



HAL
open science

Architecture de la plomberie du volcan carbonatitique Oldoinyo Lengai : nouvelles contraintes sur la source, les transferts hydrothermaux, et la différenciation magmatique dans la chambre active

Gaëlle Mollex

► **To cite this version:**

Gaëlle Mollex. Architecture de la plomberie du volcan carbonatitique Oldoinyo Lengai : nouvelles contraintes sur la source, les transferts hydrothermaux, et la différenciation magmatique dans la chambre active. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0123 . tel-01762385

HAL Id: tel-01762385

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01762385v1>

Submitted on 17 Oct 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse de doctorat présentée en vue d'obtenir le titre de
docteur de l'Université de Lorraine, Spécialité : Géosciences

ARCHITECTURE DE LA PLOMBERIE DU VOLCAN CARBONATITIQUE OLDOINYO LENGAI

Nouvelles contraintes sur la source, les transferts hydrothermaux, et la
différenciation magmatique dans la chambre active

Gaëlle MOLLEX

Soutenance publique le 12 juillet 2017

Membres du Jury de thèse :

| | | |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Rapportrice : | Dr. Fleurice PARAT | Géosciences Montpellier |
| Rapporteur : | Dr. Andrea DI MURO | IPG Paris |
| Examineur : | Prof. Max SCHMIDT | ETH Zurich |
| Examinatrice : | Prof. Anne-Sylvie ANDRÉ-MAYER | GéoRessources Nancy |
| Directeur de thèse : | Prof. Bernard MARTY | CRPG Nancy |
| Co-directeur de thèse : | Dr. Lydéric FRANCE | CRPG Nancy |
| Invitée : | Dr. Emilie THOMASSOT | CRPG Nancy |
| | Dr. Evelyn FÜRI | CRPG Nancy |



Je dédie ce manuscrit et mes travaux de thèse à Pete

Remerciements

Je tiens à remercier mes encadrants de thèse : Lydéric France, Evelyn Füre, Bernard Marty et Pete Burnard. Merci à Lydéric d'avoir lancé ce projet de thèse et de me l'avoir confié. Avec toi, j'ai découvert ce fascinant volcan qu'est l'Oldoinyo Lengai. Ce sujet de recherche, tu m'as permis de l'aborder sous différentes facettes : par la pétrographie, la géochimie et l'expérimentation. Je te remercie pour ton soutien lors des mesures quand la machine ne voulait pas marcher, pour ton encouragement sur le terrain quand j'avais une petite forme et pour ton enthousiasme à discuter des données et des modèles. Un grand merci Evelyn, tu as relevé avec brio le challenge délicat qui est de reprendre l'encadrement d'une thèse débutée deux ans auparavant. Les gaz rares sont un monde moins obscur pour moi aujourd'hui grâce à ton aide. Tu as été d'une aide indispensable lors des mesures gaz rares et de leur interprétation. Merci beaucoup pour ta confiance et tes encouragements, « Hey girl, I know it's hard, but you can do it, I believe in you. » Je te remercie Bernard, d'avoir repris la direction de ma thèse et de l'attention que tu as portée à mon sujet. Merci à Pete, j'ai beaucoup appris en travaillant à tes côtés et je garde un très bon souvenir de nos discussions scientifiques ou extra scientifiques. Tu savais partager ta passion avec tes étudiants et leur donner confiance en eux.

Je n'aurais jamais réussi à faire cette thèse sans l'aide des personnes travaillant dans les différents laboratoires où j'ai pu manipuler : Nancy, Zurich et Hanovre. Je remercie Laurent Zimmerman pour son aide précieuse pendant les mesures, le traitement des données gaz rares et pour sa bonne humeur ! Merci à François Faure pour les discussions que l'on a eues sur les inclusions (même si ce ne sont pas des olivines), l'expérimentation et pour son aide pendant les manips d'homogénéisation. Merci à Delphine et Tix pour leur aide pendant mon séjour au sous-sol du CRPG ! Je remercie toute l'équipe de la sonde ionique, Étienne, Nordine, Johan et Andrey, pour leur aide et leur confiance quand j'utilisais la sonde. Un grand merci à Gaston, François et Émilie pour leurs encouragements et leur soutien dans les moments sombres de la thèse.

Merci à tous les thésards du CRPG et notamment nos représentants étudiants pour votre implication. Une pensée à tous les respo café, sans la caféine je ne serais pas arrivée au bout. Je remercie Maïa, Guillaume, Camille, Martin, Sarah et Julien. Aujourd'hui, c'est moi qui finis ma thèse et vos conseils m'ont beaucoup apporté. Merci à l'ancien bureau du 4e, Guillaume, Rémi, Léo et Romain pour votre bonne humeur et surtout pour votre balle à poils ;) Merci à Léa de m'avoir supportée pendant 4 ans et surtout merci pour son écoute ! Merci beaucoup Christine, pour ta bienveillance et ton enthousiasme. Et enfin, merci aux plus jeunes : Lionel, Nina, Guillaume, Marine, Apolline et David. Je remercie aussi les anciens stagiaires qui sont passés au CRPG avec qui j'ai passé de très bons moments : Thomas, Julien, Babette, Mickael et Clémentine. Merci aussi à ceux avec qui j'ai travaillé et qui m'ont beaucoup appris, Robin et Sara. Un grand merci à Guillaume Boudoire pour son travail de master qui m'a beaucoup aidé.

Merci à Max Schmidt pour son accueil et les discussions que l'on a eues sur les expériences que j'ai faites à Zurich. Je remercie les thésards de Zurich pour leur aide précieuse pendant mon séjour à l'ETH. Un grand merci aux personnes d'Hanovre. Merci à Roman et François pour leur accueil et leurs discussions. Je remercie aussi Sören, François, André, Marysa, Florian tous les étudiants de l'université de Leibniz pour leur aide et pour m'avoir fait découvrir leur ville.

Je tiens aussi à remercier Emmanuel O. Kazimoto pour son aide sur le terrain et Gilles Chalzot pour les vidéos et les photographies prises pendant la mission de terrain en 2014, qui sont parfois utilisées dans ce manuscrit. Je tiens aussi à remercier le personnel administratif du CRPG pour leur incroyable efficacité et leur aide. Le CRPG est un laboratoire où il est agréable de travailler, merci à Yannick et Bruno. Enfin, parce que la thèse n'est pas qu'une formation de quatre ans pendant laquelle on fait des rencontres chouettes et où des amitiés se forment, mais aussi la fin d'un parcours universitaire de 10 ans passionnant. Je remercie donc Laurie, Kévin, Fanny, Chocapic et Océane avec qui j'ai passé de super moments lors de mes premières années universitaires. Je remercie toute la promo de licence de géologie avec qui j'ai découvert la passion des cailloux (Théo), des plantes (Julien), des insectes (Amaury), et des oiseaux (merci Alex), pour son rire (Vincent) et avec qui j'ai créé des liens formidables. Je remercie notamment Hélène pour les fous rires, les discussions et son amitié (courage on est à la fin). Et enfin, je remercie, Lola, Marina (piou! piou!) de ma promo de M2 avec qui j'ai découvert les volcans! Je remercie aussi tous les camarades et les militants qui m'ont accompagnée pendant toutes ces années, sans qui ce monde serait sans espoir.

Grand merci aux copains Billy, Nora, Pietrov, Strudel, Tudy, Willou, Camille, Pierre, Alex, Antoine, CH-BFF, Frolent, Nicole, Beddoche,... Merci pour votre soutien et pour votre compréhension. J'ai passé avec vous de super moments, au paintball, dans un canoé, en jdr, autour d'un feu, d'une bière. Mais tout cela n'est juste que le commencement parce qu'aujourd'hui la thèse, demain le château ;) Je remercie aussi Pierre, Philippe, Zou, et Pi'tain avec qui j'ai passé de très bons moments pendant mes week-ends et mes vacances.

Rémi, je ne te remercierai jamais assez. Accompagné quelqu'un en fin de thèse n'est pas évident, mais tu as toujours été présent pour me rassurer et me donner confiance. Merci beaucoup pour ta patience, tes encouragements et ta capacité à me faire voir les choses différemment. Bientôt, je prendrai le relais et j'espère t'aider autant que tu l'as fait pour moi. Je remercie aussi toute ta famille pour leurs encouragements.



Merci à Christiane et Michel. Vous avez toujours cru en moi et votre confiance est le plus beau cadeau que vous pouvez me faire. Merci à Brian, Damien Aneta et Sophie pour leurs encouragements et pour tout. Et bien sûr une grande pensée pour Lenny et Arsene qui ne comprennent pas toujours pourquoi je suis loin à Nancy. Vous êtes d'un soutien indéfectible et je vous remercie énormément pour tout (vous savez à quel point vous comptez à mes yeux). Merci encore à Damien et Christiane pour la relecture!

Et merci aussi aux deux noires et blanches ;-)



"Le monde a une réalité. C'est d'elle qu'il faut partir, non d'un modèle idéal qu'il s'agirait d'approcher au plus près. Le monde est. Le monde est ce qu'il est."

Alain Damasio

Table des matières

| | Page |
|---|-----------|
| Listes des figures | 8 |
| Listes des tableaux | 9 |
| Introduction | 11 |
| 1 État de l'art : Origine, mise en place et caractéristiques des laves carbonatitiques | 1 |
| 1.1 Magmas carbonatitiques | 2 |
| 1.1.1 Les carbonatites des magmas insolites ? | 2 |
| 1.1.1.1 Propriétés physiques atypiques | 2 |
| 1.1.1.2 Datations et localisation géographique | 3 |
| 1.1.1.3 Mode de mise en place des magmas carbonatitiques | 4 |
| 1.1.1.4 Laves silicatées associées | 5 |
| 1.1.1.5 Altération rapide des carbonatites | 6 |
| 1.1.2 Caractéristiques et particularités des carbonatites | 8 |
| 1.1.2.1 Classification et définition | 8 |
| 1.1.2.2 Signature en éléments traces et terres rares (REE) | 10 |
| 1.1.2.3 Intérêts économiques | 11 |
| 1.1.2.4 Sources et pétrogénèse des carbonatites | 12 |
| 1.2 Le volcan Oldoinyo Lengai | 15 |
| 1.2.1 Contexte géologique | 15 |
| 1.2.2 Expéditions à l'Oldoinyo Lengai | 16 |
| 1.2.3 La singularité de l'Oldoinyo Lengai | 18 |
| 1.2.4 L'histoire éruptive du stratovolcan | 19 |
| 1.2.5 L'éruption de 2007-2008 | 24 |
| 1.2.6 La plomberie sous le Lengai | 27 |
| 1.2.7 Genèse des natrocarbonatites et des laves alcalines silicatées associées | 28 |
| 2 Mission de terrain et description des échantillons | 33 |
| 2.1 Observations post-éruption du cratère en 2014 | 34 |
| 2.2 Échantillonnage des fumerolles | 36 |
| 2.3 Échantillonnage des enclaves xénolitiques | 38 |
| 2.4 Pétrographie et minéralogie des xénolites | 39 |
| 2.4.1 Ijolite 10TL01 | 40 |
| 2.4.2 Ijolite 10TL05 | 44 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 2.4.3 | Ijolite 10TL06 | 46 |
| 2.4.4 | Microsyénite à néphéline 10TL02 | 48 |
| 2.4.5 | Microsyénite 10TL03 | 49 |
| 2.4.6 | Microsyénite 10TL04 | 50 |
| 2.4.7 | Microsyénite 10TL07 | 51 |
| 2.4.8 | Cumulat syénitique 10TL08 | 51 |
| 2.4.9 | Syénite à néphéline 10TL09 | 53 |
| 2.5 | Discussion | 54 |
| 2.6 | Les inclusions magmatiques des ijolites 10TL01, 10TL05 et 10TL06 | 58 |
| 2.6.1 | Description des inclusions et des liquides interstitiels | 58 |
| 2.6.2 | Expériences de réhomogénéisation des inclusions | 58 |
| 3 | Signatures isotopiques des gaz rares de la source et des gaz volcaniques du volcan Oldoinyo Lengai | 63 |
| 3.1 | Pourquoi les gaz rares? | 63 |
| 3.2 | Helium isotope composition from mantle source to fumaroles at the Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania | 66 |
| 3.3 | Mise en perspectives des résultats obtenus | 77 |
| 4 | Localisation et caractérisation de la chambre magmatique active lors de l'éruption de 2007-2008 | 81 |
| 4.1 | Surveillance géophysique en 2007-2008 | 82 |
| 4.2 | Magma composition and architecture of the active deep plumbing system at Oldoinyo Lengai carbonatite volcano, Tanzania | 84 |
| 4.2.1 | Article | 84 |
| 4.2.2 | Supplementary material | 113 |
| 4.3 | Mise en perspectives des résultats obtenus | 129 |
| 5 | Différenciation du magma phonolitique de l'Oldoinyo Lengai | 133 |
| 5.1 | Évolution des liquides dans les xénolites cogénétiques de l'éruption de 2007-2008 | 134 |
| 5.1.1 | Évolution similaire dans les échantillons 10TL01, 10TL05 et 10TL06 | 134 |
| 5.1.2 | Influence de la cristallisation fractionnée dans l'évolution du liquide magmatique | 137 |
| 5.1.3 | Mélange magmatique de l'éruption de 2007-2008 | 138 |
| 5.1.4 | Comparaison avec les produits des anciennes éruptions subplinienne | 141 |
| 5.1.5 | Modèle conceptuel de l'évolution des liquides de l'Oldoinyo Lengai | 143 |
| 5.2 | Éléments en traces dans les minéraux et les liquides | 145 |
| 5.3 | Mise en perspective | 148 |
| 6 | Modélisation expérimentale de la différenciation des laves silicatées du volcan Oldoinyo Lengai | 153 |
| 6.1 | Cristallisation des laves néphélinitiques de 2007-2008 de l'Oldoinyo Lengai | 154 |
| 6.2 | Différenciation des liquides phonolitiques de l'éruption de 2007-2008 | 158 |
| 6.2.1 | Fabrication du matériel de départ OL des nouvelles études expérimentales | 158 |
| 6.2.2 | Résultats | 161 |
| 6.2.3 | Interprétation des expériences OL1 et nouvelle expérience OL2 | 165 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 6.3 | Discussion | 168 |
| 7 | Conclusions et Perspectives | 171 |
| 7.1 | Conclusions | 171 |
| 7.2 | Perspectives | 175 |
| 7.2.1 | Calibration du thermobaromètre en fonction des teneurs en CO ₂ . . | 175 |
| 7.2.2 | Mesure isotopique du xénon à l'Oldoinyo Lengai | 175 |
| 7.2.3 | Modélisation et poursuite de l'étude expérimentale | 176 |
| | Bibliographie | 189 |
| 8 | Annexes | 191 |
| 8.1 | Oldoinyo Lengai natrocarbonatite derives from classical calciocarbonatite . | 191 |
| 8.2 | Tableau de données des éléments traces et majeurs des xénolites de 2007-2008 | 209 |
| 8.3 | Vidéo du cratère nord de l'Oldoinyo Lengai | 209 |

Table des figures

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Localisation des occurrences carbonatitiques dans le monde et en Afrique, d'après Woolley and Kjarsgaard (2008) | 3 |
| 1.2 | Différents types d'occurrences carbonatitiques. | 4 |
| 1.3 | Laves silicatées associées aux carbonatites extrusives, d'après Woolley (2003) | 5 |
| 1.4 | Altération d'une coulée de natrocarbonatite en au volcan Oldoinyo Lengai en 4 jours (Zaitsev and Keller (2006)), photographies prises en octobre 2000 | 6 |
| 1.5 | Classification des magmas carbonatitiques basée sur la composition chimique | 9 |
| 1.6 | Enrichissement des carbonatites en éléments traces, particulièrement en LREE. | 10 |
| 1.7 | Figures recensant les carbonatites économiquement intéressantes (Woolley and Kjarsgaard, 2008) | 11 |
| 1.8 | Signature isotopes des carbonatites d'après Jones et al. (2013) et Verplanck et al. (2014) | 14 |
| 1.9 | Vue artificielle de la localisation du volcan Oldoinyo Lengai dans le REA | 15 |
| 1.10 | "Slug-map" présentée par Krapf et Erhardt en 1856 | 16 |
| 1.11 | Photographies de l'Oldoinyo Lengai en 1904 et 1910 | 17 |
| 1.12 | Photographies de l'Oldoinyo Lengai en 1930 | 18 |
| 1.13 | Carte et schéma stratigraphique proposé par Klaudius and Keller (2006) | 20 |
| 1.14 | Carte des dépôts d'avalanches des débris à l'Oldoinyo Lengai, d'après Kervyn et al. (2008) | 21 |
| 1.15 | Photographies de l'Oldoinyo Lengai de 1960 à 1963 | 22 |
| 1.16 | Photographies de l'Oldoinyo Lengai de 1966 | 23 |
| 1.17 | Photographies de l'Oldoinyo Lengai de 1967 à 1988 | 24 |
| 1.18 | Photographies de l'Oldoinyo Lengai de 2007 à 2009 | 25 |
| 1.19 | Figure de Bosshard-Stadlin et al. (2014) montrant l'évolution des produits volcaniques en fonction du temps pendant l'éruption de 2007-2008 | 26 |
| 1.20 | Modèle pétrogénétique proposé par Petibon et al. (1998) | 28 |
| 1.21 | Nd vs. Sr isotopique diagramme pour les laves, les xénolites cogénétiques (ijolite, jacupirangite et néphéline syénite) et deux xénolites mantelliques d'après Dawson (2012) et ses références | 29 |
| 1.22 | Compositions des gaz volcaniques au sommet de l'Oldoinyo Lengai (Fischer et al., 2009) | 30 |
| 1.23 | Photographies des inclusions magmatiques piégées dans les minéraux de néphélines de l'éruption de 1917 (Sharygin et al., 2012) | 31 |
| 1.24 | Représentation pseudoquadratique du champ d'immiscibilité entre les magmas silicatés et carbonatitiques, d'après Lee and Wyllie (1998b) | 31 |
| 1.25 | Schéma explicatif de l'état de l'art de la genèse des carbonatites, modifié d'après Li et al. (2016) | 32 |

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Photographie de la fracture située sur le flanc ouest du cratère nord de l'Oldoinyo Lengai | 34 |
| 2.2 | Panorama de l'intérieur du cratère nord en 2014 | 35 |
| 2.3 | Photographies d'un hornito situé sur la paroi ouest du cratère nord entre 2012 et 2014 | 36 |
| 2.4 | Carte et photographies où sont représentés les sites d'échantillonnage des fumerolles durant la mission de 2014 | 37 |
| 2.5 | Photographies de l'échantillonnage des fumerolles au sommet de l'Oldoinyo Lengai | 38 |
| 2.6 | Carte et photographies représentant le site d'échantillonnage des tephra de l'éruption explosive de 2007-2008 | 39 |
| 2.7 | Photographies macroscopique et microscopiques caractéristiques de l'échantillon 10TL01 | 40 |
| 2.8 | Diagramme ternaire de classification des minéraux mafiques - néphéline, feldspaths alcalins, modifié à partie de Elías-Herrera et al. (1991) | 41 |
| 2.9 | Analyses des deux zones de clinopyroxène dans l'échantillon 10TL01 | 42 |
| 2.10 | Séquence de cristallisation de l'échantillon 10TL01 | 42 |
| 2.11 | Photographies macroscopique et microscopiques caractéristiques de l'échantillon 10TL05 | 44 |
| 2.12 | Photographies macroscopique et microscopiques caractéristiques de l'échantillon 10TL06 | 46 |
| 2.13 | Séquence de cristallisation pour l'échantillon 10TL06 | 48 |
| 2.14 | Photographies macroscopique et microscopiques caractéristiques de l'échantillon 10TL02 | 49 |
| 2.15 | Photographies macroscopique et microscopique caractéristiques de l'échantillon 10TL03 | 50 |
| 2.16 | Photographies macroscopique et microscopiques caractéristiques de l'échantillon 10TL04 | 50 |
| 2.17 | Photographies macroscopique et microscopiques caractéristiques de l'échantillon 10TL07 | 51 |
| 2.18 | Photographies macroscopique et microscopiques caractéristiques de l'échantillon 10TL08 | 52 |
| 2.19 | Photographies macroscopique et microscopiques caractéristiques de l'échantillon 10TL09 | 53 |
| 2.20 | Photographies au microscope optique et MEB de l'échantillon 10TL01 mettant en évidence le liquide interstitiel piégé aux joints de grains. | 54 |
| 2.21 | Composition des laves des échantillons 10TL01, 10TL05 et 10TL06 dans le diagramme TAS | 55 |
| 2.22 | Diagrammes ternaires de classification des pyroxènes des échantillons 10TL01, 10TL05 et 10TL06 | 55 |
| 2.23 | Photographies par microscopie optique des différents types d'inclusion magmatiques dans les xénolites cogénétiques | 59 |
| 2.24 | Photographie et schéma de la platine chauffante utilisée pour la réhomogénéisation des inclusions | 60 |
| 2.25 | Expériences de réhomogénéisation d'une inclusion dans une néphéline de 10TL01 | 61 |

