent également que les magmas primaires des zones de subduction sont plus oxydés (i.e. environ 0.4-1.5 unités log plus oxydés) que ceux produits au niveau des rides médio-océaniques (Figure I.3-7).

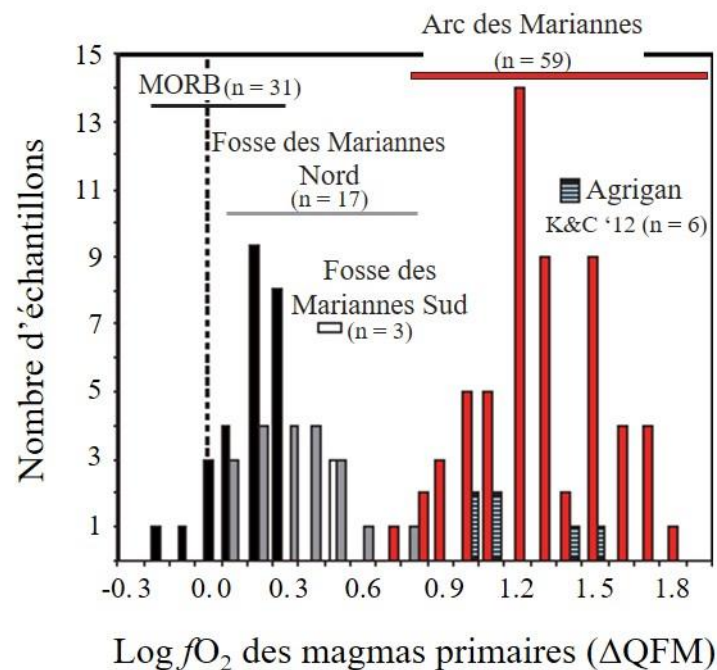


Figure I.3-7 : Nombre d'échantillons en fonction des fO_2 des magmas primaires et de leurs contextes géodynamiques. Les données de MORB proviennent des travaux de Cottrell et Kelley (2011). Les données d'Agrigan (rectangles gris à hachures horizontales) proviennent de l'étude de Kelley et Cottrell (2012). La ligne pointillée grise représente la position du tampon redox QFM. Figure modifiée de Brounce et *al.* (2014).

Ainsi, ces auteurs proposent que la différence d'état d'oxydation observée entre les magmas d'arc et ceux du contexte d'expansion océanique serait liée à la différence d'état d'oxydation de leurs sources.

Afin de déterminer la cause de la variation de l'état d'oxydation du manteau entre les différents contextes géodynamiques, Brounce et *al.* (2014) ont étudié les variations des fO_2 des magmas primaires en fonction de leurs rapports Zr/Y (i.e. indicateurs de la composition du manteau source), Th/La (i.e. indicateurs de l'apport de liquides magmatiques provenant de la fusion des sédiments recouvrant la plaque plongeante dans le coin de manteau) et Ba/La (i.e. indicateurs de l'apport de fluides aqueux dans le coin de manteau). D'une part, le Zr et l'Y n'étant pas significativement fractionnés durant le processus de cristallisation fractionnée et étant absents des fluides et/ou liquides provenant de la plaque plongeante, le rapport Zr/Y est donné comme étant représentatif de la composition du manteau source non affecté par l'apport d'éléments provenant de la plaque plongeante. Aucune corrélation n'a été observée entre les fO_2 des magmas primaires des Mariannes et leurs teneurs en Zr/Y (Figure I.3-8a), dont la gamme recouvre celle des MORB. Par conséquent, il n'y a aucune relation entre les fO_2 de ces magmas primaires et la composition de leur manteau source. Ainsi, la différence de degré d'oxydation observée ne peut pas être liée uniquement à une variation de la composition du manteau. D'autre part, aucune corrélation n'a été observée entre les fO_2 des magmas primaires des Mariannes et leurs rapports Th/La (Figure I.3-8b), suggérant que l'oxydation du coin de manteau n'est pas liée à l'apport d'un liquide provenant de la fusion des sédiments de la plaque plongeante. En revanche, une forte corrélation a été observée entre les fO_2 de ces magmas primaires et leurs rapports Ba/La (Figure I.3-8c ; voir aussi Kelley et Cottrell, 2009), suggérant ainsi que l'état d'oxydation du coin de manteau serait lié à l'influence d'un fluide provenant de la plaque plongeante (Section I.2.3).

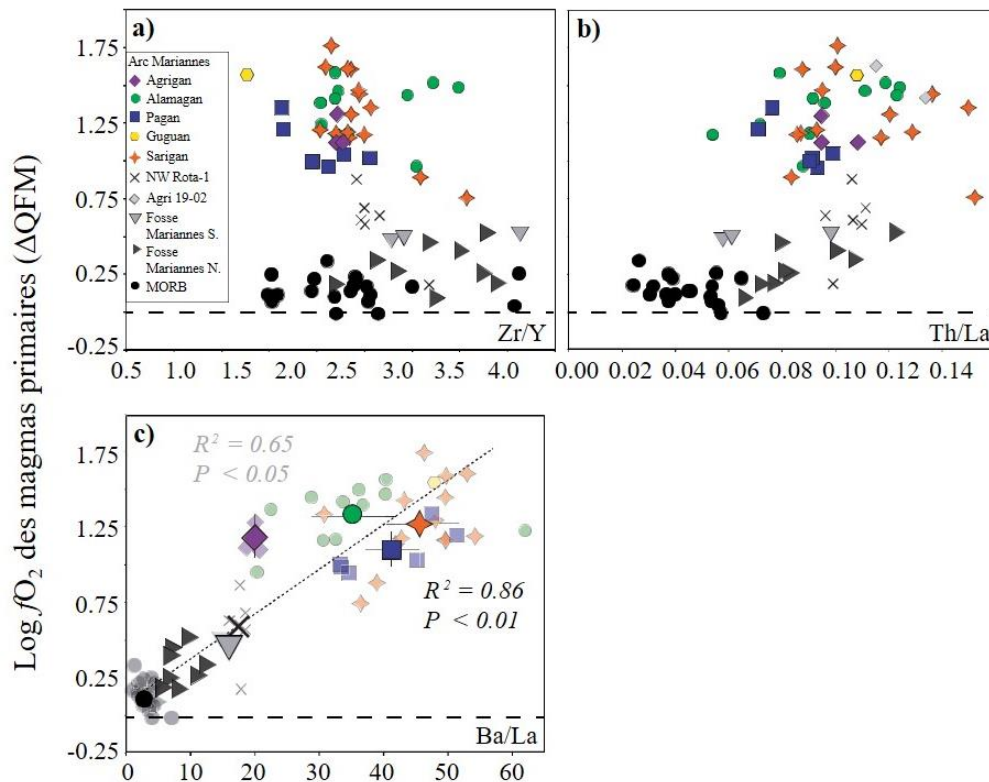


Figure I.3-8 : fO_2 des magmas primaires (calculées par rapport à QFM) en fonction de leurs rapports (a) Zr/Y, (b) Th/La et (c) Ba/La. Les données de MORB viennent des travaux de Cottrell et Kelley (2013). Dans le graphique (c), les symboles de grande taille représentent les valeurs moyennes de fO_2 et de Ba/La des magmas primaires de chaque édifice volcanique (les résultats de la régression linéaire sur ce sous-ensemble de données sont donnés en noir). Les symboles de petite taille représentent les compositions de l'ensemble des magmas primaires de chaque localité. Les résultats de la régression linéaire sur l'ensemble des données sont donnés en gris. La ligne noire en points représente la régression linéaire standard effectuée sur les valeurs moyennes de fO_2 et de Ba/La des magmas primaires de MORB, des échantillons de la fosse Sud des Mariannes et de chaque centre volcanique ainsi que sur l'ensemble des données de la fosse Nord des Mariannes. La ligne noire pointillée épaisse représente la position du tampon redox QFM. Figure modifiée de Brounce et *al.* (2014).

En revanche, l'étude des rapports V/Sc, V/Ga et $Zn/\Sigma Fe$ de basaltes d'arc suggère que la fO_2 du manteau source de ces magmas est équivalente à celle observée pour le manteau source des MORB ($\Delta QFM - 1.5$ à $\Delta QFM + 1$; Figure I.3-9; Lee et *al.*, 2005, 2010; Mallmann et O'Neill, 2009). Ainsi, d'après ces auteurs, la différence de degré d'oxydation observée entre les magmas provenant des différents contextes géodynamiques serait due à l'effet de processus secondaires comme la cristallisation fractionnée et/ou le dégazage affectant le magma durant sa remontée vers la surface (Sections I.2.1 et I.2.2). Ce résultat est en contradiction avec ceux obtenus à partir des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des inclusions magmatiques et des verres.

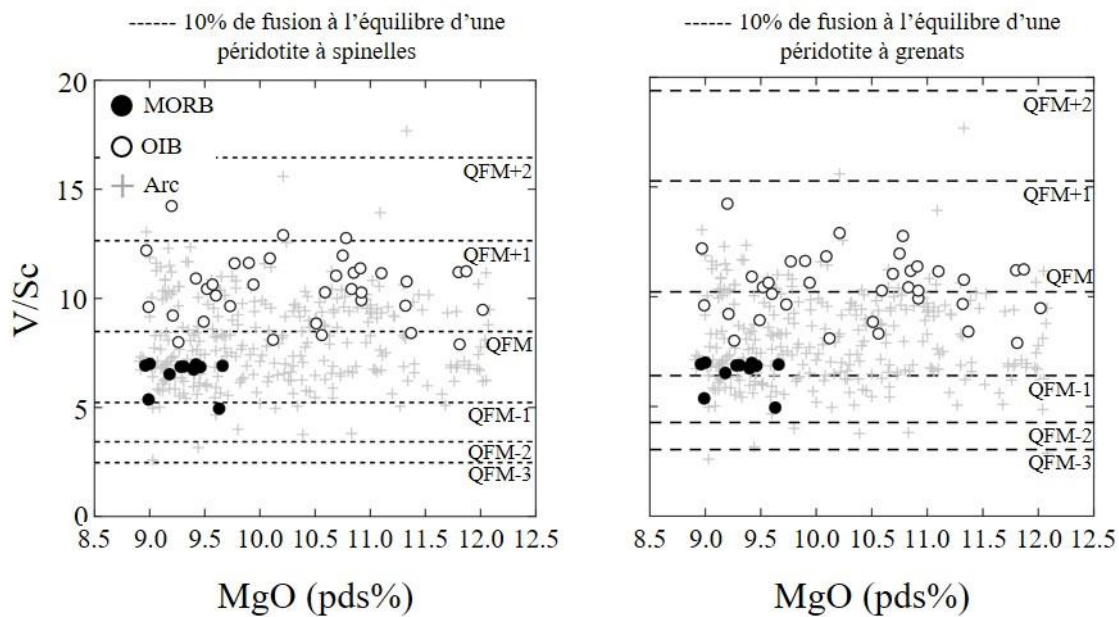


Figure I.3-9 : Rapports V/Sc de MORB, d'OIB et de basaltes d'arc primitifs (i.e. 9 pds% < MgO < 12 pds%). Les données de MORB proviennent de Jenner et O'Neill (non publié), celles d'OIB proviennent de Eggins et Woodhead (non publié) et celles de basaltes d'arc proviennent d'une compilation de la base de données Georoc (filtre des données entre 6 et 16 pds% MgO). Sont représentés les rapports V/Sc obtenus lors de la modélisation d'une fusion à l'équilibre de 10% (gauche) d'une péridotite à spinelle et (droite) d'une péridotite à grenat dans des conditions d'oxydation variables (fO_2 exprimées relativement à QFM). Figure modifiée de Mallmann et O'Neill (2009).

Cependant, Laubier et *al.* (2014) ont montré que les teneurs en Sc des liquides silicatés sont fortement affectées lors de la cristallisation de clinopyroxène. Ces auteurs suggèrent donc que l'utilisation des rapports V/Sc des liquides silicatés comme proxy de la mesure de la fO_2 doit être restreinte à des liquides n'ayant cristallisé que de l'olivine \pm plagioclase. En revanche, l'Yb n'est pas affecté par le processus de cristallisation fractionnée. Laubier et *al.* (2014) ont donc proposé d'utiliser le rapport V/Yb comme proxy de la mesure de la fO_2 des magmas. Ces auteurs ont mis en évidence une variation des rapports V/Yb entre les basaltes des différents contextes géodynamiques. D'après leur étude, les MORB présentent des rapports V/Yb (88 ± 14 ; 1σ ; $n = 535$) plus faibles que les basaltes de bassins d'arrière-arc (BABB ; 116 ± 13 ; 1σ ; $n = 63$; Figure I.3-10a) tandis que la gamme de rapports V/Yb des basaltes d'arc recouvre celles des MORB et des BABB et s'étend vers des valeurs plus élevées (Figure I.3-10b). Ces observations suggèrent alors que les magmas primaires d'arc sont plus oxydés que ceux produits au niveau des rides médio-océaniques. Afin de vérifier cette hypothèse, le

comportement de ce rapport a été modélisé pour une fusion non modale à l'équilibre d'un manteau source appauvri (DMM ; Salters et Stracke, 2004) pour un degré de fusion de 10% à $\Delta QFM-1$, $\Delta QFM=0$ et $\Delta NNO+2$ (Figure I.1-4). Les résultats de la modélisation indiquent que les rapports V/Yb des MORB peuvent être reproduits lors de la fusion du manteau à $\Delta QFM-1$ tandis que les rapports V/Yb des basaltes d'arc sont en accord avec ceux obtenus lors de la fusion du manteau à $\Delta NNO+2$. Ces résultats tendent donc à confirmer que la variabilité de la fO_2 enregistrée par les laves proviendrait d'une différence de l'état d'oxydation de leur manteau source.

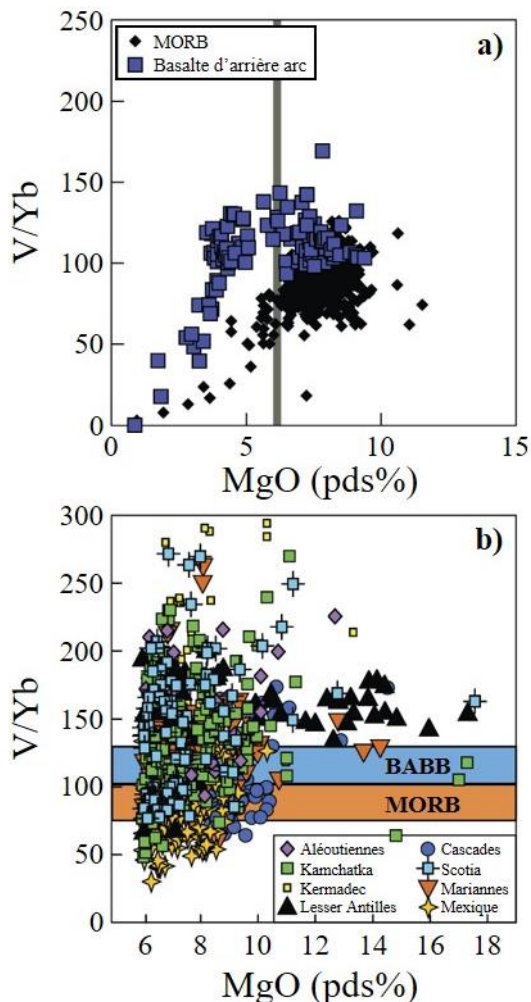


Figure I.3-10 : Rapports V/Yb en fonction des teneurs en MgO de MORB, de BABB et de basaltes d'arc primitifs. Les données présentées pour les MORB et les BABB proviennent d'une compilation de Gale *et al.* (2013). Les données présentées pour les arcs proviennent d'une compilation de la base de données Georoc. Les données ont été filtrées afin de retirer les échantillons ayant du grenat comme phase résiduelle dans la source. Seules les données dont la teneur en MgO est supérieure à 6 pds% sont représentées afin d'éviter les effets de la cristallisation de la magnétite sur les concentrations en V. Figure modifiée de Laubier *et al.* (2014).

I.4. Les approches utilisées au cours de cette étude

Nous avons pu constater dans la Section I.2 que certains processus secondaires comme la cristallisation fractionnée ou le dégazage des éléments volatils peuvent modifier la fO_2 des liquides silicatés durant leur remontée vers la surface. Les inclusions magmatiques piégées précocement après la fusion du manteau sont moins affectées par ces processus secondaires que les laves et sont donc plus représentatives de magmas quasi-primaires. Notre étude propose donc d'utiliser les inclusions magmatiques piégées dans des olivines riches en MgO (i.e. dont la teneur en forstérite est $> 80\%$) afin de nous affranchir au mieux de ces processus secondaires. La sélection, la préparation, les techniques analytiques utilisées afin de caractériser les compositions en éléments majeurs, volatils et en traces ainsi que les méthodes de correction des modifications post-piégeage des inclusions sont décrites dans le Chapitre 2.

Par ailleurs, nous avons pu constater dans la Section I.3 qu'il existe un désaccord sur l'état d'oxydation du manteau supérieur en fonction des proxys de la mesure de la fO_2 utilisés (e.g. $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, V/Sc, V/Yb). Notre étude propose donc d'étudier différents proxys de la mesure de la fO_2 comme le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (Chapitres 3 et 4) et le comportement des éléments en traces (Chapitre 4) sur une même série d'échantillons provenant de différents contextes géodynamiques afin de mieux contraindre l'état d'oxydation des magmas primaires et par conséquent celui de leur manteau source.

Les fO_2 des inclusions magmatiques et des magmas primaires sont d'abord déterminées à partir de leurs rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ en utilisant l'équation de Kress et Carmichael (1991; Section I.1.2) :

$$\ln\left(\frac{X_{Fe_2O_3}^{Liq}}{X_{FeO}^{Liq}}\right) = a \ln fO_2 + \frac{b}{T} + c + \sum_i d_i X_i + e\left[1 - \frac{T_0}{T} - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right] + f \frac{P}{T} + g \frac{(T-T_0)P}{T} + h \frac{P^2}{T} \quad (10)$$

Puis, celles-ci sont déterminées à partir des coefficients de partage du V entre les liquides silicatés et les olivines grâce à l'équation proposée par Mallmann et O'Neill (2013; Section I.1.2) :

$$\log_{10} fO_2 = -7.7 - \left(\frac{\log_{10} D_V^{Ol/Liq}}{0.2639} \right) - \left(\frac{822 - 3328(1 - Mg_{\#}^{Ol})^2 + 5326X_{K0.5}^{Liq} + 746(X_{CaO}^{Liq} + X_{NaO_{0.5}}^{Liq}) - 3254(X_{SiO_2}^{Liq} + X_{AlO_{1.5}}^{Liq})}{0.2639T} \right) \quad (11)$$

Enfin, les fO_2 des magmas primaires sont déterminées à partir des rapports d'éléments en traces (i.e. V/Yb et V/Sc) en calibrant les variations de ces rapports grâce à ceux obtenus lors de la modélisation de la fusion du manteau dans différentes conditions d'oxydation (Laubier et *al.*, 2014; Lee et *al.*, 2005, 2010; Li et Lee, 2004; Mallmann et O'Neill, 2009).

Chapitre II

Les inclusions magmatiques : échantillonnage, préparation et caractérisation

L'état d'oxydation du manteau supérieur terrestre est souvent estimé à partir de la fugacité d'oxygène des magmas émis en surface. Cependant, de nombreux auteurs ont démontré que certains processus pétrogénétiques, comme la cristallisation fractionnée ou le dégazage d'éléments volatils, peuvent modifier la fO_2 des magmas durant leur remontée vers la surface (e.g. Cottrell et Kelley, 2011; Kelley et Cottrell, 2012; Moussallam et *al.*, 2016). Les inclusions magmatiques piégées dans les minéraux au cours de leur formation permettent d'échantillonner le magma tout au long de son évolution et ainsi de conserver des informations perdues par les laves émises en surface (e.g. Kent, 2008; Roedder, 1979; Schiano, 2003; Sobolev, 1996). L'étude d'inclusions magmatiques piégées précocement après la fusion du manteau peut donc nous permettre de nous affranchir au mieux des effets de ces processus secondaires et de déterminer l'état d'oxydation des liquides magmatiques à l'équilibre avec le manteau. Par conséquent, l'étude de ces inclusions peut nous permettre de quantifier plus précisément l'état d'oxydation du manteau supérieur dans les différents contextes géodynamiques.

Ce chapitre présente l'objet d'étude de cette thèse : les inclusions magmatiques. Il traite (1) des connaissances générales que nous avons de cet outil, (2) de l'échantillonnage et de la préparation des inclusions utilisées au cours de cette thèse, (3) des techniques analytiques employées pour leur caractérisation en éléments majeurs, volatils et en traces et (4) des méthodes de correction des modifications post-piégeage utilisées.

II.1. Les inclusions magmatiques

Les inclusions magmatiques sont de petites gouttelettes de liquide silicaté, de taille généralement inférieure à 300 μm , piégées dans les minéraux au cours de leur croissance (Figure II.1-1).

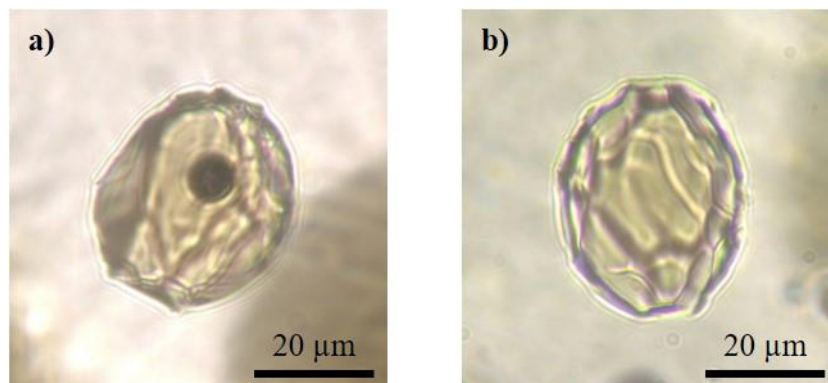


Figure II.1-1 : Photographies d'inclusions magmatiques vitreuses (a) avec bulle et (b) sans bulle de rétraction thermique. Les deux inclusions magmatiques ont été piégées dans des olivines fortement magnésiennes ($Fo > 80 \%$) de l'échantillon provenant du Mont Meager (Aw-15-185 ; ceinture volcanique Garibaldi). Elles ne présentent aucune cristallisation de minéraux fils ou de dévitrification (Section II.1.2.2). Ces inclusions montrent une texture en « peau de raisin » qui pourrait résulter de la cristallisation centripète du minéral hôte aux parois des inclusions (Section II.1.2.2).

S'il existe un lien co-génétique entre la formation des inclusions et des cristaux hôtes, celles-ci sont dites primaires. Elles sont alors distribuées de manière aléatoire dans les cristaux ou soulignent leurs plans de croissance. Celles-ci peuvent également présenter la forme de la structure cristallographique du cristal hôte. Cette forme, dite de « cristal négatif », résulte de processus de maturation de l'inclusion, lui permettant ainsi de minimiser son énergie de surface. En revanche, si ces inclusions s'alignent le long de cicatrices de fractures ou de plans de déformation, celles-ci sont secondaires et se sont formées après la cristallisation du minéral hôte (e.g. Frezzotti, 2001; Schiano, 2003). Dans le cadre de cette thèse, seules les inclusions magmatiques primaires piégées dans les olivines sont utilisées.

II.1.1. Les inclusions magmatiques primaires

Les inclusions magmatiques primaires sont piégées tout au long de l'évolution du magma et peuvent nous donner accès à des compositions non représentées par les compositions des laves émises en surface en raison des processus de différenciation, mélange, assimilation que peuvent subir les magmas lors de leur transport vers la surface. Par conséquent, les inclusions magmatiques primaires peuvent être des outils intéressants afin de déterminer les compositions et l'état d'oxydation des liquides magmatiques formés rapidement après la fusion du manteau.

Faure et Schiano, (2005) ont étudié les mécanismes de formation des inclusions magmatiques primaires en réalisant des expériences de cristallisation de forstérite à 1 atm à partir d'un liquide de composition simplifié (CMAS ; Figure II.1-2).

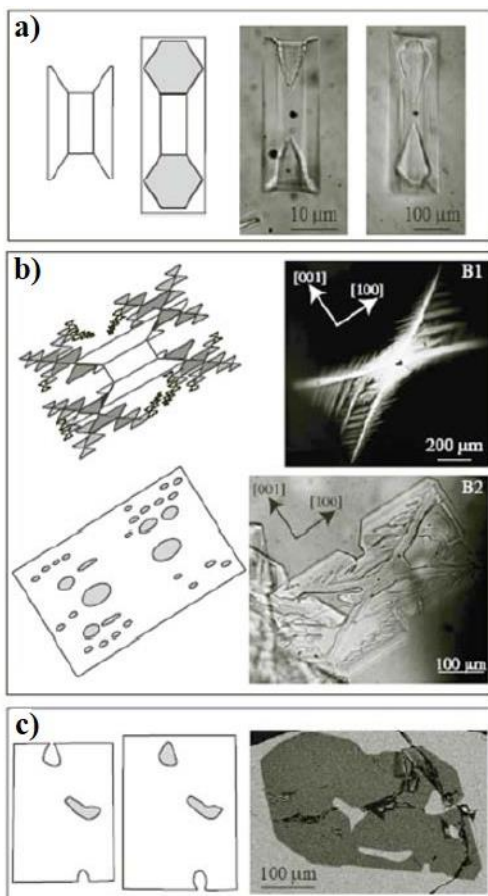


Figure II.1-2 : Schémas et photographies décrivant la formation des inclusions magmatiques en fonction du mécanisme de croissance des minéraux (résultats d'expériences de Faure et Schiano (2005)). Sont représentées des inclusions piégées dans (a) des olivines squelettiques, (b) des olivines dendritiques et (c) des olivines automorphes. Il est important de souligner que, contrairement aux autres morphologies, les inclusions magmatiques piégées dans les olivines automorphes (c) sont distribuées de manière aléatoire. Figure modifiée de Faure et Schiano (2005).

Lors d'un **refroidissement rapide**, les olivines vont cristalliser sous forme squelettique ou dendritique, ce qui génère la formation de cavités. En se fermant, ces cavités piègent du liquide magmatique et forment des inclusions (Figure II.1-2a-b). Lors de cette cristallisation, la vitesse d'inter-diffusion des éléments entre le cristal et l'interface minéral-liquide est plus rapide que la diffusion des éléments dans le liquide silicaté. Le cristal est alors en équilibre avec le liquide magmatique se trouvant à proximité de l'interface minéral-liquide et qui sera piégé dans les cavités. Toutefois ce liquide ne sera pas représentatif du magma parent (Figure II.1-3 : Faure et Schiano, 2005).

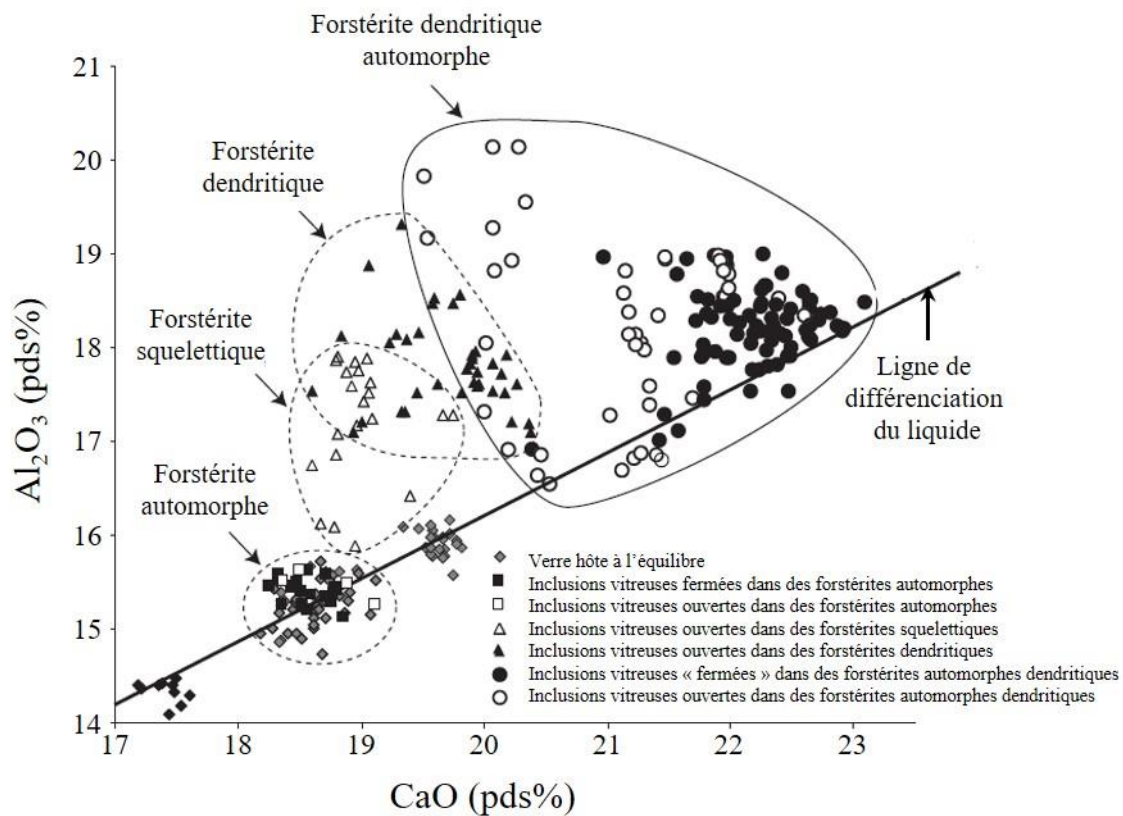


Figure II.1-3 : Teneurs en Al_2O_3 et en CaO (pds%) de verres hôtes à l'équilibre et d'inclusions vitreuses formées lors de la cristallisation d'olivine dans le système CMAS pour des taux de refroidissement et des degrés de sur-refroidissement variables. Les compositions des inclusions magmatiques piégées dans les olivines de différentes morphologies (i.e. squelettiques, dendritiques, dendritiques automorphes et automorphes) sont comparées à celles représentées par la ligne de différenciation du liquide définie à partir des compositions des verres hôtes. Figure modifiée de Faure et Schiano (2005).

Lors d'un **refroidissement lent**, les olivines vont cristalliser sous forme automorphe (Figure II.1-2c). Le mécanisme de formation des inclusions lors de ce refroidissement n'est pas encore bien compris. D'après leur étude, Faure et Schiano (2005) émettent l'hypothèse que ces inclusions se forment par un processus de croissance en spirale contrôlé par les dislocations vis se formant à l'interface minéral-liquide. Lors d'un refroidissement lent, la vitesse de diffusion des éléments dans le liquide magmatique est plus rapide que l'inter-diffusion des éléments entre le cristal et l'interface minéral-liquide. Par conséquent, le liquide magmatique à proximité de cette interface conserve sa composition et l'inclusion formée est représentative du magma parent (Figure II.1-3).

La formation des inclusions magmatiques est donc gouvernée par les mécanismes de croissance de leurs cristaux hôtes et leurs compositions sont dépendantes de la vitesse de refroidissement du liquide magmatique à partir duquel leurs hôtes cristallisent. Une inclusion magmatique n'est représentative du liquide piégé que lorsque celle-ci s'est formée lors d'un refroidissement lent (Figure II.1-3).

II.1.2.Modifications post-piégeage d'une inclusion magmatique

Une fois piégées, les inclusions magmatiques sont isolées de l'environnement externe. Cependant, celles-ci peuvent subir un ensemble de changements tels que la formation d'une bulle, la cristallisation de minéraux ou la diffusion d'éléments chimiques. Ces processus pouvant modifier leurs compositions chimiques, il est important de connaître ces effets afin d'identifier les inclusions dont les compositions sont les plus proches de celles initialement piégées.

II.1.2.1. Evolution de la pression interne d'une inclusion

Le premier processus pouvant affecter les inclusions magmatiques est l'évolution de sa pression interne. Lorsqu'une inclusion magmatique est piégée dans le cristal hôte, sa pression interne (P_{int}) correspond à la pression initiale P_0 régnant lors de la croissance du cristal hôte. Lors de la remontée du cristal vers la surface, la pression et la température du système changent.

Les coefficients d'expansivité et de compressibilité de l'inclusion étant différents de ceux de son cristal hôte, la pression interne de l'inclusion (P_{int}) devient différente de P_0 et de la pression s'exerçant à la surface du cristal hôte. Il est communément admis qu'après son piégeage, une inclusion est un système quasi-isochoire (i.e. son volume ne varie pas : $dV = 0$) dont le rapport dP/dT correspond à celui entre le coefficient d'expansion thermique et de compressibilité du liquide (Lowenstern, 1994). Si le cristal ne subit pas de déformation visqueuse ni de fracturation, alors il contient partiellement la différence de pression entre l'inclusion et l'environnement externe. Cependant, la température est le principal paramètre contrôlant la pression interne de l'inclusion.

Toutefois, la déformation élastique du cristal hôte a un effet non négligeable sur l'évolution de la pression interne de l'inclusion (Schiano et Bourdon, 1999; Tait, 1992; Zhang, 1998). La pression interne d'une inclusion sphérique (P_{int}), située au centre d'un cristal sphérique ayant une déformation élastique linéaire, est définie au cours de la décompression par l'équation (Schiano et Bourdon, 1999; Zhang, 1998) :

$$P_{int} = \frac{\left(P_0 \left(\frac{1}{K_h} - \frac{1}{K_i} \right) - P_{ext} \left(\frac{1}{K_h} + \frac{3}{4G_h} \right) + \gamma_h - \gamma_i \right)}{\left(\frac{1}{K_h} \left(\frac{x}{x-1} \right) - \frac{1}{K_i} - \frac{3}{4G_h(1-x)} \right)} \quad (20)$$

avec P_0 : la pression initiale lors de la formation de l'inclusion magmatique, P_{ext} : la pression externe de confinement, K_i et K_h : les modules d'élasticité volumiques de l'inclusion et du cristal, respectivement, x : le rapport du rayon de l'inclusion sur celui du cristal hôte et G_h : le module de cisaillement du cristal hôte. γ est une fonction de la variation de la température et est donné par la relation :

$$\gamma = \int_{T_0}^T \alpha dT \quad (21)$$

où α correspond au coefficient d'expansion thermique et T_0 à la température initiale lors du piégeage de l'inclusion. Lors de la formation de l'inclusion, la pression de confinement (P_{ext}) et la pression interne de l'inclusion (P_{int}) sont à l'équilibre. Aucune contrainte n'est alors appliquée à la surface du cristal hôte. Lorsque le cristal remonte vers la surface, le liquide magmatique piégé a tendance à se dilater plus vite que son cristal hôte (Figure II.1-4) car le module d'élasticité du liquide est plus faible que les constantes d'élasticité du cristal. Cette

différence de vitesse de dilatation entraîne alors une surpression de l'inclusion. La surpression est d'autant plus importante lorsque les éléments volatils initialement dissous dans le liquide s'exsolvent lors de la décompression. Lorsque la contrainte de dilatation liée à la décompression du liquide silicaté atteint une valeur critique, l'inclusion subit une décrépitation (Tait, 1992). Par ailleurs, la plus grande partie de la décompression d'une inclusion se produit lors du refroidissement final (Figure II.1-4). Cette observation s'explique par le fait que le coefficient d'expansion thermique est plus faible pour le cristal hôte que pour le liquide piégé.

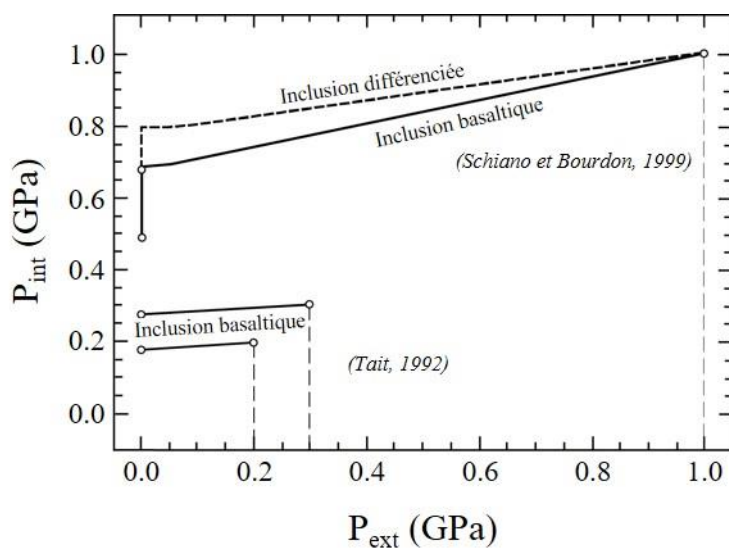


Figure II.1-4 : Pression interne (P_{int}) d'inclusions différenciées et basaltiques piégées dans des olivines en fonction de la pression externe de confinement (P_{ext}) lors de la décompression et du refroidissement. Les courbes d'évolution ont été calculées à partir des équations de Tait (1992) et Schiano et Bourdon (1999) pour un régime de déformation élastique. Figure modifiée de Laubier (2006), modifiée de Schiano (2003).

Lorsque la déformation du minéral hôte n'est pas suffisante pour accommoder la dilatation de l'inclusion au cours de la décompression, l'inclusion subit une décrépitation (Figure II.1-5). Lorsque cet évènement se produit, le liquide magmatique initialement piégé peut sortir de la cavité formée par le cristal (Tait, 1992). L'effet de la décrépitation est particulièrement important sur la composition en éléments volatils de ce liquide. En effet, les éléments volatils initialement dissous dans le liquide silicaté peuvent diffuser vers l'environnement extérieur et le liquide silicaté n'est alors plus représentatif du liquide initialement piégé.

II.1.2.2. Modifications post-piégeage en système clos

Tout d'abord, nous allons considérer qu'une fois piégées, les inclusions magmatiques se comportent en système clos sans échange avec le cristal hôte ou l'environnement extérieur. Lors du refroidissement, le liquide magmatique piégé subit une décompression plus importante que son cristal hôte de par leur différence de coefficient d'expansion thermique. Lors de cette décompression, le liquide magmatique peut devenir saturé en éléments volatils. Lorsque le liquide atteint sa limite de saturation, les volatils initialement dissous s'exsolvent et forment une bulle dite de rétraction thermique (Figures II.1-1a, II.1-5 et II.1-6). Bien que cette bulle soit généralement constituée d'une phase vapeur, celle-ci peut se composer d'un fluide dense (liquide + vapeur) à haute pression. Lors du refroidissement, la pression de confinement autour de la bulle diminue. Afin de compenser cette décompression, la taille de la bulle augmente jusqu'au passage de la transition vitreuse du liquide piégé (Schiano, 2003).

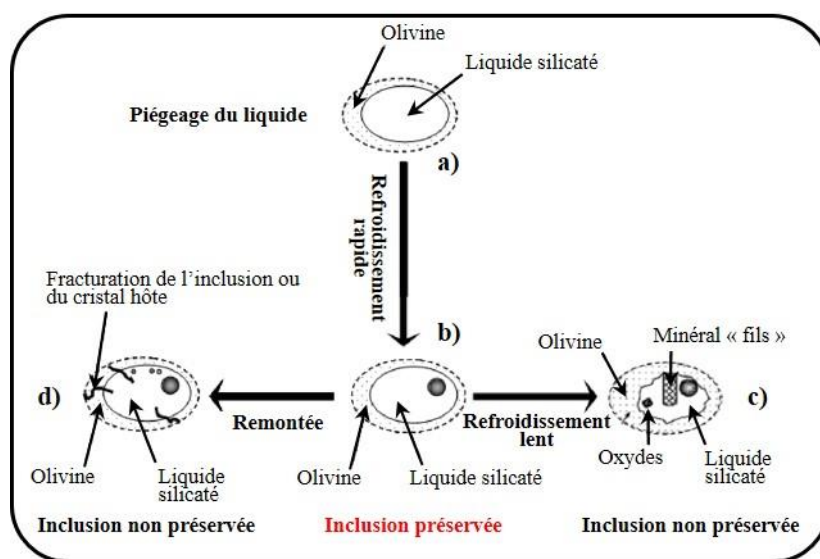


Figure II.1-5 : Schéma illustrant les modifications post-piégeage d'une inclusion magmatique piégée dans une olivine. Sont représentés en (a) le piégeage du liquide silicaté lors de la croissance du minéral hôte, (b) une inclusion ayant refroidi rapidement. L'inclusion est vitreuse mais présente une bulle de rétraction thermique, (c) une inclusion ayant refroidi lentement. Le minéral hôte a cristallisé sur la bordure de l'inclusion. Des minéraux fils et des oxydes ont également cristallisé à partir du liquide piégé, et (d) la fracturation de l'olivine et/ou de l'inclusion lors de la remontée du magma vers la surface. Lorsqu'une fracturation se produit, les éléments volatils peuvent diffuser vers l'extérieur, modifiant ainsi la composition chimique de l'olivine. Figure modifiée de Spilliaert (2006), modifiée de Frezzotti (2001).

Lors d'un **refroidissement lent**, des minéraux peuvent cristalliser au sein de l'inclusion, au dépend du liquide magmatique. Celui-ci étant généralement à saturation avec le cristal hôte lors du piégeage, la phase hôte est la première à cristalliser. La nucléation de cristaux isolés demandant une énergie importante, la cristallisation de cette phase se produit sous forme de surcroissance en bordure de l'inclusion (Figure II.1-5). La surcroissance du minéral hôte est un processus affectant couramment les inclusions. Toutefois, des méthodes existent, en particulier dans le cas des inclusions piégées dans les cristaux d'olivine, afin de mettre en évidence et de corriger numériquement les compositions affectées. La méthode appliquée aux inclusions de cette étude est décrite en détails dans la Section II.4.2. De nouvelles phases, appelées minéraux fils, peuvent également cristalliser au cours du refroidissement à partir du liquide piégé (Figures II.1-5 et II.1-6a). Ces nouvelles phases se forment par nucléation hétérogène car celle-ci nécessite un degré de sursaturation plus faible que la nucléation homogène. Le taux de cristallisation d'une inclusion magmatique dépend du taux de refroidissement mais également de la composition du liquide magmatique piégé. Si le liquide silicaté a déjà passé la transition vitreuse, un refroidissement lent ou une exposition prolongée à haute température peut engendrer la dévitrification de l'inclusion magmatique (Figure II.1-6b).

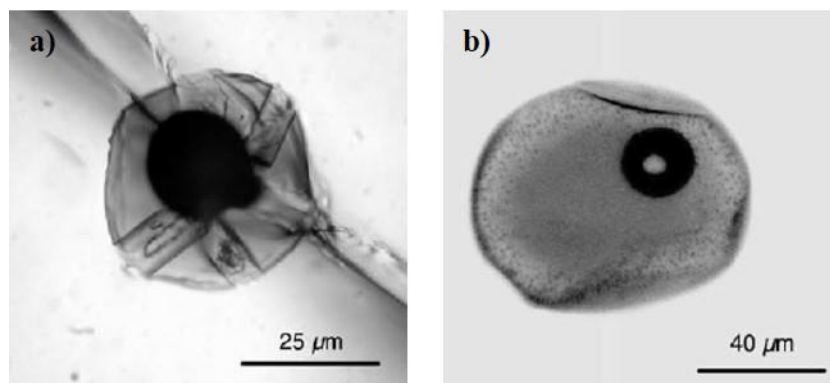


Figure II.1-6 : Photographies d'inclusions magmatiques piégées dans des cristaux d'olivine (a) contenant des minéraux fils formés lors d'un refroidissement naturel en système clos (inclusion provenant d'un basalte alcalin du Puy Beaunit, Chaîne des Puys, Massif Central) et (b) montrant une dévitrification (inclusion provenant de l'échantillon de MORB ARP73-10-03, zone FAMOUS, dorsale médio-océanique de l'Atlantique Nord). Photographies de Schiano (2003).

Le verre cristallise alors de nouvelles phases minérales sous forme d'agrégats dendritiques, de microlithes ou de sphérules, du bord vers le centre de l'inclusion. La température du liquidus constitue la limite supérieure de la dévitrification (e.g. Frezzotti, 2001; Laubier, 2006; Schiano, 2003).

Afin de nous affranchir au mieux de ces processus, nous avons sélectionné, par observation au microscope optique, les inclusions ne présentant ni de minéraux fils, ni de dévitrification. Ces inclusions sont dites « vitreuses ». La majorité des inclusions que nous avons sélectionnées présentent une bulle de rétraction thermique et une texture en « peau de raisin ». Cette texture pourrait résulter de la cristallisation centripète du minéral hôte aux parois des inclusions (Figure II.1-7). Les inclusions provenant de l'échantillon collecté au Mont Etna (SVP291c) présentent généralement un ou deux spinelles de petite taille (Figure II.1-7b).

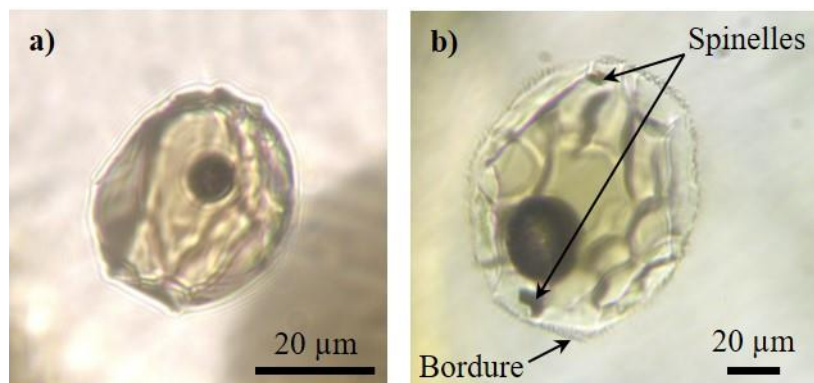


Figure II.1-7 : Photographies d'inclusions magmatiques piégées dans des olivines magnésiennes ($Fo > 80 \%$) provenant (a) du Mont Meager (Aw-15-185 ; ceinture volcanique Garibaldi) et (b) du Mont Etna (SVP291c). Les deux inclusions présentent une bulle de rétraction thermique et une texture en « peau de raisin ». Les inclusions provenant de l'échantillon SVP291c (b) présentent un ou deux spinelles de petite taille ainsi qu'une bordure supplémentaire dont l'origine n'est pas bien contrainte.

La cristallisation de ces spinelles peut être simultanée à celle du minéral hôte ou post-piégeage. Cependant, aucune évidence de la présence de spinelles piégés dans l'olivine hôte n'est observable dans cet échantillon. Nous ne pouvons donc pas affirmer que les spinelles ont cristallisé en même temps que le minéral hôte. Néanmoins, le volume représenté par ces spinelles par rapport à celui du liquide silicaté des inclusions est faible. Par conséquent, nous

pouvons supposer qu'une cristallisation post-piégeage de cette phase n'aurait pas sensiblement affecté les compositions des inclusions. Il est également possible d'observer une bordure de texture différente autour de ces inclusions (Figure II.1-7b). Toutefois, l'origine de cette bordure n'étant pas bien contrainte, il nous est difficile d'expliquer la raison de sa présence autour des inclusions de cet échantillon.

Par ailleurs, plusieurs auteurs ont démontré que les inclusions magmatiques peuvent se rééquilibrer avec le cristal hôte ou le liquide externe par diffusion chimique (e.g. Bucholz et al., 2013; Chen et al., 2011; Cottrell et al., 2002; Danyushevsky et al., 2000; Gaetani et Watson, 2000, 2002; Portnyagin et al., 2008; Qin et al., 1992). Par exemple, plusieurs études menées sur des inclusions piégées dans des olivines ont mis en évidence des processus de rééquilibration Fe-Mg entre les inclusions et leurs cristaux hôtes, se traduisant par une diminution de la teneur en FeO* des inclusions magmatiques (e.g. Bouvier et al., 2008; Brounce et al., 2014; Hartley et al., 2017; Kelley et Cottrell, 2009; Laubier et al., 2012). L'ensemble de ces études souligne donc que les inclusions magmatiques ne se comportent pas toujours en système clos mais plutôt en système ouvert.

II.1.2.3. Evolution des inclusions magmatiques en système ouvert

Comme nous l'avons mentionné dans la section précédente, les inclusions magmatiques peuvent se rééquilibrer avec le cristal hôte ou le liquide externe par diffusion chimique (e.g. Bucholz et al., 2013; Chen et al., 2011; Cottrell et al., 2002; Danyushevsky et al., 2000; Gaetani et Watson, 2000, 2002; Portnyagin et al., 2008; Qin et al., 1992). D'après les travaux de Qin et al. (1992), le degré de diffusion observé pour un cristal sphérique contenant une inclusion en son centre dépend de la taille de l'inclusion et de son hôte, du coefficient de diffusion des éléments à travers le cristal hôte et du coefficient de partage des éléments entre le cristal hôte et le liquide silicaté. Ainsi, les compositions en éléments incompatibles des inclusions magmatiques sont mieux préservées que celles en éléments compatibles et modérément compatibles. Le degré de rééquilibration des éléments dépend donc également de la nature du minéral hôte.

II.1.2.3.1. La rééquilibration Fe-Mg

Les inclusions étudiées au cours de cette thèse étant piégées dans des olivines, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la rééquilibration Fe-Mg. Plusieurs études ont été menées afin de contraindre ce processus et deux modèles de rééquilibration Fe-Mg ont été présentés : l'un proposant un échange Fe-Mg entre l'inclusion et le cristal hôte (Danyushevsky et *al.*, 2000) et l'autre entre l'inclusion et le liquide externe (Gaetani et Watson, 2000, 2002).

Le modèle de Danyushevsky et *al.* (2000)

D'après Danyushevsky et *al.* (2000), lors d'un **refroidissement rapide** l'olivine peut cristalliser par surcroissance sur les parois de l'inclusion (Section II.1.2.2). La bordure d'olivine formée est zonée, montrant un enrichissement en FeO* et un appauvrissement en MgO vers le centre de l'inclusion. De plus, la cristallisation de l'olivine appauvrit progressivement la teneur en MgO du liquide piégé (Figure II.1-8 ; trajet A-B). Cependant, la durée de refroidissement est trop courte pour permettre une rééquilibration Fe-Mg de la bordure d'olivine cristallisée aux parois de l'inclusion avec le cristal hôte. Cette bordure peut alors être expérimentalement ou numériquement dissoute afin de corriger la composition du liquide silicaté piégé (Section II.4.2).

Lors d'un **refroidissement lent**, la durée de refroidissement est assez longue pour permettre la rééquilibration Fe-Mg entre la bordure d'olivine cristallisée aux parois de l'inclusion et le cristal hôte. La bordure se rééquilibre progressivement avec le cristal hôte par diffusion du Mg du volume initial de l'inclusion vers le cristal hôte et de Fe du cristal hôte vers le volume initial de l'inclusion jusqu'à ce que la zonation disparaisse. Lorsque la rééquilibration est complète, la composition moyenne de la bordure d'olivine est similaire à celle du cristal hôte (Figure II.1-8 ; trajet A-B₂). D'autre part, la vitesse de diffusion des éléments dans les liquides étant plus rapide que dans les cristaux, ce processus s'accompagne d'une rééquilibration du liquide piégé avec la bordure d'olivine. Une fois le liquide silicaté rééquilibré, sa teneur en FeO* est plus faible que lors de son piégeage et que le liquide magmatique environnant. Ainsi, des inclusions ayant subi une « perte en fer » montrent des teneurs en FeO* plus faibles que les matrices, les verres matriciels ou les échantillons analysés

en roches totales provenant des mêmes suites magmatiques, tandis que les autres oxydes ont des teneurs comparables (Figure II.1-9).

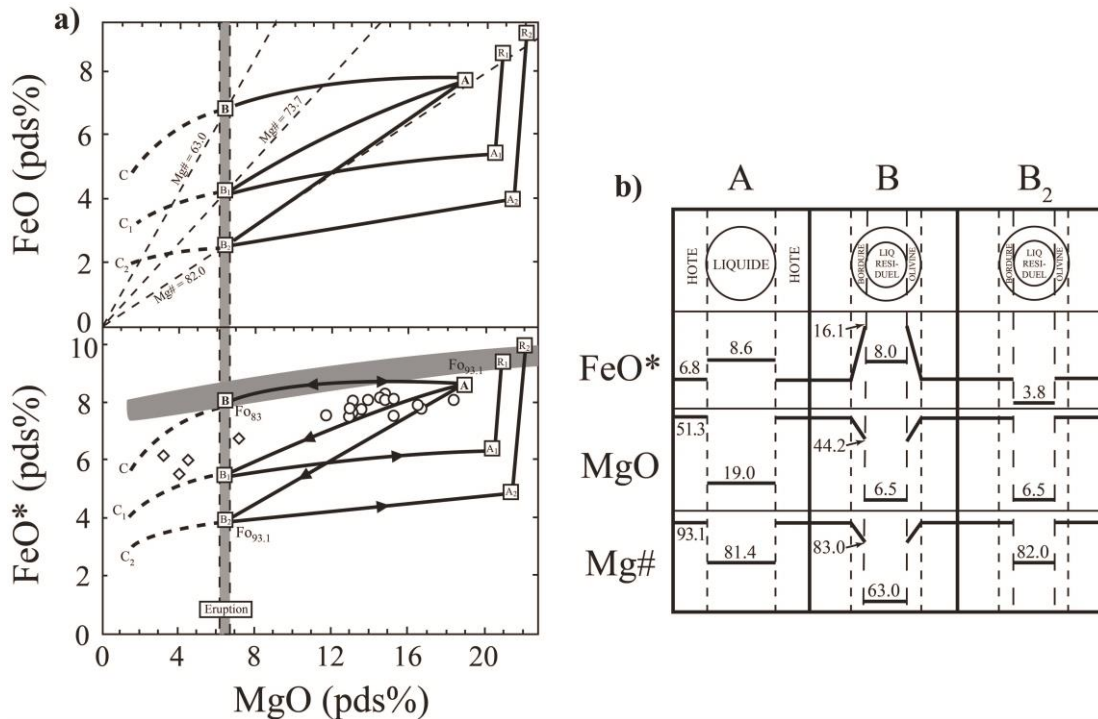


Figure II.1-8 : Processus de rééquilibration Fe-Mg des inclusions magmatiques piégées dans des olivines d'après le modèle de Danyushevsky *et al.* (2000). Le graphique (a) représente les trajets de rééquilibration d'un liquide silicaté parental A du groupe Ouest de boninites riches en Ca de Tonga piégé dans une olivine Fo_{93.1}. Le champ grisé représente la tendance évolutive des roches totales et des verres. Les cercles et diamants vides représentent respectivement les compositions d'inclusions homogénéisées et naturellement trempées piégées dans des olivines fortement magnésiennes. Les droites grisées et bordées par des pointillés fins correspondent aux droites FeO*/MgO sur lesquelles le liquide silicaté résiduel dans l'inclusion est à l'équilibre avec la bordure d'olivine formée sur ses parois au moment de l'éruption. Le trajet A-B représente l'évolution de la composition de l'inclusion lors de la cristallisation de la bordure d'olivine sur ses parois pendant le refroidissement avant l'éruption. Le trajet B-C correspond à l'évolution de la composition de l'inclusion due à la cristallisation rapide d'olivine de trempé durant l'éruption. L'homogénéisation de l'inclusion ayant suivi le trajet A-B-C permet d'inverser ce trajet et de restaurer la composition initiale du liquide A. Les trajets A-B₁-C₁ et A-B₂-C₂ représentent l'évolution de la composition de l'inclusion lorsque celle-ci subit une rééquilibration partielle (50 %) et totale avec le cristal hôte, respectivement. Les trajets B₁-C₁ et B₂-C₂ peuvent être inversés lors de l'homogénéisation de l'inclusion. En revanche, lors de l'augmentation de la température d'homogénéisation, la composition du liquide silicaté évolue vers les compositions A₁ et A₂ respectivement, dont les teneurs en FeO* sont plus faibles que pour le liquide initial A. Les compositions R₁ et R₂ correspondent aux compositions du liquide silicaté lorsque l'inclusion a le temps de se rééquilibrer avec son cristal hôte à la température d'homogénéisation. Le schéma (b) représente l'évolution des teneurs en MgO, FeO* et du Mg# de l'inclusion et de l'olivine pour les conditions A, B et B₂. Figure modifiée de Laubier (2006), modifiée de Danyushevsky *et al.* (2000).

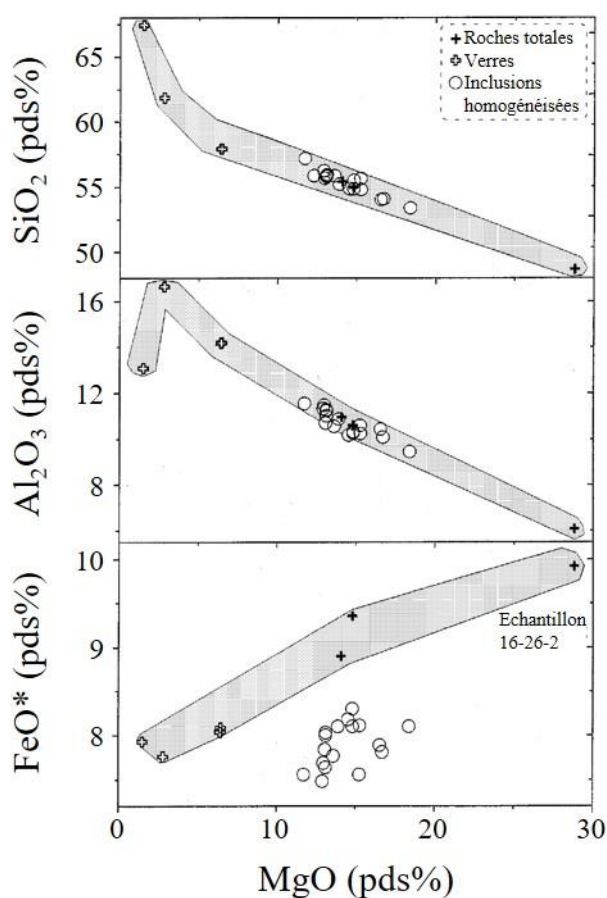


Figure II.1-9 : Teneurs en SiO_2 , Al_2O_3 et FeO^* en fonction des teneurs en MgO (pds%) de roches totales (croix noires), de verres de bordures de laves en coussins (croix blanches) et d'inclusions magmatiques homogénéisées piégées dans des olivines $\text{Fo}_{89.5-92}$ provenant de la suite du groupe Ouest de boninites riches en Ca de Tonga. Figure modifiée de Danyushevsky et al. (2000).

Dans le modèle proposé, le volume initial du cristal hôte est assez important pour que la rééquilibration par « perte en fer » entre la bordure d'olivine cristallisée aux parois de l'inclusion et le liquide piégé n'affecte pas sa composition. La composition du cristal hôte étant conservée, il est possible de reconstituer la composition du liquide à l'équilibre avec celui-ci. Pour cela, ces auteurs ont développé le programme Petrolog3 (Danyushevsky et Plechov, 2011) qui permet de corriger numériquement les compositions des inclusions magmatiques affectées par ce processus de rééquilibration. Toutefois, la détermination de la composition initiale du liquide piégé nécessite de connaître la teneur en FeO^* du liquide avant que celui-ci ne soit affecté par la « perte en fer ». D'autre part, Danyushevsky et al. (2000) ont mis en évidence que la « perte en fer » est un processus couramment observé dans les inclusions issues de basaltes d'arc. Toutefois, les inclusions d'une même suite magmatique peuvent subir un degré de rééquilibration et donc une « perte en fer » variable (Figure II.1-8a). Ils ont également montré que le degré de rééquilibration et de « perte en fer » d'une inclusion sont dépendants de l'intervalle de température entre son piégeage et l'éruption. Ainsi une inclusion magmatique

piégée tôt dans l'histoire magmatique du système peut subir une « perte en fer » plus importante qu'une inclusion piégée peu avant une éruption.

Le modèle de Gaetani et Watson (2000, 2002)

Contrairement aux auteurs précédents, Gaetani et Watson (2000, 2002) proposent un modèle numérique prenant en considération une inclusion, son cristal hôte mais également le liquide magmatique environnant. Ce modèle montre que lors d'un **refroidissement rapide** ($\sim 100^\circ\text{C/h}$; taux de refroidissement attendu pour les laves) le liquide piégé et le liquide environnant évoluent par cristallisation fractionnée et forment une bordure d'olivine progressivement enrichie en FeO^* aux deux interfaces olivine-liquide (Figure II.1-10). Cependant, la durée du refroidissement est trop courte pour permettre des échanges Fe-Mg efficaces à travers l'olivine. Ainsi les zonations des bordures d'olivine sont conservées et la composition du liquide piégé n'est affectée que par la cristallisation d'olivine aux parois de l'inclusion (Section II.1.2.2).

Lors d'un **refroidissement plus lent** ($\sim 0.1^\circ\text{C/h}$; taux de refroidissement attendu dans un dyke), les échanges Fe-Mg à travers l'olivine deviennent efficaces et permettent des échanges Fe-Mg entre l'inclusion et le liquide magmatique environnant (Figure II.1-10). L'inclusion se comporte alors comme un système ouvert et les échanges Fe-Mg avec l'environnement extérieur modifient la composition du cristal hôte. Ce processus se traduit par la présence de profils de diffusion dans l'olivine à proximité de l'inclusion. La composition initiale du cristal hôte étant modifiée, il est impossible de reconstituer la composition de l'inclusion à l'équilibre avec celle-ci. Ainsi, il est impossible de déterminer la composition initiale de l'inclusion magmatique. De plus, le degré de rééquilibration est d'autant plus important que la différence de composition entre le liquide piégé et le liquide extérieur est importante.

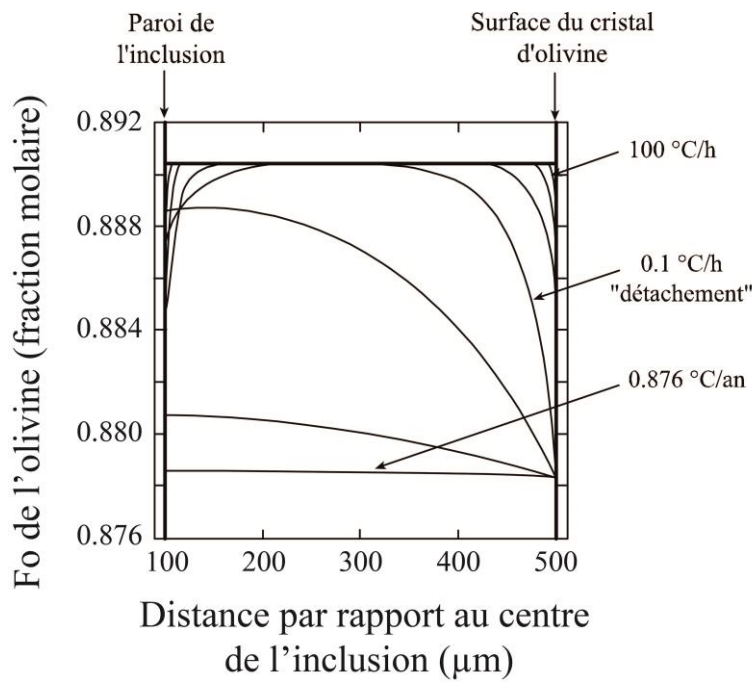


Figure II.1-10 : Teneur en forstérite (Fo) de l'olivine en fonction de la distance au centre de l'inclusion (µm). Ce graphique présente les résultats de simulations numériques durant lesquelles une inclusion de 200 µm piégée dans une olivine de 1 mm de diamètre est soumise à un refroidissement de 1224°C à 1174°C pour des taux de refroidissement de 0.1, 1, 10 et 100 °C/h et de 87.6, 8.76 et 0.876 °C/an. Le passage de l'inclusion en système ouvert (i.e. détachement) se produit à 0.1 °C/h. Figure modifiée de Laubier (2006), modifiée de Gaetani et Watson (2002).

D'après les résultats de ces modélisations, les principaux facteurs contrôlant le passage d'une inclusion en système ouvert sont (1) l'épaisseur d'olivine entourant l'inclusion, (2) le taux de refroidissement et (3) la durée du refroidissement (Figure II.1-11).

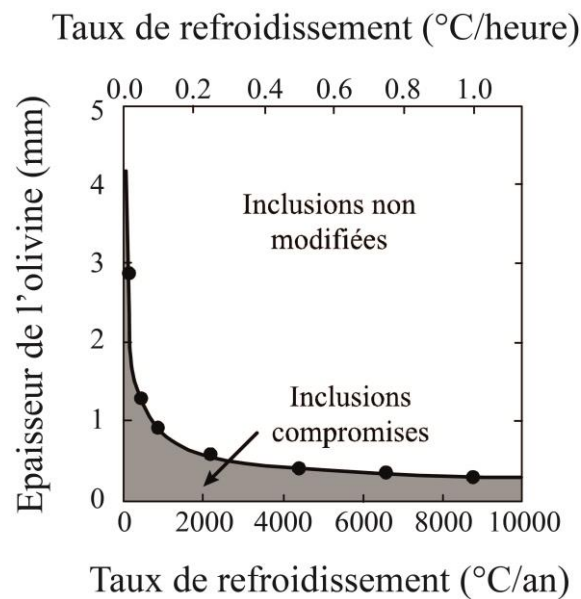


Figure II.1-11 : Epaisseur de l'olivine (i.e. rayon de l'olivine moins le rayon de l'inclusion) en fonction du taux de refroidissement du système. Ce graphique montre la transition entre un comportement en système fermé et ouvert d'une inclusion magmatique. La position de la transition est établie à partir des résultats de simulations numériques (cercles) et calculée à partir de l'équation $Dt/x^2 \approx 0.00429$ (D est la diffusivité, t le temps et x l'épaisseur de l'olivine entourant l'inclusion ; courbe) pour un intervalle de refroidissement de 100 °C. Figure modifiée de Laubier (2006), modifiée de Gaetani et Watson (2002).

Implication de la rééquilibration Fe-Mg sur l'étude des inclusions piégées dans les olivines

Les deux modèles présentés montrent qu'une rééquilibration Fe-Mg entre une inclusion magmatique, l'olivine hôte et le liquide magmatique environnant peut modifier la composition de l'inclusion et plus particulièrement sa teneur en FeO*. Plusieurs études menées sur des inclusions magmatiques piégées dans des olivines ont montré que les inclusions ont été affectées par ce processus de « perte en fer » (e.g. Bouvier et al., 2008; Brounce et al., 2014; Danyushevsky et al., 2000; Hartley et al., 2017; Kelley et Cottrell, 2009; Laubier et al., 2012). La rééquilibration Fe-Mg est donc un processus fréquent. Par ailleurs, lorsque le système est considéré comme étant clos pour l'O₂, le Fe³⁺ est généralement considéré comme un élément incompatible dans l'olivine. La diffusion de FeO* de l'inclusion vers le cristal hôte implique donc une diminution de la teneur en Fe²⁺ de l'inclusion par rapport à sa teneur en Fe³⁺. Ainsi, la rééquilibration Fe-Mg dans un système clos pour l'O₂ induit l'oxydation de l'inclusion. La mise en évidence de ce processus est donc importante lors de l'étude d'inclusions magmatiques piégées dans les olivines et de l'étude de la spéciation du fer dans ces inclusions.

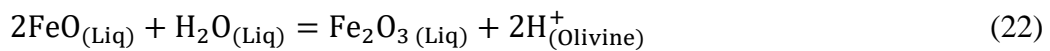
La méthode de mise en évidence de la rééquilibration Fe-Mg des inclusions magmatiques de cette étude ainsi que la méthode utilisée pour les corriger de la « perte en fer » sont détaillées dans la Section II.4.3.

II.1.2.3.2. La rééquilibration des éléments volatils et de la fO₂

Les éléments volatils dissous dans les magmas, ayant une faible solubilité à faible pression, sont généralement exsolvés lors de leur remontée vers la surface. Les laves émises en surface sont alors quasiment totalement dégazées. Les inclusions magmatiques étant piégées tout au long de la remontée des magmas vers la surface, celles-ci peuvent être de bons outils pour déterminer les teneurs pré-éruptives des magmas en éléments volatils (i.e. H₂O, Cl, F, S et CO₂) à condition que les compositions piégées n'aient pas été modifiées après piégeage.

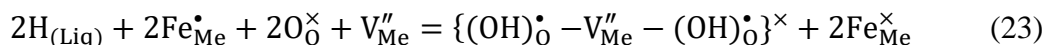
La rééquilibration de l'H₂O et de la fO₂

De nombreux travaux ont été réalisés afin de contraindre le comportement de l'H₂O dans les inclusions magmatiques piégées dans les olivines (e.g. Bucholz et *al.*, 2013; Chen et *al.*, 2011; Danyushevsky et *al.*, 2002; Gaetani et *al.*, 2012; Hauri, 2002; Portnyagin et *al.*, 2008; Roedder, 1979). Roedder (1979) et Danyushevsky et *al.* (2002) ont proposé que la diffusion de l'H₂O par diffusion de H⁺ à travers l'olivine hôte est limitée par les réactions redox pouvant se produire dans le liquide silicaté selon la réaction :

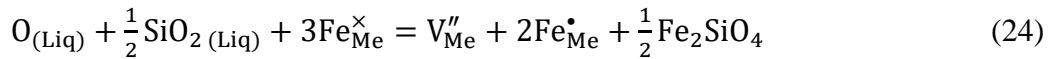


Ainsi, lorsque 2 protons H⁺ diffusent à travers l'olivine, un anion O²⁻ reste dans le liquide silicaté qui s'oxyde. Ces auteurs suggèrent donc que le processus de diffusion de l'H₂O est limité par la quantité de Fe²⁺ du liquide silicaté pouvant être oxydée. La quantité d'H₂O pouvant être perdue ou gagnée par ce processus serait donc inférieure à 1 pds% pour une inclusion de composition basaltique.

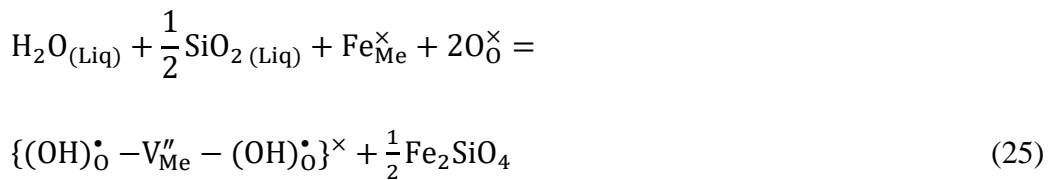
Par la suite, des expériences d'hydratation et de déshydratation d'inclusions magmatiques piégées dans des olivines ont été menées sous fO₂ contrôlée (fixée au tampon Ni-NiO ; Gaetani et *al.*, 2012). Les résultats de ces expériences mettent en évidence que la perte ou le gain d'H₂O dans les inclusions peut être nettement supérieur à 1 pds%. Par ailleurs, les inclusions hydratées montrent une diminution de leurs rapports Fe³⁺/ΣFe inférieure à celle prédite par l'équation 22, tandis que les inclusions expérimentalement déshydratées montrent une diminution au lieu d'une augmentation du Fe³⁺/ΣFe. Ainsi ces auteurs mettent en évidence que la diffusion de l'H₂O et celle de la fO₂ se produisent de manière indépendante. La diffusion des protons H⁺ dans l'olivine peut se produire via l'oxydation/réduction du fer dans un site octaédrique et la destruction/création de 2 défauts OH⁻ associés à un site métallique octaédrique vide. Ce processus est décrit par l'équation suivante (Kohlstedt et Mackwell, 1998) :



Tandis que la rééquilibration de l'O peut se produire via l'oxydation/réduction du fer dans un site octaédrique et la destruction/création d'un site métallique octaédrique vide. Ce processus est donné par l'équation suivante (Nakamura et Schmalzried, 1983) :



Toutefois, les résultats des expériences menées par Gaetani *et al.* (2012) peuvent être expliqués par une rééquilibration de l'H₂O entre le liquide silicaté et l'olivine en combinant les équations 23 et 24 tel que :



En suivant la notation de Kröger-Vink, Fe_{Me}^{\bullet} et Fe_{Me}^{\times} correspondent aux Fe^{3+} et Fe^{2+} respectivement. L'indice « Me » indique que ces deux ions se situent dans un site octaédrique. O_O^{\times} et $(OH)_O^{\bullet}$ correspondent aux espèces O^{2-} et OH^- respectivement et l'indice O indiquent qu'ils se situent dans un site de l'oxygène. V''_{Me} est un site métallique octaédrique vide. Les crochets indiquent un défaut ponctuel. Ce résultat met en évidence que la rééquilibration de l'H₂O se produit par la création/destruction de défauts ponctuels combinée à la croissance/dissolution d'olivine à l'interface olivine-liquide. Bien que la rééquilibration de l'H₂O et celle de la fO_2 se produisent à la même vitesse en raison de la limitation imposée par le site métallique vide, les deux rééquilibrations se produisent de manières indépendantes en suivant les réactions données par les équations 25 et 24 respectivement. Par conséquent, l'H₂O se rééquilibrerait par diffusion des protons H^+ à travers l'olivine tandis que la fO_2 se rééquilibrerait par diffusion à travers les sites métalliques vides. De plus, l'hypothèse de la rééquilibration de l'H₂O par diffusion des protons H^+ à travers l'olivine est supportée par l'observation d'un fort fractionnement D/H dans les inclusions magmatiques dont le rapport est négativement corrélé à leurs teneurs en H₂O (Bucholz *et al.*, 2013; Gaetani *et al.*, 2012; Hauri, 2002). D'après Gaetani *et al.* (2012), le temps de rééquilibration de l'H₂O d'une inclusion de 100 μm piégée dans une olivine de 2 mm de diamètre est de 3 jours à 1150 °C et d'environ 36 heures à 1200 °C.

L'étude menée par Hauri (2002) sur des inclusions piégées dans des olivines provenant de Loihi, du Kilauea, du Mauna Loa et de Koolau (Hawaïi) a mis en évidence que les inclusions provenant du Mauna Loa et du Kilauea ont été affectées par le processus de diffusion de l' H_2O . Cependant, seule une partie des inclusions provenant de Koolau montre des évidences de rééquilibration tandis qu'aucune inclusion de Loihi ne semble affectée par ce processus. De la même manière, Shaw et *al.* (2008) ont montré que les inclusions magmatiques provenant de différents édifices volcaniques de l'arc des Mariannes ne seraient pas ou peu affectées par la rééquilibration de l' H^+ . Le processus de diffusion de l' H^+ est donc observable dans les inclusions magmatiques, mais ne semble pas être un processus systématique. L'étude des teneurs pré-éruptives en H_2O par l'analyse des inclusions magmatiques peut tout de même être fortement biaisée par ce processus post-piégeage. En revanche, la rééquilibration de l' H_2O et celle de la $f\text{O}_2$ des inclusions magmatiques avec le cristal hôte et l'environnement externe s'effectuent par des mécanismes différents. Par conséquent, la perte en H_2O des inclusions par diffusion ne peut pas causer une oxydation des liquides piégés. Ainsi, la diffusion de l' H_2O n'affecte pas l'état redox des inclusions magmatiques.

La perte en CO_2 , Cl, F et S

Les travaux de Bucholz et *al.* (2013) ont également permis de mettre en évidence une diminution des teneurs en CO_2 des inclusions magmatiques lors des expériences de déshydratation. Ainsi les teneurs en CO_2 des inclusions peuvent être modifiées après leur piégeage. D'après ces auteurs, la faible solubilité du CO_2 ainsi que sa faible diffusivité suggèrent que la diminution des teneurs en CO_2 observée ne peut pas être liée à un processus de rééquilibration par diffusion. Ils proposent alors que la diminution observée serait causée par une exsolution du CO_2 suite à la diminution de la pression interne de l'inclusion induite par la perte en H_2O (i.e. rééquilibration de l' H_2O). Par conséquent, la détermination des teneurs en CO_2 des inclusions nécessite l'estimation des teneurs en CO_2 piégées sous forme vapeur dans les bulles. De la même manière, les teneurs en S de ces inclusions diminuent avec la pression, suggérant que le S est affecté par le même processus que le CO_2 . En revanche, les expériences menées par ces auteurs montrent que le Cl et le F ne seraient pas affectés par un processus de diffusion et que les inclusions magmatiques se comporteraient en système clos pour ces deux espèces volatiles.

Wallace et *al.* (2015) ont homogénéisé des inclusions magmatiques piégées dans des olivines provenant d'un échantillon picritique du Mauna Loa afin de dissoudre la bulle de rétraction thermique formée lors de leur refroidissement (Section II.1.2.2) et de déterminer leurs teneurs initiales en CO₂. Les résultats obtenus mettent en évidence que 40 à 90 % du CO₂ initialement dissous dans les inclusions peut être exsolvé dans les bulles de rétraction thermique. Les travaux de Bucholz et *al.* (2013) et Wallace et *al.* (2015) soulignent donc l'importance de prendre en considération les teneurs en éléments volatils piégés dans les bulles lors de la détermination de leurs concentrations dans les inclusions magmatiques. La reconstruction des teneurs initiales en éléments volatils des inclusions peut être effectuée en dissolvant les bulles formées dans ces inclusions à partir d'expériences d'homogénéisation (Wallace et *al.*, 2015). Par ailleurs, les teneurs initiales en CO₂ des inclusions peuvent être recalculées à partir de la détermination de la densité de CO₂ présent dans les bulles par spectroscopie Raman (e.g. Arakawa et *al.*, 2007; Hartley et *al.*, 2014).

II.1.2.3.3. La rééquilibration des éléments en traces

Certains rapports d'éléments en traces comme les rapports V/Sc, V/Yb ou encore le rapport Zn/ Σ Fe peuvent être utilisés comme proxys de la fO_2 des magmas (Laubier et *al.*, 2014; Lee et *al.*, 2005, 2010; Li et Lee, 2004; Mallmann et O'Neill, 2009). L'étude de ces rapports dans les inclusions magmatiques piégées dans les olivines peut donc nous aider à contraindre l'état redox du manteau supérieur.

Cottrell et *al.* (2002) ont étudié le comportement des éléments en traces d'inclusions piégées dans des cristaux de plagioclase et d'olivine. Leurs modélisations ont permis de mettre en évidence que la rééquilibration des éléments en traces dépend de leur coefficient de partage entre le minéral et le liquide silicaté, de leur coefficient de diffusion et de la taille de l'inclusion magmatique. Dans le cas particulier de l'olivine, les terres rares lourdes (HREE) ont des coefficients de partage plus élevés que les terres rares légères (LREE). Par conséquent, les concentrations en HREE des inclusions seront plus affectées par les processus de rééquilibration post-piégeage que les LREE (Figure II.1-12).

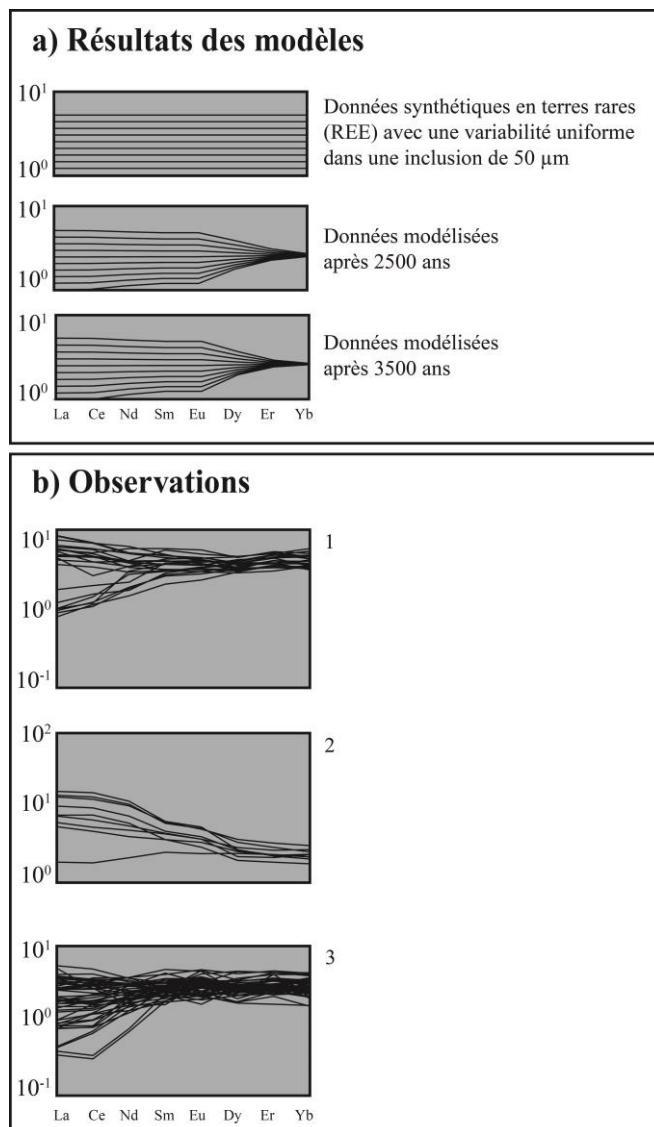


Figure II.1-12 : Rééquilibration des terres rares (REE) dans des inclusions piégées dans des olivines. En (a) est représentée l'évolution des REE dans des inclusions synthétiques (résultats du modèle de Cottrell *et al.* (2002)). La composition initiale des inclusions est variable en REE. Les données sont donc représentées par les écart-types de chaque élément (valeurs en ordonnée dans les graphiques). Dans les résultats présentés, la variabilité initiale est similaire pour l'ensemble des éléments. Au cours de la rééquilibration (d'une durée de 2500 et 3500 ans), la variabilité des éléments est modifiée. Cette variabilité est modifiée de manière différente pour chaque élément. Les résultats des modèles montrent que les HREE se rééquilibrent plus que les LREE. En (b) sont représentées les données en REE de 3 séries d'inclusions magmatiques. Il est possible de constater que les données d'inclusions naturelles ne ressemblent pas aux données de la modélisation. Figure modifiée de Cottrell *et al.* (2002).

D'après leurs travaux, les compositions en éléments en traces des inclusions piégées dans les cristaux d'olivine semblent peu affectées par les processus de rééquilibration post-piégeage, tout du moins pour les LREE et les éléments très incompatibles. Ainsi, ces inclusions semblent conserver des compositions représentatives de celles des magmas parents.

Toutefois, l'étude menée par Spandler *et al.* (2007) sur la rééquilibration des REE entre les inclusions magmatiques et leurs olivines hôtes a mis en évidence que les coefficients de diffusion de ces éléments sont similaires à ceux des éléments divalents Mg et Fe²⁺. D'après ces auteurs, le coefficient de diffusion est le facteur contrôlant le taux de diffusion de ces éléments dans l'olivine et la rééquilibration des REE serait assez rapide pour altérer la composition d'une

inclusion entre le moment de son piégeage et l'éruption (Figure II.1-13). De la même manière, Spandler et O'Neill (2010) ont mis en évidence que les éléments comme le Sc, les REE ou le V peuvent être significativement rééquilibrés en 1 à 5 ans. De plus, ils suggèrent que dans des conditions hydratées, caractéristiques des magmas d'arc, la rééquilibration de ces éléments serait encore plus rapide.

Plus récemment, Cherniak (2010) a déterminé le coefficient de diffusion du La, du Dy et de l'Yb dans des forstérites synthétiques et des olivines magnésiennes naturelles. Cette étude a montré que la diffusivité de ces éléments est similaire et est peu dépendante de l'orientation cristallographique. D'autre part, la modélisation de la rééquilibration de ces éléments entre une inclusion et son olivine hôte, en suivant le modèle de Qin et *al.* (1992) et en prenant en considération leurs coefficients de partage ainsi que leurs coefficients de diffusion, suggère que la durée nécessaire pour rééquilibrer une inclusion est plus longue que la durée entre la formation de l'inclusion et l'éruption (Figure II.1-13).

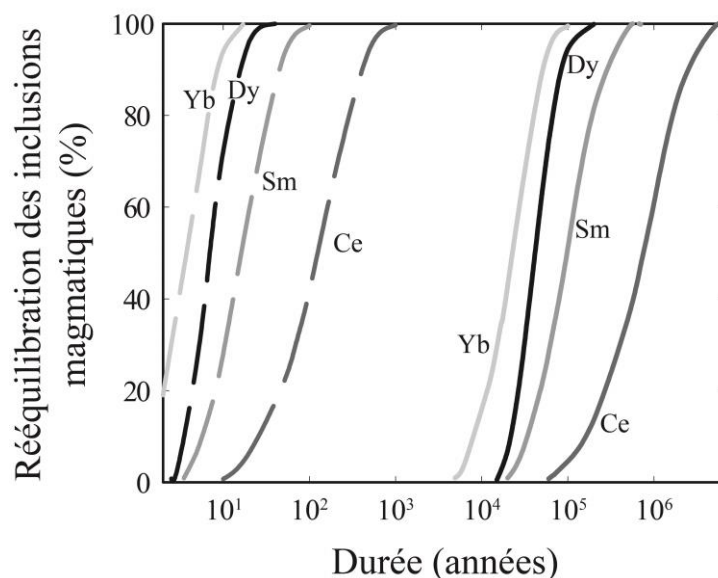


Figure II.1-13 : Pourcentage de rééquilibration des REE d'une inclusion magmatique piégée dans une olivine en fonction du temps. Les modélisations ont été réalisées en suivant le modèle de Qin et *al.* (1992) en considérant une inclusion de 50 μm piégée dans une olivine de 1 mm de diamètre à une température de 1300 °C. Les coefficients de partage des REE utilisés proviennent de l'étude de Spandler et *al.* (2007). Les courbes en traits pleins et pointillés représentent les résultats des modélisations obtenus en utilisant les coefficients de diffusion de Cherniak (2010) et Spandler et *al.* (2007) respectivement. Les résultats obtenus montrent que les durées de rééquilibration des éléments présentés sont de trois ordres de grandeur plus longues pour Cherniak (2010) que pour Spandler et *al.* (2007). Figure modifiée de Cherniak (2010).

Ainsi, les résultats de cette étude sont en accord avec les conclusions de Cottrell et *al.* (2002) et suggèrent que les compositions en terres rares (REE) des inclusions magmatiques ne seraient pas affectées par le processus de rééquilibration.

L'effet de la rééquilibration des éléments en traces entre les inclusions magmatiques et leurs olivines hôtes sur la composition des inclusions est donc encore débattu. Cependant, le V, le Sc ou encore l'Yb sont des éléments moyennement incompatibles dans l'olivine. Par conséquent, il est nécessaire de garder à l'esprit que ces éléments ont pu être affectés par un processus de rééquilibration entre les inclusions et le liquide externe.

II.2. Echantillonnage et préparation des inclusions magmatiques

Pour pouvoir s'affranchir de l'effet des processus secondaires affectant le magma durant sa remontée vers la surface, nous avons choisi d'étudier des inclusions magmatiques primaires (Section II.1) piégées dans des olivines magnésiennes ($Fo > 80 \%$) provenant d'échantillons riches en MgO. Par ailleurs, les processus de modification post-piégeage peuvent modifier la composition des inclusions magmatiques, qui ne sont alors plus représentatives des magmas initialement piégés (Section II.1.2). Nous avons donc sélectionné des échantillons contenant des cristaux dont les inclusions sont affectées le moins possible par les processus post-piégeage (i.e. observation des inclusions magmatiques par microscope optique).

Trois échantillons riches en MgO, présentant des inclusions magmatiques piégées dans des olivines magnésiennes et peu affectées par des modifications post-piégeage, ont été sélectionnés au cours de cette thèse afin d'étudier l'état d'oxydation des magmas primaires (Figure II.2-1 ; Tableau II.2-1). Ces échantillons proviennent :

- D'un niveau de tephra d'âge Pléistocène composant la formation *Mozaic* du complexe volcanique du Mont Meager, situé dans la ceinture volcanique Garibaldi (échantillon Aw-15-185 ; Venugopal et al., en préparation).
- D'un dépôt de retombées pyroclastiques (*FS marker bed*) affleurant sur le flanc est du Mont Etna et mis en place lors d'une éruption subplinienne picritique datée à 3930 ± 60 BP (échantillon SVP291c ; Coltelli et al., 2005; Kamenetsky et al., 2007).
- De tephra mis en place lors de l'éruption de l'Eyjafjallajökull de 2010. L'échantillon a été collecté à 100 m au sud du cratère principal sur la fissure éruptive Fimmvörðuháls (échantillon FH-2 ; Moune et al., 2012).

Les olivines composant ces échantillons ont été triées manuellement sous une loupe binoculaire avant d'être collées sur une lame mince à l'aide d'une résine thermofixante. Puis, celles-ci ont été polies à l'aide de tapis en carbure de silicium afin d'obtenir une surface plane, facilitant l'observation des inclusions magmatiques au microscope optique. Les olivines présentant des inclusions primaires vitreuses (i.e. ne présentant pas de dévitrification ou de minéraux fils ; Section II.1.2.2), de forme sub-sphérique ou en cristal négatif, sans connexion avec l'environnement extérieur et éloignées de leurs bordures et de tout plan de fracture ont été analysées au MEB (Section II.3.1) afin de déterminer leurs teneurs en forstérite. Par la suite, les olivines dont la teneur en forstérite est supérieure à 80 % ont été polies individuellement sur des tapis en carbure de silicium et à suspensions diamantées afin d'amener les inclusions à l'affleurement. Certaines techniques analytiques étant sensibles à la présence du cristal hôte sous l'inclusion magmatique, comme la spectroscopie XANES ou Mössbauer (Chapitre III), la plupart des inclusions ont été polies et mises à l'affleurement sur deux faces parallèles.

Les inclusions magmatiques polies sur deux faces parallèles étant très délicates à manipuler de par leurs faibles épaisseurs, un grand nombre d'entre elles ont été perdues durant leur préparation, réduisant la quantité d'inclusions pouvant être analysées. Par ailleurs, les compositions des inclusions provenant de l'échantillon FH-2 (fissure éruptive Fimmvörðuháls) nous paraissant suspectes, nous les avons retirées de notre jeu de données. Les inclusions provenant de cet échantillon ne sont donc pas utilisées au cours de cette étude.

Des inclusions précédemment préparées et étudiées par M. Laubier et N. Métrich ont été ajoutées à la collection d'inclusions de cette étude afin d'avoir un échantillonnage plus complet des magmas primitifs émis dans les zones de subduction, de points chauds et de rides médio-océaniques (Figure II.2-1 ; Tableau II.2-1). Ces inclusions proviennent :

- D'un dépôt de lapillis picritiques, collecté au niveau de l'anneau de tuf Torgil et de la séquence pyroclastique de Red Cliff à Aoba, situé dans l'arc du Vanuatu (échantillons Ao15, Ao17, Ao2T-T, Ao-T ; Sorbadere et *al.*, 2011).

- De scories formant le cône pyroclastique de La Sommata, île de Vulcano, située dans l'arc éolien, dont l'éruption est datée à environs 50 ka (échantillon Som ; Rose-Koga et *al.*, 2012).
- De l'échantillon St82p collecté au Stromboli, arc éolien, dans une tranchée située à une altitude de 450 m a.s.l sur le flanc nord-est de l'édifice, dans un niveau composé de ponces, de bombes et de quelques scories noires (Métrich et *al.*, 2001; Rosi et *al.*, 2000).
- D'un dépôt de scories picritiques d'âge estimé à 5 000 ans et associé au Piton de la Caille, rift-zone Nord-Ouest du Piton de la Fournaise, île de la Réunion (échantillon CAI ; Bureau et *al.*, 1998a; Bureau et *al.*, 1998b; Laubier, 2006).
- De laves de la zone FAMOUS (ride médio-Atlantique Nord ; échantillons ARP; Kamenetsky, 1996; Laubier et *al.*, 2007, 2012).
- De la ride ultra-lente Gakkel, située dans l'océan arctique (échantillons GAK).



Figure II.2-1 : Carte montrant la localisation des échantillons utilisés au cours de cette thèse. Les MORB sont représentés par une flèche et un cercle verts et les OIB par des cercles jaunes. Les basaltes d'arc ainsi que l'échantillon provenant du Mont Etna sont représentés par des cercles rouges.