| | | |
|------|---|-----|
| 3.1 | Compilation des rapports isotopiques de l'hélium et du néon des MORBs, des OIB et du pôle HIMU | 64 |
| 3.2 | Signature isotopique en hélium du SCLM, de Gautheron and Moreira (2002) | 65 |
| 3.3 | Schéma conceptuel de la compréhension de l'architecture du volcan Oldoinyo Lengai, chapitre 3 | 77 |
| 4.1 | Chronologie des événements de 2007 sous le volcan Gelai et au volcan Oldoinyo Lengai, d'après Baer et al. (2008) | 82 |
| 4.2 | Photographies des déformations visibles en surface citepBaer2008 | 82 |
| 4.3 | Répartition spatiale et temporelle des séismes au Nord de la Tanzanie en 2007 d'après Albaric et al. (2010) | 83 |
| 4.4 | Corrélation entre les données sismiques de Albaric et al. (2010) et la localisation de la chambre active | 129 |
| 4.5 | Schéma conceptuel de la compréhension de l'architecture du volcan Oldoinyo Lengai, chapitre 4 | 130 |
| 5.1 | Composition des laves des échantillons 10TL01, 10TL05 et 10TL06 dans le diagramme TAS | 134 |
| 5.2 | Diagrammes d'évolution des éléments majeurs dans les liquides des xénolites co-génétiques retraçant la différenciation dans la chambre magmatique | 136 |
| 5.3 | Évolution des éléments majeurs au cours de la différenciation dans 10TL01 et la composition des minéraux présents dans les échantillons xénolites co-génétiques | 138 |
| 5.4 | Tendances d'évolution en éléments majeurs des liquides dans 10TL01 et du mélange observé dans les cendres émises en 2007-2008 | 140 |
| 5.5 | Tendances d'évolution des éléments majeurs des liquides dans 10TL01, des anciennes éruptions subplinienne de 1917 et 1966, ainsi que les produits du Lengai I et II | 142 |
| 5.6 | Comparaison de la tendance d'évolution en éléments majeurs des liquides dans 10TL01, de la leucite et des carbonatites de l'Oldoinyo Lengai | 144 |
| 5.7 | Teneurs en lanthanides des minéraux de l'ijolite 10TL01 normalisées à la valeur chondritique | 146 |
| 5.8 | Teneurs en éléments en traces des minéraux de l'ijolite 10TL01 | 146 |
| 5.9 | Teneurs en lanthanides mesurées dans les verres de l'échantillon 10TL01 normalisées à la valeur chondritique | 147 |
| 5.10 | Diagrammes des éléments traces étendus mesurés dans les inclusions magmatiques et les verres interstitiels de l'échantillon 10TL01 | 147 |
| 5.11 | Évolution des éléments REE avec la différenciation du liquide silicaté dans 10TL01 | 149 |
| 5.12 | Schéma conceptuel de la compréhension de l'architecture du volcan Oldoinyo Lengai, Chapitre 5 | 150 |
| 6.1 | Diagrammes de phases des expériences de cristallisation des liquides néphélinitiques | 156 |
| 6.2 | Évolution de la composition du liquide résiduel dans les expériences de cristallisation des liquides néphélinitiques, d'après Wilke (2012) | 157 |
| 6.3 | Composition en éléments majeurs de OL1 et classification TAS incluant : les liquides de l'échantillon 10TL01, le matériel de départ des expériences : ST2, ST4 et OL1 | 159 |

| | | |
|------|--|-----|
| 6.4 | Images BSE réalisées au MEB présentant les capsules polies des expériences menées à l'ETH à Zurich. | 161 |
| 6.5 | Images BSE des minéraux initiaux dans les charges expérimentales (OL1) . | 162 |
| 6.6 | Diagramme ternaire de classification des pyroxènes | 163 |
| 6.7 | Images BSE des charges expérimentales à partir de la composition OL1 . . | 165 |
| 6.8 | Composition en éléments majeurs de OL2 et diagramme TAS avec les données expérimentales de Zurich et des échantillons naturelles | 166 |
| 6.9 | Résultats de l'expérience à 850 °C et 2 kbar à partir de la composition OL2. | 167 |
| 6.10 | Tendance d'évolution des liquides dans l'échantillon naturelle 10TL01 et des données expérimentales | 168 |
| 6.11 | Diagramme de Hamilton, modifier d'après Hamilton et al. (1979) | 169 |
| 7.1 | Schéma conceptuel de la compréhension de l'architecture du volcan Oldoinyo Lengai, chapitre 4 | 172 |
| 7.2 | Signatures des isotopes du xénon dans la sud-est Indienne figure de Parai and Mukhopadhyay (2015) | 176 |
| 7.3 | Modèle d'évolution du magma sous le volcan Kerimasi de Kaldos et al. (2015) | 178 |
| 8.1 | Photographies prises pendant l'opération de descente de la GoPro au fond du cratère nord de l'Oldoinyo Lengai en octobre 2014. | 210 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|---|-----|
| 1.1 | Minéralogie des natrocarbonatites altérées ou non, d'après Zaitsev and Keller (2006) et ses références | 7 |
| 1.2 | Exemples de minéraux présents dans les carbonatites, d'après Bell (2005) . | 8 |
| 1.3 | Xénolites et xénoctaux mantéliques observés dans les carbonatites, d'après Woolley and Church (2005) | 13 |
| 2.1 | Composition moyenne en éléments majeurs des phases minéralogiques dans l'échantillon 10TL01 | 41 |
| 2.2 | Composition en éléments majeurs des inclusions magmatiques et du verre interstitiel présent dans l'échantillon 10TL01 | 43 |
| 2.3 | Composition moyenne en éléments majeurs des minéraux et liquides présents dans l'échantillon 10TL05 | 45 |
| 2.4 | Composition en éléments majeurs des phases présentes dans l'échantillon 10TL06 | 47 |
| 2.5 | Composition en éléments majeurs des inclusions magmatiques et du verre interstitiel présents dans l'échantillon 10TL06 | 48 |
| 2.6 | Composition en éléments majeurs des minéraux et des liquides présents dans les échantillons 10TL02, 10TL03, 10TL04, 10TL07, 10TL08 et 10TL09 | 57 |
| 6.1 | Composition en éléments majeurs et volatils des matériaux de départ ST2 et ST4. | 155 |
| 6.2 | Tableau récapitulant les conditions expérimentales des expériences menées à Hanovre | 155 |
| 6.3 | tableau récapitulant la composition du matériel de départ ainsi que les différentes phases présentes dans les expériences en fonction de la température | 164 |

Introduction

Les gisements de terres rares (REE) ont une importance économique croissante depuis la fin du XX^e siècle. Ils font partie, avec le nickel, le tungstène, etc. des éléments stratégiques utilisés dans les technologies de pointe et dont l'approvisionnement et l'exploitation sont d'importantes questions sociétales. Les concentrations élevées de ces éléments dans les carbonatites exhumées en font les principaux gisements. La consommation mondiale croissante et l'usage irremplaçable des REE dans certains domaines industriels ont suscité le lancement de recherches sur l'exploitation et le recyclage de ces éléments, ainsi que sur la dépollution des sols après extraction des cibles minéralisées. Mon sujet de thèse s'inscrit dans le projet REE du labex Ressources 21 (R21) qui coordonne des travaux qui s'intéressent notamment à la genèse et l'évolution des carbonatites (l'origine de leurs concentrations en REE, leurs altérations) mais aussi à l'impact des REE sur l'environnement. Mes travaux de thèse se concentrent sur la partie magmatique de ce projet R21 : la genèse et l'évolution des carbonatites avant leur mise en place. Pour cela nous sommes intéressées au seul volcan carbonatitique actif de nos jours : le volcan Oldoinyo Lengai en Tanzanie. Ce volcan unique au monde est un laboratoire naturel pour l'étude de ces magmas, ce qui permet de mieux comprendre les occurrences de carbonatites qui se sont mises en place dans le passé et aujourd'hui exploitées pour leurs minerais.

Les problématiques auxquelles je me suis intéressée, pendant ma thèse, sont liées aux différentes étapes de la genèse de ces laves atypiques. L'origine et la source des magmas sont bien sûr l'une des clés pour comprendre ces laves. **(1) Quel est le manteau source des magmas carbonatitiques ? Est-il enrichi en carbone et en éléments traces ?** De plus, le processus de fusion, notamment le taux de fusion, a un impact important sur la concentration en éléments incompatibles dans le magma. La structure et l'architecture du volcan jouent aussi un rôle capital. **(2) Quelles sont les propriétés physiques (température, pression) régnant dans les chambres magmatiques actives du volcan et qui régissent la différenciation du magma ?** Si l'on connaît l'organisation de la plomberie et les conditions régnant dans celle-ci, il est fondamental de savoir si ce système est stable dans le temps et s'il est affecté par les changements morphologiques dus aux éruptions de l'Oldoinyo Lengai. **(3) L'alternance entre les éruptions explosives et effusives de l'Oldoinyo Lengai a-t-elle une influence sur la longévité de l'architecture volcanique et du système hydrothermal ?** Les

zones de stockage des magmas sous les volcans, notamment les chambres magmatiques, sont le siège de processus importants tels que la cristallisation, l'assimilation crustale, l'altération hydrothermale, les mélanges magmatiques, etc. Ceux-ci peuvent avoir un rôle stratégique dans l'enrichissement en éléments traces et la genèse des carbonatites. L'assemblage minéralogique, l'ordre de cristallisation et la variation de composition du liquide dans le temps permettent de comprendre et d'appréhender ces processus. **(4) Quels sont les liquides présents dans la/les chambres magmatiques actives de l'Oldoinyo Lengai ? Et quels processus magmatiques ont lieu dans celles-ci ?** L'immiscibilité est l'un des processus décisifs dans la genèse des magmas carbonatitiques. Il est donc crucial de comprendre les conditions dans lesquelles l'apparition du liquide carbonatitique se fait. **(5) Quand l'immiscibilité a-t-elle lieu et comment les liquides silicatés et carbonatitiques évoluent-ils au cours de la différenciation ?**

Afin de répondre à ces problématiques, il a été choisi d'utiliser différentes méthodes. La collecte d'échantillons gazeux et des xénolites remontés lors de l'éruption subplinienne de 2007-2008 de l'Oldoinyo Lengai permet d'appréhender ces problématiques. La présentation de l'échantillonnage et des échantillons est faite dans le chapitre 2. De nouvelles analyses des gaz rares, présentés dans le chapitre 3, faites sur les fumerolles et sur les inclusions fluides contenues dans les phénocristaux de xénolites cogénétiques permettent de caractériser la source du volcan et attestent de la pérennité de l'architecture magmatique et hydrothermale. Dans le chapitre 4, les teneurs en éléments majeurs et volatils des inclusions magmatiques et des minéraux associés présents dans les xénolites cogénétiques ont été utilisées pour déterminer la composition et la température du liquide présent de la chambre magmatique active, ainsi que la profondeur de celle-ci. L'évolution magmatique (enrichissement et appauvrissement) en éléments majeurs, ainsi que les signatures des éléments traces du magma au cours de sa différenciation sont présentées dans le chapitre 5. Pour finir, des études expérimentales ont été initiées dans le but de reproduire et quantifier les observations pétrographiques et géochimiques faites sur les échantillons naturels (chapitre 6).

L'étude de l'évolution et la genèse des natrocarbonatites et des magmas silicatés associés de l'Oldoinyo Lengai ont fait l'objet de plusieurs sujets de recherches au CRPG qui ont regroupé, en plus de ma thèse, des étudiants de licence et de master. Le but de cette "équipe Tanzanie" est de déterminer la source, la séquence de différenciation des laves de l'Oldoinyo Lengai et de comprendre les relations entre les laves carbonatitiques et silicatées. Tous ces projets sont complémentaires à mes travaux de thèse et permettent une compréhension plus globale du système volcanique autour de l'Oldoinyo Lengai. En 2013, Guillaume Boudoire a étudié la pétrologie des xénolites cogénétiques au cours de son master. Ces travaux ont permis d'obtenir les premières mesures en éléments majeurs dans les minéraux et les liquides. En 2015-2016, Marine Boulanger a fait un travail minutieux au cours de son master en étudiant les coefficients de partage des éléments traces entre

les globules de carbonates et le verre silicaté dans les inclusions magmatiques. Au cours de son master (2017) Adrien Mourey a mené une étude pétro-géochimique des xénolites de base de croûte provenant du cône adventif Embalulu Oltatwa échantillonné en 2014 et a déterminé les contenus en $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ des magmas parents de la région. Clément Vorgy a quantifié lors de son Master (2017) les teneurs en volatils (Cl, F, S) des inclusions silicatées dans les échantillons de xénolites cogénétiques et a déterminé les premières estimations des conditions redox régnant dans ces systèmes alcalins. Bien que non présentés dans ce manuscrit, j'ai été impliquée dans la plupart de ces travaux, et les différents résultats pourront être discutés à l'oral.

Chapitre 1

État de l'art : Origine, mise en place et caractéristiques des laves carbonatitiques

Table des matières du chapitre

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1.1 | Magmas carbonatitiques | 2 |
| 1.1.1 | Les carbonatites des magmas insolites? | 2 |
| 1.1.2 | Caractéristiques et particularités des carbonatites | 8 |
| 1.2 | Le volcan Oldoinyo Lengai | 15 |
| 1.2.1 | Contexte géologique | 15 |
| 1.2.2 | Expéditions à l'Oldoinyo Lengai | 16 |
| 1.2.3 | La singularité de l'Oldoinyo Lengai | 18 |
| 1.2.4 | L'histoire éruptive du stratovolcan | 19 |
| 1.2.5 | L'éruption de 2007-2008 | 24 |
| 1.2.6 | La plomberie sous le Lengai | 27 |
| 1.2.7 | Genèse des natrocarbonatites et des laves alcalines silicatées associées | 28 |

Les magmas carbonatitiques sont considérés comme rares à la surface de la Terre, cependant on trouve des occurrences sur tous les continents. Le volume total des magmas carbonatitiques émis est très faible en comparaison de celui des magmas silicatés. Cependant, on recense plus de 500 occurrences à travers le monde. Les datations effectuées sur ces roches ont démontré que ces laves ont été émises tout au long de l'histoire de la Terre depuis l'Archéen (3.0 Ga), datation de la mise en place de l'occurrence de Tupertalik au Groenland (Bizzarro et al., 2002). Actuellement, le volcan Oldoinyo Lengai en Tanzanie est le seul volcan carbonatitique en activité. Ces magmas exceptionnels continuent d'interroger la communauté scientifique, mais aussi le grand public. La mise en place de ces magmas ainsi que leur genèse ont été le sujet de recherche de ma thèse.

Ce chapitre se divise en deux parties. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux carbonatites dans leur globalité, partie 1.1. Cette partie présente les classifications de ces magmas, ainsi que leur pétrogenèse et les particularités qui les ont rendues célèbres. Dans la deuxième partie du chapitre, il y sera présenté le volcan qui a fait l'objet de mon étude : l'Oldoinyo Lengai, partie 1.2. Il sera présenté le contexte géologique du volcan, son histoire (les premières explorations tanzaniennes et son histoire géologique) et pour finir la présentation des connaissances concernant le fonctionnement du volcan ainsi que la mise en place des laves natrocarbonatitiques.

1.1 Magmas carbonatitiques

1.1.1 Les carbonatites des magmas insolites ?

1.1.1.1 Propriétés physiques atypiques

Comparés aux magmas silicatés, les magmas carbonatitiques sont très peu fréquents à la surface de la Terre. Ils se distinguent des magmas silicatés par leur teneur élevée en carbonate, plus de 50 % (Bell, 2005), et une concentration inférieure à 20 % de silice (LeMaitre, 2002). Les laves carbonatitiques peuvent se distinguer des laves silicatées par des concentrations en éléments traces (terres rares : REE ; LILE : large ion lithophile elements et en yttrium) très élevées ce qui leur confèrent un intérêt économique important. L'une des plus étonnantes et fascinantes caractéristiques des laves carbonatitiques est leur faible viscosité. La chimie de ces magmas indique que ce sont des liquides ioniques. C'est-à-dire que ces liquides ne pourront pas polymériser et ainsi former une structure comme il est observé dans les liquides silicatés (Bell and Keller, 1995; Jones et al., 2013). De plus, la température de cristallisation des natrocarbonatites à l'Oldoinyo Lengai est estimée entre 630 et 300 °C (Mattsson and Caricchi, 2009). Ces propriétés permettent aux liquides carbonatitiques de percoler rapidement les roches encaissantes et ainsi de les métasomatiser. De plus, leur faible viscosité permet une remontée rapide à travers le manteau jusqu'à la surface, avec des vitesses ascendantes estimées à 20 - 65 m.s⁻¹ (Bell, 2005). La plupart des affleurements de carbonatite extrusive sont des tufs, qui sont pour la plupart composés de carbonatites et des débris provenant des conduits ou des zones de stockage à la base d'édifices volcaniques. Les affleurements ne sont donc pas représentatifs du liquide carbonatitique. À ma connaissance, il n'a jamais été collecté d'échantillon naturel contenant du verre carbonatitique. En effet, ces magmas ne se trempent pas et sont composés d'assemblages minéralogiques ce qui rend difficile l'approximation de la composition du magma primaire.

1.1.1.2 Datations et localisation géographique

La plus ancienne carbonatite répertoriée se trouve au Groenland dans la région Tupertalik et est datée à 3.0 Ga à l'aide de la méthode U/Pb (Bizzarro et al., 2002). L'Oldoinyo Lengai en Tanzanie est l'édifice volcanique carbonatitique le plus récent. En effet, c'est le seul volcan au monde à émettre ce type de magma de nos jours. Une base de données regroupant l'ensemble des carbonatites a été publiée par Woolley and Kjarsgaard (2008), elle répertorie 527 occurrences carbonatitiques dont 264 qui ont été datées. Les auteurs précisent que ce sont des chiffres minimaux et qu'il existe sûrement plus de carbonatites à travers le monde. Les carbonatites ont été émises de façon quasi continue pendant toute l'histoire de la Terre. Cependant, la répartition temporelle des occurrences carbonatitiques n'est pas homogène, il semble y avoir une augmentation du nombre de carbonatites depuis 1 milliard d'années. Toutefois, cette observation n'est sûrement pas significative, car elle peut simplement refléter la difficulté à conserver des carbonatites au cours du temps à cause de l'altération rapide de ces roches.

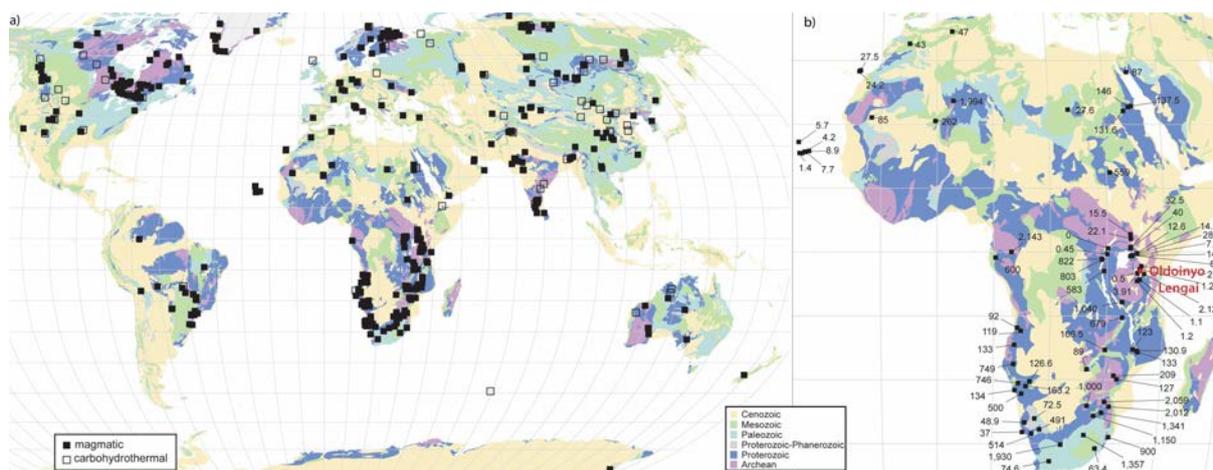


FIGURE 1.1 – Localisation des occurrences carbonatitiques (Woolley and Kjarsgaard, 2008) a) Vue mondiale des occurrences carbonatitiques d'origine magmatique en noir et hydrothermale en carré blanc. b) Distribution des carbonatites sur le continent africain avec leurs datations de mise en place (date en millions d'années).

La plupart des carbonatites se trouvent sur la lithosphère continentale en domaine intraplaque (Figure 1.1). Ces laves atypiques sont préférentiellement situées à proximité des cratons archéens ainsi que dans des contextes extensifs comme le long du rift est africain ou sur le fossé rhénan. Plus de la moitié des carbonatites sur Terre se situent en Afrique et sont associées au système extensif du rift est africain. Dans cette zone, les carbonatites sont localisées en marge des anciens cratons. D'après la base de données produite par Woolley and Kjarsgaard (2008) seulement trois ensembles de carbonatites sont localisés sur des îles océaniques : au Cap-Vert, aux îles Canaries et aux îles Kerguelen.

1.1.1.3 Mode de mise en place des magmas carbonatitiques

Les carbonatites peuvent se présenter sous différentes formes à la surface de la Terre comme le témoigne la Figure 1.2.



(a) Veine de carbonatite dans un bloc de pyroxénite. Photographie de Pierre Thomas, lithotheque.site.ac-strasbourg.fr
lithotheque.ens-lyon.fr

(b) Ancienne carrière de carbonatite au Kaiserstuhl.

(c) Coulée de natrocarbonatites à l'Oldoinyo Lengai en juin 2004. La coulée (noire) se met en place sur des natrocarbonatites altérées (blanches). photovolcanica.com

FIGURE 1.2 – Différents types d'occurrences carbonatitiques.

Sur la Figure 1.2a on peut observer une veine de carbonatite dans un bloc de pyroxénite dans le complexe de Phalaborwa en Afrique du Sud. Il s'agit d'une intrusion alcaline composée principalement de pyroxénites, de syénites, de carbonatites et de cumulat riches en magnétite et apatite (Fontana, 2006). Les carbonatites et les pyroxénites semblent être de même origine (Dawson and Hinton, 2003). Sur la Figure 1.2b, on peut observer l'affleurement d'une intrusion carbonatitique au Kaiserstuhl, un ancien volcan carbonatitique, daté du Miocène (Kraml et al., 1995), situé dans le fossé rhénan en Allemagne. Ces carbonatites se sont mises en place en intrusion dans le centre du complexe volcanique principalement composé de laves phonolitiques (Wang et al., 2014). Sur la dernière Figure 1.2c, on peut voir une coulée de carbonatite mise en place et photographiée en juin 2004 à l'Oldoinyo Lengai. Cette photographie met en évidence la viscosité très faible de ces laves et leur couleur noire lors de leur mise en place.

Le plus grand nombre des carbonatites recensées sont intrusives et se présentent sous forme plutonique. Le mode de mise en place des magmas carbonatitiques extrusifs et l'énergie associée dépendent de l'édifice volcanique que l'on étudie. Leurs dépôts peuvent se retrouver sous différentes formes : coulées de lave, dykes, tufs, plutons, etc. Actuellement, les carbonatites observées au volcan Oldoinyo Lengai se mettent en place sous forme de coulées de lave. Cependant, la plupart des dépôts carbonatitiques extrusifs à travers le monde sont des dépôts pyroclastiques et seulement 11 occurrences extrusives se sont mises en place sous forme de coulées de lave (Woolley and Church, 2005). Les dépôts pyroclastiques sont caractérisés par la présence de minéraux primaires et secondaires caractéristiques des magmas carbonatitiques comme des grains de calcite. L'énergie

associée à la mise en place peut aussi être très variable comme en témoigne l'existence d'ignimbrites carbonatitiques, à Fort Portul en Uganda, qui implique des magmas riches en volatils et une éruption de haute énergie (Barker and Nixon, 1989).

Woolley and Kjarsgaard (2008) ont répertorié seulement 49 carbonatites extrusives. Elles se différencient en deux catégories ; celles produites par des édifices volcaniques de grande taille (les strato-volcans ainsi que leurs cônes adventifs) et celles associées à de petits systèmes volcaniques (Woolley and Church, 2005). Les carbonatites extrusives sont des objets d'études intéressants, car elles sont beaucoup moins altérées que les intrusives plus sujettes à l'altération hydrothermale ou la fénitisation (métasomatisme par un liquide fortement alcalin). Le lien entre la genèse des carbonatites et les affleurements est plus facile à étudier lors d'une mise en place extrusive des magmas que lors d'une intrusion. Nous nous focaliserons donc sur les carbonatites extrusives étant donné les problématiques de genèse et d'évolution des magmas que l'on a abordées dans mon sujet de thèse.

1.1.1.4 Laves silicatées associées

Généralement, les magmas carbonatitiques ne représentent qu'une petite partie d'un événement magmatique. La plupart du temps, ces magmas atypiques ne représentent qu'une faible proportion en comparaison des laves silicatées qui leur sont associées. Les roches silicatées associées sont souvent des laves riches en alcalins comme le montre l'étude de Woolley (2003) qui a répertorié ces roches à 40 carbonatites extrusives, Figure 1.3. Cependant, il existe aussi des occurrences carbonatitiques pour lesquelles aucune lave silicatée extrusive ou intrusive associée n'a été recensée, (78 carbonatites sur 453 répertoriées (Woolley, 2003)).

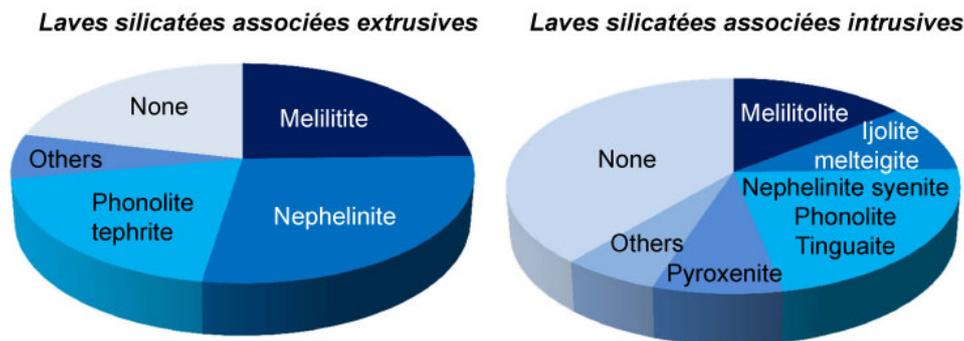


FIGURE 1.3 – Laves silicatées extrusives et intrusives associées à 40 carbonatites extrusives, d'après Woolley (2003).

Les observations de terrain et de pétrographie indiquent que les deux types de magmas ont dans la plupart des cas une source commune (Woolley, 2003). De plus, les signatures des carbonatites et des roches silicatées associées se trouvant en Afrique de l'est sont analogues pour les isotopes du Pb, Nd et Sr (Bell, 1998). L'auteur montre que les néphélinites et les carbonatites sont cogénétiques et peuvent se former par différenciation à

partir d'un même liquide parent. Néanmoins, les roches silicatées associées telles que les ijolites, phonolites et syénites ont des rapports isotopiques plus variés, cela implique un composant mantellique distinct ou une contamination crustale. Toutefois, il a été montré au complexe volcanique se trouvant à Spitskop, en Afrique du Sud, que les rapports isotopiques du Sr et Nd sont élevés dans les roches silicatées associées (ijolite et néphéline) et plus faibles dans les carbonatites (Harmer, 1999). Ces signatures différentes impliquent forcément une évolution magmatique en système ouvert ou une source hétérogène avec des signatures isotopiques différentes. Le lien génétique entre les carbonatites et les magmas silicatés associés est donc complexe et varie d'une occurrence à une autre.

1.1.1.5 Altération rapide des carbonatites

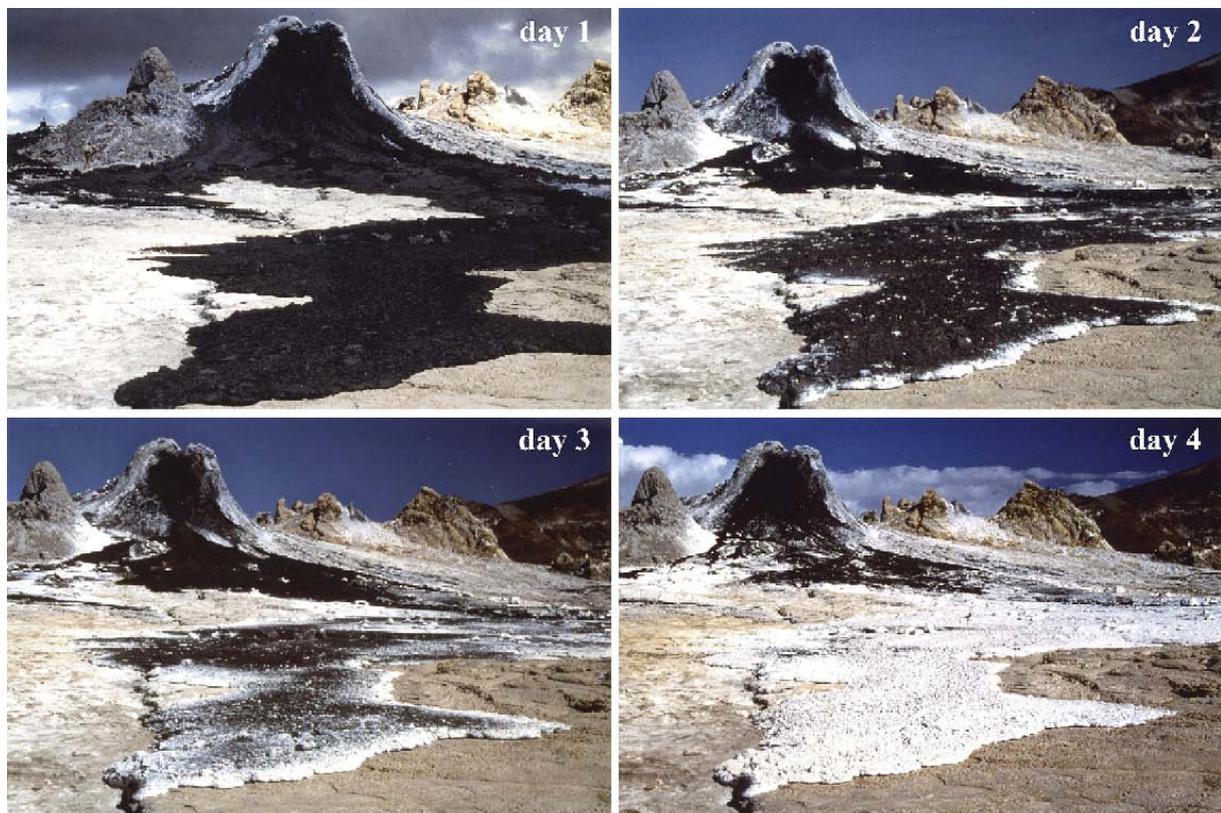


FIGURE 1.4 – Altération d'une coulée de natrocarbonatite en octobre 2000 au volcan Oldoinyo Lengai en 4 jours, photo de D. Szczepanski (Zaitsev and Keller, 2006).

Beaucoup de carbonatites intrusives présentent des degrés d'altération importants, ce qui engendre la dissolution de minéraux primaires et la précipitation de minéraux secondaires. On distingue principalement deux types d'altération : le métasomatisme provoqué par des fluides hautement alcalins en profondeur (la fénitisation) et l'altération de surface. La fénitisation est un processus métamorphique de contact des roches encaissantes provoqué par un magma ou fluide riche en alcalins. Dans le cas des carbonatites, ce processus peut être dû au magma carbonatitique lui-même, mais aussi aux magmas silicatés associés

à celui-ci. La fénitisation induit une perte en sodium, potassium et en éléments volatils, visible par le remplacement de certaines phases minéralogiques (comme le remplacement des néphélines et des feldspaths alcalins par des minéraux secondaires tels que analcime, natrolite, cancrinite et des plagioclases sodiques (Weidendorfer et al., 2016)). Cependant, ce processus varie en fonction de la température, la pression, la fugacité de l'oxygène et le rapport Na/K du fluide (Rubie and Gunter, 1983).

Zaitsev and Keller (2006) ont montré que l'altération des natrocarbonatites au contact de l'air est extrêmement rapide (2 heures) et visible en quatre jours (Figure 1.4). Dans le cas de l'Oldoinyo Lengai Zaitsev and Keller (2006) ont montré que des substitutions et cristallisations minéralogiques sont dues à l'interaction entre le magma et l'activité fumarolienne du volcan. Ceci engendre la cristallisation des minéraux tels que des sulfures, du gypse, de la calcite, de la célestine, etc, à basse température (50 °C à 141 °C). Les minéralogies sub-solidus et leurs causes (atmosphérique ou fumarolienne) sont présentées dans le Tableau 1.1.

Subsolidus minerals in Oldoinyo Lengai natrocarbonatites

| Minerals | Minerals formed due to | | |
|---|-------------------------------|---|------------------------------|
| | Lava degassing during cooling | Atmospheric alteration and hydration by meteoric waters | Reaction with fumarole gases |
| Nahcolite NaHCO ₃ | +++ | +++ | |
| Trona Na ₃ H(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O | +++ | +++ | |
| Thermonatrite Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O | +++ | +++ | |
| Halite NaCl | +++ | | |
| Sylvite KCl | +++ | | |
| Aphthitalite K ₃ Na(SO ₄) ₂ | ++ | + | |
| Kalicinite KHCO ₃ | + | | |
| Villiumite NaF | + | | |
| Pirssonite Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O | | +++ | |
| Gaylussite Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ ·5H ₂ O | | +++ | |
| Shortite Na ₂ Ca ₂ (CO ₃) ₃ | | +++ | |
| Kogarkoite Na ₃ (SO ₄)F | | + | |
| Calcite CaCO ₃ | | +++ | +++ |
| Sulphur S | | | +++ |
| Gypsum Ca(SO ₄)·2H ₂ O | | | +++ |
| Anhydrite CaSO ₄ | | | ++ |
| Monohydrocalcite Ca(CO ₃)·H ₂ O | | | ++ |
| Fluorite CaF ₂ | | + | ++ |
| Barite BaSO ₄ | | | ++ |
| Celestine SrSO ₄ | | | + |

+++ major minerals, ++ minor minerals, + accessory minerals.

Tableau 1.1 – Minéralogie des natrocarbonatites altérées ou non, d'après Zaitsev and Keller (2006) et ses références.

L'altération extrêmement rapide des carbonatites au contact de l'air ou des fluides rend quasi impossible l'étude du magma primaire à l'origine des carbonatites. De plus, les substitutions minéralogiques sont accompagnées d'un changement isotopique, par exemple les rapports ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd et ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr diminuent (Kramm and Sintern, 1998). Il est donc difficile d'étudier des magmas carbonatitiques frais ou peu altérés, d'autant que la conservation des échantillons est difficile.

1.1.2 Caractéristiques et particularités des carbonatites

1.1.2.1 Classification et définition

Les laves carbonatitiques se distinguent des autres laves par leur teneur très élevée en carbonate primaire / magmatique > 50 wt% (d'après la classification IUGS) et une teneur faible de SiO₂ inférieure à 20 wt%, [Le Maitre \(2002\)](#). Cette définition est remise en question par certaines études. [Mitchell \(2005\)](#) propose que les carbonatites ne soient pas définies en fonction de la teneur en certains éléments majeurs, mais plutôt en se basant sur leur origine magmatique. L'auteur justifie son argumentation sur des observations de terrain où la minéralogie dominante (calcite et pyroxène) change sur des échelles décimétriques ce qui engendrerait une classification différente alors que ces roches ont la même origine et la même évolution. De plus, la définition basée sur le pourcentage modal ne tient pas compte de l'origine des carbonatites. On distingue principalement deux types de carbonatites : primaires et secondaires (issus de processus hydrothermaux) ([Mitchell, 2005](#)). Le premier groupe sont des carbonatites magmatiques souvent associées à d'autres roches magmatiques (telles que des phonolites, néphélinites, mélilitites, etc.), alors que le deuxième groupe sont des carbonatites hydrothermales formées à basse température par circulation de fluides riches en CO₂, H₂O et F, provenant du dégazage de corps magmatiques. Au cours de mes travaux de thèse, nous nous sommes focalisés sur le premier type : les carbonatites magmatiques, dites primaires, qui sont liées à la mise en place d'un magma.

La minéralogie des carbonatites est principalement composée de calcite et dolomite, toutefois, cela dépend du type de magma. Les principaux minéraux présents sont résumés sur le Tableau 1.2.

| Carbonates | | Silicates | | Sulfures | | Oxydes | |
|-------------------|--|-------------------|---|--------------------|------------------------------|---------------|---|
| Calcite | CaCO ₃ | Amphibole | | Pyrite | FeS ₂ | Baddeleyite | ZrO ₂ |
| Dolomite | CaMg(CO ₃) ₂ | Aegerine | NaFe ³⁺ Si ₂ O ₆ | Pyrrhotite | Fe _{1-x} S, 0<x<0,2 | Hématite | Fe ₂ O ₃ |
| Ankerite | Ca(Fe,Mg,Mn)(CO ₃) ₂ | Diopside | CaMgSi ₂ O ₆ | Galène | PbS | Ilménite | FeTiO ₃ |
| Siderite | FeCO ₃ | Olivine | (Mg,Fe) ₂ SiO ₄ | Sphalérite | (Zn,Fe)S | Magnétite | Fe ²⁺ Fe ₂ ³⁺ O ₄ |
| Bastnasite | (Ce, La, Y)CO ₃ F | Phlogopite | KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ | Halogénures | | Perovskite | CaTiO ₃ |
| Burbankite | (Na,Ca) ₃ (Sr,Ba,Ce) ₃ (CO ₃) ₅ | | (OH,F,Cl) ₂ | Fluorite | CaF ₂ | Pyrochlore | (Na,Ca) ₂ Nb ₂ O ₆ (OH,F) |
| Parisite | Ca(Ce,La) ₂ (CO ₃) ₃ F ₂ | Phosphates | | Halite | NaCl | | |
| Nyerereite | Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ | Apatite | Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,Cl,F) | Sylvite | KCl | | |
| Gregoryite | (Na,K) ₂ CO ₃ | Monazite | (Ce,La,Nd,Th)PO ₄ | | | | |

Tableau 1.2 – Exemples des minéraux majoritairement présents dans les carbonatites, d'après [Bell \(2005\)](#).

Les carbonatites primaires peuvent être classées en trois catégories à partir des minéraux prédominants dans le magma ([Woolley and Kempe, 1989](#)) ou selon leurs compositions chimiques en calcium, magnésium, fer et manganèse. Cette classification peut être rapportée dans un diagramme ternaire présenté en Figure 1.5.

L'ensemble des carbonatites extrusives peut être réparti en 3 catégories :

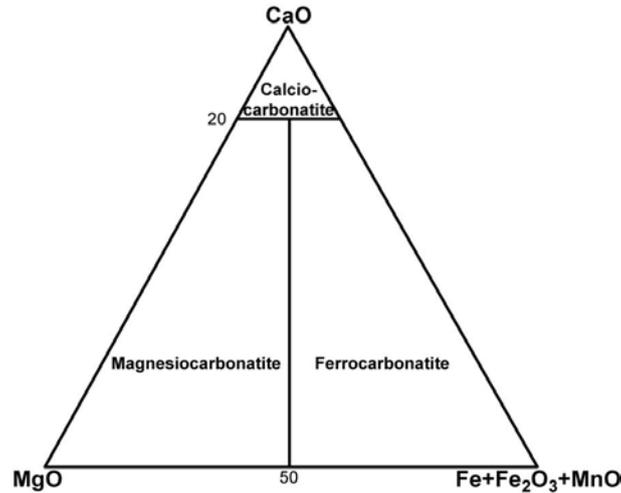


FIGURE 1.5 – Classification des magmas carbonatitiques basée sur la composition chimique proposée par l’IUGS. Les oxydes sont exprimés en wt%.

- Les calciocarbonatites caractérisées par un ratio $CaO/(CaO + FeO + MgO) > 0.80$. Cette catégorie représente les carbonatites extrusives les plus fréquentes à la surface de la Terre : 41 occurrences extrusives terrestres (Woolley and Kjarsgaard, 2008).
- Les carbonatites dolomitiques ou magnésiocarbonatites, riches en calcium et magnésium. 7 occurrences extrusives ont été rapportées (Woolley and Kjarsgaard, 2008).
- Les ferrocronatites reconnaissables par la signature chimique suivante : $(FeO^T + MnO) > MgO$.

En plus de ces trois catégories établies en 1989, on peut ajouter deux autres types de carbonatites d’après Jones et al. (2013).

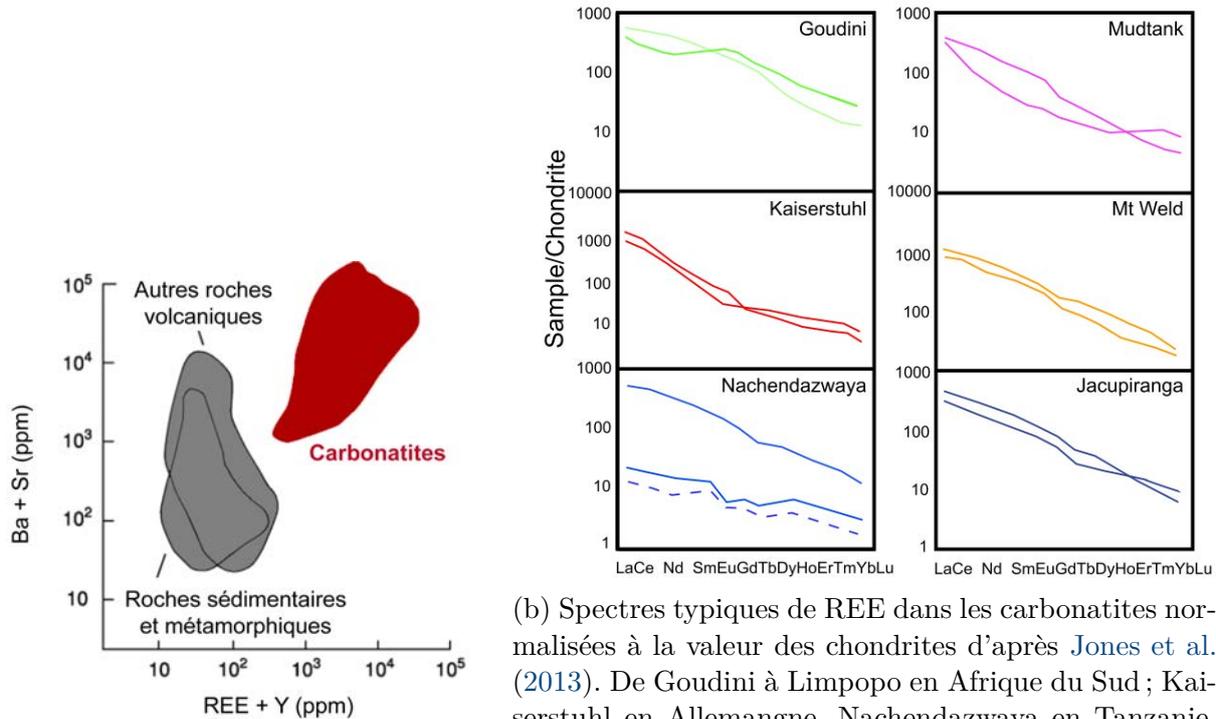
- Les natrocarbonatites, une seule occurrence extrusive sur Terre à l’Oldoinyo Lengai en Tanzanie qui est le seul volcan carbonatitique actif au monde. La signature chimique de ces laves particulières est caractérisée par le ratio suivant : $(Na_2O + K_2O) > (CaO + MgO + FeO)$.
- Les carbonatites extrêmement riches en éléments de la famille des terres rares (REE : Rare Earth Elements) dont $Ree_2O_3 > 1$ wt% de la composition des carbonatites. Cette dernière catégorie assez particulière est généralement associée aux autres carbonatites (calcio-ferro-dolomitiques). La haute concentration en terres rares de ces carbonatites n’est pas liée à la source de celles-ci, mais à des processus secondaires. Leur genèse se fait en deux temps : (1) cristallisation fractionnée d’un magma carbonatitique (2) suivie d’un processus de fénétisation par des fluides riches en volatils (Le Bas et al., 2007; Yang et al., 2011). Cependant, le détail de chaque processus n’est pas encore très bien contraint, et nécessite plus de travaux expérimentaux et d’études de cas.