Echantillons	ARP1973 -10-003	FH-2	CAI	Aw-15-185	ST82p	FS	ASV-5a†
Localités	Zone FAMOUS	Fimmvörðuháls	Piton de la Caille	Mont Meager	Stromboli	Mont Etna	La Sommata
<i>Références</i>	<i>Kamenetsky (1996)</i>	<i>Sigmarsson et al. (2011)</i>	<i>Laubier (2006)</i>	<i>Stasiuk et Russell (1989)</i>	<i>Rosi et al. (2000)</i>	<i>Coltelli et al. (2005)</i>	<i>Gioncada et al. (1998)</i>
SiO ₂	49.49	46.29	44.10	48.68	50.87	46.69	48.10
TiO ₂	0.68	3.05	2.14	1.64	0.90	0.89	0.82
Al ₂ O ₃	16.65	15.12	10.37	14.58	16.56	10.59	12.75
Fe ₂ O ₃ *	8.86	13.69	13.91	12.02	9.14	10.30	12.36
MnO	0.08	0.18	0.19		0.16	0.17	0.22
MgO	9.6	8.21	18.90	9.00	6.66	14.75	8.34
CaO	13.44	10.03	8.02	8.47	10.91	12.39	12.69
Na ₂ O	1.68	2.74	1.63	3.48	2.39	1.32	2.20
K ₂ O	0.07	0.56	0.24	0.84	1.82	0.65	2.29
P ₂ O ₅	0.03	0.41	0.23	0.30	0.40	0.23	0.24
Total	100.58	99.47	100.80	99.01	100.58	99.88	100
LOI					0.77	1.90	
H ₂ O ⁺		0.08	0.73				
H ₂ O ⁻		-0.89	0.34				

Tableau II.2-1 : Eléments majeurs analysés en roches totales des échantillons utilisés. Fe₂O₃* : Fe total calculé sous la forme Fe₂O₃. LOI : perte au feu. † : Compositions recalculées sur une base anhydre.

II.3. Techniques analytiques pour la caractérisation des inclusions magmatiques et des cristaux hôtes

II.3.1. Détermination de la teneur en forstérite des olivines hôtes par microsonde électronique à balayage (MEB)

Pour étudier les liquides magmatiques peu ou non affectés par des processus secondaires tels que la cristallisation fractionnée ou le dégazage d'éléments volatils, il est nécessaire de choisir des inclusions magmatiques piégées précocement après la fusion du manteau et l'extraction du liquide silicaté. Pour cela, nous avons choisi d'étudier les inclusions magmatiques piégées dans des cristaux d'olivine magnésienne ($Fo > 80 \%$). La microsonde électronique à balayage (MEB) est une technique ponctuelle non destructive, basée sur l'analyse du rayonnement X émis par un échantillon lors de son interaction avec un faisceau d'électrons. Cette méthode, permettant une analyse semi-quantitative des éléments composant un échantillon, est donc adaptée à l'étude préalable des cristaux hôtes des inclusions magmatiques.

Les teneurs en Mg et Fe des olivines présentant des inclusions magmatiques correspondant à nos critères de sélection (Section II.2) ont donc été estimées au MEB avant leur préparation afin de ne sélectionner que les inclusions piégées dans les cristaux les plus magnésiens ($Fo > 80 \%$). Les analyses ont été effectuées au laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France) sur un microscope électronique à balayage JEOL 5910 LV. Celui-ci est équipé d'un spectromètre de rayons X à sélection en énergie EDS-SSD de la marque Bruker, piloté par le logiciel Esprit. Les analyses ont été effectuées sous vide contrôlé de 15 Pa, avec un courant d'émission dans la gamme de 15 keV, un faisceau d'environ 50 μm et sur une durée de 10 à 15 s par point de mesure. La détermination des teneurs relatives en Fe et Mg des olivines hôtes a été effectuée à partir d'une droite de calibration issue de l'analyse de 5 cristaux d'olivine, préalablement analysés par microsonde électronique, dont les teneurs en forstérite s'échelonnent de $Fo_{66.2}$ à $Fo_{91.2}$ (Sorbadère, 2013). Les standards ont été analysés régulièrement au cours de chaque session afin de prendre en compte toute dérive instrumentale pouvant se produire au cours du temps.

II.3.2. Caractérisation des éléments majeurs et volatils par microsonde électronique

La microsonde électronique est une technique analytique *in-situ* non destructive, basée sur l'analyse du rayonnement X émis par un matériau lors de son interaction avec un faisceau d'électrons. Cette technique permet une détermination quantitative des espèces chimiques présentes dans un échantillon.

Les analyses ont été effectuées au laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France) sur une microsonde électronique CAMECA SX 100, équipée de quatre spectromètres WDS et 12 cristaux analyseurs. Les échantillons, préalablement polis sur une ou deux faces parallèles, ont été reliés à la masse et métallisés au carbone afin de permettre la circulation du plasma de charges se formant lors de leur interaction avec le faisceau d'électrons. La microsonde a été calibrée par J.-L. Devidal à chaque début de session, sur des standards naturels et synthétiques, pour chaque élément à analyser (Tableau II.3-1). Par ailleurs, la justesse des mesures effectuées dans les verres silicatés a pu être contrôlée à chaque début de session par l'analyse du verre de référence VG-A99 pour les éléments majeurs et des verres ALV 981 R23 et KE12 pour les éléments volatils. De la même manière, la reproductibilité et la justesse des mesures ainsi que la dérive instrumentale ont été contrôlées au cours de chaque session d'analyses de verres par l'analyse régulière du verre basaltique VE32 (Tableau II.3-2). La tension d'accélération a été fixée à 15 keV pour l'ensemble des éléments. Les verres silicatés ont été analysés avec une intensité de courant variable (8 nA et 50 nA) pour les éléments majeurs et de 40 nA pour les éléments volatils, avec un faisceau défocalisé de 10 μm afin d'éviter la volatilisation du Na sous le faisceau. Les teneurs en éléments volatils ont été obtenues après 5 acquisitions à la même position dans les verres. Les temps de comptage employés pour chaque élément sont reportés dans le Tableau II.3-1. Le temps de comptage appliqué lors de l'analyse du Mg a été modifié (augmenté de 20 à 30s) au cours de cette thèse afin d'améliorer la précision analytique des mesures effectuées sur cet élément. Les inclusions analysées avec un temps de comptage du Mg de 20s n'ont pas été ré-analysées avec les nouvelles conditions.

Conditions analytiques des éléments majeurs dans les verres								
Cristaux de diffraction	TAP		TAP		LPET		LiF	
Courant	Eléments	Tps (s)	Eléments	Tps (s)	Eléments	Tps (s)	Eléments	Tps (s)
8 nA	Na (Albite)	10	Si (Wollastonite, ATHO)	10	Ca (Wollastonite)	10	Fe (Fe ₂ O ₃)	30
	Mg (MgO)	20-30	Al (Al ₂ O ₃ , VG2)	20	Ti (TiMnO ₃)	30		
50 nA					K (Orthose)	40	Mn (TiMnO ₃)	80
					P (Apatite)	40		

Conditions analytiques des éléments volatils dans les verres								
Cristaux de diffraction	TAP		TAP		TAP		LPET	
Courant	Eléments	Tps (s)	Eléments	Tps (s)	Eléments	Tps (s)	Eléments	Tps (s)
40 nA	F (CaF ₂)	20*5	F (CaF ₂)	20*5	F (CaF ₂)	20*5	Cl (Scapolite)	10*5
							S (ALV 981 R23, VG2)	10*5

Conditions analytiques des éléments majeurs dans les olivines								
Cristaux de diffraction	TAP		TAP		PET		LiF	
Courant	Eléments	Tps (s)	Eléments	Tps (s)	Eléments	Tps (s)	Eléments	Tps (s)
100 nA	Al (Al ₂ O ₃)	160-220	Si (San Carlos)	20-30	Ca (Wollastonite)	80-160	Fe (San Carlos)	40-30
			Mg (San Carlos)	50-30			Mn (TiMnO ₃)	60
			Al (Al ₂ O ₃)	100-160			Ni (Bunsenite)	60-120

Tableau II.3-1 : Résumé des conditions analytiques des différents programmes d'analyses utilisés afin de caractériser les compositions en éléments majeurs et volatils des inclusions ainsi que les compositions en éléments majeurs de leurs olivines hôtes. Les temps de comptage pour chaque élément sont donnés en seconde. Plusieurs temps de comptage sont attribués au même élément lorsque ceux-ci ont été modifiés au cours de la thèse pour améliorer la précision analytique des mesures. Les teneurs en éléments volatils des inclusions ont été obtenues après 5 accumulations à la même position dans les verres. Les temps de comptage entre parenthèses correspondent à ceux utilisés lors des mesures en EDS. Les standards naturels et synthétiques utilisés pour calibrer chaque élément sont donnés entre parenthèses. TAP : phtalate acide de thallium ; PET : pentaerythritol ; LiF : fluorure de lithium.

Eléments	VE32 (composition de référence)	VE32 n = 64	Reproductibilité (2 σ)	Reproductibilité (2 σ ; % rel.)
SiO ₂	50.82	51.13	0.60	1.18
TiO ₂	1.86	1.87	0.06	3.11
Al ₂ O ₃	14.08	14.10	0.27	1.89
FeO*	11.57	11.57	0.53	4.59
MnO	0.19	0.19	0.02	13.14
MgO	6.75	6.75	0.18	2.62
CaO	10.88	10.85	0.26	2.37
Na ₂ O	2.97	2.97	0.21	6.95
K ₂ O	0.27	0.27	0.02	6.10
P ₂ O ₅	0.19	0.20	0.01	6.17
Total	99.59	99.90		

Tableau II.3-2 : Reproductibilité des mesures effectuées régulièrement au cours de chaque session d'analyses de verres sur le standard de verre de référence VE32. La colonne 1 représente la composition de référence reportée par Laubier et *al.* (2014). La colonne 2 représente la composition moyenne du verre VE32 obtenue par moyenne arithmétique sur l'ensemble des analyses effectuées au cours de cette thèse dans les conditions analytiques décrites dans le Tableau II.3-1. « n » représente le nombre d'analyses utilisées pour calculer la moyenne. L'erreur totale donnée en 2 σ correspond à la reproductibilité de l'ensemble des mesures. La dernière colonne correspond à l'erreur totale en 2 σ donnée en pourcentage relatif par rapport à la valeur moyenne du verre VE32 (Colonne 2).

Les olivines hôtes ont été analysées avec une intensité de courant de 100 nA et un faisceau focalisé (1 μ m). De la même manière que pour les verres, les temps de comptage de certains éléments ont été modifiés au cours de cette thèse pour améliorer la précision analytique des mesures. Les temps de comptage employés pour chaque élément sont reportés dans le Tableau II.3-1. Par ailleurs, les mesures réalisées dans les cristaux hôtes présentant une topographie légèrement inclinée ont montré un biais analytique se traduisant par l'apparition d'une stoechiométrie différente de celle d'une olivine. Ces cristaux ont donc été analysés en EDS pour le Fe, le Mg et le Si, afin d'éviter ce biais analytique. Les erreurs totales données pour chaque phase (en 2 σ), correspondent à la valeur maximale entre la reproductibilité et l'erreur analytique interne des mesures pour les analyses répliquées, et à l'erreur analytique interne des analyses pour les mesures uniques. Les compositions en éléments majeurs et volatils des inclusions, les compositions en éléments majeurs des cristaux hôtes ainsi que les erreurs totales sont données en Annexe 1 (Table S3) et en Annexe 2.

II.3.3. Détermination de la teneur en H₂O par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique analytique *in-situ* non destructive, basée sur l'analyse de la différence en énergie entre les photons incidents émis par une source monochromatique et les photons diffusés de manière inélastique lors de leur interaction avec un matériau. Cette technique permet de déterminer la nature des phases minéralogiques constituant un échantillon, mais également de déterminer de manière quantitative leurs teneurs en H₂O et CO₂ (e.g. Arakawa et al., 2007; Hartley et al., 2014; Mercier et al., 2010; Schiavi et al., 2018).

Les analyses ont été effectuées au laboratoire Magmas et Volcans grâce à un microspectromètre Raman confocal Renishaw Invia, équipé d'un laser diode ($\lambda = 532$ nm, puissance de sortie de 150 mW), d'un détecteur CCD refroidi Peltier (1024 x 256 pixels), d'une platine motorisée en XYZ et relié à un microscope optique Leica DM 2500M. La lumière diffusée par les échantillons a été collectée dans une géométrie de rétrodiffusion. Un filtre « Edge » a été utilisé pour réduire la quantité de photons de Rayleigh diffusés et de photons provenant de la source ayant été réfléchis par la surface de l'échantillon. La puissance du laser a été réduite à l'aide de filtres afin d'analyser les échantillons avec une puissance d'environ 1 mW. Une résolution spectrale < 1 cm⁻¹ a été obtenue grâce à l'utilisation d'un réseau de diffraction de 2400 grooves/mm. L'utilisation d'un objectif de grossissement x100 et d'une fente d'ouverture fixée à 20 μ m permet d'obtenir une résolution spatiale latérale de 1 μ m et axiale de 3 μ m à la surface des échantillons. Une calibration du spectromètre a été réalisée à chaque début de session sur le pic de la silice à 520.5 cm⁻¹. Les mesures ont été réalisées à une profondeur de 2 μ m dans les inclusions magmatiques préalablement polies. Les spectres ont été collectés dans le domaine des aluminosilicates (entre ~ 100 et 1350 cm⁻¹) durant 4 cycles de 30 s et sur la bande H₂O_{Totale} (entre ~ 2900 et 3800 cm⁻¹) durant 7 cycles de 30 s, grâce au logiciel d'acquisition Wire 4.2. Certains spectres, acquis dans des inclusions polies sur une seule face, ont montré une contamination par le signal du cristal hôte. Des spectres ont donc été collectés avec les mêmes conditions dans les olivines hôtes afin de pouvoir éliminer cette contamination. Par ailleurs, des verres de compositions basaltiques à rhyolitiques (Médard et Grove, 2008; Schiavi et al., 2018), dont les teneurs en H₂O s'échelonnent de 0 à 6.7 ± 0.35 pds%, ont été analysés

régulièrement au cours de chaque session avec les mêmes conditions que les inclusions afin de corriger les spectres de la dépendance de l'intensité des bandes à l'énergie délivrée par la source. La reproductibilité des mesures calculée à partir des mesures répétées du standard 82-72f#9 est de 16 % relatif.

Les spectres de verre montrant une contamination du signal par l'olivine ont été corrigés par soustraction arithmétique des spectres des cristaux hôtes grâce au logiciel Wire 4.2. Ce logiciel permet de contrôler la proportion de la contribution des spectres des cristaux hôtes et ainsi d'éviter une sous- ou surestimation de la correction apportée aux spectres de verre. Par la suite, les aires sous les pics des bandes silicatées et H_2O_{Total} ont été déterminées par soustraction du bruit de fluorescence par des lignes de base non-paramétriques et cubiques respectivement, grâce au logiciel Peak-Fit. Les aires obtenues ont été normalisées au temps de comptage du signal. La détermination des teneurs en H_2O des verres nécessite une calibration du signal qui peut être (1) externe en utilisant uniquement l'intensité absolue de l'aire de la bande H_2O_{Totale} ou (2) interne en normalisant l'intensité de l'aire de la bande H_2O_{Totale} par celle de la bande silicatée (Schiavi et al., 2018). Schiavi et al. (2018) ont mis en évidence que la calibration interne est sensible aux effets de matrice induits par la densité, l'état d'oxydation ou la présence de carbonates dissous dans le verre. Les inclusions magmatiques n'ont pas été corrigées de l'effet de la densité, de l'état d'oxydation ou de la présence de carbonates lors de l'utilisation de la calibration interne. Par conséquent, les deux calibrations ont donné des résultats pouvant être différents (de 0.07 % à 28 % rel.) en accord avec les observations réalisées par Schiavi et al. (2018). Nous avons donc choisi d'utiliser les teneurs en H_2O calibrées de manière externe. Les incertitudes données en 2σ correspondent à la reproductibilité des mesures obtenue pour les analyses répliquées. Les incertitudes sur les analyses uniques sont calculées à partir de l'incertitude maximale en pourcentage relatif déterminée pour les analyses répliquées effectuées au cours des mêmes sessions. Les teneurs en H_2O ainsi que les incertitudes sont reportées en Annexe 1 (Table S3) et en Annexe 2.

II.3.4. Analyse des éléments en traces par LA-ICP-MS

L'ablation laser couplée à un spectromètre de masse à torche plasma à couplage inductif (LA-ICP-MS) est une méthode analytique multi-élémentaire *in-situ* destructive. Cette méthode,

permettant la quantification d'un grand nombre d'éléments chimiques avec une grande résolution spatiale, est adéquate pour la détermination des teneurs en éléments en traces des inclusions magmatiques et de leurs cristaux hôtes.

Les analyses ont été réalisées au laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France) grâce à un spectromètre ICP-MS Thermo Element XR à secteur magnétique pouvant opérer à basse, moyenne ou haute résolution en masse. L'ICP-MS est couplé à un système laser excimer 193 nm Resonetics M-50E piloté par ordinateur et équipé d'un laser ATL à durée d'impulsion ultra-courte (< 4 ns). Le diamètre de focalisation du laser est compris entre 3 et 133 μm pour des fréquences d'ablation entre 1 et 100 Hz et des fluences de 2 à 15 J/cm^2 . Les mesures ont été effectuées dans les inclusions magmatiques préalablement polies en utilisant un faisceau de taille variable (9 et 20 μm), une fréquence d'ablation de 1 Hz et une fluence de 2.8 J/cm^2 . Les cristaux hôtes ont été analysés avec un faisceau de 50 à 80 μm , une fréquence d'ablation de 6 Hz et une fluence de 2.8 J/cm^2 . Les mesures ont été réalisées par séquences de 14 à 20 analyses pour les inclusions et de 46 analyses pour les olivines, standards compris. Les mesures ont été effectuées sur une durée de 100 s avec une mesure du blanc du gaz de 30 s. Des mesures ont été effectuées en début, milieu et fin de séquence sur les standards internationaux NIST SRM 610 et NIST SRM 612 pour les verres et sur les standards NIST SRM 610, NIST SRM 612 et NIST SRM 614 pour les olivines. Ces mesures ont été réalisées afin de (1) calibrer les éléments, (2) contrôler la dérive instrumentale pouvant se produire au cours de chaque séquence d'analyses et (3) évaluer la correction du bruit de fond sur le nombre de coups du signal. De plus, la reproductibilité des mesures a été contrôlée au cours de chaque séquence d'analyses de verres par l'analyse régulière du verre basaltique VE32 (Tableau II.3-3). Les erreurs totales données pour les verres (en 2σ ; Tableau II.3-4) correspondent à la valeur maximale entre la reproductibilité des mesures effectuées sur le verre VE32 et celles effectuées sur le standard international NIST SRM 612 (Tableau II.3-3). Les erreurs totales données pour les olivines (en 2σ ; Tableau II.3-4) correspondent à la valeur maximale de la reproductibilité des mesures obtenue pour les analyses répliquées. Les teneurs en éléments en traces des inclusions et de leurs cristaux hôtes sont données en Annexes 3 et 4.

	NIST SRM 612 (valeur de référence ; ppm)	NIST SRM 612 n = 5 (ppm)	Reproductibilité (2σ ; ppm)	Reproductibilité (2σ ; % rel.)	VE32 n = 9 (ppm)	Reproductibilité (2σ ; ppm)	Reproductibilité (2σ ; % rel.)
Sc	41.05	42.50	1.62	4 %	46.01	4.22	9 %
Ti	44.00	42.68	10.06	24 %	10935.20	886.19	8 %
V	39.22	38.98	4.70	12 %	354.92	28.51	8 %
Cr	36.00	38.73	6.96	18 %	139.44	7.14	5 %
Co	35.26	34.18	5.69	17 %	47.00	4.85	10 %
Ni	38.80	41.36	15.23	37 %	48.68	22.11	45 %
Cu	36.71	38.50	2.65	7 %	69.02	6.25	9 %
Zn	37.92	40.74	17.04	42 %	140.36	27.25	19 %
Ga	36.24	37.11	3.79	10 %	19.42	3.36	17 %
Rb	31.40	32.29	0.85	3 %	3.31	0.56	17 %
Sr	78.40	77.58	5.47	7 %	168.32	15.61	9 %
Y	38.25	39.08	3.62	9 %	33.32	2.08	6 %
Zr	38.00	37.59	3.44	9 %	115.57	7.08	6 %
Nb	40.00	38.12	3.41	9 %	5.75	0.48	8 %
Ba	39.70	39.52	5.90	15 %	53.92	5.71	11 %
La	35.80	36.42	2.01	6 %	6.14	0.48	8 %
Ce	38.70	37.04	3.66	10 %	16.75	0.96	6 %
Pr	37.16	38.15	3.10	8 %	2.46	0.30	12 %
Nd	35.90	36.27	3.94	11 %	13.88	1.64	12 %
Sm	38.10	38.54	2.54	7 %	4.01	1.11	28 %
Eu	35.00	35.19	4.53	13 %	1.48	0.31	21 %
Gd	36.70	39.05	3.28	8 %	5.50	0.62	11 %
Tb	35.92	37.48	4.76	13 %	0.90	0.20	23 %
Dy	36.00	36.62	3.66	10 %	6.28	0.79	13 %
Ho	37.87	37.73	3.12	8 %	1.30	0.23	17 %
Er	38.00	39.12	4.83	12 %	3.54	0.75	21 %
Tm	37.55	36.55	3.51	10 %	0.48	0.14	30 %
Yb	39.20	38.66	2.43	6 %	3.51	0.60	17 %
Lu	36.90	36.49	2.29	6 %	0.52	0.16	32 %
Hf	34.77	38.04	2.88	8 %	3.00	0.69	23 %
Ta	39.77	38.13	3.53	9 %	0.36	0.10	27 %
Th	37.23	38.18	3.07	8 %	0.37	0.15	42 %
U	38.00	37.21	4.55	12 %	0.14	0.06	40 %

Tableau II.3-3 : Reproductibilité des mesures effectuées régulièrement au cours de chaque séquence d'analyses de verres sur le standard international NIST SRM 612 et le verre VE32. La colonne 1 représente la composition de référence du standard NIST SRM 612. La colonne 2 représente la composition moyenne du standard NIST SRM 612 obtenue par moyenne arithmétique sur l'ensemble des analyses effectuées sur ce standard. « n » indique le nombre d'analyses utilisées pour calculer la moyenne. L'erreur totale en 2σ (colonne 3) correspond à la reproductibilité de l'ensemble des mesures. La colonne 4 correspond à l'erreur totale en 2σ donnée en pourcentage relatif par rapport à la valeur moyenne du standard NIST SRM 612 (colonne 2). De la même manière, la composition moyenne du verre VE32 ainsi que l'erreur totale en 2σ et l'erreur totale en 2σ donnée en pourcentage relatif qui lui sont associées sont reportées dans les colonnes 5 à 7.

	Erreurs attribuées aux verres (2 σ ; % rel.)	Erreurs attribuées aux olivines (2 σ ; % rel.)
Li		17 %
Sc	9 %	11 %
Ti	24 %	24 %
V	12 %	26 %
Cr	18 %	11 %
Mn		10 %
Co	17 %	5 %
Ni	45 %	12 %
Cu	9 %	9 %
Zn		9 %
Ga	17 %	12 %
Rb	17 %	
Sr	9 %	
Y	9 %	34 %
Zr	9 %	
Nb	9 %	
Ba	15 %	
La	8 %	
Ce	10 %	
Pr	12 %	
Nd	12 %	
Sm	28 %	
Eu	21 %	
Gd	11 %	
Tb	23 %	
Dy	13 %	58 %
Ho	17 %	63 %
Er	21 %	50 %
Tm	30 %	55 %
Yb	17 %	46 %
Lu	32 %	31 %
Hf	23 %	
Ta	27 %	
Th	42 %	
U	40 %	

Tableau II.3-4 : Erreurs totales attribuées aux analyses effectuées dans les inclusions (verres) et leurs olivines hôtes. Les erreurs totales données pour les verres (en 2 σ en pourcentage relatif) correspondent à la valeur maximale entre la reproductibilité des mesures obtenue pour le verre VE32 et celle obtenue pour le standard international NIST SRM 612 (Tableau II.3-3). Les erreurs totales données pour les olivines (en 2 σ en pourcentage relatif) correspondent à la valeur maximale de la reproductibilité des mesures obtenue pour les analyses répliquées.

II.4. Corrections des modifications post-piégeage affectant les inclusions magmatiques

Nous avons pu voir dans la Section II.1.2 que les inclusions magmatiques peuvent être affectées par des modifications post-piégeage pouvant modifier leurs compositions. C'est en particulier le cas du processus de cristallisation du minéral hôte aux parois de l'inclusion et de la rééquilibration des éléments entre le cristal hôte, le liquide piégé et le liquide magmatique environnant. Cependant, des méthodes ont été développées afin de déterminer si les inclusions étudiées sont affectées par ces processus et de les corriger numériquement afin de reconstituer leurs compositions initiales. Dans cette partie, nous allons décrire les méthodes utilisées pour corriger les inclusions utilisées au cours de cette étude.

II.4.1. Mise en évidence de la « perte en fer » dans les inclusions

Plusieurs auteurs ont montré que des échanges Fe-Mg peuvent se produire entre les inclusions, leurs cristaux hôtes et le liquide magmatique environnant (Danyushevsky et *al.*, 2000; Gaetani et Watson, 2000, 2002 ; Section II.1.2.3.1). D'après Danyushevsky et *al.* (2000), lorsque la rééquilibration se produit entre une inclusion et son cristal hôte, le FeO* diffuse de l'inclusion vers l'olivine. Par conséquent, une inclusion ayant été rééquilibrée avec le cristal hôte montre une teneur en FeO* plus faible que le liquide magmatique environnant.

Afin de déterminer si les inclusions sélectionnées pour cette étude sont affectées par le processus de rééquilibration Fe-Mg, nous avons comparé leurs teneurs en FeO* et MgO avant correction de la cristallisation d'olivine à leurs parois à celles obtenues pour des analyses en roches totales, de verres matriciels, de matrices et de verres d'échantillons provenant des mêmes édifices volcaniques, compilées à partir des données de la littérature (Figure II.4-1). Lorsque les teneurs en FeO* des inclusions magmatiques sont comparables à celles reportées dans la littérature (Figure II.4-1a), nous avons estimé que les inclusions ne sont pas affectées par le processus de rééquilibration Fe-Mg et qu'une correction de la cristallisation d'olivine à leurs parois est suffisante pour reconstruire leurs compositions initiales (Section II.4.2). En revanche,

lorsque les teneurs en FeO* des inclusions sont plus faibles que celles reportées dans la littérature (Figure II.4-1b), nous avons estimé que ces inclusions sont affectées par le processus de rééquilibration Fe-Mg et doivent être corrigées de la « perte en fer ».

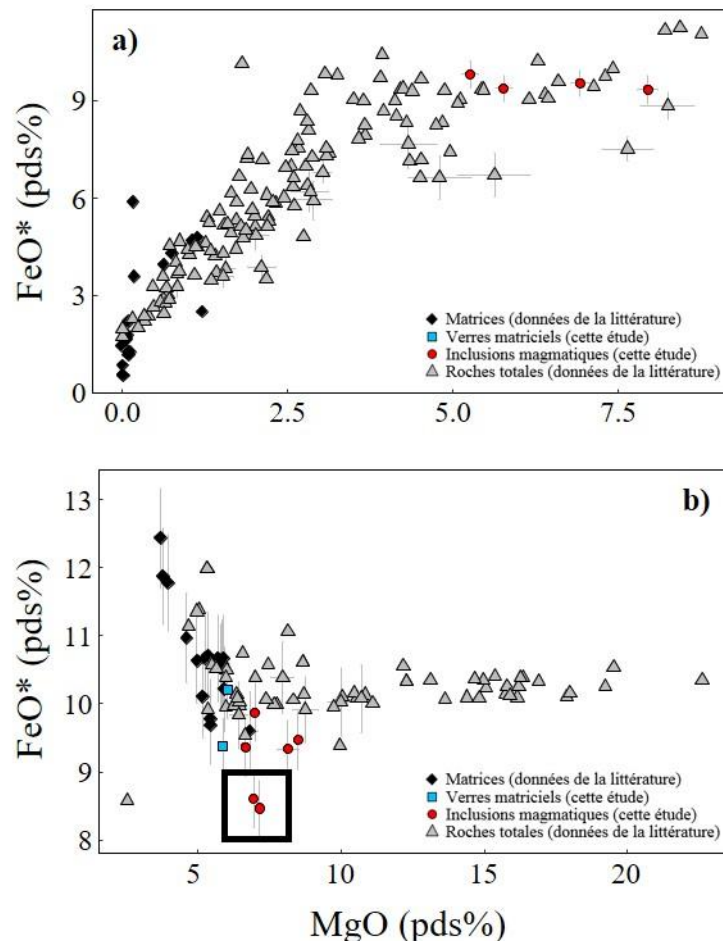


Figure II.4-1 : Teneurs en FeO* en fonction des teneurs en MgO (pds%) des inclusions magmatiques avant correction de la cristallisation d'olivine à leurs parois (cercles rouges ; Table S3 de l'Annexe 1 et Annexe 2) et des verres matriciels entourant les cristaux hôtes (analyses effectuées au cours de cette étude ; carrés bleus) provenant des échantillons collectés à (a) La Sommata et (b) Aoba. Les losanges noirs et les triangles gris représentent respectivement les compositions des matrices et des roches totales compilées de la littérature pour chaque édifice volcanique (La Sommata : Clocchiatti *et al.*, 1994; De Astis *et al.*, 1997; Gioncada *et al.*, 2003; Mandarano *et al.*, 2016; Del Moro *et al.*, 1998; Piochi *et al.*, 2009 ; Aoba : Eggins, 1993; Gorton, 1977; Peate *et al.*, 1997; Sorbadere *et al.*, 2011; Turner *et al.*, 1999). Le carré noir souligne les inclusions dont nous estimons que les teneurs en FeO* ont été affectées par le processus de rééquilibration Fe-Mg se produisant avec leurs cristaux hôtes (Section II.1.2.3.1). Les lignées de différenciation observées sont décrites dans la Section IV.1.2.

II.4.2. Correction de la cristallisation d'olivine aux parois des inclusions

Lorsqu'un liquide magmatique cristallise de l'olivine, les deux phases sont à l'équilibre. Roeder et Emslie (1970) ont établi que cet équilibre dépend du rapport MgO/FeO du liquide magmatique et ont déterminé un coefficient de partage MgO-FeO entre ces deux phases, tel que :

$$K_{D_{Ol-Liq}}^{Mg-Fe} = \frac{X_{FeO}^{Ol} X_{MgO}^{Liq}}{X_{FeO}^{Liq} X_{MgO}^{Ol}} \quad (26)$$

où X_{FeO}^{Ol} et X_{MgO}^{Ol} sont les fractions molaires de FeO et MgO dans l'olivine et X_{FeO}^{Liq} et X_{MgO}^{Liq} sont les fractions molaires de FeO et MgO dans le liquide basaltique. Le calcul de ce coefficient nécessite donc de connaître le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (où ΣFe correspond au nombre total de moles de fer calculé sous la forme Fe^{2+}) du liquide piégé. Celui-ci peut être déterminé à partir de la spéciation du S (e.g. Jugo et al., 2005), de rapports d'éléments en traces (e.g. V/Sc ; Section IV.3.2), ou de manière directe par l'analyse de la spéciation du fer dans les inclusions magmatiques par spectroscopie Mössbauer ou XANES (Chapitre III).

D'après l'étude de Roeder et Emslie (1970), une valeur moyenne de $K_{D_{Ol-Liq}}^{Mg-Fe} \sim 0.3 \pm 0.03$ est admise comme attestant de l'équilibre entre une olivine et le liquide basaltique à partir duquel elle a cristallisé. Lorsqu'une inclusion magmatique cristallise une surcroissance d'olivine le long de sa bordure, sa composition change. Elle n'est plus à l'équilibre avec son hôte et la valeur du coefficient de partage $K_{D_{Ol-Liq}}^{Mg-Fe}$ diffère de la valeur de référence de 0.3 ± 0.03 . Dans le cadre de cette thèse, nous avons déterminé la valeur de référence du coefficient de partage entre les inclusions et leurs olivines hôtes en utilisant le modèle d'échange Fe-Mg entre olivine et liquide silicaté de Toplis (2005). L'équation proposée par cet auteur permet de prendre en considération la température, la pression et la composition des deux phases (en particulier en silice, alcalins et H_2O) sur la valeur du coefficient de partage.

La modification de la composition induite par la cristallisation d'olivine aux parois d'une inclusion peut être corrigée en « dissolvant » numériquement une faible fraction d'olivine dans le liquide magmatique jusqu'à ce que l'équilibre entre l'inclusion et son hôte soit rétabli. Les inclusions utilisées lors de cette étude ont été corrigées de ce processus à l'aide du logiciel Petrolog3 (Danyushevsky et Plechov, 2011). La méthode utilisée est la suivante : une composition initiale d'olivine à l'équilibre avec le liquide silicaté est calculée. Puis l'olivine est dissoute dans le liquide par incrément de 0.01%. A chaque incrément, la composition de l'olivine à l'équilibre avec le liquide est recalculée et la composition obtenue est utilisée dans la dissolution de l'incrément suivant (Danyushevsky et *al.*, 2000). Le processus s'arrête lorsque le liquide est à l'équilibre avec la composition de l'olivine hôte.

Les valeurs de référence des coefficients de partage $K_{D_{Ol-Liq}}^{Mg-Fe}$ permettant le calcul des compositions d'olivine à chaque incrément ont été déterminées en utilisant le modèle d'échange Fe-Mg entre olivine et liquide silicaté de Toplis (2005). Celui-ci nous permet de déterminer les valeurs de référence des coefficients de partage ainsi que les compositions des olivines de chaque incrément avec plus de précision. Cette équation nécessite de connaître la température et la pression de cristallisation de l'olivine. La pression a peu d'influence sur le calcul de la valeur de référence du coefficient de partage (Toplis, 2005). Par conséquent, nous avons corrigé l'ensemble des inclusions en utilisant une pression fixe de 1 bar. La température de cristallisation de l'olivine a été calculée à chaque incrément à partir du modèle de Putirka (2005 ; équations C et D). Les équations proposées dans ce modèle permettent de prendre en considération la composition du liquide silicaté (en particulier en silice, alcalins et H₂O) sur la température de cristallisation de l'olivine. D'autre part, nous avons considéré que le Fe³⁺ est un élément incompatible dans l'olivine. Lors de chaque incrément, seul du Fe²⁺ peut être ajouté à la composition du liquide silicaté, entraînant ainsi une diminution de son rapport Fe³⁺/ΣFe. Pour cela, nous avons posé l'hypothèse que l'évolution de la composition du liquide piégé se produit en système fermé pour l'oxygène.

Lorsque l'équilibre liquide silicaté-olivine hôte est atteint, le logiciel fournit un tableau contenant la composition en éléments majeurs du liquide silicaté corrigée de la cristallisation d'olivine ainsi que la quantité d'olivine dissoute lors du processus de correction. Ce paramètre peut alors être utilisé pour corriger les éléments composant le liquide silicaté qui ne sont pas

pris en compte par le logiciel (e.g. Cl, S, F et éléments en traces). Pour cela, nous avons utilisé l'équation suivante :

$$\text{wt}\%_{\text{Corrigé}}^{\text{Liq}} = [\text{wt}\%_{\text{initial}}^{\text{Liq}} * (1 - X)] + [\text{wt}\%_{\text{eq}}^{\text{Ol}} * X] \quad (27)$$

Où $\text{wt}\%_{\text{Corrigé}}^{\text{Liq}}$ est la teneur de l'élément dans le liquide silicaté après correction, $\text{wt}\%_{\text{initial}}^{\text{Liq}}$ est la teneur de l'élément dans le liquide silicaté avant correction, $\text{wt}\%_{\text{eq}}^{\text{Ol}}$ est la teneur de l'élément dans l'olivine hôte et X est la quantité d'olivine dissoute. Pour les éléments incompatibles dans l'olivine (e.g. éléments volatils), le second terme de l'équation est nul. L'équation devient alors :

$$\text{wt}\%_{\text{Corrigé}}^{\text{Liq}} = [\text{wt}\%_{\text{initial}}^{\text{Liq}} * (1 - X)] \quad (28)$$

II.4.3. Correction de la « perte en fer »

Danyushevsky et *al.* (2000) ont développé une méthode permettant de corriger simultanément la cristallisation d'olivine aux parois des inclusions et la « perte en fer » due à la rééquilibration Fe-Mg entre les inclusions et leurs cristaux hôtes. La méthode, disponible dans le logiciel Petrolog3 (Danyushevsky et Plechov, 2011), est décrite ci-dessous. Tout d'abord, l'algorithme recalcule la composition du liquide magmatique à l'équilibre avec son cristal hôte à la température du liquidus de l'olivine (i.e. température du liquidus de l'olivine déterminé pour la composition de l'inclusion magmatique fournie par l'opérateur). Pour cela, le logiciel simule les échanges Fe-Mg entre le liquide piégé et son hôte se produisant lors du processus de rééquilibration. Ces échanges sont accompagnés par une dissolution d'olivine aux parois de l'inclusion. Ensuite, la teneur en FeO* recalculée du liquide magmatique est comparée à la teneur en FeO* « initiale » de l'inclusion (i.e. teneur en FeO* de l'inclusion avant qu'elle ne soit affectée par le processus de rééquilibration). Lorsque la teneur en FeO* « initiale » est plus élevée que la teneur recalculée l'algorithme simule une augmentation de la température tout en conservant l'équilibre entre l'inclusion et son cristal hôte. Le logiciel simule alors la dissolution ainsi que les échanges Fe-Mg accompagnant le processus. Le calcul s'arrête lorsque la teneur en FeO* du liquide est égale à la teneur en FeO* « initiale » supposée.

Cette méthode de correction nécessite d'estimer les teneurs en FeO* « initiales » des inclusions magmatiques, c'est-à-dire, leurs teneurs en FeO* avant qu'elles ne soient affectées par la « perte en fer ». Nous avons donc estimé les teneurs en FeO* « initiales » des inclusions affectées par le processus de rééquilibration Fe-Mg à partir d'une régression établie à partir des teneurs en MgO et FeO* obtenues pour les analyses en roches totales, des verres matriciels, des matrices et des verres d'échantillons provenant du même édifice volcanique, compilées à partir des données de la littérature (Figure II.4-1).

Afin de rester cohérent dans les méthodes de correction appliquées aux inclusions de cette étude, nous avons utilisé les mêmes paramètres de calcul que pour la correction de la cristallisation d'olivine aux parois des inclusions sans « perte en fer » (Section II.4.2). Nous avons utilisé le modèle d'échange Fe-Mg entre olivine et liquide silicaté de Toplis (2005). La température de cristallisation de l'olivine a été calculée à partir du modèle de Putirka (2005 ; équations C et D). Nous avons corrigé l'ensemble des inclusions en utilisant une pression fixe de 1 bar et nous avons considéré que l'évolution des compositions des liquides piégés se produit en système fermé pour l'oxygène.

Une fois les compositions des inclusions corrigées de la cristallisation d'olivine aux parois et de la « perte en fer », les éléments composant les liquides silicatés qui ne sont pas pris en compte par le logiciel (e.g. Cl, S, F et éléments en traces) ont été corrigés en suivant la méthode décrite dans la Section II.4.2. Les compositions en éléments majeurs, volatils et en traces des inclusions magmatiques corrigées des processus post-piégeage sont reportées en Annexe 1 (Table S3) et en Annexes 2 et 5.

II.4.4. Implications des corrections des modifications post-piégeage sur les compositions des inclusions magmatiques

Afin de corriger les compositions des inclusions magmatiques des effets des processus post-piégeage, plusieurs hypothèses ont été posées. La première hypothèse est que le système est clos pour les échanges de O₂. En posant cette hypothèse, nous assumons que la fO_2 du système n'est pas tamponnée par le minéral hôte et que le Fe³⁺ se comporte comme un élément

très incompatible pour l'olivine. Lors de la correction de la cristallisation d'olivine aux parois d'une inclusion, de l'olivine est progressivement dissoute dans le liquide silicaté piégé. Le Fe^{3+} se comportant comme un élément très incompatible, celui-ci n'entre pas dans la composition de l'olivine dissoute. Ainsi lorsqu'une inclusion est corrigée de ce processus son rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ diminue. L'inclusion, une fois corrigée, est donc plus réduite.

Par ailleurs, afin de corriger les inclusions de la « perte en fer » nous posons l'hypothèse que les échanges Fe-Mg ne se sont produits qu'entre l'inclusion et le cristal hôte. En posant cette hypothèse, nous assumons que la composition du cristal n'a pas été modifiée lors d'un échange Fe-Mg avec le liquide magmatique environnant. De plus, cette correction nécessite une estimation de la teneur en FeO^* « initiale » du liquide (i.e. teneur en FeO^* du liquide avant que celui-ci ne soit affecté par le processus de rééquilibration). Il est donc important de garder à l'esprit que les incertitudes associées aux rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ déterminés après correction de la « perte en fer » peuvent être sous-estimées.

Enfin, les éléments volatils et en traces ne sont pas pris en compte par le logiciel Petrolog3 (Danyushevsky et Plechov, 2011) lors de ces corrections. Il est donc nécessaire de les corriger indépendamment. La dissolution d'olivine aura pour conséquence de diluer les teneurs en éléments incompatibles (i.e. S, Cl, F, H_2O , certains éléments en traces) des liquides silicatés. En revanche, celle-ci affectera de façon variable les teneurs en éléments moyennement incompatibles à compatibles (e.g. V, Sc, Yb) en fonction de leurs coefficients de partage.

Il est important de noter que les corrections de la cristallisation d'olivine aux parois des inclusions et des échanges Fe-Mg affectent l'ensemble des éléments présents dans les liquides silicatés piégés.

Chapitre III

Détermination de l'état d'oxydation des inclusions magmatiques et verres silicatés à partir de la spéciation du Fer

Le fer est l'élément de transition 3d le plus abondant dans les systèmes géologiques. Il peut être présent sous trois valences (Fe^0 , Fe^{2+} et Fe^{3+}) en fonction de l'état d'oxydation de son environnement (Wilke, 2005). La détermination de la spéciation du fer (i.e. le rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, où ΣFe correspond au nombre total de mole de FeO calculé sous la forme Fe^{2+}) des verres silicatés peut donc nous renseigner sur leur état d'oxydation. Déterminer le rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ d'inclusions magmatiques piégées précocement après la fusion du manteau peut nous permettre de déterminer la spéciation du fer du liquide magmatique à l'équilibre avec le manteau source et ainsi d'en déduire l'état d'oxydation de ce manteau.

Les inclusions magmatiques étant des objets de petites tailles (i.e. quelques dizaines de micromètres), la détermination de l'état de valence du fer nécessite l'utilisation de techniques analytiques *in situ*. Dans ce chapitre nous allons décrire deux méthodes ponctuelles permettant la détermination du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ dans les verres silicatés, à savoir la spectroscopie Mössbauer et la spectroscopie XANES. Nous abordons (1) le principe de fonctionnement de ces deux méthodes, (2) leur utilisation dans l'étude des verres silicatés dans la littérature et (3) leur application dans le cadre de cette étude. Une discussion des résultats obtenus à partir de ces deux méthodes constitue la dernière partie de ce chapitre.

III.1. Caractérisation du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ par spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique non destructive de résonance nucléaire. La résonance est induite par l'absorption et l'émission de rayons gamma, sans effet de recul, par des noyaux spécifiques constituant un solide. L'absorption du rayonnement gamma est dépendant des niveaux d'énergie des noyaux spécifiques. Or ces niveaux d'énergie peuvent être modifiés par interactions hyperfines entre les noyaux et leurs environnements électroniques. La spectroscopie Mössbauer est donc sensible à la coordinence des atomes, leur état de spin, la géométrie de leur site et leur état de valence (Dyar et *al.*, 2006; Mccammon, 2004).

Le ^{57}Fe est un élément possédant les propriétés adéquates pour une utilisation optimale de l'effet Mössbauer (Dyar et *al.*, 2006), cette méthode est donc adaptée à la détermination des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des verres silicatés.

III.1.1. La spectroscopie Mössbauer

III.1.1.1. L'effet Mössbauer

Lorsqu'un atome isolé se trouve dans un état nucléaire excité (E_e), celui-ci peut émettre un rayonnement gamma afin de retourner à son état initial (E_g). Si le rayonnement gamma émis transporte l'énergie de transition nucléaire adéquate (E_0) il peut alors être absorbé par résonance par un atome identique, qui se trouvera à son tour dans un état nucléaire excité (Figure III.1-1).

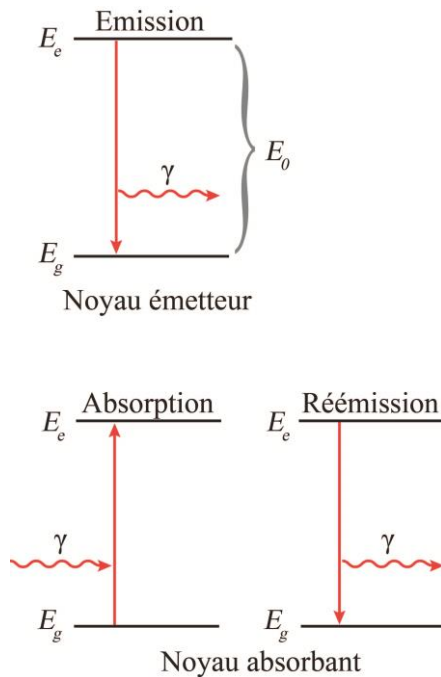


Figure III.1-1 : Schéma décrivant un processus idéal de résonance nucléaire par fluorescence. Haut : représentation de l'émission d'un rayonnement γ d'énergie (E_0) par un noyau isolé se trouvant dans un état excité (E_e) afin de retrouver son état initial (E_g). Bas : description de l'absorption de ce rayonnement par un noyau voisin qui passe d'un état initial à excité. Ce noyau émet, par la suite, un photon γ ayant la même énergie que celui absorbé afin de retrouver son état initial. Figure modifiée de Dyar et al. (2006).

Cependant, le rayonnement gamma émis est en mouvement. La loi de conservation du mouvement impose donc que le noyau de l'atome au repos émettant ou absorbant le rayonnement soit affecté d'un recul et acquiert une énergie de recul (E_R) qui peut être exprimée par l'équation :

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (29)$$

où E_γ est l'énergie du rayonnement gamma sans énergie de recul, M est la masse de l'échantillon et c est la vitesse de la lumière. Lors de l'émission du rayonnement gamma, par conservation, l'énergie est partagée entre le rayonnement gamma et le recul nucléaire :

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (30)$$

Or, pour permettre l'absorption de ce rayonnement par un atome identique, également affecté par un recul, l'énergie de ce rayonnement devrait être égale à :

$$E_\gamma = E_0 + E_R \quad (31)$$

L'énergie émise par un atome isolé n'est alors pas suffisante pour être absorbée par un atome isolé identique au repos. Par conséquent, un processus de résonance nucléaire entre atomes isolés au repos est impossible. En revanche, dans un solide, le recul nucléaire est réparti sur l'ensemble du solide. La masse du solide étant plus grande que celle d'un noyau, l'énergie du recul devient négligeable. Le processus de résonance nucléaire est alors efficace et constitue l'effet Mössbauer (Amthauer *et al.*, 2004; Dyar *et al.*, 2006).

III.1.1.2. Caractérisation des environnements atomiques et de leurs abondances

Lors d'une analyse, la source du rayonnement gamma est en mouvement afin de déplacer le centre du spectre d'émission par effet Doppler par rapport à celui du spectre d'absorption de l'échantillon, qui est fixe (Figure III.1-2). Plus le spectre d'émission se superpose au spectre d'absorption, plus la fraction de rayonnement transmise au détecteur est faible. Un spectre transmis est alors généré en fonction du nombre de coups enregistrés par le détecteur et de la vitesse de déplacement de la source (Figure III.1-2).

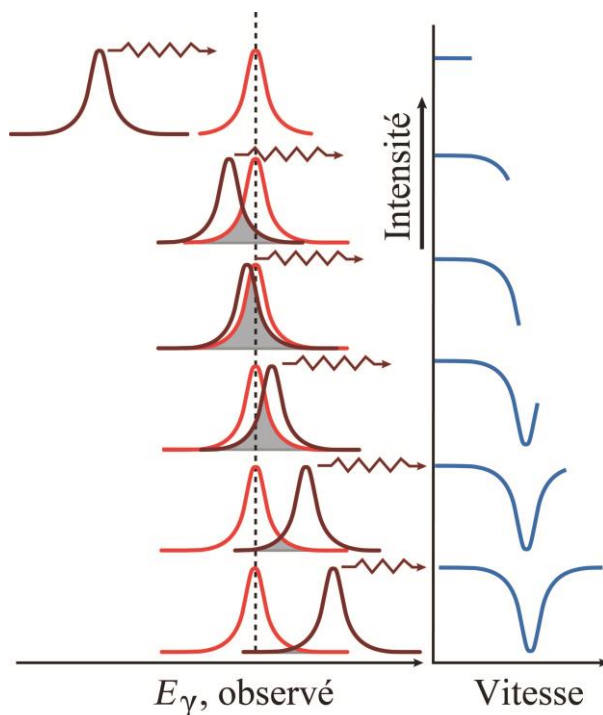


Figure III.1-2 : Schéma représentant le déplacement par effet Doppler du centre du spectre d'émission (spectre marron) émis par la source Mössbauer par rapport au centre du spectre d'absorption d'un échantillon (spectre rouge). Plus le spectre d'émission se superpose au spectre d'absorption moins le signal est transmis au détecteur, produisant le spectre de transmission représenté en bleu. Figure modifiée de Dyar *et al.* (2006).

III.1.1.2.1. Les interactions hyperfines et les paramètres hyperfins

L'absorption du rayonnement gamma est dépendante des niveaux d'énergie des noyaux spécifiques. Or ces niveaux d'énergie sont modifiés lors d'interactions hyperfines entre les noyaux et leurs environnements électroniques. Trois interactions hyperfines sont étudiées en spectroscopie Mössbauer (Dyar et *al.*, 2006; Mccammon, 2004).

La première est l'interaction entre la distribution des charges des noyaux et celles des électrons s de leurs atomes. Cette interaction est dépendante de la densité des charges électroniques s , qui est elle-même influencée par les électrons p , d et f et par leur participation aux liaisons chimiques. Elle se traduit par un décalage vers le haut ou le bas des niveaux d'énergie des noyaux spécifiques, appelé déplacement isomérique (noté δ). Ce déplacement se traduit par un décalage du centre du spectre d'absorption par rapport à la vitesse relative nulle du déplacement de la source (i.e. vitesse relative de 0 mm/s ; Figure III.1-3a). La valeur de ce décalage est dépendante de l'environnement dans lequel se trouvent les atomes.

La distribution des charges d'un noyau est généralement asymétrique, créant ainsi un moment quadripolaire nucléaire. Lorsque les noyaux sont localisés dans un environnement dont la symétrie n'est ni sphérique ni cubique, leurs moments quadripolaires nucléaires interagissent avec les gradients de champs électriques induits par la distribution des charges électroniques des atomes. Cette interaction mène à l'éclatement quadripolaire (noté Δ) des niveaux d'énergie des noyaux. Le spectre Mössbauer n'est alors plus composé d'un seul mais de deux pics d'absorption, appelés doublets (Figure III.1-3b).

Certains noyaux, comme ceux du ^{57}Fe , possèdent un moment magnétique qui, soumis à un champ magnétique, peut subir une interaction magnétique hyperfine, aussi appelée interaction de Zeeman. Cette interaction mène à l'éclatement complet des niveaux d'énergie des noyaux. Le spectre Mössbauer se caractérise alors par la présence de 6 pics d'absorption, appelés sextets (Figure III.1-3c ; Dyar et *al.*, 2006; Mccammon, 2004).

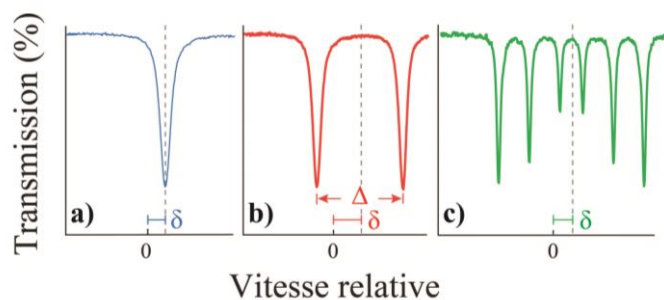


Figure III.1-3 : Schéma décrivant les trois interactions hyperfines étudiées en spectroscopie Mössbauer. (a) représentation du décalage du centre du spectre transmis par rapport à la vitesse nulle de déplacement de la source, traduisant un déplacement isomérique (δ). (b) représentation de la décomposition du spectre transmis en deux pics d'absorption par l'effet de l'éclatement quadripolaire (Δ) des niveaux d'énergie du noyau. (c) représentation d'un sextet témoignant d'une interaction magnétique hyperfine. Figure modifiée de Dyar et al. (2006).

Les pics d'absorption d'un spectre Mössbauer sont caractéristiques des interactions hyperfines affectant les noyaux spécifiques constituant l'échantillon. Les interactions hyperfines étant propres aux environnements individuels des noyaux spécifiques, ces spectres sont représentatifs de la coordinence des atomes, leur état de spin, la géométrie de leur site et leur état de valence. Comme chaque noyau spécifique contribue de manière additionnelle à l'absorption du rayonnement gamma, ces spectres enregistrent également la proportion de chaque environnement constituant l'échantillon (McCammon, 2004). Déterminer les spécificités de chaque environnement constituant un échantillon ainsi que leur abondance nécessite alors la déconvolution des spectres Mössbauer.

III.1.1.2.2. Les modèles de déconvolution des spectres Mössbauer

La détermination des différentes valences des atomes spécifiques et de leurs proportions au sein d'un échantillon nécessite la déconvolution des spectres Mössbauer. Celle-ci est réalisée à l'aide d'un logiciel informatique et nécessite la sélection d'un modèle de déconvolution par l'opérateur. Le choix de ce modèle repose sur la sélection (1) de la forme de la ligne de base utilisée pour corriger les spectres de la contribution instrumentale et (2) de la méthode d'ajustement des pics d'absorption. Le choix de la forme de la ligne de base est généralement

simple. En revanche celui de la méthode d'ajustement des pics d'absorption est plus complexe. Dans cette section, nous allons décrire brièvement les différentes méthodes développées dans la littérature. De manière générale, ces méthodes consistent à ajuster le spectre collecté dans les échantillons par des pics (qui peuvent être des singlets, des doublets ou des sextets) dont la forme est décrite par une fonction mathématique telle que la fonction lorentzienne ou gaussienne.

La première méthode, appelée méthode des champs discrets, consiste à reconstruire le spectre collecté en ajoutant successivement des pics jusqu'à ce que le spectre modélisé soit en adéquation avec le spectre collecté. D'une part, cette méthode empirique nécessite un grand nombre de paramètres de modélisation. D'autre part, aucune information sur la distribution des paramètres hyperfins ne peut être obtenue. L'interprétation des résultats peut donc être difficile (Campbell et Aubertin, 1989, et références citées).

La méthode d'ajustement direct des pics repose sur l'ajustement de chaque pic d'absorption du spectre Mössbauer par un seul pic. Le pic modélisé peut être décrit par différentes fonctions mathématiques comme les fonctions lorentzienne, gaussienne, Voigt, mais également par des fonctions variant entre une fonction lorentzienne et gaussienne. Cette méthode permet d'obtenir une valeur moyenne des paramètres hyperfins représentant les différents environnements de l'élément étudié. Son application est particulièrement adaptée pour des spectres dont les contributions des différents environnements se superposent. Cependant, elle ne permet pas de déterminer précisément la fonction de distribution des paramètres hyperfins (Campbell et Aubertin, 1989, et références citées ; Vandenberghe et *al.*, 1994).

Une troisième approche consiste à ajuster le spectre Mössbauer en utilisant un ensemble de pics dont les paramètres hyperfins sont distribués. Les méthodes utilisées peuvent être dépendantes ou indépendantes de la forme de la distribution si celle-ci est connue ou inconnue, respectivement. La forme de la distribution est rarement connue avec précision. Il est tout de même possible d'appliquer les méthodes dépendantes de la forme de la distribution si celle-ci est estimée. Toutefois, ces approximations peuvent mener à une forme de distribution des paramètres hyperfins qui ne correspond pas à celle présente dans l'échantillon. Lorsque la forme de la distribution est inconnue, il est possible d'appliquer (1) des méthodes de déconvolution

de Fourier ou (2) des méthodes de calcul de la probabilité de distribution par moindres carrés pour des pas discrets de paramètres. Dans cette seconde approche, les paramètres hyperfins, les largeurs des pics, le rapport des aires entre les pics et les corrélations entre les paramètres restent libres de varier lors de la déconvolution. Ces méthodes, initialement paramétrées pour la distribution d'un seul paramètre hyperfin, peuvent être étendues à la distribution de deux paramètres. Cette extension est particulièrement intéressante pour le traitement de spectres acquis dans des verres où les paramètres δ et Δ sont tous deux distribués (Campbell et Aubertin, 1989, et références citées ; Vandenberghe et al., 1994).

Une dernière approche considère les distributions des paramètres hyperfins d'un pic lorentzien comme des sommes de composantes gaussiennes. Le nombre de composantes gaussiennes est augmenté graduellement lors de la déconvolution afin de minimiser le nombre de paramètres nécessaires à sa résolution. Les pics modélisés sont alors considérés analytiquement comme des sommes de pics de forme Voigt. Cette méthode, appelée VBF (*Voigt-based fitting*) impose cependant un couplage linéaire des distributions des paramètres hyperfins de chaque pic (Rancourt et Ping, 1991). Lagarlec et Rancourt (1997) ont, par la suite, modifié cette méthode afin d'y inclure un couplage multidimensionnel des distributions des paramètres hyperfins pour mieux décrire l'interdépendance entre les différents paramètres. Cette méthode, appelée xVBF (*Voigt-based fitting extended*) permet alors de traiter des spectres Mössbauer dont les distributions des paramètres hyperfins de chaque pic ne sont pas ou peu corrélées.

III.1.1.3. La spectroscopie Mössbauer appliquée aux verres silicatés

Les spectres Mössbauer de verres silicatés sont caractérisés par la présence de bandes d'absorption représentant la somme des contributions des atomes de Fe (Mccammon, 2004). Les contributions des différents environnements peuvent généralement être modélisées par des doublets (parfois des sextets) dont la forme est fixée par l'opérateur. Les doublets caractéristiques des environnements électroniques du Fe^{2+} présentent une forte asymétrie, avec une intensité du pic de faible vitesse plus élevée que celle du pic de forte vitesse, alors que ceux caractéristiques des environnements électroniques du Fe^{3+} sont symétriques. Chacun de

ces doublets présente une largeur 2 à 3 fois plus importante que ceux utilisés lors de la déconvolution de spectres acquis dans des systèmes cristallins (Mao et *al.*, 1973; Virgo et Mysen, 1985).

D'une part, plusieurs études ont été menées sur la détermination de la coordinence et la valence des atomes de Fe présents dans les verres silicatés. Ainsi, des gammes caractéristiques de δ et de Δ ont pu être définies pour chaque coordinence et chaque valence (e.g. Dyar, 1985; Mysen et *al.*, 1985; Mysen et Virgo, 1989; Virgo et Mysen, 1985), facilitant l'attribution des doublets aux différents environnements du Fe (Figure III.1-4).

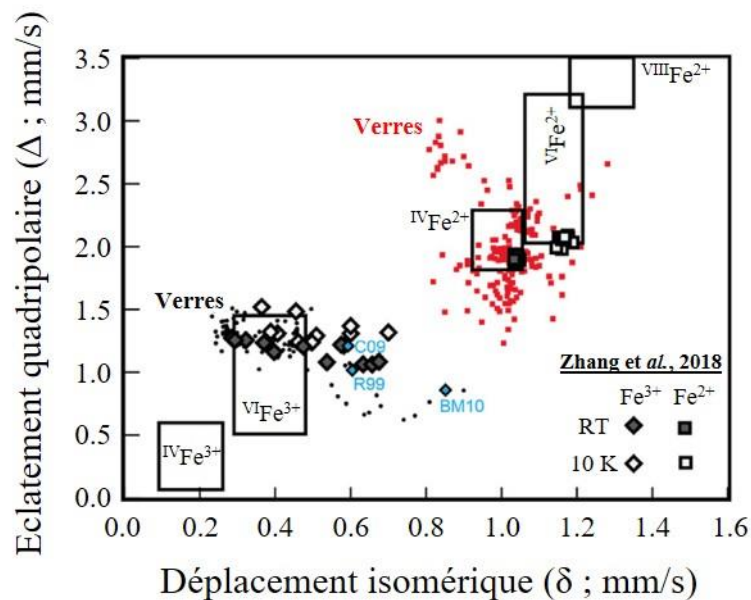


Figure III.1-4: Distribution des paramètres hyperfins obtenus pour les environnements du Fe^{2+} et Fe^{3+} composants les verres et les minéraux, analysés à température ambiante et 10 K. Les paramètres hyperfins représentatifs des environnements du Fe^{3+} des verres sont représentés par les cercles noirs et les losanges. Les paramètres hyperfins représentatifs des environnements du Fe^{2+} des verres sont représentés par les carrés. Les paramètres hyperfins déterminés pour les spectres acquis à températures ambiantes et 10 K par Zhang et *al.* (2018) sont représentés par les symboles gris foncés et vides, respectivement. Les cases noires représentent les champs de paramètres hyperfins déterminés pour les minéraux pour différentes coordinences. Figure modifiée de Zhang et *al.* (2018).

D'autre part, de nombreux auteurs ont utilisé la spectroscopie Mössbauer afin de déterminer les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ de verres silicatés naturels et synthétiques. Un premier aspect souligné dans ces études est le choix du modèle de déconvolution. Plusieurs auteurs ont mis en évidence que les valeurs des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des verres silicatés sont indépendantes du modèle de déconvolution utilisé (Helgason et *al.*, 1992; Jayasuriya et *al.*, 2004; Rossano et *al.*, 1999). Toutefois, Wilke et *al.* (2002) ont démontré que les résultats obtenus lors de la déconvolution des spectres par méthode des histogrammes et par méthode xVBF ne seraient comparables que pour des verres hydratés.

Un second aspect traité par ces études est le choix du nombre de doublets nécessaires à la détermination de la contribution du Fe^{2+} dans les spectres collectés dans les verres silicatés. Berry et *al.* (2018) ont comparé les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ obtenus lors de la déconvolution par méthode xVBF de spectres collectés dans des verres synthétiques, lorsqu'un et deux doublets sont attribués à l'environnement du Fe^{2+} (Figure III.1-5). D'après leurs résultats, l'attribution d'un seul doublet à l'environnement du Fe^{2+} n'est pas suffisante pour caractériser sa contribution, en particulier dans les verres réduits, dont les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ sont alors surestimés. L'utilisation d'un second doublet serait alors nécessaire pour déterminer la contribution du Fe^{2+} (Figure III.1-5a-b et d) d'échantillons réduits et très réduits (i.e. $Fe^{3+}/\Sigma Fe \leq 0.1$). Plusieurs auteurs, utilisant la méthode xVBF ou d'autres méthodes de déconvolution, ont réalisé le même constat (Alberto et *al.*, 1996; Berry et *al.*, 2018; Botcharnikov et *al.*, 2005; Helgason et *al.*, 1992; Rossano et *al.*, 1999; Wilke et *al.*, 2002, 2004). Cependant, la détermination des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des échantillons les plus réduits reste difficile malgré l'attribution d'un second doublet caractérisant la contribution du Fe^{2+} (Wilke et *al.*, 2002, 2004). Contrairement à ces études, Cottrell et *al.* (2009) et Zhang et *al.* (2018) ont montré, lors de la caractérisation des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ de verres de référence par méthode xVBF, que les déconvolutions utilisant un ou deux doublets pour caractériser les environnements électroniques du Fe^{2+} engendrent des ajustements statistiquement comparables (Figure III.1-5c). Zhang et *al.* (2018) ajoutent que les paramètres hyperfins de ce doublet supplémentaire (δ proche de 0.6 mm/s et Δ proche de 1 mm/s) sont comparables à ceux caractéristiques des environnements électroniques du Fe^{3+} et très différents de ceux caractéristiques des environnements du Fe^{2+} . Par conséquent, l'ajout d'un second doublet pour

définir la contribution du Fe^{2+} ne serait pas nécessaire même dans le cas d'échantillons très réduits. L'ajout ou non de ce second doublet est donc encore débattu.

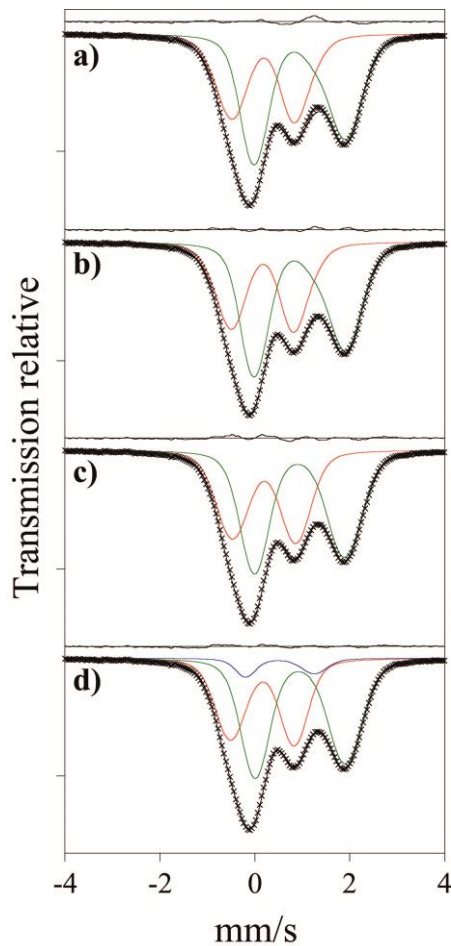


Figure III.1-5 : Déconvolutions d'un spectre Mössbauer collecté à température ambiante dans un verre expérimental de MORB équilibré à $\Delta\text{QFM} +3.3$ et $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Les déconvolutions utilisent (a) une combinaison des doublets xVBF (Section III.1.1.2.2) attribués aux verres les plus réduits (vert) et oxydés (rouge) de l'étude de Berry et *al.* (2018). Le doublet utilisé pour modéliser l'environnement du Fe^{2+} (vert) est lui-même composé de deux doublets attribués à l'environnement du Fe^{2+} (Approche 1 de Berry et *al.* (2018)), (b) la combinaison des doublets présentée en (a) mais pour lesquels les paramètres hyperfins δ et Δ ont été laissés libres de varier (Approche 3 de Berry et *al.* (2018)), (c) deux doublets xVBF indépendants. Un doublet est attribué à l'environnement du Fe^{2+} (vert) et l'autre (rouge) à l'environnement du Fe^{3+} (Approche 4 de Berry et *al.* (2018), méthode utilisée dans les études de Cottrell et *al.* (2009) et Zhang et *al.* (2018)) et (d) trois doublets xVBF indépendants. Deux doublets sont attribués à l'environnement du Fe^{2+} (bleu et vert) et le troisième (rouge) est attribué à l'environnement du Fe^{3+} (Approche 5 de Berry et *al.* (2018)). Les lignes noires représentent les résultats des modélisations. Les résidus obtenus pour les déconvolutions sont donnés au-dessus des spectres. La graduation sur l'axe des transmissions relatives correspond à 0.95. Figure modifiée de Berry et *al.* (2018).

Un dernier aspect évoqué dans ces travaux est la comparaison entre les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ obtenus par spectroscopie Mössbauer et ceux obtenus par d'autres méthodes (e.g. modèles thermodynamiques, chimie par voie humide). D'une part, plusieurs études ont montré que les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ obtenus par spectroscopie Mössbauer sont en accords avec ceux obtenus par chimie par voie humide (Dingwell, 1991; Mysen et *al.*, 1985; Partzsch et *al.*, 2004; Wilke et *al.*, 2004). De la même manière, Cottrell et *al.* (2009) mettent en évidence une bonne

concordance entre les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ déterminés par spectroscopie Mössbauer et ceux calculés en suivant le modèle thermodynamique de Kress et Carmichael (1991). D'autre part, certains travaux montrent un désaccord entre ces différentes méthodes (Jayasuriya et al., 2004; Lange et Carmichael, 1989; Ottonello et al., 2001; Rossano et al., 1999; Zhang et al., 2018). En effet, Lange et Carmichael (1989) et Ottonello et al. (2001) mettent en évidence une surestimation systématique des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ déterminés par spectroscopie Mössbauer par rapport à ceux déterminés par chimie par voie humide. Lange et Carmichael (1989) ont suggéré que cette surestimation proviendrait de la différence de fraction sans recul (i.e. fraction du rayonnement gamma ayant interagi de manière résonante avec le Fe^{2+} et le Fe^{3+} ; Zhang et al., 2015) entre le Fe^{2+} et le Fe^{3+} . Cette fraction étant dépendante de la température (Zhang et al., 2015), des travaux ont été menés sur l'étude des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ de verres expérimentaux analysés à température ambiante et à faible température. Les résultats de ces études sont très contrastés. Par exemple, l'analyse de verres expérimentaux à l'eutectique anorthite-diopside à température ambiante et à 4.2 K révèle une absence de l'effet de la fraction sans recul pour les verres de cette composition (Berry et al., 2003; Jayasuriya et al., 2004). A l'opposé, l'analyse de verres basaltiques à température ambiante et à 10 K montre un effet de la fraction sans recul qui affecte les spectres collectés à température ambiante (Zhang et al., 2018). Une fois corrigés de cet effet, les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des verres déterminés par spectroscopie Mössbauer ne présentent plus de différence avec ceux calculés à partir du modèle thermodynamique de Kress et Carmichael (1991). Tout comme le choix du nombre de doublets nécessaires à la déconvolution des spectres Mössbauer, l'effet de la fraction sans recul sur les spectres collectés à température ambiante est encore débattu.

III.1.2. Caractérisation des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des verres basaltiques de référence et des inclusions magmatiques

III.1.2.1. Techniques et conditions analytiques

Le rayonnement gamma nécessaire à l'étude de l'effet Mössbauer peut être produit (1) par Mössbauer conventionnel, en utilisant la désintégration radioactive d'un élément parent de l'isotope étudié ou (2) par une source Mössbauer associée à un accélérateur de particules de

type synchrotron (SMS). Le diamètre du faisceau produit par une source conventionnelle, utilisant la désintégration du ^{57}Co lors de l'analyse du ^{57}Fe , ne peut pas être inférieur à 100 μm , limitant l'utilisation d'une telle source à des échantillons de grande taille. Cependant, le diamètre du faisceau produit par SMS peut être réduit à une dizaine de micromètres (Dyar et al., 2006; Mccammon, 2004). La taille des échantillons à analyser est donc un facteur important pour le choix de la technique à utiliser.

III.1.2.1.1. Analyse des verres expérimentaux

Des verres basaltiques anhydres expérimentaux (ML et PyrNa ; Table S1 de l'Annexe 1) ont été analysés par Mössbauer conventionnel au Bayerisches Geoinstitut (BGI) de Bayreuth par Catherine McCammon. Ces verres ont été placés entre deux feuillets en plastique et centrés sous un guide en Pb de 25 μm d'épaisseur possédant un trou de 1 cm afin de délimiter la zone d'analyse. Les données ont été acquises en transmission sur un spectromètre Mössbauer à accélération constante utilisant une source ponctuelle nominale de ^{57}Co de 370 MBq placée dans une matrice de Rh de 12 μm . La dimension active de la source est de 500 \times 500 μm^2 . La vitesse de déplacement de la source a été calibrée à partir d'une feuille de fer naturelle $\alpha\text{-Fe}$ de 25 μm d'épaisseur dont la largeur de raie est de 0.36 mm/s à température ambiante. Les spectres ont été collectés à température ambiante sur une durée de 7 heures à 5 jours selon les verres.

III.1.2.1.2. Analyse des inclusions magmatiques

La taille des inclusions magmatiques étant généralement de quelques dizaines de micromètres, l'analyse du $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ par SMS est la méthode la plus adaptée pour ce type d'échantillon. Nous avons donc analysé les inclusions magmatiques de cette étude sur la ligne de résonance nucléaire ID18 à l'ESRF (European Synchrotron Facility), Grenoble. Le principe de fonctionnement de la ligne est le suivant : le rayonnement X généré par l'accélérateur de particules est dirigé vers un dispositif Mössbauer rectiligne. Ce rayonnement traverse un premier monochromateur, des systèmes de fentes, des atténuateurs et des moniteurs avant d'arriver à la source Mössbauer. Une fois à la source, le rayonnement traverse un nouveau

monochromateur pour diminuer la fréquence de son énergie puis est dévié par un déflecteur avant d'arriver à la surface d'un cristal de borate de fer ($^{57}\text{FeBO}_3$) enrichi en ^{57}Fe . L'interaction entre le rayonnement incident et la surface du cristal, dont l'orientation a été préalablement optimisée, engendre des réflexions nucléaires pures à l'origine du rayonnement gamma. Ce rayonnement gamma, dont l'énergie peut être modulée par déplacement du cristal de borate de fer, est ensuite focalisé par des miroirs et dirigé vers l'échantillon où il interagit avec les noyaux de ^{57}Fe . La partie du rayonnement n'ayant pas interagi avec l'échantillon est enregistrée par un détecteur photodiode à avalanche (Potapkin *et al.*, 2012; Rüffer et Chumakov, 1996).

14 inclusions magmatiques, préalablement analysées en éléments majeurs et volatils selon les conditions reportées dans la Section II.3, ont été sélectionnées en fonction de leur épaisseur mais également de leur contexte géodynamique d'origine et de leur teneur en FeO^* et H_2O (Table S3 de l'Annexe 1), afin d'obtenir un échantillonnage représentatif de l'ensemble des inclusions de cette étude. La présence d'olivine autour des inclusions magmatiques, contenant également du ^{57}Fe , est une source importante de contamination du signal. Les inclusions ont donc été polies et mises à l'affleurement sur deux faces parallèles afin d'éviter toute contamination du signal par le cristal hôte. Des guides en Re d'une épaisseur de 25 μm et possédant des trous de 20 et 30 μm ont été placés sur la face supérieure des inclusions magmatiques afin de délimiter les zones à analyser.

Les spectres ont été collectés pendant un mode d'opération *multibunch* (7/8 + 1 remplissage) avec un faisceau focalisé de $10 \times 15 \mu\text{m}$. Le rayonnement de résonance du ^{57}Fe produit par la source était de 14.4125 keV avec une fréquence d'environ 13 neV et modifiable sur une gamme de $\pm 0.3 \mu\text{eV}$. La largeur de la raie de la source a été vérifiée après chaque analyse. La vitesse de déplacement de la source a été calibrée à partir d'une feuille de fer naturelle $\alpha\text{-Fe}$ de 25 μm d'épaisseur. Les données ont été acquises en transmission et à température ambiante, sur une durée de 4.5 à 9 heures en fonction de l'épaisseur et de la teneur en FeO^* des inclusions magmatiques.

III.1.2.2. Déconvolution des spectres

La détermination du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ de verres expérimentaux ou d'inclusions magmatiques nécessite la déconvolution des spectres acquis par spectroscopie Mössbauer (voir Section III.1.1.2.2). Dans le cadre de cette étude, les déconvolutions ont été réalisées grâce au logiciel informatique MossA (Prescher et *al.*, 2012). La pertinence des déconvolutions a été estimée en fonction de (1) la concordance des valeurs des paramètres hyperfins obtenus avec celles définies par les gammes de la littérature (Section III.1.1.3) et (2) la qualité de la modélisation donnée par le paramètre statistique χ^2 .

III.1.2.2.1. Les spectres collectés dans les verres expérimentaux

Tout d'abord, la largeur de la raie de la source pour chaque spectre Mössbauer a été calibrée à partir de l'âge de la source et de la largeur de départ de sa raie. Puis, chaque spectre a été déconvolué en utilisant une ligne de base linéaire (correction des effets instrumentaux) et une intégrale de transmission complète (correction de la distorsion spectrale induite par l'épaisseur de l'échantillon ; Rancourt, 1989; Rancourt et *al.*, 1993). Les spectres ne montrant pas d'évidence d'interaction magnétique hyperfine, leurs pics d'absorption ont été ajustés à partir de doublets. Comme nous avons pu le voir dans les Sections III.1.1.2.2 et III.1.1.3, différentes méthodes permettent l'ajustement des pics d'absorption. De la même manière, différentes formes ou nombres de doublets peuvent être utilisés afin d'ajuster les spectres. Pour définir le modèle de déconvolution le plus adapté, nous avons testé plusieurs approches sur une sélection de spectres collectés dans les verres expérimentaux (i.e. spectres représentatifs de la gamme de $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ couverte par l'ensemble des verres expérimentaux). Les caractéristiques des différentes approches sont résumées dans le Tableau III.1-1. Les paramètres hyperfins, les paramètres statistiques χ^2 ainsi que les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ obtenus à partir de chaque approche sont résumés en Annexe 1 (Table S10) et en Annexes 6 et 7.

Approches	Caractéristiques
<i>Approches utilisant 2 doublets</i>	
1	2 doublets de forme pseudo-Voigt
2	1 doublet de forme pseudo-Voigt + 1 doublet xVBF
3	2 doublets xVBF (Cottrell et al., 2009; Zhang et al., 2018)
<i>Approches utilisant 3 doublets</i>	
4	3 doublets de forme pseudo-Voigt
5	2 doublets de forme pseudo-Voigt + 1 doublet xVBF
6	1 doublet de forme pseudo-Voigt + 2 doublets xVBF
7	3 doublets xVBF (Berry et al., 2018)

Tableau III.1-1 : Caractéristiques des différentes approches testées afin de déterminer le modèle le plus adapté à la déconvolution des spectres Mössbauer collectés dans les verres expérimentaux. Les doublets xVBF sont des doublets de forme lorentzienne à distribution gaussienne en 2D (Section III.1.1.2.2). Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des doublets xVBF ont été fixées à la valeur naturelle de 0.097 mm/s alors que leurs éclatements quadripolaires (Δ) et leurs largeurs de distribution (σ_δ et σ_Δ) ont été laissés libres de varier. Les valeurs des déplacements isomériques (δ) ont été contraintes lorsque celles-ci étaient non réalistes. Pour les doublets de forme pseudo-Voigt, les valeurs des déplacements isomériques et des éclatements quadripolaires (δ et Δ) ont été laissées libres de varier. En revanche, les valeurs des largeurs à mi-hauteur (FWHM) ont été contraintes lorsque les valeurs des paramètres hyperfins étaient non réalistes.

Les résultats des déconvolutions obtenus à partir des approches 1 à 3 (Tableau III.1-1) sont caractérisés par des paramètres statistiques χ^2 souvent élevés (>2) en adéquation avec un résidu important (Figure III.1-6 ; Annexe 6), indiquant que ces modèles ne représentent pas convenablement les données. Deux doublets ne sont donc pas suffisants pour caractériser les différents environnements du Fe présents dans ces verres. Les mêmes observations peuvent être réalisées à partir des résultats obtenus en utilisant les approches 6 et 7 (Figure III.1-7c-d ; Annexe 6). Par conséquent, ces deux méthodes ne sont pas non plus adéquates. En revanche, les résultats obtenus en utilisant les approches 4 et 5 sont caractérisés par des χ^2 inférieurs à 2 (0.96-1.88 et 1.00-1.73, respectivement) en adéquation avec de faibles résidus (Figure III.1-7a-b ; Annexe 6). Les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ obtenus à partir de ces deux modèles sont également très similaires. Toutefois, l'approche 5 semble moins adaptée à la déconvolution des spectres

collectés dans des verres très oxydés. En effet, les déconvolutions effectuées sur le verre PyrNa1200 fournissent des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ similaires ([4] 0.89 ± 0.04 ; [5] 0.89 ± 1.16 ; Annexe 7) mais dont l'erreur devient trop importante avec l'approche 5.

Les déconvolutions ont donc été réalisées en utilisant l'approche 4 (i.e. 3 doublets pseudo-Voigt ; Tableau III.1-1) par Catherine McCammon. Les paramètres hyperfins, les paramètres statistiques χ^2 ainsi que les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ obtenus pour l'ensemble des verres de référence en utilisant cette méthode sont donnés en Annexe 1 (Tables S1 et S13). L'attribution des doublets aux différents environnements du Fe, la détermination des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ainsi que l'estimation des incertitudes sont détaillées en Annexe 1 (Supplementary material).

III.1.2.2.2. Les spectres collectés dans les inclusions magmatiques

Comme pour les verres expérimentaux, la largeur de la raie de la source doit être calibrée avant d'effectuer la déconvolution de chaque spectre. Pour cela, nous avons modélisé la *single line* (i.e. spectre collecté dans un échantillon de référence) acquise après l'analyse de l'inclusion. Chaque *single line* a été modélisée par une fonction lorentzienne carrée dont la largeur à mi-hauteur (FWHM) est fixée à 0.215. Puis, les spectres ont été déconvolués en utilisant une ligne de base quadratique (correction des effets instrumentaux et du guide en Re présent à la surface des inclusions) et une intégrale de transmission complète (correction de l'effet de l'épaisseur des inclusions ; Rancourt, 1989; Rancourt et *al.*, 1993). Un doublet de forme lorentzienne de paramètres fixes (Annexe 8) a été ajouté lors de chaque déconvolution pour corriger les spectres d'une contamination en Fe provenant d'une lentille en Be constituant le dispositif. Ces spectres ne montrant pas non plus d'évidence d'interaction magnétique hyperfine, les pics d'absorption ont été ajustés à l'aide de doublets.

Le signal sur bruit des spectres collectés dans les inclusions magmatiques étant plus faible que pour ceux des verres expérimentaux (Figures III.1-6 à III.1-9), l'ajustement des pics d'absorption par une approche utilisant trois doublets (i.e. approches 4 à 7 ; Tableau III.1-1) est difficile (Figure III.1-8 ; Annexes 9 et 11). En revanche, nous avons testé les approches 1 à 3 (Tableau III.1-1) afin de déterminer la méthode de déconvolution la plus adaptée pour ces

spectres. Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des doublets xVBF ont été fixées à la valeur naturelle de 0.097 mm/s (Partzsch et *al.*, 2004) tandis que leurs déplacements isomériques (δ), leurs éclatements quadripolaires (Δ) et leurs largeurs de distribution (σ_δ et σ_Δ) ont été laissés libres de varier. De la même manière, les déplacements isomériques et les éclatements quadripolaires (δ et Δ) des doublets de forme pseudo-Voigt ont été laissés libres de varier tandis que les largeurs à mi-hauteur des doublets attribués au Fe^{3+} présentant des valeurs de δ non réalistes ont été fixées à 0.4 mm/s et 0.3 mm/s pour les approches 1 et 2, respectivement. Les paramètres hyperfins, les paramètres statistiques χ^2 ainsi que les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ obtenus à partir de ces trois approches sont résumés en Annexes 10 et 11.

Les résultats obtenus à partir de ces trois approches sont caractérisés par un χ^2 inférieur à 2 ainsi que des résidus assez similaires (Figure III.1-9). Cependant, les verres de référence ayant été déconvolués en utilisant uniquement des doublets de forme pseudo-Voigt, nous avons privilégié l'approche 1 afin de conserver une cohérence dans les méthodes employées. Les paramètres hyperfins, les paramètres statistiques χ^2 ainsi que les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ obtenus en utilisant cette approche sont donnés pour l'ensemble des inclusions en Annexes 10 et 11. L'attribution des doublets aux différents environnements du Fe, la détermination des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ainsi que l'estimation des incertitudes sont détaillées dans la Section III.3.2.

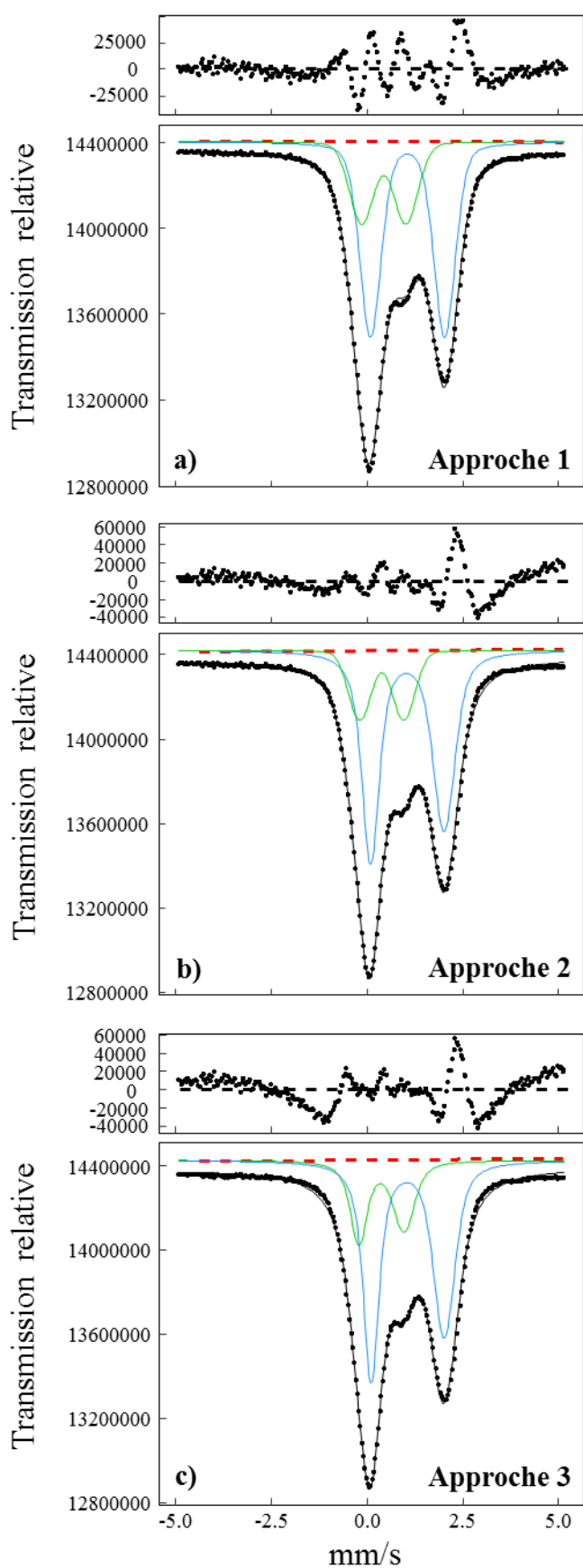


Figure III.1-6 : Résultats des méthodes de déconvolution utilisant deux doublets pour la caractérisation des environnements du Fe. Dans l'exemple ci-contre, les méthodes de déconvolution sont appliquées au spectre Mössbauer collecté dans le verre expérimental anhydre ML8. La ligne pointillée rouge correspond à la ligne de base linéaire. La ligne noire représente le spectre modélisé. Les lignes vertes et bleues représentent les doublets utilisés pour caractériser les environnements du Fe. Pour ce verre, les doublets verts sont attribués à l'environnement du Fe^{3+} tandis que les doublets bleus sont attribués à l'environnement du Fe^{2+} . Dans l'approche 1, tous les pics sont des doublets de forme pseudo-Voigt. Dans l'approche 2 le pic vert est un doublet de forme pseudo-Voigt tandis que le pic bleu est un doublet de forme gaussienne en 2D (xVBF). Dans l'approche 3 les deux pics sont des doublets de forme gaussienne en 2D. Les résidus obtenus pour chaque modélisation sont donnés au-dessus des spectres. Les déconvolutions ont été réalisées grâce au logiciel MossA (Prescher *et al.*, 2012).

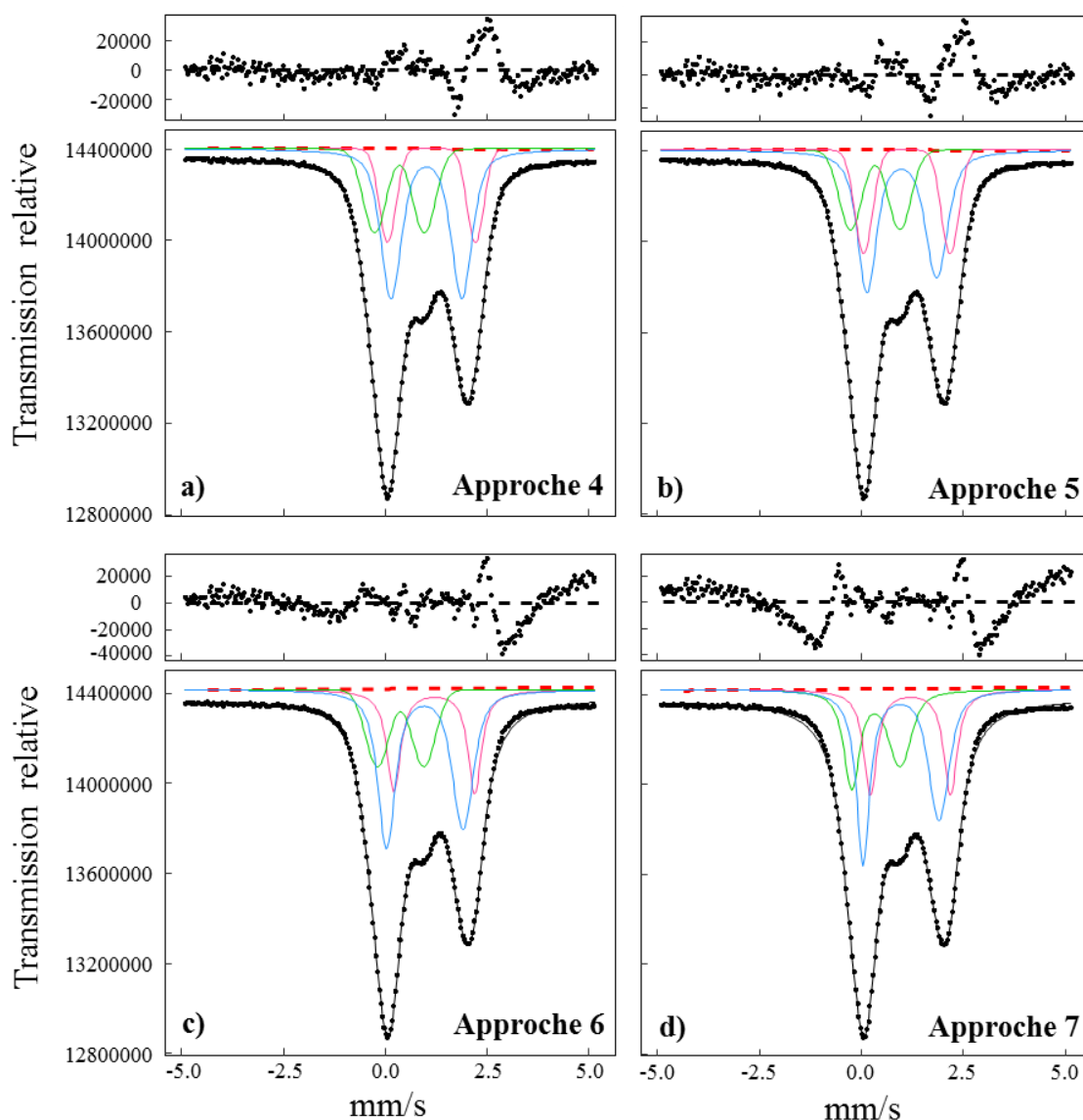


Figure III.1-7 : Résultats des méthodes de déconvolution utilisant trois doublets pour la caractérisation des environnements du Fe. Dans l'exemple ci-dessus, les méthodes de déconvolution sont appliquées au spectre Mössbauer collecté dans le verre expérimental anhydre ML8. La ligne pointillée rouge correspond à la ligne de base linéaire. La ligne noire représente le spectre modélisé. Les lignes vertes, bleues et roses représentent les doublets utilisés pour caractériser les environnements du Fe. Pour ce verre, les doublets verts sont attribués à l'environnement du Fe³⁺ tandis que les doublets bleus et roses sont attribués à l'environnement du Fe²⁺. Dans les approches 4 et 7, tous les pics sont des doublets de forme pseudo-Voigt et gaussienne en 2D, respectivement. Dans l'approche 5 les pics vert et rose sont des doublets de forme pseudo-Voigt tandis que le pic bleu est un doublet de forme gaussienne en 2D. Dans l'approche 6 le pic vert est un doublet de forme pseudo-Voigt tandis que les pics bleus et roses sont des doublets de forme gaussienne en 2D. Les résidus obtenus pour chaque modélisation sont donnés au-dessus des spectres. Les déconvolutions ont été réalisées grâce au logiciel MossA (Prescher et *al.*, 2012). L'approche 4 est l'approche utilisée pour déterminer les rapports Fe³⁺/ΣFe des verres de référence.