En plus de ces cinq types de carbonatites, on peut rajouter les silico-carbonatites qui sont un peu particulières, car elles ne sont normalement pas considérées comme des

carbonatites par définition puisqu'elles contiennent plus de 20 % de silice.

1.1.2.2 Signature en éléments traces et terres rares (REE)

Les carbonatites sont aussi connues pour être très concentrées en terres rares (REE) (Figure 1.6a).



(a) Diagramme de Sr+Ba vs. REE+Y des carbonatites, des roches sédimentaires, métamorphiques et magmatiques, d'après Samoilov (1991)

(b) Spectres typiques de REE dans les carbonatites normalisées à la valeur des chondrites d'après Jones et al. (2013). De Goudini à Limpopo en Afrique du Sud ; Kaiserstuhl en Allemagne, Nachendazwaya en Tanzanie, Mudtank et Mt Weld en Australie et Jacupiranga au Brésil. Fait à partir des données de Nelson et al. (1988) et complété par Lottermoser (1990), Currie et al. (1992), Huang et al. (2002) et Verwoerd (2008)

FIGURE 1.6 – Enrichissement des carbonatites en éléments traces, particulièrement en LREE.

Comme le montre la Figure 1.6b les carbonatites sont enrichies en REE mais plus particulièrement en terres rares légères (LREE). En général, les roches silicatées associées sont aussi enrichies en REE mais leurs spectres sont relativement appauvris en LREE et enrichis en HREE en comparaison aux carbonatites (Verplanck et al., 2014). Beaucoup d'études expérimentales ont quantifié les coefficients de partage pour les éléments traces entre les liquides silicatés et carbonatitiques (Jones et al., 1995; Veksler et al., 1998; Martin et al., 2012, 2013). Ces coefficients de partage ont permis notamment de mettre en évidence l'absence d'assimilation crustale en quantité importante et donc l'origine mantellique du CO₂ des carbonatites dans la province des Apennins en Italie. Les natrocarbonatites de l'Oldoinyo Lengai contiennent une concentration élevée en LRRE avec des rapports en La/Yb et U/Th exceptionnellement élevés (Dawson, 2008).

1.1.2.3 Intérêts économiques

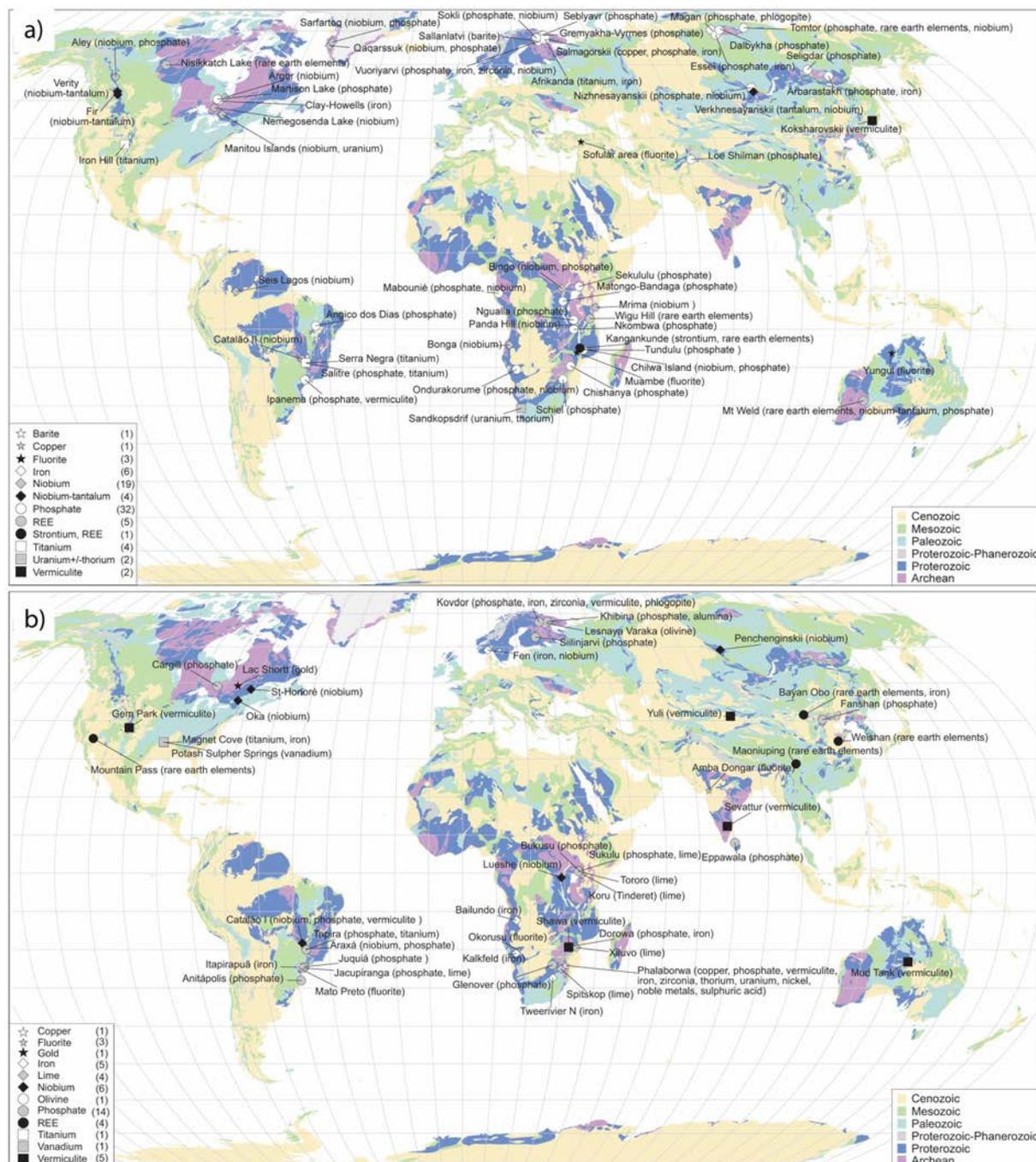


FIGURE 1.7 – Figures qui recensent les carbonatites économiquement intéressantes (Woolley and Kjarsgaard, 2008) a) Localisation des carbonatites, dont les teneurs en éléments stratégiques (REE, phosphate, titane, etc) sont importantes, mais non exploitées. b) Localisation des carbonatites exploitées ou ayant été exploitées pour leurs ressources.

Les carbonatites sont nombreuses en Afrique, cependant peu d'entre elles sont exploitées. Le Brésil, le Canada, le nord-ouest de la Russie et la Chine sont des régions où les carbonatites sont exploitées pour leurs ressources en niobium, phosphate, terres rares, titane, etc. Les carbonatites contiennent les plus grandes réserves identifiées en niobium. Cet élé-

ment est présent principalement dans un minéral : le pyrochlore $((\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F}))$. Depuis des décennies, les carbonatites sont devenues des édifices géologiques dont l'importance économique a énormément augmenté. En effet, les carbonatites sont exceptionnellement riches en LREE (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd) (Loubet et al., 1972). Ces éléments sont nécessaires à la fabrication des batteries et sont les composants de nombreux matériaux technologiques (laser, aimants, lampe, etc.). Ils sont ainsi des éléments stratégiques dont la demande a considérablement augmenté depuis les années 1980. En parallèle de cette demande sociétale la communauté scientifique s'est intéressée à l'origine des minéraux riches en terres rares et des magmas carbonatitiques. De plus, la présence d'apatite (phosphate) leur confère un important intérêt économique. Par exemple, celle de Khibina en Russie où les apatites sont exploitées pour en extraire le phosphore. Les carbonatites sont aussi très exploitées pour leur teneur en fluor, thorium et uranium. De plus, la présence de diamants dans certaines carbonatites fait de ces roches des objets scientifiques et économiques intéressants (Huang et al., 2002).

1.1.2.4 Sources et pétrogénèse des carbonatites

La genèse des carbonatites est toujours une question scientifique très débattue actuellement. Woolley (1969) a montré que les carbonatites émises en surface présentent des auréoles de fénitisation témoignant d'une perte importante de leur teneur en alcalins. La plupart des carbonatites ont donc subi des degrés d'altération importants (Woolley, 1969). Les xénolites mantelliques remontés lors des éruptions explosives permettent de documenter le type de manteau présent dans ces régions ainsi que sa composition. Ces types de xénolites mantelliques n'ont pas été répertoriés pour des carbonatites intrusives. Le Tableau 1.3 récapitule les différents types de matériaux mantelliques remontés à la surface d'édifices carbonatitiques extrusifs.

Les enclaves mantelliques les plus abondantes dans les magmas carbonatitiques sont les xénolites de l'herzolites à spinelle ainsi que des xénocristaux de phlogopite et d'amphibole. La présence de ces matériaux mantelliques est une évidence directe que la source de ces carbonatites est mantellique et ne dérive pas d'une différenciation poussée d'un magma silicaté au niveau crustal. Les xénolites mantelliques répertoriés par Woolley and Church (2005) sont principalement originaires de petits édifices volcaniques (SVE : Small Volcanic Edifice) qui ont transporté rapidement le magma de sa source à la surface, contrairement aux volcans de plus grande taille pour lesquels des zones de stockage peuvent exister entre la source et la surface.

Les signatures des isotopes du carbone et de l'oxygène des carbonatites à travers le monde confirment que les carbonatites ou leurs magmas parents proviennent d'une source mantellique (Figure 1.8 a et Bell and Simonetti (2010)). Bell and Blenkinsop (1989) ont répertorié les signatures strontium et néodyme des carbonatites à travers le monde et ils ont montré que les signatures en isotopes radiogéniques (Nd, Sr, Pb) témoignent

| Extrusive carbonatite occurrences with brief details of the mantle materials they contain | | |
|---|-----------|---|
| Locality | Structure | Nature of mantle debris |
| Hegau, Germany | SVE | Spinel lherzolite xenoliths and cores to lapilli and grains of Cr-spinel, Cr-diopside and orthopyroxene |
| San Venanzo, Italy | SVE | Ultramafic nodules and crystal fragments of olivine (Fo>92), Cr-diopside and phlogopite |
| Cupaello, Italy | SVE | Rare Cr-diopside and Cr-spinel grains |
| Monticchio, Italy | SVE | Xenoliths of Cr-diopside, orthopyroxene, olivine, Cr-spinel. Also Cr-diopside, olivine and Cr-spinel cores to lapilli |
| Oricola, Italy | SVE | Xenocrysts of Cr-diopside |
| Calatrava, Spain | SVE | Xenoliths of wehrlite and lherzolite; xenocrysts of Cr-spinel |
| Uyaynah, U.A.E. | V | Grains of Cr-spinel |
| Tamazert, Morocco | SVE | Grains of Cr-spinel |
| Fort Portal, Uganda | SVE | Spinel lherzolite xenoliths |
| Katwe-Kikorongo, Uganda | SVE | Xenoliths of clinopyroxenite with phlogopite and minor apatite, Ti-magnetite and titanite |
| Bunyaraguru, Uganda | SVE | Xenoliths of clinopyroxenite with phlogopite, wehrlite and phlogopite dunite |
| Kerimasi, Tanzania | V | Pargasite and clinopyroxene xenocrysts |
| Arusha-Monduli, Tanzania | SVE | Xenoliths of harzburgite, lherzolite, wehrlite, olivine orthopyroxenite, clinopyroxene dunite |
| Mwambuto, Zambia | SVE,V | Xenocrysts of Cr-spinel |
| Chasweta, Zambia | SVE,V | Xenocrysts of Cr-spinel |
| Catanda, Angola | V | Xenocrysts of Cr-spinel and Cr-diopside |
| Chagatai, Uzbekistan | SVE | Diamond |
| Polino, Italy | SVE | Xenocrysts of olivine and phlogopite |
| Natron-Engaruka, Tanzania | SVE | Xenoliths of clinopyroxenite with amphibole and phlogopite; amphibole peridotite; dunite |

V volcano; SVE small volcanic edifice.

Tableau 1.3 – Xénolites et xénocristaux mantéliques observés dans les carbonatites (Woolley and Church, 2005).

aussi d'une origine mantellique des carbonatites ou des magmas parents (Figure 1.8 b). Toutefois la variation des rapports isotopiques au sein des carbonatites laisse supposer que les sources du manteau supérieur sont fortement hétérogènes.

Bell (1998) a montré, grâce aux isotopes du plomb sur les carbonatites et les roches silicatées associées dans la région nord-tanzanienne, que la contamination crustale des carbonatites est faible. Ceci peut aussi se confirmer pour d'autres carbonatites à travers le monde où les contaminations sont minimales (Bell and Blenkinsop, 1989). Les carbonatites riches en LREE de Spitskop en Afrique du Sud ont des signatures en Sr, Nd, Pb qui montrent clairement que ces magmas dérivent directement d'une source mantellique et que la contamination crustale est négligeable ou absente (Harmer, 1999). Ce faible taux de contamination prouve que l'enrichissement en REE de ces magmas a probablement une origine mantellique, dans le manteau supérieur (Verplanck et al., 2014). La fusion partielle du manteau source se fait à des taux très faibles < 1 % (Bell, 2005).

En étudiant la relation entre les laves néphélinitiques, phonolitiques, et carbonatitiques dans la région du rift africain Bell and Peterson (1991) résumant la genèse des carbonatites en trois scénarios possible qui sont justifiés par des études sur d'autres carbonatites ou des études expérimentales. Ces trois scénarios ne s'opposent pas forcément, cela dépend du contexte géologique des carbonatites.

- Scénario 1 : une origine mantellique, avec fusion d'une péridotite riche en CO₂ (Wallace and Green, 1988; Lee and Wyllie, 1998a; Harmer and Gittins, 1998; Brooker

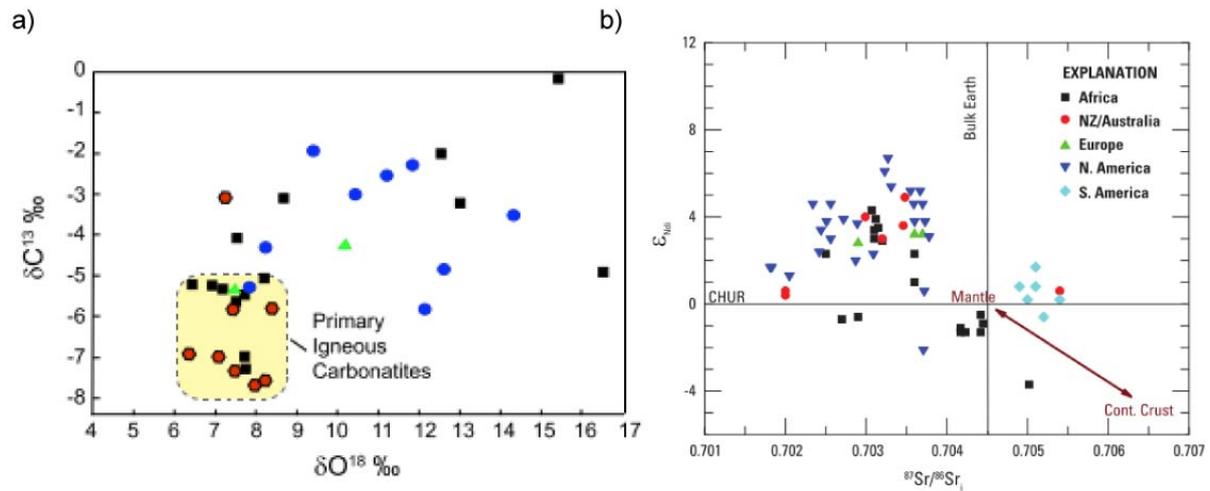


FIGURE 1.8 – a) Isotope stable des carbonatites à travers le monde, Figure de Jones et al. (2013) d'après les données de Taylor et al. (1967). La zone surlignée regroupe les carbonatites non affectées par des processus hydrothermaux ou d'assimilation crustale. En bleu : carbonatites d'Afrique du Sud, en vert : carbonatite Iron Hill, en rouge : carbonatites de Laacher Sée en Allemagne et en noir : carbonatite de Alnö en Suède. b) Signature de la composition isotopique du Nd et du Sr d'après les données de Bell and Blenkinsop (1989) (Verplanck et al., 2014). ϵ_{Nd} composition isotopique du Nd par rapport à la composition silicatée du manteau (DePaolo and Wasserburg, 1976). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$: composition initiale du Sr mesurée et corrigée de la décroissance du rubidium. CHUR : réservoir chondritique. NZ : Nouvelle-Zélande

and Kjarsgaard, 2011)

- Scénario 2 : une origine due à un faible taux de fusion donnant naissance à un magma silicaté riche en alcalins et saturé en CO_2 qui va ensuite se différencier jusqu'à apparition d'immiscibilité entre un liquide silicaté et carbonatitique (Hamilton et al., 1979; Kjarsgaard et al., 1995; Kjarsgaard, 1998; Brooker and Kjarsgaard, 2011; Lee and Wyllie, 1998b).
- Scénario 3 : la cristallisation fractionnée d'un magma parent silicaté (Gittins, 1988). Cette catégorie peut se diviser en sous-parties en fonction de la nature du magma parent. Certaines études montrent que les carbonatites dérivent du magma de composition néphélinitique (Petibon et al., 1998). Alors que d'autres recherches semblent montrer que les magmas natrocarbonatitiques peuvent dériver de la cristallisation fractionnée d'un magma phonolitique (Mitchell, 2005).

Il a aussi été montré expérimentalement que l'on peut considérer une combinaison des trois hypothèses pour expliquer la genèse des carbonatites (Yaxley and Brey, 2004). Ces différentes hypothèses sont vérifiées pour différents édifices volcaniques et vérifiées expérimentalement, il est donc impossible de généraliser la genèse des carbonatites à travers le monde. La genèse de ces magmas dépend donc de chaque contexte géologique

(source, profondeur, roche encaissante, etc.) des différents édifices.

1.2 Le volcan Oldoinyo Lengai

1.2.1 Contexte géologique

L’Oldoinyo Lengai en Tanzanie est le seul volcan au monde à émettre actuellement des magmas carbonatitiques. C’est donc un vrai laboratoire naturel pour étudier la pétrogenèse de ces magmas et des roches silicatées qui leur sont associées. Le volcan se situe dans le rift est africain (REA : East African Rift) qui traverse l’Afrique sur 5000 km, de l’Afar jusqu’au nord du Mozambique. Ce rift se situe entre deux plaques continentales : la plaque nubienne à l’est et la plaque somalienne à l’ouest. L’activité du REA s’initie à l’Eocène et Oligocène, alors que l’activité volcanique dans la branche est du REA où se situe l’Oldoinyo Lengai commence au pliocène (il y a 5 millions d’années) (Foster et al., 1997). La présence d’un point chaud au nord du REA a été clairement mise en évidence dans la zone de l’Afar (Pik et al., 2006). Des mesures isotopiques de l’hélium faites sur des échantillons provenant du sud du rift dans la région Rungwe (Hilton et al., 2011) suggèrent aussi la présence d’un point chaud au sud du rift (Halldórsson et al., 2014). Toutefois, cette signature de point chaud n’est pas observée entre ces zones nord et sud.

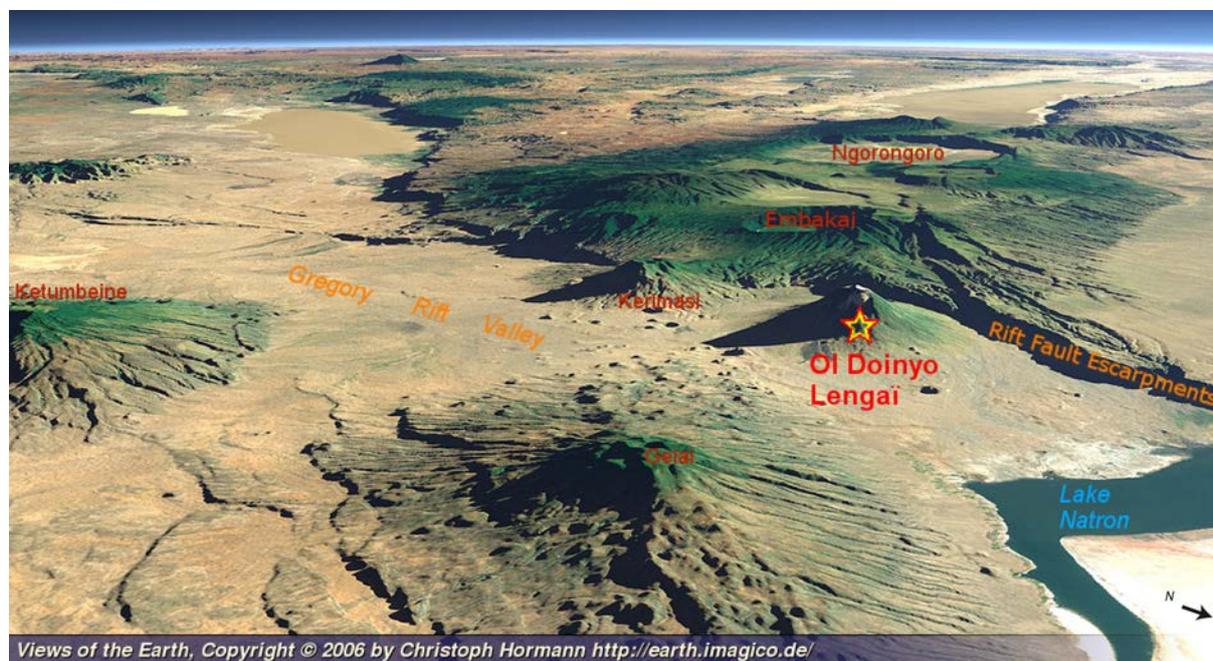


FIGURE 1.9 – Vue artificielle de la localisation du volcan Oldoinyo Lengai dans le Gregory rift. Illustration réalisée par l’artiste Christoph Hormann à partir des images Google Earth.

Au sud de l’Afar, il existe un point triple qui divise le rift en deux zones : le rift Albertine à l’ouest du lac Victoria et le rift Gregory à l’est du lac Victoria dans lequel l’Oldoinyo Lengai se situe (Figure 1.9). Ce volcan est localisé à 16 km au sud du lac

Natron, le point culminant est à 2.952 m, environ 2000 m au-dessus de la plaine du rift. Au sommet, on observe deux cratères un au nord et un au sud. Au cours des derniers siècles, les éruptions volcaniques ont principalement été observées dans le cratère nord, alors que le cratère sud est inactif. Des études de gravimétrie et aréomagnétiques faites par Ebinger et al. (1997) ont montré que les bassins du rift Gregory étaient asymétriques. Les auteurs ont estimé la profondeur de la croûte à 64 ± 5 km sous le craton tanzanien. Alors que sous les dépôts Protérozoïque (dans le rift) le MOHO est à 30 ± 4 km.

1.2.2 Expéditions à l'Oldoinyo Lengai

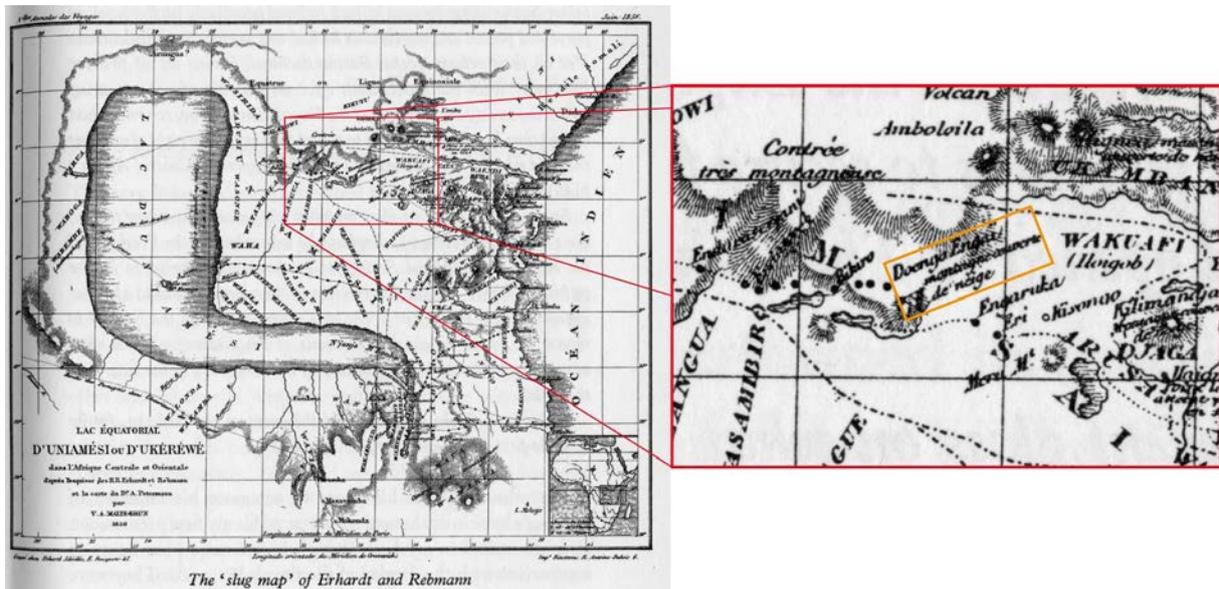


FIGURE 1.10 – "Slug-map" présentée par Krapf et Erhardt en 1856. Zoom sur la zone de l'Oldoinyo Lengai.

Ce volcan est orthographié différemment suivant les sources. Les deux orthographes les plus répandues sont les suivantes : Oldoinyo Lengai qui est l'orthographe utilisée dans ce manuscrit et le plus souvent dans le domaine géologique, l'autre nom souvent utilisé est Ol Doinyo Lengai qui signifie en maa (langage Maasai) "Montagne du dieu Engai". Ce nom marque la singularité de cette montagne. A-t-il été appelé ainsi, car c'est le seul volcan actif de la région, ou est-ce à cause de ces laves étranges qui sont visibles depuis les villages au pied de l'Oldoinyo Lengai et qui changent de couleur en une semaine ; noires au moment de leur mise en place, puis argentées et enfin blanches ? Ces roches blanches et brillantes ont aussi donné l'impression aux commissaires Krapf et Erhardt, qui ont cartographié l'Afrique de l'Est, d'observer de la neige au sommet du volcan. La première apparition du volcan sur une carte est datée de 1856 sur la "Slug Map" (nom porté à cause de la forme du lac Victoria) de Krapf et Erhardt sur laquelle il porte le nom de "Doinyo Engai montagne couverte de neige". Ces différents témoignages maasai ou allemand attestent de la présence de laves carbonatitiques au sommet de l'Oldoinyo

Lengai depuis un certain temps. Il est intéressant de noter que les missionnaires avaient déjà fait mention du lac Natron à cause de l'intérêt économique qu'il représentait pour le commerce de la soude.

Fischer fut le premier à décrire l'activité éruptive en 1883. Dans son rapport, il fait état de «fumées» s'élevant du sommet, et les populations locales parlent de bruits de grondement dans la montagne (Dawson et al., 1995). Lors de ces expéditions Fischer et Baumann (1892-1893) ont rapporté des échantillons qui ont été étudiés par H. Lenk en 1884, O. Mugge en 1886 et E. Künzli en 1901. Le premier à s'intéresser aux "vapeurs" émises par le volcan est M. Scholler en 1901. Toutes ces expéditions et les descriptions passées (antérieures) se focalisent sur les roches néphélinitiques qui ont été recueillies sur les flancs du volcan. Le premier occidental à gravir la montagne des dieux est F. Jaeger en septembre 1904, il a pris des photographies du cratère du sommet (Figure 1.11).

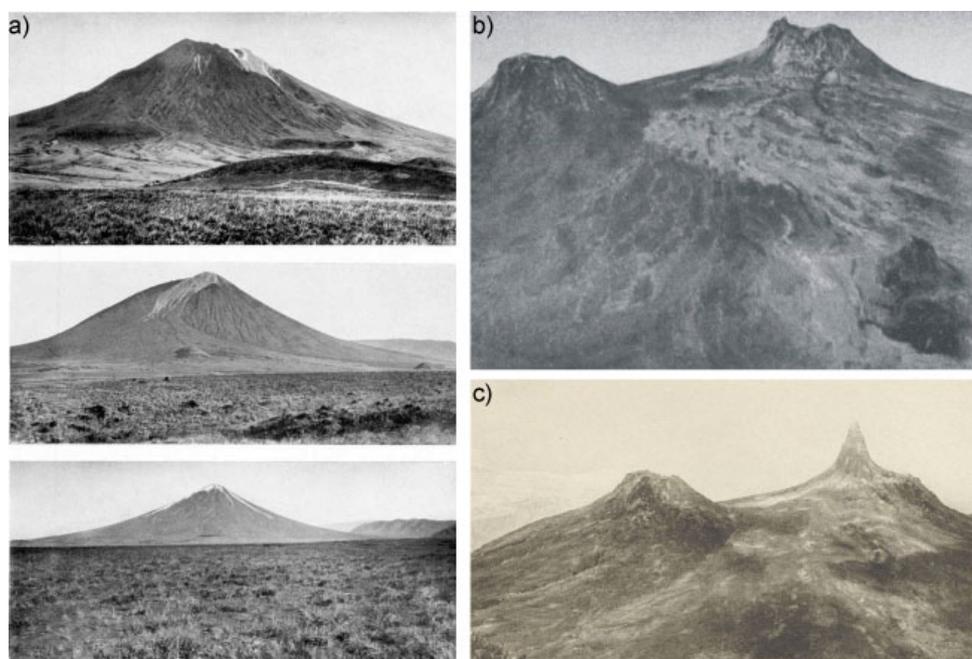


FIGURE 1.11 – Photographies de l'Oldoinyo Lengai en 1904 par F. Jaeger a) Photographies du volcan. b) Photographie du cratère Nord en 1904 et c) en 1910.

Les photographies (Figure 1.11) témoignent de l'état du cratère en 1904. C'était une plateforme de natrocarbonatite; magma non encore identifié à cette époque. On peut observer plusieurs hornitos par lesquels les coulées de lave se sont écoulées. Entre 1904 et 1910, les hornitos présents sur la plateforme semblent avoir pris de l'ampleur (Figure 1.11). La première description géologique du volcan a pu être effectuée en 1907 par Jaeger. Il explique que seul le premier tiers du volcan est composé de laves néphélinitiques alors que le reste du volcan est composé de tufs. L'auteur évoque aussi des sels sodiques blancs au sommet de l'édifice volcanique. Ce sont les premières descriptions de natrocarbonatite. C. Uhlig cartographie la branche est du rift africain dans la région du lac Natron. En 1909, il publie une carte très précise de l'Oldoinyo Lengai et de l'escarpement du

rift. La deuxième ascension de l'Oldoinyo Lengai en 1913 est faite par Hans Reck. Le volcanologue allemand écrit un livre sur "L'Oldoinyo Engai" en 1914 où sont notamment répertoriées des photographies du sommet. L'année suivante, Schulze observe une coulée de lave, qu'il décrira dans Reck and Schulze, 1921. La première description d'une éruption explosive ayant lieu à l'Oldoinyo Lengai a été faite par Hobley (1918) and Reck (1923), qui observent l'éruption de 1917. Cette éruption subplinienne a radicalement changé la morphologie du sommet (Figure 1.12). Le plateau formé par les laves carbonatitiques a explosé pour laisser place à un cratère large et profond. En 1926, une éruption explosive de moins grande ampleur qu'en 1917 est observée. En 1930, Walter Mittelholzer prit des photographies aériennes du cratère par avion (Figure 1.12).

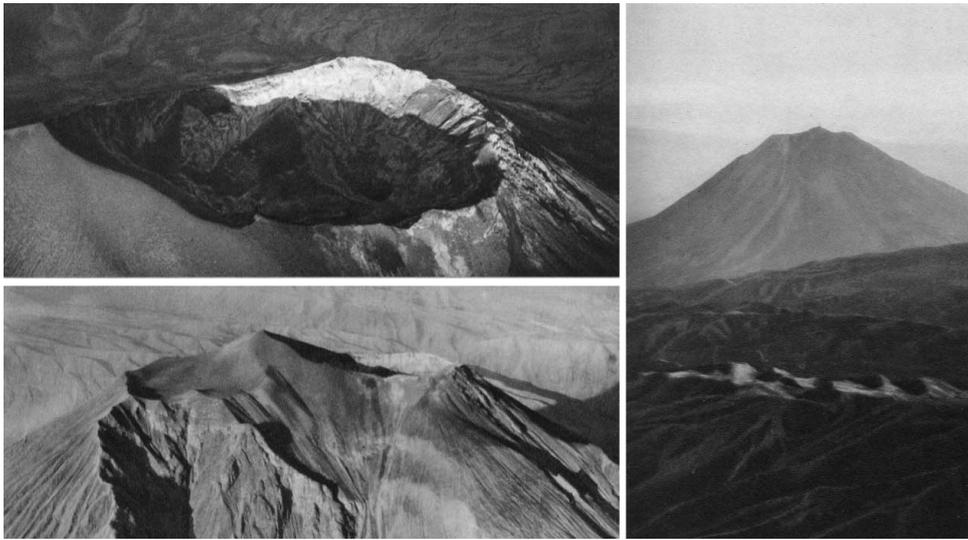


FIGURE 1.12 – Photographies de l'Oldoinyo Lengai en 1930 par Walter Mittelholzer.

1.2.3 La singularité de l'Oldoinyo Lengai

Les carbonatites étudiées à l'Oldoinyo Lengai sont particulières et uniques, elles sont très riches en sodium et potassium, ce sont des natrocarbonatites. Les roches sont principalement constituées de cristaux de gregoryite $[(Na,K,Ca)_2CO_3]$ et nyerereite $[Na_2Ca(CO_3)_2]$ et d'une matrice formée de gregoryite, nyerereite riche en baryum, sylvite sodique et fluorine. La calcite et la dolomite, qui sont présentes en quantité importante dans les carbonatites à travers le globe, sont absentes dans les natrocarbonatites de l'Oldoinyo Lengai.

La singularité des natrocarbonatites à travers le monde peut remettre en question la qualification de laboratoire naturel de l'Oldoinyo Lengai dans l'étude de la genèse des carbonatites. En 2008, Le Bas (2008) a écrit un article regroupant les occurrences de fénites potassiques et sodiques aux alentours des occurrences de carbonatites. L'auteur en déduit que le potassium et sodium des carbonatites sont primaires et d'origine mantellique et non crustale. Il a été montré que certaines calciocarbonatites dans la région de l'Oldoinyo

Lengai étaient riches en alcalins et que des phénomènes d'altération les auraient dissous (Dawson and Smith, 1992; Keller and Zaitsev, 2006). Toutefois, Kogarko et al. (1991) ont montré par l'étude des inclusions magmatiques dans les minéraux de pérovskite et calzirtite dans une carbonatite se trouvant dans le complexe de Guli en Sibérie, que l'enrichissement du liquide carbonatitique en sodium se fait dans les dernières étapes de la différenciation. De plus, cette carbonatite riche en sodium dérive d'une roche riche en calcium : une calciocarbonatite. L'étude des globules de carbonates contenus dans les inclusions magmatiques de clinopyroxène et de néphéline des xénolites cogénétiques de l'éruption de 2007-2008 à l'Oldoinyo Lengai révèle que les globules de carbonates sont riches en calcium (France et al., prep). La seule occurrence de natrocarbonatite au monde est donc le résultat d'une différenciation extrême de calciocarbonatites (Weidendorfer et al., 2017). L'Oldoinyo Lengai est donc un excellent laboratoire naturel pour comprendre et caractériser la genèse des calciocarbonatites.

1.2.4 L'histoire éruptive du stratovolcan

Stratigraphie

Les premières activités volcaniques du stratovolcan ne sont pas bien contraintes, une seule datation a été faite par Bagdasaryan et al. (1973) qui ont daté les premiers dépôts à <0.37 Ma. Les dépôts volcaniques sont des alternances de coulées de laves et de dépôts pyroclastiques. Dawson (1962) a établi une stratigraphie des dépôts volcaniques de l'Oldoinyo Lengai regroupant 6 catégories :

- 1 - Des tufs d' ijolites jaunes et agglomérats intercalés avec des laves. Ces roches sont visibles sur le flanc est, sud et sud-ouest du volcan, notamment dans la cicatrice (gorges) se trouvant sur le flanc est. Les tufs et les agglomérats sont composés majoritairement de minéraux euhédraux de néphéline, pyroxène. Les agglomérats contiennent des bombes de phonolites, néphélinites, ijolites.
- 2 - Des tufs gris et agglomérats provenant des cônes, cratères et maars adventifs. Les tufs sont composés de lapilli de laves de néphéline avec une matrice carbonatée. Certains dépôts contiennent des minéraux de pyroxène, néphéline et olivine. La stratigraphie de ce dépôt est bien contrainte étant donné qu'il contient des blocs de l'unité 1 et est recouvert par le dépôt 3.
- 3 - Des tufs noirs de néphéline et des agglomérats. Les tufs sont caractérisés par des minéraux de néphéline (le plus dominant), pyroxène et mica, avec des lapilli de néphéline, ijolite et fénite. Les différents composants sont liés par une matrice carbonatée. Les agglomérats ont une composition identique aux tufs.
- 4 - Des extrusions de mélanéphéline qui sont souvent associées à des cônes adventifs.
- 5 - Dépôts de tufs provenant du cratère actif du Lengai. Des cendres noires et grises

et des dépôts sodiques. Les tufs sont composés de lapilli de néphéline et biotite. Les dépôts sont bien visibles sur le flanc nord du volcan, avec parfois des dépôts uniquement carbonatés.

- 6 - Laves carbonatitiques récentes provenant de l'activité du cratère nord.

Basée sur cette première étude stratigraphique [Klaudius and Keller \(2006\)](#) ont proposé une seconde stratigraphie (figure 1.13)

- Lengai I : Composé de tuf et coulées des laves phonolitiques.
- Lengai II. Cette unité se divise en deux sous-unités A : des laves et tufs néphéline-nitiques B : des tufs et laves néphéline-nitiques et des tufs de néphéline à méllilitite grise.
- Les tufs et laves natrocarbonatitiques du cratère actif.

Les auteurs ont donc proposé un schéma résumant la stratification du volcan.

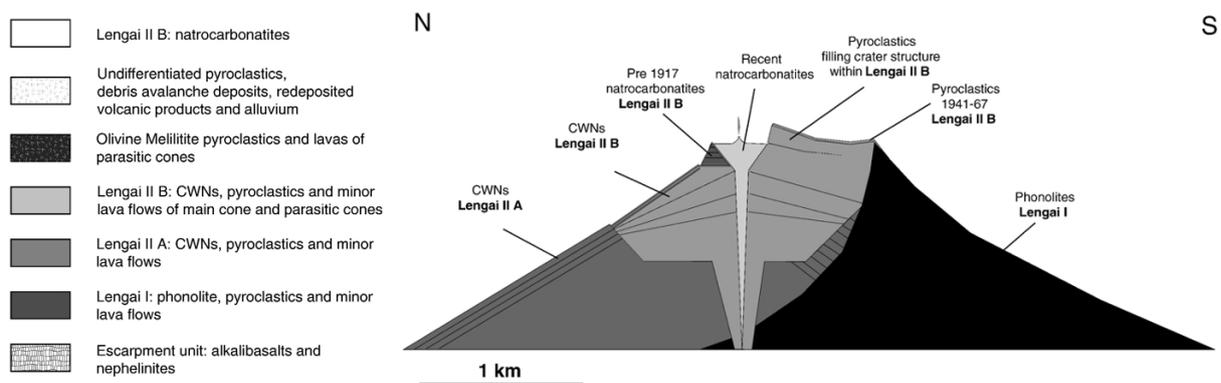


FIGURE 1.13 – Carte et schéma stratigraphique proposé par [Klaudius and Keller \(2006\)](#).

Le Lengai I et II représentent environ 60 % et 35 % respectivement, du volume total du volcan. Les natrocarbonatites sont donc largement minoritaires et composent $\approx 5\%$ du volume de l'édifice. Étant donné l'altération rapide des natrocarbonatites il est difficile de dater l'apparition de ces laves à l'Oldoinyo Lengai. [Hay \(1989\)](#) et [Dawson and Smith \(1992\)](#) ont daté l'occurrence des carbonatites grâce à des comparaisons stratigraphiques, entre le volcan et la gorge Olduvai, à au moins 1250 - 2000 ans (depuis aujourd'hui). Les différentes unités sont marquées par des événements d'effondrement (d'avalanches de débris nommées : Zébra, Oryx et Cheetah) majeurs qui ont affecté l'édifice volcanique (Figure 1.14).

L'avalanche la plus importante est Zébra, les débris associés ont été retrouvés jusqu'au bord du lac Natron. Cet événement sépare le Lengai I du Lengai II est daté à environ 10 000 ans ([Kervyn et al., 2008](#)). L'avalanche Oryx est beaucoup plus petite et contient des débris du Lengai II. Cela permet de dater l'avalanche à cette période. La dernière avalanche est datée d'il y a 2960 - 2428 ans, c'est à cette avalanche que l'on doit l'importante cicatrice sur le flanc est du volcan. Ce cataclysme recoupe l'unité Lengai I et II du volcan.