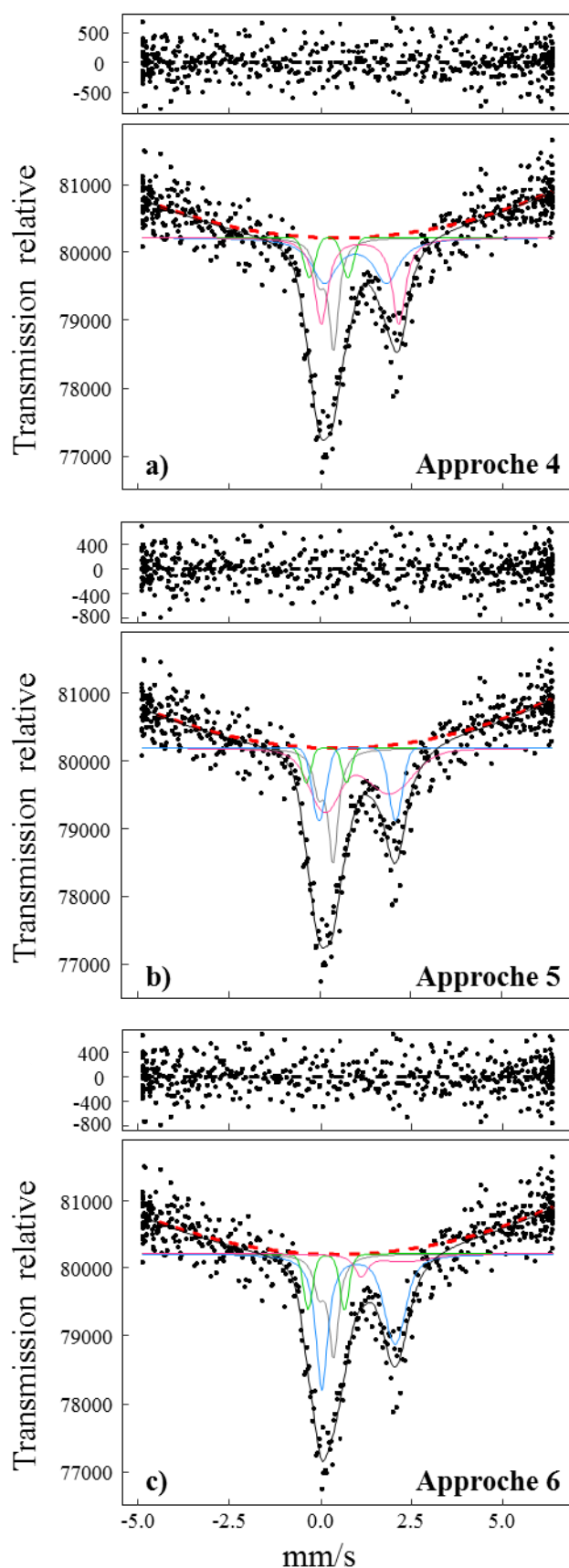


Figure III.1-8 : Résultats des méthodes de déconvolution utilisant trois doublets pour la caractérisation des environnements du Fe. Dans l'exemple ci-contre, les méthodes de déconvolution sont appliquées au spectre Mössbauer collecté dans l'inclusion magmatique Ao-T8. La ligne pointillée rouge correspond à la ligne de base quadratique. La ligne noire représente le spectre modélisé. Les lignes vertes, bleues et roses représentent les doublets utilisés pour caractériser les environnements du Fe. Pour ce verre, les doublets verts sont attribués à l'environnement du Fe^{3+} tandis que les doublets bleus et roses sont attribués à l'environnement du Fe^{2+} . La ligne grise représente le doublet de forme lorentzienne ajouté lors de chaque déconvolution pour corriger les spectres de la contamination en ^{57}Fe due à la présence de la lentille en Be. Dans l'approche 4, tous les pics sont des doublets de forme pseudo-Voigt. Dans l'approche 5 les pics verts et bleus sont des doublets de forme pseudo-Voigt tandis que le pic rose est un doublet de forme gaussienne en 2D. Dans l'approche 6 le pic vert est un doublet de forme pseudo-Voigt tandis que les pics bleus et roses sont des doublets de forme gaussienne en 2D. Les résidus obtenus pour chaque modélisation sont donnés au-dessus des spectres. Les déconvolutions ont été réalisées grâce au logiciel MossA (Prescher et al., 2012).

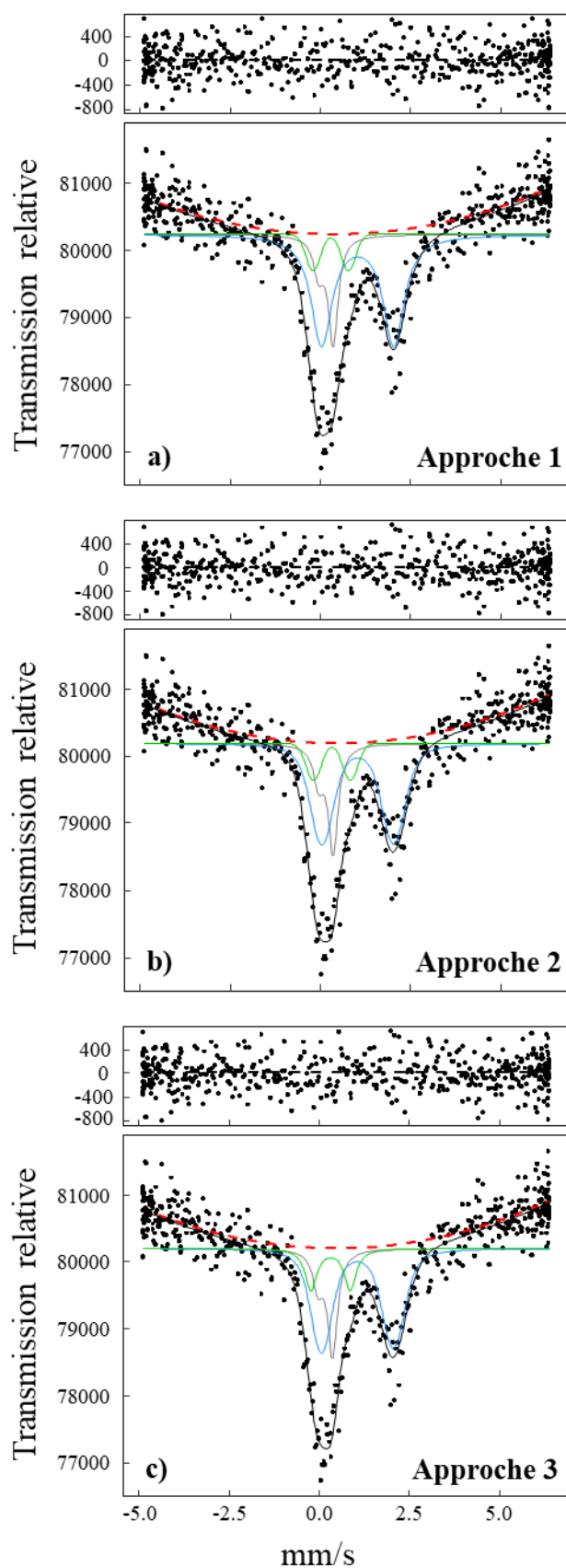


Figure III.1-9 : Résultats des méthodes de déconvolution utilisant deux doublets pour la caractérisation des environnements du Fe. Dans l'exemple ci-contre, les méthodes de déconvolution sont appliquées au spectre Mössbauer collecté dans l'inclusion magmatique Ao-T8. La ligne pointillée rouge correspond à la ligne de base quadratique. La ligne noire représente le spectre modélisé. Les lignes vertes et bleues représentent les doublets utilisés pour caractériser les environnements du Fe. Pour ce verre, les doublets verts sont attribués à l'environnement du Fe^{3+} tandis que les doublets bleus sont attribués à l'environnement du Fe^{2+} . La ligne grise représente le doublet de forme lorentzienne ajouté lors de chaque déconvolution pour corriger les spectres de la contamination en ^{57}Fe due à la présence de la lentille en Be. Dans l'approche 1, tous les pics sont des doublets de forme pseudo-Voigt. Dans l'approche 2 le pic vert est un doublet de forme pseudo-Voigt tandis que le pic bleu est un doublet de forme gaussienne en 2D (xVBF). Dans l'approche 3 les deux pics sont des doublets de forme gaussienne en 2D. Les résidus obtenus pour chaque modélisation sont donnés au-dessus des spectres. Les déconvolutions ont été réalisées grâce au logiciel MossA (Prescher et al., 2012). L'approche 1 est l'approche utilisée pour caractériser les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des inclusions magmatiques.

III.2. Caractérisation du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ par spectroscopie XANES

La spectroscopie XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) est une technique analytique non destructive reposant sur l'étude de l'absorption d'un rayonnement X par les électrons de cœur des atomes constituant un échantillon. L'absorption enregistrée permet l'étude des environnements électroniques (coordination) des atomes mais également de leurs états de valence. L'énergie d'excitation des noyaux du cœur d'un atome étant unique à chaque élément (Penner-Hahn, 2005), cette technique permet l'étude de la coordination et de l'état de valence d'éléments spécifiques et en particulier du Fe. La spectroscopie XANES est donc une technique particulièrement adaptée à la détermination des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ de verres silicatés et d'inclusions magmatiques.

III.2.1. L'absorption d'un rayonnement X et la spectroscopie XANES

III.2.1.1. Principe de l'absorption d'un rayonnement X

Lorsqu'un atome est soumis à un rayonnement X dont l'énergie est équivalente à l'énergie d'ionisation d'un électron de cœur de l'atome, celui-ci va absorber un photon X et être excité. L'énergie nécessaire à l'excitation des électrons de cœur d'un atome est dépendante de la nature de l'élément mais également des nombres quantiques définissant la configuration électronique de l'atome (Penner-Hahn, 2005). Plus les électrons de cœur se situent à proximité du noyau atomique, moins ils sont nombreux et plus l'énergie nécessaire à leur excitation est élevée. Ainsi, chaque élément possède plusieurs seuils d'absorption situés aux différentes énergies d'excitation caractéristiques des électrons de cœur des différents niveaux quantiques, tels que représentés par la Figure III.2-1.

Une fois le photon X absorbé, l'électron de cœur est placé à un niveau d'énergie supérieur ou éjecté de l'atome, laissant un espace vide. Cet espace vide est alors comblé par un

électron d'un niveau atomique supérieur. La transition électronique subie par l'atome est associée à une libération d'énergie par l'émission d'un photon X par fluorescence ou par l'éjection d'un électron d'Auger.

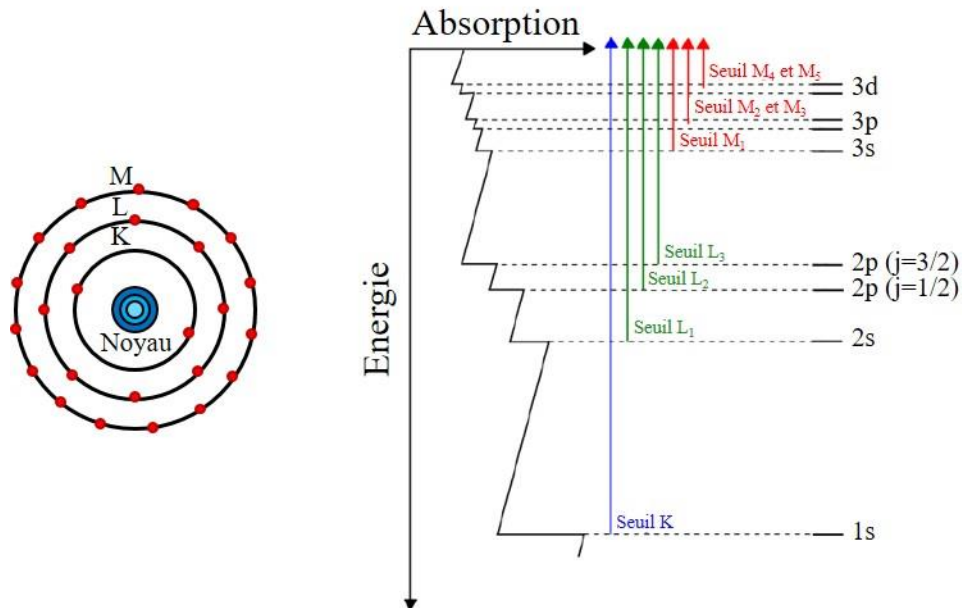


Figure III.2-1 : Gauche : Représentation schématique de la répartition des électrons de cœur d'un atome en fonction de leur nombre quantique. K représente le niveau $n = 1$, L, le niveau $n = 2$ et M, le niveau $n = 3$. Droite : Schéma décrivant l'absorption d'un rayonnement X par un élément en fonction de son énergie. Sont représentées les positions des seuils d'absorption des transitions K, L et M. Figure modifiée de http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/X-ray_Spectroscopy.

Afin d'effectuer une analyse d'absorption d'un rayonnement X, les échantillons sont soumis à un rayonnement dont l'énergie varie progressivement et de manière croissante autour du seuil d'absorption des électrons de cœur de l'élément étudié. L'absorption des photons X d'intensité I_0 , donnée par le coefficient d'absorption linéaire $\mu(E)$, par un échantillon d'épaisseur d peut alors être estimée pour chaque énergie par (1) la mesure de l'intensité transmise I_t du rayonnement X et la loi de Beer-Lambert :

$$I_t(E, d) = I_0(E) \cdot e^{-(\mu(E) \cdot d)} \quad (32)$$

$$\mu(E) = \frac{-\ln\left(\frac{I_f(E,d)}{I_0}\right)}{x} \quad (33)$$

(2) la mesure de l'intensité des photons de fluorescence I_f produits lors de la relaxation de l'atome :

$$\mu(E) = \frac{I_f(E)}{I_0} \quad (34)$$

ou (3) la collecte des électrons de cœur ionisés et éjectés de l'atome et/ou d'Auger, émis lors de sa relaxation.

III.2.1.2. Les spectres d'absorption des rayonnements X

Les absorptions calculées à chaque énergie peuvent alors être représentées sous la forme d'un spectre d'absorption (Figure III.2-2). Ce spectre peut être subdivisé en deux régions : la région des structures près du front d'absorption des rayons X (XANES) qui s'étend jusqu'à environ 50 eV après le seuil d'absorption, et la région des structures fines d'absorption des rayons X (EXAFS) comprenant les énergies au-delà d'environ 50 eV après le seuil d'absorption. La région XANES comprend (1) une zone de faible énergie XANES, appelée également pré-pic, (2) la zone du seuil d'absorption et (3) d'une zone de haute énergie XANES. La zone du pré-pic est caractérisée par les absorptions causées par des énergies de rayonnement X trop faibles pour ioniser les électrons de cœur des atomes mais suffisantes pour engendrer leur transition électronique vers des niveaux de valences supérieurs inoccupés ou partiellement occupés. La zone du seuil d'absorption est constituée de l'énergie correspondant à l'énergie d'ionisation des électrons de cœur des atomes. Ceux-ci sont alors éjectés de l'atome vers le continuum. Dans la zone de haute énergie XANES, les électrons éjectés dans le continuum subissent de multiples diffusions entre les atomes voisins. La région EXAFS comprend les très hautes énergies pour lesquelles alternent des interférences constructives et destructives dues à la diffusion des électrons éjectés par l'atome et rétrodiffusés par les atomes voisins (Bencze et *al.*, 2007; Penner-Hahn, 2005).

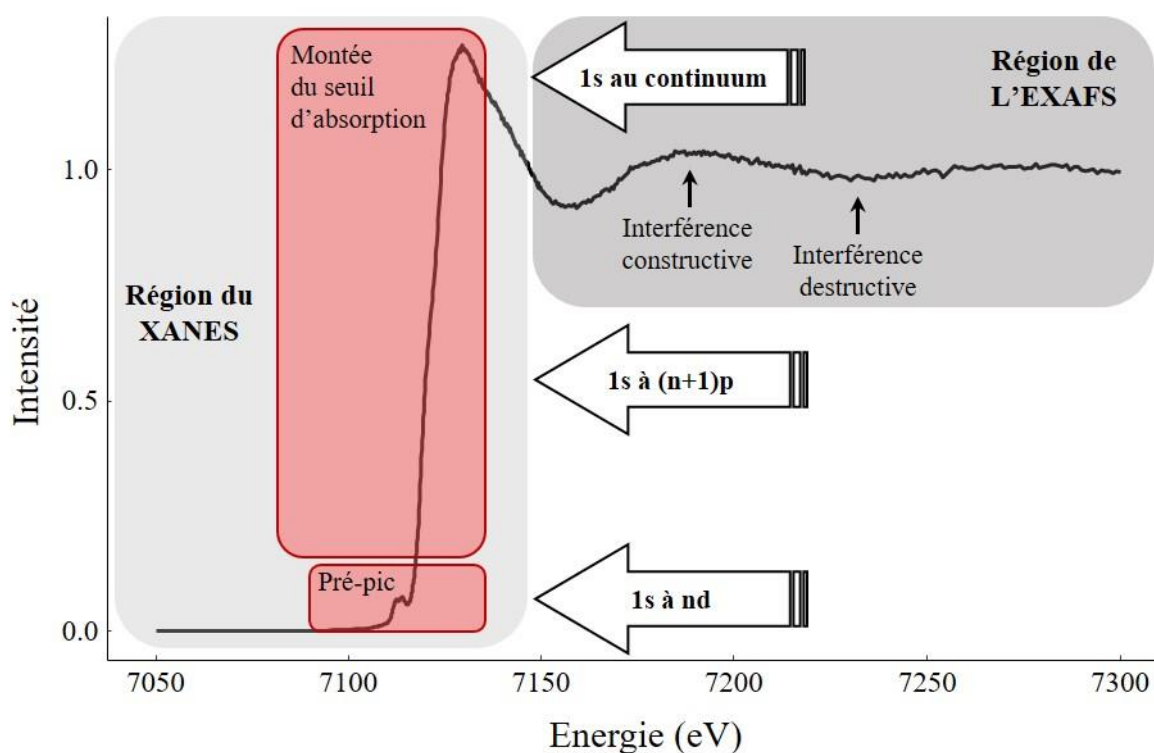


Figure III.2-2 : Description des différentes régions constituant un spectre d'absorption acquis par spectroscopie XANES et des transitions électroniques correspondantes. Figure modifiée de [http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical Chemistry/Spectroscopy/X-ray Spectroscopy](http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/X-ray_Spectroscopy).

III.2.1.3. Application de la spectroscopie XANES à la détermination de l'état d'oxydation du Fe

Le fer peut être présent sous trois valences dans les échantillons géologiques : Fe^0 , Fe^{2+} et Fe^{3+} . Lorsqu'un atome de Fe perd un électron et change de valence, son nuage électronique se contracte pour compenser la différence de charge. Les niveaux électroniques externes de l'atome sont alors plus près du noyau et l'énergie nécessaire à la transition électronique lors de l'absorption d'un photon X est plus élevée. Par conséquent, le seuil d'absorption du Fe^{3+} se situe à plus haute énergie que celui du Fe^{2+} ou du Fe^0 (Boujibar, 2014). Waychunas et *al.* (1983), par exemple, ont observé un décalage vers de plus hautes énergies de l'ordre de 3.0 eV du seuil d'absorption des spectres caractéristiques du Fe^{3+} par rapport à ceux du Fe^{2+} lors de l'analyse de minéraux.

D'autre part, les métaux de transition dont la couche *nd* n'est pas entièrement remplie sont affectés par des transitions électroniques des électrons de cœur vers ces niveaux sous l'effet de rayonnements X de faibles énergies. Ces métaux peuvent alors générer un pré-pic contenant des informations sur la valence de l'élément ou sur son environnement électronique. Le fer présente différentes configurations électroniques en fonction de son état de valence. Le Fe^{2+} possède une configuration $[\text{Ar}] 4s^0 3d^6$ tandis que le Fe^{3+} présente une configuration $[\text{Ar}] 4s^0 3d^5$. La couche 3d du Fe^{3+} étant à moitié remplie, sa configuration est plus stable que celle du Fe^{2+} . Par conséquent, la transition d'un électron de cœur vers le niveau électronique 3d nécessite une énergie plus élevée pour le Fe^{3+} que pour le Fe^{2+} (Boujibar, 2014). Cette différence entre les énergies nécessaires à l'excitation des électrons de cœur se traduit alors par un décalage vers de plus hautes énergies du centroïde du pic du Fe^{3+} par rapport à celui du Fe^{2+} , comme observé par Waychunas et *al.* (1983). En effet, ces auteurs ont mis en évidence un décalage vers de plus hautes énergies de l'ordre de 2.0 eV du centroïde du Fe^{3+} (situé entre 7113 et 7133.7 eV) par rapport à celui du Fe^{2+} (situé entre 7111.1 et 7112.1 eV).

De plus, lorsqu'un électron de cœur est éjecté vers un niveau externe de l'atome, la transition électronique peut être quadripolaire ($1s \rightarrow 3d$) ou dipolaire ($1s \rightarrow$ composante p d'une orbitale hybridée p-d). Un atome situé dans un site non-centrosymétrique (e.g. site tétraédrique) est affecté par une transition électronique dipolaire et une faible transition électronique quadripolaire, enregistrées sur la même orbitale. En revanche, un atome situé dans un site centrosymétrique (e.g. site octaédrique) n'est affecté que par des transitions quadripolaires de faible momentum (Yamamoto, 2008). Cette différence de processus de transition électronique se traduit alors par une variation de l'aire intégrée du pré-pic. Les atomes situés en site tétraédrique engendrent un pré-pic dont l'aire intégrée est plus importante que ceux situés en site octaédrique.

Ainsi, la position en énergie du centroïde (i.e. énergie du pré-pic pondéré de son intensité) du pré-pic est sensible à l'état d'oxydation du fer alors que son aire intégrée est sensible à son environnement.

Wilke et al. (2001) ont étudié l'impact de l'état d'oxydation et de la coordinence du fer sur l'évolution du pré-pic à partir de l'analyse XANES de mélanges de phases cristallines. Ces auteurs ont mis en évidence que les paramètres du pré-pic (i.e. l'intensité intégrée du pré-pic et la position de son centroïde) évoluent de manière linéaire à conditions d'oxydation constantes et coordinences variables mais évoluent de manière non linéaire à coordinences constantes et conditions d'oxydation variables (Figure III.2-3a). L'évolution non-linéaire entre les paramètres du pré-pic est d'autant plus importante lorsque la coordinence et l'état d'oxydation du Fe varient simultanément (Figure III.2-3a-b). Par conséquent, il est nécessaire de calibrer les données acquises par spectroscopie XANES à l'aide de standards de référence dont les compositions sont proches de celles des échantillons à analyser.

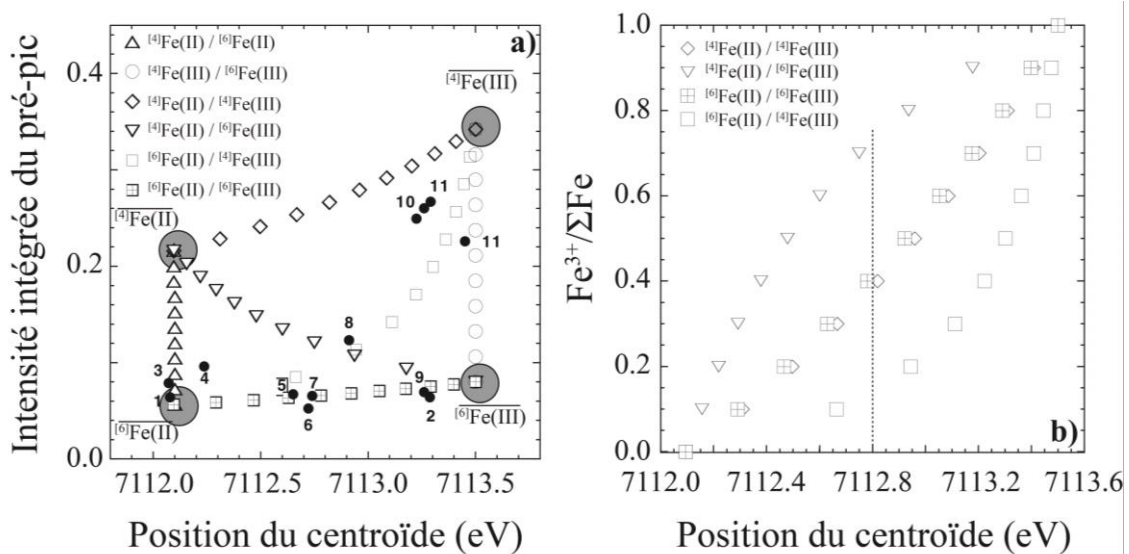


Figure III.2-3 : (a) évolution de l'intensité intégrée du pré-pic et de la position de son centroïde en fonction de l'état d'oxydation et de la coordinence des mélanges binaires entre $^{IV}\text{Fe}^{2+}$, $^{VI}\text{Fe}^{2+}$, $^{IV}\text{Fe}^{3+}$ et $^{VI}\text{Fe}^{3+}$. L'intensité intégrée et la position du centroïde de minéraux sont également présentées (voir Wilke et al., 2001 pour la liste des minéraux ajoutés dans le diagramme) et (b) évolution de la position du centroïde du pré-pic en fonction de l'état d'oxydation ($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$) et de la coordinence des mélanges. Figures modifiées de Wilke et al. (2001).

Berry et al. (2003) ont montré qu'en raison d'une grande différence entre les environnements atomiques d'un élément dans les verres silicatés et ceux dans les minéraux, il est impossible de

déterminer les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ de verres silicatés à partir d'une calibration réalisée avec des minéraux. Ces auteurs ont donc développé une calibration basée sur les positions des centroïdes des pré-pics de verres silicatés de même composition mais équilibrés à différentes fO_2 . Des travaux similaires, menés par Wilke et *al.* (2004) sur des verres basaltiques ont également montré la corrélation entre leurs rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et les positions des centroïdes de leurs pré-pics. Cependant, cette corrélation n'est pas linéaire, comme proposé par Berry et *al.* (2003), mais quadratique. Ces auteurs émettent donc l'hypothèse que la linéarité de la corrélation observée par Berry et *al.* (2003) est liée à la méthode utilisée pour soustraire les lignes de base des spectres. Leurs résultats ont également permis de mettre en évidence une corrélation entre les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des verres et les rapports d'intensités de leurs pré-pics (i.e. l'intensité du pic du Fe^{3+} ($I_{Fe^{3+}}$) normalisé par l'intensité du pic du Fe^{2+} ($I_{Fe^{2+}}$) et du pic du Fe^{3+} ($I_{Fe^{3+}}$) composant le pré-pic). D'après Wilke et *al.* (2004), une calibration basée sur les rapports d'intensités serait plus sensible à l'état d'oxydation des verres que celle utilisant les positions des centroïdes des pré-pics. Cette meilleure sensibilité proviendrait du fait que (1) les erreurs déterminées pour les rapports d'intensités des pré-pics sont plus faibles que celles déterminées pour les positions de leurs centroïdes et (2) la gamme de valeurs enregistrée pour les rapports d'intensités est plus large que celle enregistrée pour les positions des centroïdes. Une calibration basée sur les rapports d'intensités serait également moins sensible aux décalages en énergie pouvant se produire au cours ou entre les différentes sessions d'analyses (Cottrell et *al.*, 2009). Toutefois, elle est plus sensible à la composition chimique des verres silicatés utilisés (Wilke et *al.*, 2001).

La calibration est une étape importante afin de déterminer les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ de verres silicatés inconnus. Il existe actuellement dans la communauté un débat sur la calibration des mesures XANES qui découle de divergences sur le traitement des données Mössbauer utilisées dans cette calibration. Cottrell et *al.* (2009) ont développé une calibration basée sur les positions des centroïdes des pré-pics et ont démontré qu'une régression polynomiale d'ordre 2 permet de modéliser leurs données de façon la plus appropriée. Cette calibration a permis de déterminer un rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ moyen de 0.16 ± 0.01 pour les MORB (Cottrell et Kelley, 2011). Récemment, Berry et *al.* (2018) ont proposé qu'une régression linéaire pourrait être plus appropriée sur la gamme de $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ caractéristique des MORB uniquement. Ces auteurs ont obtenu un rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ moyen pour les MORB de 0.11 ± 0.02 en utilisant la régression

linéaire et de 0.10 ± 0.02 en utilisant une régression polynomiale. Ces derniers résultats sont similaires étant donné les erreurs associées et suggèrent que le rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ moyen déterminé pour les MORB par Cottrell et Kelley (2011) serait surestimé. Berry et *al.* (2018) ont proposé que la surestimation de cette valeur moyenne serait due à la méthode de déconvolution utilisée pour déterminer les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des verres de référence utilisés dans la calibration des données XANES à partir des spectres Mössbauer (Section III.1.1.3).

En raison d'une limite de détection basse et une grande résolution spatiale (1-2 μm), la spectroscopie XANES est une méthode de plus en plus couramment employée pour la détermination des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ de verres silicatés et d'inclusions magmatiques (e.g. Berry et *al.*, 2018; Brounce et *al.*, 2014, 2015; Cottrell and Kelley, 2011, 2013; Hartley et *al.*, 2017; Kelley and Cottrell, 2009, 2012; Moussallam et *al.*, 2016). Cependant, une étude récente menée par Cottrell et *al.* (2018) a démontré que les verres hydratés peuvent être affectés par un phénomène d'oxydation sous le faisceau au cours des analyses XANES. L'état redox des verres silicatés peut donc être artificiellement modifié. La surestimation du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ induite par cette photo-oxydation serait fonction de la teneur en H_2O du verre, de son rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ « initial » ainsi que de la dose de radiation (i.e. nombre de photons arrivant à la surface de l'échantillon par micromètre carré) utilisée lors de l'analyse. D'après cette étude, la surestimation du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ du verre est d'autant plus importante que le verre présente une teneur en H_2O élevée, un rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ « initial » faible et que la dose de radiation utilisée lors de l'analyse est élevée. Il faut donc être prudent lors de l'utilisation de la spectroscopie XANES pour la caractérisation des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ de verres et/ou d'inclusions magmatiques.

III.2.2. Caractérisation des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des inclusions magmatiques et des verres silicatés

III.2.2.1. Technique et conditions analytiques

Les analyses XANES réalisées au cours de cette thèse ont été effectuées au synchrotron SOLEIL, Plateau de Saclay, France, sur la ligne de lumière LUCIA, dédiée à la spectroscopie d'absorption et de fluorescence du rayonnement X. Son principe de fonctionnement est le suivant : le rayonnement généré par l'accélérateur de particules est collimaté à l'entrée de la ligne de lumière par un système de fentes, afin de sélectionner sa partie centrale. Le rayonnement est ensuite dirigé vers un premier miroir agissant comme une source secondaire, puis vers deux autres miroirs se comportant comme des filtres en énergie. Un monochromateur à double cristaux permet alors de produire un faisceau d'énergie choisie et de géométrie fixe. Enfin, le faisceau produit est dirigé vers un système de miroirs pour être focalisé avant de traverser deux fenêtres en Be et d'arriver à la chambre expérimentale. La ligne LUCIA permet l'analyse simultanée de l'intensité transmise, du champ total d'électrons et des électrons de fluorescence grâce à une diode PIN, une diode de dérive en silicone, et un détecteur de champ total d'électrons (Lagarde et *al.*, 2007). Ce synchrotron opère à 2.75 GeV pour une intensité de 450-500 mA. La gamme d'énergie produite sur la ligne LUCIA est comprise entre 0.6 et 8 keV pour un faisceau pouvant être focalisé jusqu'à $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$.

Les spectres XANES au seuil K du Fe ont été collectés durant un mode d'opération *multibunch* (7/8 + 1 remplissage), entre 7050 et 7300 eV, avec un pas de 0.1 eV dans la région du pré-pic (7106-7120 eV). La sélection de l'énergie d'excitation a été réalisée grâce à un monochromateur double cristal équipé d'un cristal de silicium Si(311) ou Si(111) en fonction de la session d'analyse (Table S5 de l'Annexe 1) permettant d'acquérir une résolution spectrale de 0.2 et 1 eV, respectivement. Le monochromateur a été calibré par le positionnement du premier point d'inflexion d'une feuille de fer métallique à 7112 eV. Les spectres ont été collectés en fluorescence grâce à une diode de dérive en silicium mono-élément Bruker dont l'aire active est de 60 mm². La distance entre l'échantillon et le détecteur a été optimisée afin d'obtenir un taux de comptage optimal pour chaque échantillon. Le faisceau a été focalisé par

des miroirs KB et l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la surface de l'échantillon a été fixé à 5°. Des cartes chimiques en fluorescence (XRF) ont été réalisées avant l'acquisition des spectres XANES afin de sélectionner l'emplacement des points d'analyses.

Les analyses des échantillons préparés au cours de cette thèse ont été réalisées au cours de trois sessions (en 2017, 2018 et 2019). Toutes les conditions analytiques utilisées au cours de ces sessions sont résumées en Annexe 1 (Tables S5 et S6). Des verres basaltiques anhydres (ML et PyrNa ; Table S1 de l'Annexe 1) ont été analysés à chaque session afin de corriger les spectres des décalages en énergie pouvant se produire entre chaque session et de calibrer les données XANES. Les analyses effectuées dans ces verres expérimentaux au cours de sessions précédentes (en 2014, 2015 et 2017) ont été ajoutées au jeu de données afin d'améliorer la précision de la calibration. Les conditions analytiques utilisées lors des sessions antérieures sont également reportées en Annexe 1 (Tables S5 et S6). Des inclusions magmatiques, préalablement caractérisées en éléments majeurs et volatils (Section II.3 ; Table S3 de l'Annexe 1) et mises à l'affleurement sur deux faces parallèles pour éviter toute contamination par l'olivine hôte, ont tout d'abord été analysées en conditions standards, c'est-à-dire en utilisant une dose de radiation (i.e. nombre de photons arrivant à la surface de l'échantillon par micromètre carré) de l'ordre de 10^8 photons/s/ μm^2 (Conditions 1 à 3 et Condition 5 ; Table S5 de l'Annexe 1). Cependant, Cottrell et *al.* (2018) ont démontré que les verres hydratés peuvent s'oxyder sous le faisceau et que cette photo-oxydation est fonction de leurs teneurs en H₂O, de leurs rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ « initiaux » et de la dose de radiation arrivant à la surface des échantillons. Par conséquent, lors de la session de 2019, nous avons collecté des spectres XANES dans des verres expérimentaux hydratés (BH et BSN ; Table S2 de l'Annexe 1) équilibrés à différentes $f\text{O}_2$ et ayant des teneurs H₂O variables en utilisant différentes doses de radiation (Conditions 5 à 9 ; Table S5 de l'Annexe 1). Ces analyses ont eu pour but de (1) déterminer les conditions analytiques permettant d'éviter ce processus afin d'analyser les inclusions magmatiques dans des conditions optimales et (2) définir une méthode de correction permettant de corriger les données acquises lors des sessions antérieures qui sont potentiellement affectées par la photo-oxydation.

La dose de radiation, exprimée en photons/s/ μm^2 , correspond au rapport entre le flux de photons délivré par le faisceau et la surface analysée (en μm^2) selon l'équation :

$$\text{Dose de radiation} = \frac{\text{Flux de photons}}{\text{Surface analysée}} \quad (35)$$

avec le flux de photons exprimé en photons/s et défini par l'équation :

$$\text{Flux de photons} = 2.25 \times \frac{I_{\text{Diode}}}{E} \times 10^{10} \quad (36)$$

où la surface analysée est définie comme étant la surface d'une ellipse, I_{Diode} est l'intensité du faisceau mesurée sur une diode en Si placée derrière l'échantillon (en μA) et E est l'énergie à laquelle I_{Diode} a été mesurée (en keV). Les différentes doses de radiation utilisées (entre 7.9×10^5 et 2.4×10^8 photons/s/ μm^2) ont donc été obtenues en faisant varier la taille du faisceau (entre 4×3 et $35 \times 15 \mu\text{m}$) et/ou en plaçant un filtre atténuateur en Al de $60 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur la trajectoire du faisceau incident (Table S5 de l'Annexe 1). Les inclusions magmatiques ont été analysées avec un faisceau focalisé de $4 \times 3 \mu\text{m}$ et une dose de radiation de 3.7×10^7 photons/s/ μm^2 (Condition 8 ; Table S5 de l'Annexe 1). Tous les échantillons ont été analysés deux fois successivement à la même position afin de bien caractériser le processus de photo-oxydation. Pour les verres de référence anhydres, ne souffrant pas de photo-oxydation, les deux points ont été moyennés afin d'améliorer la précision des mesures.

Afin de bien caractériser le processus de photo-oxydation, nous avons regardé l'évolution de l'intensité du pré-pic au cours du temps (Cottrell et *al.*, 2018; Debret et *al.*, 2015). Pour cela, nous avons réalisé des mesures de l'intensité de fluorescence aux énergies d'absorption du Fe^{2+} et Fe^{3+} dans la région du pré-pic (7112.6 et 7114 eV, respectivement), sur une durée de 300 s. La durée sélectionnée correspond à celle nécessaire à l'acquisition d'un pré-pic d'un spectre d'absorption standard. Les mesures à chaque énergie ont été effectuées à une position différente de l'échantillon pour éviter tout biais de quantification induit par la photo-oxydation survenue lors de l'acquisition du point précédent. Ces analyses ont été réalisées avec les mêmes conditions analytiques que pour les spectres XANES (Tables S5 et S6 de l'Annexe 1).

III.2.2.2. Traitement des spectres

Les intensités de fluorescence acquises à énergies fixes au cours du temps ont, tout d'abord, été normalisées à l'intensité initiale I_0 du faisceau incident. Puis, les spectres acquis à 7112.6 et 7114 eV dans un même échantillon ont été normalisés tels que :

$$I_{\left(\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+}}\right)} = \frac{I_{(\text{Fe}^{3+})}}{I_{(\text{Fe}^{3+})}+I_{(\text{Fe}^{2+})}} \quad (37)$$

Cette normalisation nous permet alors de mieux appréhender l'évolution du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ de l'échantillon au cours de la durée d'acquisition du pré-pic.

De la même manière, les spectres XANES ont, tout d'abord, été normalisés à l'intensité initiale I_0 du faisceau incident. Par la suite, plusieurs étapes de traitement doivent être effectuées afin de pouvoir comparer les spectres obtenus pour les différents échantillons et au cours des différentes sessions. La première étape, consiste à normaliser les spectres de façon à ce que la valeur moyenne de l'absorption avant le pré-pic soit proche de 0 et que celle de la région EXAFS soit proche de 1. Les spectres doivent également être corrigés d'une surestimation de l'absorption causée par l'épaisseur et la composition des échantillons ainsi que par l'angle d'incidence du faisceau par rapport à leurs surfaces. Ces étapes de traitement ont été réalisées grâce au logiciel Athena de la suite IFFEFIT (Ravel et Newville, 2005).

Avant d'être analysées, les inclusions magmatiques ont été mises à l'affleurement sur deux faces parallèles afin de retirer l'olivine pouvant se trouver sur la trajectoire du faisceau. Cependant, la comparaison entre les spectres collectés dans les inclusions et ceux des verres expérimentaux montre que certains spectres acquis dans les inclusions présentent une contamination par l'olivine hôte (Figure III.2-4) et doivent être rejetés.

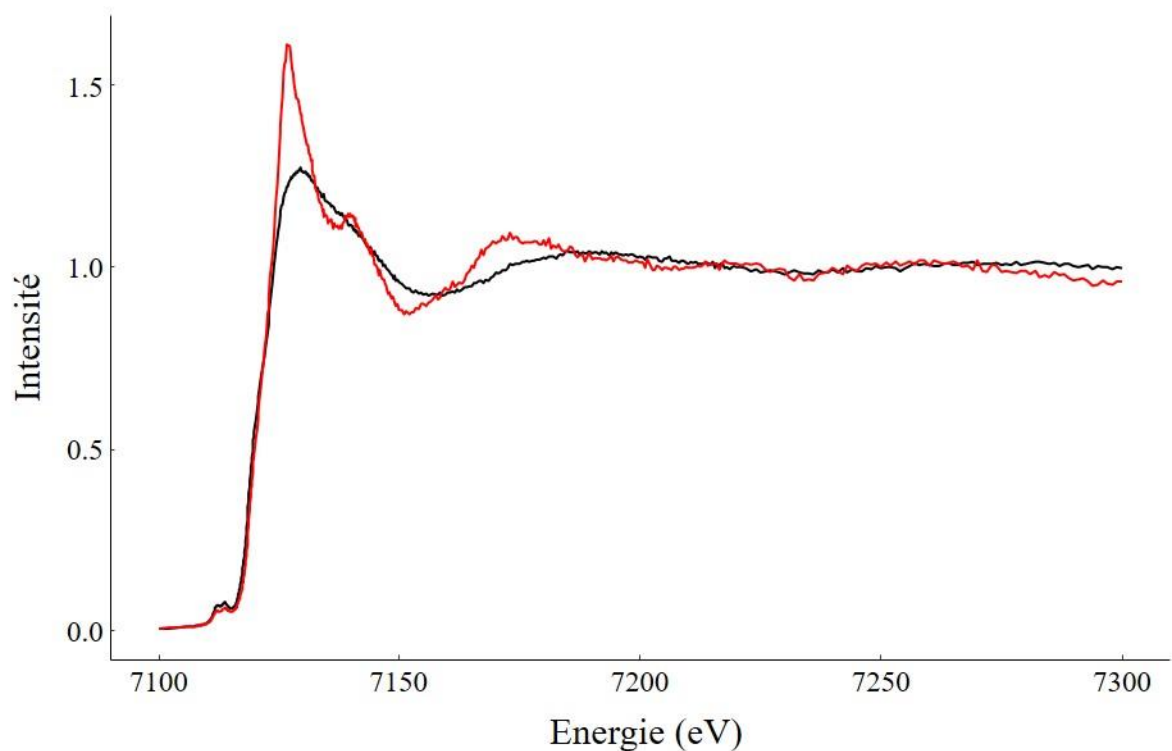


Figure III.2-4 : Spectre d'absorption d'un verre silicaté de référence (noir) et d'un verre silicaté fortement contaminé par l'olivine (rouge).

Afin de s'assurer que tous les spectres contaminés ont été retirés du jeu de données, nous avons réalisé des analyses en composantes principales (ACP) sur l'ensemble des spectres collectés au cours d'une même session (i.e. spectres collectés dans les verres expérimentaux anhydres et hydratés, les inclusions magmatiques et les olivines) d'après la méthode de Hartley et *al.* (2017) et Shorttle et *al.* (2015). Cette procédure, réalisée sur le seuil d'absorption et la région EXAFS des spectres, permet de mettre en évidence les structures caractéristiques des spectres d'olivine et de repérer leur présence dans les spectres de verre. Les structures caractéristiques des spectres d'olivine sont généralement décrites par une seconde composante principale (PC2) élevée. Par conséquent, les spectres collectés dans les inclusions possédant une valeur de PC2 supérieure à celles des verres utilisés pour la calibration XANES sont supposés contaminés par l'olivine hôte (Figure III.2-5) et sont donc retirés du jeu de données.

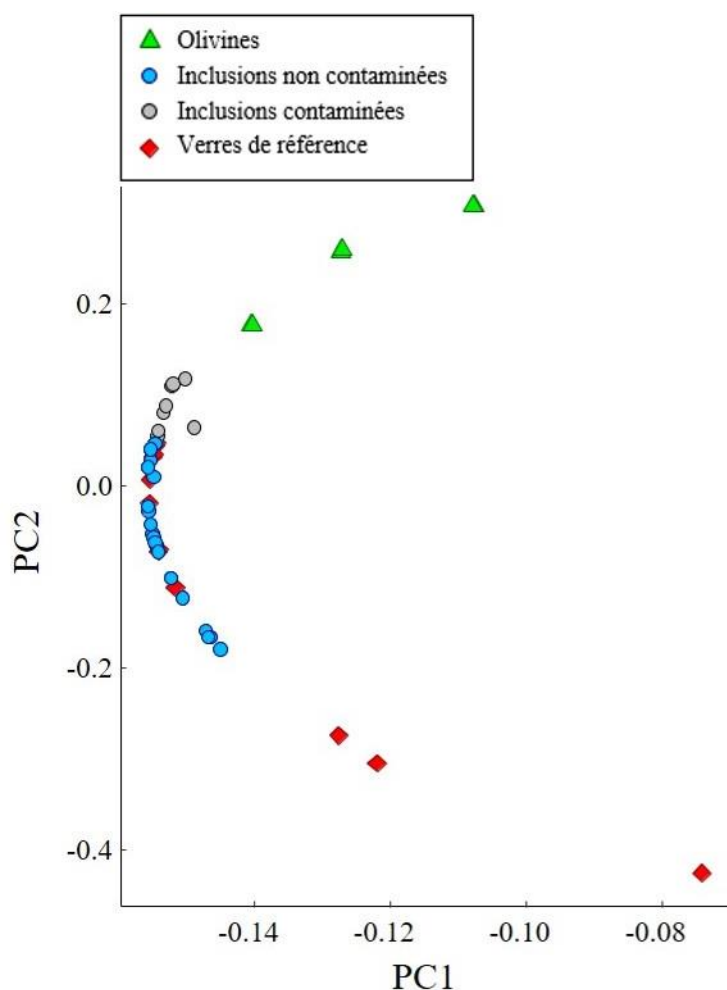


Figure III.2-5 : Graphique représentant la seconde composante principale (PC2) en fonction de la première composante principale (PC1) des spectres XANES collectés au cours d'une même session. Ces composantes sont déterminées par analyse en composantes principales (ACP) effectuée sur l'ensemble des spectres collectés dans les verres expérimentaux utilisés pour la calibration XANES (losanges), les verres expérimentaux hydratés (non présents sur ce graphique), les inclusions magmatiques (cercles) et les olivines (triangles). Les inclusions montrant une PC2 supérieure à celles des verres silicatés de référence (cercles gris) sont contaminées par l'olivine hôte et sont donc retirées du jeu de données. Les inclusions dont la PC2 est équivalente à celles des verres de référence (cercles bleus) ne sont pas contaminées par l'olivine hôte.

Dans le cadre de cette étude, les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des échantillons sont déterminés à partir des informations contenues dans le pré-pic des spectres XANES. Par conséquent, la seconde étape de traitement consiste à déconvoluer la région du pré-pic des spectres XANES afin d'en extraire les informations nécessaires à la détermination des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des échantillons (i.e. position du centroïde, aire intégrée et rapport d'intensités du pré-pic ; Table S9 de l'Annexe 1). Les déconvolutions ont été réalisées grâce au logiciel Peak-Fit (Systat Software Inc.) selon la méthode suivante. Nous avons d'abord sélectionné la région du pré-pic de chaque spectre XANES entre les énergies 7108 et 7118 eV. Puis, nous avons utilisé deux fonctions gaussiennes pour ajuster les pics du Fe^{2+} et du Fe^{3+} . Les paramètres de ces deux gaussiennes ont été partiellement fixés afin qu'elles aient la même largeur. La ligne de base a été modélisée simultanément à partir de la queue de deux fonctions gaussiennes dont les

paramètres n'ont pas été fixés (Figure III.2-6a). La qualité de l'ajustement du spectre par l'ensemble des gaussiennes a été évaluée grâce au résidu (Figure III.2-6b).

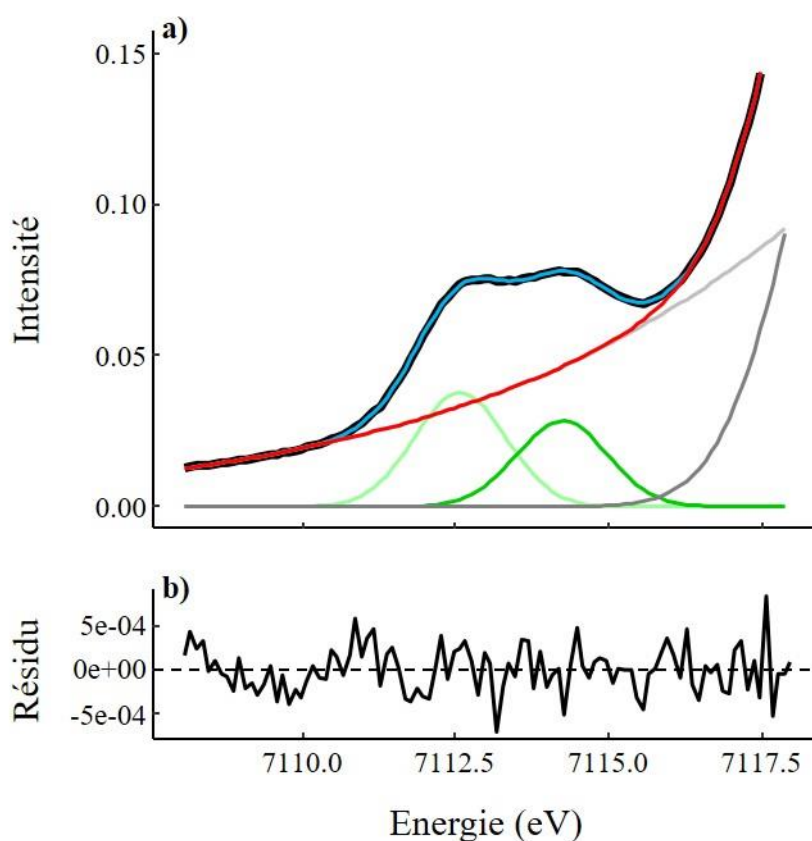


Figure III.2-6 : (a) résultat de la déconvolution de la région du pré-pic d'un spectre XANES réalisée à l'aide du logiciel Peak-Fit. Le spectre d'un échantillon (noir) est ajusté grâce à quatre fonctions gaussiennes. Deux fonctions gaussiennes (vert clair et foncé) sont utilisées pour ajuster les pics du Fe^{2+} et du Fe^{3+} et deux queues de fonctions gaussiennes (gris clair et foncé) permettent de modéliser la ligne de base (rouge). Le spectre modélisé lors de l'ajustement est représenté en bleu. (b) résidu associé à l'ajustement.

III.3. Discussion

III.3.1. Résumé de l'article

L'article ci-dessous présente les résultats obtenus lors de la détermination de la spéciation du Fe des inclusions magmatiques par spectroscopie Mössbauer et XANES. Le premier objectif de cette étude est de déterminer si les conditions analytiques utilisées lors de l'analyse des inclusions magmatiques par spectroscopie XANES nous ont permis d'éviter le processus de photo-oxydation (Cottrell et *al.*, 2018) et ainsi de déterminer des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ justes. Le second objectif de ce travail est de déterminer si les magmas émis dans les zones de subduction sont plus oxydés que ceux émis au niveau des rides médio-océaniques et des points chauds en comparant les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des inclusions magmatiques provenant de ces différents contextes géodynamiques.

D'une part, l'analyse de verres expérimentaux hydratés par spectroscopie XANES en utilisant différentes doses de radiation nous a permis d'évaluer l'effet de la photo-oxydation. Les résultats obtenus indiquent que les verres hydratés analysés avec des conditions analytiques standards (i.e. en utilisant une dose de radiation de l'ordre de 10^8 photons/s/ μm^2) sont généralement affectés par la photo-oxydation. En revanche, l'utilisation de doses de radiation $\leq 3.7 \times 10^7$ photons/s/ μm^2 permet d'atténuer l'effet de la photo-oxydation et donc de déterminer des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ plus justes. La comparaison des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ obtenus dans les inclusions magmatiques analysées par spectroscopie XANES en utilisant une dose de radiations de 3.7×10^7 photons/s/ μm^2 et par spectroscopie Mössbauer nous indique que nous avons réussi à retirer toutes les inclusions affectées par la photo-oxydation. Cependant, les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ obtenus par spectroscopie Mössbauer ont des incertitudes importantes de par le faible rapport signal sur bruit des spectres collectés.

D'autre part, les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ obtenus dans les inclusions de cette étude confirment que les magmas d'arc sont plus oxydés que ceux provenant des rides médio-océaniques et des points chauds. De plus, la corrélation observée entre leurs rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ et leurs teneurs en

H₂O suggère que la variation dans l'état d'oxydation des magmas serait liée à l'effet des processus de subduction sur l'état d'oxydation de leur manteau source.

Les suppléments fournis avec l'article sont donnés en Annexe 1. Les Tables S4, S7 et S8 des suppléments étant très volumineuses celles-ci ne sont pas intégrées dans ce manuscrit. En revanche, elles seront disponibles dans le matériel supplémentaire de l'article.

III.3.2. Article soumis à *Chemical Geology*

Determination of Fe³⁺/ΣFe of olivine-hosted melt inclusions using Mössbauer and XANES spectroscopy

M. Gaborieau^{1*}, M. Laubier¹, N. Bolfan-Casanova¹, C.A. McCammon², D. Vantelon³, A.I. Chumakov⁴, F. Schiavi¹, D.R. Neuville⁵, S. Venugopal^{1,6}

¹Université Clermont Auvergne, CNRS, IRD, OPGC, Laboratoire Magmas et Volcans, F-63000 Clermont-Ferrand, France

²Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany

³Synchrotron SOLEIL, BP 48 91192 Gif-sur-Yvette, France

⁴ESRF-The European Synchrotron, CS40220, 38043 Grenoble Cedex 9, France

⁵Géomatériaux, Institut de physique du globe de Paris, CNRS, Université de Paris, 75238 Paris Cedex 5, France

⁶Centre for Natural Hazards Research, Department of Earth Sciences, Simon Fraser University, BC, V5A 1S6, Canada

*Correspondence: marion.gaborieau@uca.fr

Declarations of interest: none

Keywords: beam damage, oxygen fugacity, arc magma, synchrotron Mössbauer, melt inclusion, XANES

Iron speciation is linked to oxygen fugacity; hence the Fe³⁺/ΣFe ratio of glasses can reveal the oxygen fugacity of the system where they last equilibrated. Previous studies using

24 X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectroscopy in silicate glasses and olivine-
25 hosted melt inclusions have shown that arc basalts are more oxidized than mid-ocean ridge
26 basalts (MORB) and oceanic island basalts (OIB). However, Cottrell et al. (2018) recently
27 demonstrated that hydrous glasses can experience beam-induced oxidation during XANES
28 analysis, leading to an overestimation of their $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios. Here, we determined $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$
29 ratios in olivine-hosted melt inclusions from various arcs, MORB and OIB localities by
30 Mössbauer and XANES spectroscopy. We carried out a careful evaluation of beam damage
31 during XANES measurements that included detailed analysis of consecutive XANES spectra
32 and collection of time series on hydrous basaltic and basaltic glasses using different radiation
33 doses. $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios obtained using both spectroscopy methods on the same sample set
34 allowed us to confirm the oxidation state of those magmas and the reliability of our approach
35 to avoid the effect of beam-induced oxidation during XANES analysis. Our results show that
36 melt inclusions from MORBs, OIBs and arc basalts display mean $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of 0.10 ± 0.05
37 (2σ ; $n=5$), 0.13 ± 0.05 (2σ ; $n=2$) and 0.25 ± 0.15 (2σ ; $n=19$), respectively, while Mount Etna
38 melt inclusions display a mean $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio of 0.26 ± 0.05 (2σ ; $n=7$). These results confirm
39 that arc magmas are more oxidized than those from hot spots and mid-ocean ridges.

40 **1. Introduction**

41 Many studies have demonstrated that arc basalts are more oxidized ($\sim \text{QFM}+1.5 \pm 1$;
42 $f\text{O}_2$ given relatively to the quartz-fayalite-magnetite buffer; e.g. Carmichael, 1991; Behrens and
43 Gaillard, 2006; Kelley and Cottrell, 2009, 2012) than MORBs ($\text{QFM}-1.2$ to $\sim \text{QFM}$; e.g. Berry
44 et al., 2018; Bézou and Humler, 2005; Birner et al., 2018; Christie et al., 1986; Cottrell and
45 Kelley, 2011, 2013; Mallmann and O'Neill, 2009; O'Neill et al., 2018; H. L. Zhang et al., 2018).

46 However, the oxygen fugacity of the sub-arc mantle is still debated (e.g. Brounce et al., 2014,
47 2015; Dauphas et al., 2009; Kelley and Cottrell 2009, 2012; Lee et al., 2005, 2010; Li and Lee,
48 2004; Mallmann and O'Neill 2009).

49 Fe is an abundant multivalent 3d-transition element in silicate glasses, and its speciation
50 is linked to the oxygen fugacity of the system (Kress and Carmichael, 1991). Many techniques
51 allow measurements of Fe oxidation state, such as wet chemistry (Bézos and Humler, 2005;
52 Christie et al., 1986), Mössbauer spectroscopy (e.g. Jayasuriya et al., 2004; Mccammon, 2004;
53 Partzsch et al., 2004; Zhang et al., 2018), the flank method on the electron probe (e.g. Höfer et
54 al., 1994; Fialin et al., 2001; Zhang et al., 2018) and X-Ray absorption near-edge structure
55 (XANES) spectroscopy. Micro-XANES has been widely used to measure $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ in silicate
56 glasses (e.g. Berry et al., 2003; Cottrell et al., 2009; Wilke et al., 2004). Its low detection limit
57 and high spatial resolution of $\sim 1\text{-}5\ \mu\text{m}$ makes it the ideal technique to analyze melt inclusions
58 trapped in olivine (e.g. Brounce et al., 2014; Berry et al., 2008; Hartley et al., 2017; Kelley and
59 Cottrell, 2009, 2012; Moussallam et al., 2016). Because magmas trapped as melt inclusions in
60 primitive crystals are less affected by secondary processes such as degassing of volatiles and
61 fractional crystallization than extrusive magmas, they provide a unique window into the pre-
62 eruptive conditions of magmas.

63 However, a recent study by Cottrell et al. (2018) showed that hydrous glasses can be
64 affected by beam-induced oxidation during XANES analysis. According to this study, the iron
65 oxidation state of glasses can be modified as a function of the radiation dose (which they defined
66 as the total number of photons delivered per square micrometer) used to perform analyses, their
67 water contents and their initial iron oxidation state. They found that the higher the radiation
68 dose and water content of glasses and the lower their initial $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, the higher the
69 overestimation of their $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios.

70 In this study, $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios in olivine-hosted melt inclusions from various arcs, OIB
71 and MORB localities were analyzed by μ -XANES spectroscopy after determination of the
72 analytical conditions that allowed beam damage to be mitigated. In addition, for the first time,
73 the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of a subset of those melt inclusions were also analyzed by synchrotron
74 Mössbauer source spectroscopy. The $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios obtained with these two methods on the
75 same sample set provided an accurate estimate of the iron oxidation state in those magmas. Our
76 results confirm that arc magmas are more oxidized than those from hot spots and mid-ocean
77 ridges.

78 **2. Natural samples**

79 Secondary processes such as magmatic differentiation and degassing of volatile species
80 can affect magmas during their ascent to the surface and modify their chemical composition
81 and their oxidation state (e.g. Cottrell and Kelley, 2011; Kelley and Cottrell, 2012; Moussallam
82 et al., 2016). To investigate the oxidation state of primitive magmas, we selected melt inclusions
83 trapped in high-Mg olivines (i.e., with a forsterite content > 80%). We selected primary melt
84 inclusions that were far from any crack, did not display daughter minerals or devitrification and
85 therefore did not require re-homogenization. The 33 studied melt inclusions are larger than 30
86 μm and most of them contain a bubble that most likely formed after entrapment (Figure S1 of
87 the Supplementary material).

88 We selected glassy melt inclusions from a picritic lapilli layer collected on the Torgil
89 tuff ring and from the Red Cliff pyroclastic sequence (Ao15, Ao17, Ao2T-T, Ao-T; Sorbadere
90 et al., 2011) of Aoba volcano in the Vanuatu arc. Melt inclusions from Mont Etna were selected
91 from the FS marker bed located on its eastern flank, and formed during a subplinian picritic

92 eruption dated at 3930 ± 60 BP (SVP291c; Coltelli et al., 2005; Kamenetsky et al., 2007). We
93 also selected melt inclusions from scoria samples from the ~50 000 year old La Sommata
94 pyroclastic cone on Vulcano Island (Som; Rose-Koga et al., 2012), and from a tephra layer
95 located in a trench dug at 450 m a.s.l. on the northeastern flank of Stromboli volcano (St82p;
96 Métrich et al., 2001; Rosi et al., 2000) in the Aeolian arc. Melt inclusions were selected from a
97 Pleistocene-aged tephra layer from the mosaic ridge in the Mount Meager Volcanic Complex
98 in the Garibaldi volcanic belt in the Cascades volcanic arc (Aw-15-185; Venugopal et al., in
99 prep). Previously studied melt inclusions from a picritic scoria sample from Piton de Caille on
100 the Northwest rift-zone of Piton de la Fournaise, Reunion Island (CAI; Bureau et al., 1998a;
101 Bureau et al., 1998b; Laubier, 2006) and from mid-ocean ridge basalts from the FAMOUS zone
102 (Northern Mid-Atlantic Ridge; ARP73-10-03; Kamenetsky, 1996; Laubier et al., 2007, 2012)
103 and the Gakkel ridge are also part of our dataset.

104 **3. Experimental samples**

105 A series of 14 basaltic glasses were synthesized experimentally and used as reference
106 material for XANES measurements. The starting composition was a MORB glass collected in
107 the axial rift of the Pacific mid-ocean ridge (Searise 1 DR 04; Latitude 6.71, Longitude -114.30
108 and depth of 2800 m). The sample was ground under ethanol in an agate mortar to a
109 homogeneous powder mixture. Experiments under anhydrous conditions at 0.1 MPa (ML1 to
110 ML9) were performed at Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France) in a
111 vertical quenching furnace, with a $\text{CO}_2\text{-H}_2$ gas atmosphere. The oxygen fugacity was
112 monitored using a $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ oxygen cell calibrated against the Fe-FeO, Ni-NiO and Cu-Cu₂O
113 buffers. In order to cover a range of $f\text{O}_2$ conditions, experiments were performed from -3.5 log

114 units below the quartz–fayalite–magnetite buffer (QFM-3.5) to QFM+4. The sample material
115 for these experiments consisted of ~ 50-70 mg of the mixture that had been mixed with
116 polyvinyl alcohol and pressed into a pellet. This pellet was then sintered onto an iron–platinum
117 alloy loop, which had been previously annealed with the starting composition in order to
118 prevent Fe loss to the alloy during the experiment. The run temperature was continuously
119 monitored using a Pt–Pt₉₀Rh₁₀ thermocouple. The thermocouple was placed in the hotspot of
120 the furnace, where the thermal gradient is <1°C over the length of the sample. The sample was
121 suspended alongside the thermocouple in order to minimize the difference between the
122 temperature of the sample and the reading of the thermocouple. The reproducibility and
123 measurement of this arrangement is better than 5°C. The experiments were run isothermally at
124 1350 °C at the fO_2 conditions typically for 24 h.

125 The BH hydrous glasses (BH1, BH3, BH6 BH7 and BH10) were synthesized at
126 Laboratoire Magmas et Volcans in a piston-cylinder apparatus at 1 GPa and 1300 °C using a
127 1/2" assembly. The starting material for BH1, BH3, BH6 and BH7 was the same natural MORB
128 glass as in the 1 bar experiments. The starting material for BH10 was first synthesized by re-
129 melting the MORB glass in a gas-mixing furnace at one bar, 1350 °C and fO_2 conditions of ~
130 QFM+2. The starting glasses were then ground under ethanol in an agate mortar to a
131 homogeneous powder mixture. For the piston-cylinder experiments, we used a Pyrex-MgO
132 assembly, a graphite heater, an outer NaCl sleeve, and Au₈₀-Pd₂₀ capsules (with a 4 mm outer
133 diameter for 1/2" assemblies, 0.2 mm wall thickness, 4–5 mm length). To prepare the capsules,
134 we first added deionized water at the bottom of the capsule using a micro-syringe. After loading
135 and compacting ~50 mg of glass powder, the capsule was welded shut. We checked for leaks
136 during capsule preparation by weighing the welded capsules before and after \geq 1h heating at
137 120 °C in an oven. Before starting the experiments, the capsules were placed in an oven at

138 120 °C overnight to ensure homogenous distribution of the volatiles. During the experiments,
139 the samples were held at 1300 °C and 1 GPa for only 15 min in order to minimize fO_2 re-
140 equilibration and H₂O loss. The temperature was measured very close to the capsule by a
141 W₉₅Re₅-W₇₄Re₂₆ thermocouple. Quenching was done by switching off the heating power,
142 which led to a cooling rate > 80 °C/s.

143 The glasses recovered from the experiments were polished on both sides for major
144 element characterization by electron microprobe, H₂O concentration measurements by Raman
145 spectroscopy (for hydrous glasses only) and XANES measurements. Fragments of the
146 anhydrous glasses were also analyzed by conventional Mössbauer spectroscopy using a
147 radioactive point source at the Bayerisches Geoinstitut. Details of the experimental conditions
148 for each run, as well as their chemical compositions can be found in Tables S1-S2 of the
149 Supplementary material.

150 Three basaltic and three basanitic experimental glasses from Magnien et al. (2004) and
151 Schiavi et al. (2018), respectively, were added to our dataset to complete the range of Fe³⁺/ΣFe
152 ratios and water contents covered by our experimental glasses. Their chemical compositions
153 can be found in Tables S1-S2 of the Supplementary material.

154 **4. Analytical methods**

155 **4.1. Electron microprobe analyses**

156 Melt inclusions and their host olivines were analyzed for major elements by electron
157 microprobe at Laboratoire Magmas et Volcans with a CAMECA SX 100. All analyses were
158 performed with 15 kV accelerating voltage. Olivines were measured with a 1 μm diameter

159 focused beam and a 100 nA beam current. Counting times for each element were: Al (160-220
160 s), Si (20 s), Mg (30 s), Ca (160 s), Fe (40 s), Mn (60 s) and Ni (120 s). Analyses of Si, Mg and
161 Fe of olivines presenting a slightly tilted surface were performed in EDS mode using the
162 electron microprobe to avoid bias on their stoichiometry. Counting time for these three elements
163 using this analytical condition was 30 s. Melt inclusions were analyzed with a 10 μm diameter
164 beam and two beam current conditions. The elements measured with an 8 nA beam and their
165 respective counting times were: Na (10 s), Mg (30 s), Si (10 s), Al (20 s), Ca (10 s), Ti (30 s)
166 and Fe (30 s). The elements measured at 50 nA and the respective counting times were: K (40
167 s), P (40 s) and Mn (80 s). Volatile elements were analyzed with a 10 μm diameter beam and a
168 beam current of 40 nA. Respective counting times were: S (50 s), Cl (50 s) and F (300 s).
169 Analytical uncertainties on glass data for major elements were obtained from replicate
170 measurements on the natural glass Ve32 (2σ ; $n=23$). The total analytical 2σ error, which
171 corresponds to the maximum value between the precision and accuracy of measurements, for
172 the Ve32 basaltic glass was 1.4% rel. for SiO_2 , 4.1% for TiO_2 , 2.8% for Al_2O_3 , 4.8% for FeO^* ,
173 11% for MnO , 3.4% for MgO , 3.2% for CaO , 9.2% for Na_2O , 9.9% for K_2O and 4.6% for P_2O_5 .
174 The major and volatile element compositions of melt inclusions, the major element
175 compositions of their host crystals and Ve32 glass standard are reported in Table S3 of the
176 Supplementary material.

177 **4.2. Raman spectroscopy**

178 The water contents of 14 melt inclusions were determined by Raman spectroscopy.
179 Spectra were collected at Laboratoire Magmas et Volcans using an InVia (Renishaw) confocal
180 Raman micro-spectrometer. Analytical details can be found in Schiavi et al. (2018). The diode

181 laser output power was 150 mW. Laser power on the sample was checked at the beginning of
182 the analytical session and reduced by filters in order to operate at ~ 1 mW. The analyses were
183 carried out using a 2400 grooves/mm grating, which resulted in a spectral resolution of < 1
184 cm^{-1} , a 100 \times microscope objective and a 20- μm slit aperture (high confocality setting), resulting
185 in lateral and axial spatial resolutions of ~ 1 and 3 μm , respectively, near the sample surface.
186 Daily calibration of the spectrometer was performed based on the 520.5 cm^{-1} peak of Si. The
187 measurements were performed at 2 μm depth on polished melt inclusions. The spectra were
188 recorded in the wavenumber ranges from ~ 100 to 1350 cm^{-1} (aluminosilicate network domain)
189 for 4 cycles of 30 s and from ~ 2900 to 3800 cm^{-1} (water domain) for 7 cycles of 30 s, using
190 Wire 4.2 software. Basaltic, andesitic and rhyolitic glasses, with water content ranging from 0
191 to 6.70 ± 0.35 wt%, were used as external reference standards (Médard and Grove, 2008;
192 Schiavi et al., 2018) and analyzed several times during each analytical session in order to correct
193 for the dependence of band intensities on delivered energy. Analytical precision calculated
194 based on repeated daily measurements of the reference glass 82-72f#9 was better than 16 % rel.
195 Reference glasses and glass inclusions were measured using the same analytical conditions.
196 Analyses of host olivines were performed with the same conditions in order to correct melt
197 inclusion spectra that suffered from signal contamination from the host crystal.

198 Integrated intensities (areas) of the water band and silicate band were determined after
199 subtraction of a cubic and non-parametric baseline, respectively, using PeakFit© software. For
200 the determination of the H₂O content of glasses, we used both the external calibration
201 procedure, which is based on the absolute intensities of the water band area, and an internal
202 calibration procedure that normalizes the intensity of the water band area to the area of the
203 silicate bands (e.g. Mercier et al., 2010; Schiavi et al., 2018). As demonstrated by Schiavi et al.
204 (2018), the internal calibration is sensitive to matrix effects that are related to changes in glass

205 density, the oxidation state or the presence of dissolved carbonate. No corrections for density,
206 oxidation state or presence of carbonate were applied to the glass inclusions when using the
207 internal calibration method. This resulted in differences in the water contents (0.07 % to 28 %
208 rel.) determined by the two methods, as observed previously in reference glasses (Schiavi et al.,
209 2018). The water contents of melt inclusions reported in Table S3 of the supplementary material
210 are those obtained from the external calibration method. The analytical uncertainty was
211 calculated as the 2σ relative standard deviation (RSD) on replicate measurements. When melt
212 inclusions could only be analyzed once, we report an analytical uncertainty that corresponds to
213 the maximal 2σ RSD determined on replicate analyses of other melt inclusions in the same
214 session. Water contents of melt inclusions are given in Table S3 of the Supplementary material.

215 **4.3.FTIR spectroscopy**

216 The water contents of 16 melt inclusions were determined by Fourier Transform infrared
217 spectroscopy (FTIR). Analyses were performed at LMV using a Bruker Vertex 70 spectrometer
218 coupled with a Hyperion microscope. The spectrometer is equipped with a Globar light source,
219 a KBr beamsplitter and a Mercury-Cadmium-Tellurium alloy (MCT) detector. Melt inclusions
220 polished on both sides were placed on a CaF_2 window for acquisition and the CaF_2 window was
221 used for background correction. The beam size varied as a function of melt inclusion size.
222 Absorbance and background spectra were obtained by acquisition of 600 and 300 scans,
223 respectively. The spectral resolution was 4 cm^{-1} . Spectra were collected in the wavenumber
224 range from 7500 to 700 cm^{-1} . Spectra were corrected for atmospheric contamination using
225 OPUS software. The water contents of melt inclusions were calculated using the Beer-Lambert
226 law. Absorption was derived from the height of the 3550 cm^{-1} band after baseline subtraction

227 using OPUS software. Sample thicknesses were measured as the vertical displacement of the
228 optical microscope stage between the top of the sample and the sample holder using a focused
229 Raman laser beam. The uncertainty on the thickness measurement was estimated to be $\sim 2 \mu\text{m}$.
230 Glass density was calculated following Bouhifd et al. (2015). For basaltic glasses, we used a
231 molar absorption coefficient of $62.8 \pm 0.8 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ as proposed by Mercier et al. (2010). For
232 silicate under-saturated samples, we chose to use a molar absorption coefficient of 43.96 ± 0.6
233 $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Mercier et al., 2010). The analytical uncertainty was calculated as the 2σ relative
234 standard deviation (RSD) on replicate measurements. When melt inclusions could only be
235 analyzed once, we report an analytical uncertainty that corresponds to the maximal 2σ RSD
236 determined on replicate analyses of other melt inclusions in the same session. Water contents
237 of melt inclusions are given in Table S3 of the Supplementary material.

238 A few melt inclusions were analyzed by both Raman and FTIR spectroscopy. We
239 conclude that both methods gave consistent results, but that uncertainties on the water contents
240 derived from FTIR spectroscopy were larger due to the error on the thickness of melt inclusions
241 and the uncertainty resulting from the range in published values for the molar absorption
242 coefficient. Therefore, when both types of data were available, the water contents derived from
243 Raman spectroscopy were preferentially used.

244 **4.4. Mössbauer analyses**

245 The iron speciation of the 12 anhydrous experimental glasses (Table S1 of the
246 Supplementary material) was determined by conventional Mössbauer spectroscopy. Analyses
247 were carried out at the Bayerisches Geoinstitut, Bayreuth. Further details of the analytical
248 method and fitting procedures are given in the Supplementary material.

249 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios in 14 olivine-hosted melt inclusions were determined using a
250 synchrotron Mössbauer source (SMS; Potapkin et al., 2012; Smirnov et al., 1997). Analyses
251 were carried out at the Nuclear Resonance beamline ID18 (Rüffer and Chumakov, 1996) of the
252 European Synchrotron Facility, Grenoble. Melt inclusions were polished on both sides to avoid
253 signal contamination from their host crystal and were centered under a 20-30 μm diameter hole
254 drilled in a 25 μm -thick Re foil. Data were collected using multi-bunch operating mode and a
255 $10 \times 15 \mu\text{m}^2$ focalized beam for 4.5 to 9 hours at room temperature. The SMS provided ^{57}Fe
256 resonant radiation with an energy of 14.4125 keV and a bandwidth of ~ 13 neV tunable in the
257 energy range of about $\pm 0.3 \mu\text{eV}$. The velocity scale was calibrated with a 25 μm -thick natural
258 α -Fe foil and the source line width was checked after each analysis. Spectra were fitted using
259 MossA software using the full transmission integral (Prescher et al., 2012). The fitting methods
260 applied to these spectra are further described in the Results section. Spectra collected using
261 conventional Mössbauer and SMS spectroscopy are reported in Table S4 of the Supplementary
262 material.

263 **4.5.XANES analyses**

264 Fe K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra were collected at the
265 LUCIA (Vantelon et al., 2016) beamline of SOLEIL synchrotron, France, during five different
266 sessions in 2014, 2015, 2017, 2018 and 2019. Data were collected in fluorescence mode
267 between 7050 and 7300 eV, with 0.1 eV steps in the pre-edge region (7106–7120 eV). The
268 excitation energy was selected using a Si(311) or a Si(111) double crystal monochromator
269 depending on the analytical session, leading to a spectral energy resolution of 0.2 and 1 eV,
270 respectively. The monochromator was calibrated by setting the first inflexion point of a Fe

271 metallic foil to 7112 eV. The beam was focused using KB mirrors down to $\sim 3 \times 3 \mu\text{m}^2$ (Table
272 S5 of the Supplementary material). The fluorescence detector was a Bruker silicon drift diode
273 mono-element with a total active area of 60 mm^2 . The distance between the sample and the
274 detector was adjusted to ensure optimal counting rate for each sample. Samples were tilted at
275 an angle of 5° with respect to the incident beam. X-ray fluorescence (XRF) chemical maps were
276 used to select spots for XANES measurements. Spectra collected in anhydrous reference glasses
277 during each session were used to refine the alignment of the spectra collected during the
278 different sessions and to calibrate $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios obtained from the pre-edge region of XANES
279 spectra collected on our unknown samples. For unknown samples, two consecutive XANES
280 spectra were collected at the same location. More details on the analytical conditions are given
281 in Tables S5-S6 of the Supplementary material.

282 Cottrell et al. (2018) demonstrated that hydrous glasses can be affected by beam-induced
283 oxidation depending on their H_2O content, their initial oxidation state and the radiation dose
284 used to collect spectra. Therefore, during our 2019 session, we acquired XANES spectra on
285 hydrous glasses using different radiation doses ranging from 7.9×10^5 to 2.4×10^8
286 photons/s/ μm^2 . This was done by changing the beam size from 4×3 to $35 \times 15 \mu\text{m}^2$ and/or
287 attenuating the beam flux by placing a $60 \mu\text{m}$ thick Al foil along the beam path (Table S5 of
288 the Supplementary material). The radiation dose corresponds to the number of photons
289 delivered to the sample per square micrometer. The sample area exposed to radiation was
290 determined assuming that the beam had an elliptic shape. Melt inclusions were then analyzed
291 during that 2019 session with a $4 \times 3 \mu\text{m}^2$ focused beam size using radiation doses of 3.7×10^7
292 photons/s/ μm^2 . XANES spectra are reported in Table S7 of the Supplementary material.

293 To better constrain conditions at which beam-induced oxidation occurs, we tested for a
294 time dependent variation in the intensity of the pre-edge multiplets. Following Debret et al.

295 (2015) and Cottrell et al. (2018), we measured the peak amplitude at two fixed energies that
296 correspond to the energies of the Fe²⁺ and Fe³⁺ pre-edge peaks, respectively (7112.6 and 7114
297 eV), during 300 s. The duration of a time series acquisition corresponds to the time needed to
298 collect the pre-edge part of our XANES spectra. The time series were acquired at the same
299 conditions as the XANES spectra (Tables S5-S6 of the Supplementary material). Time series
300 data are reported in Table S8 of the Supplementary material.

301 XANES spectra were normalized and corrected for self-absorption using Athena
302 software (IFEFIT suite; Ravel et Newville, 2005). Time series were not normalized. Melt
303 inclusion spectra were tested for potential contamination from the host olivine crystal by
304 carrying out a comparison with spectra collected on synthetic glasses and using the principal
305 component analysis procedure described in Hartley et al. (2017) and Shorttle et al. (2015). The
306 Fe³⁺/ΣFe ratios of samples were derived by fitting the pre-edge region using PeakFit© software.
307 The pre-edge region was fitted between 7108 and ~7118 eV with two Gaussian peaks,
308 constrained to have the same width and line shape, simultaneously with the background, which
309 was modeled as the tail of two other Gaussian functions. The pre-edge centroid energies,
310 integrated areas and intensity ratios calculated as $I_{Fe^{3+}} / (I_{Fe^{3+}} + I_{Fe^{2+}})$ are reported in Table
311 S9 of the Supplementary material. Intensities collected as a function of time at 7112.6 and 7114
312 eV in the same sample were normalized as
313 $I[(Fe^{3+}) / (I(Fe^{3+}) + I(Fe^{2+}))] = I(7114) / [I(7114) + I(7112.6)]$ in order to track the evolution of the
314 Fe³⁺/ΣFe ratios through time.

315 **5. Results**

316 **5.1. Mössbauer spectroscopy**

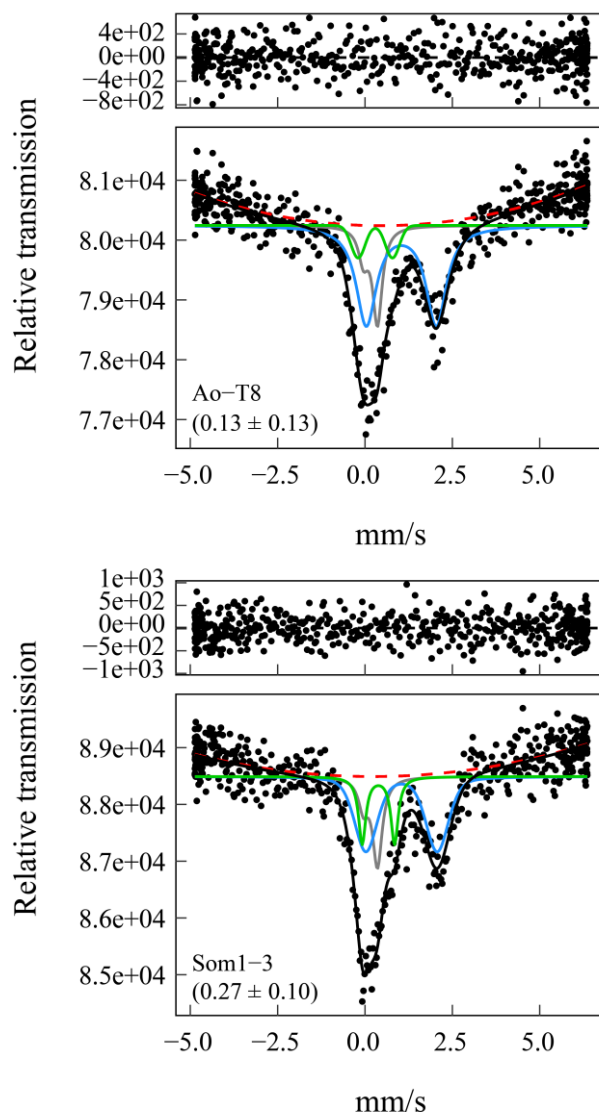
317 Synchrotron Mössbauer source spectra collected on melt inclusions have a lower signal
318 to noise ratio than conventional Mössbauer spectra in the reference glasses due to the constraints
319 of limited beamtime (Figure 1; Figure S2 of the Supplementary material). The consequence of
320 the lower signal to noise ratio is that we were not able to apply the same fitting method for melt
321 inclusions and reference glasses (Figure S3-S4 and Table S10 of the Supplementary material).
322 However, in order to be as consistent as possible with the fitting procedure used for reference
323 glasses (Supplementary material), spectra collected on melt inclusions were fitted using two
324 pseudo-Voigt doublets, where one doublet was attributed to Fe²⁺ and the other doublet was
325 attributed to Fe³⁺ (Figure 1; method 1 in Table S10 and Figure S4 of the Supplementary
326 material). As for reference glasses, hyperfine parameters (δ and Δ) and the FWHM of the
327 doublets were first set as free to vary. Then, the FWHM of the doublets attributable to Fe³⁺ was
328 fixed to 0.4 mm/s whenever unrealistic values were obtained for hyperfine parameters. An
329 asymmetric Lorentzian doublet with fixed hyperfine parameters was added to the fitting
330 procedure (Figure 1) to correct the spectra for the presence of ⁵⁷Fe in the Be lenses. Reduced χ^2
331 values range from 0.86 to 1.15. Hyperfine parameters are summarized in Table S11 of the
332 Supplementary material.

333 Since the relative strength of the ⁵⁷Fe signal from the Be lenses is larger for spectra
334 collected on iron-poor or thin melt inclusions, we tested for a correlation between the relative
335 area of the Lorentzian doublet from the Be lenses and the Mössbauer thickness of the different
336 samples (Table S12 and Figure S5 of the Supplementary material). The Mössbauer thickness is

337 calculated from the density (g/cm^3), porosity (%), thickness (μm) and total iron content (in wt%
338 of element) of the sample (Long et al., 1983). The broad negative trend follows the expected
339 behavior of the two parameters, i.e. the area of the Lorentzian doublet increases as either the
340 iron content or the sample thickness decreases, confirming that our approach to correct for the
341 presence of ^{57}Fe in the Be lenses is appropriate.

342 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios were derived from the relative areas of each doublet and 2σ uncertainties
343 were calculated from the statistical fitting uncertainties reported by the software. Results are
344 shown in Table 1 and Table S3 of the Supplementary material.

345



346

347 Figure 1: Results of the fitting procedure applied to two room temperature Mössbauer spectra
348 collected on melt inclusions using the synchrotron Mössbauer source. The $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of
349 the melt inclusions are given in brackets. The red dashed line corresponds to the quadratic
350 baseline. The black line represents the modeled spectra. The grey line is the Lorentzian doublet
351 used to correct spectra for ^{57}Fe in the Be lenses. Blue and green lines are the pseudo-Voigt
352 doublets attributed to Fe^{2+} and Fe^{3+} , respectively. Residuals obtained from the fitting procedure
353 are given at the top of the spectra.

354 **5.2.XANES**

355 **5.2.1. Calibration of the XANES spectra**

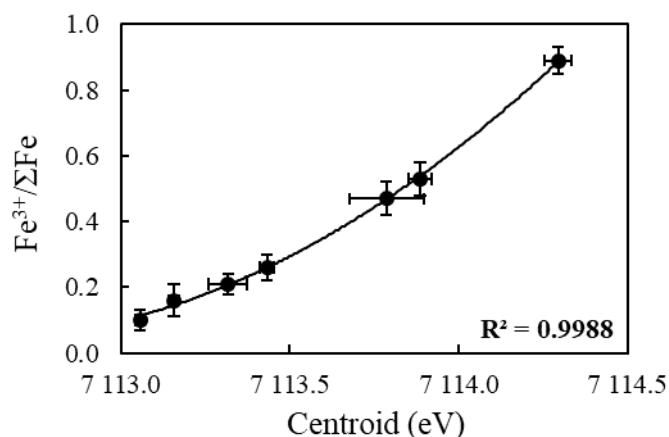
356 To derive $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios from the pre-edge region of XANES spectra collected on
357 unknown samples, we calibrated the change in the centroid energy of the pre-edge region of
358 XANES spectra collected on reference glasses with independently known $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios (e.g.
359 derived from Mössbauer spectroscopy). In previous studies, the XANES calibration uses either
360 the pre-edge centroid energy (i.e., intensity-weighted energy) or the pre-edge intensity ratio
361 (i.e., the ratio of the total area of the Fe^{3+} peak [$I(\text{Fe}^{3+})$] to the sum of the areas of the Fe^{3+} peak
362 [$I(\text{Fe}^{3+})$] and the Fe^{2+} peak [$I(\text{Fe}^{2+})$], or $I(\text{Fe}^{3+})/[I(\text{Fe}^{3+})+I(\text{Fe}^{2+})]$). Calibrations based on the
363 energy of the centroid are less sensitive to changes in the coordination environment (Berry et
364 al., 2003; Wilke et al., 2001, 2004), however they are more sensitive to energy shifts that can
365 occur during and between analytical sessions (Cottrell et al., 2009). As spectra were collected
366 on the same reference glasses during every session, we were able to correct our spectra for any
367 shift in energy between sessions (no drift occurred within single sessions). Therefore, we
368 applied the pre-edge centroid energy-based calibration to estimate $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios in the
369 unknown samples.

370 Cottrell et al. (2009) also used a pre-edge centroid energy-based calibration and found
371 that the use of a second order polynomial fit to their most oxidized reference glasses was
372 appropriate for their data. The use of this calibration leads to the determination of an average
373 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio of 0.16 ± 0.01 for MORB glasses (Cottrell and Kelley, 2011). This value was
374 revised to 0.143 ± 0.01 by Zhang et al. (2018) after taking into account the effect of recoilless
375 fraction. More recently, Berry et al. (2018) proposed that a linear calibration can be used to
376 determine $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ of MORB glasses when only considering the appropriate $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ range

377 for MORBs ($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} < 0.3$). They derived an average $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio of 0.11 ± 0.02 for MORB
378 glasses when they use the linear calibration and 0.10 ± 0.02 when they use the polynomial
379 calibration. Results derived from these two calibrations are similar within error, which indicates
380 that both calibrations can be applied to determine $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios in the unknown samples.

381 Berry et al. (2018) emphasized that the difference in the average $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio for
382 MORBs derived from XANES arises from differences in the methods applied to fit the
383 Mössbauer spectra of reference glasses. Cottrell et al. (2009) fitted their Mössbauer spectra
384 using two 2D-gaussian doublets, with one doublet attributed to Fe^{2+} and the other one to Fe^{3+} .
385 In contrast, Berry et al. (2018) showed that a third doublet attributed to Fe^{2+} was needed in the
386 case of reduced samples, otherwise $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios are overestimated. In the current study, we
387 used three doublets to fit the Mössbauer spectra collected on our reference glasses where the
388 third doublet was attributed to Fe^{2+} in our most reduced samples (Supplementary material). We
389 therefore expect that our derived $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios are not overestimated.

390 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios derived from XANES spectra were determined for our natural glass
391 samples from the centroid energy of the fitted pre-edge region using a polynomial calibration
392 derived from seven basaltic reference glasses (Figure 2; Table S1 of the Supplementary
393 material). As the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of our more reduced standards are below the detection limit of
394 Mössbauer spectroscopy ($<10\%$), we did not use them in our calibration (Table S1 of the
395 Supplementary material).



396

397 Figure 2: XANES calibration curve for the determination of Fe³⁺/ΣFe ratios of melt inclusions
398 and glasses. The solid curve is the second order polynomial fit. Averaged centroid energies and
399 Fe³⁺/ΣFe ratios from Mössbauer spectroscopy of anhydrous basaltic reference glasses are
400 shown in Table S1 of the Supplementary material. Error bars are reported as 2σ uncertainties
401 (Table S1 of the Supplementary material).

402

403 The XANES calibration is given by the equation:

404

$$405 \quad Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.2733 * E_{Centroid}^2 - 3887.5321 * E_{Centroid} + 13825100.0241 \quad (1)$$

406

407 in which $E_{centroid}$ corresponds to the centroid energy (in eV). This calibration is applicable to
408 samples with Fe³⁺/ΣFe ratios ranging between 0.10 and 0.90. The accuracy of the calibration
409 was tested using one of our anhydrous experimental glasses (ML4; Table S1 of the
410 Supplementary material) as an external standard. The mean Fe³⁺/ΣFe ratio of 0.22 ± 0.02
411 (2σ ; $n=6$) calculated for the ML4 glass using this calibration is in good agreement with the
412 Fe³⁺/ΣFe value of 0.21 ± 0.03 obtained by Mössbauer spectroscopy. The uncertainty of ± 0.02
413 on the ML4 glass is reported as the 2σ standard deviation of the replicate analyses and is then

414 used as the 2σ error on the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of our unknown samples. Results are shown in Table
415 1 and Table S3 of the Supplementary material.

416

417 Table 1: Water contents and $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios determined by XANES and Mössbauer
418 spectroscopy of hydrous glasses and olivine-hosted melt inclusions.