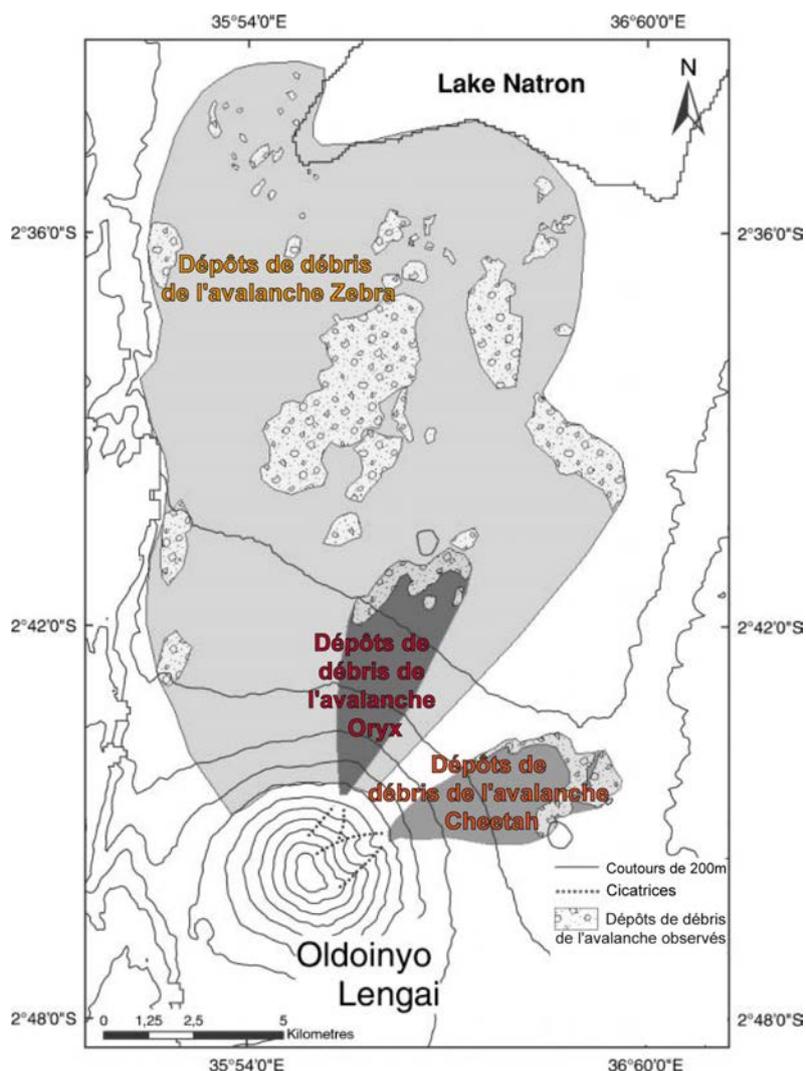


FIGURE 1.14 – Carte des dépôts des avalanches des débris (nommées : Zébra, Oryx et Cheetah) à l’Oldoinyo Lengai, d’après Kervyn et al. (2008).

Dynamique éruptive

L’Oldoinyo Lengai alterne entre deux modes éruptifs ; éruptions explosives (de type subplinienne) et des éruptions effusives. Cette alternance a des conséquences importantes sur la morphologie du cratère. Au cours des éruptions effusives, des laves natrocarbonatitiques sont émises (Keller and Krafft (1990)) alors que les éruptions subplinienne sont composées d’un mélange de laves carbonatitiques et silicatées riches en alcalins (néphéline ou phonolite) (Dawson et al., 1992; Keller et al., 2010; Sharygin et al., 2012). Au cours du dernier siècle trois éruptions explosives majeures ont été observées : en 1917, 1940-1941 et 1966-1967 (Dawson et al., 1995). Lors des éruptions effusives, le cratère se remplit (ou déborde comme à l’éruption de 2004, Figure 1.2c) alors que les éruptions explosives ont pour conséquence de détruire la plateforme carbonatée mise en place et de créer un cratère d’une centaine de mètres de diamètre.

Éruption de 1917

L'éruption de 1917 a été l'une des éruptions les plus importantes du siècle. De janvier à juin 1917 une violente éruption a lieu au cratère nord de l'Oldoinyo Lengai. Les dépôts de cette éruption sont composés de carbonatites altérées et de tufs néphélinitiques et d'agglomérats (Keller et al., 2010).

Éruption de 1966-1967

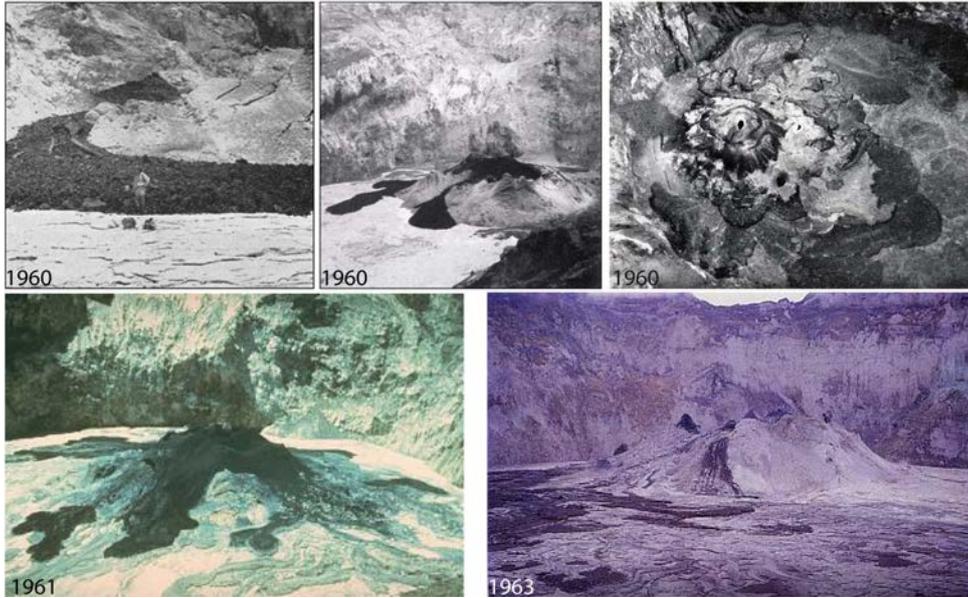


FIGURE 1.15 – Photographies de l'Oldoinyo Lengai de 1960 à 1963.

Plusieurs photographies du cratère nord de l'Oldoinyo Lengai ont été prises entre 1960 et 1963 (Figure 1.15). On peut observer des coulées de lave natrocarbonatitique au fond du cratère qui était accessible.



FIGURE 1.16 – Photographies de l’Oldoinyo Lengai de 1966.

L’éruption commence le 9 août 1966 et dure jusqu’en juillet 1967. Les lapilli récoltés au début de l’éruption sont des agrégats d’ijolite, de minéraux euhédrales de néphéline, magnétite et andradite riche en titane et de pyroxène corrodé. Les fragments sont cimentés par une matrice carbonatitique (Dawson et al., 1992). La minéralogie de ces téphras est interprétée comme un mélange incomplet entre des ijolites et un liquide carbonaté. Cette hypothèse est fortement reprise pour expliquer l’éruption observée en 2007 (Keller et al., 2010; Bosshard-Stadlin et al., 2014) (détails dans le paragraphe éruption de 2007-2008).

Après l’éruption de 1960, la morphologie du cratère nord a changé (Figure 1.17). Les photographies prises en 1980 montrent que l’éruption explosive a créé un cratère profond. Les photographies prises, entre 1984 et juin 2007 (Figure 1.17), montrent que le cratère s’est petit à petit rempli de natrocarbonatites par coulées de lave successives jusqu’à débordement du cratère.



FIGURE 1.17 – Photographies de l’Oldoinyo Lengai de 1967 à 1988.

1.2.5 L'éruption de 2007-2008

L'éruption explosive de 2007-2008 a débuté le 4 septembre 2007 et s'est terminée en juin 2008. L'activité s'est intensifiée jusqu'en février 2008, date à laquelle un panache de 15 km de haut est visible (Kervyn et al., 2010). Cette éruption a eu de grandes conséquences sur la morphologie du cratère nord, comme le montre la Figure 1.18. La plateforme carbonatée formée lors de l'accumulation des coulées de lave de natrocarbonatites a été détruite et est remplacée par un cratère d'environ 400 mètres de diamètre. Le volume total des cendres émises pendant cette éruption subplinienne est au minimum de 1.7 à $2.5 \cdot 10^7 \text{ m}^3$ (Kervyn et al., 2010).



FIGURE 1.18 – Photographies de l’Oldoinyo Lengai de 2007 à 2009.

Cette éruption subplinienne a été précédée par une augmentation de l’activité sismique dans la région nord-tanzanienne. Des études de surveillances géophysiques ont enregistré ces séismes (Baer et al., 2008; Delvaux et al., 2008; Calais et al., 2008; Biggs et al., 2009; Albaric et al., 2010). Toutes ces études mettent en évidence la mise en place d’un dyke sous le volcan Gelai, situé à 10 km à l’est du Lengai, un mois avant l’activité volcanique de l’Oldoinyo Lengai. La chronologie et la description des observations et conclusions des mesures géophysiques sont présentées dans la première partie du chapitre 4.

L’éruption de 2007-2008 a été provoquée par l’injection d’un magma silicaté dans le système magmatique de l’Oldoinyo Lengai (Mitchell, 2009). Au début de l’éruption les produits volcaniques étaient composés d’un mélange de matériaux natrocarbonatitiques et néphéliniques. Au cours de l’éruption la composition des matériaux éjectés est devenue de plus en plus silicatée avec une composition de combéité-wollastonite néphélinique (Mattsson and Reusser, 2010). Certains auteurs comme Keller and Krafft (1990) ont proposé que les éruptions explosives sont dues à l’interaction entre la plateforme carbonatée et un liquide silicaté néphélinitique injecté dans la chambre. Cependant, des expériences faites à partir de natrocarbonatites fraîches et anciennes ont montré que les textures pétrographiques des laves observées au début de l’éruption ne peuvent pas être reproduites par la refonte de carbonatites altérées (Bosshard-Stadlin et al., 2014). Les auteurs montrent que l’éruption a été provoquée par l’exclusion de CO_2 lors du mélange entre des magmas résiduels natrocarbonatitiques et un magma silicaté.

Caractérisation des laves émises en 2007-2008 La composition des cendres émises lors de l'éruption de 2007-2008 ainsi que leur évolution pendant l'éruption a été bien caractérisée notamment par les études de Keller et al. (2010) et Bosshard-Stadlin et al. (2014).

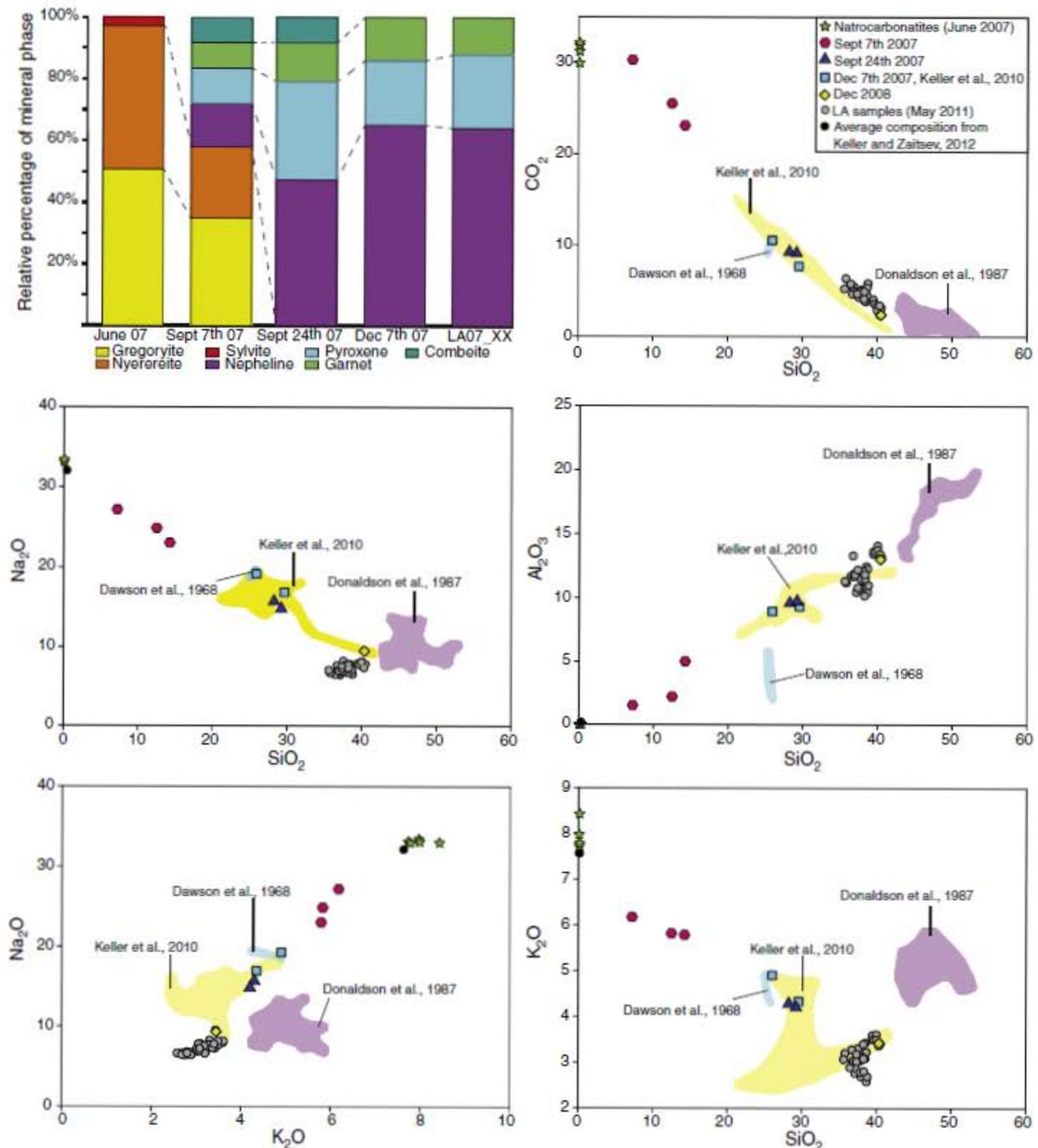


FIGURE 1.19 – Figure de Bosshard-Stadlin et al. (2014) : en haut à gauche, proportion relative des minéraux silicatés (majoritaires) dans les produits volcaniques en fonction du temps. Les autres graphiques représentent les teneurs en éléments majeurs en fonction de la concentration en SiO₂ ou K₂O pour les cendres récoltées pendant l'éruption.

Les minéraux typiques des natrocarbonatites telles que la gregoryite et nyerereite sont présents uniquement au début de l'éruption et disparaissent à partir du 24 septembre (figure 1.19). La proportion de néphéline augmente fortement au cours de l'éruption. Une augmentation moins importante est aussi observée pour les minéraux de pyroxène et de grenat, une stabilisation à partir de janvier 2008. Les graphiques présentés dans la Figure 1.19, montrent qu'au cours du temps les cendres ont une composition de plus en plus néphélinitique avec une augmentation de la teneur en silice et aluminium et une diminution de la concentration en alcalins. Cette étude pétrographique démontre que cette tendance d'évolution des magmas résulte d'un mélange entre un magma natrocarbonatitique (en forte proportion au début de l'éruption) avec un magma néphélinitique à combéite et wollastonite (CWN) identique à celui défini par [Klaudius and Keller \(2006\)](#). Cependant, ces deux magmas ne sont pas à l'équilibre et le magma hybride, résultant de leur mélange, engendre une exolution du CO₂ causant une éruption explosive. Cette explication est en accord avec les études précédentes faites par [Keller et al. \(2010\)](#) qui proposent que l'éruption de 2007-2008 ait été déclenchée par un mélange entre un magma natrocarbonatitique et un magma silicaté. Toutefois, le magma silicaté identifié par [Keller et al. \(2010\)](#) est un magma néphélinitique carbonaté à wollastonite et combéité (CarbCWMN).

1.2.6 La plomberie sous le Lengai

L'étude des cendres de 2007-2008 a montré que les magmas (natrocarbonatitiques et CNW) se mélangent, ne sont pas en équilibre et proviennent donc de réservoirs magmatiques différents ([Bosshard-Stadlin et al., 2014](#)). La comparaison pétrographique d'études expérimentales et d'échantillons naturels a amené [Petibon et al. \(1998\)](#) à proposer une structure de la plomberie sous le volcan de l'Oldoinyo Lengai (Figure 1.20). Deux chambres magmatiques ont été caractérisées, une chambre profonde (3.3 km) principalement composée de liquide néphélinitique et une seconde chambre à très faible profondeur (600 m) où les laves natrocarbonatitiques continuent de se différencier.

Dans ce modèle, le liquide carbonatitique est issu d'un processus d'immiscibilité d'un magma silicaté parent. Dû à la faible viscosité des magmas carbonatitiques, le liquide va pouvoir facilement migrer en direction de la surface. Un modèle de chambre stratifiée est souvent proposé à l'Oldoinyo Lengai notamment à cause de la différence de viscosité entre les magmas. En étudiant l'éruption de 1966, [Dawson et al. \(1992\)](#) ont proposé que durant l'éruption explosive une réaction inachevée entre un magma carbonatitique et une ijolite ait eu lieu dans une chambre magmatique stratifiée.

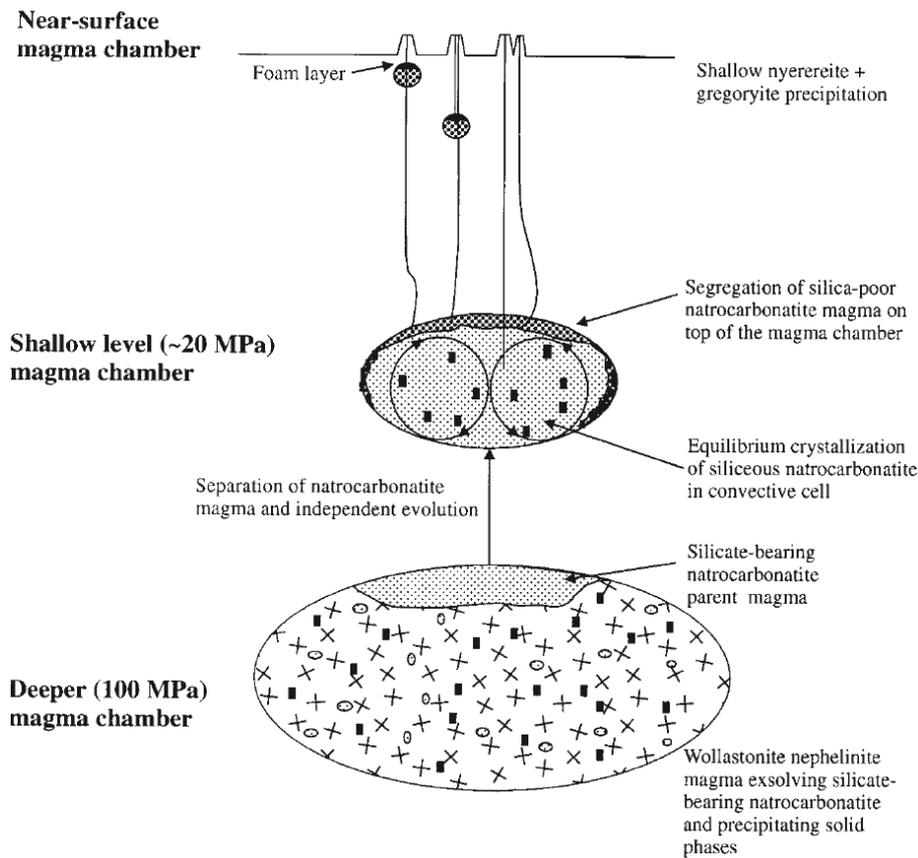


FIGURE 1.20 – Modèle pétrogénétique proposé par [Petibon et al. \(1998\)](#). La structure du volcan Oldoinyo Lengai est au moins composée de deux chambres magmatiques. Une chambre profonde à environ 100 MPa, remplie de liquide néphélinitique, d'où un liquide carbonatitique est extrait par différence de densité. Les liquides carbonatitiques migrent alors vers la surface jusqu'à une seconde chambre à ≈ 20 MPa.

1.2.7 Genèse des natrocarbonatites et des laves alcalines silicatées associées

La source des natrocarbonatites est encore un sujet débattu de nos jours. Aucun xénolite mantellique n'a été observé à l'Oldoinyo Lengai ce qui rend impossible l'observation directe du manteau source de ces laves. La source de ce volcan peut donc être étudiée indirectement de différentes manières ; soit par des traceurs géochimiques (Sr, gaz rares, etc.), soit via les xénolites mantelliques observés dans les dépôts volcaniques aux alentours de l'Oldoinyo Lengai. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer l'origine des natrocarbonatites. Étant donné la composition atypique de ces laves, des études ont proposé que les magmas natrocarbonatitiques soient formés par interaction avec un liquide silicaté et des sédiments lacustres ([Peterson, 1989](#); [Mitchell, 2005](#)). Cependant, les rapports isotopiques du plomb suggèrent que les laves carbonatitiques ne montrent aucun mélange avec du matériel crustal ([Jackson and Fallick, 1995](#)).

Les systèmes isotopiques du Sr et Nd (figure 1.21) montrent que les carbonatites et

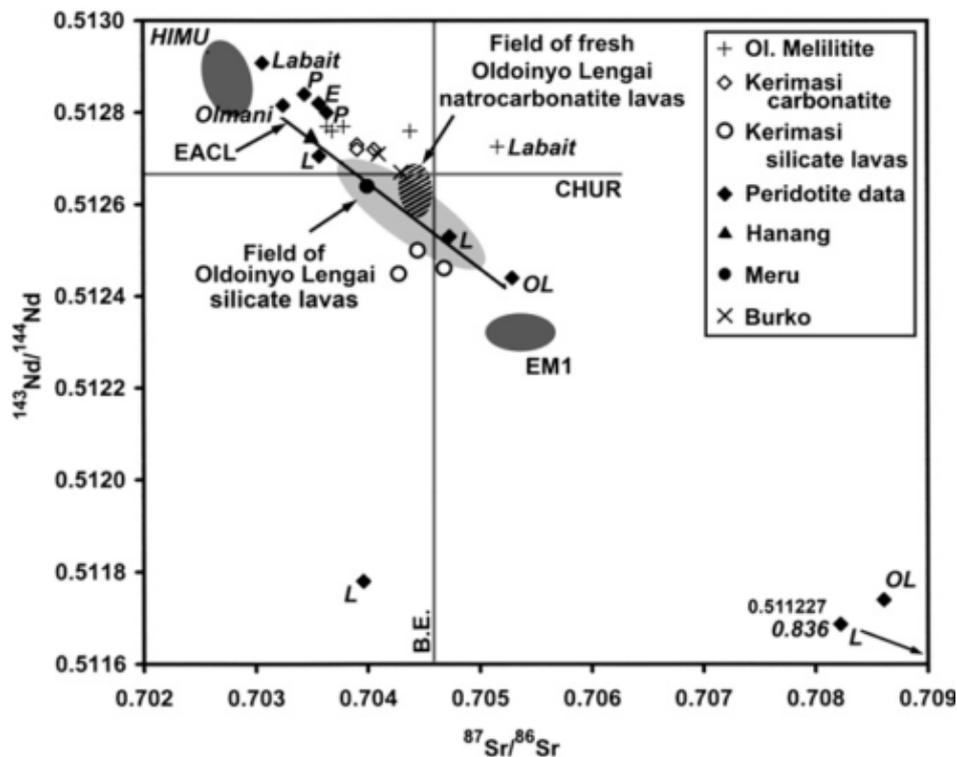


FIGURE 1.21 – Nd vs. Sr isotopique diagramme pour les laves, les xénolites cogénétiques (ijolite, jacupirangite et néphéline syénite) et deux xénolites mantelliques d'après Dawson (2012) et ses références. Abréviations : L, Lashaine ; P, Pello Hill ; E, Eledoi ; EACL : East African Carbonatite Line.

les magmas alcalins dans le région du rift est africain se situent sur la droite de mélange entre les pôles mantelliques HIMU (croûte océanique altérée et déshydratée puis recyclée) et EM1 (composant crustal recyclé). Cette signature peut être caractéristique de deux types de sources, soit un manteau lithosphérique soit un manteau plus profond lié à un panache (Bell, 1998). Les signatures Nd-Sr des carbonatites dans le rift est Africain s'alignent sur la droite de mélange (EACL : East African Carbonatite Line) entre les réservoirs mantelliques HIMU et EM1 (Bell and Blenkinsop, 1987). De plus, des mesures sur les isotopes de Li ont révélé que l'ancien craton dans la région nord-tanzanienne est fortement métasomatisé et donc hétérogène (Aulbach and Rudnick, 2009). Cela est confirmé par la présence des xénocristaux de pargasite au volcan Kérimasi (voisin de l'Oldoinyo Lengai) (Harmer and Gittins, 1998)). Tous ces résultats semblent montrer que la source du volcan Oldoinyo Lengai est un mélange hétérogène métasomatique entre les composants du manteau HIMU et EM1. Les signatures isotopiques des gaz rares mesurés dans les xénolites de la région nord-tanzanienne indiquent que la branche est du REA se présente comme un mélange entre un OIB et un SCLM (sub continental lithospheric mantle) (Halldórsson et al., 2014). Toutefois, si les valeurs élevées du rapport isotopique de l'hélium au nord et au sud du REA témoignent incontestablement de la présence d'un

point chaud, les signatures dans la région du Kenya et de l'Éthiopie sont proches d'une signature de type MORB ou SCLM (Pik et al., 2006; Barry et al., 2013)

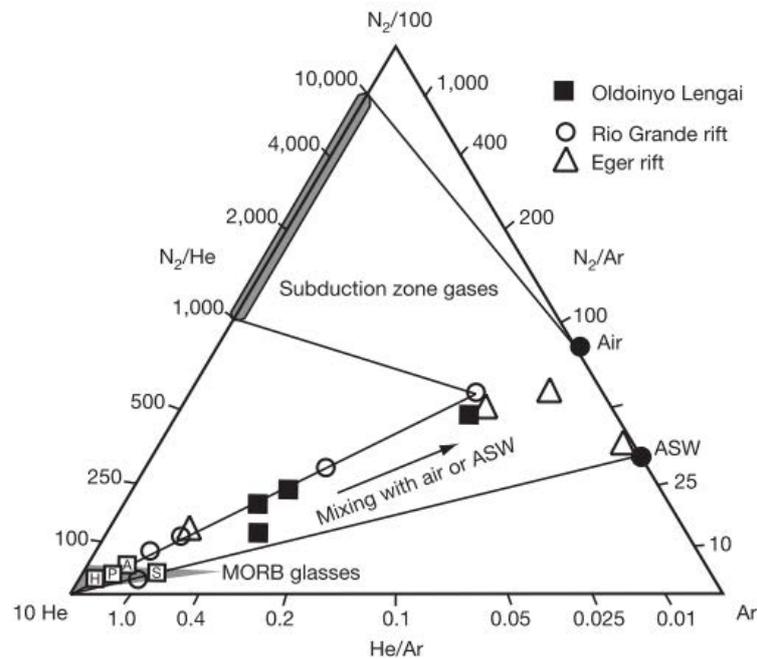


FIGURE 1.22 – Compositions des gaz volcaniques au sommet de l'Oldoinyo Lengai (Figure de Fischer et al. (2009)).

L'étude des teneurs en Ar, He, CO₂ et N₂ des fumerolles au sommet de l'Oldoinyo Lengai (Figure 1.22) montrent que la signature en CO₂ et en gaz rares des fumerolles est typique d'un manteau de type MORB, c'est-à-dire un manteau dégazé, et qu'il contient une quantité de carbone inférieure à 200 ppm (Fischer et al., 2009). Ceci va à l'encontre de la genèse des natrocarbonatites par fusion d'un manteau enrichi en carbone.

Lors des éruptions explosives, des xénolites échantillonnant la structure interne du volcan sont remontées à la surface. Ces xénolites sont des ijolites, jacupirangites, mélteigites et syénites néphélines (Dawson and Hill, 1998; de Moor et al., 2013). Les phénocristaux contenus dans ces xénolites peuvent contenir des inclusions magmatiques. L'étude de ces inclusions a permis de mettre en évidence l'immiscibilité entre des liquides carbonatitiques et silicatés au sein même des inclusions (Figure 1.23).

Ces observations sont confirmées par Mitchell (2009) qui a démontré que des inclusions magmatiques piégées dans des néphélines de l'éruption de 2007-2008 contiennent aussi un liquide néphélinitique riche en fer et un liquide carbonatitique. Le champ d'immiscibilité entre les magmas silicatés et carbonatitiques est bien contraint grâce aux études expérimentales (Kjarsgaard, 1998; Petibon et al., 1998; Lee and Wyllie, 1998b). La représentation de l'immiscibilité se fait grâce à un diagramme pseudoquadratique, CaO-(MgO+FeO*)-(Na₂O+K₂O)-(SiO₂+Al₂O₃+TiO₂) (Figure 1.24).

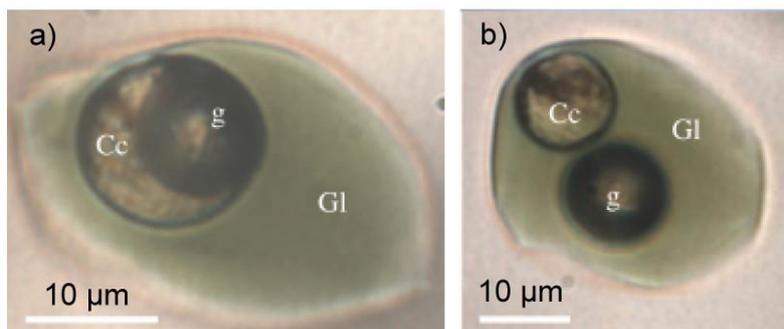


FIGURE 1.23 – Photographies des inclusions magmatiques piégées dans les minéraux de néphélines de l'éruption de 1917 (Sharygin et al., 2012). Gl : verre silicaté, g : bulle de gaz, Cc : globule de carbonatites.

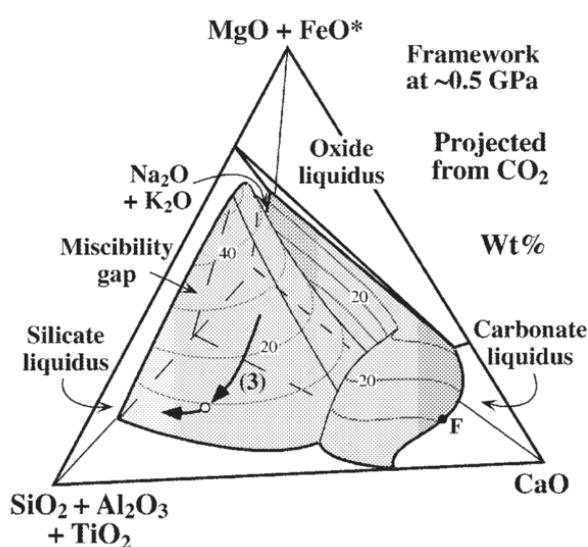


FIGURE 1.24 – Représentation pseudoquadratique du champ d'immiscibilité entre les magmas silicatés et carbonatitiques, d'après Lee and Wyllie (1998b).

Ce processus d'immiscibilité est possible à faible profondeur, au niveau crustal (Brooker and Kjarsgaard, 2011). Les liquides magmatiques néphélinitiques ou mélilitiques peuvent conduire à la genèse de carbonatites par processus d'immiscibilité. Il a été montré que les néphélinites de l'Oldoinyo Lengai dérivent d'un magma mélilitique (Wiedenmann et al., 2010). Li et al. (2016) dans leur introduction résumant, par un schéma en boîtes, les connaissances que l'on a de la genèse des carbonatites de nos jours. Ce schéma a été repris pour conclure le chapitre 1 sur l'état de l'art (Figure 1.25).

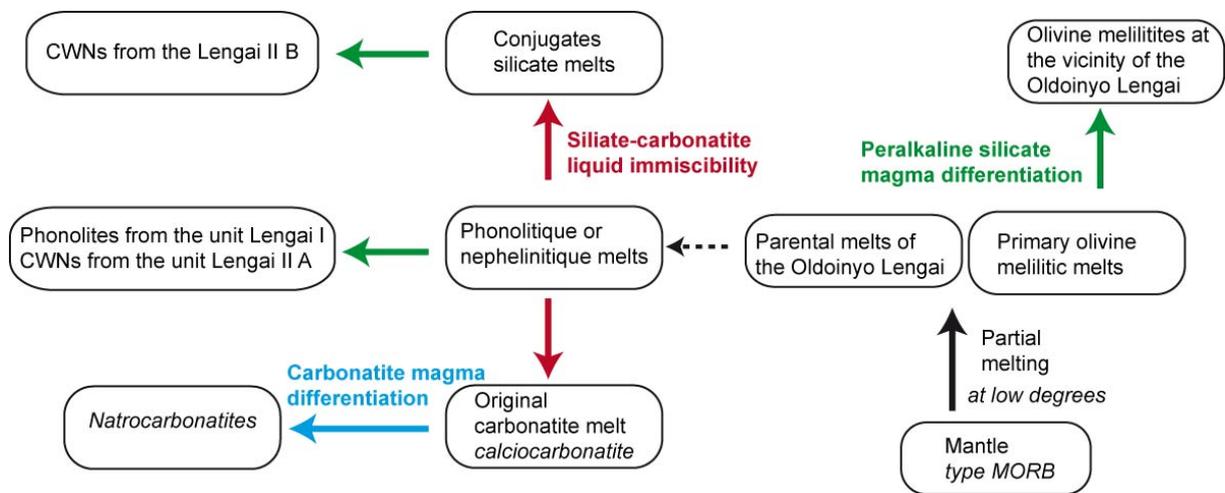


FIGURE 1.25 – Schéma explicatif de l'état de l'art de la genèse des carbonatites, modifié d'après Li et al. (2016).

Chapitre 2

Mission de terrain et description des échantillons

Table des matières du chapitre

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2.1 | Observations post-éruption du cratère en 2014 | 34 |
| 2.2 | Échantillonnage des fumerolles | 36 |
| 2.3 | Échantillonnage des enclaves xénolitiques | 38 |
| 2.4 | Pétrographie et minéralogie des xénolites | 39 |
| 2.4.1 | Ijolite 10TL01 | 40 |
| 2.4.2 | Ijolite 10TL05 | 44 |
| 2.4.3 | Ijolite 10TL06 | 46 |
| 2.4.4 | Microsyénite à néphéline 10TL02 | 48 |
| 2.4.5 | Microsyénite 10TL03 | 49 |
| 2.4.6 | Microsyénite 10TL04 | 50 |
| 2.4.7 | Microsyénite 10TL07 | 51 |
| 2.4.8 | Cumulat syénitique 10TL08 | 51 |
| 2.4.9 | Syénite à néphéline 10TL09 | 53 |
| 2.5 | Discussion | 54 |
| 2.6 | Les inclusions magmatiques des ijolites 10TL01, 10TL05 et 10TL06 | 58 |
| 2.6.1 | Description des inclusions et des liquides interstitiels | 58 |
| 2.6.2 | Expériences de réhomogénéisation des inclusions | 58 |

Les échantillons étudiés au cours de ma thèse sont des tephra éjectés lors de l'éruption sub-plinienne de 2007-2008 qui ont été récoltés en 2010 et 2014, ainsi que des fumerolles prélevées en 2014 au cratère nord de l'Oldoinyo Lengai. L'intérêt des tephra et des fumerolles échantillonnés est de nous renseigner sur l'architecture de la plomberie du volcan et ainsi de caractériser au mieux son fonctionnement. Une série de contraintes rend une mission d'échantillonnage à l'Oldoinyo Lengai relativement difficile (temps d'approche du

volcan, logistique, accès à certaines zones dangereuses, etc.). Ces conditions font que notre mission s’est déroulée dans une durée limitée (3 jours) et suivant un protocole bien établi auparavant. Nous avons donc principalement focalisé notre attention sur la pertinence des échantillons collectés (représentativité et diversité). En aucun cas, cette mission ne permettait de réaliser une cartographie détaillée des pentes du Lengai.

2.1 Observations post-éruption du cratère en 2014

Lors de l’échantillonnage des fumerolles nous avons pu remarquer qu’elles sont alignées sur un système de fractures qui dessine un cercle sur les pentes du cratère nord du volcan. Sur le flanc ouest, une fracture est particulièrement visible avec un écartement de plus de 30 cm (Figure 2.1). Nous pouvons aussi observer ces fissures à l’emplacement du campement où leur largeur varie de 10 à 30 cm. Ce système de fractures semble s’être formé après l’éruption de 2007-2008, car aucune description n’en a été faite avant.



FIGURE 2.1 – Photographie de la fracture située sur le flanc ouest du cratère nord de l’Oldoinyo Lengai, prise en octobre 2014.

Une étude plus détaillée de ces fractures et des gaz qui s’en échappent pourrait nous informer sur le système hydrothermal du volcan et son fonctionnement. De plus, ce type de fracture doit être pris en compte dans les cartes de risques et d’aléas liés à l’activité du volcan. Les flancs de l’Oldoinyo Lengai sont abrupts et l’altération rapide des carbonatites les rend instables. Des effondrements majeurs ont déjà eu lieu (Klaudius and Keller, 2006), ils sont présentés dans le Chapitre 1, et les débris des avalanches correspondantes ont été amenés jusqu’au bord du lac Natron (à ≈ 15 km du volcan). Si des événements de même ampleur se produisaient de nos jours, les villages Massaï localisés au pied du volcan seraient détruits. Aucun signe ne présage une catastrophe de ce type prochainement, toutefois, il serait important de surveiller la stabilité des flancs et l’évolution des fractures autour du cratère nord afin de mettre en place des cartes de risques liés au

volcan. Ces études pourraient compléter celles commencées après l'éruption de 2007-2008 sur la dangerosité des tephra (Kervyn et al., 2010) ainsi que sur la toxicité des cendres émises (Bosshard-Stadlin et al., 2017).

La deuxième partie des observations faites à l'Oldoinyo Lengai se focalise sur l'intérieur du cratère nord du volcan (Figure 2.2). Celui-ci a été formé après l'éruption subplinienne de 2007-2008. Le cratère forme une ellipse de 262 m de large (orientation nord-sud) et de 289 m de long (orientation est-ouest) avec une profondeur de 172m (Carmody, 2012). Les parois internes sont très instables et de nombreux débris effondrés sont visibles en son fond. De manière générale, les informations données sur l'intérieur du cratère sont purement visuelles, car les tephra, fumerolles, débris, coulées, etc. sont inaccessibles.

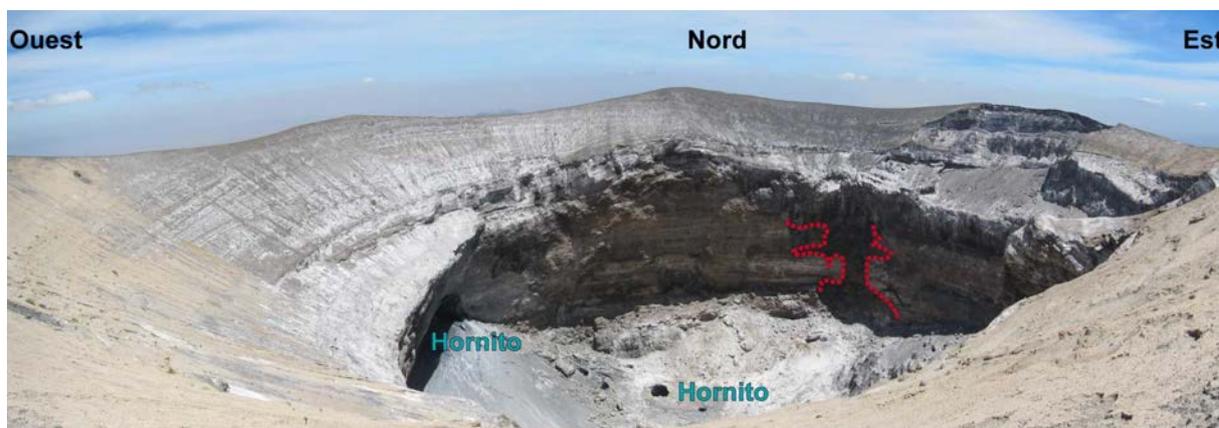


FIGURE 2.2 – Panorama de l'intérieur du cratère nord en 2014. Localisation de deux hornitos où des coulées de laves carbonatitiques se sont mises en place récemment. Les pointillés rouges représentent les contours d'une intrusion verticale sur la paroi nord du cratère. Cette intrusion a déformé les dépôts sub parallèles des produits volcaniques antérieurs.

Sur la paroi nord du cratère une intrusion verticale est visible (Figure 2.2). Ce dyke a déjà été décrit par Carmody (2012) dans son manuscrit de thèse. L'auteure interprète cette intrusion verticale comme un dyke représentant un ancien conduit d'un hornito. Cette théorie repose sur la déformation des strates volcaniques subhorizontales au contact de ce dyke. Cependant, la couleur sombre de cette intrusion et la dureté apparente de la roche semblent contredire une composition carbonatitique (très altérable et de couleur blanchâtre une fois altérée). Des analyses chimiques de cette intrusion pourraient déterminer la nature de cette roche et mieux comprendre sa mise en place.