Chapitre III : Détermination de l'état d'oxydation des inclusions magmatiques et verres silicatés à partir de la spéciation du fer

Radiation dose		2.39E+08		1.15E+08		5.06E+06		3.74E+07		7.90E+05		Mössbauer			
Setting	Experiment#/Sample	H ₂ O	2σ	Fe ³⁺ /ΣFe #5 ^a	2σ	Fe ³⁺ /ΣFe #6	2σ	Fe ³⁺ /ΣFe #7	2σ	Fe ³⁺ /ΣFe #8	2σ	Fe ³⁺ /ΣFe #9	2σ	Fe ³⁺ /ΣFe	2σ
	BH1	0.74	0.02	0.10'	0.02	-	-	0.10	0.01	0.1*	0.01	-	-	-	-
	BH3	0.76	0.05	0.09	0.01	-	-	0.08	0.01	0.08	0.01	0.08	0.01	-	-
	BH6	0.71	0.05	0.11	0.01	-	-	0.12	0.01	0.10	0.01	0.1*	0.01	-	-
	BH7	2.71	0.02	0.18 [†]	0.02	-	-	0.15	0.01	0.14	0.01	-	-	-	-
	BH10	0.31	0.03	0.11	0.01	-	-	0.11	0.01	0.12*	0.01	0.13*	0.01	-	-
	BSN050417 ^b	0.02	0.002	0.23	0.01	0.23	0.02	0.24	0.01	-	-	-	-	-	-
	BSN081117-2 ^b	2.48	0.20	0.13'	0.02	0.09 [†]	0.02	0.13	0.01	0.11*	0.01	-	-	-	-
	BSN101117-2 ^b	2.86	0.34	0.08 [†]	0.02	0.06 [†]	0.02	0.08	0.01	0.06	0.01	0.07	0.01	-	-
FAMOUS	ARP73-10-03-ol10 ^c	0.18	0.003	-	-	-	-	-	-	0.14	0.01	-	-	-	-
mid-ocean	ARP73-10-03-ol13 ^c	0.10	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.10	0.06
ridge	ARP13 ^c	0.13	0.001	-	-	-	-	-	-	0.14*	0.01	-	-	-	-
Gakkal ridge	GAK-A5 ^c	0.57	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.11	0.11
	GAK-G2 ^c	0.38	0.01	-	-	-	-	-	-	0.15	0.01	-	-	0.13	0.13
Piton de la	CA13-E5 ^d	0.81	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.14	0.16
Caille	CA14-A3 ^d	1.20	0.04	-	-	-	-	-	-	0.14	0.01	-	-	0.14	0.13
	Ao15-5	2.12	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.27	0.16
	Ao17-D4	2.42	0.25	-	-	-	-	-	-	0.3*	0.01	-	-	-	-
	Ao17-D6	3.47	0.42	-	-	-	-	-	-	0.36	0.01	-	-	0.20	0.10
Aoba	Ao-T8	3.14	0.21	-	-	-	-	-	-	0.32	0.01	-	-	0.13	0.13
	Ao2T-T1	-	-	-	-	-	-	-	-	0.28	0.01	-	-	-	-
	Ao2T-T3	3.07	0.40	-	-	-	-	-	-	0.31 [†]	0.01	-	-	0.25	0.10
	Ao2T-T9	3.20	0.18	-	-	-	-	-	-	0.32	0.01	-	-	-	-
	Ao2T-T16	2.71	0.35	-	-	-	-	-	-	0.29 [†]	0.01	-	-	-	-
	Aw-15-185 n10	2.24	0.33	-	-	-	-	-	-	0.19	0.01	-	-	0.10	0.14
	Aw-15-185 n11	2.44	0.32	-	-	-	-	-	-	0.19*	0.01	-	-	-	-
	Aw-15-185 n16	2.64	0.02	-	-	-	-	-	-	0.26*	0.01	-	-	-	-
	Aw-15-185 n17	2.44	0.02	-	-	-	-	-	-	0.19 [†]	0.02	-	-	-	-
Mount	Aw-15-185 n18	2.54	0.01	-	-	-	-	-	-	0.18 [†]	0.02	-	-	-	-
Meager	Aw-15-185 n20	2.58	0.13	-	-	-	-	-	-	0.19 [†]	0.02	-	-	-	-
	Aw-15-185 n21	2.10	0.10	-	-	-	-	-	-	0.20	0.01	-	-	-	-
	Aw-15-185 n22	2.31	0.03	-	-	-	-	-	-	0.22 [†]	0.02	-	-	-	-
	SVP291c n2	4.47	0.82	-	-	-	-	-	-	0.34	0.01	-	-	-	-
	SVP291c n3	3.93	0.45	-	-	-	-	-	-	0.26	0.01	-	-	-	-
	SVP291c n4	3.98	0.52	-	-	-	-	-	-	0.27 [†]	0.02	-	-	-	-
Mount Etna	SVP291c n7	4.55	0.78	-	-	-	-	-	-	0.3* [†]	0.01	-	-	-	-
	SVP291c n8	4.09	0.50	-	-	-	-	-	-	0.26	0.01	-	-	0.23	0.15
	SVP291c n13	0.80	0.23	-	-	-	-	-	-	0.26	0.01	-	-	-	-
	SVP291c n18	4.14	0.30	-	-	-	-	-	-	0.26 [†]	0.02	-	-	-	-
	SVP291c n20	-	-	-	-	-	-	-	-	0.31*	0.01	-	-	-	-
Stromboli	St82p-oln52a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.19	0.11
	Som1-3	4.59	0.60	-	-	-	-	-	-	0.31 [†]	0.01	-	-	0.27	0.10
La Sommata	Som1-6	3.69	0.48	-	-	-	-	-	-	0.35	0.01	-	-	-	-
	Som11	2.72	0.10	-	-	-	-	-	-	0.36	0.01	-	-	-	-
	Som20	3.52	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.44	0.28

^a: Fe³⁺/ΣFe obtained by XANES spectroscopy. # is the Reference number of the analytical condition used to perform analyzes given in Table S5 of the Supplementary material.

^b: H₂O contents from Schiavi et al. (2018).

^{c-d}: H₂O contents from Laubier et al. (2012, 2007) and H₂O contents from Laubier (2006), respectively.

*: Time series not collected.

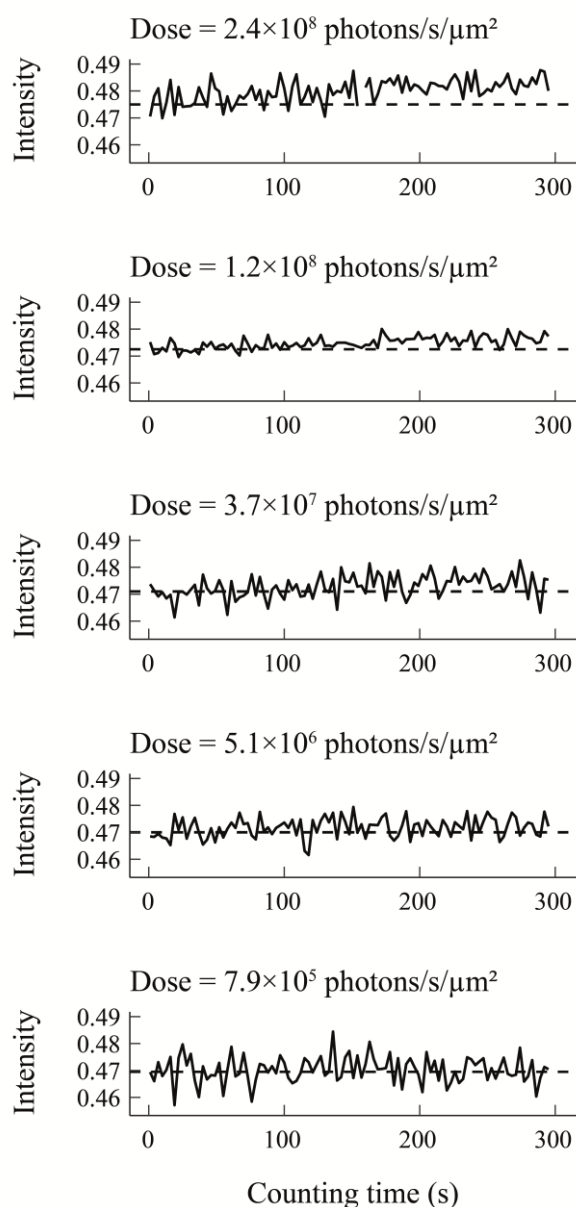
[†]: Evidences of beam damage on time series suggesting that beam damage occurs during the acquisition of the first XANES spectrum. Fe³⁺/ΣFe ratios from first collected XANES spectra are given for information purposes only.

[‡]: Evidences of beam damage on the second XANES spectrum only. Fe³⁺/ΣFe ratios correspond to the ones obtained from first collected XANES spectra that are not affected by beam damage. In some cases, Fe³⁺/ΣFe ratios correspond to mean Fe³⁺/ΣFe ratios of two first spectra collected at different locations. When no evidence of beam damage is recorded, Fe³⁺/ΣFe corresponds to mean Fe³⁺/ΣFe ratios calculated from two consecutive XANES Spectra.

420 **5.2.2. Time series in hydrous synthetic glasses**

421 The measurement of the evolution of the pre-edge peak intensities with time at fixed
422 energies gives us access to the evolution of the iron speciation of glasses during the time
423 required to acquire the XANES pre-edge region, which in our set-up is about 5 minutes. In
424 other words, time series allows us to detect the occurrence of beam damage during acquisition.
425 Time series collected on hydrous experimental glasses with water contents ranging from 0.02
426 ± 0.002 to 2.86 ± 0.34 wt% and equilibrated at various fO_2 show no clear evidence of beam
427 damage when using radiation doses lower than 1.2×10^8 photons/s/ μm^2 . When using higher
428 doses, the time series collected on water-rich glasses ($\geq 2.48 \pm 0.20$ wt% H_2O) show a
429 systematic increase in the intensity ratio $I(7114)/[I(7114)+I(7112.6)]$ (Figure 3).

430 At 2.4×10^8 photons/s/ μm^2 , time series collected on the BH1 glass (0.74 ± 0.02 wt%
431 H_2O) also show an increase in intensity. This suggests that beam damage can even occur for
432 very low water contents when using such high radiation doses. As time series are collected at
433 fixed energies, the effect of beam-induced oxidation cannot be monitored using centroid
434 positions. However, when considering a XANES spectrum, the use of the centroid position
435 allows us to determine more accurate $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios.

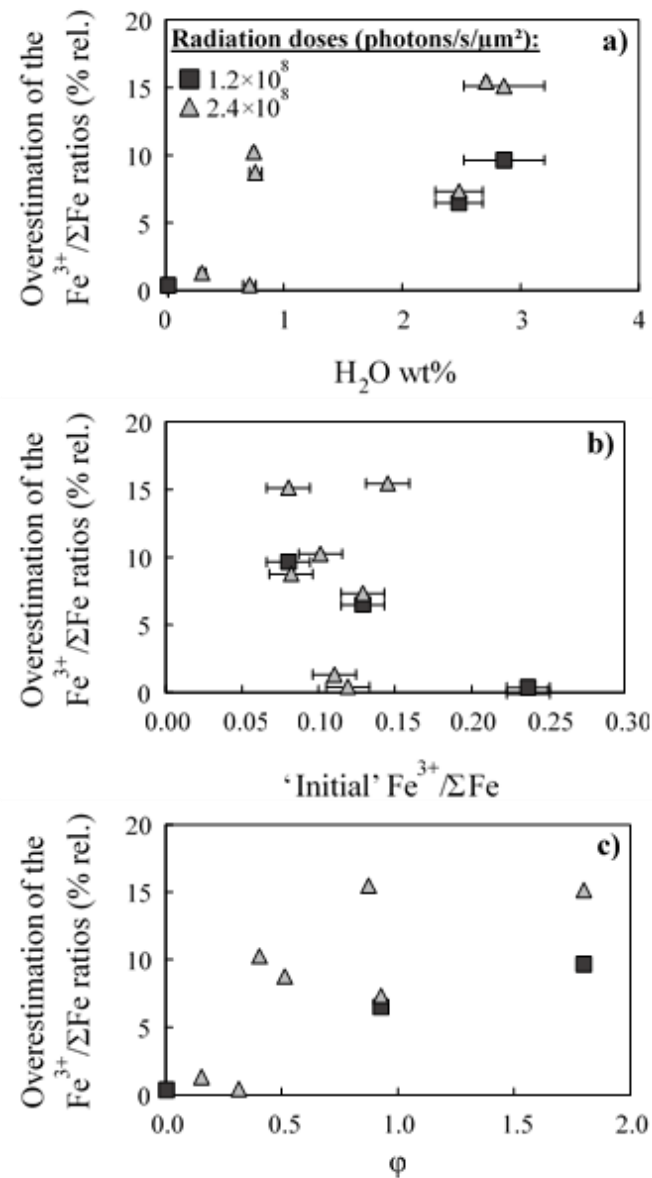


436

437 Figure 3: Time series of the intensity ratio $I(7114)/[I(7114)+I(7112.6)]$ collected over 300 s in
438 the most hydrous experimental glass BSN101117 - 2 (Table S2 of the Supplementary material)
439 using radiation doses from 7.9×10^5 to 2.4×10^8 photons/s/ μm^2 . No evidence of beam damage
440 is visible when using radiation doses lower than 1.2×10^8 photons/s/ μm^2 . When using higher
441 radiation doses ($\geq 1.2 \times 10^8$ photons/s/ μm^2) beam damage effects are recorded as an increase in
442 intensity through time. The overestimation of the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio calculated from these time
443 series is 10% rel. and 15% rel. using 1.2×10^8 and 2.4×10^8 photons/s/ μm^2 , respectively.

444 We converted the intensity of absorption recorded in the time series into $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios
445 using a calibration based on non-normalized pre-edge peak intensity ratios in the reference
446 glasses. Then we applied a linear regression through the variation of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ with time to
447 calculate the overestimation of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ induced by beam damage. We find that $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios
448 are overestimated by 6 to 10 % rel. and 6 to 15 % rel. when using radiation doses of 1.2×10^8
449 and 2.4×10^8 photons/s/ μm^2 , respectively. As an example, the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio of hydrous glass
450 BSN101117-2 shows a maximum overestimation of 0.01 in absolute value, which is lower than
451 the 2σ analytical uncertainty of 0.02. Similarly, the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio of hydrous glass BH7 under
452 the highest radiation dose is overestimated by 0.03 (in absolute value), which is slightly above
453 the 2σ uncertainty.

454 The percentage of overestimation of the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios shows a weak positive
455 correlation with the water content of glasses (Figure 4a) and no correlation with their original
456 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios (i.e., as determined from a spectrum collected under non-damaging conditions
457 (5.1×10^6 photons/s/ μm^2 ; Figure 4b). Cottrell et al. (2018) found that the beam damage
458 susceptibility ϕ , which they define as the product of the water concentration and the
459 ferrous/ferric oxide ratio on a molar basis, is positively correlated with the percentage of
460 overestimation of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios recorded for hydrous glasses. Our data do not show such
461 correlation (Figure 4c). The lack of correlation between these parameters implies that we were
462 not able to quantify the overestimation of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios for glasses analyzed using standard
463 radiation doses ($\sim 10^8$ photons/s/ μm^2) where time series were not collected.

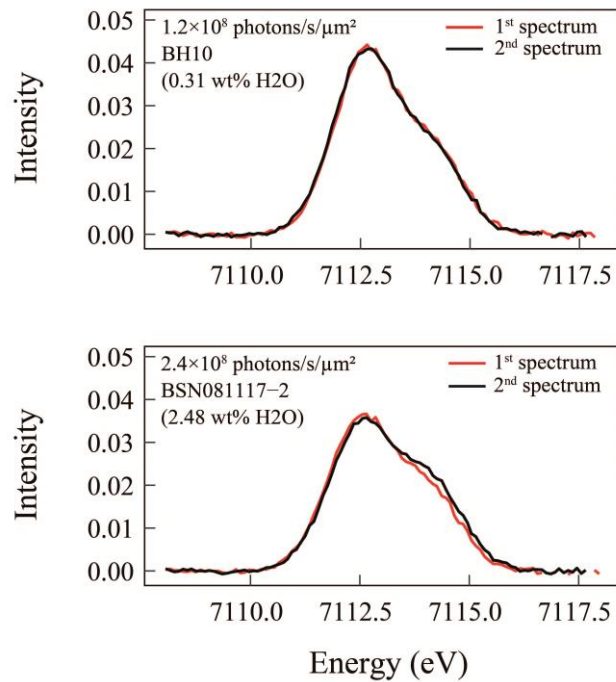


464

465 Figure 4: Overestimation of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ recorded by time series collected of hydrous glasses as a
 466 function of (a) water content, (b) 'initial' $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ determined under non-photo-oxidizing
 467 conditions (5.1×10^6 photons/s/ μm^2) and (c) beam damage susceptibility ϕ ($\phi =$
 468 $\text{XHO}_{0.5} \times \text{XFeO}/\text{XFeO}_{1.5}$; Cottrell et al., 2018). Squares and triangles represent the
 469 overestimation of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios recorded for radiation doses of 1.2×10^8 and 2.4×10^8
 470 photons/s/ μm^2 , respectively. Errors given on water contents and 'initial' $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios are
 471 expressed as 2σ errors (Table 1; Table S2 of the Supplementary material).

472 **5.2.3. XANES spectra in hydrous synthetic glasses**

473 We first compared the pre-edge features of XANES spectra successively collected at
474 the same location in our synthetic hydrous glasses to look for evidence of beam-induced
475 oxidation between two consecutive spectra (Figure 5). Changes in the pre-edge feature
476 indicating that beam damage occurred during the acquisition were visible for water-rich glasses
477 ($\geq 2.48 \pm 0.20$ wt% H₂O) that were analyzed with radiation doses of 1.2×10^8 and 2.4×10^8
478 photons/s/ μm^2 . When we compared Fe³⁺/ ΣFe ratios obtained for these spectra, the
479 overestimation of Fe³⁺/ ΣFe ratios derived from the second spectrum is systematically contained
480 in the 2σ uncertainty on these ratios. Similarly, we compared Fe³⁺/ ΣFe ratios obtained for these
481 spectra with their original Fe³⁺/ ΣFe ratios (i.e., as determined from the pre-edge centroid energy
482 of a spectrum collected under non-damaging conditions of 5.1×10^6 photons/s/ μm^2). The
483 overestimation of Fe³⁺/ ΣFe derived from XANES spectra that were affected by beam damage
484 (as evidenced by time series and modification of the pre-edge region of XANES spectra) lies
485 within error except for BH7 at the highest radiation dose. We can also note that all glasses that
486 show changes in the pre-edge feature between two consecutive spectra also show evidence of
487 beam induced oxidation in the time series. However, the inverse is not systematically observed,
488 which might indicate that the photo-oxidation reached a plateau and/or that it is irreversible.



489

490 Figure 5: Pre-edge regions after baseline subtraction of two successive XANES spectra
491 collected at the same spot. The spectra shown here were collected of hydrous glasses BH10 and
492 BSN081117 - 2 (water contents are given in brackets; Table 1; Table S2 of the Supplementary
493 material) with radiation doses of 1.2×10^8 and 2.4×10^8 photons/s/ μm^2 , respectively. The time
494 needed to collect the pre-edge region was 280 s. The first and second spectra are shown in red
495 and black, respectively. The two spectra collected of the BH10 glass are identical. In contrast,
496 the second spectrum collected of the BSN081117 - 2 glass shows a small decrease in its Fe^{2+}
497 component and an increase in its Fe^{3+} component compared to the first spectrum, indicating
498 beam damage.

499

500 When no beam damage was detected either from the time series and/or the comparison
501 of the pre-edge regions of the two consecutive spectra, we calculated a mean $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ from the
502 two spectra collected at the same spot. 2σ uncertainties were calculated as the propagation of
503 the 2σ uncertainty of the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of both spectra. On the other hand, when there was

504 evidence for oxidation from the difference in the two spectra, we discarded the value from the
505 second spectrum and only kept the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio derived from the first spectrum (Table 1;
506 Table S2 of the supplementary material).

507 When using a radiation dose of about 10^7 photons/s/ μm^2 , we record no evidence of
508 beam-induced oxidation from the time series and the two consecutive spectra. This indicates
509 that decreasing the radiation dose of about one order of magnitude provides more accurate
510 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios while still keeping the small beam size that is required for melt inclusion
511 analysis.

512 **5.2.4. Determination of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ in melt inclusions**

513 Time series were collected using a radiation dose of 3.7×10^7 photons/s/ μm^2 in melt
514 inclusions that were large enough to accommodate several XANES spots. As we saw no
515 evidence for beam-induced oxidation in the hydrous experimental glasses at the same beam
516 conditions, we expected no beam damage in the melt inclusions. As expected, we found no
517 evidence for beam damage in the time series of most melt inclusions except for three arc melt
518 inclusions: the relative increase of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ with time ranges from 6 to 63% rel. for water
519 contents ranging from 2.31 to 4.14 wt% (Table S3 of the Supplementary material). The
520 percentage of overestimation of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ does not, however, correlate with the water content
521 of melt inclusions. One should note that the largest amount of overestimation of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ (i.e.
522 63% rel. in Aw-15-185 n22 which corresponds to an overestimation of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ of around 0.14
523 in absolute value) is comparable or sometimes lower than the 2σ uncertainties attributed to
524 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios calculated from Mössbauer spectra (Table 1; Table S3 of the Supplementary
525 material). However, we have demonstrated that the absolute $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ value calculated from the
526 XANES spectrum is biased.

527 In addition to the time series, we also compared the pre-edge features of two spectra that
528 were successively acquired at the same location. Beam damage affecting the second spectrum
529 is clearly visible in eleven water-rich arc melt inclusions with water contents ranging from 2.31
530 to 4.59 wt%. Still, this effect is minimal and only one of them (inclusion SVP291c n4) shows
531 an overestimation of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ that is larger than the 2σ uncertainty on $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ (0.02).
532 Surprisingly this melt inclusion shows no clear evidence for beam damage in the time series,
533 which suggests that the first spectrum has not been affected by beam damage and that the
534 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio derived from it is reliable. In the end, more than half of the water-rich (> 1 wt%
535 H_2O) melt inclusions did not show modification of the pre-edge feature between two
536 consecutive spectra.

537 When no sign of beam damage was recorded in the time series and/or in the comparison
538 of pre-edge regions of two spectra collected on the same spot, we calculated a mean $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$
539 ratio from the two spectra. 2σ uncertainties were calculated as the propagation of the 2σ
540 uncertainties of the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of both spectra. When time series could not be collected for
541 lack of space in the inclusion, we calculated a mean $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio from the two spectra when
542 their $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios were within the 2σ errors. Melt inclusions for which time series exhibited
543 evidence of beam damage were removed from our dataset. When melt inclusions were analyzed
544 in different spots, mean $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios were calculated using only the first spectra collected at
545 each spot when the time series did not record any beam damage. Results are given in Table 1
546 and Table S3 of the Supplementary material.

547 **6. Discussion**

548 **6.1. The effect of beam-induced oxidation on the determination of** 549 **Fe³⁺/ΣFe ratios in silicate glasses**

550 The time series collected on hydrous experimental glasses using XANES indicate that
551 beam damage systematically takes place at high water contents (≥ 2.5 wt% H₂O) for
552 measurement durations of 5 minutes and standard radiation doses ($\sim 10^8$ photons/s/ μm^2 ; Figure
553 4). At lower water contents (< 1 wt% H₂O), beam damage is not systematically observed. Beam-
554 induced oxidation recorded in the time series is usually, but not systematically, supported by
555 changes in the pre-edge feature between two XANES spectra collected successively at the same
556 location (one spectrum acquisition lasts for 7 to 20 min; Figure 5), which suggests that the
557 oxidation process continues to occur during acquisition of the second spectrum. To explain the
558 cases where time series showed oxidation through time, but no change was noticeable between
559 pre-edge features of the two spectra successively collected, we can propose two hypotheses.
560 The first hypothesis is that beam damage is “completed” after full acquisition of the pre-edge
561 (Cottrell et al., 2018). The second hypothesis is that the modification due to beam damage is
562 not systematically large enough to be visible within our spectral resolution. Fe³⁺/ΣFe ratios
563 calculated for hydrous experimental glasses from their pre-edge centroid energies suggest that
564 the effect of this process may be within the error associated with the calculation of these ratios.
565 However, based on time series, an overestimation of Fe³⁺/ΣFe of about 15 % rel. may occur
566 when using a radiation dose of 2.4×10^8 photons/s/ μm^2 . Thus, Fe³⁺/ΣFe ratios of melt
567 inclusions, and especially of arc melt inclusions that are usually water-rich, will likely be
568 overestimated when analyzing them with such doses.

569 We analyzed a large number of melt inclusions with standard radiation doses ($\sim 10^8$
570 photons/s/ μm^2) during our first synchrotron sessions. At the time we did not realize how large
571 the effects of beam damage could be, so we did not systematically collect time series. The
572 absence or poor correlation between the chemical composition of glasses (in particular their
573 H₂O contents and/or initial Fe³⁺/ΣFe) and the overestimation of Fe³⁺/ΣFe ratios recorded by
574 time series collected on hydrous synthetic glasses (Figure 4) prevents a quantitative
575 determination of whether Fe³⁺/ΣFe ratios derived from XANES spectra collected on these melt
576 inclusions were overestimated using standard beam conditions. Therefore, we were not able to
577 correct the values and hence we did not use them.

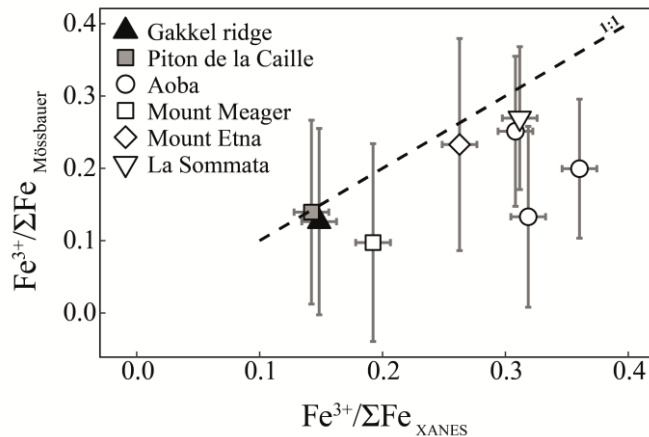
578 Time series collected on hydrous experimental glasses using radiation doses lower than
579 $\sim 10^8$ photons/s/ μm^2 do not show any evidence for oxidation. However, time series acquired of
580 three hydrous melt inclusions using a radiation dose of 3.7×10^7 photon/s/ μm^2 show evidence
581 of beam damage. Moreover, melt inclusions that exhibit an overestimation of Fe³⁺/ΣFe derived
582 from the second spectrum compared to the first one do not systematically display an evolution
583 of speciation through time in the time series. These observations corroborate the ones carried
584 out by Cottrell et al. (2018) showing that lowering the radiation dose to about $\sim 10^7$
585 photons/s/ μm^2 allows a mitigation but not a definitive elimination of beam-induced oxidation
586 during XANES analyses. Using these more appropriate beam conditions, only three melt
587 inclusions out of thirty show clear signs of beam damage during the acquisition of the first pre-
588 edge spectrum.

589 **6.2. Fe³⁺/ΣFe inferred from Mössbauer vs. XANES spectroscopy**

590 For the first time, Fe³⁺/ΣFe ratios of olivine-hosted melt inclusions were determined by
591 Mössbauer spectroscopy. Analyses were performed using a photon energy of 14.412 keV which
592 is higher than energies used to carry out XANES measurements (7.05-7.3 keV). As XANES
593 radiation is sufficient to cause beam-induced oxidation, the potential effect of Mössbauer
594 analysis on the oxidation state of melt inclusions has to be evaluated. The incident intensity
595 during Mössbauer measurements is about 8000 photons/s. Therefore, the radiation dose is about
596 25 photons/s/μm² when using a 20 μm Rhenium gasket to avoid olivine contamination. As
597 measurements were carried out in transmission mode, this radiation dose must be integrated
598 over sample thickness. For a 109 μm thick melt inclusion (i.e. our thickest melt inclusion; GAK-
599 A5) the calculated radiation dose is about 2.8×10^3 photons/s/μm², which is much lower than
600 the radiation dose conditions that induced oxidation at the Lucia beamline. We are therefore
601 confident that our SMS data are not affected by beam-induced oxidation.

602 Despite counting times of 4.5 to 9 hours, the limited thickness of our melt inclusions
603 resulted in much larger uncertainties in Fe³⁺/ΣFe than the ones determined for reference glasses
604 using conventional Mössbauer spectroscopy (Table 1; Tables S1-S3 of the Supplementary
605 material). The difference can be explained by the lower signal to noise ratio of spectra collected
606 on melt inclusions (Figures 1; Figure S2 of the Supplementary material). Furthermore, these
607 uncertainties are even larger for the most reduced melt inclusions (Fe³⁺/ΣFe < 0.15; Figure S6
608 of the Supplementary material). The increased uncertainties with decreasing Fe³⁺/ΣFe ratio are
609 due to decreasing signal to noise ratio with decreasing Fe³⁺ content of the melt inclusions.

610 Figure 6 shows the comparison between Fe³⁺/ΣFe ratios obtained by synchrotron
611 Mössbauer source and XANES spectroscopy.



612

613 Figure 6: $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios from Mössbauer spectroscopy compared to those from XANES
614 spectroscopy. Here we report data from MORB and OIB melt inclusions from the Gakkel ridge
615 and Piton de la Caille (Reunion island), arc melt inclusions from Aoba, Mount-Meager, La
616 Sommata and melt inclusions from Mount Etna. Errors bars are reported as 2σ uncertainties
617 (Table 1; Table S3 of the Supplementary material).

618

619 The figure shows that $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios derived from these two methods mostly overlap within
620 the 2σ uncertainties, with a distribution close to the 1:1 line. Nevertheless, we note that the
621 absolute $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ values calculated from Mössbauer spectra are generally lower than the ones
622 obtained from XANES. Only two arc melt inclusions from Aoba (inclusions Ao17-D6 and Ao-
623 T8) show significantly lower Mössbauer-derived $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ values. The first hypothesis we can
624 make is that these two melt inclusions were oxidized during XANES analysis. However, we
625 see no evidence for beam-induced oxidation in the time series nor in the comparison of two
626 consecutive spectra. A second hypothesis is that a small proportion of host olivine was sampled
627 by the beam during Mössbauer analysis. The spectra collected in the Ao-T8 melt inclusion do
628 not show evidence of signal contamination from the host olivine (Figure 1). Thus, it is more
629 likely that the $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratio obtained from Mössbauer spectroscopy in Ao-T8 is

630 underestimated because of the low signal to noise ratio and increased error. The poor signal to
631 noise ratio of the spectra collected in the Ao17-D6 melt inclusion does not allow as definitive
632 a determination as for the spectra collected of the Ao-T8 melt inclusion (Figure S7 in the
633 supplementary material).

634 Generally, the comparison of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios inferred from these two methods appears
635 to indicate that beam damage was detected when it occurred during XANES analysis. However,
636 the fact that the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios obtained by Mössbauer spectroscopy exhibit larger uncertainties
637 because of lower signal to noise ratios indicates that we are not able to determine precise
638 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios using synchrotron Mössbauer source spectroscopy unless we increase counting
639 times significantly.

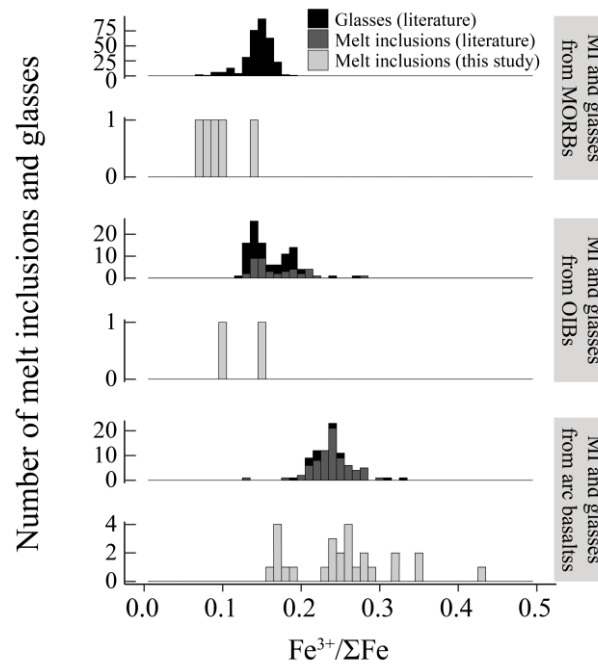
640 **6.3. The oxidation state of melt inclusions**

641 In order to discuss further the oxygen fugacity at which melt inclusions equilibrate, their
642 compositions have to be corrected for post-entrapment modification. Melt inclusions were
643 corrected for host crystallization and/or 'Fe loss' using Petrolog3 software (Danyushevsky and
644 Plechov, 2011). Details of the correction method used in this study are available in the
645 Supplementary material. Corrected compositions and 'original' $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios are reported in
646 Table S3 of the Supplementary material. Gaetani et al. (2012) have demonstrated that both H_2O
647 and $f\text{O}_2$ of melt inclusions can be reequilibrated on the same time scale. While we acknowledge
648 that $f\text{O}_2$ reequilibration may lead to systematic errors, we have no way of determining whether
649 $f\text{O}_2$ reequilibration occurred in our melt inclusions or not.

650 Our results show that melt inclusions from MORB display a mean $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio of
651 0.10 ± 0.05 (2σ ; $n=5$). Melt inclusions from OIB and arcs display mean $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of

652 0.13 ± 0.05 (2σ ; $n=2$) and 0.25 ± 0.15 (2σ ; $n=19$), respectively. Mount Etna is not classified as
653 an arc volcano and has a more complex geodynamic setting than the other volcanoes presented
654 in this study. Many authors suggested that Mount Etna has an OIB signature with a mantle
655 source that was metasomatized by subduction-derived fluids, and overall the composition of
656 the mantle beneath Mount Etna is still debated (e.g. Correale et al., 2014; Schiano et al., 2001;
657 Schiavi et al., 2015; Tonarini et al., 2001; Viccaro et Zuccarello, 2017). Our results show that
658 melt inclusions from Mount Etna display a mean $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio of 0.26 ± 0.05 (2σ ; $n=7$) which
659 is similar to values obtained for arc melt inclusions.

660 In Figure 7, we report the number of melt inclusions as a function of their geodynamic
661 setting (melt inclusions from Mount Etna are reported here as arc melt inclusions) and their
662 calculated $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios (light grey). Also reported are previously published data for melt
663 inclusions in high-Mg olivines ($> \text{Fo}_{80}$; dark grey) and glasses (black) from MORBs (Berry et
664 al., 2018; Birner et al., 2018; Cottrell and Kelley, 2011, 2013; Kelley and Cottrell, 2009; Zhang
665 et al., 2018), OIBs (Brounce et al., 2017; De Moor et al., 2013; Hartley et al., 2017; Moussallam
666 et al., 2016) and arcs (Brounce et al., 2014; Kelley and Cottrell, 2009, 2012). This figure shows
667 that $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios in melt inclusions from MORBs are in good agreement with previous data
668 and comparable to the ones obtained by Berry et al. (2018; 0.10 ± 0.02). $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios
669 calculated for melt inclusions from OIBs show similar or lower values than the previously
670 published XANES data. This result may indicate that previously published data for OIBs were
671 affected by beam-induced oxidation or that the range of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios recorded in OIBs is
672 larger than previously reported (Brounce et al., 2017; De Moor et al., 2013; Hartley et al., 2017;
673 Moussallam et al., 2016). Melt inclusions from arcs from this study display a range in $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$
674 ratios that is in good agreement with previous data (Brounce et al., 2014; Kelley and Cottrell,
675 2009, 2012). A few melt inclusions exhibit $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios that are higher than literature data.



676

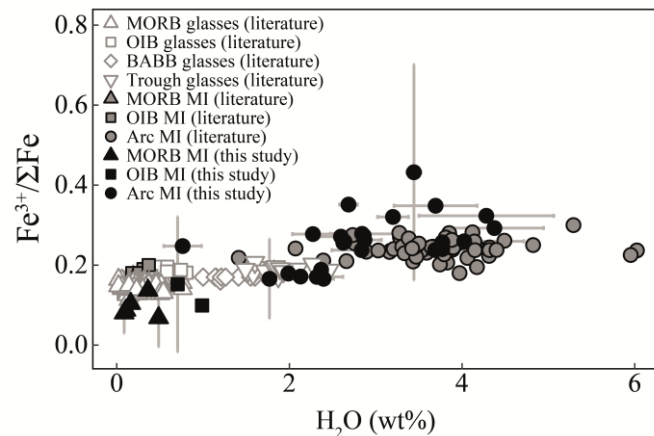
677 Figure 7: Number of melt inclusions (MI) and glasses as a function of $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ and geological
678 settings. $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios plotted in this graph are mainly derived from XANES measurements
679 at a radiation dose of 3.7×10^7 photons/s/ μm^2 (light grey; Table S3 of the Supplementary
680 material). When XANES spectra showed evidence of beam damage, we report $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ derived
681 from Mössbauer spectroscopy instead (6 melt inclusions). Also reported are literature data for
682 glasses (black) and melt inclusions from high-Mg olivines ($> Fo_{80}$) from arc basalts, OIBs and
683 MORB for comparison (dark grey; Berry et al., 2018; Birner et al., 2018; Brounce et al., 2014,
684 2017; Cottrell and Kelley, 2011, 2013; De Moor et al., 2013; Hartley et al., 2017; Kelley and
685 Cottrell, 2009, 2012; Moussallam et al., 2016; Zhang et al., 2018).

686

687 This suggests that the range of oxidation states recorded in arc magmas may be larger than
688 previously observed. Therefore, our results confirm that arc magmas are more oxidized than
689 those from hot spots and mid-ocean ridges.

690

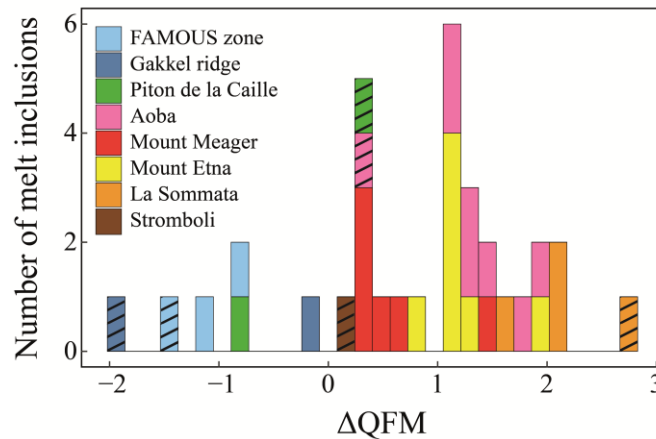
691 As observed previously by Kelley and Cottrell (2009), $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ correlates positively
692 with the H_2O content of melt inclusions (Figure 8). These authors suggested that the positive
693 correlation between these two parameters most likely reflects changes in the oxidation state of
694 the mantle beneath arcs because of subduction processes.
695



696
697 Figure 8: $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ of melt inclusions as a function of their water content. $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios
698 reported in this graph are mainly derived from XANES measurements at a radiation dose of
699 3.7×10^7 photons/s/ μm^2 (Table S3 of the Supplementary material). When XANES spectra
700 showed evidence of beam damage, we report $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ derived from Mössbauer spectroscopy
701 instead (6 melt inclusions). Data from this study are represented by black symbols. Error bars
702 are 2σ (Table S3 of the Supplementary material). Previous data (grey and empty symbols) from
703 Brounce et al. (2014, 2017), Cottrell and Kelley (2011), Kelley and Cottrell (2009, 2012),
704 Moussallam et al. (2016) and Zhang et al. (2018) collected in glasses and melt inclusions from
705 high-Mg olivines ($> \text{Fo}_{80}$) are also reported.

706
707 $f\text{O}_2$ values of our melt inclusions were first calculated relative to the QFM buffer using
708 the algorithm of Kress and Carmichael (1991; Table S3 of the Supplementary material; Figure

709 9). The ΔQFM values reported in Figure 9 show that melt inclusions from arc basalts are
 710 generally more oxidized ($\Delta\text{QFM} +0.1$ to $+2.8$) than those from MORBs ($\Delta\text{QFM} -1.9$ to -0.1)
 711 and OIBs ($\Delta\text{QFM} -0.8$ and $+0.3$).
 712

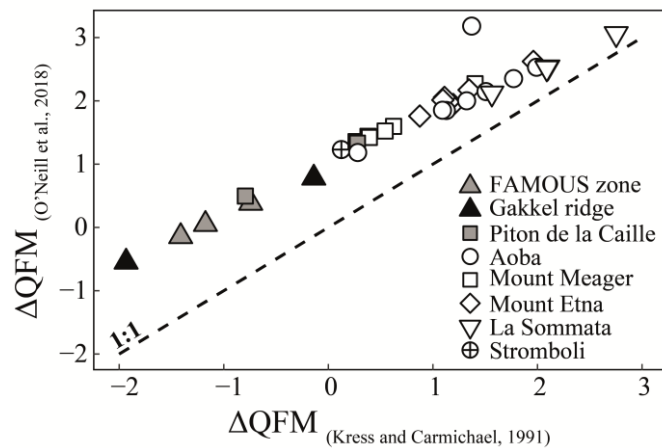


713
 714 Figure 9: Number of melt inclusions as a function of their relative $f\text{O}_2$ (ΔQFM) calculated using
 715 the equation of Kress and Carmichael (1991; Table S3 of the Supplementary material). The
 716 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios used to calculate the $f\text{O}_2$ values reported in this graph are mainly derived from
 717 XANES measurements at a radiation dose of 3.7×10^7 photons/s/ μm^2 . When XANES spectra
 718 showed evidence of beam damage, we used $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ derived from Mössbauer spectroscopy
 719 instead (6 melt inclusions; dashed rectangles; Table S3 of the Supplementary material).
 720

721 Within our population of melt inclusions from arc basalts, we see a range in $f\text{O}_2$ values.
 722 Melt inclusions from Stromboli (Eolian arc) and Mount Meager (Cascades) are the least
 723 oxidized with mean $f\text{O}_2$ values of $\Delta\text{QFM} +0.1$ and $\Delta\text{QFM} +0.6$ ($n=6$), respectively. Melt
 724 inclusions from La Sommata (Vulcano island, Eolian arc) are the most oxidized with a mean
 725 $f\text{O}_2$ of $\Delta\text{QFM} +2.1$ ($n=4$). Melt inclusions from Aoba volcano (Vanuatu arc) display a mean $f\text{O}_2$
 726 value that is intermediate ($\Delta\text{QFM} +1.3$, $n=8$). Furthermore, we note that melt inclusions from

727 Aoba display the largest range in fO_2 , overlapping nearly the entire range in fO_2 in all the arc
728 melt inclusions from this study. Melt inclusions from Mount Etna display a mean fO_2 value of
729 $\Delta QFM +1.2$ (n=7). This fO_2 value is closer to arc values than the OIB values determined in this
730 study.

731 Recently, O'Neill et al. (2018) proposed a revised parameterization to derive fO_2 of
732 glasses from their measured $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, arguing that the commonly used parameterization
733 provided by Kress and Carmichael (1991) was inconsistent with the ideal stoichiometry of the
734 thermodynamic relationship between Fe^{3+}/Fe^{2+} and fO_2 . Relative oxygen fugacities (ΔQFM) of
735 our melt inclusions were thus also calculated using the equation of O'Neill et al. (2018; Table
736 S3 of the Supplementary material) and compared with values obtained using the
737 parameterization of Kress and Carmichael (1991; Figure 10). fO_2 values obtained using the
738 equation of O'Neill et al. (2018) are systematically higher than those obtained using the
739 equation of Kress and Carmichael (1991; Figure 10). The observed difference between the two
740 calculations is highest for the most reduced samples: for example, it reaches 1.4 log units for
741 our most reduced melt inclusion (i.e. GAK-A5; $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.068 \pm 0.073$; Table S3 of the
742 Supplementary material). This observation is consistent with the fact that the parameterization
743 of O'Neill et al. (2018) reproduces the Mössbauer-derived $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios of our experimental
744 glass standards (ML1-7) slightly better than that of Kress and Carmichael (1991), in particular
745 for the most reduced standards (Table S1 of the Supplementary material).



746

747 Figure 10: Comparison between the relative oxygen fugacity values (ΔQFM) calculated using
748 the equations of Kress and Carmichael (1991) and O'Neill et al. (2018; Table S3 of the
749 Supplementary material). Here we report data from MORB and OIB melt inclusions from the
750 FAMOUS zone, Gakkel ridge and Piton de la Caille (Reunion island), arc melt inclusions from
751 Aoba, Mount-Meager, La Sommata, Stromboli and melt inclusions from Mount Etna. The
752 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios used to calculate fO_2 are mainly derived from XANES measurements at a
753 radiation dose of 3.7×10^7 photons/s/ μm^2 . When XANES spectra showed evidence of beam
754 damage, we used $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ derived from Mössbauer spectroscopy instead (6 melt inclusions;
755 Table S3 of the Supplementary material).

756

757 The results shown in Figure 10 highlight the importance of using a consistent
758 parameterization when combining relative oxygen fugacity datasets. Nevertheless, for the
759 present study the discrepancy between oxygen fugacities derived from the two
760 parameterizations does not change our general conclusion, that is that melt inclusions from arc
761 basalts are generally more oxidized than those from MORBs and OIBs (Figure 10).

762 **7. Conclusions**

763 We used XANES and Mössbauer spectroscopy to determine $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of primitive
764 olivine-hosted melt inclusions from basaltic samples from various volcanic arcs, mid-ocean
765 ridges and hot spots with particular attention given to beam damage assessment during XANES
766 analysis. We monitored changes in the pre-edge feature of XANES spectra and intensity
767 variations of time series. Beam-induced oxidation recorded in the time series collected in
768 hydrous experimental glasses using standard radiation doses ($\sim 10^8$ photons/s/ μm^2) is usually,
769 but not systematically, supported by changes in the pre-edge feature between the two XANES
770 spectra collected successively at the same location. This suggests that the oxidation process
771 continues to occur during acquisition of the second spectrum and may be “completed” after full
772 acquisition of the pre-edge (Cottrell et al., 2018). Our results show that $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios in water-
773 rich glasses (≥ 2.5 w% H_2O) are likely to be overestimated when derived from XANES spectra
774 collected using standard radiation doses ($\sim 10^8$ photons/s/ μm^2). The amount of overestimation
775 of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ recorded by the time series shows weak or no correlation with water content,
776 ‘initial’ $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio or beam damage susceptibility ϕ of glasses as defined by Cottrell et al.
777 (2018). Therefore, it is difficult to assess beam damage effects in melt inclusions that were
778 analyzed using standard radiation doses when time series were not collected. When a lower
779 radiation dose is used ($\leq 3.7 \times 10^7$ photons/s/ μm^2), we record no evidence of beam damage in
780 hydrous synthetic glasses. However, time series acquired in three hydrous melt inclusions using
781 a radiation dose of 3.7×10^7 photon/s/ μm^2 show evidence of beam damage. Moreover, melt
782 inclusions that exhibit an overestimation of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ derived from the second spectrum
783 compared to the first one do not systematically display an evolution of the speciation through
784 time in the time series. Therefore, decreasing the radiation dose allowed us to mitigate but not

785 definitively avoid beam damage in all melt inclusions. For that reason, systematic acquisition
786 of time series is recommended even at low radiation doses in order to assess beam damage in
787 glasses.

788 The iron speciation in a subset of melt inclusions was also analyzed using a Mössbauer
789 synchrotron source. The comparison of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios inferred from these two methods
790 suggests that we successfully identified melt inclusions that suffered from beam damage.
791 However, $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios obtained by Mössbauer spectroscopy exhibit large uncertainties
792 because of low signal to noise ratio. A significant increase of counting time (on the order of a
793 day) would lead to a better signal to noise ratio, but would decrease the number of samples that
794 could be analyzed during a synchrotron session.

795 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of melt inclusions derived from XANES spectroscopy using a low
796 radiation dose are in good agreement with previously published data. Our results confirm that
797 primitive arc magmas are more oxidized than those from hot spots and mid-ocean ridges. A
798 positive correlation between $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios calculated for melt inclusions and their water
799 contents suggests that the oxidation recorded in primitive arc magmas is likely linked to changes
800 in the oxidation state of the mantle beneath arcs due to subduction processes (Kelley and
801 Cottrell, 2009). The ΔQFM values calculated from $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ confirm that arc melt inclusions
802 and Mount Etna melt inclusions are more oxidized than MORB and OIB melt inclusions. The
803 results also indicate that the range of oxidation states recorded in arc melt inclusions varies
804 from one subduction zone to another.

805 **Acknowledgments**

806 The staff of the LUCIA beamline, Nicolas Trcera and Pierre Lagarde, are thanked for

807 help with data collection, and we acknowledge the European Synchrotron Radiation Facility
808 for provision of synchrotron radiation facilities at beamline ID18. Nicolas Cluzel, Jean-Luc
809 Devidal, Franck Pointud, Didier Laporte are warmly thanked for lab assistance. Oliver Shorttle
810 is thanked for sharing his R codes. Massimo Pompilio is thanked for sharing his SVP291c
811 sample. MG was supported by the Région Auvergne (Nouveau chercheur fellowship to ML).
812 This research was founded by the French Government Laboratory of Excellence initiative
813 (ClerVolc LabEx) and the Région Auvergne (Nouveau chercheur fellowship to ML). This is
814 ClerVolc contribution number XXX.

815 **References**

- 816 Alberto, H. V., Pinto Da Cunha, J. L., Mysen, B. O., Gil, J. M., & Ayres De Campos, N. (1996).
817 Analysis of Mössbauer spectra of silicate glasses using a two-dimensional Gaussian
818 distribution of hyperfine parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 194, 48-57.
819 [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00463-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00463-7)
- 820 Behrens, H., & Gaillard, F. (2006). Geochemical aspects of melts: Volatils and redox behaviour.
821 *Elements*, 2, 275-280. <https://doi.org/10.2113/gselements.2.5.275>
- 822 Berry, A. J., Danyushevsky, L. V., O'Neill, H. S. C., Newville, M., & Sutton, S. R. (2008).
823 Oxidation state of iron in komatiitic melt inclusions indicates hot Archaean mantle. *Nature*,
824 455(7215), 960-963. <https://doi.org/10.1038/nature07377>

- 825 Berry, A. J., Stewart, G. A., O'Neill, H. S. C., Mallmann, G., & Mosselmans, J. F. W. (2018).
826 A re-assessment of the oxidation state of iron in MORB glasses. *Earth and Planetary*
827 *Science Letters*, 483, 114-123. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.11.032>
- 828 Berry, J. A., O'Neill, H. S. C., Kasthuri, D., Jayasurya, S., Campbell, S. J., & Foran, G. J.
829 (2003). XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. *American*
830 *Mineralogist*, 88, 967-977. <https://doi.org/https://doi.org/10.2138/am-2003-0704>
- 831 Bézou, A., & Humler, E. (2005). The Fe³⁺/ΣFe ratios of MORB glasses and their implications
832 for mantle melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3), 711-725.
833 <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.026>
- 834 Birner, S. K., Cottrell, E., Warren, J. M., Kelley, K. A., & Davis, F. A. (2018). Peridotites and
835 basalts reveal broad congruence between two independent records of mantle fO₂ despite
836 local redox heterogeneity. *Earth and Planetary Science Letters*, 494, 172-189.
837 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.035>
- 838 Bouhifd, M. A., Whittington, A. G., & Richet, P. (2015). Densities and volumes of hydrous
839 silicate melts: New measurements and predictions. *Chemical Geology*, 418, 40-50.
840 <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.01.012>
- 841 Brounce, M., Kelley, K. A., Cottrell, E., & Reagan, M. K. (2015). Temporal evolution of mantle
842 wedge oxygen fugacity during subduction initiation. *Geology*, 43(9), 775-778.
843 <https://doi.org/10.1130/G36742.1>

- 844 Brounce, M. N., Kelley, K. A., & Cottrell, E. (2014). Variations in Fe³⁺/PFe of Mariana Arc
845 Basalts and Mantle Wedge fO₂. *Journal of Petrology*, 55(12), 2513-2536.
846 <https://doi.org/10.1093/petrology/egu065>
- 847 Brounce, M., Stolper, E., & Eiler, J. (2017). Redox variations in Mauna Kea lavas, the oxygen
848 fugacity of the Hawaiian plume, and the role of volcanic gases in Earth's oxygenation.
849 *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*,
850 114(34), 8997-9002. <https://doi.org/10.1073/pnas.1619527114>
- 851 Carmichael, I. S. E. (1991). The redox states of basic and silicic magmas: a reflection of their
852 source regions? *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 106, 129-141.
- 853 Christie, D. M., Carmichael, I. S. E., & Langmuir, C. H. (1986). Oxidation states of mid-ocean
854 ridge basalt glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 79, 397-411.
855 [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(86\)90195-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90195-0)
- 856 Coltelli, M., Del Carlo, P., Pompilio, M., & Vezzoli, L. (2005). Explosive eruption of a picrite:
857 The 3930 BP subplinian eruption of Etna volcano (Italy). *Geophysical Research Letters*,
858 32(23), 1-4. <https://doi.org/10.1029/2005GL024271>
- 859 Correale, A., Paonita, A., Martelli, M., Rizzo, A., Rotolo, S. G., Corsaro, R. A., & Di Renzo,
860 V. (2014). A two-component mantle source feeding Mt. Etna magmatism: Insights from
861 the geochemistry of primitive magmas. *Lithos*, 184-187, 243-258.
862 <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.10.038>

- 863 Cottrell, E., & Kelley, K. A. (2011). The oxidation state of Fe in MORB glasses and the oxygen
864 fugacity of the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 305, 270-282.
865 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.03.014>
- 866 Cottrell, E., & Kelley, K. A. (2013). Redox heterogeneity in mid-ocean ridge basalts as a
867 function of mantle source. *Science*, 340, 1314-1317.
868 <https://doi.org/10.1126/science.1233299>
- 869 Cottrell, E., Kelley, K. A., Lanzirotti, A., & Fischer, R. A. (2009). High-precision determination
870 of iron oxidation state in silicate glasses using XANES. *Chemical Geology*, 268, 167-179.
871 <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.08.008>
- 872 Cottrell, E., Lanzirotti, A., Mysen, B., Birner, S., Kelley, K. A., Botcharnikov, R., Davis, F. A.,
873 Newville, M. (2018). A Mössbauer-based XANES calibration for hydrous basalt glasses
874 reveals radiation-induced oxidation of Fe. *American Mineralogist*, 103(4), 489-501.
875 <https://doi.org/10.2138/am-2018-6268>
- 876 Danyushevsky, L. V., & Plechov, P. (2011). Petrolog3: Integrated software for modeling
877 crystallization processes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(7).
878 <https://doi.org/10.1029/2011GC003516>
- 879 Dauphas, N., Craddock, P. R., Asimow, P. D., Bennett, V. C., Nutman, A. P., & Ohnenstetter,
880 D. (2009). Iron isotopes may reveal the redox conditions of mantle melting from Archean
881 to Present. *Earth and Planetary Science Letters*, 288(1-2), 255-267.
882 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.09.029>

- 883 De Moor, J. M., Fischer, T. P., Sharp, Z. D., King, P. L., Wilke, M., Botcharnikov, R. E.,
884 Cottrell, E., Zelenski, M., Marty, B., Klimm, K., Rivard, C., Ayalew, D., Ramirez, C.,
885 Kelley, K. A. (2013). Sulfur degassing at Erta Ale (Ethiopia) and Masaya (Nicaragua)
886 volcanoes: Implications for degassing processes and oxygen fugacities of basaltic systems.
887 *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(10), 4076-4108.
888 <https://doi.org/10.1002/ggge.20255>
- 889 Debret, B., Bolfan-Casanova, N., Padrón-Navarta, J. A., Martin-Hernandez, F., Andreani, M.,
890 Garrido, C. J., Sánchez-Vizcaíno, V. L., Gómez-Pugnaire, M. T., Muñoz, M., Trcera, N.
891 (2015). Redox state of iron during high-pressure serpentinite dehydration. *Contributions to*
892 *Mineralogy and Petrology*, 169(4), 1-18. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1130-y>
- 893 Fialin, M., Wagner, C., Métrich, N., Humler, E., Galois, L., & Bézou A. (2001). Fe³⁺/ΣFe vs.
894 FeLα peak energy for minerals and glasses: Recent advances with the electron microprobe.
895 *American Mineralogist*, 86, 456-465. <https://doi.org/10.2138/am-2001-0409>
- 896 Gaetani, G. A., O'Leary, J. A., Shimizu, N., Bucholz, C. E., & Newville, M. (2012).
897 Rapid reequilibration of H₂O and oxygen fugacity in olivine-hosted melt inclusions.
898 *Geology*, 40(10), 915-918. <https://doi.org/10.1130/G32992.1>
- 899 Gaillard, F., Scaillet, B., Pichavant, M., & Iacono-Marziano, G. (2015). The redox geodynamics
900 linking basalts and their mantle sources through space and time. *Chemical Geology*, 418,
901 217-233. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.07.030>
- 902 Gale, A., Laubier, M., Escrig, S., & Langmuir, C. H. (2013). Constraints on melting processes
903 and plume-ridge interaction from comprehensive study of the FAMOUS and North Famous

- 904 segments, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 365, 209-220.
905 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.01.022>
- 906 Hartley, M. E., Shorttle, O., Maclennan, J., Moussallam, Y., & Edmonds, M. (2017). Olivine-
907 hosted melt inclusions as an archive of redox heterogeneity in magmatic systems. *Earth*
908 *and Planetary Science Letters*, 479, 192-205. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.09.029>
- 909 Höfer, H.E., Brey, G.P., Schulz-Dobrick, B., Oberhänsli, R. (1994). The determination of the
910 oxidation state of iron by the electron microprobe. *European Journal of Mineralogy*, 6, 407-
911 418.
- 912 Jayasuriya, K. D., O'Neill, H. S. C., Berry, A. J., & Campbell, S. J. (2004). A Mössbauer study
913 of the oxidation state of Fe in silicate melts. *American Mineralogist*, 89, 1597-1609.
- 914 Kamenetsky, V. (1996). Methodology for the study of melt inclusions in Cr-spinel, and
915 implications for parental melts of MORB from FAMOUS area. *Earth and Planetary*
916 *Science Letters*, 142(3-4), 479-486. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(96\)00117-3](https://doi.org/10.1016/0012-821x(96)00117-3)
- 917 Kamenetsky, V. S., Pompilio, M., Métrich, N., Sobolev, A. V., Kuzmin, D. V., & Thomas, R.
918 (2007). Arrival of extremely volatile-rich high-Mg magmas changes explosivity of Mount
919 Etna. *Geology*, 35(3), 255-258. <https://doi.org/10.1130/G23163A.1>
- 920 Kelley, K. A., & Cottrell, E. (2009). Water and the Oxidation State of Subduction Zone
921 Magmas. *Science*, 325(5940), 605-607. <https://doi.org/10.1126/science.1174156>
- 922 Kelley, K. A., & Cottrell, E. (2012). The influence of magmatic differentiation on the oxidation
923 state of Fe in a basaltic arc magma. *Earth and Planetary Science Letters*, 329-330, 109-121.
924 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.02.010>

- 925 Kress, V. C., & Carmichael, I. S. E. (1991). *Mineralogy and Petrology* The compressibility of
926 silicate liquids containing Fe₂O₃ and the effect of composition, temperature, oxygen
927 fugacity and pressure on their redox states. *Contrib Mineral Petrol*, 108, 82-92.
- 928 Laubier, M., Gale, A., & Langmuir, C. H. (2012). Melting and crustal processes at the
929 FAMOUS segment (mid-atlantic ridge): New insights from olivine-hosted melt inclusions
930 from multiple samples. *Journal of Petrology*, 53(4), 665-698.
931 <https://doi.org/10.1093/petrology/egr075>
- 932 Laubier, M., Schiano, P., Doucelance, R., Ottolini, L., & Laporte, D. (2007). Olivine-hosted
933 melt inclusions and melting processes beneath the FAMOUS zone (Mid-Atlantic Ridge).
934 *Chemical Geology*, 240(1-2), 129-150. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.02.002>
- 935 Lee, C. T. A., Leeman, W. P., Canil, D., & Li, Z. X. A. (2005). Similar V/Sc systematics in
936 MORB and arc basalts: Implications for the oxygen fugacities of their mantle source
937 regions. *Journal of Petrology*, 46(11), 2313-2336. <https://doi.org/10.1093/petrology/egi056>
- 938 Lee, C. T. A., Luffi, P., Le Roux, V., Dasgupta, R., Albarède, F., & Leeman, W. P. (2010). The
939 redox state of arc mantle using Zn/Fe systematics. *Nature*, 468, 681-685.
940 <https://doi.org/10.1038/nature09617>
- 941 Li, A. Z. X., & Lee, A. C. T. (2004). The constancy of upper mantle fO₂ through time inferred
942 from V/Sc ratios in basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 228, 483-493.
943 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.10.006>
- 944 Long, G. J., Cranshaw, T. E., & Longworth, G. (1983). The ideal Mössbauer effect absorber
945 thickness. *Mössbauer Effect Reference and Data Journal*, 6(2), 42-49.

- 946 Magnien, V., Neuville, D. R., Cormier, L., Mysen, B. O., Briois, V., Belin, S., Pinet, O., Richet,
947 P. (2004). Kinetics of iron oxidation in silicate melts: A preliminary XANES study.
948 *Chemical Geology*, 213(1-3), 253-263. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.047>
- 949 Mallmann, G., & O'Neill, H. S. C. (2009). The crystal/melt partitioning of V during mantle
950 melting as a function of oxygen fugacity compared with some other elements (Al, P, Ca,
951 Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb). *Journal of Petrology*, 50(9), 1765-1794.
952 <https://doi.org/10.1093/petrology/egp053>
- 953 Mccammon, C. A. (2004). Mössbauer spectroscopy: Applications. In A. Beran & E. Libowitzky
954 (Éd.), *Spectroscopic methods in mineralogy* (p. 662). Budapest: Eötvös University Press.
- 955 Médard, E., & Grove, T. L. (2008). The effect of H₂O on the olivine liquidus of basaltic melts:
956 Experiments and thermodynamic models. *Contributions to Mineralogy and Petrology*,
957 155(4), 417-432. <https://doi.org/10.1007/s00410-007-0250-4>
- 958 Mercier, M., Muro, A. Di, Métrich, N., Giordano, D., Belhadj, O., & Mandeville, C. W. (2010).
959 Spectroscopic analysis (FTIR, Raman) of water in mafic and intermediate glasses and glass
960 inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(19), 5641-5656.
961 <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.06.020>
- 962 Métrich, N., Bertagnini, A., Landi, P., & Rosi, M. (2001). Crystallization driven by
963 decompression and water loss at Stromboli volcano (Aeolian Islands, Italy). *Journal of*
964 *Petrology*, 42(8), 1471-1490. <https://doi.org/10.1093/petrology/42.8.1471>
- 965 Moussallam, Y., Edmonds, M., Scaillet, B., Peters, N., Gennaro, E., Sides, I., & Oppenheimer,
966 C. (2016). The impact of degassing on the oxidation state of basaltic magmas: A case study

- 967 of Kīlauea volcano. *Earth and Planetary Science Letters*, 450, 317-325.
968 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.06.031>
- 969 O'Neill, H. S. C., Berry, A. J., & Mallmann, G. (2018). The oxidation state of iron in Mid-
970 Ocean Ridge Basaltic (MORB) glasses: Implications for their petrogenesis and oxygen
971 fugacities. *Earth and Planetary Science Letters*, 504, 152-162.
972 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.10.002>
- 973 Partzsch, G. M., Lattard, D., & McCammon, C. (2004). Mössbauer spectroscopic determination
974 of Fe³⁺/Fe²⁺ in synthetic basaltic glass: A test of empirical fO₂ equations under
975 superliquidus and subliquidus conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147,
976 565-580. <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0571-5>
- 977 Potapkin, V., Chumakov, A. I., Smirnov, G. V., Celse, J. P., Rüffer, R., McCammon, C., &
978 Dubrovinsky, L. (2012). The ⁵⁷Fe Synchrotron Mössbauer Source at the ESRF. *Journal of*
979 *Synchrotron Radiation*, 19, 559-569. <https://doi.org/10.1107/S0909049512015579>
- 980 Prescher, C., McCammon, C., & Dubrovinsky, L. (2012). MossA: A program for analyzing
981 energy-domain Mössbauer spectra from conventional and synchrotron sources. *Journal of*
982 *Applied Crystallography*, 45, 329-331. <https://doi.org/10.1107/S0021889812004979>
- 983 Ravel, B., & Newville, M. (2005). ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for
984 X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12,
985 537-541. <https://doi.org/doi:10.1107/S0909049505012719>
- 986 Rose-Koga, E. F., Koga, K. T., Schiano, P., Le Voyer, M., Shimizu, N., Whitehouse, M. J., &
987 Clocchiatti, R. (2012). Mantle source heterogeneity for South Tyrrhenian magmas revealed

- 988 by Pb isotopes and halogen contents of olivine-hosted melt inclusions. *Chemical Geology*,
989 334, 266-279. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.033>
- 990 Rosi, M., Bertagnini, A., & Landi, P. (2000). Onset of the persistent activity at Stromboli
991 Volcano (Italy). *Bulletin of Volcanology*, 62, 294-300.
992 <https://doi.org/10.1007/s004450000098>
- 993 Rüffer, R., & Chumakov, A. I. (1996). Nuclear-resonance beamline at ESRF. *Hyperfine*
994 *Interactions*, 97/98, 589-604. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02150199>
- 995 Schiano, P., Clocchiatti, R., Ottolini, L., & Busa, T. (2001). Transition of Mount Etna lavas
996 from a mantle-plume to an island-arc magmatic source. *Nature*, 412, 900-904.
- 997 Schiavi, F., Bolfan-Casanova, N., Withers, A. C., Médard, E., Laumonier, M., Laporte, D.,
998 Flaherty, T., Gómez-Ulla, A. (2018). Water quantification in silicate glasses by Raman
999 spectroscopy: Correcting for the effects of confocality, density and ferric iron. *Chemical*
1000 *Geology*, 483, 312-331. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.02.036>
- 1001 Schiavi, F., Rosciglione, A., Kitagawa, H., Kobayashi, K., Nakamura, E., Nuccio, P. M.,
1002 Ottolini, L., Paonita, A., Vannucci, R. (2015, juillet 1). Geochemical heterogeneities in
1003 magma beneath Mount Etna recorded by 2001-2006 melt inclusions. *Geochemistry,*
1004 *Geophysics, Geosystems.* Blackwell Publishing Ltd.
1005 <https://doi.org/10.1002/2015GC005786>
- 1006 Shorttle, O., Moussallam, Y., Hartley, M. E., Maclennan, J., Edmonds, M., & Murton, B. J.
1007 (2015). Fe-XANES analyses of Reykjanes Ridge basalts: Implications for oceanic crust's

- 1008 role in the solid Earth oxygen cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 427, 272-285.
1009 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.07.017>
- 1010 Smirnov, G. V, Van B urck, U., Chumakov, A. I., Baron, A. Q. R., & R uffer, R. (1997).
1011 Synchrotron M ossbauer source. *Physical Review B*, 55(9), 5811.
- 1012 Sorbadere, F., Schiano, P., M etriche, N., & Garaebiti, E. (2011). Insights into the origin of
1013 primitive silica-undersaturated arc magmas of Aoba volcano (Vanuatu arc). *Contributions*
1014 *to Mineralogy and Petrology*, 162, 995-1009. <https://doi.org/10.1007/s00410-011-0636-1>
- 1015 Tonarini, S., Armienti, P., D'orazio, M., & Innocenti, F. (2001). Subduction-like fluids in the
1016 genesis of Mt. Etna magmas: evidence from boron isotopes and fluid mobile elements. *Earth*
1017 *and Planetary Science Letters*, 192, 471-483. Consult e   l'adresse
1018 www.elsevier.com/locate/epsl
- 1019 Vantelon, D., Trcera, N., Roy, D., Moreno, T., Maily, D., Guilet, S., Metchalkov, E., Delmotte,
1020 F., Lassalle, B., Lagarde, P., Flank, A. M. (2016). The LUCIA beamline at SOLEIL.
1021 *Journal of Synchrotron Radiation*, 23(2), 635-640.
1022 <https://doi.org/10.1107/S1600577516000746>
- 1023 Viccaro, M., & Zuccarello, F. (2017). Mantle ingredients for making the fingerprint of Etna
1024 alkaline magmas: implications for shallow partial melting within the complex geodynamic
1025 framework of Eastern Sicily. *Journal of Geodynamics*, 109, 10-23.
1026 <https://doi.org/10.1016/j.jog.2017.06.002>

- 1027 Wilke, M., Farges, F., Petit, P. E., Brown, G. E., & Martin, F. (2001). Oxidation state and
1028 coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *American*
1029 *Mineralogist*, 86(5-6), 714-730. <https://doi.org/10.2138/am-2001-5-612>
- 1030 Wilke, M., Partzsch, G. M., Bernhardt, R., & Lattard, D. (2004). Determination of the iron
1031 oxidation state in basaltic glasses using XANES at the K-edge. *Chemical Geology*,
1032 213(1-3), 71-87. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.034>
- 1033 Zhang, C., Almeev, R. R., Hughes, E. C., Borisov, A. A., Wolff, E. P., Höfer, H. E.,
1034 Botcharnikov, R. E., Koepke, J. (2018). Electron microprobe technique for the
1035 determination of iron oxidation state in silicate glasses. *American Mineralogist*, 103(9),
1036 1445-1454. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6437>
- 1037 Zhang, H. L., Cottrell, E., Solheid, P. A., Kelley, K. A., & Hirschmann, M. M. (2018).
1038 Determination of $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ of XANES basaltic glass standards by Mössbauer
1039 spectroscopy and its application to the oxidation state of iron in MORB. *Chemical*
1040 *Geology*, 479, 166-175. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.006>
- 1041

Chapitre IV

L'état redox des magmas primaires et du manteau supérieur terrestre

Dans le Chapitre III, nous avons pu déterminer les fO_2 d'inclusions magmatiques à partir de leurs rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ analysés par spectroscopie XANES et Mössbauer. Les résultats obtenus indiquent que les magmas d'arc sont effectivement plus oxydés que ceux émis en contexte d'expansion et au niveau des points chauds. De plus, la corrélation positive entre les teneurs en H_2O des inclusions et leurs rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ suggère que la différence d'état d'oxydation observée serait liée à une variation de la fO_2 de leur manteau source sous l'effet des processus de subduction. Cependant, plusieurs auteurs ont mis en évidence que les processus pétrogénétiques, tels que la cristallisation fractionnée et le dégazage des éléments volatils, peuvent modifier la fO_2 des magmas durant leur remontée vers la surface (Section I.2). Ce chapitre propose donc, dans un premier temps, de contraindre l'influence de la cristallisation fractionnée et du dégazage des éléments volatils sur la fO_2 des inclusions de cette étude afin de déterminer si la différence de fO_2 observée pour les inclusions des différents contextes géodynamiques est bien liée à une variation de l'état d'oxydation du manteau.

Par ailleurs, les différents travaux menés sur l'état redox du manteau dans les différents contextes géodynamiques mettent en évidence un désaccord entre les résultats obtenus à partir des différents proxys de la mesure de la fO_2 (Section I.3). Nous proposons donc, dans un second temps, de déterminer la fO_2 des liquides magmatiques à l'équilibre avec le manteau en utilisant différents proxys de la mesure de la fO_2 . Les différents résultats obtenus sont comparés afin de mieux contraindre la fO_2 de ces liquides.

IV.1. L'influence des processus secondaires sur la fO_2 des inclusions vitreuses

La détermination des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des inclusions magmatiques par spectroscopie XANES et Mössbauer nous a permis d'estimer les fO_2 des liquides silicatés au moment de leur piégeage (Section III.3.2 ; Kress et Carmichael, 1991). Cependant, les liquides magmatiques, même piégés précocement après la fusion du manteau, peuvent être affectés par des processus secondaires tels que la cristallisation fractionnée et le dégazage d'éléments volatils. Les inclusions ne sont alors plus représentatives des magmas primaires à l'équilibre avec le manteau supérieur. Dans la suite de cette section, nous allons étudier l'effet de ces processus secondaires sur la fO_2 des inclusions de cette étude.

IV.1.1. L'influence du dégazage des éléments volatils

Comme nous avons pu le constater dans la Section I.2.2, le dégazage des éléments volatils (i.e. C, H, Cl et S) est susceptible de modifier la fO_2 des magmas lors de leur remontée vers la surface (e.g. Bell et Simon, 2011; Candela, 1986; Humphreys et *al.*, 2014; Mathez, 1984; Métrich et *al.*, 2009a).

Les teneurs en CO_2 des inclusions magmatiques n'ont pas été quantifiées, il n'est donc pas possible de contraindre l'influence du dégazage du CO_2 sur leurs fO_2 . Cependant, plusieurs auteurs ont suggéré que ce dégazage serait une réaction neutre n'impliquant pas d'échange de charges (Équation 14 ; Section I.2.2.2 ; Ballhaus, 1993; Dixon et Stolper, 1995; Dixon et *al.*, 1995; Stolper et Holloway, 1988). Ainsi, le dégazage du CO_2 n'aurait pas d'influence sur l'état d'oxydation des liquides silicatés. A l'opposé, le dégazage du Cl (Belle et Simon, 2011), du S (Brounce et *al.*, 2014; Brounce et *al.*, 2017; De Moor et *al.*, 2013; Hartley et *al.*, 2017; Kelley et Cottrell, 2012; Métrich et *al.*, 2009a; Moussallam et *al.*, 2016) et de l' H_2O (Candela, 1986 ; Humphreys et *al.*, 2014) peut avoir une plus grande influence sur la fO_2 des magmas (Section I.2.2).

La Figure IV.1-1 montre la variabilité des teneurs en éléments volatils des inclusions après correction des processus post-piégeage (Table S3 de l'Annexe 1).

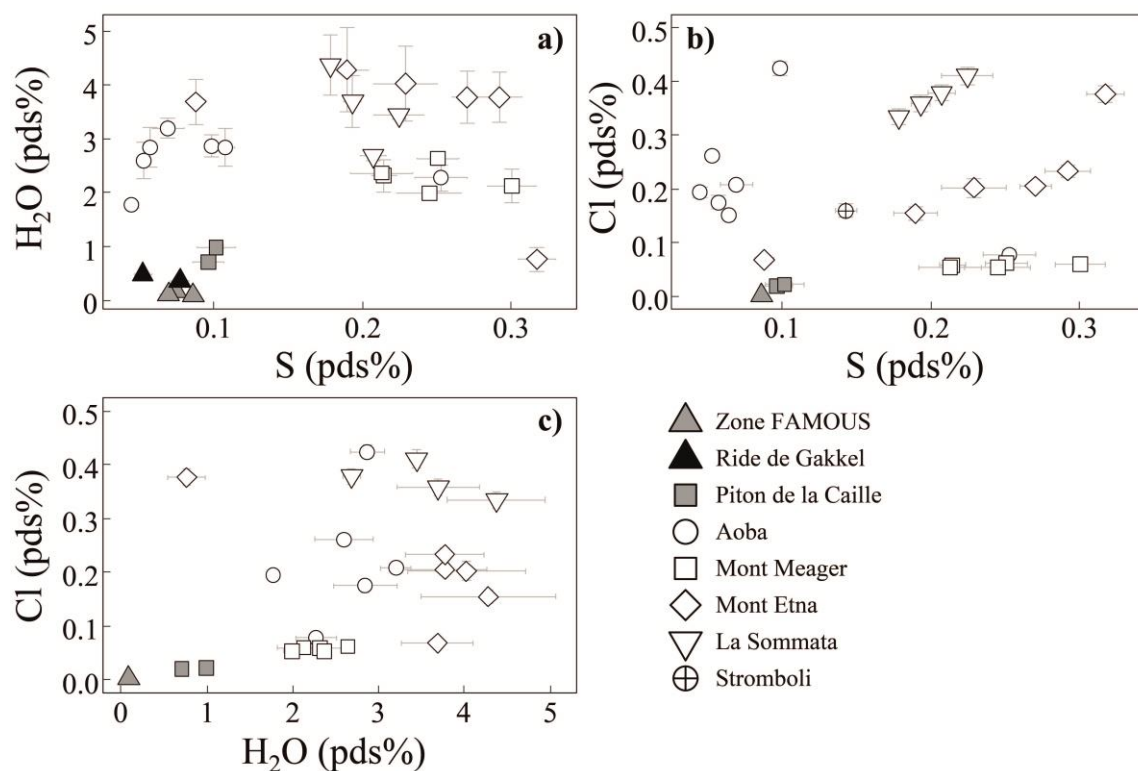


Figure IV.1-1 ; Teneurs en éléments volatils (pds%) des inclusions magmatiques après correction des processus post-piégeage (Table S3 de l'Annexe 1). Les inclusions de MORB de la zone FAMOUS sur la ride médio-Atlantique et de la ride de Gakkel sont représentées par les triangles gris et noirs respectivement. Les inclusions d'OIB provenant du Piton de la Caille (île de la Réunion) sont représentées par les carrés gris. Les inclusions d'arcs d'Aoba (cercles), du Mont Meager (carrés), de La Sommata (triangles inversés) et du Stromboli (cercle barré) ainsi que les inclusions du Mont Etna (losanges) sont représentées par les figurés vides. Les erreurs sont reportées en 2σ (Table S3 de l'Annexe 1).

Cette figure met en évidence une co-variation des teneurs en Cl et en S des inclusions provenant de La Sommata et du Mont Etna. Cette co-variation peut suggérer un dégazage des liquides silicatés de ces deux localités pour ces 2 éléments. En revanche, aucune co-variation n'est observable entre les teneurs en Cl et en S des inclusions des autres échantillons (Figure IV.1-1b). De la même manière, aucune co-variation n'est observable entre les teneurs en H₂O et en S (Figure IV.1-1a) ni entre les teneurs en H₂O et en Cl (Figure IV.1-1c) des inclusions à l'intérieur des populations d'inclusions des différentes localités.

Le K_2O est un élément incompatible lors de la cristallisation fractionnée. Une comparaison entre les teneurs en K_2O et en éléments volatils des inclusions peut donc nous permettre d'évaluer le comportement des éléments volatils au cours de la différenciation et ainsi de mettre en évidence un dégazage (Figure IV.1-2).

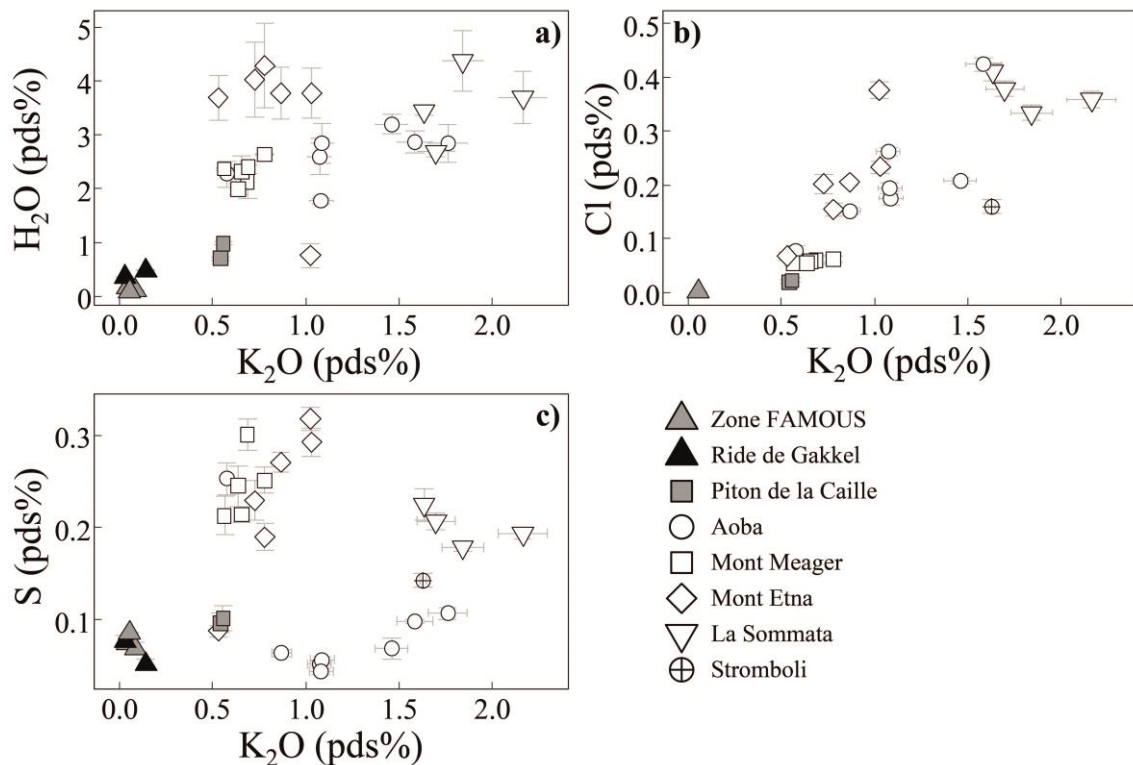


Figure IV.1-2 : Teneurs en (a) H_2O , (b) Cl et (c) S en fonction des teneurs en K_2O (pds%) des inclusions magmatiques après correction des processus post-piégeage (Table S3 de l'Annexe I). Les inclusions de MORB de la zone FAMOUS et de la ride de Gakkel sont représentées par les triangles gris et noirs respectivement. Les inclusions d'OIB provenant du Piton de la Caille (île de la Réunion) sont représentées par les carrés gris. Les inclusions d'arcs d'Aoba (cercles), du Mont Meager (carrés), de La Sommata (triangles inversés) et du Stromboli (cercle barré) ainsi que les inclusions du Mont Etna (losanges) sont représentées par les figurés vides. Les erreurs sont reportées en 2σ (Table S3 de l'Annexe I).

Aucune co-variation n'est observable entre les teneurs en H_2O et en K_2O des inclusions (Figure IV.1-2a) à l'intérieur des populations d'inclusions des différentes localités. En revanche, les teneurs en Cl et en S des inclusions d'Aoba et du Mont-Etna semblent corrélérer avec leurs teneurs en K_2O . Ces tendances suggèrent que le Cl et le S se comportent comme des éléments incompatibles au cours de la différenciation pour les liquides silicatés provenant de ces

localités. Nous avons pu observer précédemment une co-variation des teneurs en S et en Cl des inclusions provenant de l'échantillon collecté au Mont Etna (Figure IV.1-1) qui pourrait être liée au dégazage de ces espèces. Cependant les résultats obtenus à partir de la Figure IV.1-2 tendent à montrer que la co-variation observée entre ces deux espèces serait liée à un comportement incompatible lors de la différenciation plutôt qu'à un dégazage.

D'autre part, la comparaison entre les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et les teneurs en éléments volatils des inclusions au sein de chaque population d'inclusions des différentes localités (Figure IV.1-3) suggère que les fO_2 enregistrées par les inclusions ne seraient pas influencées par un dégazage de ces trois espèces.

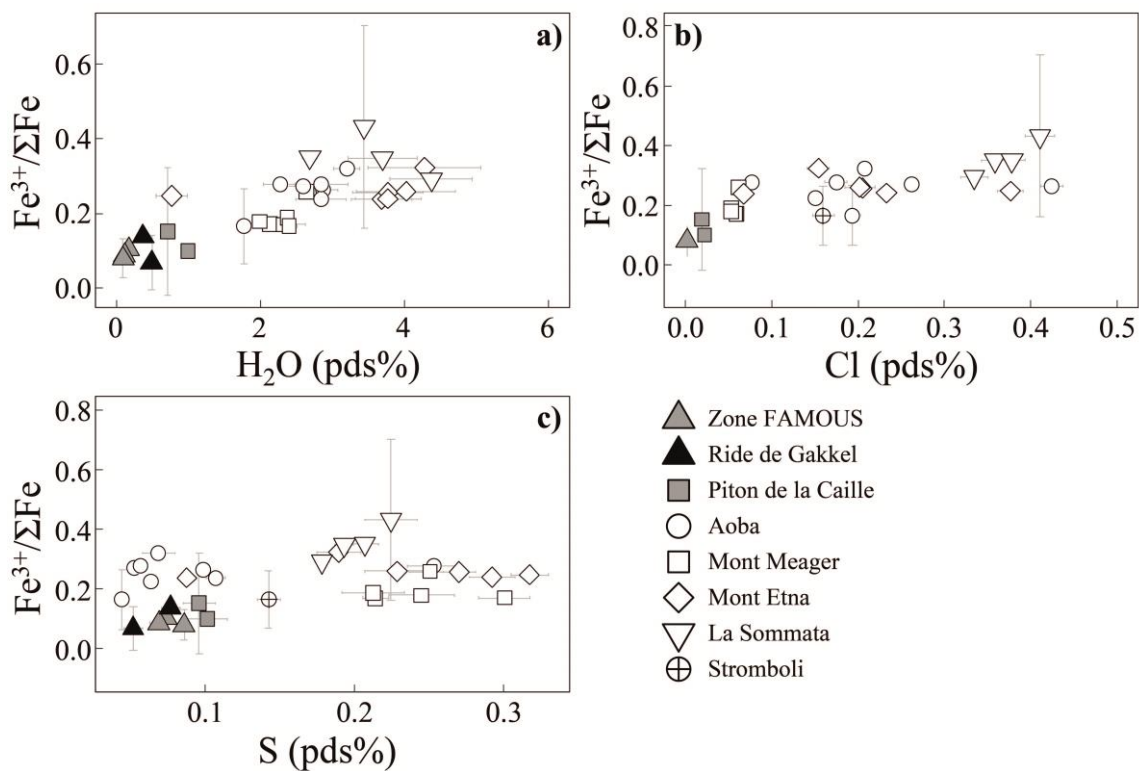


Figure IV.1-3 : Rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ en fonction des teneurs en (a) H_2O , (b) Cl et (c) S (pds%) des inclusions magmatiques après correction des processus post-piégeage (Table S3 de l'Annexe I). Les inclusions de MORB de la zone FAMOUS et de la ride de Gakkel sont représentées par les triangles gris et noirs respectivement. Les inclusions d'OIB provenant du Piton de la Caille (île de la Réunion) sont représentées par les carrés gris. Les inclusions d'arcs d'Aoba (cercles), du Mont Meager (carrés), de La Sommata (triangles inversés) et du Stromboli (cercle barré) ainsi que les inclusions du Mont Etna (losanges) sont représentées par les figurés vides. Les erreurs sont reportées en 2σ (Table S3 de l'Annexe I).

En effet, cette figure met en évidence qu'il n'existe aucune co-variation entre les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et les teneurs en éléments volatils des inclusions provenant des échantillons de MORB, d'OIB, du Mont Meager et du Mont Etna. Les inclusions provenant des échantillons collectés à Aoba montrent une légère corrélation positive entre leurs rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et leurs teneurs en H_2O (Figure IV.1-3a) et les inclusions provenant des échantillons collectés à La Sommata montrent une légère augmentation de leurs rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ en fonction de leurs teneurs en Cl et en S (Figure IV.1-3b-c). Cependant, les tendances observées sont majoritairement contenues dans les erreurs attribuées aux rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des échantillons.

De manière générale, le nombre d'inclusions magmatiques étudiées par échantillon (e.g. une seule inclusion pour l'échantillon collecté à Stromboli) ne permet pas d'établir avec certitude si un dégazage de l' H_2O , du Cl et/ou du S a pu modifier les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et les fO_2 des liquides silicatés avant leur piégeage. Cependant la variabilité des teneurs en éléments volatils ainsi que la comparaison entre ces teneurs, celles en K_2O et les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des inclusions suggèrent que la majorité des liquides silicatés piégés n'ont que peu ou pas été affectés par le dégazage des éléments volatils. Bien que l'oxydation ou la réduction des magmas sous l'effet du dégazage, en particulier du S, soit un processus fréquemment observé (e.g. Brounce et *al.*, 2014, 2017; De Moor et *al.*, 2013; Moussallam et *al.*, 2016), cette conclusion est en accord avec les observations de Brounce et *al.* (2014) qui ont suggéré que la réduction du Fe sous l'effet du dégazage du S ne soit pas un processus systématique. Les inclusions provenant de l'échantillon collecté à La Sommata sont peut-être représentatives de liquides silicatés ayant subi un dégazage de S et de Cl avant leur piégeage. Cependant l'erreur associée au rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ d'une des inclusions de cet échantillon nous empêche de donner une réponse définitive à cette question. Toutefois, nous estimons que les inclusions magmatiques étudiées sont représentatives de liquides silicatés n'ayant pas ou peu été affectés par un dégazage des éléments volatils avant leur piégeage.

IV.1.2. L'effet de la cristallisation fractionnée

Plusieurs auteurs ont mis en évidence que la cristallisation fractionnée des liquides silicatés peut affecter leurs fO_2 . En effet, la cristallisation des minéraux ferromagnésiens tels que l'olivine ou le pyroxène augmente la proportion de Fe^{3+} dans les liquides silicatés (e.g. Bézos et Humler, 2005; Christie et al., 1986; Cottrell et Kelley, 2011). De manière opposée, la cristallisation de magnétite augmente la proportion de Fe^{2+} des magmas et peut induire leur réduction (Section I.2.1 ; Jenner et al., 2010; Kelley et Cottrell, 2012). Il est communément admis que les liquides silicatés à l'équilibre avec leur manteau source sont à l'équilibre avec des olivines dont les teneurs en forstérite sont proches de 90 %. Lorsque les inclusions magmatiques sont à l'équilibre avec des olivines hôtes dont les teneurs en forstérite sont supérieures ou égales à 90 %, celles-ci sont susceptibles d'avoir piégé des liquides peu ou pas affectés par le processus de cristallisation fractionnée. En revanche, lorsque les inclusions magmatiques sont à l'équilibre avec des olivines dont les teneurs en forstérite sont inférieures à 90 %, celles-ci sont susceptibles d'avoir piégé des liquides silicatés affectés par ce processus. Les fO_2 enregistrées par ces inclusions peuvent donc ne plus être représentatives de celles des magmas à l'équilibre avec leur manteau source.

Afin de déterminer si les inclusions magmatiques de cette étude sont représentatives de liquides silicatés affectés par le processus de cristallisation fractionnée et d'identifier la nature des phases pouvant avoir cristallisé à partir de ces liquides, nous avons comparé leurs compositions en éléments majeurs (Table S3 de l'Annexe 1) à celles de roches totales et de verres matriciels d'échantillons provenant des mêmes édifices volcaniques, compilées à partir des données de la littérature (Figures IV.1-4, IV.1-5 et IV.1-6). Puis, les variations dans les suites magmatiques définies par l'ensemble des échantillons provenant d'une même localité ont été modélisées par un processus de cristallisation fractionnée. Pour cela, nous avons modélisé un processus de cristallisation fractionnée d'olivine \pm clinopyroxène \pm plagioclase \pm magnétite d'un liquide silicaté dont la composition correspond à celle de l'inclusion magmatique (i.e. composition après correction des processus post-piégeage) ou de la roche totale la plus riche en MgO de la suite magmatique. Les modélisations ont été réalisées grâce au logiciel Petrolog3 (Danyushevsky et Plechov, 2011). Les températures de cristallisation de l'olivine ainsi que les valeurs de référence des coefficients de partage $K_{D_{Ol-Liq}}^{Mg-Fe}$ permettant le calcul des compositions

d'olivine ont été déterminées en utilisant les modèles de Putirka (2005 ; équations C et D) et le modèle d'échange Fe-Mg entre olivine et liquide silicaté de Toplis (2005). Les modèles d'équilibre minéraux-liquides silicatés de Danyushevsky (2001) ont été utilisés afin de modéliser la cristallisation du clinopyroxène et du plagioclase. Ces modèles permettent de prendre en considération l'effet des teneurs en H₂O des liquides silicatés sur la cristallisation de ces deux espèces minérales. Le modèle d'équilibre spinel-liquide silicaté d'Ariskin et Barmina (1999) a été utilisé pour modéliser la cristallisation de la magnétite. Les modélisations ont été réalisées à des pressions variables de 1 atm à 10 kbar et en considérant que le système est fermé pour les échanges d'O₂.

IV.1.2.1. Les inclusions d'Aoba et du Mont Etna

Les résultats des modélisations indiquent que les évolutions des suites magmatiques observées pour Aoba et le Mont Etna (Figure IV.1-4) peuvent être reproduites par la cristallisation fractionnée d'olivine + clinopyroxène d'un magma primitif à 1 atm et 2 kbar respectivement. Toutefois, l'évolution en FeO* de la suite magmatique définie par les échantillons du Mont Etna (Figure IV.1-4b) suggère que certains échantillons ayant une faible teneur en MgO ont également pu être affectés par la cristallisation de magnétite.

Les inclusions magmatiques de l'échantillon du Mont Etna sont, après correction des modifications post-piégeage, à l'équilibre avec des olivines hôtes dont les teneurs en forstérite sont supérieures à 90 %. Nous posons donc l'hypothèse que ces liquides silicatés ont peu ou pas été affectés par la cristallisation fractionnée avant leur piégeage. Les résultats de la modélisation effectuée à partir de la composition de la roche totale la plus riche en MgO de la suite magmatique définie par les échantillons du Mont Etna (Figure IV.1-4) tendent à confirmer cette hypothèse puisque l'ensemble des inclusions se situent sur la portion de la lignée d'évolution des magmas marquée par la cristallisation d'olivine uniquement.

Les inclusions magmatiques d'Aoba sont, après correction des modifications post-piégeage, à l'équilibre avec des olivines hôtes dont les teneurs en forstérite sont comprises entre Fo₈₅ et Fo₉₁. De la même manière que pour les inclusions du Mont Etna, nous admettons que les inclusions piégées dans les olivines dont les teneurs en forstérite sont supérieures à 90 % sont représentatives de magmas peu ou pas affectés par le processus de cristallisation

fractionnée. En revanche, les inclusions piégées dans les olivines dont les teneurs en forstérite sont inférieures à 90 % représentent des liquides silicatés affectés par ce processus. Lorsque les teneurs en Al_2O_3 , FeO^* et CaO de ces inclusions sont représentées en fonction de leurs teneurs en MgO , celles-ci se situent sur la portion de la lignée d'évolution caractérisée par la cristallisation d'olivine uniquement. Cette observation suggère donc que l'olivine serait la seule phase minérale ayant cristallisé à partir du liquide silicaté avant son piégeage.

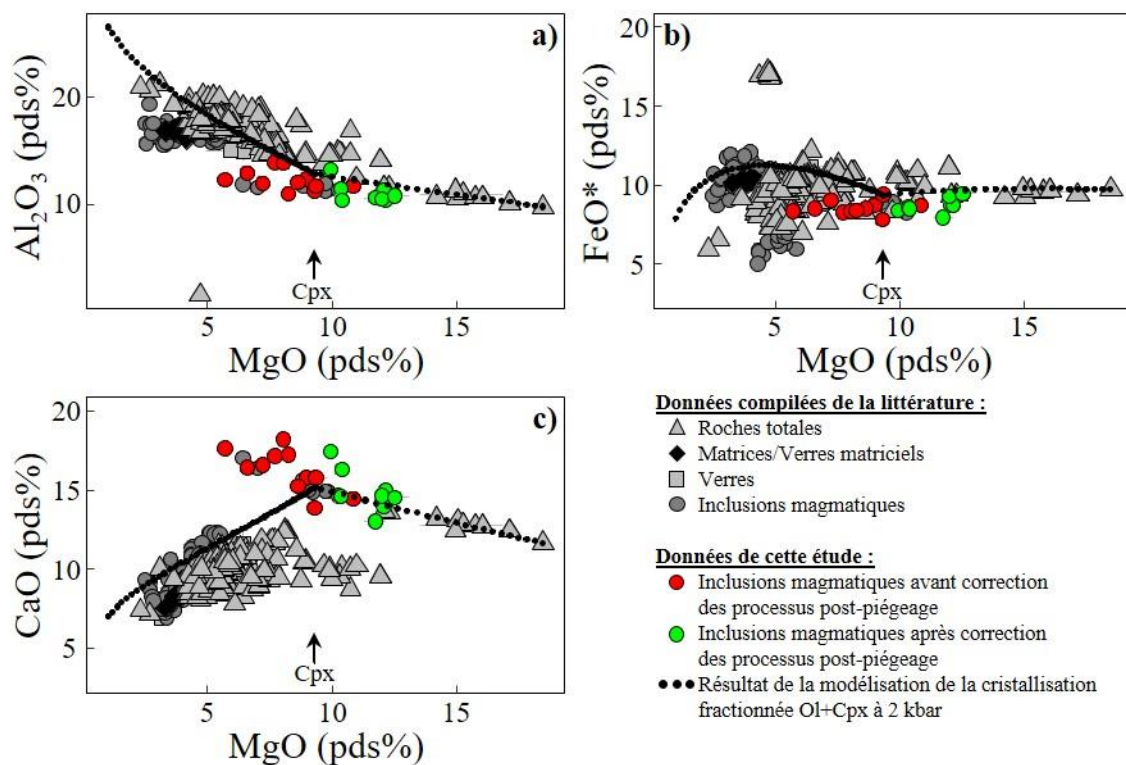


Figure IV.1-4 : Teneurs en Al_2O_3 , FeO^* et CaO en fonction des teneurs en MgO (pds%) des inclusions magmatiques du Mont Etna avant (cercles rouges) et après (cercles verts) correction des processus post-piégeage (Table S3 de l'Annexe 1). Ces données sont comparées aux compositions de roches totales (triangles gris), de matrices et verres matriciels (losanges noirs), de verres (carrés gris) et d'inclusions magmatiques (cercles gris) compilées à partir de la base de données Georoc. Les résultats de la modélisation de la cristallisation fractionnée olivine + clinopyroxène à 2 kbar sont représentés par les points noirs de petite taille. La modélisation a été réalisée à partir de la composition de la roche totale la plus riche en MgO de la suite magmatique. Les flèches pleines marquent l'apparition du clinopyroxène durant la cristallisation fractionnée.

IV.1.2.2. Les inclusions de La Sommata

L'évolution de la suite magmatique observée pour La Sommata et l'île de Vulcano (Figure IV.1-5) peut être décrite par la cristallisation fractionnée à 10 kbar d'olivine + clinopyroxène + magnétite d'un liquide silicaté ayant la composition de l'inclusion Som11 (Table S3 de l'Annexe 1).

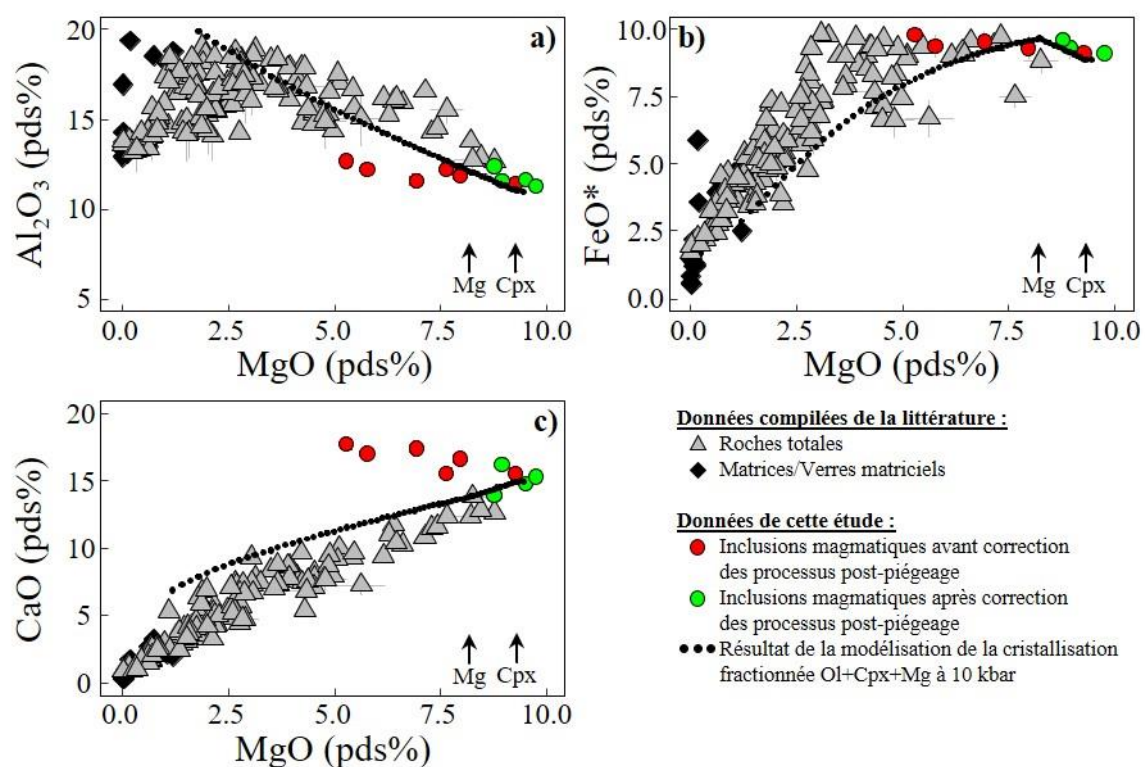


Figure IV.1-5 : Teneurs en Al_2O_3 , FeO^* et CaO en fonction des teneurs en MgO (pds%) des inclusions magmatiques de La Sommata avant (cercles rouges) et après (cercles verts) correction des processus post-piégeage (Table S3 de l'Annexe 1). Ces données sont comparées aux compositions de roches totales (triangles gris), de matrices et verres matriciels (losanges noirs), compilées à partir de la littérature (Clocchiatti *et al.*, 1994; De Astis *et al.*, 1997; Gioncada *et al.*, 2003; Mandarano *et al.*, 2016; Del Moro *et al.*, 1998; Piochi *et al.*, 2009). Les résultats de la modélisation de la cristallisation fractionnée olivine + clinopyroxène + magnétite à 10 kbar sont représentés par les points noirs de petite taille. La modélisation a été réalisée à partir de la composition après correction des processus post-piégeage de l'inclusion Som11. Les flèches pleines marquent l'apparition du clinopyroxène (Cpx) et de la magnétite (Mg) durant la cristallisation fractionnée.

Après correction des processus post-piégeage, deux inclusions sont à l'équilibre avec des olivines hôtes dont les teneurs en forstérite sont supérieures à 90 %. Leurs compositions seraient donc peu ou pas affectées par la cristallisation fractionnée. En revanche, deux inclusions sont représentatives de liquides silicatés ayant pu être affectés par la cristallisation fractionnée avant leur piégeage. D'après les résultats de la modélisation, les compositions de ces deux inclusions seraient affectées par la cristallisation fractionnée d'olivine et de clinopyroxène (Figure IV.1-5c). Il est difficile d'estimer la proportion de clinopyroxène ayant cristallisé à partir du liquide silicaté avant son piégeage. Cependant, les teneurs en CaO de ces inclusions suggèrent que la proportion de clinopyroxène ayant cristallisé serait faible et n'aurait que peu affecté la composition du liquide silicaté avant son piégeage.

IV.1.2.3. Les inclusions de Stromboli et du Mont Meager

Les évolutions des suites magmatiques observées pour Stromboli (Figure IV.1-6) et le Mont Meager peuvent être reproduites par la cristallisation fractionnée à 7 kbar d'olivine + clinopyroxène + plagioclase + magnétite.

L'ensemble des inclusions de ces échantillons sont, après correction des processus post-piégeage, à l'équilibre avec des olivines hôtes dont les teneurs en forstérite sont inférieures à 90 % et sont donc représentatives de liquides silicatés ayant pu être affectés par la cristallisation fractionnée avant leur piégeage. Les modélisations des suites magmatiques mettent en évidence que la majorité des inclusions provenant de ces deux localités représentent des liquides silicatés dont les compositions sont affectées par la cristallisation d'olivine uniquement. Seule une inclusion provenant de l'échantillon du Mont Meager représente la composition d'un liquide silicaté ayant cristallisé de l'olivine et du clinopyroxène. De même que pour les inclusions provenant de La Sommata, il est difficile d'estimer la proportion de clinopyroxène ayant cristallisé à partir du liquide silicaté avant son piégeage. Il est donc difficile d'estimer l'effet de la cristallisation fractionnée de ce minéral sur la composition de cette inclusion.

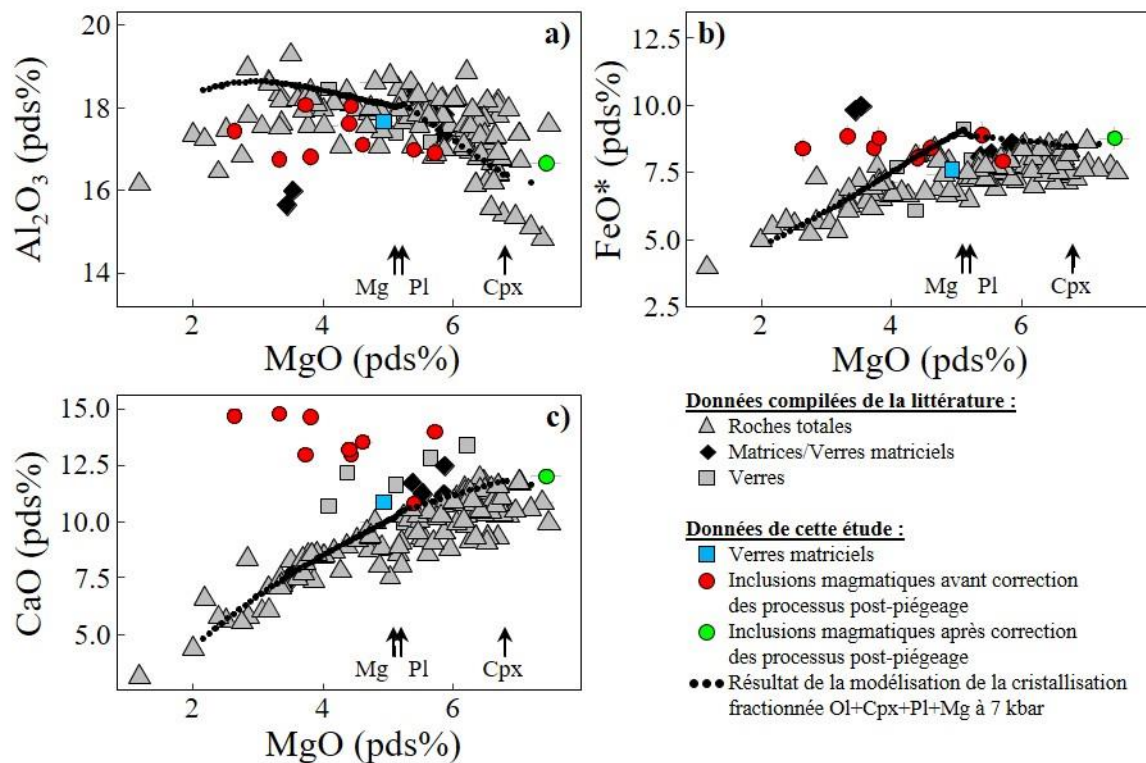


Figure IV.1-6 : Teneurs en Al_2O_3 , FeO^* et CaO en fonction des teneurs en MgO (pds%) des inclusions magmatiques du Stromboli avant (cercles rouges) et après (cercle vert) correction des processus post-piégeage (Table S3 de l'Annexe 1) et des verres matriciels (carrés bleus). Ces données sont comparées aux compositions de roches totales (triangles gris), de matrices et verres matriciels (losanges noirs) compilées à partir de la littérature (Bertagnini et al., 2003; Francalanci et al., 1989, 1993; Landi et al., 2009; Métrich et al., 2001, 2009b; Quidelleur et al., 2005; Rosi et al., 2000). Les résultats de la modélisation de la cristallisation fractionnée olivine + clinopyroxène + plagioclase + magnétite à 7 kbar sont représentés par les points noirs de petite taille. La modélisation a été réalisée à partir de la composition après correction des processus post-piégeage de l'inclusion St82p_oln52a. Les flèches pleines marquent l'apparition du clinopyroxène (Cpx), du plagioclase (Pl) et de la magnétite (Mg) durant la cristallisation fractionnée.

IV.1.2.4. Résumé des observations et implications

De manière générale, 12 inclusions de cette étude sont, après correction des processus post-piégeage, à l'équilibre avec des olivines hôtes dont les teneurs en forstérite sont supérieures ou égales à 90 %. Par conséquent, nous admettons que ces inclusions sont représentatives de liquides silicatés peu ou pas affectés par la cristallisation fractionnée et sont donc représentatives des magmas à l'équilibre avec le manteau.

En revanche, 21 inclusions, dont les inclusions de MORB (zone FAMOUS et ride de Gakkel) et d'OIB (île de la Réunion), sont à l'équilibre avec des olivines hôtes dont les teneurs en forstérite sont inférieures à 90 %. Celles-ci sont donc représentatives de liquides silicatés dont les compositions ont été affectées par le processus de cristallisation fractionnée avant leur piégeage. Les résultats des modélisations des évolutions des suites magmatiques observées pour chaque édifice volcanique suggèrent que la majorité des inclusions représentent des liquides silicatés n'ayant cristallisé que de l'olivine.

Les éléments en traces tels que le Sc ou le V sont moyennement incompatibles dans l'olivine. Par conséquent, la cristallisation de cette phase n'affecterait pas ou peu les rapports V/Sc ou V/Yb des liquides silicatés (Laubier et *al.*, 2014). Ces rapports seraient donc représentatifs de ceux des magmas primaires à l'équilibre avec le manteau. En revanche, la cristallisation d'olivine augmente la proportion de Fe³⁺ des liquides silicatés. Par conséquent, les rapports Fe³⁺/ΣFe de ces inclusions ne sont pas représentatifs de ceux des magmas à l'équilibre avec le manteau. Une correction des effets de la cristallisation fractionnée est donc nécessaire pour déterminer les fO_2 des magmas primaires à partir des rapports Fe³⁺/ΣFe de ces inclusions.

IV.2. Détermination de la fO_2 des magmas primaires à partir des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des inclusions

Dans les sections précédentes, nous avons mis en évidence que les inclusions magmatiques de cette étude sont représentatives de liquides silicatés n'ayant pas ou peu été affectés par le dégazage des éléments volatils. De la même manière, 12 inclusions n'ont pas ou peu été affectées par le processus de cristallisation fractionnée. En revanche, 21 inclusions ont des compositions représentatives de liquides silicatés affectés par le processus de cristallisation fractionnée. La détermination des fO_2 des magmas primaires à partir des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ de ces inclusions nécessite donc une correction de leurs compositions.

IV.2.1. Correction des effets de la cristallisation fractionnée

Les lignées d'évolution modélisées pour les suites magmatiques de chaque localité ont permis de mettre en évidence que la majorité des inclusions étudiées sont représentatives de liquides silicatés ayant cristallisé de l'olivine avant leur piégeage. Seules trois inclusions sont représentatives de liquides silicatés ayant cristallisés de l'olivine et du clinopyroxène. Cependant, comme il a été mentionné dans la Section IV.1.2, la proportion de clinopyroxène ayant cristallisé à partir de ces liquides est difficile à contraindre et très vraisemblablement faible. Nous pouvons donc estimer que la reconstruction des magmas primaires à partir des compositions de ces inclusions peut être réalisée par une correction de la cristallisation d'olivine uniquement.

La correction des effets de la cristallisation d'olivine avant piégeage est réalisée en dissolvant numériquement de l'olivine dans le liquide silicaté piégé jusqu'à ce que le liquide obtenu soit à l'équilibre avec une olivine Fo_{90} (i.e. teneur en forstérite caractéristique des olivines du manteau). La méthode utilisée est similaire à celle appliquée lors de la correction de la cristallisation d'olivine aux parois des inclusions (Section II.4.2). L'olivine est dissoute par incréments de 0.01%. Les valeurs de référence des coefficients de partage $K_{D}^{MgO-FeO}_{Ol-Liq}$ permettant le calcul des compositions d'olivine à chaque incrément ont été déterminées en

utilisant le modèle d'échange Fe-Mg entre olivine et liquide silicaté de Toplis (2005). La température de cristallisation de l'olivine a été calculée à chaque incrément à partir du modèle de Putirka (2005 ; équations C et D). Les corrections ont été effectuées en utilisant une pression fixe de 1 bar. Par ailleurs, nous avons posé l'hypothèse que l'évolution de la composition du liquide silicaté se produit en système fermé pour l'oxygène. Le Fe³⁺ se comporte alors comme un élément incompatible lors de la cristallisation de l'olivine. Lors de chaque incrément, seul du Fe²⁺ est ajouté au liquide silicaté, entraînant ainsi une diminution de son rapport Fe³⁺/ΣFe. Cette correction a été réalisée à l'aide du logiciel Petrolog3 (Danyushevsky et Plechov, 2011).

De même que pour la correction de la cristallisation d'olivine aux parois des inclusions, les éléments volatils (H₂O, Cl, F, S) ne sont pas pris en compte lors de la correction. Nous avons donc corrigé ces éléments en utilisant l'équation 28 (Section II.4.2). Les compositions des magmas primaires obtenues ainsi que leurs rapports Fe³⁺/ΣFe sont reportés en Annexe 12.

IV.2.2. Rapports Fe³⁺/ΣFe et *f*O₂ des magmas primaires

Les magmas primaires issus des compositions d'inclusions de MORB présentent un rapport Fe³⁺/ΣFe moyen de 0.09 ± 0.04 (2σ ; $n = 5$) tandis que ceux des OIB et des basaltes d'arcs présentent des rapports Fe³⁺/ΣFe moyens de 0.11 ± 0.05 (2σ ; $n = 2$) et de 0.23 ± 0.17 (2σ ; $n = 19$), respectivement (Annexe 12). Comme il a été mentionné dans la Section III.3.2, le Mont Etna n'est pas reconnu comme étant un volcan d'arc et la composition de son manteau source est toujours débattue (e.g. Correale et al., 2014; Schiano et al., 2001; Schiavi et al., 2015; Tonarini et al., 2001; Viccaro et Zuccarello, 2017). Cependant, plusieurs auteurs ont suggéré que le manteau source des magmas du Mont Etna a une signature de type point chaud mais serait métasomatisé par des fluides caractéristiques des zones de subduction (e.g. Correale et al., 2014; Schiano et al., 2001; Tonarini et al., 2001; Viccaro et Zuccarello, 2017). Les magmas primaires du Mont Etna ont un rapport Fe³⁺/ΣFe moyen de 0.26 ± 0.05 (2σ ; $n = 7$; Annexe 12), qui est donc plus proche de celui des magmas primaires d'arc que de celui des magmas primaires issus du point chaud de cette étude. De manière générale, les rapports Fe³⁺/ΣFe des magmas primaires confirment que les magmas primaires d'arc sont plus oxydés que ceux des MORB et des OIB.

Les fO_2 des magmas primaires ont été calculées relativement au tampon redox QFM à partir de leurs rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ grâce à l'équation de Kress et Carmichael (1991 ; Équation 10 ; Section I.1.2). La conversion des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des liquides silicatés en fO_2 dépend de leurs compositions mais aussi de la température et de la pression (Kress et Carmichael, 1991). Les fO_2 ont donc été calculées pour des conditions de pressions et températures appropriées pour le manteau des différents contextes géodynamiques. Pour cela, nous avons déterminé les températures et les pressions des derniers équilibres entre le manteau lherzolitique et les magmas primaires à partir de l'algorithme de Lee *et al.* (2009). Ces pressions et températures ainsi que les fO_2 calculées pour les magmas primaires sont reportées en Annexe 12.

Les résultats montrent que les magmas primaires d'arc sont effectivement plus oxydés ($\Delta QFM+1.1$ à $+3.6$) que ceux des MORB ($\Delta QFM-1$ à $+1$) et des OIB ($\Delta QFM+0.8$ et $+1.6$; Figure IV.2-1). Les magmas primaires de Stromboli et du Mont Meager sont les moins oxydés parmi les magmas primaires d'arc avec une fO_2 de $\Delta QFM+1.2$ et une fO_2 moyenne de $\Delta QFM+1.5 \pm 0.6$ (2σ ; $n = 6$), respectivement. Les magmas primaires de La Sommata sont les plus oxydés avec une fO_2 moyenne de $\Delta QFM+3.1 \pm 0.6$ (2σ ; $n = 4$) tandis que les magmas primaires d'Aoba présentent une fO_2 moyenne intermédiaire de $\Delta QFM+2.4 \pm 0.9$ (2σ ; $n = 8$).

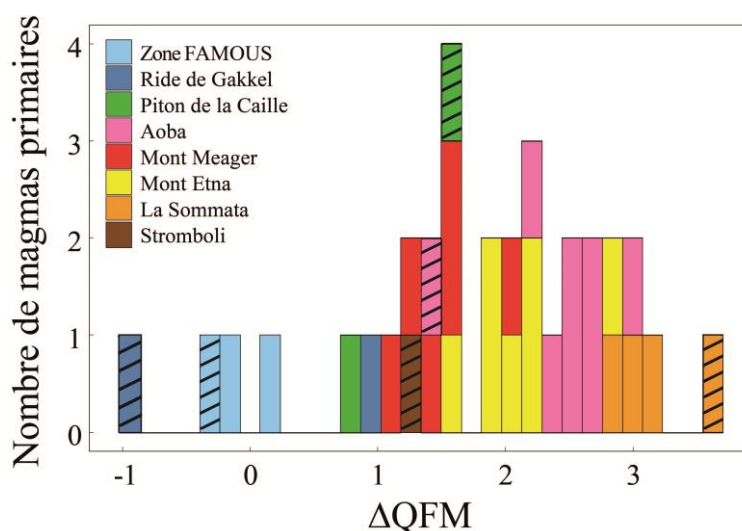


Figure IV.2-1 : Magmas primaires en fonction de leurs fO_2 (Annexe 12). Les fO_2 ont été calculées relativement à QFM à partir des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ déterminés par spectroscopie XANES et Mössbauer (6 inclusions ; rectangles hachurés ; Chapitre III) dans les inclusions et corrigés des effets de la cristallisation fractionnée des magmas avant leur piégeage. Les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ont été convertis en fO_2 grâce à l'équation de Kress et Carmichael (1991) en utilisant les pressions et températures des derniers équilibres entre les magmas primaires et le manteau lherzolitique (Lee *et al.*, 2009 ; Annexe 12).

Les magmas primaires du Mont Etna ont une fO_2 moyenne de $\Delta QFM + 2.1 \pm 0.7$ (2σ ; $n = 7$), ce qui est comparable aux valeurs obtenues pour les magmas primaires d'arc.

Nous avons pu constater dans le Chapitre III la présence d'une corrélation positive entre les teneurs en H_2O et les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des inclusions magmatiques (Figure 8 de la Section III.3.2), suggérant que la variabilité de l'état d'oxydation des inclusions magmatiques serait liée à un changement de l'état d'oxydation de leur manteau source sous l'effet des processus de subduction (Kelley et Cottrell, 2009). Une comparaison entre les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, les fO_2 et les teneurs en H_2O des magmas primaires (Figure IV.2-2) met en évidence que la corrélation observée pour les inclusions magmatiques reste visible après la correction des effets de la cristallisation fractionnée affectant les magmas avant leur piégeage. Ainsi, cela suggère que la variabilité observée dans l'état d'oxydation des inclusions ne serait pas liée à l'effet des processus secondaires pouvant affecter la fO_2 des magmas durant leur remontée vers la surface.

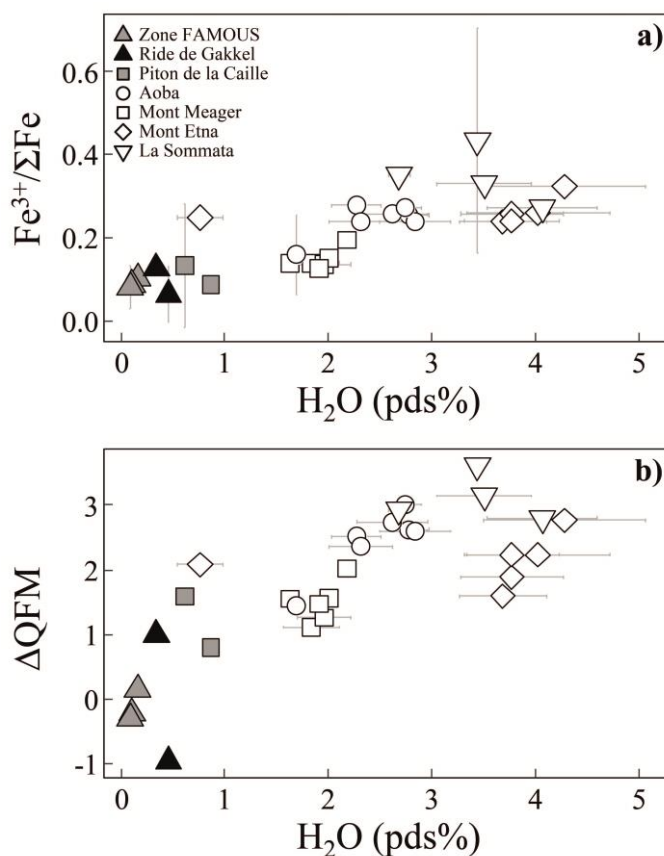


Figure IV.2-2 : (a) rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et (b) fO_2 des magmas primaires en fonction de leurs teneurs en H_2O (pds%). Les magmas primaires de MORB de la zone FAMOUS et de la ride de Gakkel sont représentés par les triangles gris et noirs respectivement. Les inclusions d'OIB provenant du Piton de la Caille (île de la Réunion) sont représentées par les carrés gris. Les inclusions d'arcs d'Aoba (cercles), du Mont Meager (carrés) et de La Sommata (triangles inversés) ainsi que les inclusions du Mont Etna (losanges) sont représentées par les figurés vides. Les erreurs sont reportées en 2σ (Annexe 12).

La nature de l'agent oxydant le coin de manteau est toujours débattue (e.g. Brounce et *al.*, 2014; Evans, 2012; Evans et Powell, 2015; Kelley et Cottrell, 2009, 2012; Maurice et *al. article soumis* ; Section I.2.3). Les résultats de plusieurs travaux suggèrent que l'H₂O ne peut pas être l'agent oxydant le coin de manteau (Frost et Ballhaus, 1998; Kelley et Cottrell, 2009, 2012). Brounce et *al.* (2014) ont comparé les fO_2 des magmas primaires de l'arc des Mariannes et leurs rapports Zr/Y (i.e. indicateurs de la composition du manteau source), Th/La (i.e. indicateurs de l'apport de liquides magmatiques provenant de la fusion des sédiments recouvrant la plaque océanique plongeante) et Ba/La (i.e. indicateurs de l'apport de fluides aqueux dans le coin de manteau). L'absence de corrélation entre les fO_2 et les rapports Zr/Y et Th/La des magmas primaires, ainsi que la corrélation entre leurs fO_2 et leurs rapports Ba/La (également observée par Kelley et Cottrell (2009)), sont interprétées comme les évidences que l'oxydation du coin de manteau serait liée à l'influence d'un fluide aqueux provenant de la plaque plongeante (Figure I.3-8 ; Section I.3.2.3).

Brounce et *al.* (2014) ont utilisé les rapports Zr/Y des magmas primaires afin d'étudier l'influence de la composition du manteau (caractère appauvri ou enrichi) sur leurs fO_2 . Toutefois, les rapports Dy/Yb et Ho/Yb (i.e. indicateurs de la présence de grenat dans le manteau source des magmas) des inclusions nous indiquent que certaines d'entre elles ont piégé des liquides silicatés issus de la fusion du manteau dans le champ de stabilité du grenat (i.e. $Dy/Yb > 2$; Laubier et *al.*, 2014 ; $Ho/Yb > 0.4$; Annexe 12). Or, le rapport Zr/Yb est fortement influencé par la présence de grenat dans la source. Par conséquent, celui-ci ne peut pas être utilisé comme proxy de la composition du manteau dans le cadre de cette étude. En revanche, la présence de grenat dans la source de certains magmas ne semble pas affecter leurs rapports Th/La et Ba/La. En effet, les gammes en Th/La et Ba/La des magmas primaires issus de la fusion d'un manteau dans le champ de stabilité du spinelle et celles des magmas primaires issus de la fusion du manteau dans le champ de stabilité du grenat se recouvrent (Figure IV.2-3). Par conséquent, ces rapports peuvent être utilisés comme indicateurs de l'apport de liquides silicatés provenant de la fusion des sédiments recouvrant la plaque plongeante et de fluides aqueux dans le coin de manteau.

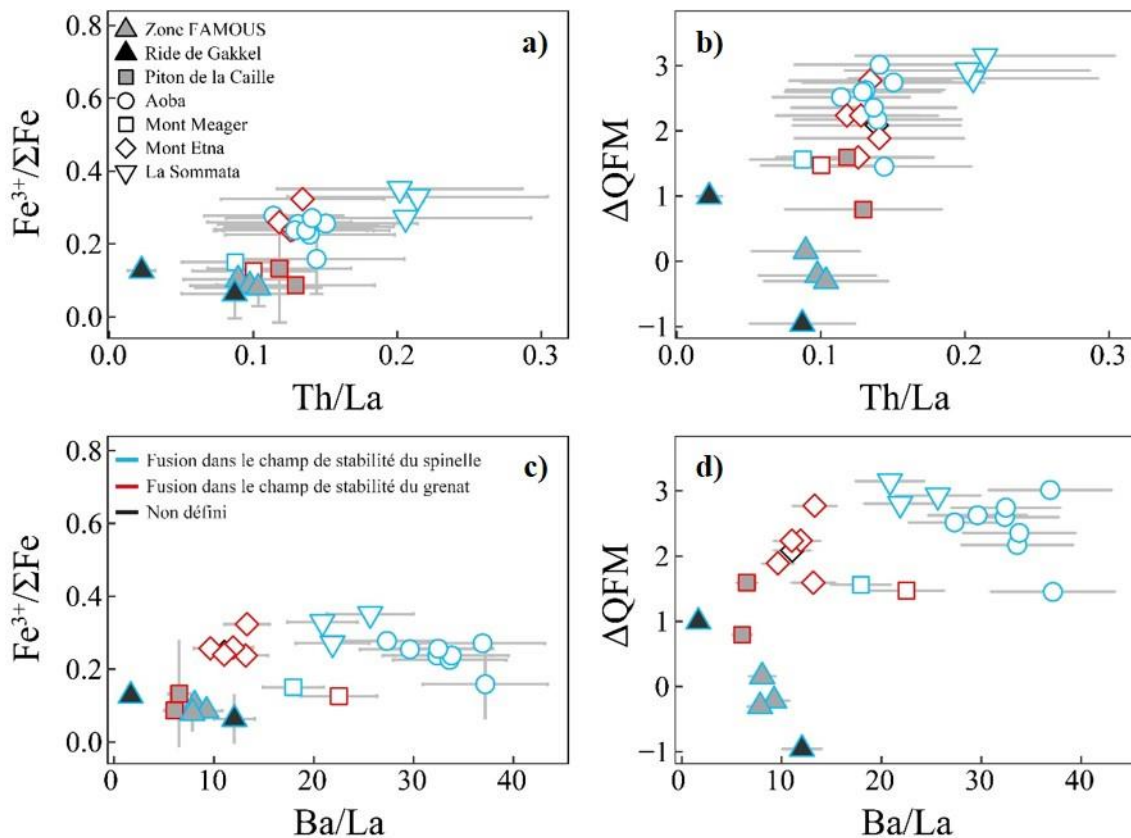


Figure IV.2-3 : (gauche) rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et (droite) fO_2 des magmas primaires en fonction de leurs rapports (a-b) Th/La et (c-d) Ba/La. Les magmas primaires de MORB de la zone FAMOUS et de la ride de Gakkel sont représentés par les triangles gris et noirs, respectivement. Les inclusions d'OIB provenant du Piton de la Caille (île de la Réunion) sont représentées par les carrés gris. Les inclusions d'arcs d'Aoba (cercles), du Mont Meager (carrés) et de La Sommata (triangles inversés) ainsi que les inclusions du Mont Etna (losanges) sont représentées par les figurés vides. Les magmas primaires caractérisés par des rapports $Dy/Yb < 2$ et $Ho/Yb < 0.4$ (i.e. fusion du manteau dans le domaine de stabilité du spinelle) ont un contour bleu tandis que ceux caractérisés par des rapports $Dy/Yb > 2$ et $Ho/Yb > 0.4$ (i.e. fusion du manteau dans le domaine de stabilité du grenat) ont un contour rouge. Les magmas primaires dont les rapports Dy/Yb et/ou Ho/Yb ne sont pas définis ont un contour noir. Les erreurs sont reportées en 2σ (Annexe 12).

La Figure IV.2-3a-b montre les comparaisons entre les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, les fO_2 et les rapports Th/La des magmas primaires. Cette figure met en évidence que les gammes en Th/La des magmas primaires de MORB et d'OIB recouvrent en grande partie celle des magmas primaires d'arc. Ce qui suggère qu'un liquide silicaté issu de la fusion des sédiments recouvrant la plaque plongeante ne peut pas être la seule cause de la variabilité en fO_2 observée. Cependant, les erreurs importantes associées aux rapports Th/La des magmas primaires (Annexe 12) ne nous permettent pas de rejeter définitivement cette hypothèse. Par ailleurs, la Figure IV.2-3c-d

montre les comparaisons entre les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, les $f\text{O}_2$ et les rapports Ba/La des magmas primaires. La gamme en Ba/La des magmas primaires d'arc est plus élevée que celles définies par les magmas primaires de MORB et d'OIB. En revanche, la gamme en Ba/La des magmas primaires du Mont Etna, dont le contexte géodynamique est plus complexe, se superpose à celles des magmas primaires de MORB et d'OIB. Bien que cette observation suggère que la différence de $f\text{O}_2$ observée pour les magmas primaires pourrait être liée à l'influence d'un fluide aqueux sur la $f\text{O}_2$ du coin de manteau, aucune corrélation n'est observable entre leurs rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, leurs $f\text{O}_2$ et leurs rapports Ba/La. Nous ne pouvons donc pas confirmer ou réfuter l'hypothèse de Brounce et *al.* (2014).

Pour résumer, les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des magmas primaires ainsi que les $f\text{O}_2$ calculées à partir de ces rapports nous indiquent que les magmas primaires d'arc sont plus oxydés que ceux des MORB et des OIB. La corrélation entre l'état d'oxydation et les teneurs en H_2O de ces magmas suggère que la variation de $f\text{O}_2$ observée n'est pas liée à l'effet de processus secondaires affectant les magmas durant leur remontée vers la surface. Malheureusement, les comparaisons entre les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, les $f\text{O}_2$ et les rapports Th/La et Ba/La des magmas primaires ne nous permettent pas d'affirmer que la variation observée serait liée à l'influence d'un liquide silicaté provenant de la fusion des sédiments recouvrant la plaque plongeante ou d'un fluide aqueux libéré par la plaque au cours de la subduction.

IV.3. La mesure de la fO_2 à partir du comportement du V et des rapports V/Sc et V/Yb

Le V est un élément en traces pouvant être présent sous 5 valences (V^0 , V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} et V^{5+}) en fonction de l'état d'oxydation de l'environnement dans lequel il se trouve. Ainsi, plusieurs études ont mis en évidence que le comportement du V, c'est-à-dire le partage de cet élément entre les minéraux et le liquide silicaté (i.e. $D_V^{\text{Minéral/Liq}}$), est principalement contrôlé par la fO_2 du système (e.g. Canil, 1997, 2002; Laubier et al., 2014; Mallmann et O'Neill, 2009, 2013). Le partage du V lors des processus pétrogénétiques peut donc être utilisé comme proxy de l'état d'oxydation des magmas primaires et du manteau supérieur terrestre. Une première approche consiste à déterminer l'état de valence du V dans les échantillons par spectroscopie XANES (e.g. Sutton et al., 2005). Une seconde approche consiste à calibrer expérimentalement la variation du coefficient de partage du V entre les minéraux et le liquide silicaté (i.e. $D_V^{\text{Minéral/Liq}}$) en fonction de la fO_2 (e.g. Canil, 1997, 2002; Mallmann et O'Neill, 2009, 2013 ; Figure I.1-3 ; Section I.1.2). Enfin, une dernière approche consiste à comparer le rapport entre la teneur en V et la teneur en un élément monovalent (M) d'un basalte ou d'un verre (i.e. V/M) aux résultats issus de modèles de fusion (Laubier et al., 2014; Lee et al., 2005; Li et Lee, 2004; Mallmann et O'Neill, 2009 ; Figure I.1-4 ; Section I.1.2).

Dans la suite de cette section, nous allons déterminer les fO_2 des magmas primaires à partir des coefficients de partage du V entre les olivines et les liquide silicatés (i.e. $D_V^{\text{Ol/Liq}}$) ainsi qu'à partir des rapports d'éléments en traces des liquides silicatés (i.e. rapports V/Sc et V/Yb). Comme nous n'avons pas eu l'occasion d'analyser l'état de valence du V au cours de cette thèse, nous ne pouvons pas déterminer les fO_2 des magmas primaires et du manteau en utilisant cette approche.

IV.3.1. Détermination de la fO_2 des magmas primaires à partir du comportement du V

Plusieurs auteurs ont calibré expérimentalement le comportement du V entre un liquide silicaté et l'olivine (i.e. $D_V^{\text{Ol/Liq}}$; Figure I.1-3 ; Section I.1.2 ; e.g. Canil, 1997, 2002;

Mallmann et O'Neill, 2009, 2013) en fonction de la fO_2 . Dans le cadre de cette étude nous avons choisi de convertir le coefficient de partage olivine-liquide silicaté $D_v^{Ol/Liq}$ en fO_2 grâce à l'équation proposé par Mallmann et O'Neill (2013 ; Équation 11 ; Section I.1.2). Cette équation, applicable sur une gamme de fO_2 de $\Delta QFM-4$ à $+4$, permet de prendre en considération l'effet de la température, de la composition du liquide silicaté et de la composition de l'olivine lors de la détermination de la fO_2 .

Dans un premier temps, les coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ ont été calculés à partir des teneurs en V des olivines et de celles des liquides silicatés à l'équilibre avec ces olivines (i.e. teneurs en V des inclusions magmatiques après correction des processus post-piégeage). Les coefficients de partage obtenus ont été convertis en fO_2 grâce à l'équation 11 en utilisant les compositions et les températures des inclusions après correction des processus post-piégeage. Les températures ont été déterminées en utilisant le modèle de Putirka (2005 ; équations C et D ; Annexe 13). Les fO_2 calculées (Annexe 13) sont alors représentatives de celles des liquides silicatés au moment de leur piégeage. De manière générale, les résultats obtenus confirment que les magmas d'arc sont plus oxydés ($\Delta QFM+1.7$ à $+3.2$) que ceux émis au niveau des rides médio-océaniques ($\sim \Delta QFM$ à $\Delta QFM+0.3$) et des points chauds ($\Delta QFM+0.5$). Les magmas du Mont Etna présentent des fO_2 comprises entre $\Delta QFM+1.4$ et $+2.2$.

Comme nous avons pu le constater dans la Section IV.1.2, 12 inclusions sont, une fois corrigées de la cristallisation d'olivine hôte à leurs parois, à l'équilibre avec des olivines dont les teneurs en forstérites sont supérieures ou égales à 90 %. Par conséquent, les coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ calculés précédemment correspondent aux coefficients de partage du V entre les magmas primaires et les olivines du manteau. Les autres inclusions étudiées sont, en grande majorité, représentatives de liquides silicatés affectés par la cristallisation d'olivine (Section IV.1.2). Le V est moyennement incompatible dans l'olivine. Cependant le coefficient de partage $D_v^{Ol/Liq}$ varie peu malgré la cristallisation de ce minéral. Nous posons donc l'hypothèse que les coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ calculés entre les inclusions magmatiques et leurs hôtes correspondent également aux coefficients de partage du V entre les magmas primaires et les olivines du manteau. Les fO_2 des magmas primaires à l'équilibre avec le manteau (i.e. à l'équilibre avec une olivine Fo_{90}) ont donc été déterminées à partir des coefficients $D_v^{Ol/Liq}$ calculés entre les inclusions magmatiques et leurs olivines hôtes. Ces coefficients ont été convertis en fO_2 grâce à l'équation 11 en utilisant les compositions en éléments majeurs des

magmas primaires et les températures correspondant à celles des derniers équilibres entre les magmas primaires et le manteau. Ces températures ont été calculées grâce à l'algorithme de Lee et *al.* (2009 ; Annexe 13).

De même que pour les fO_2 déterminées à partir des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des magmas primaires, les résultats obtenus (Annexe 13 ; Figure IV.3-1) montrent que les magmas primaires d'arc sont plus oxydés ($\Delta QFM+1.1$ à $+3.3$) que ceux de MORB ($\Delta QFM-0.1$ à $+0.2$) et d'OIB ($\Delta QFM+0.1$). Par ailleurs, les magmas primaires du Mont Meager sont les moins oxydés parmi les magmas d'arc avec une fO_2 moyenne de $\Delta QFM+1.2 \pm 0.3$ (2σ ; $n = 4$) tandis que ceux de La Sommata sont les plus oxydés avec une fO_2 moyenne de $\Delta QFM+3.1 \pm 0.4$ (2σ ; $n = 3$). Les magmas primaires d'Aoba présentent une fO_2 moyenne intermédiaire de $\Delta QFM+2.6 \pm 0.6$ (2σ ; $n = 9$), tout comme ceux du Mont Etna dont la fO_2 moyenne est de $\Delta QFM+2.0 \pm 0.4$ (2σ ; $n = 7$).

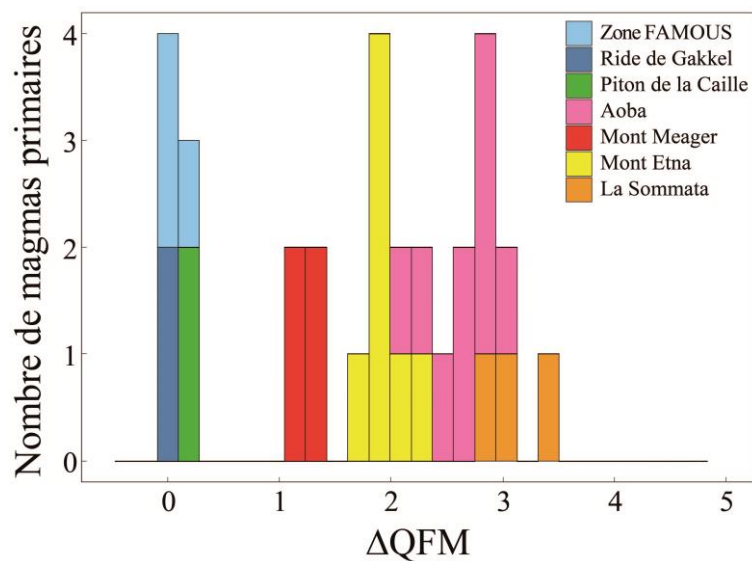


Figure IV.3-1 : Magmas primaires en fonction de leurs fO_2 (Annexe 13). Les fO_2 ont été calculées relativement à QFM en utilisant les coefficients de partage $D_v^{O1/Liq}$ déterminés à partir des teneurs en V des inclusions magmatiques corrigées des processus post-piégeage et celles de leurs olivines hôtes. La conversion du coefficient de partage en fO_2 a été réalisée grâce à l'équation de Mallmann et O'Neill (2013) en utilisant les compositions en éléments majeurs des magmas primaires et les températures correspondant à celles des derniers équilibres entre les magmas primaires et le manteau (Lee et *al.*, 2009 ; Annexe 13).

IV.3.2. Détermination de la fO_2 des magmas primaires à partir des rapports d'éléments en traces

Cette approche consiste à comparer le rapport entre la teneur en V et celle d'un élément monovalent (M) d'un basalte ou d'un verre (i.e. V/M) aux résultats issus de modèles de fusion (Laubier et *al.*, 2014; Lee et *al.*, 2005; Li et Lee, 2004; Mallmann et O'Neill, 2009).

IV.3.2.1. Les rapports V/M

La détermination de la fO_2 de liquides silicatés à partir de rapports d'éléments en traces faisant intervenir le V nécessite l'implication d'un second élément (M) dont le comportement doit être proche de celui du V. D'après Mallmann et O'Neill (2009), trois critères peuvent être utilisés afin de déterminer si l'élément monovalent (M) a un comportement assez proche de celui du V. Le premier critère est que le rapport entre les deux éléments doit être constant indépendamment du degré de fusion du manteau. Le second critère est que ce rapport doit être le même pour le manteau et le liquide silicaté produit lors de sa fusion. Enfin, la variation de ce rapport dans les basaltes doit être en comprise dans l'erreur analytique.

Plusieurs auteurs ont donc déterminé la fO_2 du manteau dans les différents contextes géodynamiques à partir des rapports V/Sc (e.g. Lee et *al.*, 2005; Li et Lee, 2004; Mallmann et O'Neill, 2009) et V/Ga (Mallmann et O'Neill, 2009 ; Section I.3). Cependant, les concentrations en Sc et Ga des liquides silicatés sont affectés par le processus de cristallisation fractionnée. Par exemple, les teneurs en Sc des liquides silicatés diminuent fortement lors de la cristallisation du clinopyroxène de par sa compatibilité pour cette phase (i.e. $D_{Sc}^{Cpx/Liq} > 1$). Ainsi l'utilisation du rapport V/Sc est restreinte aux liquides silicatés n'ayant cristallisé que de l'olivine \pm plagioclase (Laubier et *al.*, 2014; Mallmann et O'Neill, 2009). Plus récemment, Laubier et *al.* (2014) ont proposé que le rapport V/Yb pourrait être utilisé comme proxy afin de déterminer la fO_2 du manteau supérieur. En effet, l'Yb est un élément dont le comportement est proche de celui du V et dont les concentrations sont peu affectées lors de la cristallisation fractionnée. Ainsi, l'utilisation de ce rapport ne serait pas restreinte aux liquides silicatés ayant cristallisé de l'olivine \pm plagioclase. Toutefois, l'utilisation des rapports d'éléments en traces V/M comme proxys pour la mesure de la fO_2 n'est possible que pour des liquides silicatés ne

montrant pas d'évidence de cristallisation de magnétite. En effet, comme mentionné dans la Section I.2.1, les concentrations en V des liquides magmatiques diminuent lors de la cristallisation de magnétite de par sa compatibilité pour cette phase (Jenner *et al.*, 2010; Kelley et Cottrell, 2012).

IV.3.2.2. Les rapports V/Sc et V/Yb des inclusions magmatiques et des magmas primaires

Les compositions en éléments majeurs de la plupart des inclusions de cette étude montrent que les liquides silicatés piégés sont représentatifs de magmas affectés par la cristallisation fractionnée d'olivine avant leur piégeage (Section IV.1.2). Trois inclusions sont représentatives de magmas affectés par la cristallisation d'olivine et d'une faible fraction de clinopyroxène. Le V et l'Yb étant moyennement incompatible à incompatible lors de la cristallisation de ces phases, les teneurs en ces éléments dans les liquides silicatés piégés devraient être représentatives de celles des magmas primaires. En revanche, le Sc est compatible dans le clinopyroxène. Les teneurs en Sc des trois inclusions montrant la cristallisation d'une faible fraction de clinopyroxène pourraient donc ne plus être représentatives de celles des magmas primaires.

La Figure IV.3-2 montre les variations des teneurs en V, Sc et Yb en fonction des teneurs en MgO des inclusions magmatiques corrigées des processus post-piégeage. Cette figure ne met en évidence aucune co-variation entre les teneurs en V (Figure IV.3-2a), Sc (Figure IV.3-2b) et Yb (Figure IV.3-2c) et les teneurs en MgO des inclusions magmatiques à l'intérieur des populations d'inclusions des différentes localités. Cette absence de corrélation suggère que les teneurs en ces éléments en traces ne sont pas affectées par la cristallisation fractionnée. Nous pouvons donc poser l'hypothèse que les rapports V/Sc et V/Yb calculés pour les liquides silicatés au moment de leur piégeage sont également représentatifs des rapports V/Sc et V/Yb des magmas primaires à l'équilibre avec le manteau et peuvent donc être utilisés afin de déterminer leurs fO_2 . Cependant, les inclusions provenant du Mont Meager montrent des teneurs en Sc plus faibles que les inclusions provenant des autres localités (Figure IV.3-2b). Il est donc tout de même possible que ces inclusions soient représentatives de liquides silicatés

ayant cristallisé du clinopyroxène avant leur piégeage. Les rapports V/Sc et V/Yb des magmas primaires sont reportés en Annexe 14.

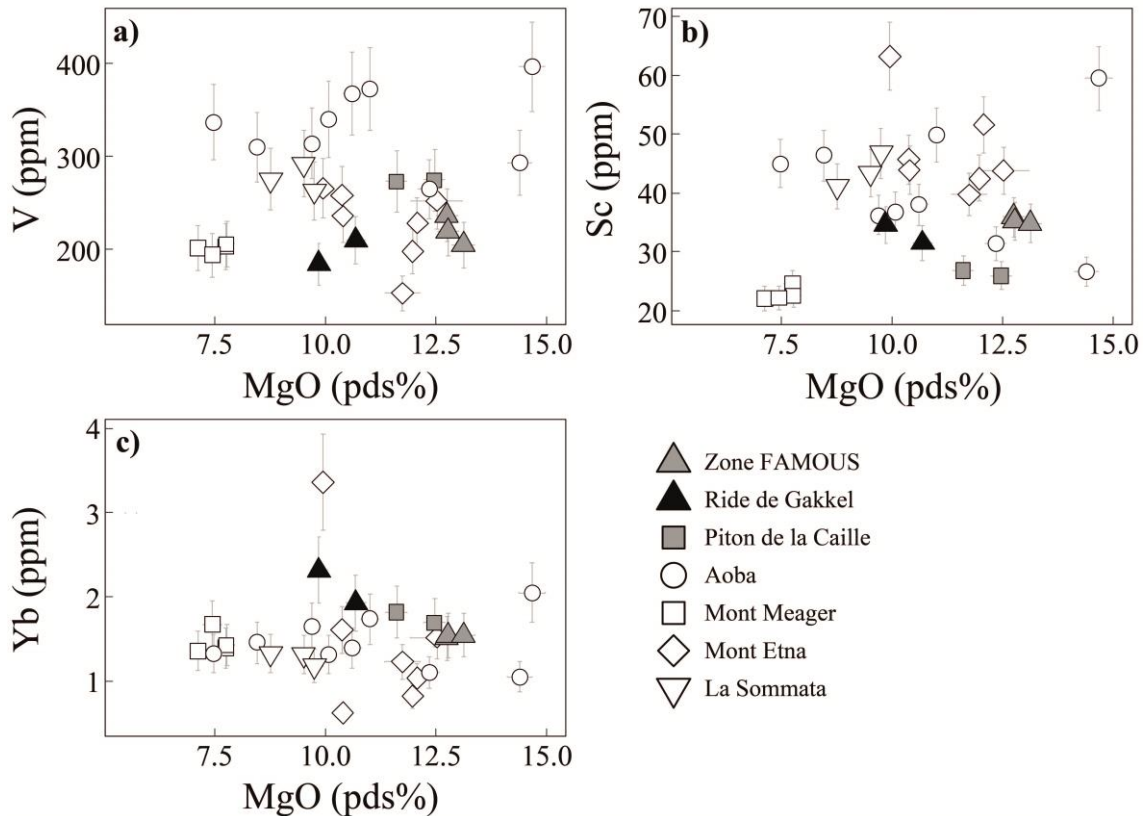


Figure IV.3-2 ; Teneurs en (a) V, (b) Sc et (c) Yb (données en ppm) en fonction des teneurs en MgO (pds%) des inclusions magmatiques corrigées des processus post-piégeage (Annexe 14). Les inclusions de MORB de la zone FAMOUS et de la ride de Gakkel sont représentées par les triangles gris clairs et foncés, respectivement. Les inclusions d'OIB provenant du Piton de la Caille (île de la Réunion) sont représentées par les carrés gris. Les inclusions d'arcs d'Aoba (cercles), du Mont Meager (carrés) et de La Sommata (triangles inversés) ainsi que les inclusions du Mont Etna (losanges) sont représentées par les figurés vides. Les erreurs sont reportées en 2σ (Annexe 14).

Certains magmas de notre échantillonnage proviennent de la fusion du manteau dans le champ de stabilité du spinelle ($Dy/Yb < 2$; Laubier et *al.*, 2014 ; $Ho/Yb < 0.4$) et d'autres de la fusion du manteau dans le champ de stabilité du grenat ($Dy/Yb > 2$; Laubier et *al.*, 2014 ; $Ho/Yb > 0.4$). Par conséquent, les magmas sont étudiés séparément en fonction du champ de stabilité des minéraux dans lequel a eu lieu la fusion du manteau. Les magmas primaires issus de la fusion du manteau dans le champ de stabilité du spinelle ont des rapports V/Sc et V/Yb moyens respectivement de 6 ± 1 et 124 ± 54 (2σ ; $n = 5$) pour les MORB et de 8 ± 3 et 211 ± 90

(2σ ; $n = 15$) pour les arcs. Les magmas primaires d'OIB, issus de la fusion du manteau dans le champ de stabilité du grenat, ont des rapports V/Sc et V/Yb moyens respectivement de 10 ± 0.4 et 156 ± 12 (2σ ; $n = 2$). Un seul magma primaire d'arc semble provenir de la fusion du manteau dans le champ de stabilité du grenat (inclusion Aw-15-185 n20). Ce magma présente des rapports V/Sc et V/Yb de 9 ± 1 et de 144 ± 30 (2σ) respectivement. Les valeurs moyennes des rapports V/Sc et V/Yb des magmas primaires du Mont Etna sont respectivement de 5 ± 1 et 195 ± 179 (2σ ; $n = 7$).

IV.3.2.3. Modélisation de la fusion du manteau à différentes fO_2

Afin d'estimer la variabilité des rapports V/Sc et V/Yb lors de la fusion, nous avons modélisé un processus de fusion non modale à l'équilibre d'un manteau appauvri (DMM ; Salters et Stracke, 2004) sous différentes fO_2 ($\Delta QFM-1$ à $+4$) et pour différents degrés de fusion (F) en suivant l'équation :

$$C_1 = C_0 / (D_0 + F(1 - P)) \quad (38)$$

avec C_1 la concentration de l'élément i dans le liquide magmatique, C_0 la concentration de l'élément i dans la source, D_0 le coefficient de partage global de l'élément i pondéré des proportions modales dans la source, F le degré de fusion et P coefficient de partage globale de l'élément i pondéré de la proportion dans laquelle les minéraux fondent. La composition du manteau correspond à un manteau appauvri (DMM) dont les teneurs en V, en Sc et en Yb du manteau ont été fixées à 79, 16.3 et 0.401 ppm respectivement (Salters et Stracke, 2004).

Dans le cas de la fusion du manteau dans le champ de stabilité du spinelle, la minéralogie de la source est donnée à 50 % d'olivine (Ol), 30 % d'orthopyroxène (Opx), 17 % de clinopyroxène (Cpx) et 3 % de spinelle (Sp) (composition MM3 ; Baker et *al.*, 1995). Les coefficients de la réaction de fusion utilisés sont de Baker et *al.* (1995) et sont de -0.33 pour l'Ol, 0.57 pour l'Opx, 0.72 pour le Cpx et de 0.04 pour le Sp. Les coefficients de partage utilisés pour réaliser les modélisations sont reportés dans le Tableau IV.3-1. Les coefficients de partage $D_v^{\text{Minéral/Liq}}$ ont été déterminés pour chaque fO_2 à partir de la calibration de Mallmann et O'Neill (2009) pour une température de 1300 °C et une pression de 1 GPa. Les coefficients de partage

$D_{Yb}^{Minéral/Liq}$ utilisés pour l'Ol, le Cpx et l'Opx sont ceux proposés par Laubier et *al.* (2014). Ces coefficients correspondent aux valeurs moyennes de coefficients obtenus pour des conditions expérimentales dont les températures et les fO_2 sont comprises entre 1150 °C et 1190 °C et entre ΔQFM et $\Delta NNO+2$. L'Yb étant très incompatible dans le spinelle, le coefficient de partage $D_{Yb}^{Sp/Liq}$ est fixé à 0. Le coefficient de partage $D_{Sc}^{Ol/Liq}$ utilisé est donné par Laubier et *al.* (2014). Le coefficient de partage $D_{Sc}^{Cpx/Liq}$ utilisé est celui proposé par Lee et *al.* (2005). Il correspond à une moyenne de coefficients de partage $D_{Sc}^{Cpx/Liq}$ mesurés à 1380 °C, 1405 °C et 1430 °C (Hart et Dunn, 1993; Hauri et *al.*, 1994). Le coefficient de partage $D_{Sc}^{Opx/Liq}$ utilisé est celui proposé par Mallmann et O'Neill (2009). La valeur de ce coefficient de partage correspond à la moyenne de coefficients obtenus à 1300 °C et 1 atm pour des fO_2 comprises entre $\Delta QFM-6.7$ à $+6.6$. Le coefficient de partage $D_{Sc}^{Sp/Liq}$ est fixé à 0 (Lee et *al.*, 2005).

Elément	fO_2	$D^{Ol/Liq}$	$D^{Cpx/Liq}$	$D^{Opx/Liq}$	$D^{Sp/Liq}$	$D^{Gt/Liq}$
Sc		0.25*	1.20†	0.352‡	0†	2.62'
Yb		0.0267*	0.442*	0.21*	0	4.18''
V	$\Delta QFM-1$	0.09	0.82	0.28	6.71	0.86'''
	$\Delta QFM-0.5$	0.06	0.57	0.21	4.41	0.86'''
	ΔQFM	0.04	0.39	0.15	2.82	0.86'''
	$\Delta QFM+0.5$	0.03	0.26	0.11	1.78	0.86'''
	$\Delta QFM+1$	0.02	0.18	0.08	1.12	0.86'''
	$\Delta QFM+1.5$	0.01	0.13	0.06	0.71	0.86'''
	$\Delta QFM+2$	0.01	0.09	0.04	0.45	0.86'''
	$\Delta QFM+2.5$	0.01	0.07	0.03	0.29	0.86'''
	$\Delta QFM+3$	0.01	0.05	0.02	0.19	0.86'''
	$\Delta QFM+3.5$	0.01	0.04	0.02	0.13	0.86'''
$\Delta QFM+4$	0.00	0.03	0.01	0.09	0.86'''	

Tableau IV.3-1 : Coefficients de partage du V, du Sc et de l'Yb entre le liquide silicaté et l'olivine (Ol), le clinopyroxène (Cpx), l'orthopyroxène (Opx), le spinelle (Sp) et le grenat (Gt). Les coefficients de partage proviennent de (*) Laubier et *al.* (2014), (†) Lee et *al.* (2005), (‡) Mallmann et O'Neill (2009), (') Hauri et *al.* (1994), (") Donnelly et *al.* (2004) et (''') Canil (2002). Les coefficients de partage en gras ont été calculés pour les différentes fO_2 ($\Delta QFM-1$ à $+4$) à partir de l'équation de Mallmann et O'Neill (2009) pour une température de 1300 °C et une pression de 1 GPa.

Pour la modélisation de la fusion du manteau dans le champ de stabilité du grenat, la minéralogie de la source est donnée à 50 % d'olivine (Ol), 29 % d'orthopyroxène (Opx), 17 %

de clinopyroxène (Cpx) et 4 % de grenat (Gt ; Walter, 1998). Les coefficients de la réaction de fusion utilisés sont de Walker (1998) et sont de 0.08 pour l'Ol, de -0.19 pour l'Opx, de 0.81 pour le Cpx et de 0.30 pour le Gt. Les coefficients de partage utilisés pour réaliser les modélisations sont reportés dans le Tableau IV.3-1. Le coefficient de partage $D_{Yb}^{Gt/Liq}$ est donné par Donnelly et *al.* (2004). Le coefficient de partage $D_{Sc}^{Gt/Liq}$ utilisé est proposé par Hauri et *al.* (1994). Celui-ci correspond au coefficient de partage moyen du Sc obtenu pour des conditions expérimentales de 1430 °C et 2.5 GPa. Le coefficient de partage $D_v^{Gt/Liq}$ est donné par Canil (2002). Ce coefficient moyen est donné pour une fO_2 de $\sim\Delta QFM-2.2$. Les résultats des modélisations sont présentés dans la Figure IV.3-3.

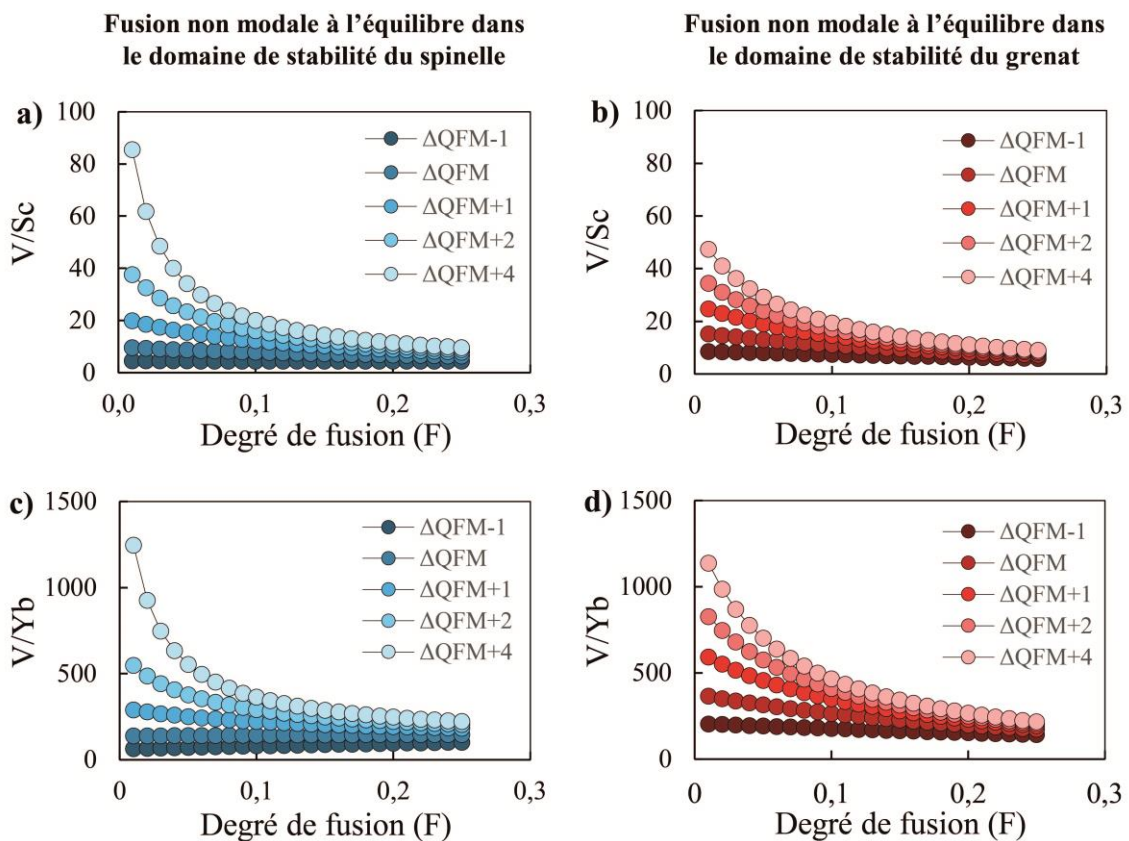


Figure IV.3-3 : Variations des rapports (a-b) V/Sc et (c-d) V/Yb des magmas produits lors de la fusion d'un manteau appauvri (DMM ; Salters et Stracke, 2004) dans le champ de stabilité (gauche) du spinelle et (droite) du grenat en fonction du degré de fusion (F) et de la fO_2 du système (exprimée par rapport à QFM). Afin de conserver la lisibilité de ces graphiques, seuls les résultats des modélisations obtenus pour des conditions de fO_2 de $\Delta QFM-1$, $\Delta QFM = 0$, $\Delta QFM+1$, $\Delta QFM+2$ et $\Delta QFM+4$ sont représentés.

Pour un degré de fusion (F) de 10 % (e.g. Lee et *al.*, 2005 ; Laubier et *al.*, 2014; Mallmann et O'Neill, 2009), les rapports V/Sc augmentent de 4 à 20 de Δ QFM-1 à Δ QFM+4 lors de la fusion d'un manteau appauvri dans le champ de stabilité du spinelle et de 7 à 19 de Δ QFM-1 à Δ QFM+4 lors de sa fusion dans le champ de stabilité du grenat. Pour un même degré de fusion (F), les rapports V/Yb augmentent de 81 à 364 de Δ QFM-1 à Δ QFM+4 et de 178 à 466 de Δ QFM-1 à Δ QFM+4 lors de la fusion du manteau dans le champ de stabilité du spinelle et du grenat, respectivement.

Les rapports V/Sc et V/Yb obtenus à partir de ces modèles ont permis l'élaboration de calibrations des variations de ces rapports en fonction de la fO_2 et du domaine de stabilité des minéraux dans lequel se produit la fusion pour un degré de fusion (F) donné. Les gammes de fO_2 (données relativement à QFM) obtenues pour les magmas primaires grâce aux calibrations établies pour un degré de fusion de 10% sont reportées en fonction de leur contexte géodynamique dans le Tableau IV.3-2. Plusieurs auteurs ont suggéré que les magmas primaires du Mont Etna proviendraient de la fusion d'un manteau hétérogène composé de lherzolite à spinelle et de pyroxénite à grenat (e.g. Correale et *al.*, 2014; Viccaro et Zuccarello, 2017). Les modélisations réalisées ne prenant pas en considération la fusion d'un manteau hétérogène, les fO_2 des magmas primaires du Mont Etna n'ont pas pu être déterminées en utilisant leurs rapports V/Sc et V/Yb.

	Fusion du manteau dans le domaine de stabilité du spinelle				Fusion du manteau dans le domaine de stabilité du Grenat				
	V/Sc ^a	Δ QFM _{V/Sc} ^b	V/Yb ^c	Δ QFM _{V/Yb} ^d	V/Sc ^a	Δ QFM _{V/Sc} ^b	V/Yb ^c	Δ QFM _{V/Yb} ^d	
MORB (n = 5)	6 ± 1	-0.7 à -0.4	124 ± 54	-0.9 à 0.04	MORB	-	-	-	-
OIB	-	-	-	-	OIB (n = 2)	10 ± 0.4	-0.3 à -0.2	156 ± 12	-1.2 à -1.1
Arcs (n = 15)	8 ± 3	-0.6 à 0.6	211 ± 90	-0.5 à 1.8	Arcs (n = 1)	9 ± 1	-0.6	144 ± 30	-1.3

Tableau IV.3-2 : Gammes de fO_2 déterminées pour les magmas primaires des différents contextes géologiques à partir de leurs rapports V/Sc et V/Yb. ^a et ^c : rapports V/Sc et V/Yb moyens déterminés pour les différents contextes, respectivement. Les erreurs données correspondent à l'écart-type calculé en 2σ . ^b et ^d : fO_2 (données relativement à QFM) déterminées à partir des rapports V/Sc et V/Yb des magmas primaires, respectivement, en utilisant les calibrations établies à partir des résultats des modèles de fusion d'un manteau appauvri (DMM ; Salters et Stracke, 2004) dans le champ de stabilité du spinelle et du grenat. « n » correspond au nombre de magmas primaires utilisés pour établir les valeurs moyennes des rapports V/Sc et V/Yb, les gammes de fO_2 et les écart-types.

Les fO_2 obtenues à partir des rapports V/Sc suggèrent que quel que soit le champ de stabilité dans lequel se produit la fusion du manteau appauvri, les magmas d'arc ne sont pas plus oxydés que ceux des MORB ou des OIB. Les fO_2 obtenues sont en accord avec les résultats de Lee et *al.* (2005) qui suggèrent que la fO_2 des magmas d'arc est comparable à celles des magmas de MORB et dont la gamme est comprise entre $\Delta QFM-1.25$ à $+0.5$. Ces résultats sont également en accord avec ceux obtenus par Mallmann et O'Neill (2009) dont la gamme de fO_2 des magmas d'arc est équivalente à celle des magmas de MORB ($\Delta QFM-1$ à ΔQFM) et des OIB ($\Delta QFM-1.5$ à $+0.5$). De la même manière, les fO_2 obtenues à partir des rapports V/Yb pour une fusion du manteau dans le domaine de stabilité du grenat suggèrent que les magmas d'arc ne sont pas plus oxydés que ceux des OIB. Cependant, une plus grande quantité de magmas primaires issus de la fusion du manteau dans le domaine de stabilité du grenat serait nécessaire pour valider cette observation. En revanche, les fO_2 obtenues à partir des rapports V/Yb pour une fusion du manteau dans le domaine de stabilité du spinelle suggèrent que les magmas d'arc sont plus oxydés que ceux des MORB. Ces résultats sont en accord avec les observations de Laubier et *al.* (2014) qui proposent que les magmas d'arc seraient formés dans un environnement dont la fO_2 peut atteindre $\Delta NNO+2$.

IV.4. Comparaison des fO_2 déterminées à partir des différents proxys

Dans les sections précédentes, nous avons caractérisé les fO_2 des liquides silicatés au moment de leur piégeage dans les olivines et des magmas primaires à partir de leurs rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (Équation 10 ; Section I.1.2 ; Table S3 de l'Annexe 1 et Annexe 12), des coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ (Équation 11 ; Section I.1.2 ; Annexe 13) ainsi que de leurs rapports V/Sc et V/Yb (Tableau IV.3-2 ; Annexe 14). L'ensemble des fO_2 moyennes, déterminées relativement au tampon redox QFM, sont résumées dans le Tableau IV.4-1.

Proxy# Echantillon	Spéciation du Fe				Partage du V			
	ΔQFM^a	2σ	ΔQFM^b	2σ	ΔQFM^a	2σ	ΔQFM^b	2σ
MORB	-1.1	1.2 (n = 5)	-0.1	1.3 (n = 5)	0.2	0.2 (n = 5)	0.02	0.2 (n = 5)
OIB	-0.3	1.1 (n = 2)	1.2	0.8 (n = 2)	0.5	0.1 (n = 2)	0.1	0.02 (n = 2)
Arcs	1.2	1.5 (n = 19)	2.2	1.5 (n = 19)	2.6	0.9 (n = 16)	2.4	1.4 (n = 16)
Aoba	1.3	1 (n = 8)	2.4	0.9 (n = 8)	2.7	0.6 (n = 9)	2.6	0.6 (n = 9)
Mont Meager	0.6	0.8 (n = 6)	1.5	0.6 (n = 6)	1.9	0.3 (n = 4)	1.2	0.3 (n = 4)
Mont Etna	1.2	0.6 (n = 7)	2.1	0.7 (n = 7)	1.8	0.5 (n = 7)	2.0	0.4 (n = 7)
Stromboli	0.1	-	1.2	-	-	-	-	-
La Sommata	2.1	0.8 (n = 4)	3.1	0.6 (n = 4)	3.1	0.2 (n = 3)	3.1	0.4 (n = 3)

Proxys#	Fusion du manteau dans le domaine de stabilité du spinelle				Fusion du manteau dans le domaine de stabilité du grenat			
	$\Delta QFM_{V/Sc}$	2σ	$\Delta QFM_{V/Yb}$	2σ	$\Delta QFM_{V/Sc}$	2σ	$\Delta QFM_{V/Yb}$	2σ
MORB	-0.5	0.2 (n = 5)	-0.4	0.6 (n = 5)	-	-	-	-
OIB	-	-	-	-	-0.2	0.1 (n = 2)	-1.2	0.1 (n = 2)
Arcs	-0.1	0.6 (n = 15)	0.8	1.3 (n = 15)	-0.6	-	-1.3	-

Tableau IV.4-1 : Haut : fO_2 moyennes déterminées pour chaque contexte géodynamique et localité à partir des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (Équation 10 ; Section I.1.2 ; Table S3 de l'Annexe 1 et Annexe 12) et des coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ (Équation 11 ; Section I.1.2 ; Annexe 13) des ^a liquides silicatés au moment de leur piégeage dans les olivines et ^b des magmas primaires. Bas : fO_2 moyennes déterminées pour chaque contexte géodynamique à partir des rapports V/Sc et V/Yb des magmas primaires (Tableau IV.3-2 ; Annexe 14). L'ensemble des fO_2 sont données relativement à QFM. Les erreurs correspondent aux écart-types calculés en 2σ . « n » représente le nombre d'échantillons utilisés pour calculer les moyennes et les écart-types.

De manière générale, les fO_2 obtenues à partir des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et par conversion des coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ des magmas au moment de leur piégeage dans les olivines et des magmas primaires montrent que les magmas d'arc sont plus oxydés que ceux des MORB et des OIB. De la même manière, elles mettent en évidence qu'au sein de notre population de magmas d'arc, ceux du Stromboli et du Mont Meager sont les moins oxydés tandis que ceux de La Sommata sont les plus oxydés. Les magmas d'Aoba ont une fO_2 moyenne intermédiaire tandis que les magmas du Mont Etna, qui n'est pas classifié comme volcan d'arc, présentent une fO_2 moyenne plus proche de celle des magmas d'arc que de celle des OIB. Cependant, les valeurs des fO_2 estimées pour les magmas au moment de leur piégeage (i.e. inclusions magmatiques corrigées des processus post-piégeage), diffèrent en fonction du proxy utilisé (Figure IV.4-1). En effet, les valeurs de fO_2 obtenues à partir de la conversion des coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ des liquides silicatés sont systématiquement plus élevées (de 0.2 à 2.2 unités log) que celles obtenues par conversion de leurs rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$. Cette différence est également observable lorsque les fO_2 sont moyennées par contexte géodynamique ou par population de magmas d'arc. Par exemple, la fO_2 moyenne des magmas d'arc calculée à partir des fO_2 estimées par conversion de leurs coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ est 1.4 unités log plus élevée que celle calculée à partir des fO_2 obtenues à partir de leurs rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (Tableau IV.4-1). En revanche, la différence entre les valeurs des fO_2 obtenues par ces deux proxys est plus faible dans le cas des magmas primaires (de 0.03 à 1.5 unités log ; Figure IV.4-1b). La différence entre les résultats obtenus à partir des deux proxys est de 0.3 unités log au maximum lorsque les fO_2 sont moyennées par population de magmas d'arc. Lorsque les fO_2 des magmas primaires sont moyennées par contexte géodynamique, la différence n'est plus que de 0.1 unités log pour les MORB et les arcs. Toutefois, la différence reste importante dans le cas des magmas primaires d'OIB puisque celle-ci atteint 1.1 unités log (Tableau IV.4-1). La Figure IV.4-1b montrent la comparaison entre les fO_2 obtenues par conversion des coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ et des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des magmas primaires. Cette figure met en évidence une répartition des magmas d'arc homogène et concentrée autour de la droite 1:1. En revanche, les valeurs de fO_2 des magmas primaires de MORB et d'OIB sont plus dispersées.

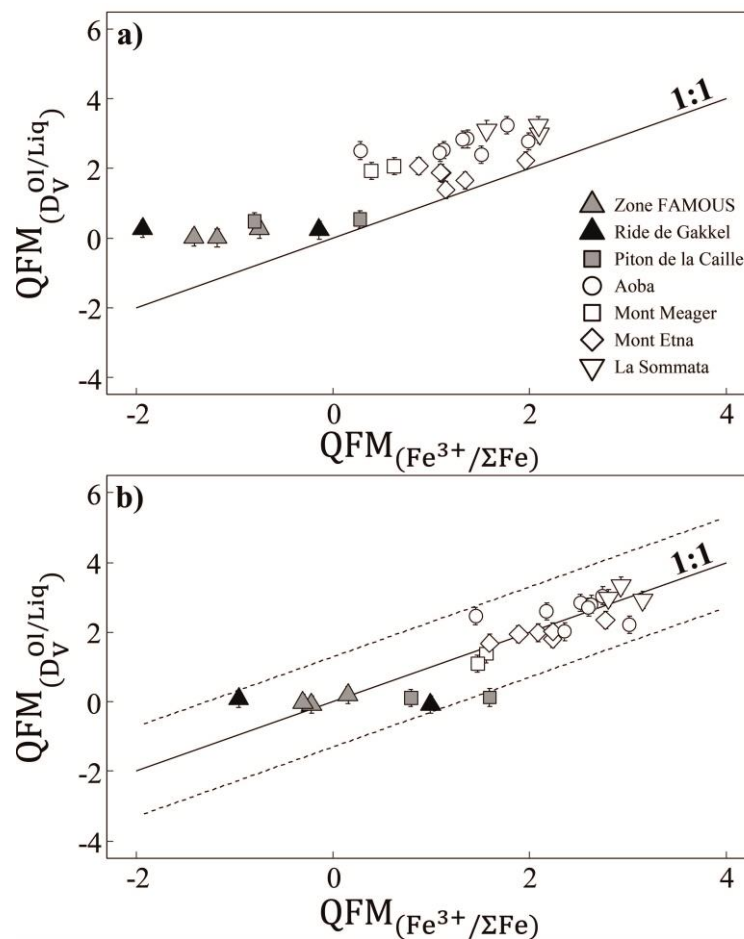


Figure IV.4-1 : Comparaison des fO_2 calculées par conversion des coefficients de partage $D_V^{O1/Liq}$ et des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (a) des inclusions magmatiques corrigées des processus post-piégeage et (b) des magmas primaires (Table S3 de l'Annexe 1; Annexes 12 et 13). Les inclusions de MORB de la zone FAMOUS et de la ride de Gakkel sont représentées par les triangles gris et noirs respectivement. Les inclusions d'OIB provenant du Piton de la Caille (île de la Réunion) sont représentées par les carrés gris. Les inclusions d'arcs d'Aoba (cercles), du Mont Meager (carrés) et de La Sommata (triangles inversés) ainsi que les inclusions du Mont Etna (losanges) sont représentées par les figurés vides. Les erreurs données sur les fO_2 calculées par conversion des coefficients de partage $D_V^{O1/Liq}$ sont de 0.25 unités log (Mallmann et O'Neill, 2013). Les fO_2 sont données relativement à QFM. Les lignes pleines représentent les droites 1:1. Les lignes en pointillés traduisent la dispersion maximale des fO_2 des magmas primaires d'arc par rapport à la droite 1:1.

Les fO_2 déterminées à partir des rapports V/Yb des magmas primaires suggèrent également que les magmas d'arc sont plus oxydés que ceux des MORB et des OIB (Tableau IV.4-1). Cependant les valeurs des fO_2 obtenues en utilisant ce proxy sont généralement plus faibles que celles obtenues à partir des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et de la conversion des coefficients de partage $D_V^{O1/Liq}$. La différence entre les valeurs des fO_2 déterminées en utilisant les rapports V/Yb des magmas primaires et celles estimées à partir de leurs rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et par

conversion des coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ peut atteindre 2.8 et 2.4 unités log, respectivement.

Par ailleurs, les fO_2 obtenues à partir des rapports V/Sc des magmas primaires suggèrent qu'il n'y aurait pas ou peu de différence dans l'état d'oxydation des magmas primaires des différents contextes géodynamiques. Cette observation concorde avec celles réalisées par Lee et *al.* (2005) et Mallmann et O'Neill (2009). Cependant, elle est en opposition aux observations réalisées grâce aux fO_2 estimées à partir de la spéciation du fer, des coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ ou encore des rapports V/Yb des magmas primaires. Le désaccord entre les fO_2 déterminées à partir des rapports V/Sc et de la spéciation du fer des magmas primaires a également été observé par Kelley et Cottrell (2012). Cependant, aucune hypothèse ne permet d'expliquer ce désaccord.

La détermination des fO_2 des magmas primaires à partir des rapports V/Sc et V/Yb des liquides silicatés repose sur l'utilisation de calibrations de la variation de ces rapports en fonction de la fO_2 établies à partir de modèles de fusion du manteau. Etablir ces modèles de fusion nécessite de poser un ensemble d'hypothèses sur la minéralogie du manteau source ou sur le comportement des éléments lors de la fusion. Le comportement des éléments durant la fusion est défini par les coefficients de partage entre les éléments et les phases minéralogiques constituant le manteau. Plusieurs calibrations permettent, par exemple, de calculer les coefficients de partage $D_v^{Minéral/Liq}$ (e.g. Canil, 2002; Mallmann et O'Neill, 2009). Cependant, les valeurs des coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ calculés à partir de ces calibrations diffèrent. De la même manière, différentes valeurs de coefficients de partage $D_{Sc}^{Minéral/Liq}$ et $D_{Yb}^{Minéral/Liq}$ sont données dans la littérature (Laubier et *al.*, 2014; Lee et *al.*, 2005; Mallmann et O'Neill, 2009). Laubier et *al.* (2014) ont montré que l'utilisation des différents coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ obtenus à partir des calibrations de Canil (2002) et Mallmann et O'Neill (2009) produit une différence dans les rapports V/Sc et V/Yb issus des modèles de fusion du manteau (Figure I.1-4 ; Section I.1.2). D'après les résultats de ces auteurs, cette différence est d'autant plus importante que la fO_2 imposée lors de la modélisation est grande. Ainsi, en raison des hypothèses posées pour établir les modèles de fusion, du degré de fusion du manteau utilisé pour réaliser la calibration de la fO_2 mais également des incertitudes associées aux rapports V/Sc et V/Yb, les erreurs données pour les fO_2 déterminées à partir de ces deux proxys sont importantes.

Pour résumer, les fO_2 déterminées à partir des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et par conversion des coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ des magmas au moment de leur piégeage dans les olivines et des magmas primaires indiquent que les magmas d'arc sont plus oxydés que ceux des MORB et des OIB. De la même manière, elles mettent en évidence qu'au sein de notre population de magmas d'arc, ceux du Stromboli et du Mont Meager sont les moins oxydés tandis que ceux de La Sommata sont les plus oxydés. Les magmas d'Aoba ont une fO_2 moyenne intermédiaire tandis que les magmas du Mont Etna, qui n'est pas classifié comme volcan d'arc, présentent une fO_2 moyenne plus proche de celle des magmas d'arc que de celle des OIB. De la même manière, les fO_2 déterminées à partir des rapports V/Yb des magmas primaires suggèrent que les magmas d'arc sont plus oxydés que ceux des MORB et des OIB. Cependant, les valeurs des fO_2 obtenues diffèrent en fonction du proxy utilisé. En revanche, les fO_2 déterminées à partir des rapports V/Sc des magmas primaires suggèrent qu'il n'y aurait pas ou peu de différence dans l'état d'oxydation des magmas provenant des différents contextes géodynamiques. Cependant, les raisons de ce désaccord ne sont pas encore comprises.

Conclusions générales et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'utiliser différents proxys de la mesure de la fO_2 sur un même jeu d'échantillons afin de déterminer plus précisément l'état d'oxydation des magmas, de contraindre l'effet des processus secondaires sur leurs fO_2 et ainsi de mieux caractériser les fO_2 des magmas primaires et du manteau supérieur dans les différents contextes géodynamiques. Pour cela, nous avons choisi d'étudier la spéciation du fer (rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$), le partage du V entre les liquides silicatés et les olivines ($D_v^{Ol/Liq}$) et les rapports V/Sc et V/Yb de magmas piégés précocement après la fusion du manteau sous forme d'inclusions vitreuses dans des olivines magnésiennes ($Fo > 80 \%$). De plus, les inclusions sélectionnées ont été collectées dans plusieurs échantillons provenant des différents contextes géodynamiques (i.e. dorsales médio-océaniques, zones de subduction et points chauds).

Conclusions générales

➤ Détermination de l'état d'oxydation des magmas à partir de leurs rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$

Le fer est un élément multivalent dont la spéciation est dépendante de la fO_2 de son environnement. Par conséquent, de nombreux auteurs ont utilisés les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des liquides silicatés comme proxy de la mesure de leurs fO_2 . Dans le cadre de cette étude nous avons déterminé les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ d'inclusions magmatiques provenant de basaltes d'arc, de MORB et d'OIB par spectroscopie XANES et Mössbauer.

Il a été récemment démontré que les verres hydratés peuvent être affectés par un processus de photo-oxydation sous le faisceau durant les analyses XANES qui peut induire une surestimation de leurs rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$. La surestimation enregistrée serait alors dépendante de la teneur en H_2O et de l'état d'oxydation initial du verre ainsi que de la dose de radiation utilisée lors des analyses. Nous avons donc évalué l'effet de la photo-oxydation grâce à l'étude de l'évolution de l'intensité au cours du temps de spectres acquis à énergies fixes et des

variations de la forme des pré-pics des spectres XANES collectés successivement à une même position dans des verres expérimentaux hydratés, et ce pour différentes doses de radiation.

Les résultats obtenus indiquent que les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des verres riches en H_2O (≥ 2.5 pds% de H_2O) sont généralement surestimés lorsqu'ils sont analysés dans des conditions standards (i.e. en utilisant une dose de radiation d'environ 10^8 photons/s/ μm^2). Les pourcentages de surestimation des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, déterminés à partir de l'évolution de l'intensité au cours du temps de spectres collectés à énergies fixes, ne corrélient pas ou peu avec les compositions chimiques des verres (i.e. teneurs en H_2O et état d'oxydation initial). Par conséquent, il nous est impossible d'estimer l'effet de la photo-oxydation pour les inclusions magmatiques riches en H_2O pour lesquelles ce type de spectre n'a pas été collecté. En revanche, aucune évidence de photo-oxydation n'a été observée dans les verres expérimentaux hydratés lorsqu'une dose de radiation plus faible ($\leq 10^7$ photons/s/ μm^2) est utilisée. La même évaluation des effets de la photo-oxydation a été réalisée dans les inclusions magmatiques en utilisant une dose de radiation de 3.7×10^7 photon/s/ μm^2 . Les résultats obtenus nous indiquent que les conditions analytiques utilisées nous permettent d'obtenir des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ plus justes. Malheureusement, ces conditions ne nous permettent pas d'éliminer définitivement ce processus puisque quelques inclusions (inclusions retirées du jeu d'échantillons) ont montré des évidences de photo-oxydation.

La comparaison entre les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ déterminés par spectroscopie XANES et Mössbauer suggère que les inclusions affectées par la photo-oxydation ont bien été retirées du jeu d'échantillons. Toutefois, les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ obtenus par spectroscopie Mössbauer ont des incertitudes importantes de par le faible rapport signal sur bruit des spectres collectés. Une augmentation du temps de comptage serait nécessaire afin d'améliorer la qualité des spectres Mössbauer et de diminuer les incertitudes associées aux rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$.

Enfin, les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ obtenus par spectroscopie XANES en utilisant une dose de radiation de 3.7×10^7 photon/s/ μm^2 , et par spectroscopie Mössbauer lorsque les spectres XANES montraient des évidences de photo-oxydation, sont en accord avec les valeurs de $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ précédemment publiées dans la littérature. Les résultats obtenus, après correction des compositions des inclusions magmatiques des processus post-piégeage, confirment que les magmas d'arc sont plus oxydés que ceux des rides médio-océaniques et des points chauds. Par

ailleurs, la corrélation entre les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ et les teneurs en H_2O des inclusions magmatiques suggère que la différence d'état d'oxydation observée serait liée à une variation de l'état d'oxydation du coin de manteau causée par le processus de subduction. La conversion des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des inclusions en $f\text{O}_2$ (relativement à QFM) confirme que les magmas d'arc et du Mont Etna sont plus oxydés que les MORB et les OIB. De plus les résultats indiquent qu'au sein de la population des magmas d'arc, l'état d'oxydation des magmas est variable d'une zone de subduction à l'autre.

➤ L'effet des processus secondaires sur la $f\text{O}_2$ des magmas

Comme l'ont démontré plusieurs auteurs, les processus secondaires tels que la cristallisation fractionnée et de dégazage des éléments volatils peuvent modifier la $f\text{O}_2$ des magmas durant leur remontée vers la surface. Nous avons donc évalué l'effet de ces processus sur les $f\text{O}_2$ des magmas de cette étude.

Nous avons tout d'abord évalué l'effet du dégazage des éléments volatils (i.e. H_2O , Cl et S) sur les $f\text{O}_2$ des magmas pour chaque population d'inclusions des différentes localités. Le nombre d'inclusions magmatiques étudiées par localité étant faible, il est difficile de contraindre avec précision l'effet du dégazage sur les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ et les $f\text{O}_2$ des liquides silicatés avant leur piégeage. Toutefois, la variabilité des teneurs en éléments volatils ainsi que la comparaison entre ces teneurs, les teneurs en K_2O et les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ des inclusions suggèrent que la majorité des liquides silicatés n'ont que peu ou pas été affectés par le dégazage des éléments volatils avant leur piégeage. Seules les inclusions magmatiques provenant de l'échantillon de La Sommata sont susceptibles de représenter des magmas dont les $f\text{O}_2$ ont été affectées par ce processus. Cependant, la variation du $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ de ces inclusions est contenue dans l'erreur associée à l'un des rapports. Par conséquent, nous ne pouvons pas confirmer avec certitude l'absence d'un effet du dégazage du Cl et du S sur les $f\text{O}_2$ des inclusions de cet échantillon. Toutefois nous estimons que les inclusions magmatiques de cette étude sont représentatives de liquides silicatés peu ou pas affectés par un dégazage des éléments volatils avant leur piégeage.

Par la suite, nous avons évalué l'effet de la cristallisation fractionnée sur les fO_2 des liquides silicatés avant leur piégeage. De manière générale, 12 inclusions magmatiques de cette étude sont, après correction des processus post-piégeage, à l'équilibre avec des olivines dont les teneurs en forstérite sont supérieures ou égales à 90 %. Les liquides silicatés piégés sont donc à l'équilibre avec les olivines du manteau. Par conséquent, ils sont représentatifs des magmas primaires. En revanche, 21 inclusions sont représentatives de liquides silicatés dont les compositions ont été affectées par le processus de cristallisation fractionnée avant leur piégeage. Les modélisations des lignées de différenciation des suites magmatiques définies par les inclusions, les roches totales, les verres matriciels et les matrices provenant d'une même localité ont montré que la majorité des inclusions sont représentatives de magma n'ayant cristallisé que de l'olivine avant leur piégeage. Le Sc, le V et l'Yb sont moyennement incompatibles dans l'olivine. La cristallisation de cette phase n'affecterait donc pas ou peu les rapports V/Sc et V/Yb des liquides silicatés qui seraient alors représentatifs de ceux des magmas à l'équilibre avec le manteau. En revanche, la cristallisation d'olivine augmente la proportion de Fe^{3+} des liquides silicatés. Par conséquent, les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ de ces inclusions ne sont plus représentatifs de ceux des magmas primaires. Une correction des effets de la cristallisation fractionnée est alors nécessaire pour déterminer les fO_2 des magmas primaires à partir des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ de ces inclusions.

➤ Détermination de l'état d'oxydation des magmas primaires

Les fO_2 des magmas primaires, c'est-à-dire des liquides silicatés à l'équilibre avec des olivines du manteau (i.e. dont la teneur en forstérite est de 90 %), ont été déterminées à partir des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des inclusions corrigées des effets de la cristallisation d'olivine, des coefficients de partage du V entre ces liquides et les olivines ($D_v^{Ol/Liq}$) et de leurs rapports V/Sc et V/Yb.

Les fO_2 obtenues à partir des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et des coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ des magmas primaires indiquent que les magmas primaires d'arc sont plus oxydés que ceux des MORB et des OIB. Elles nous permettent également de souligner qu'au sein de notre population de magmas d'arc, les magmas primaires du Mont Meager et de Stromboli sont les moins oxydés

tandis que ceux de La Sommata sont les plus oxydés. Les magmas primaires d'Aoba ont une fO_2 moyenne intermédiaire tandis que ceux du Mont Etna présentent une fO_2 moyenne plus proche de celle des magmas primaires d'arc que de celle des magmas primaires du point chaud de cette étude. Cependant, il est possible de noter une différence entre les valeurs des fO_2 déterminées pour les magmas primaires à partir de ces deux proxys (de 0.03 à 1.5 unités log).

Par ailleurs, les corrélations entre les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, les fO_2 calculées à partir de ces rapports et les teneurs en H_2O des magmas primaires suggèrent que la différence d'état d'oxydation de ces magmas n'est pas liée à l'effet des processus secondaires (i.e. cristallisation fractionnée et dégazage des éléments volatils). Toutefois, la comparaison entre les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, les fO_2 calculées à partir de ces rapports et les rapports Th/La et Ba/La des magmas primaires ne permet pas de déterminer si les variations observées seraient liées à l'influence d'un liquide silicaté provenant de la fusion des sédiments recouvrant la plaque plongeante ou d'un fluide aqueux libéré par la plaque au cours de la subduction.

Les fO_2 déterminées à partir des rapports V/Yb des magmas primaires suggèrent également que les magmas primaires d'arc sont plus oxydés que ceux des MORB et des OIB. Cependant, les valeurs de fO_2 obtenues à partir de ce proxy sont généralement plus faibles que celles obtenues à partir des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et des coefficients de partage $D_v^{O/Liq}$. La différence entre les valeurs des fO_2 déterminées en utilisant les rapports V/Yb des magmas primaires et celles estimées à partir de leurs rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et par conversion des coefficients de partage $D_v^{O/Liq}$ peut atteindre 2.8 et 2.4 unités log, respectivement. En revanche, les fO_2 obtenues à partir des rapports V/Sc des magmas primaires suggèrent qu'il n'y aurait pas ou peu de différence dans l'état d'oxydation des magmas primaires des différents contextes géodynamiques. Cependant, aucune hypothèse ne permet d'expliquer ce désaccord.

Perspectives

La détermination des fO_2 des inclusions magmatiques à partir de différents proxys a permis de déterminer plus précisément l'état d'oxydation des magmas, de contraindre l'effet

des processus secondaires sur leurs fO_2 et ainsi de mieux caractériser les fO_2 des magmas primaires de zones de subduction, de dorsales médio-océaniques et de points chauds. En revanche, ce travail montre qu'il existe une différence voire un désaccord entre les valeurs des fO_2 déterminées à partir des différents proxys utilisés au cours de cette étude. De la même manière, ce travail ne nous permet pas de définir avec précision l'origine de la différence d'état d'oxydation des magmas provenant des différents contextes géodynamiques. Une première perspective à ce travail serait donc de déterminer la cause des différences entre les valeurs des fO_2 obtenues à partir des différents proxys et de contraindre plus précisément l'origine de la différence d'état d'oxydation des magmas de ces trois contextes géodynamiques.

Dans le but de réaliser ce travail, les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ d'un groupe d'inclusions magmatiques ont été déterminés pour la première fois par spectroscopie Mössbauer. Malheureusement, les inclusions magmatiques ayant une faible épaisseur, le signal sur bruit des spectres collectés est faible. Par conséquent, les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ obtenus ont des incertitudes importantes. Les spectres Mössbauer ont été collectés sur une durée de 4 à 9h. Une augmentation du temps de comptage pourrait permettre l'amélioration de la qualité des spectres et la détermination de rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ plus précis dans les inclusions. Le développement d'un protocole d'analyse pour les inclusions magmatiques pourrait offrir une alternative à la spectroscopie XANES dont certaines conditions analytiques peuvent engendrer une photo-oxydation des verres hydratés.

Par ailleurs, une étude menée par Dauphas et *al.* (2014) sur un ensemble de verres basaltiques à rhyolitiques a montré que le fractionnement des isotopes stables du fer ($^{56}Fe/^{54}Fe$; aussi noté $\delta^{56}Fe$) est principalement contrôlé par les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et la polymérisation des liquides silicatés. Ces auteurs ont donc proposé que le fractionnement des isotopes stables du fer peut être utilisé comme proxy de la détermination de la fO_2 des liquides silicatés (voir également Dauphas et *al.*, 2009).

Au cours de cette thèse, et pour la première fois, nous avons mesuré les rapports $\delta^{56}Fe$ d'inclusions magmatiques. Pour cela, les teneurs en ^{56}Fe et ^{54}Fe de 32 inclusions provenant de

différents contextes géodynamiques (i.e. contexte de ride médio-océanique, de point chaud et d'arc), de leurs olivines hôtes ainsi que de 6 verres de MORB ont été déterminés par SIMS (spectrométrie de masse des ions secondaires) au CRPG de Nancy. Afin d'obtenir le $\delta^{56}\text{Fe}$ des inclusions et des verres, les données collectées ont été corrigées du fractionnement instrumental des masses (IMF). Pour cela, une courbe de calibration préliminaire a été établie à partir des analyses effectuées sur 3 standards internationaux et 7 verres expérimentaux (fournis par L. Tissandier) au cours de la même session que les inclusions magmatiques. Cette calibration est basée sur la relation entre l'IMF des standards et leurs basicités optiques (Λ ; Figure p-1).

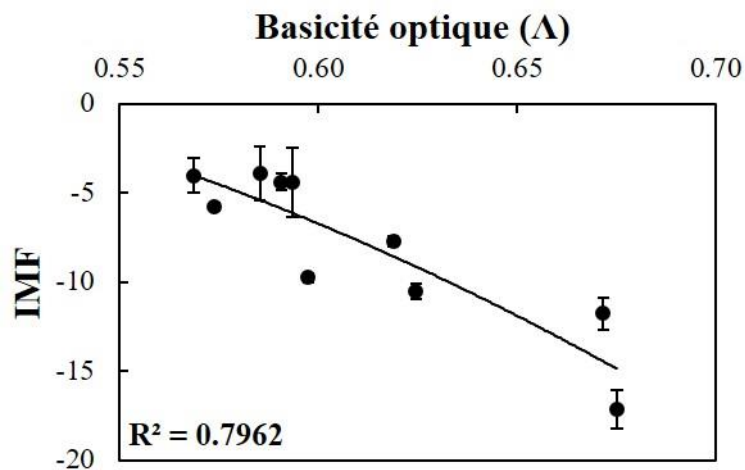


Figure p-1 : Courbe de calibration préliminaire pour la correction des $\delta^{56}\text{Fe}$ des inclusions magmatiques et des verres de l'effet du fractionnement instrumental des masses (IMF).

L'IMF des standards correspond à la différence entre le $\delta^{56}\text{Fe}$ obtenu par chimie par voie humide et celui obtenu lors des analyses effectuées à la SIMS. Afin de réaliser ce calcul, les teneurs en ^{56}Fe et ^{54}Fe des standards ont été déterminées par MC-ICP-MS (Laboratoire Magmas et Volcans) après qu'ils aient été séparés par chromatographie sur colonne en suivant la méthode de Busigny *et al.* (2014). Les basicités optiques des standards ont été calculées à partir des valeurs de basicité optique de chaque élément majeur proposées par Moretti et Ottonello (2003) et en utilisant la relation proposée par Tissandier et Rollion-Bard (2017) donnée par l'équation :

$$\Lambda = \frac{\sum X_i \cdot n_i \cdot \Lambda_i}{\sum X_i \cdot n_i} \quad (39)$$

où X_i est la fraction molaire, n_i est le nombre d'atome d'oxygène et Λ_i est la basicité optique de l'élément i .

Après correction des données du fractionnement instrumental des masses (IMF), les $\delta^{56}\text{Fe}$ obtenus pour les inclusions et les verres de MORB sont compris entre -0.31 et 1.00 ± 0.22 (2σ) avec une valeur moyenne de 0.34 ± 0.98 (2σ ; $n = 9$). Les inclusions d'OIB et d'arcs présentent des valeurs de $\delta^{56}\text{Fe}$ comprises entre -1.60 et 0.26 ± 0.22 ($\delta^{56}\text{Fe}$ moyen de -0.57 ± 1.08 ; 2σ ; $n = 9$) et entre -5.19 et 1.75 ± 0.22 ($\delta^{56}\text{Fe}$ moyen de -1.33 ± 2.90 ; 2σ ; $n = 20$) respectivement (Figure p-2).

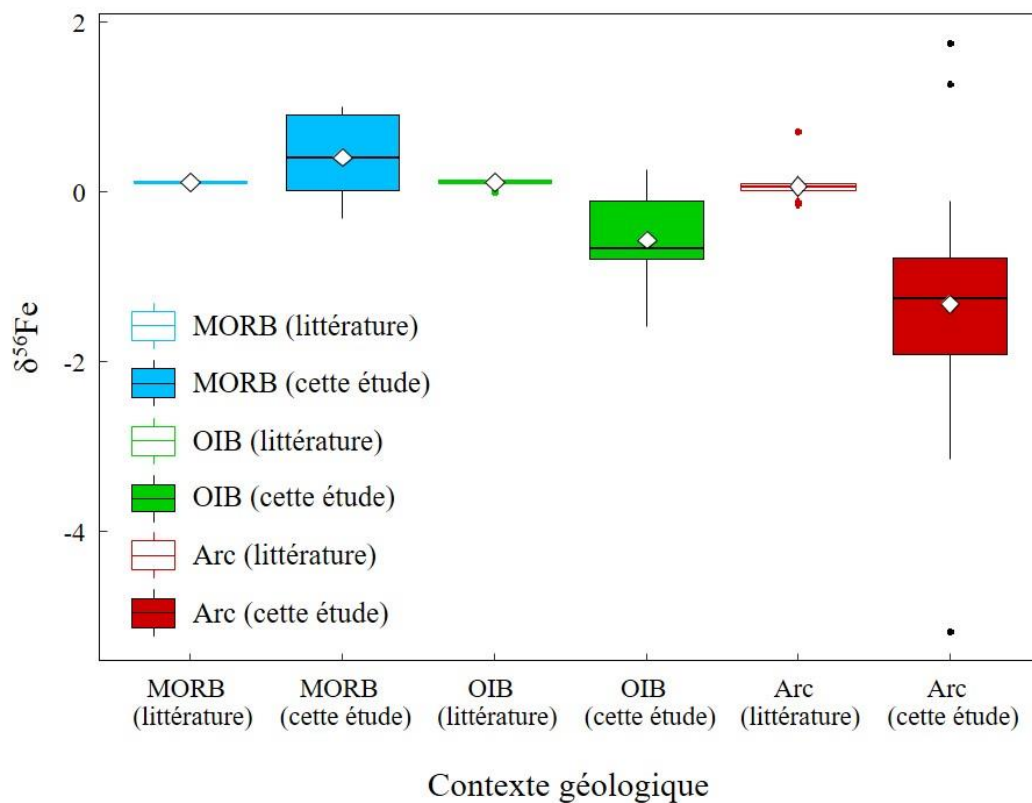


Figure p-2 ; $\delta^{56}\text{Fe}$ (en ‰) des verres et des inclusions magmatiques en fonction de leur contexte géodynamique. Les $\delta^{56}\text{Fe}$ des verres et des inclusions de MORB sont représentés en bleu. Les $\delta^{56}\text{Fe}$ des inclusions magmatiques d'OIB et de basaltes d'arc sont représentés en vert et en rouge respectivement. Les données de Dauphas *et al.* (2009), Foden *et al.* (2018), Nebel *et al.* (2015) et Teng *et al.* (2013) sont également représentées. Les valeurs moyennes de $\delta^{56}\text{Fe}$ déterminées pour chaque contexte sont représentées par les losanges blancs.

Les $\delta^{56}\text{Fe}$ obtenus pour les verres et les inclusions de MORB sont donc plus lourds tandis que ceux obtenus pour les inclusions d'OIB et de basaltes d'arc sont plus légers que ceux précédemment mesurés dans les verres et les péridotites (Figure p-2 ; e.g. Craddock et *al.*, 2013; Dauphas et *al.*, 2009; Teng et *al.*, 2013).

Les résultats présentés ci-dessus sont des résultats préliminaires et le traitement des données est toujours en cours. Un travail supplémentaire sera nécessaire afin de déterminer si la variabilité observée entre les $\delta^{56}\text{Fe}$ obtenus pour les verres et les inclusions de cette étude et ceux donnés dans la littérature est due à (1) la calibration utilisée pour corriger les $\delta^{56}\text{Fe}$ des inclusions et des verres de l'IMF, (2) l'effet de processus secondaires affectant les inclusions (e.g. cristallisation fractionnée, diffusion du Fe, Mg ou de l' H_2O) et (3) l'effet de processus affectant le manteau source des magmas (e.g. degré de fusion, processus métasomatiques). Toutefois, ces résultats apportent une perspective intéressante à ce travail puisqu'ils pourraient permettre d'évaluer si le $\delta^{56}\text{Fe}$ analysé dans les inclusions magmatiques peut être utilisé comme proxy de la mesure de la $f\text{O}_2$ des magmas primaires et de leur manteau source.

Bibliographie

A

- Alberto, H. V., Pinto Da Cunha, J. L., Mysen, B. O., Gil, J. M., & Ayres De Campos, N. (1996). Analysis of Mössbauer spectra of silicate glasses using a two-dimensional Gaussian distribution of hyperfine parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 194, 48-57. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00463-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00463-7)
- Amthauer, G., Grodzicki, M., Lottermoser, W., & Redhammer, G. (2004). Mössbauer spectroscopy: Basic principles. In A. Beran & E. Libowitzky (Éd.), *Spectroscopic methods in mineralogy* (p. 662). Budapest: Eötvös University Press.
- Arakawa, M., Yamamoto, J., & Kagi, H. (2007). Developing Micro-Raman Mass Spectrometry for Measuring Carbon Isotopic Composition of Carbon Dioxide. *Applied spectroscopy*, 61(7), 701-705.
- Ariskin, A. A., & Barmina, G. S. (1999). An empirical model for the calculation of spinel-melt equilibria in mafic igneous systems at atmospheric pressure: 2. Fe-Ti oxides. *Contrib Mineral Petrol*, 134, 251-263.

B

- Baker, M. B., Hirschmann, M. M., Ghiorso, M. S., & Stolper, E. M. (1995). Compositions of near-solidus peridotite melts from experiments and thermodynamic calculations. *Nature*, 375(6529), 308-311. <https://doi.org/10.1038/375308a0>
- Ballhaus, C. (1993). Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114(3), 331-348. <https://doi.org/10.1007/BF01046536>
- Behrens, H., & Gaillard, F. (2006). Geochemical aspects of melts: Volatils and redox behaviour. *Elements*, 2, 275-280. <https://doi.org/10.2113/gselements.2.5.275>
- Bell, A. S., & Simon, A. (2011). Experimental evidence for the alteration of the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ of silicate melt caused by the degassing of chlorine-bearing aqueous volatiles. *Geology*, 39(5), 499-502. <https://doi.org/10.1130/G31828.1>
- Bencze, K. Z., Kondapalli, K. C., & Stemmler, T. L. (2007). X-Ray Absorption Spectroscopy. In R. A. Scott & C. M. Lukehart (Éd.), *Application of physical methods to inorganic and bioinorganic chemistry* (p. 598). Wiley.
- Berry, A. J., Danyushevsky, L. V., O'Neill, H. S. C., Newville, M., & Sutton, S. R. (2008). Oxidation state of iron in komatiitic melt inclusions indicates hot Archaean mantle. *Nature*, 455(7215), 960-963. <https://doi.org/10.1038/nature07377>
- Berry, A. J., O'Neill, H. S. C., Jayasuriya, K. D., Campbell, S. J., & Foran, G. J. (2003). XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. *American Mineralogist*, 88, 967-977. <https://doi.org/https://doi.org/10.2138/am-2003-0704>
- Berry, A. J., Stewart, G. A., O'Neill, H. S. C., Mallmann, G., & Mosselmans, J. F. W. (2018). A re-assessment of the oxidation state of iron in MORB glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 483, 114-123. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.11.032>
- Bertagnini, A., Métrich, N., Landi, P., & Rosi, M. (2003). Stromboli volcano (Aeolian Archipelago, Italy): An open window on the deep-feeding system of a steady state basaltic volcano. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 108(B7), 2336. <https://doi.org/10.1029/2002jb002146>
- Bézos, A., & Humler, E. (2005). The $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of MORB glasses and their implications for mantle melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3), 711-725. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.026>

- Birner, S. K., Cottrell, E., Warren, J. M., Kelley, K. A., & Davis, F. A. (2018). Peridotites and basalts reveal broad congruence between two independent records of mantle fO_2 despite local redox heterogeneity. *Earth and Planetary Science Letters*, *494*, 172-189. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.035>
- Boivin, P., & Bachèlery, P. (2009). Petrology of 1977 to 1998 eruptions of Piton de la Fournaise, La Réunion Island. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *184*, 109-125. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2009.01.012>
- Botcharnikov, R. E., Koepke, J., Holtz, F., McCammon, C., & Wilke, M. (2005). The effect of water activity on the oxidation and structural state of Fe in a ferro-basaltic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *69*(21), 5071-5085. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.04.023>
- Bouhifd, M. A., Whittington, A. G., & Richet, P. (2015). Densities and volumes of hydrous silicate melts: New measurements and predictions. *Chemical Geology*, *418*, 40-50. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.01.012>
- Boujibar, A. (2014). Etude des équilibres chimiques dans le contexte d'accrétion et de différenciation des planètes telluriques. *Université Blaise Pascal*, (p. 355).
- Bouvier, A. S., Métrich, N., & 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*(8), 1427-1448. <https://doi.org/10.1093/petrology/egn031>
- Brandon, A. D., & Draper, D. S. (1996). Constraints on the origin of the oxidation state of mantle overlying subduction zones: An example from Simcoe, Washington, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *60*(10), 1739-1749. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00056-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00056-7)
- Brounce, M. N., Kelley, K. A., & Cottrell, E. (2014). Variations in $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ of Mariana Arc basalts and mantle wedge fO_2 . *Journal of Petrology*, *55*(12), 2513-2536. <https://doi.org/10.1093/petrology/egu065>
- Brounce, M., Kelley, K. A., Cottrell, E., & Reagan, M. K. (2015). Temporal evolution of mantle wedge oxygen fugacity during subduction initiation. *Geology*, *43*(9), 775-778. <https://doi.org/10.1130/G36742.1>
- Brounce, M., Stolper, E., & Eiler, J. (2017). Redox variations in Mauna Kea lavas, the oxygen fugacity of the Hawaiian plume, and the role of volcanic gases in Earth's oxygenation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *114*(34), 8997-9002. <https://doi.org/10.1073/pnas.1619527114>
- Brugier, Y. A., Pichavant, M., & Di Muro, A. (2015). Experimental determination of phase equilibria of a basalt from Piton de la Fournaise (La Réunion island): 1 atm data and high pressure results in presence of volatiles. *In EGU General Assembly Conference Abstracts (Vol. 17)*.
- Bucholz, C. E., Gaetani, G. A., Behn, M. D., & Shimizu, N. (2013). Post-entrapment modification of volatiles and oxygen fugacity in olivine-hosted melt inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, *374*, 145-155. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.05.033>
- Bureau, H., Métrich, N., Pineau, F., & Semet, M. P. (1998a). Magma-conduit interaction at Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island): A melt and fluid inclusion study. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *84*(1-2), 39-60. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(98\)00029-8](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(98)00029-8)
- Bureau, H., Pineau, F., Métrich, N., Semet, M. P., & Javoy, M. (1998b). A melt and fluid inclusion study of the gas phase at Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island). *Chemical Geology*, *147*, 115-130.
- Burgisser, A., & Scaillet, B. (2007). Redox evolution of a degassing magma rising to the surface. *Nature*, *445*(7124), 194-197. <https://doi.org/10.1038/nature05509>
- Busigny, V., Planavsky, N. J., Jézéquel, D., Crowe, S., Louvat, P., Moureau, J., Viollier, E., & Lyons, T. W. (2014). Iron isotopes in an Archean ocean analogue. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *133*, 443-462. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.004>

C

- Campbell, S. J., & Aubertin, F. (1989). Evaluation of Distributed Hyperfine Parameters. In G. J. Long & F. Grandjean (Éd.), *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry* (p. 183-242). Boston, MA: Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2289-2_4
- Candela, P. A. (1986). The evolution of aqueous vapor from silicate melts: Effect on oxygen fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(6), 1205-1211. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90403-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90403-5)
- Canil, D. (1997). Vanadium partitioning and the oxidation state of Archean komatiite magmas. *Nature*, 389, 842-845.
- Canil, D. (2002). Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments: Archean to present. *Earth and Planetary Science Letters*, 195, 75-90.
- Carmichael, I. S. E. (1991). Mineralogy and Petrology The redox states of basic and silicic magmas: a reflection of their source regions? *Contrib Mineral Petrol*, 106, 129-141.
- Carmichael, I. S. E., & Ghiorso, M. S. (1986). Oxidation-reduction relations in basic magma: a case for homogeneous equilibria. *Earth and Planetary Science Letters*, 78, 200-210. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(86\)90061-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90061-0)
- Chen, Y., Provost, A., Schiano, P., & Cluzel, N. (2011). The rate of water loss from olivine-hosted melt inclusions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162(3), 625-636. <https://doi.org/10.1007/s00410-011-0616-5>
- Cherniak, D. J. (2010). REE diffusion in olivine. *American Mineralogist*, 95(2-3), 362-368. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3345>
- Christie, D. M., Carmichael, I. S. E., & Langmuir, C. H. (1986). Oxidation states of mid-ocean ridge basalt glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 79, 397-411. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(86\)90195-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90195-0)
- Clocchiatti, R., Del Moro, A., Gioncada, A., Joron, J. L., Mosbah, M., Pinarelli, L., & Sbrana, A., (1994). Assessment of a shallow magmatic system: the 1888-90 eruption, Vulcano Island, Italy. *Bull. Volcanol.*, 56, 466-486.
- Coltelli, M., Del Carlo, P., Pompilio, M., & Vezzoli, L. (2005). Explosive eruption of a picrite: The 3930 BP subplinian eruption of Etna volcano (Italy). *Geophysical Research Letters*, 32(23), 1-4. <https://doi.org/10.1029/2005GL024271>
- Correale, A., Paonita, A., Martelli, M., Rizzo, A., Rotolo, S. G., Corsaro, R. A., & Di Renzo, V. (2014). A two-component mantle source feeding Mt. Etna magmatism: Insights from the geochemistry of primitive magmas. *Lithos*, 184-187, 243-258. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.10.038>
- Cottrell, E., & Kelley, K. A. (2011). The oxidation state of Fe in MORB glasses and the oxygen fugacity of the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 305, 270-282. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.03.014>
- Cottrell, E., & Kelley, K. A. (2013). Redox heterogeneity in mid-ocean ridge basalts as a function of mantle source. *Science*, 340, 1314-1317. <https://doi.org/10.1126/science.1233299>
- Cottrell, E., Kelley, K. A., Lanzirotti, A., & Fischer, R. A. (2009). High-precision determination of iron oxidation state in silicate glasses using XANES. *Chemical Geology*, 268, 167-179. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.08.008>
- Cottrell, E., Lanzirotti, A., Mysen, B., Birner, S., Kelley, K. A., Botcharnikov, R., Davis, F. A., & Newville, M. (2018). A Mössbauer-based XANES calibration for hydrous basalt glasses reveals radiation-induced oxidation of Fe. *American Mineralogist*, 103(4), 489-501. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6268>
- Cottrell, E., Spiegelman, M., & Langmuir, C. H. (2002). Consequences of diffusive reequilibration for the interpretation of melt inclusions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 3(4), 1-26. <https://doi.org/10.1029/2001gc000205>
- Craddock, P. R., Warren, J. M., & Dauphas, N. (2013). Abyssal peridotites reveal the near-chondritic Fe isotopic composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 365, 63-76. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.01.011>

D

- Danyushevsky, L. V. (2001). The effect of small amounts of H₂O on crystallisation of mid-ocean ridge and backarc basin magmas. *Journal of volcanology and geothermal research*, 110, 265-280.
- 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. <https://doi.org/10.1007/PL00007664>
- 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.
- Danyushevsky, L. V., & Plechov, P. (2011). Petrolog3: Integrated software for modeling crystallization processes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(7). <https://doi.org/10.1029/2011GC003516>
- Dauphas, N., Craddock, P. R., Asimow, P. D., Bennett, V. C., Nutman, A. P., & Ohnenstetter, D. (2009). Iron isotopes may reveal the redox conditions of mantle melting from Archean to Present. *Earth and Planetary Science Letters*, 288(1-2), 255-267. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.09.029>
- Dauphas, N., Roskosz, M., Alp, E. E., Neuville, D. R., Hu, M. Y., Sio, C. K., Tissot, F. L. H., Zhao, J., Tissandier, L., Médard, E., & Cordier, C. (2014). Magma redox and structural controls on iron isotope variations in Earth's mantle and crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 398, 127-140. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.04.033>
- De Astis, G., La Volpe, L., Peccerillo, A., & Civetta, L. (1997). Volcanological and petrological evolution of Vulcano island (Aeolian Arc, southern Tyrrhenian Sea). *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 102(B4), 8021-8050. <https://doi.org/10.1029/96jb03735>
- De Moor, J. M., Fischer, T. P., Sharp, Z. D., King, P. L., Wilke, M., Botcharnikov, R. E., Cottrell, E., Zelenski, M., Marty, B., Klimm, K., Rivard, C., Ayalew, D., Ramirez, C., & Kelley, K. A. (2013). Sulfur degassing at Erta Ale (Ethiopia) and Masaya (Nicaragua) volcanoes: Implications for degassing processes and oxygen fugacities of basaltic systems. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(10), 4076-4108. <https://doi.org/10.1002/ggge.20255>
- Debret, B., Bolfan-Casanova, N., Padrón-Navarta, J. A., Martín-Hernández, F., Andreani, M., Garrido, C. J., Sánchez-Vizcaíno, V. L., Gómez-Pugnaire, M. T., Muñoz, M., & Trcera, N. (2015). Redox state of iron during high-pressure serpentinite dehydration. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169(4), 1-18. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1130-y>
- Del Moro, A., Gioncada, A., Pinarelli, L., Sbrana, A., & Joron, J. L. (1998). Sr, Nd, and Pb isotope evidence for open system evolution at Vulcano, Aeolian Arc, Italy. *Lithos*, 43, 81-106.
- Dingwell, D. B. (1991). Redox viscometry of some Fe-bearing silicate melts. *American Mineralogist*, 76, 1560-1562.
- Dixon, J. E., Clague, D. A., Wallace, P., & Poreda, R. (1997). Volatiles in alkalic basalts from the North Arch volcanic field, Hawaii: Extensive degassing of deep submarine-erupted alkalic series lavas. *Journal of Petrology*, 38(7), 911-939. <https://doi.org/10.1093/ptro/38.7.911>
- Dixon, J. E., & Stolper, E. M. (1995). An Experimental Study of Water and Carbon Dioxide Solubilities in Mid-Ocean Ridge Basaltic Liquids. Part II: Applications to Degassing. *Journal of Petrology*, 36(6), 1633-1646. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.petrology.a037268>
- Dixon, E. J., Stolper, E. M., & 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(6), 1607-1631.
- Donnelly, K. E., Goldstein, S. L., Langmuir, C. H., & Spiegelman, M. (2004). Origin of enriched ocean ridge basalts and implications for mantle dynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, 226(3-4), 347-366. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.07.019>

- Dyar, M. D. (1985). A review of Mössbauer data on inorganic glasses: the effects of composition on iron valency and coordination. *American Mineralogist*, 70, 304-316.
- Dyar, M. D., Agresti, D. G., Schaefer, M. W., Grant, C. A., & Sklute, E. C. (2006). Mössbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 34, 83-125. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.34.031405.125049>

E

- Eggins, S. M. (1993). Origin and differentiation of picritic arc magmas, Ambae (Aoba), Vanuatu. *Contrib Mineral Petrol*, 114, 79-100.
- Evans, K. A. (2012). The redox budget of subduction zones. *Earth-Science Reviews*, 113, 11-32. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.03.003>
- Evans, K. A., & Powell, R. (2015). The effect of subduction on the sulphur, carbon and redox budget of lithospheric mantle. *Journal of Metamorphic Geology*, 33, 649-670. <https://doi.org/10.1111/jmg.12140>

F

- Faure, F., & Schiano, P. (2005). Experimental investigation of equilibration conditions during forsterite growth and melt inclusion formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 236(3-4), 882-898. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.04.050>
- Fialin, M., Wagner, C., Métrich, N., Humler, E., Galoisy, L., & Bézou, A. (2001). Fe³⁺/ΣFe vs. FeLa peak energy for minerals and glasses: Recent advances with the electron microprobe. *American Mineralogist*, 86, 456-465. <https://doi.org/10.2138/am-2001-0409>
- Foden, J., Sossi, P. A., & Nebel, O. (2018). Controls on the iron isotopic composition of global arc magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, 494, 190-201. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.039>
- Foley, S. F. (2011). A reappraisal of redox melting in the earth's mantle as a function of tectonic setting and time. *Journal of Petrology*, 52(7-8), 1363-1391. <https://doi.org/10.1093/petrology/egq061>
- Francalanci, L., Manetti, P., & Peccerillo, A. (1989). Volcanological and magmatological evolution of Stromboli volcano (Aeolian Islands): the roles of fractional crystallization, magma mixing, crustal contamination and source heterogeneity. *Bull. Volcanol.*, 51, 355-378.
- Francalanci, L., Taylor, S. R., McCulloch, M. T., & Woodhead, J. D. (1993). Contributions to Mineralogy and Petrology Geochemical and isotopic variations in the calc-alkaline rocks of Aeolian arc, southern Tyrrhenian Sea, Italy: constraints on magma genesis. *Contrib Mineral Petrol*, 113, 300-313.
- Frezzotti, M.-L. (2001). Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications to petrology. *Lithos*, 55, 273-299.
- Frost, B. R. (1991). Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 25(1), 1-9.
- Frost, B. R., & Ballhaus, C. (1998). Comment on "Constraints on the origin of the oxidation state of mantle overlying subduction zones: An example from Simcoe, Washington, USA" by A. D. Brandon and D. S. Draper. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(2), 329-331. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00008-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00008-8)
- Frost, D. J., & McCammon, C. A. (2008). The Redox State of Earth's Mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 36(1), 389-420. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.36.031207.124322>
- Fudali, R. F. (1965). Oxygen fugacities of basaltic and andesitic magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29(9), 1063-1075. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(65\)90103-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(65)90103-1)

G

- Gaetani, G. A. (2016). The behavior of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ during partial melting of spinel lherzolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 185, 64-77. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.03.019>
- Gaetani, G. A., O'Leary, J. A., Shimizu, N., Bucholz, C. E., & Newville, M. (2012). Rapid reequilibration of H_2O and oxygen fugacity in olivine-hosted melt inclusions. *Geology*, 40(10), 915-918. <https://doi.org/10.1130/G32992.1>
- Gaetani, G. A., & Watson, E. B. (2000). Open system behavior of olivine-hosted melt inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 183, 27-41. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00260-0](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00260-0)
- Gaetani, G. A., & Watson, E. B. (2002). Modeling the major-element evolution of olivine-hosted melt inclusions. *Chemical Geology*, 183, 25-41. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00370-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00370-9)
- Gaillard, F., Scaillet, B., Pichavant, M., & Iacono-Marziano, G. (2015). The redox geodynamics linking basalts and their mantle sources through space and time. *Chemical Geology*, 418, 217-233. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.07.030>
- Gale, A., Laubier, M., Escrig, S., & Langmuir, C. H. (2013). Constraints on melting processes and plume-ridge interaction from comprehensive study of the FAMOUS and North Famous segments, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 365, 209-220. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.01.022>
- Gerlach, T. M. (1993). Oxygen buffering of Kilauea volcanic gases and the oxygen fugacity of Kilauea basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 795-814. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90169-W](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90169-W)
- Gioncada, A., Mazzuoli, R., Bisson, M., & 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. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(02\)00502-4](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(02)00502-4)
- Gioncada, A., Sbrana, A., Clocchiatti, R., Massare, D., Bottazzi, P., & Ottolini, L. (1998). A study of melt inclusions at Vulcano (Aeolian Islands, Italy): insights on the primitive magmas and on the volcanic feeding system. *Bull. Volcanol.*, 60, 286-306.
- Gorton, M. P. (1977). The geochemistry and origin of quaternary volcanism in the New Hebrides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 1257-1270. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90071-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90071-0)
- Grove, T. L., Till, C. B., Lev, E., Chatterjee, N., & Médard, E. (2009). Kinematic variables and water transport control the formation and location of arc volcanoes. *Nature*, 459(7247), 694-697. <https://doi.org/10.1038/nature08044>

H

- Hart, S. R., & Dunn, T. (1993). Experimental cpx/melt partitioning of 24 trace elements. *Contrib Mineral Petrol*, 113, 1-8.
- Hartley, M. E., Maclennan, J., Edmonds, M., & Thordarson, T. (2014). Reconstructing the deep CO_2 degassing behaviour of large basaltic fissure eruptions. *Earth and Planetary Science Letters*, 393, 120-131. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.02.031>
- Hartley, M. E., Shorttle, O., Maclennan, J., Moussallam, Y., & Edmonds, M. (2017). Olivine-hosted melt inclusions as an archive of redox heterogeneity in magmatic systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 479, 192-205. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.09.029>
- Hauri, E. (2002). SIMS analysis of volatiles in silicate glasses, 2: isotopes and abundances in Hawaiian melt inclusions. *Chemical Geology*, 183, 115-141.
- Hauri, E. H., Wagner, T. P., & Grove, T. L. (1994). Experimental and natural partitioning of Th, U, Pb and other trace elements between garnet, clinopyroxene and basaltic melts. *Chemical Geology*, 117, 149-166.

Helgason, O., Steinhórnsson, S., & Morup, S. (1992). Rates of redox reactions in basaltic melts determined by Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions*, 70, 985-988.

Humphreys, M. C. S., Brooker, R. A., Fraser, D. G., Burgisser, A., Mangan, M. T., & McCammon, C. (2014). Coupled interactions between volatile activity and Fe oxidation state during arc crustal processes. *Journal of Petrology*, 56(4), 795-814. <https://doi.org/10.1093/petrology/egv017>

J

Jayasuriya, K. D., O'Neill, H. S. C., Berry, A. J., & Campbell, S. J. (2004). A Mössbauer study of the oxidation state of Fe in silicate melts. *American Mineralogist*, 89, 1597-1609.

Jenner, F. E., O'Neill, H. S. C., Arculus, R. J., & Mavrogenes, J. A. (2010). The magnetite crisis in the evolution of arc-related magmas and the initial concentration of Au, Ag and Cu. *Journal of Petrology*, 51(12), 2445-2464. <https://doi.org/10.1093/petrology/egq063>

Johnson, K. T. M., Dick, H. J. B., & Shimizu, N. (1990). Melting in the oceanic upper mantle: An ion microprobe study of diopsides in abyssal peridotites. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 95(B3), 2661-2678. <https://doi.org/10.1029/JB095iB03p02661>

Jugo, P. J., Luth, R. W., & Richards, J. P. (2005). Experimental data on the speciation of sulfur as a function of oxygen fugacity in basaltic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(2), 497-503. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.011>

Jugo, P. J., Wilke, M., & Botcharnikov, R. E. (2010). Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20), 5926-5938. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.07.022>

K

Kamenetsky, V. (1996). Methodology for the study of melt inclusions in Cr-spinel, and implications for parental melts of MORB from FAMOUS area. *Earth and Planetary Science Letters*, 142(3-4), 479-486. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(96\)00117-3](https://doi.org/10.1016/0012-821x(96)00117-3)

Kamenetsky, V. S., Pompilio, M., Métrich, N., Sobolev, A. V., Kuzmin, D. V., & Thomas, R. (2007). Arrival of extremely volatile-rich high-Mg magmas changes explosivity of Mount Etna. *Geology*, 35(3), 255-258. <https://doi.org/10.1130/G23163A.1>

Kelley, K. A., & Cottrell, E. (2009). Water and the Oxydation State of Subduction Zone Magmas. *Science*, 325(5940), 605-607. <https://doi.org/10.1126/science.1174156>

Kelley, K. A., & Cottrell, E. (2012). The influence of magmatic differentiation on the oxidation state of Fe in a basaltic arc magma. *Earth and Planetary Science Letters*, 329-330, 109-121. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.02.010>

Kent, A. J. R. (2008). Met inclusions in basaltic and related volcanic rocks. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 69, 273-331. <https://doi.org/10.2138/rmg.2008.69.8>

Kilinc, A., Carmichael, I. S. E., Rivers, M. L., & Sack, R. O. (1983). The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 83(1-2), 136-140. <https://doi.org/10.1007/BF00373086>

Kohlstedt, D. L., & Mackwell, S. J. (1998). Diffusion of hydrogen and intrinsic point defects in olivine. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 207(1-2), 147-162.

Kress, V. C., & Carmichael, I. S. E. (1991). Mineralogy and Petrology The compressibility of silicate liquids containing Fe₂O₃ and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contrib Mineral Petrol*, 108, 82-92.

L

- Lagarde, P., Flank, A. M., Vantelon, D., & Janousch, M. (2007). Micro-soft x-ray spectroscopy with the LUCIA beamline. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 882, No. 1, pp. 852-857). American Institute of Physics. <https://doi.org/10.1063/1.2644683>
- Lagarec, K., & Rancourt, D. G. (1997). Extended Voigt-based analytic lineshape method for determining N-dimensional correlated hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 129, 266-280. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(97\)00284-X](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(97)00284-X)
- Landi, P., Corsaro, R. A., Francalanci, L., Civetta, L., Miraglia, L., Pompilio, M., & Tesoro, R. (2009). Magma dynamics during the 2007 Stromboli eruption (Aeolian Islands, Italy): Mineralogical, geochemical and isotopic data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 182(3-4), 255-268. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.11.010>
- Lange, R. A., & Carmichael, I. S. E. (1989). Ferric-ferrous equilibria in Na_2O -FeO-Fe₂O₃-SiO₂ melts: Effects of analytical techniques on derived partial molar volumes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 2195-2204. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90343-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90343-8)
- Langmuir, C. H., Klein, E. M., & Plank, T. (1992). Petrological systematics of mid-ocean ridge basalts: Constraints on melt generation beneath ocean ridges. *Mantle flow and melt generation at mid-ocean ridges*, 71, 183-280.
- 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 II*, (p. 276).
- Laubier, M., Gale, A., & Langmuir, C. H. (2012). Melting and crustal processes at the FAMOUS segment (mid-atlantic ridge): New insights from olivine-hosted melt inclusions from multiple samples. *Journal of Petrology*, 53(4), 665-698. <https://doi.org/10.1093/petrology/egr075>
- Laubier, M., Grove, T. L., & Langmuir, C. H. (2014). Trace element mineral/melt partitioning for basaltic and basaltic andesitic melts: An experimental and laser ICP-MS study with application to the oxidation state of mantle source regions. *Earth and Planetary Science Letters*, 392, 265-278. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.01.053>
- 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(1-2), 129-150. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.02.002>
- Lee, C. T. A., Leeman, W. P., Canil, D., & Li, Z. X. A. (2005). Similar V/Sc systematics in MORB and arc basalts: Implications for the oxygen fugacities of their mantle source regions. *Journal of Petrology*, 46(11), 2313-2336. <https://doi.org/10.1093/petrology/egi056>
- Lee, C. T. A., Luffi, P., Le Roux, V., Dasgupta, R., Albarède, F., & Leeman, W. P. (2010). The redox state of arc mantle using Zn/Fe systematics. *Nature*, 468, 681-685. <https://doi.org/10.1038/nature09617>
- Lee, C. T. A., Luffi, P., Plank, T., Dalton, H., & Leeman, W. P. (2009). Constraints on the depths and temperatures of basaltic magma generation on Earth and other terrestrial planets using new thermobarometers for mafic magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, 279(1-2), 20-33. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.12.020>
- Li, Z. X. A., & Lee, C. T. A. (2004). The constancy of upper mantle $f\text{O}_2$ through time inferred from V/Sc ratios in basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 228, 483-493. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.10.006>
- Long, G. J., Cranshaw, T. E., & Longworth, G. (1983). The ideal Mössbauer effect absorber thickness. *Mössbauer Effect Reference and Data Journal*, 6(2), 42-49.
- Lowenstern, J. B. (1994). Chlorine, fluid immiscibility, and degassing in peralkaline magmas from Pantelleria, Italy. *American Mineralogist*, 79, 353-369.

M

- Magnien, V., Neuville, D. R., Cormier, L., Mysen, B. O., Briois, V., Belin, S., Pinet, O., & Richet, P. (2004). Kinetics of iron oxidation in silicate melts: A preliminary XANES study. *Chemical Geology*, 213(1-3), 253-263. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.047>
- Mallmann, G., & O'Neill, H. S. C. (2009). The crystal/melt partitioning of V during mantle melting as a function of oxygen fugacity compared with some other elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb). *Journal of Petrology*, 50(9), 1765-1794. <https://doi.org/10.1093/petrology/egp053>
- Mallmann, G., & O'Neill, H. S. C. (2013). Calibration of an empirical thermometer and oxybarometer based on the partitioning of sc, Y and V between olivine and silicate melt. *Journal of Petrology*, 54(5), 933-949. <https://doi.org/10.1093/petrology/egt001>
- Mandarano, M., Paonita, A., Martelli, M., Viccaro, M., Nicotra, E., & Millar, I. L. (2016). Revealing magma degassing below closed-conduit active volcanoes: Geochemical features of volcanic rocks versus fumarolic fluids at Vulcano (Aeolian Islands, Italy). *Lithos*, 248-251, 272-287. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.01.026>
- Mao, H. K., Virgo, D., & Bell, P. M. (1973). Analytical and experimental study of iron and titanium in orange glass from Apollo 17 soil sample 74220. *Proceedings of the Lunar Science Conference*, 4, 397.
- Mathez, E. A. (1984). Influence of degassing on oxidation states of basaltic magmas. *Nature*, 310, 371-375.
- Mccammon, C. A. (2004). Mössbauer spectroscopy: Applications. In A. Beran & E. Libowitzky (Éd.), *Spectroscopic methods in mineralogy* (p. 662). Budapest: Eötvös University Press.
- Médard, E., & Grove, T. L. (2008). The effect of H₂O on the olivine liquidus of basaltic melts: Experiments and thermodynamic models. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(4), 417-432. <https://doi.org/10.1007/s00410-007-0250-4>
- Mercier, M., Muro, A. Di, Métrich, N., Giordano, D., Belhadj, O., & Mandeville, C. W. (2010). Spectroscopic analysis (FTIR, Raman) of water in mafic and intermediate glasses and glass inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(19), 5641-5656. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.06.020>
- Métrich, N., Berry, A. J., O'Neill, H. S. C., & Susini, J. (2009a). The oxidation state of sulfur in synthetic and natural glasses determined by X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(8), 2382-2399. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.025>
- Métrich, N., Bertagnini, A., & Di Muro, A. (2009b). Conditions of magma storage, degassing and ascent at Stromboli: New insights into the volcano plumbing system with inferences on the eruptive dynamics. *Journal of Petrology*, 51(3), 603-626. <https://doi.org/10.1093/petrology/egp083>
- Métrich, N., Bertagnini, A., Landi, P., & Rosi, M. (2001). Crystallization driven by decompression and water loss at Stromboli volcano (Aeolian Islands, Italy). *Journal of Petrology*, 42(8), 1471-1490. <https://doi.org/10.1093/petrology/42.8.1471>
- Moretti, R., & Ottonello, G. (2003). Polymerization and disproportionation of iron and sulfur in silicate melts: Insights from an optical basicity-based approach. In *Journal of Non-Crystalline Solids*, 323, 111-119. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00297-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00297-7)
- Moune, S., Sigmarsson, O., Schiano, P., Thordarson, T., & Keiding, J. K. (2012). Melt inclusion constraints on the magma source of Eyjafjallajökull 2010 flank eruption. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 117, B00C07. <https://doi.org/10.1029/2011JB008718>
- Moussallam, Y., Edmonds, M., Scaillet, B., Peters, N., Gennaro, E., Sides, I., & Oppenheimer, C. (2016). The impact of degassing on the oxidation state of basaltic magmas: A case study of Kīlauea volcano. *Earth and Planetary Science Letters*, 450, 317-325. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.06.031>
- Mysen B. O., & Virgo, D. (1989). Redox equilibria, structure, and properties of Fe-bearing aluminosilicate melts: Relationships among temperature, composition, and oxygen fugacity in the system. *American Mineralogist*, 74, 58-76.

Mysen, B. O., Virgo, D., Neumann, E. R., & Seifert, F. A. (1985). Redox equilibria and the structural states of ferric and ferrous iron in melts in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-Fe-O: relationships between redox equilibria, melt structure and liquidus phase equilibria. *American Mineralogist*, 70, 317-331. <https://doi.org/scopus/2-s2.0-0022007681>

N

Nakamura, A., & Schmalzried, H. (1983). On the Nonstoichiometry and Point Defects of Olivine. *Phys Chem Minerals*, 10, 27-37.

Nebel, O., Sossi, P. A., Bénard, A., Wille, M., Vroon, P. Z., & Arculus, R. J. (2015). Redox-variability and controls in subduction zones from an iron-isotope perspective. *Earth and Planetary Science Letters*, 432, 142-151. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.09.036>

O

O'Neill, H. S. C., Berry, A. J., & Mallmann, G. (2018). The oxidation state of iron in Mid-Ocean Ridge Basaltic (MORB) glasses: Implications for their petrogenesis and oxygen fugacities. *Earth and Planetary Science Letters*, 504, 152-162. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.10.002>

Osborn, E. F. (1959). Role of oxygen pressure in the crystallization and differentiation of basaltic magma. *American Journal of Science*, 257, 609-647.

Ottonello, G., Moretti, R., Marini, L., & Vetusch Zuccolini, M. (2001). Oxidation state of iron in silicate glasses and melts: A thermochemical model. *Chemical Geology*, 174, 157-179. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00314-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00314-4)

P

Partzsch, G. M., Lattard, D., & McCammon, C. (2004). Mössbauer spectroscopic determination of Fe³⁺/Fe²⁺ in synthetic basaltic glass: A test of empirical *f*O₂ equations under superliquidus and subliquidus conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147, 565-580. <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0571-5>

Peate, D. W., Pearce, J. A., Hawkesworth, C. J., Colley, H., Edwards, C. M. H., & Hirose, K. (1997). Geochemical variations in Vanuatu arc lavas: The role of subducted material and a variable mantle wedge composition. *Journal of Petrology*, 38(10), 1331-1358. <https://doi.org/10.1093/etroj/38.10.1331>

Penner-Hahn, J. E. (2005). X-ray absorption spectroscopy. *e LS*. <https://doi.org/doi:10.1038/npg.els.0002984>

Pichavant, M., Brugier, Y., & Di Muro, A. (2016). Petrological and Experimental Constraints on the Evolution of Piton de la Fournaise Magmas. In P. Bachelery, J.-F. Lenat, A. Di Muro, & L. Michon, *Active Volcanoes of the Southwest Indian Ocean: Piton de la Fournaise and Karthala* (p. 171-184). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-31395-0_10

Piochi, M., De Astis, G., Petrelli, M., Ventura, G., Sulpizio, R., & Zanetti, A. (2009). Constraining the recent plumbing system of Vulcano (Aeolian Arc, Italy) by textural, petrological, and fractal analysis: The 1739 A.D. Pietre Cotte lava flow. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10(1). <https://doi.org/10.1029/2008GC002176>

Portnyagin, M., Almeev, R., Matveev, S., & Holtz, F. (2008). Experimental evidence for rapid water exchange between melt inclusions in olivine and host magma. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(3-4), 541-552. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.05.020>

Potapkin, V., Chumakov, A. I., Smirnov, G. V., Celse, J. P., Rüffer, R., McCammon, C., & Dubrovinsky, L. (2012). The ⁵⁷Fe Synchrotron Mössbauer Source at the ESRF. *Journal of Synchrotron Radiation*, 19, 559-569. <https://doi.org/10.1107/S0909049512015579>

- Prescher, C., McCammon, C., & Dubrovinsky, L. (2012). MossA: A program for analyzing energy-domain Mössbauer spectra from conventional and synchrotron sources. *Journal of Applied Crystallography*, *45*, 329-331. <https://doi.org/10.1107/S0021889812004979>
- Putirka, K. D. (2005). Mantle potential temperatures at Hawaii, Iceland, and the mid-ocean ridge system, as inferred from olivine phenocrysts: Evidence for thermally driven mantle plumes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *6*(5). <https://doi.org/10.1029/2005GC000915>

Q

- Qin, Z., Lu, F., & Anderson, A. T. J. (1992). Diffusive reequilibration of melt and fluid inclusions. *American Mineralogist*, *77*, 565-576.
- Quidelleur, X., Gillot, P. Y., Filoche, G., & Lefèvre, J. C. (2005). Fast geochemical changes and rapid lava accumulation at Stromboli island (Italy) inferred from K-Ar dating and paleomagnetic variations recorded at 60 and 40 ka. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *141*(3-4), 177-193. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2004.10.004>

R

- Rancourt, D. G. (1989). Accurate Site Populations from Mössbauer Spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, *B44*(2), 199-210. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(89\)90428-X](https://doi.org/10.1016/0168-583X(89)90428-X)
- Rancourt, D. G., McDonald, A. M., Lalonde, A. E., & Ping, J. Y. (1993). Mössbauer absorber thicknesses for accurate site populations in Fe-bearing minerals. *American Mineralogist*, *78*(1-2), 1-7.
- Rancourt, D. G., & Ping, J. Y. (1991). Voigt-based methods for arbitrary-shape static hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, *B58*, 85-97.
- Ravel, B., & Newville, M. (2005). ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, *12*, 537-541. <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>
- Rhodes, J. M., & Vollinger, M. J. (2005). Ferric/ferrous ratios in 1984 Mauna Loa lavas: A contribution to understanding the oxidation state of Hawaiian magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *149*, 666-674. <https://doi.org/10.1007/s00410-005-0662-y>
- Roedder, E. (1979). Origin and significance of magmatic inclusions. *Bulletin de Minéralogie*, *102*(5), 487-510. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1979.7299>
- Roeder, P. L., & Emslie, R. F. (1970). Olivine-Liquid Equilibrium. *Contr. Mineral. and Petrol*, *29*, 275-289.
- Roeder, P. L., Thornber, C., Poustovetov, A., & Grant, A. (2003). Morphology and composition of spinel in Pu'u 'O'o lava (1996-1998), Kilauea volcano, Hawaii. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *123*, 245-265. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(02\)00508-5](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(02)00508-5)
- Rose-Koga, E. F., Koga, K. T., Schiano, P., Le Voyer, M., Shimizu, N., Whitehouse, M. J., & Clocchiatti, R. (2012). Mantle source heterogeneity for South Tyrrhenian magmas revealed by Pb isotopes and halogen contents of olivine-hosted melt inclusions. *Chemical Geology*, *334*, 266-279. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.033>
- Rosi, M., Bertagnini, A., & Landi, P. (2000). Onset of the persistent activity at Stromboli Volcano (Italy). *Bulletin of Volcanology*, *62*, 294-300. <https://doi.org/10.1007/s004450000098>
- Rossano, S., Balan, Á. E., Morin, Á. G., Bauer, J.-P., Calas, G., & Brouder, Á. C. (1999). ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy of tektites. *Phy Chem Minerals*, *26*, 530-538.
- Rüffer, R., & Chumakov, A. I. (1996). Nuclear-resonance beamline at ESRF. *Il Nuovo Cimento D*, *97/98*, 589-604. <https://doi.org/10.1007/BF02458921>

S

- Sack, R. O., Carmichael, I. S. F., Rivers, M., & Ghiorso, M. S. (1980). Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 75, 369-376. <https://doi.org/10.1007/BF00373086>
- Salters, V. J. M., & Stracke, A. (2004). Composition of the depleted mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5(5). <https://doi.org/10.1029/2003GC000597>
- Schiano, P. (2003). Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals. *Earth-Science Reviews*, 63(1-2), 121-144. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(03\)00034-5](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(03)00034-5)
- 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., & Busa, T. (2001). Transition of Mount Etna lavas from a mantle-plume to an island-arc magmatic source. *Nature*, 412, 900-904.
- Schiavi, F., Bolfan-Casanova, N., Withers, A. C., Médard, E., Laumonier, M., Laporte, D., Flaherty, T., & Gómez-Ulla, A. (2018). Water quantification in silicate glasses by Raman spectroscopy: Correcting for the effects of confocality, density and ferric iron. *Chemical Geology*, 483, 312-331. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.02.036>
- Schiavi, F., Rosciglione, A., Kitagawa, H., Kobayashi, K., Nakamura, E., Nuccio, P. M., Ottolini, L., Paonita, A., & Vannucci, R. (2015). Geochemical heterogeneities in magma beneath Mount Etna recorded by 2001-2006 melt inclusions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 16(7), 2109-2126. <https://doi.org/10.1002/2015GC005786>
- Shaw, A. M., Hauri, E. H., Fischer, T. P., Hilton, D. R., & Kelley, K. A. (2008). Hydrogen isotopes in Mariana arc melt inclusions: Implications for subduction dehydration and the deep-Earth water cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 275(1-2), 138-145. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.08.015>
- Shorttle, O., Moussallam, Y., Hartley, M. E., MacLennan, J., Edmonds, M., & Murton, B. J. (2015). Fe-XANES analyses of Reykjanes Ridge basalts: Implications for oceanic crust's role in the solid Earth oxygen cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 427, 272-285. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.07.017>
- Sigmarsson, O., Vlastelic, I., Andreassen, R., Bindeman, I., Devidal, J. L., Moune, S., Keiding, J. K., Larsen, G., Höskuldsson, A., & Thordarson, Th. (2011). Remobilization of silicic intrusion by mafic magmas during the 2010 Eyjafjallajökull eruption. *Solid Earth*, 2, 271-281. <https://doi.org/10.5194/se-2-271-2011>
- Smirnov, G. V., Van Buerck, U., Chumakov, A. I., Baron, A. Q. R., & Rüffer, R. (1997). Synchrotron Mössbauer source. *Physical Review B*, 55(9), 5811.
- Sobolev, A. V. (1996). Melt inclusions in minerals as a source of principle petrological information. *Petrology*, 4(3), 228-239.
- Sorbadère, F. (2013). Apport des inclusions magmatiques et de la fusion expérimentale d'une source mixte péridotite-pyroxénite à l'étude des mécanismes de genèse des magmas d'arc sous-saturés en silice. *Université Blaise Pascal*, (p. 268).
- Sorbadere, F., Schiano, P., Métrich, N., & Garaebiti, E. (2011). Insights into the origin of primitive silica-undersaturated arc magmas of Aoba volcano (Vanuatu arc). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162, 995-1009. <https://doi.org/10.1007/s00410-011-0636-1>
- Spandler, C., & O'Neill, H. S. C. (2010). Diffusion and partition coefficients of minor and trace elements in San Carlos olivine at 1,300°C with some geochemical implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 159(6), 1-28. <https://doi.org/10.1007/s00410-009-0456-8>
- Spandler, C., O'Neill, H. S. C., & Kamenetsky, V. S. (2007). Survival times of anomalous melt inclusions from element diffusion in olivine and chromite. *Nature*, 447(7142), 303-306. <https://doi.org/10.1038/nature05759>

- Spilliaert, N. (2006). Dynamiques de remontée, dégazage et éruption des magmas basaltiques riches en volatils : traçage par les inclusions vitreuses et modélisation des processus dans le cas de l'Étna, 2000-2002. *Institut de physique du globe de Paris - IPGP*, (p. 295).
- Stasiuk, M. V., & Russell, J. K. (1989). Petrography and chemistry of the Meager Mountain volcanic complex, southwestern British Columbia. *Current research, part E. Geological Survey of Canada, Paper*, 89, 189-196.
- Stolper, E., & Holloway, J. R. (1988). Experimental determination of the solubility of carbon dioxide in molten basalt at low pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 87(4), 397-408. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(88\)90004-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90004-0)
- Sutton, S. R., Karner, J., Papike, J., Delaney, J. S., Shearer, C., Newville, M., Eng, P., Rivers, M., & Dyar, M. D. (2005). Vanadium K edge XANES of synthetic and natural basaltic glasses and application to microscale oxygen barometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(9), 2333-2348. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.10.013>

T

- Tait, S. (1992). Selective preservation of melt inclusions in igneous phenocrysts. *American Mineralogist*, 77(1-2), 146-155.
- Teng, F. Z., Dauphas, N., Huang, S., & Marty, B. (2013). Iron isotopic systematics of oceanic basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 107, 12-26. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.027>
- Tissandier, L., & Rollion-Bard, C. (2017). Influence of glass composition on secondary ion mass spectrometry instrumental mass fractionation for Si and Ca isotopic analyses. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 31(4), 351-361. <https://doi.org/10.1002/rcm.7799>
- Tonarini, S., Armienti, P., D'orazio, M., & Innocenti, F. (2001). Subduction-like fluids in the genesis of Mt. Etna magmas: evidence from boron isotopes and fluid mobile elements. *Earth and Planetary Science Letters*, 192, 471-483.
- 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. <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0629-4>
- Turner, S. P., Peate, D. W., Hawkesworth, C. J., Eggins, S. M., & Crawford, A. J. (1999). Two mantle domains and the time scales of fluid transfer beneath the Vanuatu arc. *Geology*, 27(11), 963-966. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1999\)027<0963:TMDATT>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1999)027<0963:TMDATT>2.3.CO;2)

V

- Vandenbergh, R. E., De Grave, E., & de Bakker, P. M. A. (1994). On the methodology of the analysis of Mössbauer spectra. *Hyperfine Interactions*, 83, 29-49. <https://doi.org/10.1007/BF02074257>
- Vantelon, D., Trcera, N., Roy, D., Moreno, T., Mailly, D., Guilet, S., Metchalkov, E., Delmotte, F., Lassalle, B., Lagarde, P., & Flank, A. M. (2016). The LUCIA beamline at SOLEIL. *Journal of Synchrotron Radiation*, 23(2), 635-640. <https://doi.org/10.1107/S1600577516000746>
- Viccaro, M., & Zuccarello, F. (2017). Mantle ingredients for making the fingerprint of Etna alkaline magmas: implications for shallow partial melting within the complex geodynamic framework of Eastern Sicily. *Journal of Geodynamics*, 109, 10-23. <https://doi.org/10.1016/j.jog.2017.06.002>
- Virgo, D., & Mysen, B. O. (1985). The structural state of iron in oxidized vs. reduced glasses at 1 atm: A⁵⁷Fe Mössbauer study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 12, 65-76. <https://doi.org/10.1007/BF01046829>

W

- Wallace, P. J., Kamenetsky, V. S., & Cervantes, P. (2015). Melt inclusion CO₂ contents, pressures of olivine crystallization, and the problem of shrinkage bubbles. *American Mineralogist*, *100*(4), 787-794. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5029>
- Walter, M. J. (1998). Melting of Garnet Peridotite and the Origin of Komatiite and Depleted Lithosphere. *Journal of Petrology*, *39*(1), 29-60.
- Waters, L. E., & Lange, R. A. (2016). No effect of H₂O degassing on the oxidation state of magmatic liquids. *Earth and Planetary Science Letters*, *447*, 48-59. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.04.030>
- Waychunas, G. A., Apter, M. J., & Brown, G. E. (1983). X-ray K-edge absorption spectra of Fe minerals and model compounds: Near-edge structure. *Physics and Chemistry of Minerals*, *10*(1), 1-9. <https://doi.org/10.1007/BF01204319>
- Wilke, M. (2005). Fe in magma – An overview. *Annals of Geophysics*, *48*(4/5), 609-617.
- Wilke, M., Behrens, H., Burkhard, D. J. M., & Rossano, S. (2002). The oxidation state of iron in silicic melt at 500 MPa water pressure. *Chemical Geology*, *189*, 55-67. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00042-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00042-6)
- Wilke, M., Farges, F., Petit, P. E., Brown, G. E., & Martin, F. (2001). Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, *86*(5-6), 714-730. <https://doi.org/10.2138/am-2001-5-612>
- Wilke, M., Partzsch, G. M., Bernhardt, R., & Lattard, D. (2004). Determination of the iron oxidation state in basaltic glasses using XANES at the K-edge. *Chemical Geology*, *213*(1-3), 71-87. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.034>
- Wood, J. B., & Virgo, D. (1989). Upper mantle oxidation state: Ferric iron contents of lherzolite spinels by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacities. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *53*(6), 1277-1291. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90062-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90062-8)

Y

- Yamamoto, T. (2008). Assignment of pre-edge peaks in K-edge x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds: Electric dipole or quadrupole? *X-Ray Spectrometry: An International Journal*, *37*(6), 572-584. <https://doi.org/10.1002/xrs.1103>

Z

- Zhang, C., Almeev, R. R., Hughes, E. C., Borisov, A. A., Wolff, E. P., Höfer, H. E., Botcharnikov, R. E., & Koepke, J. (2018). Electron microprobe technique for the determination of iron oxidation state in silicate glasses. *American Mineralogist*, *103*(9), 1445-1454. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6437>
- Zhang, H. L., Cottrell, E., Solheid, P. A., Kelley, K. A., & Hirschmann, M. M. (2018). Determination of Fe³⁺/ΣFe of XANES basaltic glass standards by Mössbauer spectroscopy and its application to the oxidation state of iron in MORB. *Chemical Geology*, *479*, 166-175. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.006>
- Zhang, H. L., Solheid, P. A., Lange, R. A., Handt, A. Von Der, & Hirschmann, M. M. (2015). Accurate determination of Fe³⁺/ΣFe of andesitic glass by Mössbauer spectroscopy. *American Mineralogist*, *100*(8-9), 1967-1977. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5161>
- Zhang, Y. (1998). Mechanical and phase equilibria in inclusion-host systems. *Earth and Planetary Science Letters*, *157*, 209-222.

Annexes

Annexe 1 :

Suppléments de l'article « **Determination of Fe³⁺/ΣFe of olivine-hosted melt inclusions using Mössbauer and XANES spectroscopy** » soumis à *Chemical Geology*.

1 **Supplementary material**

2
3 **Independent determination of Fe³⁺/ΣFe of anhydrous glasses using conventional**
4 **Mössbauer spectroscopy**

5
6 *Analytical conditions*

7
8 The iron speciation of the 12 anhydrous experimental glasses (Table S1 of the
9 Supplementary material) was determined by conventional Mössbauer spectroscopy. Analyzes
10 were carried out at the Bayerisches Geoinstitut, Bayreuth. Glasses were mounted between two
11 pieces of plastic film and centered over a 1000 µm diameter hole drilled in a 25 µm thick Pb
12 foil. Data were collected in transmission mode on a constant acceleration Mössbauer
13 spectrometer with a nominal 370 MBq ⁵⁷Co point source in a 12 µm Rh matrix with active
14 dimension of 500 × 500 µm². The velocity scale was calibrated with a 25 µm thick natural α-
15 Fe foil. A line width of 0.36 mm/s for the outer lines was obtained for α-Fe at room temperature.
16 Analyzes were performed at room temperature with measuring times from 7 hours to 5 days.

17
18 *Fitting methods*

19
20 Several methods were tested to fit the Mössbauer spectra (e.g. Berry et al., 2018; Cottrell
21 et al., 2009) in order to define the best fitting method to apply to our data (Figure S3 and Table
22 S10 of the supplementary material). The best fit as judged by statistics and consistency of
23 parameters across all spectra for reference glasses was obtained with three pseudo-Voigt
24 doublets (Figure S2; method 4 in Figure S3 and Table S10 of the Supplementary material).

25 The values for the center shift (δ), quadrupole splitting (Δ) and the full width at half
26 maximum (FWHM) for each doublet were first set as free to vary. Then, the FWHMs of the
27 three doublets were constrained to be equal when unrealistic values were obtained for hyperfine
28 parameters. Reduced χ^2 values range from 0.95 to 1.93. Values obtained for hyperfine
29 parameters are summarized in Table S13 of the Supplementary material. The values obtained
30 for the hyperfine parameters indicate two doublets attributed to Fe^{3+} and one doublet attributed
31 to Fe^{2+} in the most oxidized glass. In contrast, two doublets attributed to Fe^{2+} and one doublet
32 attributed to Fe^{3+} gave the best fit to spectra of the less oxidized glasses. Three doublets
33 attributed to Fe^{2+} were needed for the most reduced glasses (e.g. Alberto et al., 1996; Berry et
34 al., 2018; Cottrell et al., 2009; Zhang et al., 2018; Table S13 of the Supplementary material).
35 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios were obtained from the relative area of Fe^{3+} doublets. Determination of the 2σ
36 uncertainty is based on both the statistical uncertainty derived from the fit and the
37 reproducibility given by results obtained from the several tested methods. The fit results are
38 reported in Table S1 and Figure S2 of the Supplementary material.

39 The values obtained for the hyperfine parameters in our most reduced glass standards
40 suggest that no Fe^{3+} component is required. However, the doublets are characterized by broad
41 lines and the hyperfine parameters show a systematic overlap of the Fe^{2+} components that
42 suggests that we can't rule out the presence of a small amount of Fe^{3+} in these reference glasses
43 (Figure S2a of the Supplementary material). Therefore, we conclude that we are not able to
44 determine the iron speciation accurately in glasses with $< 10\%$ $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, and for that reason
45 we did not use those in our XANES calibration (Table S1 of the Supplementary material).

46

47

48

49 **Correction of melt inclusion post-entrapment modifications**

50

51 After entrapment, melt inclusions can be affected by processes that modify their
52 composition. Melt inclusions can undergo crystallization of the host phase on their walls,
53 formation of daughter minerals, devitrification, formation of a shrinkage bubble, and/or re-
54 equilibration by diffusion of elements with the host or the external melt (Danyushevsky et al.,
55 2000; Frezzotti, 2001; Gaetani and Watson, 2000, 2002; Schiano, 2003; Tait, 1992). Selected
56 melt inclusions are primary, glassy (i.e. do not show evidence of daughter mineral
57 crystallization or devitrification) and far from any fractures or crystal edges. However, their
58 compositions can be affected by olivine crystallization on the wall of the inclusions and Fe-Mg
59 exchange that can occur between melt inclusions, their host olivine, and the external melt
60 (Danyushevsky et al., 2000; Gaetani and Watson, 2000, 2002). Danyushevsky et al. (2000) have
61 shown that melt inclusions that were reequilibrated with their hosts have low FeO* contents
62 (where * indicates total Fe content of the inclusion) compared to whole rock, groundmass and
63 matrix data collected at the same location. In order to determine whether melt inclusions were
64 affected by those two processes or only by crystallization of the host phase, we compared their
65 “raw” FeO* and MgO contents (i.e., before any correction of post-entrapment crystallization)
66 with those in whole rocks, groundmasses and matrix glasses from samples from the same
67 locations as the melt inclusions. We estimated that when their FeO* contents were similar to
68 those of the whole rocks/glasses at the same MgO content, melt inclusions were not affected by
69 “Fe loss”. In contrast, when they showed lower FeO* contents, they were corrected for “Fe
70 loss” using Petrolg3 software (Danyushevsky and Plechov, 2011), using the FeO* content
71 reported in the rock data as the initial FeO* content of the melt inclusion.

72

73 *Correction of host crystallization*

74

75 Crystallization of olivine on the wall of melt inclusions is usually recognized by a
76 deviation of the Fe-Mg distribution coefficient between olivine and melts from its equilibrium
77 value (0.30 ± 0.03 ; Roeder and Emslie, 1970). Therefore, we calculated the Fe-Mg distribution
78 coefficient between these two phases using the Roeder and Emslie (1970) equation:

$$79 \quad K_{D_{Ol-Liq}}^{Mg-Fe} = \frac{X_{FeO}^{Ol} X_{MgO}^{Liq}}{X_{FeO}^{Liq} X_{MgO}^{Ol}}$$

80 where X_{FeO}^{Ol} and X_{MgO}^{Ol} are FeO and MgO molar fractions in olivine and X_{FeO}^{Liq} and X_{MgO}^{Liq} are FeO
81 and MgO molar fractions in silicate melts. To calculate this coefficient, we determined the FeO
82 content of melts using their $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios obtained by Mössbauer spectroscopy and XANES
83 spectroscopy when no beam damage was recorded. Equilibrium values of the $K_{D_{Ol-Liq}}^{Mg-Fe}$ were
84 calculated using the Toplis (2005) Fe-Mg exchange model. The equation used in this model
85 takes into account the effects of temperature, pressure and the composition of both phases (in
86 particular the contents in silica, alkali and water in the melt) on the Fe-Mg distribution
87 coefficient. When the $K_{D_{Ol-Liq}}^{Mg-Fe}$ value calculated between our melt inclusions and their host
88 olivines deviated from the equilibrium value determined using the Toplis (2005) Fe-Mg
89 exchange model, the major element compositions of melt inclusions were corrected using
90 Petrolog3 software (Danyushevsky and Plechov, 2011). Melt compositions were corrected by
91 dissolving olivine in 0.01% increments (Danyushevsky et al., 2000). Calculations were stopped
92 when the compositions of melts were in equilibrium with their host olivines. As pressure has
93 little effect on the distribution coefficients (Toplis, 2005), we kept it constant at 1 bar. The
94 temperature of olivine crystallization was calculated for each melt inclusion/host olivine pair
95 using equations C and D from the Putirka model (2005). During these calculations, we assumed

96 that Fe³⁺ is perfectly incompatible in olivine and only Fe²⁺ is added to the melt during the
97 correction. The calculations were carried out in a closed system with respect to oxygen.

98

99 *Correction of “Fe loss”*

100

101 When melt inclusions were affected by “Fe-loss” they were simultaneously corrected
102 for crystallization of the host phase and Fe-Mg diffusive reequilibration using Petrolog3
103 software (Danyushevsky and Plechov, 2011).

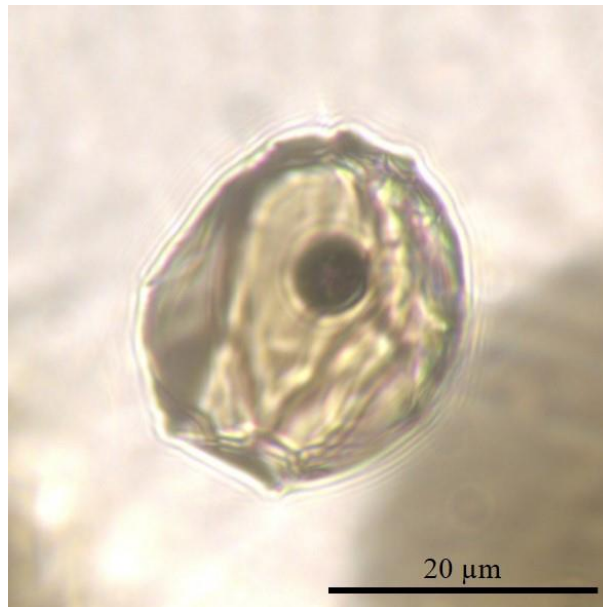
104 Initial FeO* contents of melt inclusions were determined by applying a regression
105 through the variation of FeO* and MgO given by literature data from the corresponding
106 location. As for the crystallization correction, we used the Toplis (2005) Fe-Mg exchange
107 model. The temperature of olivine crystallization was calculated for each melt inclusion/host
108 olivine pair using equations C and D from the Putirka model (2005). During these calculations,
109 we assumed that Fe³⁺ is perfectly incompatible in olivine and only Fe²⁺ is added to the melt
110 during the correction. We kept the pressure constant at 1 bar and the calculations were carried
111 out in a closed system with respect to oxygen.

112

113

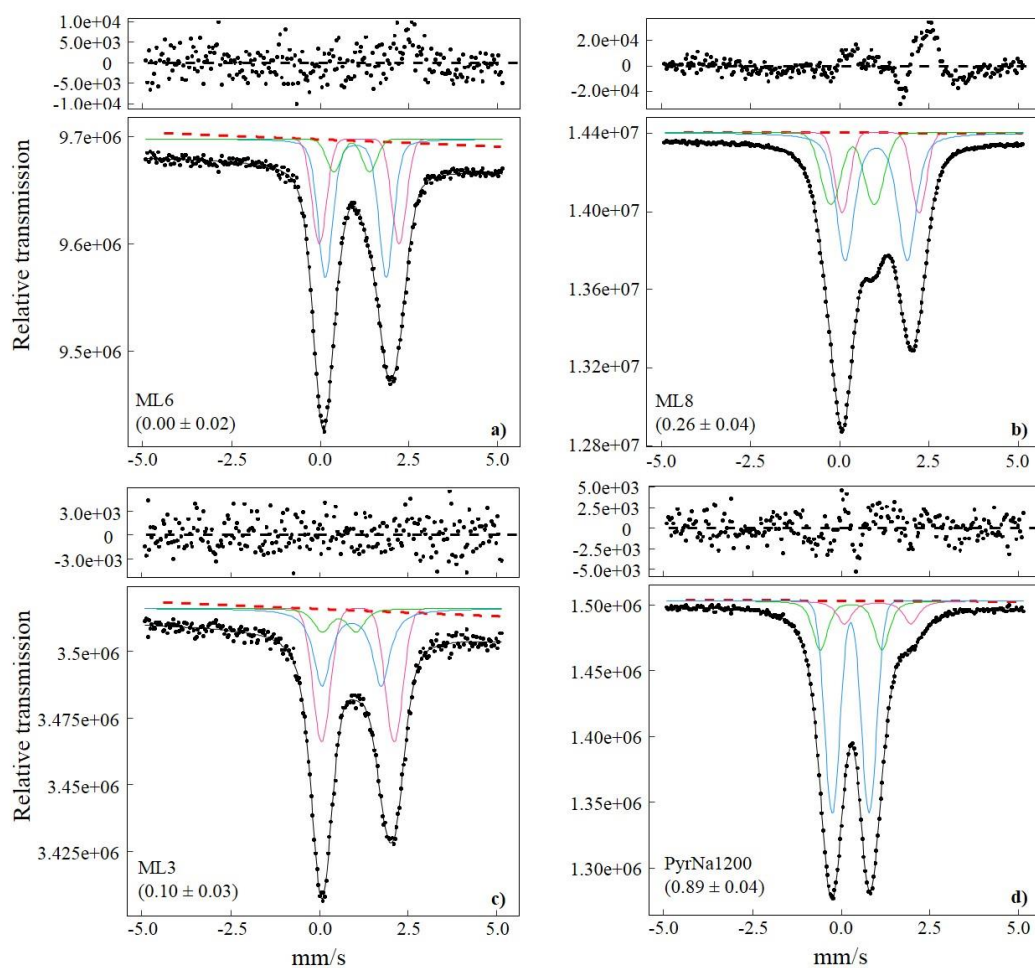
Supplementary figures

114



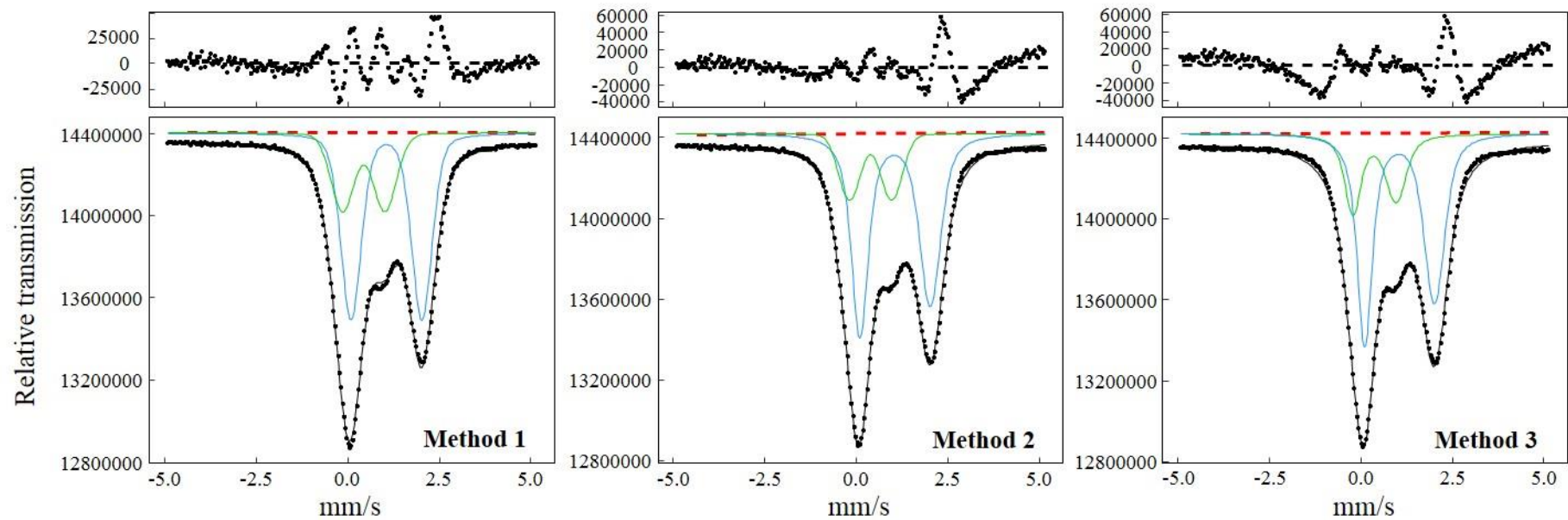
115

116 Figure S1 of the Supplementary material: Photomicrograph of a glassy melt inclusion in a high-
117 Mg olivine from Mount Meager. We selected glassy primary melt inclusions that did not show
118 any evidence of devitrification or crystallization of daughter minerals. The majority of our melt
119 inclusions display bubbles that formed after entrapment.



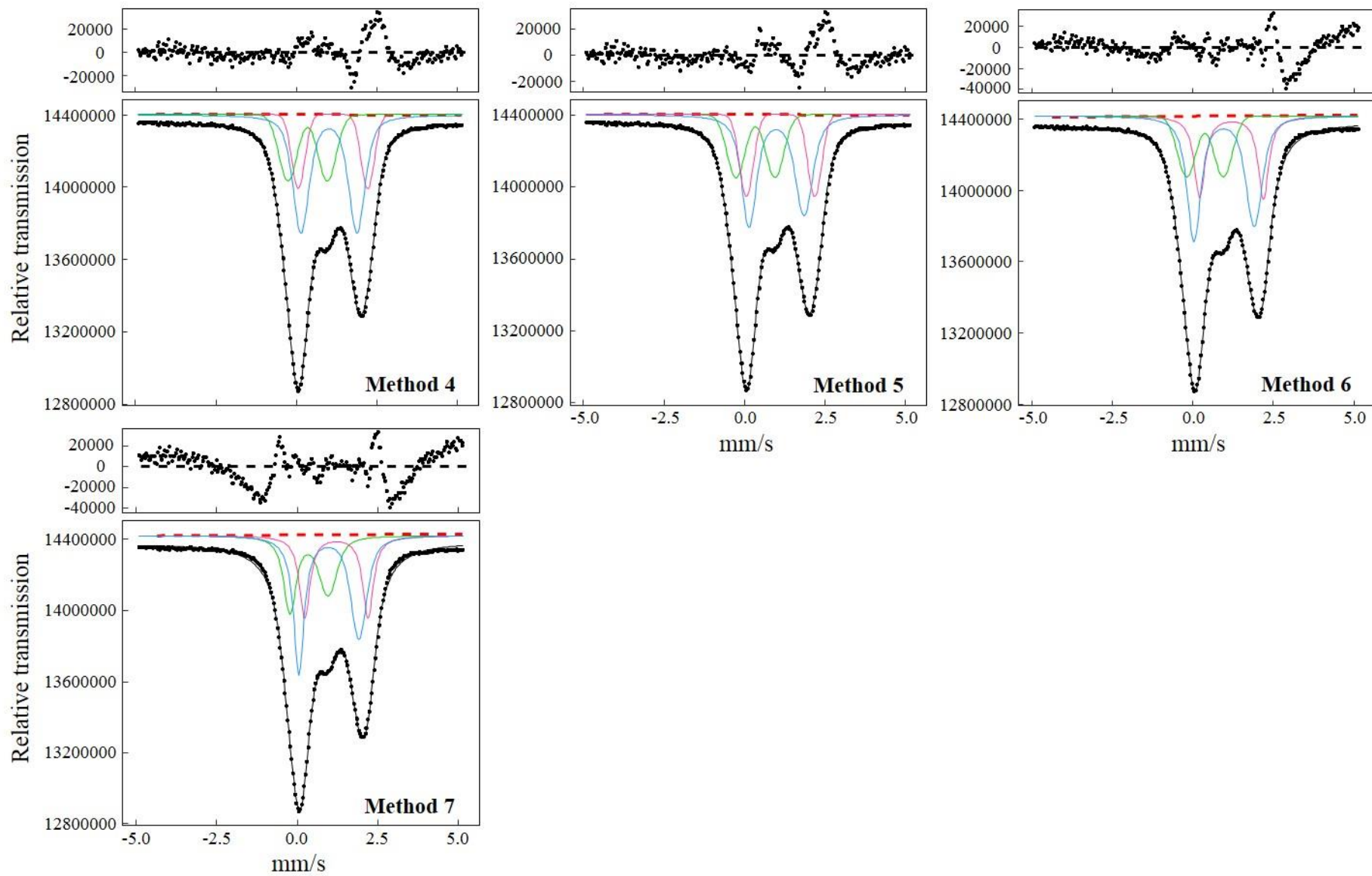
120

121 Figure S2 of the Supplementary material: Results of the fitting procedure of four room
 122 temperature Mössbauer spectra collected of anhydrous basaltic reference glasses (Table S1 of
 123 the Supplementary material). The $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of the glasses are given in brackets. The red
 124 dashed line corresponds to the linear baseline. The black line represents the modeled spectra.
 125 Blue, green and pink lines correspond to the three pseudo-Voigt doublets used to characterize
 126 iron environments. For the most reduced glasses (a) three doublets are attributed to Fe^{2+} . For
 127 reduced and oxidized glasses (b-c), the green pseudo-Voigt doublet is attributed to Fe^{3+} whereas
 128 the other two doublets are attributed to Fe^{2+} . For the more oxidized sample (d), the pink pseudo-
 129 Voigt doublet is attributed to Fe^{2+} whereas the other two doublets are attributed to Fe^{3+} .
 130 Residuals obtained from the fitting procedure are given at the top of the spectra.

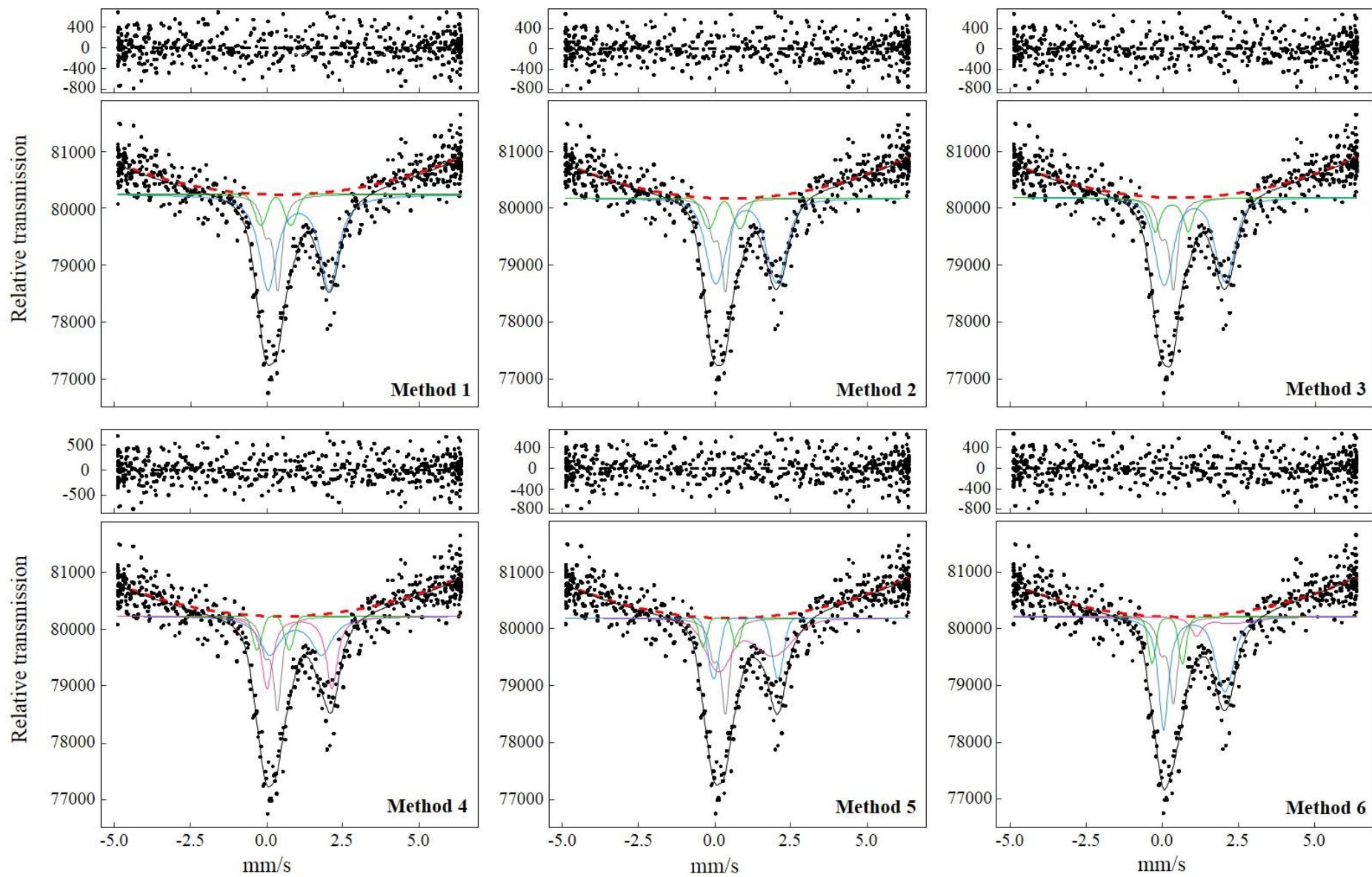


131

132 Figure S3 of the Supplementary material: Continued

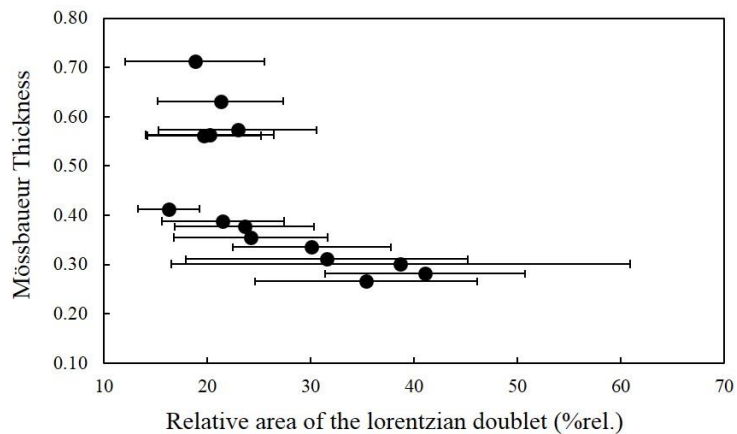


134 Figure S3 of the Supplementary material: Results of seven different Mössbauer fitting procedures tested on the spectrum collected of the ML8
135 anhydrous reference glass (Tables S1 and S10 of the Supplementary material). The red dashed line corresponds to the linear baseline. The black
136 line represents the modeled spectra. Blue and pink lines correspond to the doublets used to characterize Fe²⁺ environments. The green line
137 corresponds to the doublet used to characterize Fe³⁺ environments. Residuals obtained from the fitting procedures are given at the top of the spectra.
138 In methods 1 and 4, lines used to characterize iron environments are pseudo-Voigt doublets. In methods 3 and 7, lines used to characterize iron
139 environments are 2D-Gaussian doublets. In method 2, the blue line is a 2D-Gaussian doublet, while the other one is a pseudo-Voigt doublet. In
140 method 5, the blue line is a 2D-Gaussian doublet, while pink and green lines are pseudo-Voigt doublets. In method 6, blue and pink lines are 2D-
141 Gaussian doublets, while the green line is a pseudo-Voigt doublet. Our preferred fitting method for reference glasses is Method 4.
142



144 Figure S4 of the Supplementary material: Results of six different Mössbauer fitting procedures tested on the spectrum collected in the Ao-T8 melt
145 inclusion (Tables S3 and S10 of the Supplementary material). The red dashed line corresponds to the quadratic baseline. The black line represents
146 the modeled spectrum. The grey line is the Lorentzian doublet used to correct spectra for the presence of ^{57}Fe in the Be lenses. Blue and pink lines
147 correspond to the doublets used to characterize Fe^{2+} environments. The green line corresponds to the doublet used to characterize Fe^{3+} environments
148 Residuals obtained from the fitting procedures are given at the top of the spectra. In Methods 1 and 4, lines used to characterize iron environments
149 are pseudo-Voigt doublets. In method 3, lines used to characterize iron environments are 2D-Gaussian doublets. In method 2, the blue line is a 2D-
150 Gaussian doublet and the other one is a pseudo-Voigt doublet. In method 5, the pink line is a 2D-Gaussian doublet, while blue and green lines are
151 pseudo-Voigt doublets. In method 6, blue and pink lines are 2D-Gaussian doublets, while the green line is a pseudo-Voigt doublet. Our preferred
152 fitting method for melt inclusions is Method 1.

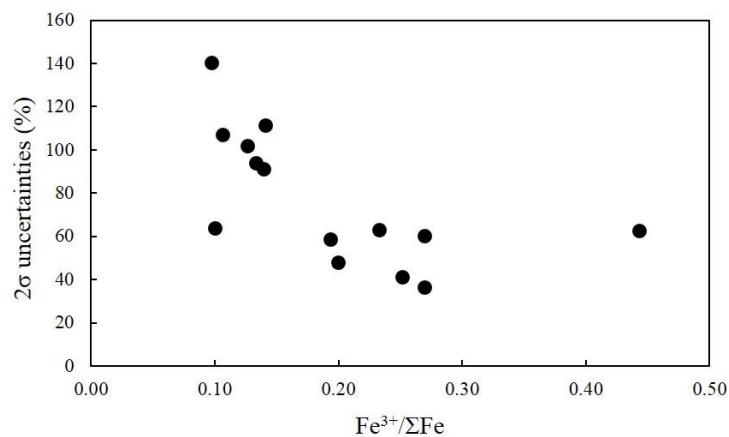
153



154

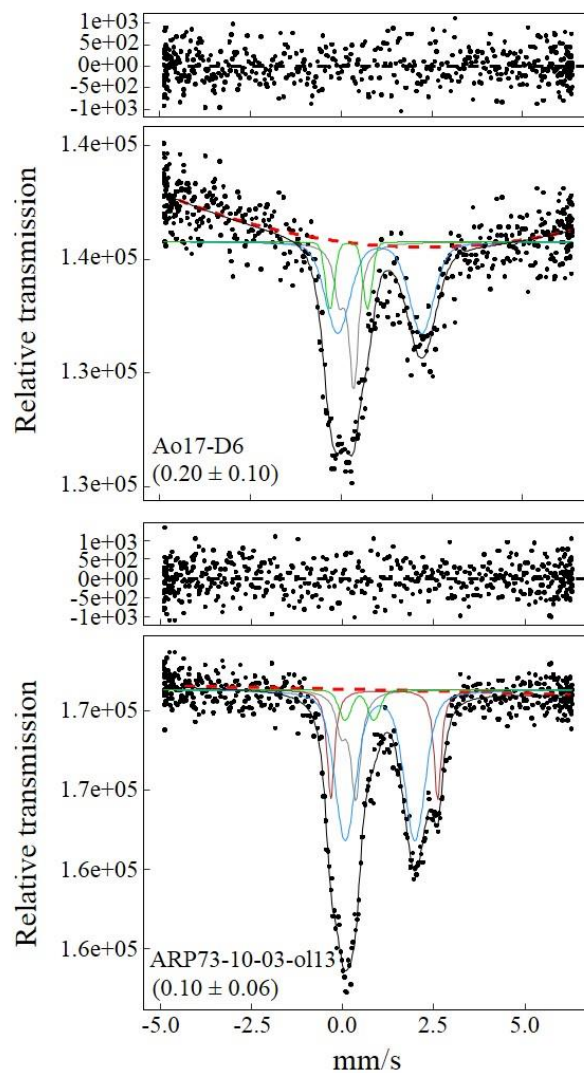
155 Figure S5 of the Supplementary material: Mössbauer thickness of melt inclusions as a function
156 of the relative area of the Lorentzian doublet used to correct spectra for the presence of ^{57}Fe in
157 the Be lenses. Error bars represent 2σ statistical fitting uncertainties in %rel. given for the
158 relative area of the Lorentzian doublet, as reported by the MossA software. Mössbauer
159 thicknesses, relative areas of the Lorentzian doublets and their 2σ uncertainties are given in
160 Table S12 of the Supplementary material.

161



162

163 Figure S6 of the Supplementary material: Relationship between the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio of melt
164 inclusions inferred from Mössbauer spectroscopy and their calculated 2σ uncertainties (Table
165 S3 of the Supplementary material). Uncertainties are given in %.



166

167 Figure S7 of the Supplementary material: Results of the fitting procedure applied to two
168 Mössbauer spectra collected of the Ao17-D6 and the ARP73-10-03-ol13 melt inclusions. The
169 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios derived from the fit are given in brackets. The red dashed line corresponds to
170 the quadratic baseline. The black line represents the modeled spectra. The grey line is the
171 Lorentzian doublet used to correct spectra for the presence of ^{57}Fe contamination in the Be
172 lenses. Blue and green lines are the pseudo-Voigt doublets attributed to Fe^{2+} and Fe^{3+} ,
173 respectively. The brown line corresponds to the Lorentzian doublet used to correct the spectrum
174 collected in the ARP73-10-03-ol13 melt inclusion for olivine contamination. Residuals
175 obtained from the fitting procedure are given at the top of the spectra.

176

Supplementary references

177

178 Alberto, H. V., Pinto Da Cunha, J. L., Mysen, B. O., Gil, J. M., & Ayres De Campos, N. (1996).
179 Analysis of Mössbauer spectra of silicate glasses using a two-dimensional Gaussian
180 distribution of hyperfine parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 194, 48-57.
181 [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00463-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00463-7)

182 Berry, A. J., Stewart, G. A., O'Neill, H. S. C., Mallmann, G., & Mosselmans, J. F. W. (2018).
183 A re-assessment of the oxidation state of iron in MORB glasses. *Earth and Planetary
184 Science Letters*, 483, 114-123. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.11.032>

185 Cottrell, E., Kelley, K. A., Lanzirotti, A., & Fischer, R. A. (2009). High-precision determination
186 of iron oxidation state in silicate glasses using XANES. *Chemical Geology*, 268, 167-179.
187 <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.08.008>

188 Danyushevsky, L. V., Della-Pasqua, F. N., & Sokolov, S. (2000). Re-equilibration of melt
189 inclusions trapped by magnesian olivine phenocrysts from subduction-related magmas:
190 Petrological implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 138, 68-83.
191 <https://doi.org/10.1007/PL00007664>

192 Danyushevsky, L. V., & Plechov, P. (2011). Petrolog3: Integrated software for modeling
193 crystallization processes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(7).
194 <https://doi.org/10.1029/2011GC003516>

195 Frezzotti, M.-L. (2001). Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications to petrology.
196 *Lithos*, 55, 273-299.

197 Gaetani, G. A., & Watson, E. B. (2000). Open system behavior of olivine-hosted melt
198 inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 183, 27-41. [https://doi.org/10.1016/S0012-
199 821X\(00\)00260-0](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00260-0)

200 Gaetani, G. A., & Watson, E. B. (2002). Modeling the major-element evolution of olivine-
201 hosted melt inclusions. *Chemical Geology*, 183, 25-41. [https://doi.org/10.1016/S0009-
202 2541\(01\)00370-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00370-9)

- 203 Putirka, K. D. (2005). Mantle potential temperatures at Hawaii, Iceland, and the mid-ocean
204 ridge system, as inferred from olivine phenocrysts: Evidence for thermally driven mantle
205 plumes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(5).
206 <https://doi.org/10.1029/2005GC000915>
- 207 Roeder, P. L., & Emslie, R. F. (1970). Olivine-Liquid Equilibrium. *Contr. Mineral. and Petrol*,
208 29, 275-289.
- 209 Schiano, P. (2003). Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous
210 minerals. *Earth-Science Reviews*, 63(1-2), 121-144. [https://doi.org/10.1016/S0012-](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(03)00034-5)
211 [8252\(03\)00034-5](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(03)00034-5)
- 212 Tait, S. (1992). Selective preservation of melt inclusions in igneous phenocrysts. *American*
213 *Mineralogist*, 77(1-2), 146-155.
- 214 Toplis, M. J. (2005). The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine
215 and liquid: Criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental
216 systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149, 22-39.
217 <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0629-4>
- 218 Zhang, H. L., Cottrell, E., Solheid, P. A., Kelley, K. A., & Hirschmann, M. M. (2018).
219 Determination of $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ of XANES basaltic glass standards by Mössbauer
220 spectroscopy and its application to the oxidation state of iron in MORB. *Chemical*
221 *Geology*, 479, 166-175. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.006>

Annexes

Table S1 of the Supplementary material: Major element compositions, Fe³⁺/ΣFe estimated and measured and mean centroid positions of the anhydrous experimental glasses.

Experiments#	ML1'	2σ (n=5)	ML2'	2σ (n=5)	ML3	2σ (n=6)	ML4'†	2σ (n=5)	ML5	2σ (n=5)	ML6'	2σ (n=5)	ML7	2σ (n=3)	ML8	2σ (n=3)	ML9	2σ (n=3)
Apparatus	VQF		VQF		VQF		VQF		VQF		VQF		VQF		VQF		VQF	
T (°C)	1350		1350		1350		1350		1350		1350		1350		1350		1350	
P (MPa)	0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1	
SiO ₂	54.32	0.76	52.20	0.53	50.39	0.61	47.96	0.40	49.19	0.80	55.63	0.95	50.06	0.31	50.51	0.69	48.82	0.77
TiO ₂	2.36	0.09	2.27	0.07	2.23	0.06	2.16	0.12	2.16	0.10	2.42	0.05	2.27	0.05	2.22	0.17	2.18	0.09
Al ₂ O ₃	14.36	0.46	13.98	0.45	13.50	0.47	12.84	0.54	13.08	0.39	14.73	0.39	13.20	0.34	13.38	0.21	12.95	0.29
FeO*	8.92	0.22	10.82	0.27	13.13	0.31	17.15	0.30	14.59	0.42	6.42	0.45	12.65	0.13	11.88	0.31	15.32	0.43
MnO	0.25	0.06	0.26	0.09	0.24	0.06	0.18	0.09	0.24	0.03	0.21	0.09	0.23	0.05	0.25	0.05	0.23	0.08
MgO	6.81	0.13	6.66	0.18	6.40	0.17	6.15	0.06	6.31	0.29	6.93	0.25	6.40	0.26	6.41	0.16	6.34	0.23
CaO	11.44	0.41	11.22	0.38	10.61	0.22	10.19	0.33	10.38	0.45	11.62	0.05	10.55	0.37	10.73	0.27	10.26	0.18
Na ₂ O	1.10	0.10	1.87	0.14	2.14	0.11	2.41	0.09	2.52	0.17	0.93	0.10	2.73	0.19	2.65	0.23	2.19	0.06
K ₂ O	0.09	0.07	0.12	0.03	0.13	0.06	0.15	0.07	0.17	0.06	0.10	0.03	0.16	0.08	0.16	0.02	0.12	0.10
Total	99.66		99.41		98.76		99.19		98.62		99.01		98.26		98.18		98.41	
log fO ₂ ^a	-9.13		-7.62		-6.34		-4.59		-4.58		-10.00		-2.84		-4.77		-6.29	
ΔQFM ^b	-2.62		-1.07		0.21		1.97		1.99		-3.52		3.94		2.05		0.52	
Fe ³⁺ /ΣFe ^c	0.05		0.09		0.14		0.26		0.27		0.03		0.43		0.29		0.16	
Fe ³⁺ /ΣFe ^d	0.02		0.05		0.09		0.21		0.22		0.01		0.47		0.23		0.11	
Fe ³⁺ /ΣFe ^e	0.00	0.02	0.00	0.02	0.10	0.03	0.21	0.03	0.21	0.03	0.00	0.02	0.53	0.05	0.26	0.04	0.16	0.05
Centroid (eV) ^f	7112.92	2σ (n=6)	7112.97	2σ (n=6)	7113.06	2σ (n=5)	7113.32	2σ (n=6)	7113.32	2σ (n=4)	7112.93	2σ (n=5)	7113.89	2σ (n=3)	7113.43	2σ (n=4)	7113.16	2σ (n=3)

Table S1 of the Supplementary material: Continued. Major element compositions, $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ estimated and measured and mean centroid positions of the anhydrous experimental glasses.

Experiments#	PyrNa1200‡		PyrNa17R'‡		PyrNa5R‡	
Apparatus						
T (°C)						
P (MPa)						
SiO ₂	52.47		52.78		52.58	
TiO ₂						
Al ₂ O ₃						
FeO*	13.52		12.75		12.92	
MnO						
MgO	11.60		11.99		11.91	
CaO	16.48		17.00		16.94	
Na ₂ O	5.93		5.48		5.53	
K ₂ O						
Total	100.00		100.00		99.88	
log $f\text{O}_2^a$						
ΔQFM^b						
$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^c$	0.86		0.004		0.004	
$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^d$						
$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^e$	0.89	0.04	0.00	0.02	0.47	0.05
		2σ (n=5)		2σ (n=7)		2σ (n=6)
Centroid (eV) ^f	7114.29	0.04	7112.93	0.02	7113.79	0.11

^a: $f\text{O}_2$ in the 1 atm furnace controlled by a mixture of CO₂-H₂ gas and monitored during the runs using a ZrO₂-CaO oxygen cell.

^b: $f\text{O}_2$ of glasses calculated relative to the QFM buffer using a temperature of 1350 C°.

^c: $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ calculated using the $f\text{O}_2$ of glasses using the parameterization of Kress and Carmichael (1991).

^d: $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ calculated using the $f\text{O}_2$ of glasses using the parameterization of O'Neill et al. (2018).

^e: $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ derived from Mössbauer spectroscopy (Supplementary material).

^f: Mean centroid positions of glasses calculated as the average of the pre-edge centroid positions of XANES spectra for replicate analysis carried out during our XANES sessions (Table S9 of the Supplementary material).

^g: Glasses removed from the XANES calibration (Supplementary Methods).

†: Glasses used as external standards.

‡: Major element compositions and $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ calculated using the algorithm of Kress and Carmichael (1991) from Magnien et al. (2004).

Annexes

Table S2 of the Supplementary material: Major and volatile compositions and Fe³⁺/ΣFe ratios of hydrous experimental glasses used to monitor beam damage during XANES analyzes.

Experiment #	BH1	2σ (n=6) ^f	BH3	2σ (n=2)	BH6	2σ (n=2)	BH7	2σ (n=2)	BH10	2σ (n=1)
Apparatus	PC 1/2"		PC 1/2"		PC 1/2"		PC 1/2"		PC 1/2"	
T (°C)	1300		1300		1300		1300		1300	
P (GPa)	1		1		1		1		1	
SiO ₂	51.14	0.49	51.45	0.28	51.37	0.23	50.12	0.58	51.72	
TiO ₂	2.22	0.11	2.28	0.19	2.42	0.11	2.12	0.10	2.15	
Al ₂ O ₃	13.45	0.22	13.91	0.17	15.32	0.25	13.71	0.10	14.03	
MnO	0.24	0.10	0.24	0.18	0.25	0.03	0.24	0.05	0.19	
FeO*	10.61	0.48	10.32	0.26	11.60	0.62	10.57	0.05	11.20	
MgO	6.44	0.26	6.54	0.43	5.11	0.30	6.36	0.04	6.49	
CaO	10.43	0.42	10.43	0.60	9.67	0.37	10.43	0.20	10.59	
Na ₂ O	2.81	0.05	2.88	0.14	3.23	0.37	2.82	0.45	2.83	
K ₂ O	0.16	0.03	0.20	0.04	0.15	0.13	0.18	0.02	0.15	
Total	97.49		98.25		99.11		96.54		99.36	
H ₂ O	0.74	0.02	0.76	0.05	0.71	0.05	2.71	0.02	0.31	0.03
CO ₂										
Initial <i>f</i> O ₂ of MORB material (before PC experiment)	non reequilibrated (≈ΔQFM)		non reequilibrated (≈ΔQFM)		non reequilibrated (≈ΔQFM)		non reequilibrated (≈ΔQFM)		reequilibrated at ΔQFM+2	
Estimated log <i>f</i> O ₂ ^a	-5.78		-6.60		-5.96		-6.00		-5.74	
ΔQFM ^b	0.34		-0.48		0.16		0.12		0.38	
Fe ³⁺ /ΣFe ^c	0.18		0.17		0.22		0.14		0.20	
Fe ³⁺ /ΣFe ^d	0.11		0.07		0.10		0.10		0.11	
Fe ³⁺ /ΣFe #5 ^e	0.10'	0.02	0.09	0.01	0.11	0.01	0.18'	0.02	0.11	0.01
Fe ³⁺ /ΣFe #6 ^e										
Fe ³⁺ /ΣFe #7 ^e	0.10	0.01	0.08	0.01	0.12	0.01	0.15	0.01	0.11	0.01
Fe ³⁺ /ΣFe #8 ^e	0.10	0.01	0.08	0.01	0.10	0.01	0.14	0.01	0.12	0.01
Fe ³⁺ /ΣFe #9 ^e			0.08	0.01	0.10	0.01			0.13	0.01

Table S2 of the Supplementary material: Continued. Major and volatile compositions and $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of hydrous experimental glasses used to monitor beam damage during XANES analyzes.

Experiment #	BSN050417†	2 σ (n=12)	BSN081117-2†	2 σ (n=12)	BSN101117-2†	2 σ (n=12)
Apparatus	PC 1/2"		PC 1/2"		PC 1/2"	
T (°C)	1300		1325		1325	
P (GPa)	0		1.5		2.2	
SiO ₂	45.1	0.4	43.5	0.4	42.7	0.6
TiO ₂	2.47	0.14	2.4	0.22	2.48	0.22
Al ₂ O ₃	13.64	0.16	13.42	0.16	13.58	0.26
MnO	0.19	0.08	0.18	0.08	0.2	0.12
FeO*	10.05	0.22	9.07	0.28	9.19	0.34
MgO	11.16	0.28	10.09	0.14	9.69	0.14
CaO	10.09	0.2	9.81	0.22	8.77	0.16
Na ₂ O	3.99	0.24	3.78	0.28	3.9	0.28
K ₂ O	1.77	0.16	1.75	0.16	1.87	0.1
Total	98.45		93.97		92.37	
H ₂ O	0.023	0.002	2.48	0.2	2.86	0.34
CO ₂			1.76	0.06	2.35	0.3
Initial $f\text{O}_2$ of MORB material (before PC experiment)						
Estimated log $f\text{O}_2$ ^a						
ΔQFM^b						
$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^c$						
$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^d$						
$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ #5 ^e	0.23	0.01	0.13'	0.02	0.08'	0.02
$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ #6 ^e	0.23	0.02	0.09'	0.02	0.06'	0.02
$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ #7 ^e	0.24	0.01	0.13	0.01	0.08	0.01
$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ #8 ^e			0.11	0.01	0.06	0.01
$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ #9 ^e					0.07	0.01

^a: $f\text{O}_2$ was estimated from analyzes of the unbuffered graphite capsule and AuPd alloy capsule piston cylinder experiments, following the method described in Barr and Grove (2010). The composition of the alloy (in Fe, Au and Pd) was analyzed by microprobe as close as possible to the glass.

^b: $f\text{O}_2$ of glasses calculated relative to the QFM buffer using a temperature of 1300 C°.

^c: $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ calculated using the $f\text{O}_2$ of glasses using the parameterization of Kress and Carmichael (1991). ^d: $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ calculated using the $f\text{O}_2$ of glasses using the parameterization of O'Neill et al. (2018).

^e: $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ obtained by XANES spectroscopy. # is the Reference number of the analytical condition used to perform analyzes given in Table S5 of the Supplementary material.

^f: 2 σ uncertainties given for major and volatile elements. See text for details on the determination of the 2 σ uncertainties of the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ obtained by XANES spectroscopy.

†: Major and volatile compositions from Schiavi et al. (2018). ': XANES spectra and time series showing evidences of beam damage.

Annexes

Table S3 of the Supplementary material: Compositions of melt inclusions and their host olivines.

Setting Samples	FAMOUS mid-ocean ridge segment						Gakkel ridge				Piton de la Caille				
	ARP73-10-03- ol10†	2σ	ARP73-10-03- ol13†	2σ	ARP13†	2σ	GAK-A5†	2σ	GAK-G2†	2σ	CAI3-E5‡	2σ	CAI4-A3‡	2σ	
<i>Melt inclusion compositions</i>															
SiO ₂	51.57	0.52	49.61	0.50	51.61	0.52	50.98	0.51	48.87	0.49	49.97	0.50	50.16	0.50	
Al ₂ O ₃	16.41	0.33	15.98	0.32	18.02	0.36	17.58	0.35	18.68	0.37	13.47	0.27	14.32	0.29	
TiO ₂	0.56	0.02	0.60	0.02	0.67	0.02	1.14	0.03	1.00	0.03	2.83	0.08	3.03	0.09	
FeO*	7.55	0.23	7.90	0.24	6.91	0.21	5.87	0.18	8.39	0.25	8.91	0.27	8.31	0.25	
MnO			0.15	0.08											
MgO	9.31	0.19	9.70	0.19	4.92	0.10	5.32	0.11	7.93	0.16	8.81	0.18	6.80	0.14	
CaO	13.99	0.28	13.93	0.28	15.15	0.30	13.38	0.27	12.06	0.24	10.85	0.22	11.60	0.23	
Na ₂ O	1.43	0.07	1.59	0.08	1.69	0.08	3.22	0.16	2.92	0.15	2.35	0.12	2.46	0.12	
K ₂ O	0.05	0.003	0.06	0.003	0.11	0.01	0.16	0.01	0.03	0.002	0.60	0.04	0.66	0.04	
P ₂ O ₅	0.07	0.01	0.09	0.02	0.09	0.02	0.12	0.03	0.03	0.01	0.31	0.07	0.35	0.08	
Total	100.94		99.61		99.17		97.78		99.91		98.10		97.70		
Cl			0.002								0.022	0.004	0.026	0.005	
F															
S	0.084	0.005	0.096		0.087	0.008	0.061	0.007	0.081	0.007	0.111	0.012	0.123	0.016	
H ₂ O ^a															
H ₂ O ^b	0.18	0.003	0.10	0.01	0.13	0.001	0.57	0.01	0.38	0.01	0.81	0.03	1.20	0.04	
Fe ³⁺ /ΣFe ^c	0.14	0.01			0.14	0.01			0.15	0.01			0.14	0.01	
Fe ³⁺ /ΣFe ^d			0.10	0.06			0.11	0.11	0.13	0.13	0.14	0.16	0.14	0.13	
<i>Olivine compositions</i>															
SiO ₂	40.96	0.82	40.58	0.81	40.75	0.82	40.52	0.81	40.38	0.81	40.41	0.81	40.00	0.80	
MgO	48.40	0.48	48.86	0.49	48.47	0.48	47.64	0.48	47.48	0.47	46.06	0.46	46.56	0.47	
Al ₂ O ₃			0.08												
CaO	0.31	0.05	0.31	0.05	0.31	0.05	0.29	0.04	0.28	0.04	0.21	0.03	0.20	0.03	
FeO	9.82	0.29	9.70	0.29	9.99	0.30	11.08	0.33	11.25	0.34	12.68	0.38	12.56	0.38	
MnO	0.16	0.05	0.14	0.04	0.17	0.05	0.17	0.05	0.20	0.06	0.16	0.05	0.15	0.04	
NiO	0.27	0.11	0.25	0.10	0.26	0.10	0.21	0.08	0.34	0.13	0.42	0.17	0.46	0.18	
Total	99.92		100.00		99.95		99.91		99.93		99.94		99.93		
Fo ^e	89.78		89.97		89.64		88.45		88.27		86.62		86.85		

Annexes

Table S3 of the Supplementary material: Continued. Compositions of melt inclusions and their host olivines.

Setting Samples	FAMOUS mid-ocean ridge segment						Gakkel ridge				Piton de la Caille				
	ARP73-10-03- ol10†	2σ	ARP73-10-03- ol13†	2σ	ARP13†	2σ	GAK-A5†	2σ	GAK-G2†	2σ	CAI3-E5‡	2σ	CAI4-A3‡	2σ	
<i>Melt inclusion compositions after wall crystallization and 'Fe Loss' correction</i>															
PEC ^f	0.89		0.90		0.80		0.85		0.95		0.87		0.83		
SiO ₂	49.72	0.50	48.74	0.49	49.53	0.50	50.21	0.50	48.50	0.49	49.84	0.50	49.06	0.49	
TiO ₂	0.49	0.01	0.54	0.02	0.54	0.02	0.99	0.03	0.95	0.03	2.55	0.08	2.56	0.08	
Al ₂ O ₃	14.44	0.29	14.41	0.29	14.51	0.29	15.34	0.31	17.79	0.36	12.16	0.24	12.09	0.24	
FeO*	8.92	0.27	8.92	0.27	8.92	0.27	8.05	0.24	8.58	0.26	11.11	0.33	11.12	0.33	
MnO			0.14	0.07											
MgO	12.75	0.26	13.12	0.26	12.77	0.26	10.69	0.21	9.86	0.20	11.61	0.23	12.47	0.25	
CaO	12.31	0.25	12.56	0.25	12.20	0.24	11.67	0.23	11.48	0.23	9.79	0.20	9.78	0.20	
Na ₂ O	1.26	0.06	1.43	0.07	1.36	0.07	2.81	0.14	2.78	0.14	2.12	0.11	2.08	0.10	
K ₂ O	0.04	0.003	0.05	0.003	0.09	0.01	0.14	0.01	0.03	0.002	0.54	0.03	0.56	0.03	
P ₂ O ₅	0.06	0.01	0.08	0.02	0.08	0.02	0.10	0.02	0.03	0.01	0.28	0.06	0.29	0.06	
Total	100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		
Cl			0.002								0.019	0.003	0.022	0.004	
F															
S	0.074	0.004	0.086		0.069	0.006	0.052	0.006	0.077	0.006	0.096	0.011	0.101	0.013	
H ₂ O ^a															
H ₂ O ^b	0.16	0.002	0.09	0.01	0.11	0.001	0.48	0.01	0.36	0.01	0.70	0.03	0.99	0.03	
Fe ³⁺ /ΣFe ^c	0.10	0.01			0.09	0.01			0.14	0.01			0.10	0.01	
Fe ³⁺ /ΣFe ^d			0.08	0.05			0.07	0.07			0.15	0.17			
T (°C) ^e	1333.00		1346.00		1340.00		1305.00		1251.10		1350.00		1375.00		
ΔQFM ^h	-0.74		-1.41		-1.18		-1.93		-0.14		0.28		-0.79		
ΔQFM ⁱ	0.38		-0.14		0.05		-0.55		0.78		1.33		0.50		

Annexes

Table S3 of the Supplementary material: Continued. Compositions of melt inclusions and their host olivines.

Setting Samples	Aoba															
	Ao15-5	2σ	Ao17-D4	2σ	Ao17-D6	2σ	Ao-T8	2σ	Ao2T-T1	2σ	Ao2T-T3	2σ	Ao2T-T9	2σ	Ao2T-T16	2σ
<i>Melt inclusion compositions</i>																
SiO ₂	50.48	0.50	45.19	0.57	47.21	0.47	47.19	0.47	49.01	0.49	48.56	0.49	47.95	0.48	50.28	0.50
Al ₂ O ₃	14.43	0.29	10.84	0.26	12.86	0.26	13.26	0.27	11.42	0.23	13.83	0.28	13.16	0.26	13.71	0.27
TiO ₂	0.76	0.02	0.65	0.05	0.95	0.03	0.96	0.03	0.67	0.02	0.64	0.02	0.69	0.02	0.65	0.02
FeO*	6.96	0.21	8.92	0.41	7.51	0.23	8.46	0.25	9.57	0.29	9.74	0.29	10.24	0.31	9.30	0.28
MnO			0.17	0.02												
MgO	6.63	0.13	8.00	0.15	7.45	0.15	7.21	0.14	7.56	0.15	6.82	0.14	7.15	0.14	6.67	0.13
CaO	13.59	0.27	16.06	0.22	13.59	0.27	13.93	0.28	14.00	0.28	12.50	0.25	12.65	0.25	13.20	0.26
Na ₂ O	2.47	0.12	2.14	0.18	3.13	0.16	2.77	0.14	2.27	0.11	1.84	0.09	2.05	0.10	2.30	0.12
K ₂ O	1.26	0.08	0.58	0.01	2.06	0.12	1.67	0.10	1.00	0.06	1.12	0.07	1.39	0.08	1.09	0.07
P ₂ O ₅	0.23	0.05	1.82	0.04	0.35	0.08	0.36	0.08	0.22	0.05	0.23	0.05	0.27	0.06	0.22	0.05
Total	96.80		94.20		95.10		95.81		95.71		95.29		95.56		97.42	
Cl	0.232	0.011	0.082	0.009	0.643	0.017	0.465	0.014	0.182	0.008	0.189	0.014	0.208	0.006	0.273	0.009
F			0.070	0.039												
S	0.053	0.004	0.270	0.019	0.131	0.008	0.108	0.002	0.077	0.005	0.061	0.004	0.069	0.011	0.055	0.003
H ₂ O ^a			2.42	0.25												
H ₂ O ^b	2.12	0.07			3.47	0.42	3.14	0.21			3.07	0.40	3.20	0.18	2.71	0.35
Fe ³⁺ /ΣFe ^c			0.30	0.01	0.36	0.01	0.32	0.01	0.28	0.01	0.31	0.01	0.32	0.01	0.29	0.01
Fe ³⁺ /ΣFe ^d	0.27	0.16			0.20	0.10	0.13	0.13			0.25	0.10				
<i>Olivine compositions</i>																
SiO ₂	40.60	0.81	40.84	0.26	40.86	0.82	40.42	0.81	40.70	0.81	40.07	0.80	39.65	0.79	40.05	0.80
MgO	47.90	0.48	49.10	0.31	49.85	0.50	48.15	0.48	49.64	0.50	47.42	0.47	45.11	0.45	46.21	0.46
Al ₂ O ₃			0.03	0.002												
CaO	0.37	0.06	0.34	0.01	0.32	0.05	0.35	0.05	0.35	0.05	0.27	0.04	0.35	0.05	0.33	0.05
FeO	10.69	0.32	9.32	0.07	8.50	0.25	10.62	0.32	8.88	0.27	11.75	0.35	14.43	0.43	12.95	0.39
MnO	0.21	0.06	0.19	0.01	0.14	0.04	0.19	0.06	0.16	0.05	0.22	0.06	0.26	0.08	0.24	0.07
NiO	0.16	0.06	0.18	0.01	0.27	0.11	0.22	0.09	0.20	0.08	0.20	0.08	0.18	0.07	0.20	0.08
Total	99.94		100.00		99.94		99.96		99.94		99.92		99.98		99.98	
Fo ^e	88.87		90.38		91.27		88.99		90.88		87.80		84.78		86.41	

Annexes

Table S3 of the Supplementary material: Continued. Compositions of melt inclusions and their host olivines.

Setting Samples	Aoba															
	Ao15-5	2σ	Ao17-D4	2σ	Ao17-D6	2σ	Ao-T8	2σ	Ao2T-T1	2σ	Ao2T-T3	2σ	Ao2T-T9	2σ	Ao2T-T16	2σ
<i>Melt inclusion compositions after wall crystallization and 'Fe Loss' correction</i>																
PEC ^f	0.83		0.94		0.82		0.91		0.83		0.93				0.96	
SiO ₂	49.86	0.50	47.44	0.60	47.73	0.48	48.36	0.48	49.43	0.49	50.17	0.50	50.18	0.50	51.13	0.51
TiO ₂	0.65	0.02	0.65	0.05	0.81	0.02	0.92	0.03	0.58	0.02	0.62	0.02	0.73	0.02	0.64	0.02
Al ₂ O ₃	12.39	0.25	10.77	0.26	11.00	0.22	12.60	0.25	9.93	0.20	13.44	0.27	13.78	0.28	13.49	0.27
FeO*	9.69	0.29	9.50	0.44	9.71	0.29	9.72	0.29	10.17	0.31	10.44	0.31	10.71	0.32	9.73	0.29
MnO			0.17	0.02												
MgO	12.34	0.25	11.01	0.20	14.40	0.29	10.62	0.21	14.68	0.29	10.08	0.20	7.48	0.15	8.47	0.17
CaO	11.67	0.23	15.95	0.22	11.62	0.23	13.24	0.26	12.17	0.24	12.15	0.24	13.24	0.26	12.99	0.26
Na ₂ O	2.12	0.11	2.13	0.18	2.67	0.13	2.63	0.13	1.97	0.10	1.79	0.09	2.14	0.11	2.26	0.11
K ₂ O	1.08	0.06	0.58	0.01	1.76	0.11	1.58	0.09	0.87	0.05	1.09	0.07	1.46	0.09	1.07	0.06
P ₂ O ₅	0.20	0.04	1.81	0.04	0.30	0.07	0.34	0.08	0.19	0.04	0.22	0.05	0.28	0.06	0.22	0.05
Total	100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00	
Cl	0.194	0.009	0.077	0.009	0.525	0.014	0.425	0.012	0.151	0.006	0.175	0.013	0.208	0.006	0.262	0.009
F			0.066	0.037												
S	0.044	0.003	0.253	0.017	0.107	0.006	0.098	0.002	0.064	0.004	0.057	0.004	0.069	0.011	0.052	0.002
H ₂ O ^a			2.27	0.24												
H ₂ O ^b	1.77	0.06			2.84	0.35	2.87	0.20			2.84	0.37	3.20	0.18	2.60	0.34
Fe ³⁺ /ΣFe ^c			0.28	0.01	0.24	0.01	0.26	0.01	0.23	0.01	0.28	0.01	0.32	0.01	0.27	0.01
Fe ³⁺ /ΣFe ^d	0.17	0.10														
T (°C) ^g	1364.00		1289.10		1474.00		1301.00		1487.80		1289.60		1186.20		1234.20	
ΔQFM ^h	0.28		1.37		1.13		1.32		1.09		1.77		1.99		1.51	
ΔQFM ⁱ	1.18		3.18		1.85		2.00		1.85		2.35		2.53		2.15	

Annexes

Table S3 of the Supplementary material: Continued. Compositions of melt inclusions and their host olivines.

Setting Samples	Mount Meager											
	Aw-15-185 n10	2σ	Aw-15-185 n11	2σ	Aw-15-185 n16	2σ	Aw-15-185 n17	2σ	Aw-15-185 n20	2σ	Aw-15-185 n21	2σ
<i>Melt inclusion compositions</i>												
SiO ₂	50.02	0.81	50.47	0.82	50.05	0.82	50.20	0.75	50.16	0.75	50.46	0.75
Al ₂ O ₃	18.12	0.38	17.91	0.38	16.90	0.36	18.29	0.27	17.08	0.26	17.70	0.27
TiO ₂	1.31	0.07	1.55	0.07	1.47	0.10	1.35	0.07	1.41	0.07	1.31	0.07
FeO*	7.26	0.37	7.82	0.38	7.80	0.39	8.16	0.42	8.90	0.43	8.58	0.42
MnO	0.13	0.03	0.12	0.02	0.13	0.02	0.11	0.02	0.15	0.02	0.14	0.02
MgO	4.72	0.46	5.26	0.12	5.21	0.12	5.84	0.14	4.88	0.12	5.22	0.13
CaO	10.70	0.18	9.24	0.17	9.09	0.17	9.14	0.17	9.11	0.17	8.95	0.16
Na ₂ O	3.62	0.40	3.98	0.25	4.11	0.26	4.24	0.29	3.84	0.27	4.24	0.29
K ₂ O	0.70	0.01	0.67	0.01	0.75	0.01	0.57	0.01	0.72	0.01	0.66	0.01
P ₂ O ₅	0.37	0.02	0.37	0.02	0.39	0.02	0.33	0.02	0.37	0.02	0.34	0.02
Total	96.96		97.39		95.89		98.23		96.61		97.61	
Cl	0.062	0.008	0.061	0.010	0.061	0.006	0.055	0.004			0.056	0.006
F	0.077	0.044	0.065	0.031	0.064	0.041	0.040	0.015			0.081	0.011
S	0.317	0.018	0.225	0.009	0.251	0.014	0.220	0.021			0.260	0.023
H ₂ O ^a	2.24	0.33	2.44	0.32	2.64	0.02	2.44	0.02	2.58	0.13	2.10	0.10
H ₂ O ^b												
Fe ³⁺ /ΣFe ^c	0.19	0.01	0.19	0.01	0.26	0.01	0.19	0.02	0.19	0.02	0.20	0.01
Fe ³⁺ /ΣFe ^d	0.10	0.14										
<i>Olivine compositions</i>												
SiO ₂	39.78	0.26	39.56	0.17	39.45	0.17	40.09	0.21	39.86	0.21	39.79	0.21
MgO	45.06	0.18	44.89	0.33	43.78	0.32	44.39	0.44	43.37	0.24	43.82	0.24
Al ₂ O ₃	0.04	0.003	0.03	0.005	0.03	0.002	0.03	0.002	0.02	0.002	0.03	0.01
CaO	0.17	0.01	0.17	0.005	0.19	0.01	0.18	0.01	0.19	0.01	0.19	0.01
FeO	14.62	0.19	15.03	0.15	16.23	0.16	14.99	0.61	16.23	0.20	15.84	0.34
MnO	0.20	0.01	0.21	0.01	0.24	0.01	0.23	0.01	0.25	0.01	0.25	0.01
NiO	0.13	0.01	0.11	0.01	0.09	0.01	0.09	0.01	0.07	0.01	0.08	0.01
Total	100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00	
Fo ^e	84.60		84.19		82.78		84.07		82.65		83.14	

Table S3 of the Supplementary material: Continued. Compositions of melt inclusions and their host olivines.

Setting Samples	Mount Meager											
	Aw-15-185 n10	2 σ	Aw-15-185 n11	2 σ	Aw-15-185 n16	2 σ	Aw-15-185 n17	2 σ	Aw-15-185 n20	2 σ	Aw-15-185 n21	2 σ
<i>Melt inclusion compositions after wall crystallization and 'Fe Loss' correction</i>												
PEC ^f	0.95		0.95				0.97		0.93		0.94	
SiO ₂	51.00	0.83	51.22	0.83	52.19	0.85	50.76	0.76	50.99	0.76	51.01	0.76
TiO ₂	1.28	0.07	1.51	0.07	1.53	0.11	1.33	0.07	1.35	0.07	1.27	0.07
Al ₂ O ₃	17.75	0.37	17.48	0.37	17.63	0.38	18.05	0.27	16.39	0.25	17.12	0.26
FeO*	7.92	0.41	8.44	0.41	8.14	0.40	8.54	0.44	9.89	0.48	9.29	0.46
MnO	0.13	0.02	0.12	0.02	0.13	0.02	0.11	0.02	0.14	0.02	0.14	0.02
MgO	6.84	0.67	7.31	0.17	5.44	0.13	7.11	0.17	7.76	0.20	7.45	0.18
CaO	10.48	0.18	9.02	0.16	9.48	0.17	9.02	0.17	8.74	0.16	8.66	0.16
Na ₂ O	3.55	0.40	3.88	0.25	4.28	0.27	4.19	0.28	3.68	0.26	4.10	0.28
K ₂ O	0.69	0.01	0.65	0.01	0.78	0.01	0.56	0.01	0.69	0.01	0.64	0.01
P ₂ O ₅	0.36	0.02	0.36	0.02	0.40	0.02	0.33	0.02	0.36	0.02	0.33	0.02
Total	100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00	
Cl	0.059	0.008	0.058	0.009	0.061	0.006	0.053	0.004			0.053	0.005
F	0.073	0.041	0.062	0.029	0.064	0.041	0.039	0.014			0.076	0.011
S	0.301	0.017	0.214	0.009	0.251	0.014	0.213	0.021			0.245	0.022
H ₂ O ^a	2.13	0.31	2.32	0.30	2.64	0.02	2.37	0.02	2.39	0.12	1.99	0.10
H ₂ O ^b												
Fe ³⁺ /ΣFe ^c	0.17	0.01	0.17	0.01	0.26	0.01	0.19	0.02	0.17	0.02	0.18	0.01
Fe ³⁺ /ΣFe ^d												
T (°C) ^e	1167.90		1211.20		1171.90		1200.90		1242.20		1230.50	
ΔQFM ^h	0.27		0.38		1.40		0.62		0.39		0.54	
ΔQFM ⁱ	1.36		1.44		2.27		1.60		1.42		1.52	

Annexes

Table S3 of the Supplementary material: Continued. Compositions of melt inclusions and their host olivines.

Setting Samples	Mount Etna													
	SVP291c n2	2σ	SVP291c n3	2σ	SVP291c n4	2σ	SVP291c n7	2σ	SVP291c n8	2σ	SVP291c n13	2σ	SVP291c n20	2σ
<i>Melt inclusion compositions</i>														
SiO ₂	48.23	0.59	50.83	0.76	47.11	0.58	47.11	0.58	44.96	0.57	44.33	0.56	47.93	0.72
Al ₂ O ₃	11.39	0.27	10.61	0.25	10.30	0.25	11.07	0.26	10.81	0.26	13.28	0.30	11.47	0.21
TiO ₂	1.17	0.07	0.67	0.05	1.14	0.06	1.19	0.07	1.02	0.06	1.33	0.07	1.08	0.07
FeO*	8.06	0.39	7.33	0.38	7.83	0.39	8.37	0.40	8.66	0.41	8.01	0.39	7.77	0.40
MnO	0.14	0.02	0.13	0.02	0.15	0.02	0.16	0.02	0.16	0.03	0.10	0.02	0.13	0.02
MgO	8.16	0.15	8.73	0.30	7.69	0.14	6.69	0.13	8.62	0.41	7.73	0.14	5.33	0.13
CaO	14.41	0.21	13.02	0.48	16.01	0.22	15.32	0.22	14.50	0.21	17.50	0.23	16.44	0.23
Na ₂ O	1.85	0.16	1.88	0.19	1.58	0.15	1.61	0.16	1.72	0.23	2.11	0.17	1.99	0.19
K ₂ O	0.77	0.01	0.53	0.01	0.85	0.02	0.76	0.01	1.03	0.02	1.03	0.02	0.88	0.01
P ₂ O ₅	0.33	0.02	0.21	0.02	0.50	0.02	0.40	0.02	0.51	0.03	0.50	0.02	0.28	0.02
Total	94.42		93.93		93.08		92.62		91.98		95.94		93.30	
Cl	0.161	0.013	0.072	0.009	0.216	0.006	0.228	0.020	0.253	0.012	0.395	0.016		
F	0.065	0.044	0.053	0.035	0.045	0.056	0.065	0.018	0.048	0.052	0.061	0.025		
S	0.198	0.015	0.093	0.006	0.285	0.011	0.259	0.024	0.318	0.017	0.333	0.013		
H ₂ O ^a	4.47	0.82	3.93	0.45	3.98	0.52	4.55	0.78	4.09	0.50	0.80	0.23		
H ₂ O ^b														
Fe ³⁺ /ΣFe ^c	0.34	0.01	0.26	0.01	0.27	0.02	0.30	0.01	0.26	0.01	0.26	0.01	0.31	0.01
Fe ³⁺ /ΣFe ^d									0.23	0.15				
<i>Olivine compositions</i>														
SiO ₂	40.79	0.26	40.84	0.26	40.75	0.26	40.77	0.26	40.80	0.26	40.92	0.26	41.26	0.22
MgO	49.59	0.31	49.64	0.31	49.10	0.31	49.51	0.31	49.58	0.31	49.41	0.31	49.55	0.27
Al ₂ O ₃	0.02	0.002	0.03	0.01	0.03	0.002	0.03	0.002	0.03	0.003	0.03	0.002	0.02	0.002
CaO	0.22	0.01	0.21	0.01	0.28	0.01	0.24	0.01	0.22	0.01	0.24	0.01	0.25	0.01
FeO	8.99	0.07	8.87	0.08	9.50	0.07	9.09	0.07	8.99	0.07	9.07	0.07	8.59	0.18
MnO	0.15	0.01	0.16	0.01	0.17	0.01	0.16	0.01	0.16	0.01	0.15	0.01	0.15	0.01
NiO	0.23	0.01	0.26	0.01	0.17	0.01	0.20	0.01	0.22	0.01	0.18	0.01	0.18	0.01
Total	100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00	
Fo ^e	90.77		90.89		90.21		90.66		90.76		90.66		91.14	

Annexes

Table S3 of the Supplementary material: Continued. Compositions of melt inclusions and their host olivines.

Setting Samples	Mount Etna													
	SVP291c n2	2σ	SVP291c n3	2σ	SVP291c n4	2σ	SVP291c n7	2σ	SVP291c n8	2σ	SVP291c n13	2σ	SVP291c n20	2σ
<i>Melt inclusion compositions after wall crystallization and 'Fe Loss' correction</i>														
PEC ^f	0.96		0.94		0.95		0.89		0.92		0.95		0.85	
SiO ₂	50.60	0.62	53.31	0.80	50.05	0.62	49.66	0.61	48.24	0.61	45.97	0.58	49.75	0.75
TiO ₂	1.19	0.07	0.67	0.05	1.16	0.07	1.14	0.06	1.02	0.06	1.32	0.07	0.98	0.06
Al ₂ O ₃	11.54	0.27	10.61	0.25	10.47	0.25	10.57	0.25	10.82	0.26	13.21	0.30	10.44	0.19
FeO*	8.57	0.42	7.91	0.41	8.51	0.42	9.23	0.45	9.46	0.45	8.42	0.41	8.73	0.45
MnO	0.14	0.02	0.13	0.02	0.15	0.02	0.15	0.02	0.16	0.03	0.10	0.02	0.12	0.02
MgO	10.38	0.19	11.74	0.41	10.39	0.19	11.98	0.24	12.52	0.60	9.95	0.19	12.14	0.30
CaO	14.60	0.21	13.02	0.48	16.28	0.22	14.63	0.21	14.52	0.21	17.41	0.23	14.97	0.21
Na ₂ O	1.87	0.17	1.88	0.19	1.61	0.16	1.54	0.15	1.72	0.23	2.10	0.17	1.81	0.17
K ₂ O	0.78	0.01	0.53	0.01	0.86	0.02	0.73	0.01	1.03	0.02	1.02	0.02	0.80	0.01
P ₂ O ₅	0.33	0.02	0.21	0.02	0.51	0.02	0.38	0.02	0.51	0.03	0.50	0.02	0.25	0.02
Total	100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00	
Cl	0.154	0.013	0.067	0.008	0.205	0.005	0.202	0.017	0.233	0.011	0.377	0.015		
F	0.062	0.042	0.050	0.033	0.043	0.053	0.058	0.016	0.044	0.048	0.058	0.024		
S	0.190	0.015	0.088	0.006	0.271	0.011	0.229	0.022	0.292	0.016	0.318	0.013		
H ₂ O ^a	4.28	0.78	3.69	0.42	3.77	0.49	4.02	0.69	3.77	0.46	0.76	0.22		
H ₂ O ^b														
Fe ³⁺ /ΣFe ^c	0.32	0.01	0.24	0.01	0.26	0.02	0.26	0.01	0.24	0.01	0.25	0.01	0.25	0.01
Fe ³⁺ /ΣFe ^d														
T (°C) ^e	1283.90		1369.40		1277.50		1338.50		1368.70		1236.80		1359.30	
ΔQFM ^h	1.96		1.15		1.11		1.35		1.09		0.87		1.19	
ΔQFM ⁱ	2.62		1.98		2.05		2.17		2.01		1.76		1.94	

Annexes

Table S3 of the Supplementary material: Continued. Compositions of melt inclusions and their host olivines.

Setting Samples	Stromboli		La Sommata								Ve32	2σ (n=23)
	St82p-oln52a	2σ	Som1-3	2σ	Som1-6	2σ	Som11	2σ	Som20	2σ		
<i>Melt inclusion compositions</i>												
SiO ₂	48.31	0.73	46.13	0.46	46.73	0.47	47.10	0.47	47.05	0.58	51.10	0.74
Al ₂ O ₃	17.28	0.23	11.43	0.23	11.69	0.23	10.74	0.21	11.34	0.27	14.13	0.39
TiO ₂	0.91	0.03	0.69	0.02	0.67	0.02	0.61	0.02	0.66	0.05	1.87	0.08
FeO*	7.78	0.38	9.54	0.29	9.09	0.27	8.59	0.26	8.91	0.42	11.57	0.55
MnO	0.15	0.02							0.17	0.02	0.19	0.02
MgO	4.24	0.13	7.15	0.14	8.27	0.17	8.72	0.17	7.60	0.14	6.75	0.23
CaO	12.43	0.20	14.54	0.29	13.16	0.26	14.65	0.29	15.92	0.22	10.83	0.34
Na ₂ O	2.51	0.20	2.02	0.10	2.35	0.12	1.95	0.10	2.01	0.17	2.98	0.27
K ₂ O	1.69	0.02	1.81	0.11	2.04	0.12	1.62	0.10	1.60	0.03	0.27	0.03
P ₂ O ₅	0.53	0.02	0.30	0.07	0.30	0.07	0.23	0.05	0.27	0.02	0.20	0.01
Total	95.83		93.60		94.29		94.21		95.47		99.89	
Cl	0.173	0.014	0.351	0.016	0.359	0.016	0.384	0.015	0.421	0.017		
F	0.063	0.036							0.078	0.044		
S	0.155	0.008	0.187	0.005	0.193	0.006	0.210	0.009	0.230	0.018		
H ₂ O ^a									3.52	0.08		
H ₂ O ^b			4.59	0.60	3.69	0.48	2.72	0.10				
Fe ³⁺ /ΣFe ^c			0.31	0.01	0.35	0.01	0.36	0.01				
Fe ³⁺ /ΣFe ^d	0.19	0.11	0.27	0.10					0.44	0.28		
<i>Olivine compositions</i>												
SiO ₂	39.74	0.21	40.44	0.81	40.31	0.81	40.67	0.81	40.88	0.26		
MgO	45.02	0.24	47.22	0.47	47.62	0.48	48.97	0.49	49.29	0.31		
Al ₂ O ₃	0.04	0.003							0.02	0.003		
CaO	0.27	0.01	0.38	0.06	0.34	0.05	0.38	0.06	0.39	0.01		
FeO	14.54	0.11	11.61	0.35	11.33	0.34	9.62	0.29	9.13	0.07		
MnO	0.26	0.01	0.26	0.08	0.25	0.07	0.21	0.06	0.19	0.01		
NiO	0.14	0.01	0.09	0.03	0.11	0.05	0.11	0.04	0.10	0.01		
Total	100.00		100.00		99.96		99.96		100.00			
Fo ^e	84.66		87.88		88.22		90.07		90.59			

Table S3 of the Supplementary material: Continued. Compositions of melt inclusions and their host olivines.

Setting Samples	Stromboli		La Sommata								Ve32	2σ (n=23)
	St82p-oln52a	2σ	Som1-3	2σ	Som1-6	2σ	Som11	2σ	Som20	2σ		
<i>Melt inclusion compositions after wall crystallization and 'Fe Loss' correction</i>												
PEC ^f	0.92		0.95				0.99		0.98			
SiO ₂	49.58	0.74	48.86	0.49	49.56	0.50	49.88	0.50	49.05	0.61		
TiO ₂	0.88	0.03	0.70	0.02	0.71	0.02	0.64	0.02	0.67	0.05		
Al ₂ O ₃	16.65	0.22	11.63	0.23	12.40	0.25	11.26	0.23	11.59	0.27		
FeO*	8.79	0.43	10.30	0.31	9.64	0.29	9.13	0.27	9.34	0.44		
MnO	0.14	0.02							0.17	0.02		
MgO	7.43	0.23	9.51	0.19	8.77	0.18	9.75	0.20	8.93	0.17		
CaO	11.98	0.19	14.80	0.30	13.96	0.28	15.36	0.31	16.27	0.22		
Na ₂ O	2.42	0.19	2.06	0.10	2.50	0.12	2.04	0.10	2.05	0.18		
K ₂ O	1.63	0.02	1.84	0.11	2.16	0.13	1.70	0.10	1.64	0.03		
P ₂ O ₅	0.51	0.02	0.31	0.07	0.31	0.07	0.24	0.05	0.28	0.02		
Total	100.00		100.00		100.00		100.00		100.00			
Cl	0.160	0.013	0.335	0.015	0.359	0.016	0.379	0.015	0.411	0.017		
F	0.058	0.033							0.077	0.043		
S	0.143	0.008	0.178	0.005	0.193	0.006	0.207	0.009	0.225	0.017		
H ₂ O ^a									3.44	0.08		
H ₂ O ^b			4.37	0.57	3.69	0.48	2.68	0.10				
Fe ³⁺ /ΣFe ^c			0.29	0.01	0.35	0.01	0.35	0.01				
Fe ³⁺ /ΣFe ^d	0.16	0.10							0.43	0.27		
T (°C) ^e	1191.30		1287.30		1276.40		1291.20		1234.00			
ΔQFM ^h	0.12		1.56		2.10		2.09		2.75			
ΔQFM ⁱ	1.23		2.12		2.53		2.52		3.06			

^a: H₂O contents analyzed by Raman spectroscopy. ^b: H₂O contents analyzed by FTIR spectroscopy.

^c: Fe³⁺/ΣFe analysed by XANES spectroscopy. ^d: Fe³⁺/ΣFe analysed by Mössbauer spectroscopy.

^e: Forsterite content of host olivines calculated as Fo = (Mg/(Mg+Fe))*100 with Mg and Fe in atoms.

^f: Coefficient used to correct major element compositions of melt inclusions from wall crystallization and "Fe loss". Coefficient obtained from the Petrolog software (Danyushevsky and Plechov, 2011).

^g: Temperatures used to calculate the *f*O₂ of melt inclusions. Temperatures obtained from the equations C and D from Putirka (2005).

^h: ΔQFM calculated from Fe³⁺/ΣFe of melt inclusions using the parameterization of Kress and Carmichael (1991), temperatures given in ^e and for a pressure of 1 atm.

ⁱ: ΔQFM calculated from Fe³⁺/ΣFe of melt inclusions using the parameterization of O'Neill et al. (2018).

†: Major elements from Laubier et al. (2012, 2007). ‡: Major elements from Laubier (2006).

Annexes

Table S5 of the Supplementary material: Analytical conditions used to carry out XANES analysis over the different sessions.

Session	Ref# ^a	Crystal ^b	Beam size (μm)	I ₀ ^c (A)	I _{Diode} ^d (μA)	Filter	Flux (photons/s)	Radiation dose ^e (photons/s/μm ²)
2014	1	Si(311)	3*3	1.00E-11	1.6	Al (60)	5.06E+09	7.16E+08
2015	2		3*3	1.35E-12	1.6		5.06E+09	7.16E+08
2017	3		4.5*4	3.00E-12	1.7		5.24E+09	3.71E+08
2018	4		7*6	2.11E-12	2.33		7.37E+09	2.23E+08
2019	5		3.7*3	3.32E-11	0.66		2.09E+09	2.39E+08
2019	6	Si(111)	35*15	3.32E-11	15	Al (60)	4.74E+10	1.15E+08
2019	7		35*15	3.32E-11	0.66		2.09E+09	5.06E+06
2019	8		3.7*3	2.30E-13	0.103		3.26E+08	3.74E+07
2019	9		35*15	2.30E-13	0.103		3.26E+08	7.90E+05

^a: Reference number of the analytical conditions.

^b: Crystal used in the monochromator during XANES analysis.

^c: Intensity of the incident beam.

^d: Intensity of the beam measured on a Si diode located behind the sample.

^e: Radiation dose calculated as the number of photons delivered on the sample per square micrometer. The area exposed to the radiation was determined assuming that the beam had an elliptic shape.

Table S6 of the Supplementary material: Analytical setups associated with analytical conditions presented in the Table S5 of the Supplementary material.

Ref# ^a	1			2			3-6	4-5-7	8-9		
	Range (eV)	Step (eV)	Dwell (s)	Range (eV)	Step (eV)	Dwell (s)	Dwell (s)	Dwell (s)	Range (eV)	Step (eV)	Dwell (s)
	7050 - 7106	2	0.5 - 2	7050 - 7106	2	0.5 - 2	2	1	7050 - 7106	5	1
	7106.1 - 7120	0.1	0.5 - 2	7106.1 - 7120	0.1	0.5 - 2	2	2	7106.1 - 7120	0.1	2
	7120.2 - 7150	0.2	0.5 - 2	7120.2 - 7150	0.2	0.5 - 2	2	1	7120.5 - 7150	0.5	1
	7150.5 (7151) - 7220 (7222)	0.5 - 1	0.5 - 2	7150.5 - 7220	0.5	0.5 - 2	2	1	7152 - 7220	2	1
	7221 (7224) - 7300	1-2	0.5 - 2	7221 - 7300	1	0.5 - 2	2	1	7225 - 7300	5	1

^a: Reference number of the analytical conditions given in the Table S5 of the Supplementary material.

Table S9 of the Supplementary material: Parameters obtained from XANES spectra after the fitting procedure of their pre-edge region.

Samples	Ref# ^a	Point ^b	Fe ²⁺ Peak			Fe ³⁺ Peak			Calculated parameters		
			Amplitude	Area	Center	Amplitude	Area	Center	Intensity ratio ^c	Integrated Area ^d	Centroid ^e
<i>Anhydrous experimental glasses used for the XANES Calibration</i>											
PyrNa1200	1	Merge	0.013	0.022	7112.975	0.103	0.179	7114.469	0.890	0.201	7114.305
PyrNa1200	3	Merge	0.012	0.021	7113.007	0.093	0.162	7114.465	0.885	0.183	7114.297
PyrNa1200	4	Merge	0.012	0.021	7113.032	0.092	0.158	7114.452	0.884	0.178	7114.287
PyrNa1200	8	Merge	0.013	0.025	7112.835	0.099	0.192	7114.454	0.883	0.218	7114.265
PyrNa1200''		Merge	0.008	0.015	7112.988	0.071	0.126	7114.472	0.897	0.140	7114.318
PyrNa17R	1	Merge	0.047	0.073	7112.599	0.015	0.024	7113.962	0.245	0.096	7112.933
PyrNa17R	2	Merge	0.046	0.070	7112.582	0.015	0.023	7113.917	0.247	0.093	7112.912
PyrNa17R	3	Merge	0.044	0.068	7112.566	0.016	0.025	7113.905	0.266	0.092	7112.923
PyrNa17R	4	Merge	0.044	0.069	7112.590	0.016	0.024	7113.948	0.261	0.093	7112.944
PyrNa17R	8	Merge	0.045	0.078	7112.544	0.017	0.029	7113.950	0.271	0.107	7112.925
PyrNa17R‡		Merge	0.056	0.083	7112.525	0.020	0.029	7113.867	0.262	0.112	7112.926
PyrNa17R''		Merge	0.032	0.050	7112.569	0.011	0.018	7113.901	0.264	0.068	7112.920
PyrNa5R	1	Merge	0.031	0.054	7112.675	0.046	0.080	7114.391	0.597	0.133	7113.699
PyrNa5R	3	Merge	0.025	0.043	7112.670	0.051	0.090	7114.379	0.675	0.133	7113.823
PyrNa5R	4	Merge	0.025	0.043	7112.697	0.051	0.087	7114.399	0.670	0.130	7113.837
PyrNa5R	8	Merge	0.027	0.051	7112.681	0.053	0.103	7114.413	0.666	0.154	7113.835
PyrNa5R‡		Merge	0.035	0.059	7112.629	0.061	0.102	7114.338	0.634	0.161	7113.762
PyrNa5R''		Merge	0.020	0.035	7112.675	0.037	0.063	7114.363	0.644	0.098	7113.763
ML1	3	Merge	0.042	0.066	7112.599	0.013	0.020	7113.938	0.234	0.086	7112.912
ML1	4	Merge	0.043	0.065	7112.595	0.014	0.021	7113.978	0.245	0.086	7112.934
ML1	6	Merge	0.044	0.079	7112.546	0.014	0.026	7113.983	0.246	0.105	7112.900
ML1†		Merge	0.046	0.070	7112.494	0.015	0.022	7113.860	0.241	0.093	7112.913
ML1‡		Merge	0.058	0.085	7112.503	0.019	0.029	7113.843	0.252	0.114	7112.890
ML1''		Merge	0.047	0.074	7112.588	0.016	0.024	7113.927	0.248	0.098	7112.960
ML2	3	Merge	0.042	0.067	7112.606	0.015	0.024	7114.047	0.262	0.090	7112.983
ML2	4	Merge	0.042	0.065	7112.603	0.014	0.022	7114.042	0.256	0.087	7112.972
ML2	6	Merge	0.043	0.079	7112.539	0.016	0.029	7114.026	0.267	0.108	7112.936
ML2†		Merge	0.046	0.069	7112.503	0.016	0.025	7113.920	0.261	0.094	7112.963
ML2''		Merge	0.047	0.075	7112.554	0.018	0.028	7113.962	0.272	0.104	7112.977
ML2'''		Merge	0.047	0.075	7112.572	0.017	0.026	7113.983	0.259	0.101	7112.978
ML3	3	Merge	0.040	0.063	7112.612	0.017	0.027	7114.095	0.302	0.091	7113.059
ML3	4	Merge	0.041	0.064	7112.611	0.017	0.027	7114.117	0.300	0.091	7113.063
ML3	6	Merge	0.042	0.077	7112.575	0.018	0.034	7114.120	0.306	0.111	7113.047
ML3†		Merge	0.046	0.071	7112.516	0.019	0.030	7114.022	0.299	0.101	7113.056
ML3''		Merge	0.046	0.075	7112.576	0.020	0.032	7114.072	0.299	0.107	7113.064
ML4	3	Merge	0.035	0.058	7112.633	0.026	0.043	7114.254	0.425	0.101	7113.323
ML4	4	Merge	0.037	0.060	7112.645	0.028	0.045	7114.265	0.430	0.105	7113.341

Table S9 of the Supplementary material: Continued. Parameters obtained from XANES spectra after the fitting procedure of their pre-edge region.

Samples	Ref# ^a	Point ^b	Fe ²⁺ Peak			Fe ³⁺ Peak			Calculated parameters		
			Amplitude	Area	Center	Amplitude	Area	Center	Intensity ratio ^c	Integrated Area ^d	Centroid ^e
ML4	6	Merge	0.038	0.070	7112.563	0.028	0.053	7114.231	0.430	0.124	7113.279
ML4†		Merge	0.041	0.066	7112.531	0.031	0.049	7114.153	0.425	0.115	7113.311
ML4‡		Merge	0.053	0.083	7112.592	0.038	0.061	7114.226	0.422	0.143	7113.333
ML4 ^m		Merge	0.041	0.068	7112.609	0.029	0.049	7114.229	0.417	0.117	7113.324
ML5	3	Merge	0.035	0.058	7112.645	0.026	0.043	7114.291	0.429	0.101	7113.351
ML5	4	Merge	0.036	0.058	7112.628	0.027	0.044	7114.257	0.430	0.102	7113.329
ML5	6	Merge	0.038	0.070	7112.576	0.028	0.052	7114.242	0.425	0.122	7113.284
ML5†		Merge	0.040	0.065	7112.535	0.029	0.047	7114.164	0.420	0.112	7113.310
ML6	3	Merge	0.042	0.065	7112.593	0.014	0.022	7113.921	0.253	0.087	7112.929
ML6	4	Merge	0.042	0.064	7112.608	0.013	0.020	7113.974	0.243	0.084	7112.940
ML6	5	1	0.045	0.077	7112.595	0.015	0.026	7113.974	0.250	0.102	7112.940
ML6	6	Merge	0.044	0.079	7112.607	0.014	0.026	7113.999	0.244	0.105	7112.946
ML6†		Merge	0.046	0.069	7112.511	0.014	0.022	7113.888	0.240	0.091	7112.932
ML6 ^m		Merge	0.046	0.075	7112.585	0.013	0.021	7113.952	0.220	0.096	7112.925
ML7	3	Merge	0.023	0.039	7112.704	0.053	0.092	7114.405	0.700	0.132	7113.895
ML7	4	Merge	0.024	0.041	7112.712	0.056	0.096	7114.409	0.699	0.137	7113.898
ML7	6	Merge	0.025	0.048	7112.679	0.056	0.106	7114.401	0.690	0.154	7113.867
ML8	3	Merge	0.034	0.057	7112.659	0.031	0.051	7114.321	0.471	0.108	7113.441
ML8	4	Merge	0.035	0.056	7112.652	0.031	0.049	7114.315	0.470	0.105	7113.433
ML8	4	Merge	0.034	0.055	7112.660	0.031	0.049	7114.313	0.471	0.105	7113.439
ML8	6	Merge	0.036	0.065	7112.640	0.031	0.056	7114.317	0.464	0.121	7113.418
ML9	3	Merge	0.038	0.062	7112.633	0.020	0.032	7114.190	0.341	0.093	7113.164
ML9	4	Merge	0.039	0.061	7112.615	0.020	0.032	7114.170	0.343	0.093	7113.148
ML9	6	Merge	0.040	0.072	7112.625	0.021	0.037	7114.193	0.340	0.109	7113.159
<i>Hydrous experimental basaltic glasses</i>											
BSN050417	5	1	0.038	0.069	7112.619	0.028	0.052	7114.302	0.431	0.121	7113.343
BSN050417	5	2	0.037	0.065	7112.633	0.028	0.049	7114.277	0.429	0.114	7113.339
BSN050417	6	1	0.035	0.065	7112.650	0.025	0.047	7114.282	0.421	0.112	7113.336
BSN050417*	6	2	0.036	0.071	7112.718	0.030	0.058	7114.439	0.451	0.129	7113.494
BSN050417	7	1	0.037	0.067	7112.644	0.029	0.052	7114.322	0.437	0.118	7113.377
BSN050417	7	2	0.037	0.067	7112.630	0.028	0.051	7114.297	0.429	0.118	7113.346
BSN081117-2*	5	1	0.034	0.061	7112.546	0.019	0.034	7114.168	0.356	0.095	7113.124
BSN081117-2	5	2	0.033	0.060	7112.581	0.019	0.035	7114.209	0.367	0.095	7113.179
BSN081117-2*	6	1	0.034	0.064	7112.479	0.018	0.033	7114.073	0.345	0.097	7113.028
BSN081117-2*	6	2	0.033	0.062	7112.503	0.020	0.037	7114.130	0.375	0.099	7113.114
BSN081117-2	7	1	0.035	0.061	7112.592	0.017	0.030	7114.174	0.327	0.090	7113.110
BSN081117-2	7	2	0.035	0.064	7112.572	0.019	0.034	7114.194	0.344	0.098	7113.130

Annexes

Table S9 of the Supplementary material: Continued. Parameters obtained from XANES spectra after the fitting procedure of their pre-edge region.

Samples	Ref# ^a	Point ^b	Fe ²⁺ Peak			Fe ³⁺ Peak			Calculated parameters		
			Amplitude	Area	Center	Amplitude	Area	Center	Intensity ratio ^c	Integrated Area ^d	Centroid ^e
BSN081117-2	8	1	0.035	0.063	7112.591	0.017	0.030	7114.183	0.324	0.093	7113.107
BSN081117-2	8	2	0.033	0.058	7112.561	0.016	0.028	7114.082	0.324	0.086	7113.054
BSN101117-2*	5	1	0.033	0.058	7112.519	0.015	0.027	7114.067	0.318	0.086	7113.012
BSN101117-2*	5	2	0.033	0.058	7112.521	0.017	0.029	7114.121	0.337	0.087	7113.060
BSN101117-2*	6	1	0.033	0.060	7112.457	0.015	0.028	7114.000	0.317	0.088	7112.947
BSN101117-2*	6	2	0.033	0.061	7112.460	0.017	0.032	7114.067	0.343	0.094	7113.012
BSN101117-2	7	1	0.034	0.059	7112.518	0.016	0.028	7114.027	0.322	0.086	7113.004
BSN101117-2	7	2	0.034	0.058	7112.536	0.015	0.026	7114.066	0.305	0.084	7113.003
BSN101117-2	8	1	0.034	0.061	7112.447	0.016	0.030	7114.030	0.326	0.091	7112.963
BSN101117-2	8	2	0.034	0.059	7112.457	0.016	0.028	7113.974	0.324	0.087	7112.949
BSN101117-2	9	1	0.034	0.063	7112.515	0.014	0.026	7114.130	0.292	0.089	7112.987
BSN101117-2	9	2	0.034	0.059	7112.496	0.015	0.026	7114.038	0.304	0.084	7112.965
<i>Hydrous experimental basaltic glasses</i>											
BH1*	5	1	0.040	0.071	7112.562	0.018	0.032	7114.135	0.311	0.104	7113.051
BH1	5	2	0.040	0.071	7112.556	0.019	0.034	7114.137	0.324	0.106	7113.068
BH1	7	1	0.041	0.073	7112.575	0.019	0.033	7114.129	0.312	0.106	7113.061
BH1	7	2	0.041	0.074	7112.568	0.018	0.033	7114.133	0.307	0.106	7113.048
BH1	8	1	0.040	0.071	7112.549	0.018	0.032	7114.134	0.312	0.103	7113.043
BH1	8	2	0.039	0.070	7112.556	0.017	0.031	7114.136	0.309	0.102	7113.045
BH3	5	1	0.040	0.069	7112.578	0.017	0.029	7114.104	0.293	0.098	7113.026
BH3	5	2	0.039	0.068	7112.590	0.016	0.028	7114.111	0.296	0.096	7113.040
BH3	7	1	0.041	0.073	7112.586	0.016	0.028	7114.131	0.279	0.101	7113.018
BH3	7	2	0.039	0.068	7112.558	0.017	0.029	7114.032	0.299	0.097	7112.998
BH3	8	1	0.040	0.069	7112.569	0.015	0.027	7114.019	0.278	0.096	7112.972
BH3	8	2	0.041	0.073	7112.568	0.017	0.030	7114.105	0.293	0.103	7113.018
BH3	9	1	0.040	0.073	7112.608	0.014	0.026	7114.162	0.264	0.099	7113.018
BH3	9	2	0.041	0.070	7112.551	0.016	0.028	7114.046	0.282	0.098	7112.973
BH6	5	1	0.038	0.066	7112.583	0.018	0.031	7114.122	0.318	0.096	7113.072
BH6	5	2	0.037	0.065	7112.614	0.018	0.031	7114.124	0.322	0.096	7113.101
BH6	7	2	0.039	0.068	7112.625	0.017	0.030	7114.181	0.307	0.098	7113.103
BH6	7	3	0.039	0.070	7112.621	0.017	0.031	7114.167	0.304	0.101	7113.092
BH6	8	1	0.039	0.067	7112.560	0.017	0.030	7114.074	0.311	0.097	7113.031
BH6	8	2	0.039	0.069	7112.588	0.018	0.031	7114.150	0.312	0.101	7113.075
BH6	9	1	0.039	0.070	7112.583	0.017	0.031	7114.114	0.307	0.101	7113.054
BH6	9	2	0.040	0.070	7112.587	0.018	0.032	7114.135	0.310	0.102	7113.067
BH7*	5	1	0.035	0.064	7112.627	0.020	0.037	7114.280	0.367	0.102	7113.234
BH7*	5	2	0.035	0.062	7112.634	0.023	0.041	7114.252	0.399	0.103	7113.279

Table S9 of the Supplementary material: Continued. Parameters obtained from XANES spectra after the fitting procedure of their pre-edge region.

Samples	Ref# ^a	Point ^b	Fe ²⁺ Peak			Fe ³⁺ Peak			Calculated parameters		
			Amplitude	Area	Center	Amplitude	Area	Center	Intensity ratio ^c	Integrated Area ^d	Centroid ^e
BH7	7	1	0.036	0.063	7112.603	0.019	0.032	7114.155	0.339	0.096	7113.129
BH7	7	2	0.035	0.063	7112.612	0.019	0.034	7114.240	0.353	0.097	7113.187
BH7	8	1	0.038	0.068	7112.598	0.019	0.034	7114.255	0.335	0.102	7113.153
BH7	8	2	0.036	0.064	7112.556	0.020	0.036	7114.172	0.359	0.100	7113.136
BH10	5	1	0.042	0.073	7112.589	0.019	0.034	7114.158	0.317	0.108	7113.086
BH10	5	2	0.041	0.074	7112.570	0.019	0.034	7114.132	0.312	0.108	7113.057
BH10	7	1	0.041	0.074	7112.581	0.019	0.034	7114.128	0.315	0.108	7113.069
BH10	7	2	0.041	0.074	7112.592	0.019	0.034	7114.167	0.313	0.107	7113.084
BH10	8	1	0.039	0.069	7112.588	0.019	0.033	7114.142	0.323	0.101	7113.090
BH10	8	2	0.038	0.068	7112.589	0.018	0.032	7114.153	0.324	0.100	7113.096
BH10	9	1	0.040	0.071	7112.617	0.019	0.033	7114.211	0.315	0.104	7113.119
BH10	9	2	0.039	0.069	7112.634	0.018	0.032	7114.166	0.317	0.101	7113.120
<i>Melt inclusions from MORBs</i>											
ARP73-10-03-ol10	8	1	0.041	0.073	7112.607	0.020	0.035	7114.135	0.327	0.108	7113.106
ARP73-10-03-ol10	8	2	0.043	0.074	7112.639	0.022	0.039	7114.236	0.344	0.113	7113.188
ARP13	8	1	0.045	0.082	7112.618	0.022	0.039	7114.182	0.325	0.121	7113.127
ARP13	8	2	0.046	0.083	7112.630	0.023	0.042	7114.241	0.337	0.126	7113.174
GAK-G2	8	1	0.041	0.075	7112.637	0.021	0.039	7114.237	0.342	0.113	7113.184
GAK-G2	8	2	0.041	0.070	7112.618	0.022	0.037	7114.138	0.348	0.108	7113.147
<i>Melt inclusions from OIBs</i>											
CA14-A3	8	1	0.031	0.055	7112.523	0.019	0.034	7114.069	0.382	0.089	7113.114
CA14-A3	8	2	0.033	0.061	7112.587	0.019	0.035	7114.223	0.367	0.096	7113.187
<i>Melt inclusions from arc basalts</i>											
Ao2T-T1	8	1	0.030	0.055	7112.607	0.029	0.054	7114.322	0.494	0.109	7113.454
Ao2T-T1	8	2	0.030	0.055	7112.611	0.029	0.053	7114.287	0.491	0.109	7113.435
Ao2T-T3	8	1	0.033	0.062	7112.713	0.029	0.055	7114.424	0.469	0.117	7113.515
Ao2T-T3*	8	2	0.032	0.063	7112.719	0.031	0.059	7114.465	0.485	0.122	7113.566
Ao2T-T3	8	1	0.034	0.062	7112.720	0.029	0.053	7114.407	0.460	0.115	7113.497
Ao2T-T3*	8	2	0.033	0.060	7112.707	0.031	0.057	7114.415	0.485	0.118	7113.536
Ao2T-T9	8	1	0.035	0.065	7112.741	0.030	0.056	7114.457	0.463	0.122	7113.535
Ao2T-T9	8	2	0.033	0.063	7112.731	0.029	0.055	7114.494	0.467	0.118	7113.555
Ao2T-T9	8	1	0.035	0.066	7112.735	0.030	0.057	7114.441	0.463	0.122	7113.525
Ao2T-T16	8	1	0.035	0.062	7112.704	0.028	0.051	7114.392	0.450	0.112	7113.464
Ao2T-T16*	8	2	0.034	0.064	7112.703	0.030	0.055	7114.432	0.465	0.119	7113.507
Ao2T-T16	8	1	0.034	0.064	7112.666	0.029	0.055	7114.409	0.464	0.119	7113.474

Table S9 of the Supplementary material: Continued. Parameters obtained from XANES spectra after the fitting procedure of their pre-edge region.

Samples	Ref# ^a	Point ^b	Fe ²⁺ Peak			Fe ³⁺ Peak			Calculated parameters		
			Amplitude	Area	Center	Amplitude	Area	Center	Intensity ratio ^c	Integrated Area ^d	Centroid ^e
Ao2T-T16	8	2	0.034	0.062	7112.661	0.029	0.053	7114.381	0.462	0.115	7113.456
Ao17-D4	8	1	0.029	0.052	7112.634	0.027	0.049	7114.343	0.488	0.101	7113.468
Ao17-D4	8	2	0.029	0.053	7112.656	0.028	0.052	7114.378	0.495	0.106	7113.508
Ao17-D6	8	1	0.029	0.056	7112.626	0.036	0.069	7114.412	0.554	0.125	7113.616
Ao17-D6	8	2	0.028	0.051	7112.658	0.033	0.062	7114.372	0.546	0.113	7113.595
Ao-T8	8	1	0.034	0.062	7112.703	0.030	0.056	7114.404	0.473	0.118	7113.508
Ao-T8	8	2	0.032	0.058	7112.697	0.031	0.058	7114.395	0.499	0.117	7113.545
Aw-15-185 n10	8	1	0.032	0.058	7112.546	0.022	0.041	7114.257	0.413	0.099	7113.253
Aw-15-185 n10	8	2	0.031	0.054	7112.531	0.024	0.042	7114.232	0.438	0.097	7113.275
Aw-15-185 n11	8	1	0.030	0.055	7112.549	0.022	0.041	7114.198	0.425	0.095	7113.250
Aw-15-185 n11	8	2	0.030	0.053	7112.524	0.023	0.042	7114.210	0.441	0.094	7113.267
Aw-15-185 n16	8	1	0.033	0.064	7112.596	0.027	0.052	7114.328	0.450	0.116	7113.375
Aw-15-185 n16	8	2	0.032	0.061	7112.651	0.027	0.051	7114.374	0.456	0.112	7113.437
Aw-15-185 n17	8	1	0.035	0.064	7112.606	0.023	0.042	7114.246	0.395	0.106	7113.254
Aw-15-185 n17*	8	2	0.036	0.065	7112.605	0.026	0.048	7114.276	0.422	0.113	7113.311
Aw-15-185 n18*	8	1	0.035	0.062	7112.580	0.023	0.042	7114.224	0.402	0.103	7113.241
Aw-15-185 n18*	8	2	0.035	0.063	7112.583	0.026	0.046	7114.237	0.422	0.109	7113.280
Aw-15-185 n20	8	1	0.032	0.057	7112.618	0.020	0.036	7114.284	0.388	0.093	7113.265
Aw-15-185 n20*	8	2	0.031	0.059	7112.628	0.022	0.041	7114.344	0.412	0.100	7113.335
Aw-15-185 n21	8	1	0.032	0.059	7112.565	0.024	0.044	7114.259	0.425	0.103	7113.285
Aw-15-185 n21	8	2	0.032	0.058	7112.584	0.022	0.040	7114.284	0.410	0.098	7113.281
Aw-15-185 n22*	8	1	0.035	0.064	7112.620	0.025	0.045	7114.320	0.410	0.109	7113.316
Aw-15-185 n22*	8	2	0.035	0.064	7112.647	0.027	0.049	7114.349	0.436	0.113	7113.389
SVP291c n2	8	1	0.029	0.057	7112.608	0.035	0.069	7114.406	0.545	0.126	7113.588
SVP291c n2	8	2	0.027	0.053	7112.643	0.031	0.060	7114.367	0.534	0.113	7113.564
SVP291c n2	8	3	0.026	0.049	7112.599	0.032	0.062	7114.312	0.558	0.111	7113.555
SVP291c n3	8	1	0.030	0.053	7112.532	0.030	0.053	7114.216	0.502	0.106	7113.377
SVP291c n3	8	2	0.029	0.053	7112.568	0.029	0.054	7114.282	0.505	0.106	7113.433
SVP291c n4	8	1	0.028	0.052	7112.589	0.027	0.050	7114.308	0.494	0.102	7113.438
SVP291c n4*	8	2	0.029	0.055	7112.622	0.031	0.059	7114.361	0.516	0.114	7113.518
SVP291c n7	8	1	0.029	0.055	7112.629	0.028	0.053	7114.390	0.492	0.109	7113.496
SVP291c n7*	8	2	0.026	0.050	7112.620	0.028	0.054	7114.371	0.517	0.104	7113.525
SVP291c n7	8	1	0.026	0.050	7112.645	0.025	0.048	7114.363	0.491	0.098	7113.490
SVP291c n7	8	2	0.027	0.049	7112.633	0.026	0.048	7114.348	0.496	0.098	7113.483
SVP291c n8	8	1	0.030	0.055	7112.602	0.025	0.046	7114.342	0.454	0.101	7113.392
SVP291c n8	8	2	0.028	0.053	7112.609	0.026	0.048	7114.344	0.477	0.101	7113.436
SVP291c n13	8	1	0.034	0.063	7112.598	0.030	0.056	7114.319	0.471	0.120	7113.409
SVP291c n13	8	2	0.033	0.060	7112.618	0.030	0.054	7114.297	0.475	0.115	7113.415

Table S9 of the Supplementary material: Continued. Parameters obtained from XANES spectra after the fitting procedure of their pre-edge region.

Samples	Ref# ^a	Point ^b	Fe ²⁺ Peak			Fe ³⁺ Peak			Calculated parameters		
			Amplitude	Area	Center	Amplitude	Area	Center	Intensity ratio ^c	Integrated Area ^d	Centroid ^e
SVP291c n13	8	1	0.033	0.060	7112.620	0.030	0.054	7114.298	0.476	0.115	7113.418
SVP291c n18*	8	1	0.031	0.060	7112.634	0.026	0.049	7114.357	0.451	0.108	7113.411
SVP291c n18*	8	2	0.030	0.057	7112.640	0.027	0.052	7114.337	0.477	0.109	7113.448
SVP291c n20	8	1	0.027	0.049	7112.644	0.026	0.047	7114.410	0.488	0.096	7113.506
SVP291c n20	8	2	0.026	0.048	7112.637	0.028	0.052	7114.355	0.518	0.100	7113.526
Som1-3	8	1	0.030	0.058	7112.644	0.029	0.056	7114.374	0.493	0.114	7113.498
Som1-3*	8	2	0.029	0.055	7112.637	0.031	0.058	7114.360	0.514	0.112	7113.523
Som1-3	8	1	0.029	0.054	7112.644	0.031	0.058	7114.348	0.518	0.112	7113.528
Som1-3	8	2	0.029	0.055	7112.635	0.032	0.061	7114.357	0.527	0.116	7113.541
Som1-6	8	1	0.028	0.054	7112.579	0.036	0.069	7114.357	0.564	0.123	7113.581
Som1-6	8	2	0.027	0.051	7112.569	0.037	0.070	7114.328	0.578	0.120	7113.586
Som11	8	1	0.029	0.056	7112.671	0.031	0.059	7114.435	0.513	0.116	7113.575
Som11	8	2	0.028	0.054	7112.706	0.031	0.059	7114.460	0.524	0.114	7113.625

^a: Reference numbers of the analytical conditions used to collect spectra (Table S5 of the Supplementary material).

^b: Order of spectral acquisition for spectra that were collected on the same location. As no beam damage was recorded for spectra acquired in anhydrous glasses, spectra collected at the same location were merged to increase their resolution.

^c: Intensity ratios calculated as $I(\text{Fe}^{3+})/[I(\text{Fe}^{3+})+I(\text{Fe}^{2+})]$.

^d: Integrated area calculated as the sum of the area obtained for the Fe²⁺ and Fe³⁺ peak.

^e: Centroid calculated as $[(\text{Center}(\text{Fe}^{2+}) \cdot \text{Area}(\text{Fe}^{2+})) / \text{Integrated Area}] + [(\text{Center}(\text{Fe}^{3+}) \cdot \text{Area}(\text{Fe}^{3+})) / \text{Integrated Area}]$.

† and ‡: Data collected at the LUCIA beamline at the synchrotron SOLEIL, France, in 2016.

" and ′: Data collected at the ID21 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), France, in 2015.

*: Spectra that show evidences of beam-induced oxidation (from time series or from the comparison of two spectra collected successively at the same location).

Annexes

Table S10 of the Supplementary material: Hyperfine parameters and $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios obtained from different Mossbauer fitting procedures applied on spectra collected in the ML8 anhydrous reference glass and the Ao-T8 melt inclusion.

Method#	χ^2	Doublet 1						Doublet 2						Doublet 3						$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$	2σ
		Val	q^2	δ	FWHM	Area	Δ	Val	q^2	δ	FWHM	Area	Δ	Val	q^2	δ	FWHM	Area	Δ		
<i>ML8 anhydrous reference glass</i>																					
Method 1	9.94	Fe^{2+}	-	1.05	0.66	69.18	1.93	Fe^{3+}	-	0.43	0.75	30.82	1.15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.31	0.02
Method 2	11.34	Fe^{2+}	0.39	1.04	0.10*	75.91	1.91	Fe^{3+}	-	0.38	0.70	24.09	1.14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.24	0.01
Method 3	17.33	Fe^{2+}	0.57	1.05	0.10*	71.46	1.90	Fe^{3+}	0.58	0.37	0.10*	28.54	1.18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.29	0.01
Method 4†	1.88	Fe^{2+}	-	1.13	0.49	21.32	2.15	Fe^{2+}	-	1.00	0.60	52.46	1.73	Fe^{3+}	-	0.34	0.66	26.22	1.22	0.26	0.04
Method 5	1.73	Fe^{2+}	0.09	0.99	0.10*	49.28	1.71	Fe^{2+}	-	1.11	0.51	25.23	2.12	Fe^{3+}	-	0.34	0.66	25.49	1.21	0.25	0.03
Method 6	8.52	Fe^{2+}	-0.99	1.20	0.10*	24.09	1.98	Fe^{2+}	0.32	0.96	0.10*	52.25	1.87	Fe^{3+}	-	0.37	0.68	23.66	1.14	0.24	0.13
Method 7	14.81	Fe^{2+}	0.09	1.20	0.10*	24.11	1.96	Fe^{2+}	0.95	0.97	0.10*	47.81	1.86	Fe^{3+}	0.67	0.36	0.10*	28.08	1.18	0.28	0.21
<i>Ao-T8 melt inclusion</i>																					
Method 1†	0.90	Fe^{2+}	-	1.04	0.69	68.09	2.00	Fe^{3+}	-	0.29	0.47	10.45	0.98	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.13	0.13
Method 2	0.90	Fe^{2+}	0.07	1.04	0.10*	64.26	1.99	Fe^{3+}	-	0.32	0.49	12.36	1.02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.16	0.10
Method 3	0.90	Fe^{2+}	0.00	1.05	0.10*	61.15	1.99	Fe^{3+}	0.00	0.31	0.10*	15.85	1.08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.21	0.04
Method 4	0.89	Fe^{2+}	-	1.08	0.44	34.82	2.12	Fe^{2+}	-	0.95	0.82	34.10	1.70	Fe^{3+}	-	0.22	0.36	9.13	1.05	0.12	0.18
Method 5	0.89	Fe^{2+}	0.46	1.02	0.10*	48.98	1.79	Fe^{2+}	-	1.02	0.43	20.72	2.10	Fe^{3+}	-	0.18	0.30*	6.76	1.10	0.09	n.d.
Method 6	0.88	Fe^{2+}	0.92	1.04	0.10*	54.93	2.00	Fe^{2+}	1.00	1.73	0.10*	9.00	1.23	Fe^{3+}	-	0.16	0.30*	13.24	1.00	0.17	0.05

Val : Iron environment to which the doublet is attributed.

q^2 : Correlation parameter for hyperfine parameter distributions.

δ : Center shift.

FWHM : Full width at half maximum.

Area : Relative area of the doublet given in rel. %.

Δ : Quadrupole splitting.

†: Selected method.

* : FWHM fixed at 0.3 mm/s for pseudo-Voigt doublets and at the natural value of 0.097 mm/s for the 2D-Gaussian doublets.

- : not used in the fitting method.

n.d.: not defined.

Methods 1 and 4: All doublets are pseudo-Voigt doublets.

Method 2: Doublet 1 is a 2D-Gaussian doublet; Doublet 2 is a pseudo-Voigt doublet.

Methods 3 and 7: All doublets are 2D-Gaussian doublets.

Method 5: Doublet 1 is a 2D-Gaussian doublet; Doublet 2-3 are a pseudo-Voigt doublets.

Method 6: Doublet 1-2 are 2D-Gaussian doublets; Doublet 3 is a pseudo-Voigt doublet.

2σ uncertainties on the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios correspond to the statistical uncertainties reported by MossA software (Prescher et al., 2012).

Annexes

Table S11 of the Supplementary material: Hyperfine parameters and χ^2 obtained for melt inclusions from the Mössbauer fitting procedure.

Samples	χ^2	Pseudo-Voigt Doublet Fe ²⁺				Pseudo-Voigt Doublet Fe ³⁺			
		δ	Δ	FWHM	Area	δ	Δ	FWHM	Area
ARP73-10-03-ol13	1.04	1.02	1.91	0.69	58.86	0.46	0.79	0.4*	6.54
GAK-A5	1.03	1.04	1.92	0.76	68.87	0.35	0.96	0.20	8.22
GAK-G2	0.99	1.03	1.91	0.76	69.70	0.57	1.25	0.4*	10.08
CAI3-E5	0.98	1.02	1.99	0.69	69.80	0.38	0.88	0.55	11.41
CAI4-A3	0.97	1.08	2.20	0.87	65.24	0.45	1.03	0.4*	10.57
Ao15-5	1.03	1.11	2.23	0.89	50.00	0.49	1.45	0.4*	18.45
Ao17-D6	1.05	1.07	2.32	0.81	55.97	0.22	1.04	0.29	13.95
Ao-T8	0.90	1.04	2.00	0.69	68.09	0.29	0.98	0.47	10.45
Ao2T-T3	0.86	1.04	1.99	0.73	60.16	0.38	1.02	0.4*	20.19
Aw-15-185 n10	1.15	1.01	2.01	0.72	58.38	0.26	0.94	0.21	6.29
SVP291c n8	1.01	1.04	2.03	0.34	45.23	0.22	1.14	0.42	13.73
St82p-oln52a	1.10	1.07	2.06	0.73	63.51	0.42	0.92	0.4*	15.24
Som1-3	1.00	1.05	2.04	0.77	55.83	0.38	0.93	0.25	20.59
Som20	0.92	1.02	2.12	0.71	34.18	0.26	0.90	0.52	27.16

δ : Center shift.

Δ : Quadrupole splitting.

FWHM: Full width at half maximum.

Area : Relative area of the doublet given in rel. %.

*: FWHM were fixed.

Annexes

Table S12 of the Supplementary material: Parameters used to check for the correction of the ^{57}Fe contamination of Mössbauer spectra collected in melt inclusions.

Samples	d (μm) ^a	2 σ	Density ^b	Mössbauer thickness ^c	Area ^d	2 σ ^e
ARP73-10-03-ol13	57	2	2.91	0.41	16.25	3.01
GAK-A5	109	2	2.81	0.57	22.91	7.66
GAK-G2	74	2	2.89	0.56	20.23	6.18
CAI3-E5	87	2	2.89	0.71	18.79	6.73
CAI4-A3	47	2	2.86	0.36	24.19	7.45
Ao15-5	50		2.80	0.31	31.55	13.65
Ao17-D6	49		2.85	0.34	30.08	7.66
Ao-T8	50		2.86	0.39	21.47	5.91
Ao2T-T3	63	2	2.85	0.56	19.65	5.51
Aw-15-185 n10	42	2	2.73	0.27	35.32	10.74
SVP291c n8	36	2	2.78	0.28	41.04	9.64
St82p-oln52a	90		2.83	0.63	21.26	6.08
Som1-3	44	2	2.84	0.38	23.58	6.75
Som20	38	2	2.79	0.30	38.66	22.18

^a: Melt inclusions thicknesses after they were polished on both side. Melt inclusion thicknesses were measured using the vertical displacement of the optical microscope stage between the top of the sample and the sample holder determined using a focused Raman laser beam and/or an optical microscope.

^b: Density calculated after Bouhifd et al. (2015).

^c: Thicknesses calculated from the density (g/cm^3), porosity (%), thickness (μm) and total iron content (in wt% of element) of the sample (Long et al., 1983). The porosity was fixed to 0.

^d: Relative area of the Lorentzian doublet added to the Mössbauer fitting procedure to correct Mössbauer spectra from the ^{57}Fe contamination.

^e: 2 σ uncertainties on the area of the Lorentzian doublet given by MossA software (in rel%).

Annexes

Table S13 of the Supplementary material: Hyperfine parameters and χ^2 obtained for anhydrous experimental glasses after the Mössbauer fitting procedure.

Experiments#	χ^2	Pseudo-Voigt Doublet 1				Pseudo-Voigt Doublet 2				Pseudo-Voigt Doublet 3			
		δ	Δ	FWHM	Area	δ	Δ	FWHM	Area	δ	Δ	FWHM	Area
ML1 ^a	1.48	1.12	2.19	0.51	33.06	0.98	1.79	0.55	57.31	0.85	0.92	0.45	9.63
ML2 ^a	0.95	1.15	2.24	0.48	17.88	1.01	1.86	0.6	70.54	0.79	1.09	0.65	11.58
ML3 ^{b*}	0.95	1.09	2.03	0.57	49.11	0.9	1.69	0.57	41.3	0.54	0.96	0.57	9.59
ML4 ^b	0.98	1.1	1.98	0.59	33.13	0.85	1.95	0.89	46.2	0.46	0.89	0.47	20.67
ML5 ^b	1.11	1.02	2.05	0.6	39.34	0.91	1.87	1.05	39.47	0.5	0.83	0.51	21.19
ML6 ^{a*}	1.14	1.1	2.23	0.5	35.4	1	1.74	0.5	52.93	0.89	1.03	0.5	11.67
ML7 ^b	1.21	1.1	2.13	0.41	13.07	0.94	1.72	0.61	34.25	0.28	1.2	0.58	52.67
ML8 ^b	1.93	1.11	2.16	0.48	20.54	0.99	1.74	0.6	53.2	0.33	1.22	0.66	26.26
ML9 ^b	1.24	1.14	2.26	0.45	13.49	1.01	1.84	0.63	70.36	0.45	1.17	0.72	16.15
PyrNa1200 ^{c*}	1.24	1.03	1.88	0.5	10.63	0.28	1.74	0.5	19.81	0.27	1.04	0.5	69.56
PyrNa17R ^a	1.06	1.14	2.36	0.33	20.84	1.01	1.94	0.49	59.35	0.88	1.2	0.7	19.81
PyrNa5R ^b	1.6	1.08	2.17	0.36	11.78	0.97	1.78	0.56	41.56	0.29	1.07	0.56	46.66

δ : Center shift.

Δ : Quadrupole splitting.

FWHM: Full width at half maximum.

Area : Relative area of the doublet given in rel. %.

^a: The three doublets are attributed to the Fe²⁺ environment.

^b: Doublets 1 and 2 are attributed to the Fe²⁺ environment and doublet 3 is attributed to the Fe³⁺ environment.

^c: Doublet 1 is attributed to the Fe²⁺ environment and doublets 2 and 3 are attributed to the Fe³⁺ environment.

*: FWHM were partially fixed to be equal.

Annexe 2 :

Compositions en éléments majeurs et volatils (en pds%) des inclusions magmatiques avant et après correction des processus post-piégeage et compositions en éléments majeurs (en pds%) de leurs olivines hôtes. Les teneurs en H₂O des inclusions ont été déterminées par spectroscopie Raman. Les compositions des inclusions ont été corrigées des processus post-piégeage en utilisant le logiciel Petrolog3 (Danyushevsky et Plechov, 2011). Les rapports Fe³⁺/ΣFe utilisés pour la correction correspondent aux moyennes des rapports Fe³⁺/ΣFe obtenus par spectroscopie XANES en utilisant une dose de radiation de 3.7×10^7 photons/s/μm² dans les inclusions provenant des mêmes localités. Les erreurs attribuées à ces rapports correspondent aux déviations standards calculées en 2σ à partir des rapports utilisés pour calculer les moyennes. « n » : nombre d'analyses utilisées pour calculer les moyennes et les déviations standards. Fo : teneurs en forstérite des olivines hôtes. PEC : coefficient de correction donné par le logiciel Petrolog3. Ce coefficient a été utilisé afin de corriger les éléments volatils et en traces des inclusions des effets de la cristallisation d'olivine à leurs parois. Ces inclusions ont été utilisées afin de déterminer les *f*O₂ des magmas primaires à partir de leurs coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ et de leurs rapports V/Sc et V/Yb. Comme leurs rapports Fe³⁺/ΣFe ont été estimés et pas mesurés, ces inclusions n'ont pas été utilisées lors de la détermination des *f*O₂ des magmas primaires à partir de leur spéciation du fer.

Localité	Aoba		Mont Meager				Mont Etna		
	Echantillons	Ao15-12c	2 σ	Aw-15-185 n18	2 σ	Aw-15-185 n22	2 σ	SVP291c n18	2 σ
<i>Compositions des inclusions magmatiques</i>									
SiO ₂	48.21	0.59	49.18	0.85	51.45	0.76	47.71	0.72	
Al ₂ O ₃	13.72	0.31	17.54	0.26	17.39	0.26	11.17	0.21	
TiO ₂	0.78	0.06	1.31	0.07	1.53	0.08	0.90	0.06	
FeO*	8.30	0.40	8.29	0.40	7.99	0.41	8.29	0.41	
MnO	0.15	0.02	0.11	0.02	0.13	0.03	0.12	0.02	
MgO	6.69	0.13	5.37	0.13	5.35	0.15	10.37	0.19	
CaO	14.61	0.21	10.03	0.17	8.23	0.16	13.77	0.21	
Na ₂ O	2.24	0.18	3.54	0.25	4.15	0.28	1.99	0.19	
K ₂ O	1.35	0.02	0.64	0.01	0.77	0.01	0.81	0.01	
P ₂ O ₅	0.28	0.02	0.34	0.02	0.39	0.02	0.26	0.02	
Total	96.39		96.33		97.38		95.40		
Cl	0.27	0.01	0.05	0.01	0.07	0.01	0.16	0.01	
F	0.03	0.04	0.06	0.04	0.05	0.02	0.05	0.03	
S	0.11	0.01	0.29	0.02	0.26	0.02	0.21	0.01	
H ₂ O	1.95	0.16	2.54	0.01	2.31	0.03	4.14	0.30	
		(n=7)		(n=6)		(n=6)		(n=7)	
Fe ³⁺ /ΣFe	0.31	0.05	0.20	0.05	0.20	0.05	0.29	0.06	
<i>Compositions des olivines hôtes</i>									
SiO ₂	40.17	0.26	40.06	0.21	40.01	0.21	41.16	0.22	
MgO	47.44	0.30	44.94	0.25	44.18	0.24	49.83	0.27	
Al ₂ O ₃	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	
CaO	0.38	0.01	0.17	0.01	0.18	0.01	0.23	0.01	
FeO	11.57	0.08	14.48	0.18	15.27	0.19	8.41	0.11	
MnO	0.24	0.01	0.22	0.01	0.24	0.01	0.16	0.01	
NiO	0.18	0.01	0.10	0.01	0.09	0.01	0.20	0.01	
Total	100		100		100		100		
Fo	87.97		84.69		83.76		91.35		
<i>Compositions des inclusions magmatiques après correction de la cristallisation d'olivine à leurs parois</i>									
PEC	0.92		0.94		0.95		0.97		
SiO ₂	49.09	0.60	50.41	0.87	52.15	0.77	49.74	0.75	
TiO ₂	0.74	0.05	1.28	0.07	1.49	0.07	0.91	0.06	
Al ₂ O ₃	13.04	0.29	17.18	0.25	16.94	0.26	11.35	0.21	
FeO*	9.71	0.47	9.03	0.44	8.65	0.44	8.70	0.44	
MnO	0.14	0.02	0.11	0.02	0.13	0.03	0.12	0.02	
MgO	9.71	0.19	7.74	0.18	7.44	0.21	12.08	0.22	
CaO	13.89	0.20	9.83	0.17	8.02	0.15	13.99	0.21	
Na ₂ O	2.13	0.17	3.47	0.25	4.04	0.28	2.02	0.19	
K ₂ O	1.28	0.02	0.63	0.01	0.75	0.01	0.82	0.01	
P ₂ O ₅	0.27	0.02	0.33	0.02	0.38	0.02	0.26	0.02	
Total	100.00		100.00		100.00		100.00		
Cl	0.25	0.01	0.05	0.01	0.06	0.00	0.15	0.01	
F	0.03	0.04	0.06	0.04	0.05	0.02	0.05	0.03	
S	0.10	0.01	0.27	0.02	0.24	0.01	0.21	0.01	
H ₂ O	1.79	0.14	2.40	0.01	2.19	0.03	4.01	0.29	

Annexe 3 :

Teneurs en éléments en traces (ppm) des inclusions magmatiques avant correction des processus post-piégeage. Les erreurs associées à ces teneurs sont reportées en pourcentage relatif dans le Tableau II.3-4 (Section II.3.4).

Localités	Segment de la ride médio-océanique FAMOUS			Ride de Gakkel		Piton de la Caille		Aoba								
	ARP73-10-03-ol10†	ARP73-10-03-ol13†	ARP13†	GAK-A5†	GAK-G2†	CAI3-E5‡	CAI4-A3‡	Ao15-5	Ao15-12c	Ao17-D4	Ao17-D6	Ao-T8	Ao2T-T1	Ao2T-T3	Ao2T-T9	Ao2T-T16
Sc	39.77	38.26	42.60	35.85	36.01	30.35	30.67	36.83	38.93	52.73	31.86	41.21	70.50	39.28	44.96	48.11
Ti	3801.88	3613.90	4105.33	7684.88	6582.42	18221.04	19778.62	5025.32	4200.43	4159.63	5706.10	5905.01	5766.47	3901.37	4316.41	4357.33
V	265.76	227.26	272.71	244.72	193.42	313.24	330.69	317.49	341.91	396.86	358.30	402.94	475.48	366.77	336.88	322.78
Cr	532.31	729.26	591.83	184.37	324.62	341.63	297.21	212.90		645.30	200.76	211.26	564.75	164.91	191.91	218.10
Co	46.49	44.02	36.48	26.35	44.33	45.13	41.99	36.91	48.94	41.49	32.73	37.37	48.71	38.13	41.91	35.75
Ni	151.54	122.93	38.58	43.77	133.55	229.92	169.55	66.51		43.40	75.72	64.58	72.02	54.29	62.41	57.11
Cu	101.68	136.14	68.86	37.76	80.13	50.44	51.89	184.63	191.14	208.44	199.85	198.23	237.32	180.98	172.18	165.30
Ga	13.62	10.44	14.89	16.00	16.17	20.93	25.76	20.94	8.44	16.65	18.39	18.94	17.94	14.63	16.16	16.10
Rb	1.11	1.36	2.42	3.30	0.15	14.82	21.04	26.39	26.13	13.47	33.23	29.30	20.98	19.73	37.53	20.03
Sr	72.68	78.84	83.57	169.59	135.62	362.42	358.64	752.13	677.56	370.05	1086.64	956.01	783.35	617.99	722.27	666.49
Y	14.46	16.33	15.90	21.08	22.87	24.35	25.12	14.08	11.64	18.78	13.85	14.92	20.56	12.44	13.29	15.11
Zr	26.78	32.30	35.10	65.59	53.71	187.61	194.63	47.10	46.33	26.55	61.24	60.99	60.66	36.24	43.90	41.52
Nb	2.24	3.14	4.78	4.95	0.51	18.47	22.88	1.08	1.04	0.44	1.67	1.69	1.13	0.85	1.16	0.93
Ba	14.14	17.58	30.45	47.68	2.24	111.40	122.62	405.91	407.64	169.39	554.54	498.92	383.70	298.33	364.96	309.30
La	1.76	2.24	3.29	3.96	1.34	17.10	20.26	10.92	11.98	6.20	17.14	16.84	11.42	9.19	9.89	9.15
Ce	4.58	5.20	7.80	10.23	5.05	39.25	46.56	22.43	26.14	14.42	36.10	35.27	22.25	18.86	20.75	19.48
Pr	0.66	0.83	1.02	1.53	0.94	5.22	5.99	2.94	3.05	2.19	4.83	4.69	3.20	2.56	2.74	2.66
Nd	3.60	4.25	4.76	8.22	5.55	24.22	26.67	13.40	15.86	11.47	21.51	21.18	16.27	11.15	12.66	12.18
Sm	1.24	1.27	1.38	2.76	2.19	6.15	6.63	3.14	5.17	3.40	4.73	4.75	4.15	2.66	3.05	3.06
Eu	0.51	0.53	0.54	1.07	0.92	2.06	2.19	1.00	1.01	1.08	1.38	1.39	1.22	0.85	0.98	0.98
Gd	1.78	2.01	2.04	3.51	3.12	6.05	6.43	3.00	2.21	3.57	3.73	3.78	4.01	2.37	2.86	3.08
Tb	0.36	0.36	0.37	0.60	0.56	0.91	0.93	0.44	0.34	0.53	0.48	0.53	0.59	0.38	0.41	0.46
Dy	2.52	2.55	2.80	4.00	4.10	5.32	5.15	2.71	1.50	3.74	2.77	2.97	4.15	2.36	2.50	2.81
Ho	0.55	0.57	0.62	0.82	0.89	0.96	1.02	0.54	0.51	0.70	0.53	0.56	0.77	0.48	0.48	0.58
Er	1.67	1.63	1.76	2.41	2.59	2.50	2.57	1.46	2.04	2.16	1.45	1.52	2.41	1.40	1.40	1.64
Tm	0.24	0.25	0.27	0.33	0.36	0.33	0.34	0.19		0.28	0.20	0.22	0.34	0.19	0.19	0.22
Yb	1.70	1.72	1.93	2.25	2.43	2.09	2.05	1.33	1.80	1.85	1.29	1.53	2.46	1.42	1.32	1.52
Lu	0.24	0.27	0.25	0.32	0.35	0.27	0.26	0.18		0.30	0.19	0.22	0.35	0.21	0.20	0.23
Hf	0.82	0.90	1.02	1.74	1.44	4.78	5.10	1.42	1.44	0.78	1.88	1.87	1.98	1.05	1.33	1.32
Ta	0.13	0.21	0.31	0.28	0.04	1.17	1.42	0.05		1.17	0.09	0.09	0.07	0.06	0.06	0.06
Th	0.16	0.23	0.32	0.35	0.03	2.02	2.62	1.57	1.26	0.71	2.21	2.21	1.59	1.38	1.39	1.25
U	0.05	0.06	0.10	0.11	0.01	0.53	0.72	0.58	0.47	0.30	0.82	0.84	0.52	0.51	0.56	0.51

Annexes

Localités	Mont Meager				Mont Etna								La Sommata		
	Echantillons	Aw-15-185 n17	Aw-15-185 n18	Aw-15-185 n20	Aw-15-185 n22	SVP291c n2	SVP291c n3	SVP291c n4	SVP291c n7	SVP291c n8	SVP291c n13	SVP291c n18	Som1-3	Som1-6	Som11
Sc	22.66	25.67	23.90	23.06	47.52	42.04	46.07	47.42	47.20	65.99	53.11	45.23	41.17	47.33	
Ti	7794.87	7031.12	7578.05	8619.12	6928.59	3746.08	6972.62	5986.68	6157.75	6981.32	5527.43	4349.23	4175.14	3746.43	
V	207.93	215.29	221.75	204.45	269.84	162.96	249.04	223.40	273.83	278.34	235.62	306.76	275.41	266.41	
Cr	70.10	72.25		71.17	536.56	656.41	490.55	411.41	464.63		364.22	164.90	266.67	391.41	
Co	32.41	30.56	29.14	30.55	39.67	39.83	39.87	28.03	42.62	39.55	42.22	40.95	37.53	38.91	
Ni	14.25	29.41		24.18	61.77	86.62			81.18			29.52	42.85	49.51	
Cu	32.59	32.21	43.52	33.36	131.58	116.86	132.90	79.62	132.64	85.71	116.36	143.88	123.72	134.97	
Ga	20.32	21.07	15.92	20.47	15.74	12.48	17.05	13.50	17.10		15.76	15.55	15.26	14.05	
Rb	4.51	4.33	5.72	7.31	21.21	15.67	19.34	13.45	27.55	20.90	20.00	44.88	53.15	39.20	
Sr	896.71	1087.36	840.83	848.66	607.58	378.73	1080.65	930.28	1034.37	1066.71	571.47	1064.73	1012.63	943.94	
Y	15.83	15.42	16.43	17.87	18.80	16.17	14.90	16.17	18.03	17.28	17.51	14.22	14.16	12.11	
Zr	95.73	92.68	101.63	122.33	69.44	38.81	111.09	103.98	108.69	124.26	73.61	58.35	63.09	47.83	
Nb	8.32	6.97	8.25	9.19	10.12	6.63	36.04	26.35	39.35	36.34	10.61	4.55	5.28	3.94	
Ba	219.43	293.98	316.73	322.82	268.77	173.00	498.77	489.33	564.40	672.92	264.76	503.01	483.30	476.88	
La	12.23	14.49	14.07	15.67	20.19	13.13	51.78	41.09	51.17	60.88	19.67	22.99	23.17	18.59	
Ce	28.76	33.57	30.30	36.53	40.02	26.96	91.12	80.84	98.14	98.04	38.23	45.47	45.60	36.52	
Pr	3.83	4.46	4.10	4.91	4.87	3.43	9.79	8.49	10.69	9.95	4.43	5.43	5.44	4.38	
Nd	16.50	19.15	25.85	21.46	20.65	14.99	33.70	40.84	40.07	36.93	19.43	22.93	22.64	18.49	
Sm	3.81	3.91	3.92	4.47	4.22	3.83	4.48	4.88	7.01	6.18	4.01	4.84	4.77	3.95	
Eu	1.38	1.39	1.04	1.50	1.43	1.12	1.61	1.93	1.81	1.91	1.54	1.35	1.27	1.13	
Gd	3.51	3.60	4.61	4.10	4.96	3.59	3.74	5.51	4.99	9.35	3.46	3.79	3.97	3.13	
Tb	0.48	0.52	0.66	0.52	0.61	0.50	0.51	0.55	0.61	0.88	0.45	0.51	0.48	0.43	
Dy	2.91	2.98	3.53	3.65	3.89	2.88	2.47	4.06	3.59		2.90	2.84	2.89	2.37	
Ho	0.57	0.57	0.62	0.69	0.71	0.59	0.48	0.42	0.69	1.03	0.49	0.54	0.52	0.47	
Er	1.72	1.70	1.49	1.99	1.80	1.60	1.11	0.97	1.84	1.33	1.73	1.47	1.34	1.26	
Tm	0.22	0.22	0.21	0.27	0.23	0.22		0.24	0.25		0.25	0.19	0.19	0.18	
Yb	1.40	1.48	1.54	1.76	1.68	1.31	0.66	0.93	1.65	3.52	1.07	1.38	1.32	1.19	
Lu	0.20	0.22	0.23	0.25	0.20	0.23	0.20	0.24	0.22	0.34	0.36	0.19	0.20	0.18	
Hf	2.29	2.27	3.62	3.15	1.77	1.05	4.04	3.79	2.85	3.11	2.15	1.68	1.77	1.33	
Ta	0.39	0.35	0.48	0.51	0.44	0.28	1.78	1.11	1.82	3.16		0.20	0.25	0.18	
Th	1.07	1.18	1.41	1.45	2.71	1.65	7.28	4.85	6.54	8.45	3.29	4.73	4.96	3.75	
U	0.38	0.46	0.56	0.56	0.87	0.52	1.97	1.77	2.06	3.72	0.77	1.51	1.55	1.23	

Annexe 4 :

Teneurs en éléments en traces (ppm) des olivines hôtes. Les erreurs associées à ces teneurs sont reportées en pourcentage relatif dans le Tableau II.3-4 (Section II.3.4).

Annexes

Localités	Segment de la ride médio-océanique FAMOUS			Ride de Gakkel		Piton de la Caille		Aoba								
	ARP73-10-03-ol10†	ARP73-10-03-ol13†	ARP13†	GAK-A5†	GAK-G2†	CAI3-E5‡	CAI4-A3‡	Ao15-5	Ao15-12c	Ao17-D4	Ao17-D6	Ao-T8	Ao2T-T1	Ao2T-T3	Ao2T-T9	Ao2T-T16
Li	0.88	1.60	1.39	1.70	0.76	1.70	1.46	1.63	2.53	2.25	1.90	1.66	1.82	2.36	2.39	1.77
Sc	5.45	4.88	5.81	6.16	6.65	3.76	3.43	4.59	6.39	5.54	3.87	4.61	4.50	5.66	6.09	5.83
Ti	21.52	26.51	18.39	37.67	35.79	75.09	63.15	17.42	21.60	24.05	23.38	36.31	25.46	19.42	21.94	21.83
V	9.02	8.33	9.56	8.41	8.63	7.94	7.66	2.04	1.90	2.08	1.59	2.17	2.50	2.01	3.01	3.42
Cr	407.79	439.23	465.27	361.81	332.64	461.86	382.04	255.77	192.85	300.62	419.70	207.46	297.62	256.54	160.36	172.60
Mn	1141.73	1289.91	1112.71	1213.82	1257.80	1140.24	1101.56	1412.42	1795.27	1458.83	1232.11	1396.87	1398.39	1375.44	1283.65	1845.38
Co	133.62	155.96	151.18	157.28	143.34	156.81	151.77	146.10	160.31	154.22	141.92	149.58	153.52	159.07	184.13	164.29
Ni	1749.44	1940.57	2126.49	1737.35	2343.50	3108.72	3170.97	1205.41	1323.59	1412.11	2020.46	1359.31	1453.53	1309.25	1270.12	1413.55
Cu	5.67	3.66	8.00	6.86	5.15	7.72	7.38	9.43	13.21	11.93	7.05	8.79	6.77	8.87	8.91	8.42
Zn	74.03	53.18	87.86	85.90	73.36	111.35	115.14	90.02	119.44	97.36	71.21	81.12	68.35	95.49	100.21	103.29
Ga	0.15	0.63	0.16	0.18	0.19	0.23	0.22	0.12	0.14	0.14	0.14	0.14	0.13	0.14	0.14	0.13
Y	0.07	0.12	0.07	0.10	0.15	0.09	0.09	0.05	0.06	0.06	0.05	0.07	0.05	0.05	0.05	0.06
Dy	0.005	0.007	0.006	0.010	0.014	0.009	0.010	0.005	0.006	0.008	0.007	0.008	0.004	0.006	0.005	0.004
Ho	0.003	0.003	0.002	0.004	0.005	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002
Er	0.009	0.014	0.013	0.017	0.023	0.013	0.013	0.006	0.009	0.009	0.008	0.011	0.009	0.007	0.007	0.008
Tm	0.004	0.003	0.003	0.004	0.006	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002
Yb	0.020	0.029	0.029	0.034	0.053	0.023	0.023	0.015	0.019	0.019	0.015	0.024	0.017	0.019	0.021	0.020
Lu	0.004	0.007	0.006	0.008	0.012	0.005	0.005	0.004	0.005	0.004	0.003	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004

Annexes

Localités Echantillons	Mont Meager				Mont Etna								La Sommata		
	Aw-15-185 n17	Aw-15-185 n18	Aw-15-185 n20	Aw-15-185 n22	SVP291c n2	SVP291c n3	SVP291c n4	SVP291c n7	SVP291c n8	SVP291c n13	SVP291c n18	Som1-3	Som1-6	Som11	
Li	1.71	1.70	1.77	1.99	1.77	1.71	1.59	1.60	1.75	1.77	1.95	3.40	3.44	2.35	
Sc	5.32	5.52	5.95	5.69	4.23	4.11	4.60	4.31	4.22	4.36	4.63	5.29	4.63	4.08	
Ti	56.02	50.91	60.74	73.12	39.34	24.37	36.45	27.56	25.81	28.19	27.70	20.72	18.44	14.74	
V	3.74	4.37	3.80	3.56	2.54	2.54	2.66	2.41	2.40	2.47	2.65	1.44	1.53	1.21	
Cr	93.84	82.05	82.81	82.74	359.84	376.12	336.44	340.27	338.76	333.57	356.71	126.06	158.67	182.55	
Mn	1768.63	1675.34	1922.36	1932.22	1154.90	1147.27	1242.80	1173.92	1160.86	1212.12	1246.97	1392.23	1734.39	1431.62	
Co	192.49	194.24	196.99	200.40	137.58	138.03	144.17	141.14	139.27	143.23	145.37	169.25	155.52	133.38	
Ni	702.18	810.21	539.73	618.55	1818.16	1976.53	1375.12	1506.05	1708.50	1475.57	1658.62	657.20	771.75	771.86	
Cu	6.28	6.70	6.41	6.49	9.27	9.73	9.45	9.27	9.33	9.19	9.44	7.45	7.04	6.82	
Zn	166.06	159.51	171.81	156.46	84.46	86.69	85.63	84.80	86.40	85.10	86.47	101.34	89.29	72.52	
Ga	0.19	0.18	0.17	0.17	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.13	0.10	0.08	0.07	
Y	0.07	0.06	0.08	0.09	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.05	0.05	0.03	
Dy	0.008	0.007	0.009	0.008	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	
Ho	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	
Er	0.010	0.010	0.013	0.014	0.006	0.007	0.005	0.004	0.005	0.004	0.006	0.008	0.007	0.004	
Tm	0.003	0.003	0.003	0.004	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	
Yb	0.026	0.022	0.027	0.036	0.012	0.012	0.012	0.013	0.011	0.010	0.013	0.017	0.015	0.013	
Lu	0.006	0.005	0.007	0.007	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	0.004	0.004	0.002	

Annexe 5 :

Teneurs en éléments en traces (ppm) des inclusions magmatiques après correction des processus post-piégeage. Les erreurs associées à ces teneurs sont reportées en pourcentage relatif dans le Tableau II.3-4 (Section II.3.4).

Localités	Segment de la ride médio-océanique FAMOUS			Ride de Gakkal		Piton de la Caille		Aoba								
	ARP73-10-03-ol10	ARP73-10-03-ol13	ARP13	GAK-A5	GAK-G2	CAI3-E5	CAI4-A3	Ao15-5	Ao15-12c	Ao17-D4	Ao17-D6	Ao-T8	Ao2T-T1	Ao2T-T3	Ao2T-T9	Ao2T-T16
Sc	35.93	34.85	35.20	31.52	34.58	26.87	25.93	31.48	36.23	49.78	26.73	38.03	59.46	36.80	44.96	46.36
Ti	3378.48	3247.98	3283.85	6568.39	6263.77	15843.92	16348.13	4194.01	3853.59	3901.33	4666.16	5394.43	4806.44	3614.78	4316.41	4178.19
V	237.01	204.93	219.82	210.22	184.42	273.25	274.48	265.13	313.69	372.20	293.02	368.07	396.39	339.84	336.88	309.58
Cr	518.36	699.67	566.39	210.28	325.01	357.38	311.97	220.02		623.77	240.83	210.93	520.08	171.67	191.91	216.22
Co	56.25	55.44	59.53	45.47	49.15	59.76	61.09	55.03	58.18	48.53	52.71	47.13	66.24	47.06	41.91	41.06
Ni	330.50	308.33	458.25	291.03	241.11	607.04	691.80	255.57		128.89	431.60	177.22	303.04	146.94	62.41	113.16
Cu	90.93	122.63	56.63	33.25	76.48	44.84	44.15	155.55	176.37	196.17	164.56	181.75	198.77	168.27	172.18	158.82
Ga	12.11	9.44	11.93	13.69	15.39	18.22	21.32	17.48	7.75	15.62	15.05	17.30	14.96	13.56	16.16	15.44
Rb	0.98	1.22	1.93	2.82	0.14	12.88	17.38	22.01	23.96	12.63	27.14	26.75	17.47	18.27	37.53	19.20
Sr	64.54	70.80	66.77	144.83	129.01	314.94	296.24	627.28	621.32	346.94	887.78	872.84	652.36	572.37	722.27	638.95
Y	12.85	14.68	12.72	18.02	21.76	21.17	20.76	11.75	10.68	17.61	11.33	13.63	17.13	11.53	13.29	14.49
Zr	23.78	29.01	28.04	56.01	51.09	163.03	160.76	39.28	42.49	24.89	50.03	55.68	50.52	33.56	43.90	39.80
Nb	1.99	2.82	3.82	4.23	0.49	16.05	18.90	0.90	0.95	0.41	1.36	1.55	0.94	0.79	1.16	0.90
Ba	12.56	15.79	24.33	40.72	2.13	96.81	101.28	338.53	373.81	158.81	453.06	455.51	319.54	276.31	364.96	296.52
La	1.56	2.01	2.63	3.38	1.28	14.86	16.73	9.11	10.99	5.81	14.00	15.37	9.51	8.51	9.89	8.77
Ce	4.07	4.67	6.23	8.74	4.80	34.11	38.46	18.71	23.97	13.52	29.49	32.20	18.53	17.47	20.75	18.68
Pr	0.58	0.75	0.82	1.30	0.89	4.54	4.95	2.45	2.80	2.06	3.94	4.28	2.66	2.37	2.74	2.55
Nd	3.20	3.82	3.80	7.02	5.28	21.05	22.03	11.18	14.54	10.75	17.57	19.34	13.55	10.33	12.66	11.68
Sm	1.10	1.14	1.10	2.36	2.08	5.34	5.48	2.62	4.74	3.19	3.86	4.34	3.46	2.46	3.05	2.93
Eu	0.45	0.48	0.43	0.91	0.87	1.79	1.81	0.83	0.93	1.01	1.13	1.26	1.02	0.79	0.98	0.94
Gd	1.58	1.80	1.63	3.00	2.97	5.26	5.31	2.50	2.03	3.35	3.05	3.45	3.34	2.20	2.86	2.95
Tb	0.32	0.32	0.30	0.51	0.54	0.79	0.77	0.36	0.31	0.49	0.39	0.48	0.49	0.35	0.41	0.44
Dy	2.24	2.29	2.24	3.42	3.90	4.62	4.26	2.26	1.38	3.51	2.26	2.71	3.46	2.19	2.50	2.69
Ho	0.49	0.52	0.50	0.70	0.85	0.84	0.84	0.45	0.47	0.65	0.43	0.51	0.64	0.45	0.48	0.55
Er	1.48	1.46	1.41	2.06	2.47	2.17	2.13	1.22	1.87	2.03	1.18	1.39	2.01	1.29	1.40	1.57
Tm	0.21	0.22	0.22	0.28	0.34	0.29	0.28	0.16	0.27	0.27	0.16	0.20	0.28	0.18	0.19	0.21
Yb	1.51	1.55	1.54	1.93	2.31	1.82	1.70	1.11	1.65	1.74	1.06	1.39	2.05	1.32	1.32	1.46
Lu	0.22	0.24	0.20	0.28	0.33	0.23	0.21	0.15		0.28	0.16	0.20	0.29	0.20	0.20	0.22
Hf	0.73	0.81	0.82	1.48	1.37	4.15	4.21	1.19	1.32	0.73	1.53	1.70	1.65	0.98	1.33	1.27
Ta	0.12	0.19	0.25	0.24	0.03	1.02	1.17	0.04		0.07	0.08	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05
Th	0.14	0.21	0.26	0.29	0.03	1.76	2.17	1.31	1.16	0.66	1.81	2.01	1.32	1.28	1.39	1.20
U	0.05	0.05	0.08	0.09	0.01	0.46	0.60	0.48	0.43	0.28	0.67	0.76	0.44	0.48	0.56	0.49

Annexes

Localités Echantillons	Mont Meager				Mont Etna								La Sommata		
	Aw-15-185 n17	Aw-15-185 n18	Aw-15-185 n20	Aw-15-185 n22	SVP291c n2	SVP291c n3	SVP291c n4	SVP291c n7	SVP291c n8	SVP291c n13	SVP291c n18	Som1-3	Som1-6	Som11	
Sc	22.13	24.54	22.59	22.17	45.68	39.73	43.89	42.47	43.81	63.18	51.62	43.34	41.17	46.79	
Ti	7560.17	6640.45	7030.74	8182.87	6636.02	3519.57	6608.69	5302.33	5673.91	6664.09	5357.97	4144.74	4175.14	3700.08	
V	201.74	203.48	205.88	194.19	258.49	153.20	236.11	198.02	252.41	265.75	228.44	292.34	275.41	263.12	
Cr	70.82	72.80		71.76	529.06	639.35	482.46	403.24	454.70		363.99	163.07	266.67	388.82	
Co	37.26	39.72	41.36	39.22	43.83	45.81	45.34	41.02	50.25	44.28	45.40	47.01	37.53	40.08	
Ni	35.11	73.11		54.52	136.36	201.65			209.58			59.17	42.85	58.48	
Cu	31.79	30.78	40.82	31.98	126.39	110.34	126.42	71.54	122.91	82.22	113.07	137.43	123.72	133.38	
Ga	19.71	19.90	14.77	19.43	15.08	11.73	16.16	11.96	15.76		15.28	14.82	15.26	13.88	
Rb	4.37	4.08	5.30	6.93	20.31	14.72	18.33	11.91	25.38	19.95	19.38	42.76	53.15	38.71	
Sr	869.51	1026.50	779.61	805.33	581.78	355.68	1023.95	823.45	952.75	1018.04	553.86	1014.43	1012.63	932.22	
Y	15.35	14.56	15.24	16.96	18.00	15.19	14.12	14.32	16.61	16.49	16.97	13.55	14.16	11.96	
Zr	92.83	87.49	94.23	116.09	66.49	36.45	105.26	92.04	100.12	118.59	71.34	55.59	63.09	47.24	
Nb	8.07	6.58	7.65	8.72	9.69	6.23	34.15	23.32	36.25	34.68	10.28	4.34	5.28	3.89	
Ba	212.78	277.52	293.67	306.34	257.36	162.47	472.60	433.15	519.87	642.22	256.60	479.25	483.30	470.96	
La	11.86	13.67	13.05	14.87	19.33	12.33	49.06	36.37	47.13	58.10	19.06	21.90	23.17	18.36	
Ce	27.89	31.69	28.09	34.67	38.34	25.32	86.34	71.56	90.40	93.57	37.05	43.32	45.60	36.07	
Pr	3.71	4.21	3.80	4.65	4.66	3.22	9.28	7.51	9.85	9.50	4.29	5.17	5.44	4.33	
Nd	16.00	18.07	23.97	20.36	19.77	14.08	31.93	36.15	36.91	35.25	18.83	21.85	22.64	18.26	
Sm	3.69	3.69	3.63	4.24	4.04	3.60	4.24	4.32	6.46	5.90	3.89	4.61	4.77	3.90	
Eu	1.34	1.32	0.96	1.42	1.37	1.05	1.53	1.71	1.67	1.82	1.49	1.29	1.27	1.11	
Gd	3.40	3.39	4.27	3.89	4.75	3.37	3.54	4.88	4.60	8.92	3.35	3.61	3.97	3.09	
Tb	0.47	0.49	0.61	0.49	0.59	0.47	0.48	0.49	0.56	0.84	0.44	0.49	0.48	0.42	
Dy	2.82	2.81	3.27	3.46	3.73	2.70	2.34	3.59	3.31		2.81	2.71	2.89	2.34	
Ho	0.55	0.54	0.58	0.65	0.68	0.55	0.45	0.37	0.63	0.98	0.47	0.51	0.52	0.47	
Er	1.67	1.61	1.38	1.89	1.72	1.50	1.05	0.86	1.70	1.27	1.68	1.40	1.34	1.24	
Tm	0.21	0.21	0.20	0.26	0.22	0.20		0.21	0.23		0.24	0.19	0.19	0.17	
Yb	1.36	1.40	1.43	1.67	1.61	1.23	0.63	0.82	1.52	3.36	1.04	1.32	1.32	1.18	
Lu	0.19	0.20	0.21	0.24	0.19	0.21	0.19	0.21	0.21	0.32	0.35	0.18	0.20	0.17	
Hf	2.22	2.14	3.36	2.98	1.69	0.98	3.83	3.35	2.63	2.97	2.08	1.60	1.77	1.32	
Ta	0.38	0.33	0.45	0.48	0.42	0.27	1.69	0.98	1.67	3.02		0.19	0.25	0.18	
Th	1.04	1.12	1.31	1.37	2.59	1.55	6.90	4.29	6.02	8.06	3.19	4.51	4.96	3.70	
U	0.37	0.43	0.52	0.53	0.83	0.48	1.87	1.57	1.90	3.55	0.75	1.44	1.55	1.22	

Annexe 6 :

Paramètres hyperfins et paramètres statistiques χ^2 obtenus suite aux déconvolutions des spectres Mössbauer collectés dans les verres expérimentaux anhydres sélectionnés (i.e. sélection représentative de la gamme des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ couverte par l'ensemble des verres expérimentaux anhydres) en fonction de l'approche utilisée pour ajuster les pics d'absorption. Val : Valence à laquelle est attribuée le doublet. ρ^2 ; degré de corrélation entre les distributions des paramètres hyperfins. δ : déplacement isomérique. FWHM : largeur à mi-hauteur. Aire : aire relative du doublet (donnée en % rel.). Δ : éclatement quadripolaire. * : FWHM fixées pour être égales pour les doublets de forme pseudo-Voigt et fixées à la valeur naturelle de 0.097 mm/s pour les doublets xVBF. - : paramètre non utilisé dans la modélisation en fonction de l'approche employée.

Annexes

Approche 1

Nom	χ^2	Doublet 1 (Pseudo-Voigt)						Doublet 2 (Pseudo-Voigt)					
		Val	q^2	δ	FWHM	Aire	Δ	Val	q^2	δ	FWHM	Aire	Δ
PyrNa1200	3.05	Fe ²⁺	-	0.93	0.56*	11.18	1.94	Fe ³⁺	-	0.27	0.56*	88.82	1.13
ML7	2.90	Fe ²⁺	-	1.04	0.65	43.88	1.94	Fe ³⁺	-	0.32	0.62	56.12	1.19
ML8	9.94	Fe ²⁺	-	1.05	0.66	69.18	1.93	Fe ³⁺	-	0.43	0.75	30.82	1.15
DN3	1.86	Fe ²⁺	-	1.06	0.48	53.14	2.08	Fe ²⁺	-	0.92	0.61	46.86	1.57
ML3	1.31	Fe ²⁺	-	1.04	0.70	86.92	1.92	Fe ³⁺	-	0.59	0.45	13.08	1.05
ML1	3.51	Fe ²⁺	-	1.10	0.58	75.34	1.97	Fe ²⁺	-	0.85	0.59	24.66	1.46
ML6	1.45	Fe ²⁺	-	1.11	0.54	48.35	2.07	Fe ²⁺	-	0.93	0.62	51.65	1.59

Approche 2

Nom	χ^2	Doublet 1 (xVBF)						Doublet 2 (Pseudo-Voigt)					
		Val	q^2	δ	FWHM	Aire	Δ	Val	q^2	δ	FWHM	Aire	Δ
PyrNa1200	2.69	Fe ²⁺	-0.63	0.90	0.10*	13.03	2.01	Fe ³⁺	-	0.27	0.56	86.97	1.11
ML7	1.92	Fe ²⁺	0.68	1.04	0.10*	45.81	1.91	Fe ³⁺	-	0.30	0.58	54.19	1.21
ML8	11.34	Fe ²⁺	0.39	1.04	0.10*	75.91	1.91	Fe ³⁺	-	0.38	0.70	24.09	1.14
DN3	1.78	Fe ²⁺	0.39	0.93	0.10*	51.37	1.63	Fe ²⁺	-	1.05	0.48	48.63	2.09
ML3	1.38	Fe ²⁺	0.57	1.03	0.10*	92.71	1.92	Fe ³⁺	-	0.57	0.67	7.29	1.00
ML1	7.58	Fe ²⁺	0.61	1.12	0.10*	60.64	2.06	Fe ²⁺	-	0.96	0.63	39.36	1.65
ML6	1.47	Fe ²⁺	0.68	0.87	0.10*	41.49	1.60	Fe ²⁺	-	1.10	0.60	58.51	1.97

Approche 3

Nom	χ^2	Doublet 1 (xVBF)						Doublet 2 (xVBF)					
		Val	q^2	δ	FWHM	Aire	Δ	Val	q^2	δ	FWHM	Aire	Δ
PyrNa1200	8.70	Fe ²⁺	1.00	0.94	0.10*	5.44	2.18	Fe ³⁺	-0.18	0.27	0.10*	94.56	1.12
ML7	3.39	Fe ²⁺	0.66	1.04	0.10*	40.50	1.94	Fe ³⁺	-0.12	0.31	0.10*	59.50	1.20
ML8	17.33	Fe ²⁺	0.57	1.05	0.10*	71.46	1.90	Fe ³⁺	0.58	0.37	0.10*	28.54	1.18
DN3	3.89	Fe ²⁺	0.60	1.05	0.10*	68.92	2.03	Fe ²⁺	0.55	0.92	0.10*	31.08	1.67
ML3	1.47	Fe ²⁺	0.41	1.04	0.10*	88.23	1.94	Fe ³⁺	0.49	0.64	0.10*	11.77	1.12
ML1	15.75	Fe ²⁺	0.10	1.12	0.10*	55.33	2.06	Fe ²⁺	0.17	0.97	0.10*	44.67	1.65
ML6	3.60	Fe ²⁺	0.57	1.10	0.10*	42.81	2.15	Fe ²⁺	0.39	0.99	0.10*	57.19	1.67

Approche 4

Nom	χ^2	Doublet 1 (Pseudo-Voigt)						Doublet 2 (Pseudo-Voigt)						Doublet 3 (Pseudo-Voigt)					
		Val	q^2	δ	FWHM	Aire	Δ	Val	q^2	δ	FWHM	Aire	Δ	Val	q^2	δ	FWHM	Aire	Δ
PyrNa1200	1.22	Fe ²⁺	-	1.03	0.50*	10.63	1.88	Fe ³⁺	-	0.28	0.50*	19.80	1.74	Fe ³⁺	-	0.27	0.50*	69.57	1.04
ML7	1.20	Fe ²⁺	-	1.12	0.42	13.28	2.13	Fe ²⁺	-	0.96	0.61	34.09	1.71	Fe ³⁺	-	0.30	0.58	52.63	1.20
ML8	1.88	Fe ²⁺	-	1.13	0.49	21.32	2.15	Fe ²⁺	-	1.00	0.60	52.46	1.73	Fe ³⁺	-	0.34	0.66	26.22	1.22
DN3	1.06	Fe ²⁺	-	1.13	0.33	20.85	2.36	Fe ²⁺	-	1.00	0.49	59.39	1.94	Fe ²⁺	-	0.88	0.70	19.77	1.20
ML3	0.96	Fe ²⁺	-	1.09	0.58*	49.36	2.05	Fe ²⁺	-	0.91	0.58*	40.22	1.67	Fe ³⁺	-	0.56	0.58*	10.43	0.94
ML1	1.41	Fe ²⁺	-	1.03	0.56	66.28	1.81	Fe ²⁺	-	1.14	0.47	23.18	2.28	Fe ²⁺	-	0.85	0.48	10.55	1.00
ML6	1.11	Fe ²⁺	-	1.00	0.49*	53.44	1.72	Fe ²⁺	-	1.10	0.49*	35.38	2.25	Fe ²⁺	-	0.89	0.49*	11.18	1.00

Approche 5

Nom	χ^2	Doublet 1 (xVBF)						Doublet 2 (Pseudo-Voigt)						Doublet 3 (Pseudo-Voigt)					
		Val	q^2	δ	FWHM	Aire	Δ	Val	q^2	δ	FWHM	Aire	Δ	Val	q^2	δ	FWHM	Aire	Δ
PyrNa1200	1.09	Fe ²⁺	0.94	1.01	0.10*	11.30	1.82	Fe ³⁺	-	0.26	0.53	60.69	1.30	Fe ³⁺	-	0.27	0.37	28.01	0.86
ML7	1.40	Fe ²⁺	0.94	1.05	0.10*	37.27	2.01	Fe ²⁺	-	0.91	0.45	10.28	1.36	Fe ³⁺	-	0.30	0.56	52.46	1.21
ML8	1.73	Fe ²⁺	0.09	0.99	0.10*	49.28	1.71	Fe ²⁺	-	1.11	0.51	25.23	2.12	Fe ³⁺	-	0.34	0.66	25.49	1.21
DN3	1.59	Fe ²⁺	0.43	0.94	0.10*	51.94	1.65	Fe ²⁺	-	1.05	0.48	46.31	2.10	Fe ³⁺	-	0.22	0.30	1.74	0.57
ML3	1.00	Fe ²⁺	0.88	1.14	0.10*	29.11	2.14	Fe ²⁺	-	0.99	0.66	56.88	1.83	Fe ³⁺	-	0.57	0.55	14.00	1.02
ML1	1.68	Fe ²⁺	0.52	0.92	0.10*	22.58	1.79	Fe ²⁺	-	1.12	0.61	63.91	1.96	Fe ²⁺	-	0.77	0.54	13.50	1.32
ML6	1.49	Fe ²⁺	0.07	1.08	0.10*	11.46	1.53	Fe ²⁺	-	1.09	0.55	61.72	2.03	Fe ²⁺	-	0.86	0.55	26.81	1.54

Approche 6

Nom	χ^2	Doublet 1 (xVBF)						Doublet 2 (xVBF)						Doublet 3 (Pseudo-Voigt)					
		Val	q^2	δ	FWHM	Aire	Δ	Val	q^2	δ	FWHM	Aire	Δ	Val	q^2	δ	FWHM	Aire	Δ
PyrNa1200	1.03	Fe ²⁺	1.00	1.05	0.10*	9.57	1.87	Fe ³⁺	0.87	0.28	0.10*	24.97	1.68	Fe ³⁺	-	0.27	0.48	65.46	1.02
ML7	1.29	Fe ²⁺	0.74	1.08	0.10*	40.64	1.95	Fe ²⁺	-1.00	0.57	0.10*	9.46	2.00	Fe ³⁺	-	0.31	0.59	49.91	1.17
ML8	8.52	Fe ²⁺	-0.99	1.20	0.10*	24.09	1.98	Fe ²⁺	0.32	0.96	0.10*	52.25	1.87	Fe ³⁺	-	0.37	0.68	23.66	1.14
DN3	1.39	Fe ²⁺	0.95	0.90	0.10*	38.71	1.80	Fe ²⁺	0.82	0.88	0.10*	11.96	1.07	Fe ²⁺	-	1.07	0.49	49.33	2.07
ML3	1.28	Fe ²⁺	0.28	1.15	0.10*	49.45	1.99	Fe ²⁺	0.49	0.89	0.10*	42.94	1.83	Fe ³⁺	-	0.55	0.67	7.61	0.98
ML1	2.21	Fe ²⁺	0.51	1.19	0.10*	18.51	2.33	Fe ²⁺	0.40	0.89	0.10*	20.33	1.16	Fe ²⁺	-	1.04	0.55	61.16	1.90
ML6	1.33	Fe ²⁺	-1.00	1.33	0.10*	18.15	2.04	Fe ²⁺	1.00	0.77	0.10*	24.22	1.51	Fe ²⁺	-	1.04	0.55	57.63	1.90

Approche 7

Nom	χ^2	Doublet 1 (xVBF)						Doublet 2 (xVBF)						Doublet 3 (xVBF)					
		Val	q^2	δ	FWHM	Aire	Δ	Val	q^2	δ	FWHM	Aire	Δ	Val	q^2	δ	FWHM	Aire	Δ
PyrNa1200	8.18	Fe ²⁺	0.98	0.95	0.10*	5.32	2.20	Fe ³⁺	-0.33	0.23	0.10*	71.83	1.12	Fe ³⁺	0.24	0.42	0.10*	22.85	1.14
ML7	2.76	Fe ²⁺	1.00	1.06	0.10*	33.35	2.03	Fe ²⁺	-0.20	0.89	0.10*	9.75	1.45	Fe ³⁺	-0.20	0.30	0.10*	56.91	1.20
ML8	14.81	Fe ²⁺	0.09	1.20	0.10*	24.11	1.96	Fe ²⁺	0.95	0.97	0.10*	47.81	1.86	Fe ³⁺	0.67	0.36	0.10*	28.08	1.18
DN3	3.79	Fe ²⁺	0.86	1.09	0.10*	43.39	2.11	Fe ²⁺	0.73	0.96	0.10*	49.27	1.85	Fe ²⁺	0.95	0.86	0.10*	7.34	1.27
ML3	1.32	Fe ²⁺	0.00	1.09	0.10*	49.26	2.09	Fe ²⁺	0.08	0.95	0.10*	41.94	1.72	Fe ³⁺	0.56	0.55	0.10*	8.80	0.92
ML1	15.16	Fe ²⁺	0.50	1.11	0.10*	32.04	2.18	Fe ²⁺	0.51	1.05	0.10*	53.57	1.80	Fe ²⁺	0.78	0.93	0.10*	14.39	1.50
ML6	3.51	Fe ²⁺	0.76	1.19	0.10*	42.75	1.98	Fe ²⁺	0.68	0.95	0.10*	41.01	1.87	Fe ²⁺	0.61	0.83	0.10*	16.24	1.59

Annexe 7 :

Rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ obtenus à partir des différentes déconvolutions appliquées aux spectres Mössbauer collectés dans les verres expérimentaux anhydres sélectionnés (i.e. sélection représentative de la gamme des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ couverte par l'ensemble des verres expérimentaux anhydres). 2σ : Erreurs en 2σ calculées à partir des incertitudes statistiques données par le logiciel MossA (Prescher et *al.*, 2012).

Annexes

Nom	Approche 1		Approche 2		Approche 3		Approche 4		Approche 5		Approche 6		Approche 7	
	Fe ³⁺ /ΣFe	2σ	Fe ³⁺ /ΣFe	2σ	Fe ³⁺ /ΣFe	2σ	Fe ³⁺ /ΣFe	2σ	Fe ³⁺ /ΣFe	2σ	Fe ³⁺ /ΣFe	2σ	Fe ³⁺ /ΣFe	2σ
PyrNa1200	0.89	0.02	0.87	0.01	0.95	0.01	0.89	0.04	0.89	1.16	0.90	0.05	0.95	2.25
ML7	0.56	0.02	0.54	0.01	0.59	0.01	0.53	0.09	0.52	0.04	0.50	0.04	0.57	0.29
ML8	0.31	0.02	0.24	0.01	0.29	0.01	0.26	0.04	0.25	0.03	0.24	0.13	0.28	0.21
DN3	0.00	0.15	0.00	0.21	0.00	0.76	0.00	0.15	0.02	0.02	0.00	0.27	0.00	0.50
ML3	0.13	0.05	0.07	0.04	0.12	0.06	0.10	0.11	0.14	0.07	0.08	0.06	0.09	0.13
ML1	0.00	0.09	0.00	0.08	0.00	0.38	0.00	0.18	0.00	0.14	0.00	0.06	0.00	14.75
ML6	0.00	0.17	0.00	0.12	0.00	0.30	0.00	0.08	0.00	0.29	0.00	0.13	0.00	1.72

Annexe 8 :

Paramètres hyperfins du doublet de forme lorentzienne ajouté lors des déconvolutions des spectres collectés dans les inclusions magmatiques afin de les corriger de la contamination en ^{57}Fe due à une lentille en Be se trouvant dans le dispositif. δ : déplacement isomérique. FWHM : largeur à mi-hauteur. Aire : aire du doublet. Δ : éclatement quadripolaire. A12 : rapport des aires des pics composant le doublet.

Annexes

Paramètre	Valeur fixée
δ	0.1557 mm/s
FWHM	0.3286 mm/s
Aire	0.0167844
Δ	0.4029 mm/s
A12	0.25

Annexe 9 :

Paramètres hyperfins et paramètres statistiques χ^2 obtenus suite aux déconvolutions des spectres Mössbauer collectés dans les inclusions magmatiques. L'ajustement des pics d'absorption est réalisé en utilisant trois doublets (Approches 4 à 6). q^2 ; degré de corrélation entre les distributions des paramètres hyperfins. δ : déplacement isomérique. FWHM : largeur à mi-hauteur. Aire : aire relative du doublet (donnée en % rel.). Δ : éclatement quadripolaire. † : FWHM fixées pour être égales. * : FWHM fixées à 0.3 mm/s pour les doublets de forme pseudo-Voigt attribués au Fe^{3+} et fixées à la valeur naturelle de 0.097 mm/s pour les doublets xVBF. - : paramètre non utilisé dans la modélisation en fonction de l'approche employée.

Annexes

Approche 4

Nom	Doublet attribué au Fe ²⁺ (Pseudo-Voigt)						Doublet attribué au Fe ²⁺ (Pseudo-Voigt)					Doublet attribué au Fe ³⁺ (Pseudo-Voigt)				
	χ^2	q ²	δ	FWHM	Aire	Δ	q ²	δ	FWHM	Aire	Δ	q ²	δ	FWHM	Aire	Δ
Ao17-D6	1.02	-	1.29	0.32	28.83	2.37	-	0.85	0.32	26.81	2.26	-	0.21	0.33	13.82	1.04
St82p-oln52a	0.11	-	1.09	0.66†	56.36	2.11	-	0.84	0.66†	10.68	1.59	-	0.38	0.32	12.45	0.92
Ao-T8	0.89	-	1.08	0.44	34.82	2.12	-	0.95	0.82	34.10	1.70	-	0.22	0.36	9.13	1.05
GAK-A5	1.02	-	1.07	0.29	23.79	2.40	-	1.02	0.36	48.22	1.67	-	0.28	0.20	6.91	0.98

Approche 5

Nom	Doublet attribué au Fe ²⁺ (xVBF)						Doublet attribué au Fe ²⁺ (Pseudo-Voigt)					Doublet attribué au Fe ³⁺ (Pseudo-Voigt)				
	χ^2	q ²	δ	FWHM	Aire	Δ	q ²	δ	FWHM	Aire	Δ	q ²	δ	FWHM	Aire	Δ
Ao17-D6	1.02	1.00	0.90	0.10*	37.50	2.26	-	1.33	0.30	20.33	2.37	-	0.19	0.30*	12.59	1.06
St82p-oln52a	1.07	0.97	1.09	0.10*	57.46	2.12	-	1.01	0.81	12.60	1.56	-	0.32	0.31	10.21	1.03
Ao-T8	0.89	0.46	1.02	0.10*	48.98	1.79	-	1.02	0.43	20.72	2.10	-	0.18	0.30*	6.76	1.10
GAK-A5	1.02	-1.00	1.02	0.10*	51.11	1.68	-	1.06	0.36	21.28	2.42	-	0.30	0.19	6.56	0.94

Approche 6

Nom	Doublet attribué au Fe ²⁺ (xVBF)						Doublet attribué au Fe ²⁺ (xVBF)					Doublet attribué au Fe ³⁺ (Pseudo-Voigt)				
	χ^2	q ²	δ	FWHM	Aire	Δ	q ²	δ	FWHM	Aire	Δ	q ²	δ	FWHM	Aire	Δ
Ao17-D6	1.03	0.69	1.06	0.10*	55.38	2.38	0.89	0.73	0.10*	5.86	0.98	0.00	0.17	0.30*	10.22	1.04
St82p-oln52a	1.07	0.95	1.09	0.10*	66.86	2.06	1.00	1.37	0.10*	3.18	0.44	-	0.29	0.29	10.62	0.98
Ao-T8	0.88	0.92	1.04	0.10*	54.93	2.00	1.00	1.73	0.10*	9.00	1.23	-	0.16	0.30*	13.24	1.00
GAK-A5	1.02	-0.98	0.90	0.10*	43.17	1.91	1.00	1.24	0.10*	30.16	2.01	-	0.29	0.30	6.64	0.95

Annexe 10 :

Paramètres hyperfins et paramètres statistiques χ^2 obtenus suite aux déconvolutions des spectres Mössbauer collectés dans les inclusions magmatiques. L'ajustement des pics d'absorption est réalisé en utilisant deux doublets (Approches 1 à 3). ρ^2 ; degré de corrélation entre les distributions des paramètres hyperfins. δ : déplacement isomérique. FWHM : largeur à mi-hauteur. Aire : aire relative du doublet (donnée en % rel.). Δ : éclatement quadripolaire. † : Inclusions pour lesquelles les deux doublets sont attribués au Fe^{2+} . * : FWHM fixées à 0.4 et 0.3 mm/s pour les doublets de forme pseudo-Voigt attribués au Fe^{3+} (Approches 1 et 2, respectivement) et fixées à la valeur naturelle de 0.097 mm/s pour les doublets xVBF. - : paramètre non utilisé dans la modélisation en fonction de l'approche employée.

Approche 1

Nom	χ^2	Doublet attribué au Fe ²⁺ (Pseudo-Voigt)					Doublet attribué au Fe ³⁺ (Pseudo-Voigt)				
		q ²	δ	FWHM	Aire	Δ	q ²	δ	FWHM	Aire	Δ
Ao17-D6	1.05	-	1.07	0.81	55.97	2.32	-	0.22	0.29	13.95	1.04
St82p-oln52a	1.10	-	1.07	0.73	63.51	2.06	-	0.42	0.40*	15.24	0.92
Ao-T8	0.90	-	1.04	0.69	68.09	2.00	-	0.29	0.47	10.45	0.98
SVP291c n8	1.01	-	1.04	0.34	45.23	2.03	-	0.22	0.42	13.73	1.14
GAK-A5	1.03	-	1.04	0.76	68.87	1.92	-	0.35	0.20	8.22	0.96
CAI4-A3	0.97	-	1.08	0.87	65.24	2.20	-	0.45	0.40*	10.57	1.03
Som1-3	1.00	-	1.05	0.77	55.83	2.04	-	0.38	0.25	20.59	0.93
Ao15-5	1.03	-	1.11	0.89	50.00	2.23	-	0.49	0.40*	18.45	1.45
Aw-15-185 n10	1.15	-	1.01	0.72	58.38	2.01	-	0.26	0.21	6.29	0.94
CAI3-E5	0.98	-	1.02	0.69	69.80	1.99	-	0.38	0.55	11.41	0.88
Ao2T-T3	0.86	-	1.04	0.73	60.16	1.99	-	0.38	0.40*	20.19	1.02
GAK-G2	0.99	-	1.03	0.76	69.70	1.91	-	0.57	0.40*	10.08	1.25
Som20	0.92	-	1.02	0.71	34.18	2.12	-	0.26	0.52	27.16	0.90
ARP73-10-03-ol13	1.04	-	1.02	0.69	58.86	1.91	-	0.46	0.40*	6.54	0.79

Approche 2

Nom	χ^2	Doublet attribué au Fe ²⁺ (xVBF)					Doublet attribué au Fe ³⁺ (Pseudo-Voigt)				
		q ²	δ	FWHM	Aire	Δ	q ²	δ	FWHM	Aire	Δ
Ao17-D6	1.03	0.62	1.07	0.10*	59.92	2.31	-	0.17	0.22	11.03	1.05
St82p-oln52a	1.08	0.80	1.08	0.10*	69.51	2.03	-	0.32	0.32	10.91	1.00
Ao-T8	0.90	0.07	1.04	0.10*	64.26	1.99	-	0.32	0.49	12.36	1.02
SVP291c n8	1.01	1.00	1.03	0.10*	49.99	2.03	-	0.19	0.35	11.30	1.19
GAK-A5	1.03	0.52	1.03	0.10*	73.48	1.94	-	0.28	0.30*	6.56	0.95
CAI4-A3	0.96	0.81	1.09	0.10*	67.82	2.16	-	0.24	0.30*	8.36	1.22
Som1-3	1.00	-0.02	1.05	0.10*	56.72	2.05	-	0.38	0.26	20.11	0.92
Ao15-5	1.02	0.69	1.05	0.10*	64.63	2.17	-	0.23	0.30*	6.21	1.16
Aw-15-185 n10	1.15	0.67	1.02	0.10*	56.85	2.00	-	0.26	0.21	6.60	0.96
CAI3-E5	0.98	0.53	1.02	0.10*	74.41	1.99	-	0.20	0.30*	8.27	0.73
Ao2T-T3	0.86	0.14	1.03	0.10*	64.42	2.00	-	0.38	0.57	16.14	0.99
GAK-G2	1.01	0.68	1.00	0.10*	79.06	1.91	-	0.22	0.30*	3.18	0.92
Som20	0.91	1.00	1.05	0.10*	45.04	2.01	-	0.18	0.20	18.06	1.01
ARP73-10-03-ol13	1.03	0.61	1.04	0.10*	61.80	1.89	-	0.26	0.43	5.33	1.07

Approche 3

Nom	χ^2	Doublet attribué au Fe ²⁺ (xVBF)					Doublet attribué au Fe ³⁺ (xVBF)				
		q ²	δ	FWHM	Aire	Δ	q ²	δ	FWHM	Aire	Δ
Ao17-D6	1.05	0.66	1.06	0.10*	55.02	2.36	0.37	0.21	0.10*	16.75	1.03
St82p-oln52a	1.10	0.65	1.06	0.10*	65.77	2.07	0.05	0.37	0.10*	15.14	0.93
Ao-T8	0.90	0.00	1.05	0.10*	61.15	1.99	0.00	0.31	0.10*	15.85	1.08
SVP291c n8	1.02	0.84	1.03	0.10*	45.29	2.04	0.00	0.23	0.10*	15.66	1.13
GAK-A5	1.04	0.27	1.03	0.10*	71.59	1.96	0.24	0.30	0.10*	8.72	0.90
CAI4-A3	0.97	0.64	1.09	0.10*	64.77	2.19	0.99	0.29	0.10*	12.03	1.24
Som1-3	1.01	0.15	1.05	0.10*	53.75	2.07	0.59	0.38	0.10*	23.23	0.93
Ao15-5	1.02	0.55	1.06	0.10*	59.72	2.21	0.73	0.30	0.10*	11.45	1.21
Aw-15-185 n10	1.16	0.00	1.00	0.10*	55.05	2.03	0.00	0.28	0.10*	8.84	0.92
CAI3-E5	0.99	0.30	1.02	0.10*	72.26	2.00	0.52	0.23	0.10*	10.82	0.74
Ao2T-T3	0.86	0.21	1.04	0.10*	61.18	1.99	0.52	0.34	0.10*	19.81	1.06
GAK-G2†	1.01	0.60	1.00	0.10*	59.73	2.06	0.79	0.91	0.10*	22.76	1.34
Som20	0.92	0.06	1.00	0.10*	39.91	2.14	0.30	0.26	0.10*	23.49	0.81
ARP73-10-03-ol13	1.03	0.26	1.02	0.10*	59.87	1.92	0.95	0.45	0.10*	6.93	0.74

Annexe 11 :

Rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ obtenus à partir des différentes déconvolutions appliquées aux spectres Mössbauer collectés dans les inclusions magmatiques. 2σ : Erreurs en 2σ calculées à partir des incertitudes statistiques données par le logiciel MossA (Prescher et *al.*, 2012). n.d. : non définit.

Annexes

Nom	Approche 1		Approche 2		Approche 3		Approche 4		Approche 5		Approche 6	
	Fe ³⁺ /ΣFe	2σ	Fe ³⁺ /ΣFe	2σ	Fe ³⁺ /ΣFe	2σ	Fe ³⁺ /ΣFe	2σ	Fe ³⁺ /ΣFe	2σ	Fe ³⁺ /ΣFe	2σ
Ao17-D6	0.20	0.10	0.16	0.07	0.23	0.05	0.20	0.12	0.18	n.d.	0.14	n.d.
St82p-oln52a	0.19	0.11	0.14	0.07	0.19	0.04	0.16	0.15	0.13	0.21	0.13	n.d.
Ao-T8	0.13	0.13	0.16	0.10	0.21	0.04	0.12	0.18	0.09	n.d.	0.17	0.05
SVP291c n8	0.23	0.15	0.18	0.13	0.26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
GAK-A5	0.11	0.11	0.08	0.09	0.11	n.d.	0.09	0.10	0.08	0.08	0.08	0.10
CAI4-A3	0.14	0.13	0.11	0.08	0.16	0.04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Som1-3	0.27	0.10	0.26	0.07	0.30	0.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ao15-5	0.27	0.16	0.09	0.11	0.16	0.06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Aw-15-185 n10	0.10	0.14	0.10	0.11	0.14	0.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CAI3-E5	0.14	0.16	0.10	0.08	0.13	0.06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ao2T-T3	0.25	0.10	0.20	0.08	0.24	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
GAK-G2	0.13	0.13	0.04	0.08	0.00	0.09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Som20	0.44	0.28	0.29	0.14	0.37	0.14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ARP73-10-03-ol13	0.10	0.06	0.08	0.05	0.10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Annexe 12 :

Compositions en éléments majeurs et volatils, teneurs en H₂O déterminées par spectroscopie (a) Raman et (b) FTIR, rapports Fe³⁺/ΣFe obtenus par spectroscopie (c) XANES et (d) Mössbauer et rapports Dy/Yb, Ho/Yb, Th/La, Ba/La et Zr/Y des magmas primaires. (e) : températures et pressions des derniers équilibres entre les liquides silicatés et le manteau utilisées pour le calcul des fO_2 . Ces pressions et températures ont été déterminées grâce à l'algorithme de Lee et *al.* (2009). (f) : fO_2 calculées relativement au tampon redox QFM à partir des rapports Fe³⁺/ΣFe des magmas primaires grâce à l'équation 10 (Kress et Carmichael, 1991).

Annexes

Localités	Segment de la ride médio-océanique FAMOUS						Ride de Gakkel				Piton de la Caille			
	Echantillons	ARP73-10-03-ol10	2σ	ARP73-10-03-ol13	2σ	ARP13	2σ	GAK-A5	2σ	GAK-G2	2σ	CAI3-E5	2σ	CAI4-A3
PEC	0.99		1.00		0.98		0.94		0.94		0.87		0.88	
SiO ₂	49.64	0.50	48.73	0.49	49.40	0.49	49.68	0.50	48.05	0.48	48.66	0.49	48.01	0.48
TiO ₂	0.49	0.01	0.54	0.02	0.53	0.02	0.94	0.03	0.90	0.03	2.23	0.07	2.24	0.07
Al ₂ O ₃	14.30	0.29	14.39	0.29	14.29	0.29	14.49	0.29	16.74	0.33	10.60	0.21	10.58	0.21
FeO*	8.93	0.27	8.92	0.27	8.93	0.27	8.18	0.25	8.69	0.26	11.12	0.33	11.11	0.33
MnO			0.14	0.07										
MgO	13.10	0.26	13.17	0.26	13.34	0.27	12.80	0.26	12.15	0.24	16.28	0.33	16.92	0.34
CaO	12.19	0.24	12.54	0.25	12.01	0.24	11.03	0.22	10.81	0.22	8.54	0.17	8.57	0.17
Na ₂ O	1.25	0.06	1.43	0.07	1.34	0.07	2.65	0.13	2.62	0.13	1.85	0.09	1.82	0.09
K ₂ O	0.04	0.00	0.05	0.00	0.08	0.01	0.13	0.01	0.03	0.00	0.47	0.03	0.49	0.03
P ₂ O ₅	0.06	0.01	0.08	0.02	0.08	0.02	0.10	0.02	0.03	0.01	0.24	0.05	0.26	0.06
Total	100		100		100		100		100		100		100	
H ₂ O ^a														
H ₂ O ^b	0.16	0.002	0.09	0.01	0.11	0.001	0.46	0.01	0.34	0.01	0.62	0.02	0.87	0.03
Cl			0.00								0.02	0.003	0.02	0.004
F														
S	0.07	0.004	0.09		0.07	0.01	0.05	0.01	0.07	0.01	0.08	0.01	0.09	0.01
Fe ³⁺ /ΣFe ^c	0.10	0.01			0.09	0.01			0.13	0.01			0.09	0.01
Fe ³⁺ /ΣFe ^d			0.08	0.05			0.06	0.07			0.13	0.15		
T (°C) ^e	1357.25		1378.92		1366.85		1332.06		1334.62		1437.82		1466.86	
P (Gpa) ^e	1.02		1.27		1.11		1.22		1.40		1.90		2.28	
ΔQFM ^f	0.16		-0.30		-0.21		-0.96		0.99		1.59		0.79	
Dy/Yb	1.48	0.31	1.48	0.31	1.45	0.31	1.77	0.37	1.68	0.36	2.54	0.54	2.51	0.53
Ho/Yb	0.32	0.08	0.33	0.08	0.32	0.08	0.36	0.09	0.37	0.09	0.46	0.11	0.50	0.12
Th/La	0.09	0.04	0.10	0.04	0.10	0.04	0.09	0.04	0.02	0.01	0.12	0.05	0.13	0.05
Ba/La	8.06	1.36	7.85	1.33	9.26	1.56	12.04	2.03	1.66	0.28	6.51	1.10	6.05	1.02
Zr/Y	1.85	0.24	1.98	0.26	2.21	0.29	3.11	0.41	2.35	0.31	7.70	1.00	7.74	1.01

Annexes

Localités	Aoba																
	Echantillons	Ao15-5	2σ	Ao17-D4	2σ	Ao17-D6	2σ	Ao-T8	2σ	Ao2T-T1	2σ	Ao2T-T3	2σ	Ao2T-T9	2σ	Ao2T-T16	2σ
PEC	0.96						0.97					0.92		0.86		0.89	
SiO ₂	49.48	0.49	47.44	0.60	47.73	0.48	48.13	0.48	49.43	0.49	49.44	0.49	48.80	0.49	49.98	0.50	
TiO ₂	0.63	0.02	0.65	0.05	0.81	0.02	0.89	0.03	0.58	0.02	0.57	0.02	0.62	0.02	0.57	0.02	
Al ₂ O ₃	11.88	0.24	10.77	0.26	11.00	0.22	12.21	0.24	9.93	0.20	12.40	0.25	11.81	0.24	12.02	0.24	
FeO*	9.71	0.29	9.50	0.44	9.71	0.29	9.73	0.29	10.17	0.31	10.46	0.31	10.87	0.33	9.90	0.30	
MnO			0.17	0.02													
MgO	13.85	0.28	11.01	0.20	14.40	0.29	11.80	0.24	14.68	0.29	13.06	0.26	13.21	0.26	12.80	0.26	
CaO	11.19	0.22	15.95	0.22	11.62	0.23	12.83	0.26	12.17	0.24	11.21	0.22	11.36	0.23	11.57	0.23	
Na ₂ O	2.03	0.10	2.13	0.18	2.67	0.13	2.55	0.13	1.97	0.10	1.65	0.08	1.84	0.09	2.02	0.10	
K ₂ O	1.04	0.06	0.58	0.01	1.76	0.11	1.53	0.09	0.87	0.05	1.00	0.06	1.25	0.08	0.96	0.06	
P ₂ O ₅	0.19	0.04	1.81	0.04	0.30	0.07	0.33	0.07	0.19	0.04	0.21	0.05	0.24	0.05	0.19	0.04	
Total	100		100		100		100		100		100		100		100		
H ₂ O ^a			2.27	0.24													
H ₂ O ^b	1.70	0.05			2.84	0.35	2.78	0.19			2.62	0.34	2.75	0.15	2.31	0.30	
Cl	0.19	0.01	0.08	0.01	0.53	0.01	0.41	0.01	0.15	0.01	0.16	0.01	0.18	0.005	0.23	0.01	
F			0.07	0.04													
S	0.04	0.003	0.25	0.02	0.11	0.01	0.10	0.002	0.06	0.004	0.05	0.003	0.06	0.01	0.05	###	
Fe ³⁺ /ΣFe ^c			0.28	0.01	0.24	0.01	0.25	0.01	0.23	0.01	0.26	0.01	0.27	0.01	0.24	0.01	
Fe ³⁺ /ΣFe ^d	0.16	0.10															
T (°C) ^e	1332.50		1294.83		1290.09		1281.89		1365.48		1291.06		1302.51		1286.26		
P (Gpa) ^e	1.43		1.27		1.72		1.54		1.24		1.27		1.47		1.19		
ΔQFM ^f	1.45		2.52		2.60		2.63		2.17		2.74		3.01		2.36		
Dy/Yb	2.04	0.43	2.02	0.43	2.14	0.45	1.95	0.41	1.68	0.36	1.66	0.35	1.89	0.40	1.85	0.39	
Ho/Yb	0.41	0.10	0.38	0.09	0.41	0.10	0.37	0.09	0.31	0.08	0.34	0.08	0.36	0.09	0.38	0.09	
Th/La	0.14	0.06	0.11	0.05	0.13	0.05	0.13	0.06	0.14	0.06	0.15	0.06	0.14	0.06	0.14	0.06	
Ba/La	37.17	6.28	27.32	4.61	32.35	5.46	29.63	5.00	33.60	5.67	32.46	5.48	36.90	6.23	33.80	5.71	
Zr/Y	3.34	0.44	1.41	0.18	4.42	0.58	4.09	0.53	2.95	0.38	2.91	0.38	3.30	0.43	2.75	0.36	

Annexes

Localités	Mont Meager												
	Echantillons	Aw-15-185 n10	2σ	Aw-15-185 n11	2σ	Aw-15-185 n16	2σ	Aw-15-185 n17	2σ	Aw-15-185 n20	2σ	Aw-15-185 n21	2σ
PEC	0.86			0.85				0.83				0.82	
SiO ₂	49.56	0.81		49.57	0.80	50.14	0.82	49.19	0.73	48.85	0.73	49.08	0.73
TiO ₂	1.11	0.06		1.28	0.06	1.26	0.09	1.13	0.06	1.08	0.06	1.04	0.06
Al ₂ O ₃	15.33	0.32		14.80	0.31	14.57	0.31	15.31	0.23	13.09	0.20	14.01	0.21
FeO*	8.46	0.43		8.99	0.44	8.93	0.44	9.07	0.46	10.41	0.50	9.84	0.49
MnO	0.11	0.02		0.10	0.02	0.11	0.02	0.09	0.02	0.11	0.02	0.11	0.02
MgO	12.42	1.22		13.48	0.31	12.64	0.30	13.26	0.31	15.70	0.40	14.70	0.36
CaO	9.05	0.15		7.64	0.14	7.83	0.14	7.65	0.14	6.98	0.13	7.08	0.13
Na ₂ O	3.06	0.34		3.29	0.21	3.54	0.22	3.55	0.24	2.94	0.21	3.36	0.23
K ₂ O	0.59	0.01		0.55	0.01	0.64	0.01	0.48	0.01	0.55	0.01	0.52	0.01
P ₂ O ₅	0.31	0.02		0.31	0.02	0.33	0.02	0.28	0.01	0.28	0.01	0.27	0.01
Total	100			100		100		100		100		100	
H ₂ O ^a	1.84	0.27		1.96	0.26	2.18	0.01	2.01	0.02	1.91	0.09	1.63	0.08
H ₂ O ^b													
Cl	0.05	0.01		0.05	0.01	0.05	0.01	0.04	0.003			0.04	0.004
F	0.06	0.04		0.05	0.02	0.05	0.03	0.03	0.01			0.06	0.01
S	0.26	0.01		0.18	0.01	0.21	0.01	0.18	0.02			0.20	0.02
Fe ³⁺ /ΣFe ^c	0.14	0.01		0.14	0.01	0.20	0.01	0.15	0.02	0.13	0.01	0.14	0.01
Fe ³⁺ /ΣFe ^d													
T (°C) ^e	1280.41			1300.81		1265.62		1297.57		1368.38		1345.49	
P (Gpa) ^e	1.29			1.44		1.27		1.49		1.85		1.70	
ΔQFM ^f	1.11			1.26		2.02		1.56		1.47		1.55	
Dy/Yb								2.08	0.44	2.29	0.48		
Ho/Yb								0.41	0.10	0.40	0.10		
Th/La								0.09	0.04	0.10	0.04		
Ba/La								17.94	3.03	22.51	3.80		
Zr/Y								6.05	0.79	6.18	0.81		

Annexes

Localités	Mont Etna														
	Echantillons	SVP291c n2	2σ	SVP291c n3	2σ	SVP291c n4	2σ	SVP291c n7	2σ	SVP291c n8	2σ	SVP291c n13	2σ	SVP291c n20	2σ
PEC															
SiO ₂	50.60	0.62	53.31	0.80	50.05	0.62	49.66	0.61	48.24	0.61	45.97	0.58	49.75	0.75	
TiO ₂	1.19	0.07	0.67	0.05	1.16	0.07	1.14	0.06	1.02	0.06	1.32	0.07	0.98	0.06	
Al ₂ O ₃	11.54	0.27	10.61	0.25	10.47	0.25	10.57	0.25	10.82	0.26	13.21	0.30	10.44	0.19	
FeO*	8.57	0.42	7.91	0.41	8.51	0.42	9.23	0.45	9.46	0.45	8.42	0.41	8.73	0.45	
MnO	0.14	0.02	0.13	0.02	0.15	0.02	0.15	0.02	0.16	0.03	0.10	0.02	0.12	0.02	
MgO	10.38	0.19	11.74	0.41	10.39	0.19	11.98	0.24	12.52	0.60	9.95	0.19	12.14	0.30	
CaO	14.60	0.21	13.02	0.48	16.28	0.22	14.63	0.21	14.52	0.21	17.41	0.23	14.97	0.21	
Na ₂ O	1.87	0.17	1.88	0.19	1.61	0.16	1.54	0.15	1.72	0.23	2.10	0.17	1.81	0.17	
K ₂ O	0.78	0.01	0.53	0.01	0.86	0.02	0.73	0.01	1.03	0.02	1.02	0.02	0.80	0.01	
P ₂ O ₅	0.33	0.02	0.21	0.02	0.51	0.02	0.38	0.02	0.51	0.03	0.50	0.02	0.25	0.02	
Total	100		100		100		100		100		100		100		
H ₂ O ^a	4.28	0.78	3.69	0.42	3.77	0.49	4.02	0.69	3.77	0.46	0.76	0.22			
H ₂ O ^b															
Cl	0.15	0.01	0.07	0.01	0.20	0.01	0.20	0.02	0.23	0.01	0.38	0.02			
F	0.06	0.04	0.05	0.03	0.04	0.05	0.06	0.02	0.04	0.05	0.06	0.02			
S	0.19	0.01	0.09	0.01	0.27	0.01	0.23	0.02	0.29	0.02	0.32	0.01			
Fe ³⁺ /ΣFe ^c	0.32	0.01	0.24	0.01	0.26	0.02	0.26	0.01	0.24	0.01	0.25	0.01	0.25	0.01	
Fe ³⁺ /ΣFe ^d															
T (°C) ^e	1206.60		1188.27		1220.91		1233.90		1260.18		1299.23		1294.74		
P (Gpa) ^e	0.91		0.56		0.86		1.01		1.30		1.31		0.73		
ΔQFM ^f	2.77		1.59		1.89		2.23		2.23		2.09		1.85		
Dy/Yb	2.31	0.49	2.20	0.46	3.74	0.79	4.36	0.92	2.17	0.46					
Ho/Yb	0.42	0.10	0.45	0.11	0.73	0.18	0.45	0.11	0.42	0.10	0.29	0.07			
Th/La	0.13	0.06	0.13	0.05	0.14	0.06	0.12	0.05	0.13	0.05	0.14	0.06			
Ba/La	13.31	2.25	13.18	2.23	9.63	1.63	11.91	2.01	11.03	1.86	11.05	1.87			
Zr/Y	3.69	0.48	2.40	0.31	7.45	0.97	6.43	0.84	6.03	0.79	7.19	0.94			

Annexes

Localités Echantillons	Stromboli		La Sommata							
	St82p-oln52a	2 σ	Som1-3	2 σ	Som1-6	2 σ	Som11	2 σ	Som20	2 σ
PEC	0.86		0.93		0.95					
SiO ₂	48.27	0.72	48.29	0.48	49.11	0.49	49.88	0.50	49.05	0.61
TiO ₂	0.75	0.03	0.65	0.02	0.67	0.02	0.64	0.02	0.67	0.05
Al ₂ O ₃	14.24	0.19	10.82	0.22	11.77	0.24	11.26	0.23	11.59	0.27
FeO*	9.23	0.45	10.32	0.31	9.68	0.29	9.13	0.27	9.34	0.44
MnO	0.12	0.02							0.17	0.02
MgO	13.25	0.41	12.25	0.25	10.80	0.22	9.75	0.20	8.93	0.17
CaO	10.24	0.16	13.76	0.28	13.25	0.26	15.36	0.31	16.27	0.22
Na ₂ O	2.07	0.16	1.91	0.10	2.37	0.12	2.04	0.10	2.05	0.18
K ₂ O	1.39	0.01	1.71	0.10	2.05	0.12	1.70	0.10	1.64	0.03
P ₂ O ₅	0.44	0.02	0.28	0.06	0.30	0.07	0.24	0.05	0.28	0.02
Total	100		100		100		100		100	
H ₂ O ^a									3.44	0.08
H ₂ O ^b			4.07	0.53	3.51	0.46	2.68	0.10		
Cl	0.14	0.01	0.31	0.01	0.34	0.01	0.38	0.01	0.41	0.02
F	0.05	0.03							0.08	0.04
S	0.12	0.01	0.17	0.005	0.18	0.01	0.21	0.01	0.22	0.02
Fe ³⁺ /ΣFe ^c			0.27	0.01	0.33	0.01	0.35	0.01		
Fe ³⁺ /ΣFe ^d	0.13	0.08							0.43	0.27
T (°C) ^e	1367.25		1273.29		1234.01		1220.53		1193.85	
P (Gpa) ^e	1.60		1.55		1.29		0.93		0.93	
ΔQFM ^f	1.23		2.80		3.15		2.93		3.61	
Dy/Yb			2.06	0.43	2.18	0.46	1.99	0.42		
Ho/Yb			0.39	0.09	0.39	0.10	0.39	0.10		
Th/La			0.21	0.09	0.21	0.09	0.20	0.09		
Ba/La			21.88	3.70	20.86	3.52	25.65	4.33		
Zr/Y			4.10	0.53	4.46	0.58	3.95	0.51		

Annexe 13 :

Teneurs en V (a) des liquides silicatés piégés à l'équilibre avec leurs olivines hôtes (correspondant également aux teneurs en V des magmas primaires) et (b) des olivines hôtes, coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ et fO_2 calculées pour (d) les liquides silicatés piégés à l'équilibre avec leurs olivines hôtes et (f) les magmas primaires par conversion des coefficients de partage $D_v^{Ol/Liq}$ (Mallmann et O'Neill, 2013 ; Équation 11 ; fO_2 données relativement à QFM). Les fO_2 (d) ont été calculées en utilisant les températures des liquides silicatés à l'équilibre avec leurs hôtes (c) données par le modèle de Putirka (2005 ; équations C et D). Les fO_2 (f) ont été calculées en utilisant les températures des derniers équilibres entre les magmas primaires et le manteau (e) déterminées grâce à l'algorithme de Lee et *al.* (2009). Les teneurs en V sont données en ppm. Les erreurs (en 2σ) sont calculées à partir des erreurs en pourcentage relatif données dans le Tableau II.3-4 (Section II.3.4).

Annexes

Echantillons	V _{Inc} ^a	2σ	V _{Oliv} ^b	2σ	D _v ^{OLiQ}	T (°C) ^c	ΔQFM ^d	T (°C) ^e	ΔQFM ^f
<i>Segment de la ride médio-océanique FAMOUS</i>									
ARP73-10-03-ol10	237.01	28.55	9.02	2.32	0.038	1333.00	0.25	1357.25	0.19
ARP73-10-03-ol13	204.93	24.69	8.33	2.15	0.041	1346.00	0.02	1378.92	-0.03
ARP13	219.82	26.48	9.56	2.46	0.043	1340.00	0.003	1366.85	-0.08
<i>Ride de Gakkel</i>									
GAK-A5	210.22	25.32	8.41	2.17	0.040	1305.00	0.27	1332.06	0.08
GAK-G2	184.42	22.22	8.63	2.22	0.047	1251.10	0.22	1334.62	-0.09
<i>Piton de la Caille</i>									
CAI3-E5	273.25	32.92	7.94	2.04	0.029	1350.00	0.53	1437.82	0.13
CAI4-A3	274.48	33.06	7.66	1.97	0.028	1375.00	0.48	1466.86	0.11
<i>Aoba</i>									
Ao15-5	265.13	31.94	2.04	0.53	0.008	1364.00	2.51	1332.50	2.47
Ao15-12c	313.69	37.79	1.90	0.49	0.006	1241.00	3.07	1306.07	2.83
Ao17-D4	372.20	44.84	2.08	0.54	0.006	1289.10	2.85	1294.83	2.84
Ao17-D6	293.02	35.30	1.59	0.41	0.005	1474.00	2.53	1290.09	2.72
Ao-T8	368.07	44.34	2.17	0.56	0.006	1301.00	2.84	1281.89	2.80
Ao2T-T1	396.39	47.75	2.50	0.64	0.006	1487.80	2.46	1365.48	2.59
Ao2T-T3	339.84	40.94	2.01	0.52	0.006	1289.60	3.24	1291.06	3.05
Ao2T-T9	336.88	40.58	3.01	0.77	0.009	1186.20	2.78	1302.51	2.21
Ao2T-T16	309.58	37.29	3.42	0.88	0.011	1234.20	2.39	1286.26	2.01
<i>Mont Meager</i>									
Aw-15-185 n17	201.74	24.30	3.74	0.96	0.019	1200.90	2.06	1297.57	1.38
Aw-15-185 n18	203.48	24.51	4.37	1.12	0.021	1215.30	1.69	1316.37	1.06
Aw-15-185 n20	205.88	24.80	3.80	0.98	0.018	1242.20	1.92	1368.38	1.10
Aw-15-185 n22	194.19	23.39	3.56	0.92	0.018	1238.70	2.02	1304.24	1.37
<i>Mont Ema</i>									
SVP291c n2	258.49	31.14	2.54	0.65	0.010	1283.90	2.22	1206.60	2.34
SVP291c n3	153.20	18.45	2.54	0.65	0.017	1369.40	1.39	1188.27	1.68
SVP291c n4	236.11	28.44	2.66	0.69	0.011	1277.50	1.86	1220.91	1.94
SVP291c n7	198.02	23.85	2.41	0.62	0.012	1338.50	1.66	1233.90	1.81
SVP291c n8	252.41	30.41	2.40	0.62	0.010	1368.70	1.88	1260.18	2.02
SVP291c n13	265.75	32.01	2.47	0.64	0.009	1236.80	2.07	1299.23	1.99
SVP291c n18	228.44	27.52	2.65	0.68	0.012	1362.30	1.72	1209.81	1.94
<i>La Sommata</i>									
Som1-3	292.34	35.22	1.44	0.37	0.005	1287.30	3.11	1273.29	2.99
Som1-6	275.41	33.18	1.53	0.39	0.006	1276.40	2.98	1234.01	2.93
Som11	263.12	31.70	1.21	0.31	0.005	1291.20	3.23	1220.53	3.33

Annexe 14 :

Teneurs en V, Sc et Yb (ppm) et rapports V/Sc et V/Yb des liquides silicatés piégés à l'équilibre avec leurs olivines hôtes (correspondant également à celles et ceux des magmas primaires). Les erreurs données pour les teneurs en éléments en traces (en 2σ) sont calculées à partir de celles données en pourcentage relatif dans le Tableau II.3-4 (Section II.3.4). Les erreurs données pour les rapports V/Sc et V/Yb sont calculées par propagation d'erreurs à partir de celles des éléments en traces. Ce tableau comprend également les fO_2 déterminées à partir des rapports (a) V/Sc et (b) V/Yb des liquides silicatés piégés à l'équilibre avec leurs olivines hôtes grâce aux calibrations des variations de ces rapports en fonction de l'état d'oxydation du milieu et pour un degré de fusion de 10 %. Les fO_2 sont données relativement à QFM. * : magmas primaires pour lesquels les fO_2 ont été déterminées à partir de la calibration établie pour la fusion du manteau dans le domaine de stabilité du grenat. n.d. : magmas primaires pour lesquels les fO_2 n'ont pas été calculées en raison d'une différence entre la composition du manteau utilisée pour établir les modèles de fusion et celle du manteau source des liquides piégés (Section IV.3.2.3).

Annexes

Echantillons	Sc	2σ	V	2σ	Yb	2σ	V/Sc	2σ	V/Yb	2σ	ΔQFM _{V/Sc} ^a	ΔQFM _{V/Yb} ^b
<i>Segment de la ride médio-océanique FAMOUS</i>												
ARP73-10-03-ol10	35.93	3.29	237.01	28.55	1.51	0.26	6.60	1.00	156.77	32.67	-0.41	0.04
ARP73-10-03-ol13	34.85	3.19	204.93	24.69	1.55	0.26	5.88	0.89	132.43	27.59	-0.57	-0.26
ARP13	35.20	3.23	219.82	26.48	1.54	0.26	6.24	0.95	142.38	29.67	-0.49	-0.14
<i>Ride de Gakkel</i>												
GAK-A5	31.52	2.89	210.22	25.32	1.93	0.33	6.67	1.01	108.98	22.71	-0.40	-0.55
GAK-G2	34.58	3.17	184.42	22.22	2.31	0.39	5.33	0.81	79.70	16.61	-0.68	-0.88
<i>Piton de la Caille</i>												
CAI3-E5 ⁺	26.87	2.46	273.25	32.92	1.82	0.31	10.17	1.54	150.28	31.31	-0.29	-1.20
CAI4-A3 ⁺	25.93	2.38	274.48	33.06	1.70	0.29	10.59	1.60	161.80	33.71	-0.18	-1.10
<i>Aoba</i>												
Ao15-5	31.48	2.89	265.13	31.94	1.11	0.19	8.42	1.27	239.38	49.88	-0.002	1.21
Ao15-12c	36.23	3.32	313.69	37.79	1.65	0.28	8.66	1.31	189.86	39.56	0.05	0.48
Ao17-D4	49.78	4.56	372.20	44.84	1.74	0.30	7.48	1.13	214.45	44.68	-0.22	0.83
Ao17-D6	26.73	2.45	293.02	35.30	1.06	0.18	10.96	1.66	277.43	57.81	0.62	1.84
Ao-T8	38.03	3.49	368.07	44.34	1.39	0.24	9.68	1.47	263.96	55.00	0.30	1.61
Ao2T-T1	59.46	5.45	396.39	47.75	2.05	0.35	6.67	1.01	193.21	40.26	-0.40	0.53
Ao2T-T3	36.80	3.37	339.84	40.94	1.32	0.22	9.24	1.40	258.13	53.79	0.19	1.51
Ao2T-T9	44.96	4.12	336.88	40.58	1.32	0.23	7.49	1.13	254.44	53.02	-0.21	1.45
Ao2T-T16	46.36	4.25	309.58	37.29	1.46	0.25	6.68	1.01	212.19	44.22	-0.40	0.80
<i>Mont Meager</i>												
Aw-15-185 n17	22.13	2.03	201.74	24.30	1.36	0.23	9.11	1.38	148.52	30.95	0.16	-0.06
Aw-15-185 n18	24.54	2.25	203.48	24.51	1.40	0.24	8.29	1.25	145.51	30.32	-0.03	-0.10
Aw-15-185 n20 [*]	22.59	2.07	205.88	24.80	1.43	0.24	9.11	1.38	143.99	30.00	-0.55	-1.26
Aw-15-185 n22	22.17	2.03	194.19	23.39	1.67	0.28	8.76	1.33	116.14	24.20	0.08	-0.46
<i>Mont Ema</i>												
SVP291c n2	45.68	4.19	258.49	31.14	1.61	0.27	5.66	0.86	160.64	33.47	n.d	n.d
SVP291c n3	39.73	3.64	153.20	18.45	1.23	0.21	3.86	0.58	124.45	25.93	n.d	n.d
SVP291c n4	43.89	4.02	236.11	28.44	0.63	0.11	5.38	0.81	377.18	78.59	n.d	n.d
SVP291c n7	42.47	3.89	198.02	23.85	0.82	0.14	4.66	0.71	240.13	50.04	n.d	n.d
SVP291c n8	43.81	4.02	252.41	30.41	1.52	0.26	5.76	0.87	165.98	34.59	n.d	n.d
SVP291c n13	63.18	5.79	265.75	32.01	3.36	0.57	4.21	0.64	79.10	16.48	n.d	n.d
SVP291c n18	51.62	4.73	228.44	27.52	1.04	0.18	4.43	0.67	220.20	45.88	n.d	n.d
<i>La Sommata</i>												
Som1-3	43.34	3.97	292.34	35.22	1.32	0.22	6.74	1.02	222.04	46.27	-0.38	0.94
Som1-6	41.17	3.77	275.41	33.18	1.32	0.23	6.69	1.01	208.01	43.34	-0.39	0.74
Som11	46.79	4.29	263.12	31.70	1.18	0.20	5.62	0.85	223.29	46.53	-0.62	0.96

Résumé

Plusieurs études ont permis de mettre en évidence que les basaltes d'arc sont plus oxydés ($\sim \Delta\text{QFM}+1.5 \pm 1$) que les basaltes de rides médio-océaniques (MORB ; $\Delta\text{QFM}-1.2$ à $\sim \Delta\text{QFM}$). Cependant, l'état redox du manteau sous les arcs est toujours débattu. L'utilisation de différents proxys de la détermination de la fugacité d'oxygène ($f\text{O}_2$) sur un même jeu d'échantillons a pour objectif de déterminer plus précisément l'état d'oxydation des magmas, de contraindre l'effet des processus secondaires tels que la différenciation et le dégazage sur leur état d'oxydation et ainsi de mieux caractériser la $f\text{O}_2$ des magmas primaires et du manteau supérieur dans les différents contextes géodynamiques. Pour cela, les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, les coefficients de partage du V entre les liquides silicatés et les olivines ($D_v^{\text{Ol/Liq}}$) ainsi que les rapports V/Sc et V/Yb ont été déterminés dans des magmas piégés précocement après la fusion du manteau sous forme d'inclusions magmatiques dans des olivines magnésiennes ($\text{Fo} > 80\%$) provenant de différents contextes géodynamiques (i.e. contexte de dorsale médio-océanique, de zone de subduction et de point chaud).

La détermination des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ par spectroscopie XANES avec des conditions analytiques permettant d'éviter les processus de photo-oxydation des verres hydratés et par spectroscopie Mössbauer a permis de confirmer que les basaltes d'arc sont plus oxydés que ceux des points chauds (OIB) et des MORB. La corrélation entre les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ et les teneurs en H_2O des inclusions magmatiques suggère que la différence d'état d'oxydation serait liée à une variation de l'état d'oxydation du coin de manteau causée par le processus de subduction. De plus, les $f\text{O}_2$ obtenues à partir de ces rapports indiquent qu'au sein de la population des magmas d'arc, l'état d'oxydation des magmas est variable d'une zone de subduction à l'autre.

Par la suite, une évaluation de l'effet du dégazage des éléments volatils et de la cristallisation fractionnée sur la $f\text{O}_2$ des magmas a été menée pour chaque population d'inclusions des différentes localités. Après avoir reconstitué les compositions des liquides magmatiques primaires, leur $f\text{O}_2$ a été estimée à partir des différents proxys de la mesure de la $f\text{O}_2$. Les résultats obtenus à partir des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, des coefficients de partage $D_v^{\text{Ol/Liq}}$ et des rapports V/Yb indiquent que les magmas primaires d'arc sont plus oxydés que ceux des rides médio-océaniques et des points chauds. Cependant, les valeurs de $f\text{O}_2$ obtenues à partir de ces trois proxys diffèrent. Par ailleurs, la corrélation entre les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, les $f\text{O}_2$ calculées à partir de ces rapports et les teneurs en H_2O des magmas primaires suggère que la différence d'état d'oxydation des magmas n'est pas liée à l'effet des processus secondaires. Toutefois, la comparaison entre les rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, les $f\text{O}_2$ calculées à partir de ces rapports et les rapports Th/La et Ba/La des magmas primaires ne permet pas d'affirmer que les variations observées seraient liées à l'influence d'un liquide silicaté provenant de la fusion des sédiments recouvrant la plaque plongeante ou d'un fluide aqueux libéré par la plaque au cours de la subduction. A l'opposé, les $f\text{O}_2$ obtenues à partir des rapports V/Sc suggèrent que les magmas primaires d'arc ont un état d'oxydation comparable à ceux des MORB et des OIB.

Mots-clés : Redox, Fugacité d'oxygène, Inclusion magmatique, Magma primaire, Zone de subduction, Ride médio-océanique, Points chaud, Spectroscopie Mössbauer, XANES, Eléments en traces