Au fond du cratère nord, plusieurs hornitos se sont formés (Figure 2.3 et la vidéo en annexe). Le plus impressionnant est celui situé contre la paroi ouest du cratère nord du volcan. Il a déjà été observé et décrit par une expédition précédente menée par Ake Lindstrom et Tobias Fischer en été 2014. Les deux scientifiques ont fait un résumé de leurs observations sur les sites internet : volcano.si.edu et oldoinyolengai.pbworks.com. La cavité située au-dessus de l'hornito était absente sur les photographies antérieures à 2014,

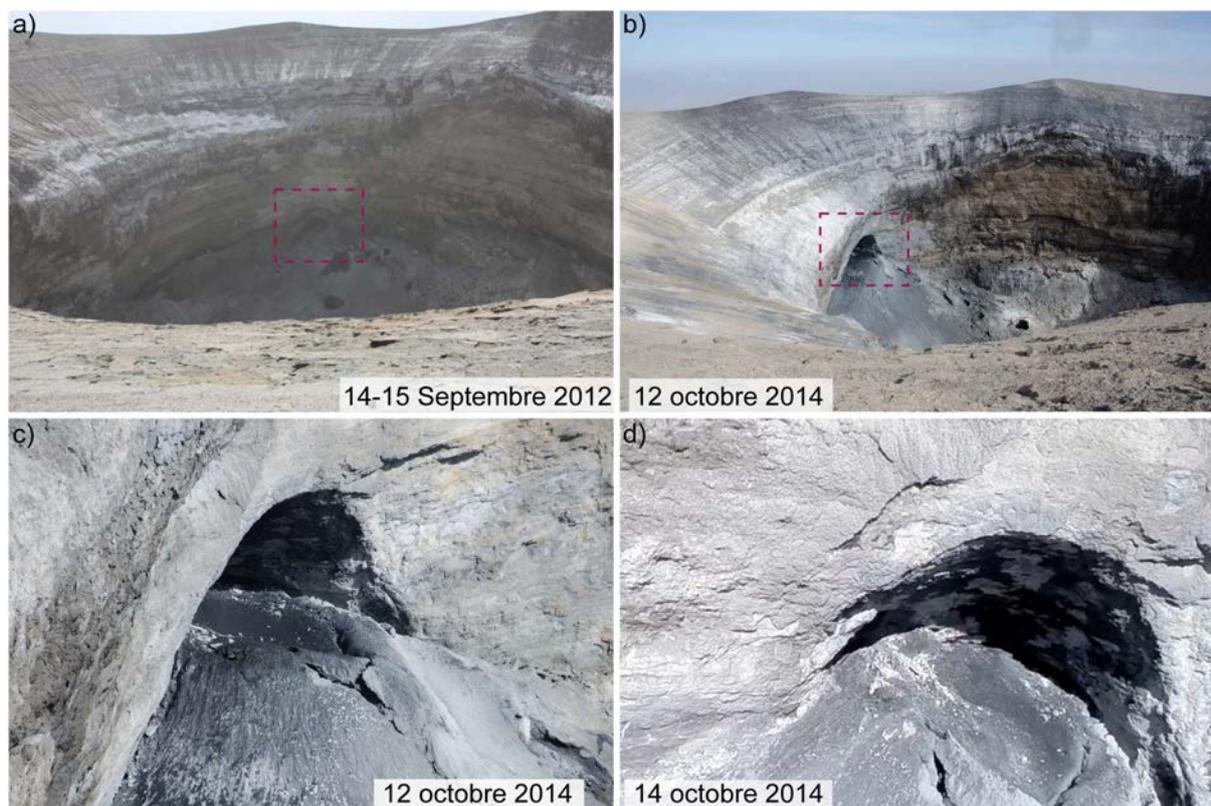


FIGURE 2.3 – a) Vue d’ensemble du cratère le 14-15 septembre 2012. (Source : Frank Möckel et Wendy Blank, volcano.si.edu) Photographies de l’intérieur du cratère nord en 2014 : b) Vue d’ensemble prise le 12 octobre 2014. Zoom à l’intérieur du cadre rouge en pointillé de la photographie (b) : c) le 12 octobre 2014 et d) le 14 octobre. Entre 2013 et 2014, l’hornito sur la paroi ouest du cratère nord a pris de l’ampleur. Entre le 12 et 14 octobre la lave au sommet de celui-ci s’est blanchie, caractéristique de l’altération des natrocarbonatites.

elle s’est donc creusée par l’altération des gaz émis. La coulée de lave visible au sommet de l’hornito est de couleur noire le 12 octobre (Figure 2.3c) et devient grise le 14 octobre (Figure 2.3d). Ce blanchissement des laves est caractéristique de l’altération atmosphérique des natrocarbonatites (Zaitsev and Keller, 2006). Après l’éruption subplinienne, le volcan rentre de nouveau dans un style effusif où des coulées de natrocarbonatites vont progressivement remplir le cratère.

2.2 Échantillonnage des fumerolles

Les échantillons de gaz ont été prélevés en octobre 2014. La Figure 2.4 localise les différentes fumerolles. Plusieurs critères ont été pris en compte pour leur échantillonnage. En premier lieu, les fumerolles devaient être accessibles, en effet plusieurs étaient impossible d’accès, car elles se situaient sur les bords internes du cratère. De plus, le flux de gaz devait être important pour limiter la contamination atmosphérique. Pour cela, nous avons mesuré les températures à la sortie des fumerolles (Figure 2.5a). Seules ont été

sélectionnées celles dont la température excédait 50°C.

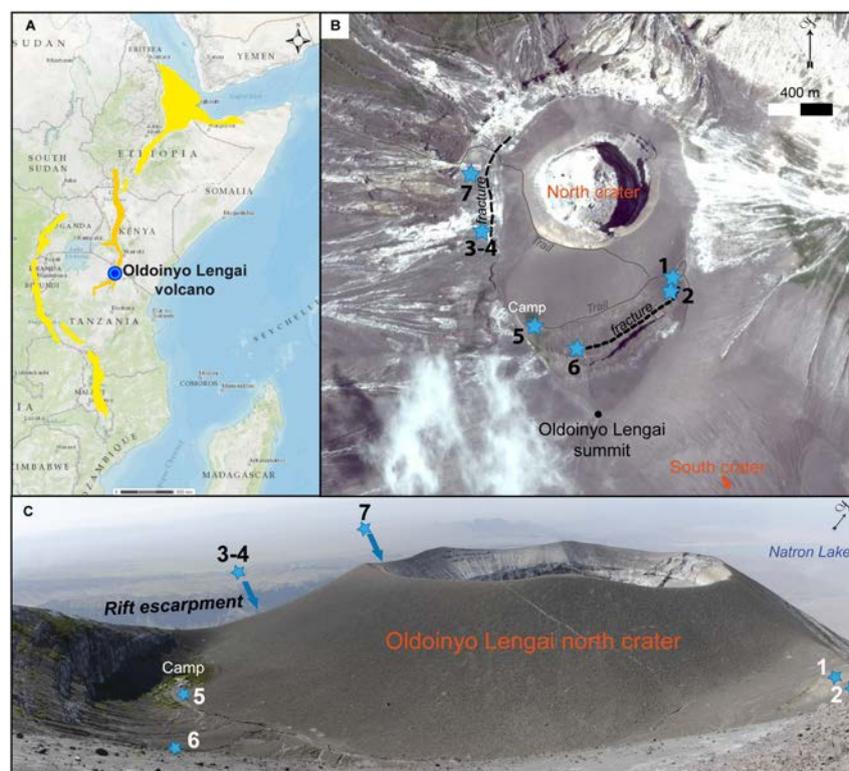


FIGURE 2.4 – Carte et photographies où sont représentés les sites d'échantillonnage des fumerolles durant la mission d'octobre 2014. a) Localisation du volcan Oldoinyo Lengai dans le rift Est Africain (EAR), représenté en jaune. Image provenant de Google Earth (Data SIO, NOAA, U.S. Navy, NGA, GEBCO Image Landsat). La branche Est de l'EAR est coloriée en orange. b) Vue satellite du cratère du volcan, donnée de GoogleEarth. c) Photographie prise depuis le sommet du volcan en 2014. Les étoiles représentent la localisation des fumerolles échantillonnées.

L'échantillonnage des fumerolles a été réalisé à l'aide d'un montage limitant la contamination atmosphérique des gaz sortant du sol (Figure 2.5a). Pour cela, un entonnoir a été placé à la sortie de la fumerolle. Ce dernier est ensuite relié à un tube en cuivre ou à une bouteille Giggenbach (qui serviront au piégeage des gaz) à l'aide de tuyaux en plastique. Afin d'évacuer le gaz atmosphérique résiduel dans le système d'échantillonnage, le prélèvement est réalisé durant au minimum deux heures (jusqu'à douze heures) avant le clampage des tuyaux en cuivre ou le remplissage des bouteilles Giggenbach. Cinq échantillons ont été prélevés à l'aide de tubes en cuivre clampés aux extrémités (Figure 2.5b). Deux fumerolles ont été échantillonnées grâce à une bouteille de Giggenbach (Giggenbach and Goguel, 1989) ce qui a pour effet de concentrer les gaz rares dans la partie vapeur de la bouteille (Figure 2.5c). De retour de mission, les gaz ont été transvasés dans des bouteilles d'échantillonnage métalliques à double valve de manière à limiter la diffusion de l'hélium à travers le verre. Les échantillons gazeux ont ensuite été analysés à l'aide de spectromètres de masse gaz rares, afin de déterminer la signature isotopique en hélium,

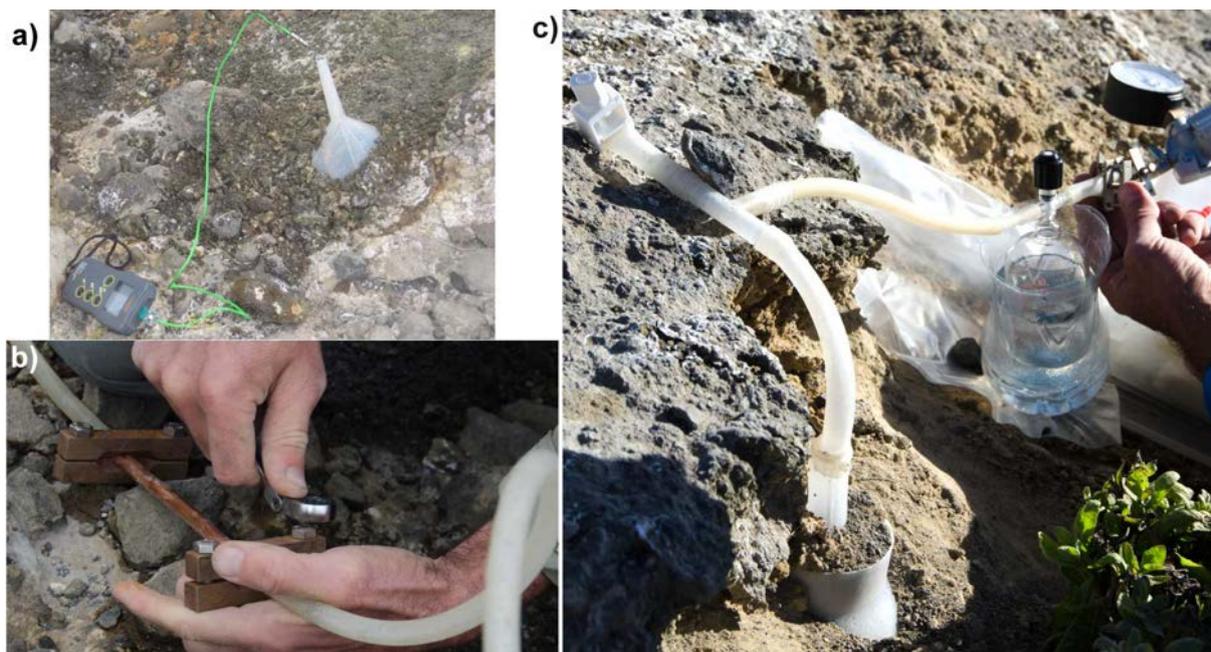


FIGURE 2.5 – Photographies de l'échantillonnage des fumerolles au sommet de l'Oldoinyo Lengai en 2014. a) Mesure de la température des gaz volcaniques. b) Scellages aux extrémités d'un tube d'échantillonnage en cuivre à l'aide de clampes. c) Échantillonnage à l'aide d'une bouteille Giggenbach (bouteille sous vide en verre contenant une solution de 50ml de 5 N NaOH (Giggenbach and Goguel, 1989).

néon et argon des gaz volcaniques. Ces informations nous permettront de tracer la source des magmas de l'Oldoinyo Lengai et de déterminer d'éventuelles traces de contamination crustale. Ces résultats sont présentés dans le Chapitre 4.

2.3 Échantillonnage des enclaves xénolitiques

Les xénolites sont des enclaves prises dans une roche magmatique. Toutefois, elles n'ont pas forcément une relation génétique avec la roche encaissante. Les autholites sont, par définition, des fragments de roche emprisonnés lors de la cristallisation d'une roche de même nature. Cependant, les xénolites cogénétiques contrairement aux autolites ont une relation génétique avec la lave encaissante et tous deux proviennent d'un même magma parent. L'étude pétrographique de ma thèse s'est focalisée sur des xénolites remontés lors de l'éruption de 2007-2008. Ces échantillons ont été récoltés parmi les tephra se trouvant en "surface" sur la bordure externe sud du cratère nord de l'Oldoinyo Lengai (Figure 2.6), ce sont donc des produits issus de la dernière phase de l'éruption en 2008.

Les xénolites échantillonnés ont des assemblages minéralogiques assez proches de ceux décrits par Carmody (2012) ; et ceux étudiés par Dawson et al. (1995), Dawson and Smith (1992) et Morogan and Martin (1985). Tous ces échantillons proviennent des éruptions subplinienne et représentent les divers endroits de la plomberie volcanique de l'Oldoinyo

Lengai. Les xénolites peuvent être classés en différentes catégories en fonction de leur zone d'arrachage. Au cours de ma thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés aux échantillons 10TL01, 10TL05 et 10TL06, car l'étude pétrographique de ceux-ci a permis de les classer comme des xénolites cogénétiques des laves émises lors de l'éruption de 2007-2008. Leur description pétrographique est détaillée dans la partie suivante (Partie 2.4).



FIGURE 2.6 – Carte et photographies représentant le site d'échantillonnage des tephra de l'éruption explosive de 2007-2008. a) Image provenant de Google Earth (CNES/Astrium de 2016). b) Photographie du cratère nord en 2014. c) Vue panoramique du sommet de l'Oldoinyo Lengai. La zone bleue correspond au flanc sud du cratère nord du volcan où les tephra ont été échantillonnés.

2.4 Pétrographie et minéralogie des xénolites

Afin de caractériser au mieux nos échantillons et de les classer en fonction de leur origine et/ou de leur relation génétique avec les magmas de 2007-2008, une étude pétrographique et des analyses en éléments majeurs et traces ont été réalisées sur des lames minces faites dans différentes parties et orientations des xénolites. Afin de limiter la dissolution d'éventuels globules de carbonate, un jeu de lames minces a été réalisé sans eau et poli à l'huile et à l'éthanol. Toutefois, aucune différence de composition en éléments majeurs ou traces n'a été détectée entre celles réalisées sans ou avec eau. En effet, les globules de carbonate étant uniquement présents dans les inclusions magmatiques, ils sont protégés lors du découpage des échantillons. Le polissage à l'éthanol a donc été réalisé uniquement lors de la mise à l'affleurement des inclusions magmatiques. Toutes les mesures

en éléments majeurs ont été faites par microscopie électronique (Electron Probe Micro Analyzer : EPMA) (Cameca SX100) à l'Université de Lorraine ou à Camparis Paris VI.

2.4.1 Ijolite 10TL01

La photographie macroscopique (Figure 2.7a) de l'échantillon 10TL01 atteste que c'est une enclave entourée d'une fine couche de lave. La taille des minéraux est inférieure à trois millimètres et la minéralogie est répartie de façon homogène au sein du xénolite, à l'exception d'une zone, en bas de l'échantillon sur la photographie macroscopique, où les grenats (mélانيتes) sont concentrés sur une veine d'une largeur inférieure à cinq millimètres. Aucune réaction entre l'enclave et la lave encaissante n'est visible, au contraire, les deux parties se délient facilement l'une de l'autre.

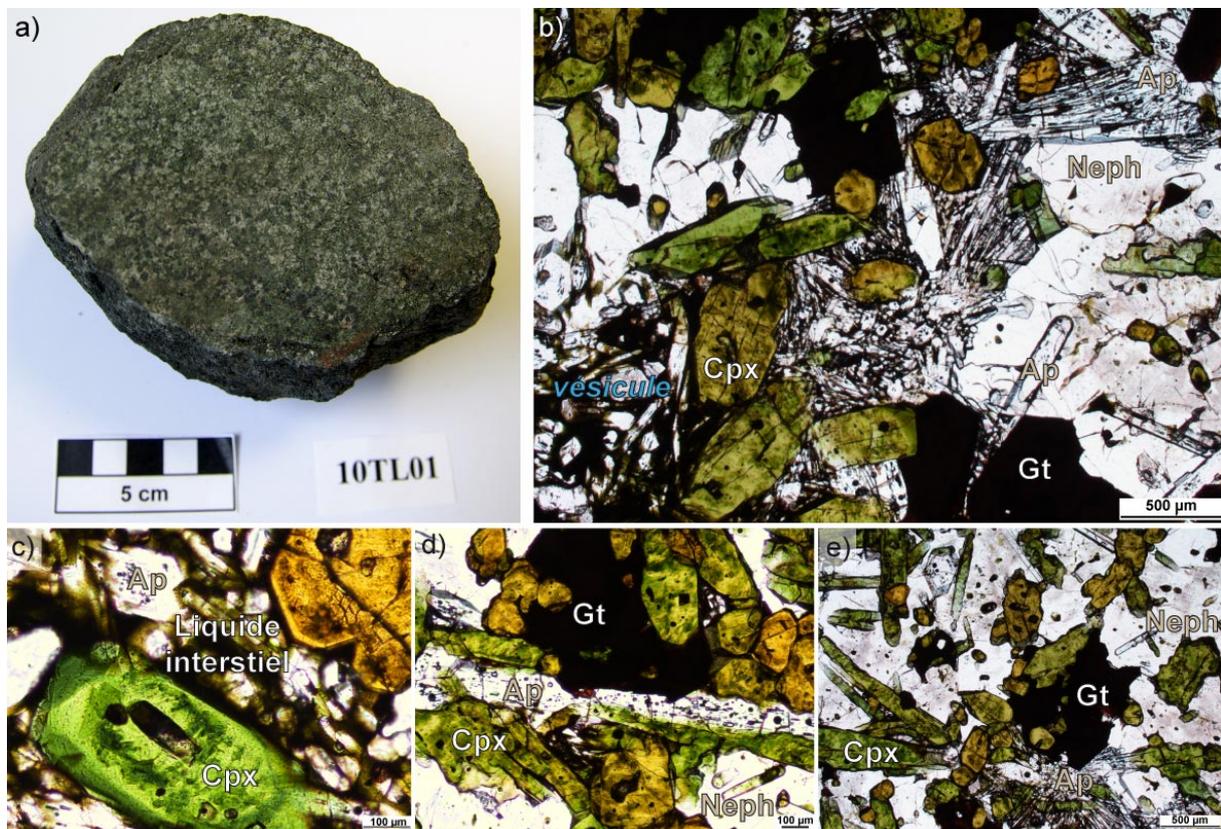


FIGURE 2.7 – Photographies macroscopique (a) et microscopiques (b, c, d et e) caractéristiques de l'échantillon 10TL01. Vésicule présente dans le liquide interstitiel. Gt : grenat, Cpx : clinopyroxène, Neph : néphéline, Ap : apatite.

En lame mince (Figure 2.7b, c, d et e) la texture est microgrenue, la répartition minéralogique est homogène, sans orientation préférentielle. La minéralogie de l'échantillon est composée principalement de clinopyroxènes, mélanites, néphélines et apatites ainsi que des oxydes/sulfures et de wollastonites présents en minorité. La composition en éléments majeurs dans les minéraux a été mesurée par EPMA et est présentée dans le Tableau 2.1.

| # | Clinopyroxène 115 | | Néphéline 43 | | Grenat 26 | | Apatite 42 | | Sphène 3 | | Wollastonite 7 | | FeS 3 | | Titano-magnetite 8 | |
|--------------------------------|----------------------|------|-----------------|------|--------------|------|---------------|------|-------------|------|-------------------|------|----------|------|-----------------------|------|
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± |
| SiO ₂ | 52.35 | 0.93 | 42.63 | 0.88 | 29.96 | 0.52 | 0.50 | 0.16 | 30.57 | 0.14 | 51.31 | 0.67 | 0.00 | 0.00 | 0.83 | 1.41 |
| TiO ₂ | 0.46 | 0.15 | 0.01 | 0.01 | 12.94 | 0.89 | 0.00 | 0.01 | 37.20 | 0.50 | 0.04 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 8.32 | 1.11 |
| Al ₂ O ₃ | 0.61 | 0.20 | 32.03 | 1.08 | 0.73 | 0.09 | 0.00 | 0.01 | 0.42 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.49 | 0.34 |
| FeO | 11.24 | 2.75 | 2.28 | 0.61 | 21.31 | 0.55 | 0.09 | 0.08 | 1.62 | 0.20 | 1.07 | 0.22 | 43.35 | 0.42 | 80.65 | 3.29 |
| MnO | 0.39 | 0.09 | 0.01 | 0.02 | 0.33 | 0.07 | 0.03 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.39 | 0.13 | 0.11 | 0.03 | 1.18 | 0.18 |
| MgO | 11.20 | 1.83 | 0.05 | 0.09 | 0.67 | 0.10 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.19 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.50 | 0.20 |
| CaO | 21.87 | 1.23 | 0.17 | 0.08 | 31.70 | 0.38 | 53.80 | 0.80 | 28.13 | 0.08 | 46.21 | 0.42 | 0.00 | 0.00 | 0.42 | 0.28 |
| Na ₂ O | 1.58 | 0.52 | 16.03 | 0.38 | 0.33 | 0.09 | 0.11 | 0.11 | 0.17 | 0.00 | 0.07 | 0.06 | 0.03 | 0.02 | 0.10 | 0.09 |
| K ₂ O | 0.02 | 0.02 | 6.72 | 0.31 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.12 | 0.18 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 |
| NiO | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.22 | 0.07 | 0.04 | 0.05 |
| P ₂ O ₅ | 0.31 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.46 | 0.05 | 42.03 | 0.78 | 0.28 | 0.02 | 0.69 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| F | 0.08 | 0.11 | 0.05 | 0.10 | 0.05 | 0.08 | 4.52 | 1.43 | | | 0.13 | 0.27 | 0.11 | 0.16 | 0.02 | 0.04 |
| SO ₂ | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.00 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | | | 0.02 | 0.02 | 36.22 | 0.17 | 0.05 | 0.10 |
| Cl | 0.03 | 0.08 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.07 | | | 0.04 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.19 | 0.32 |
| Total | 100.05 | | 99.95 | | 98.50 | | 96.59 | | 98.46 | | 100.05 | | 80.09 | | 92.69 | |

Tableau 2.1 – Composition moyenne en éléments majeurs des phases minéralogiques dans l'échantillon 10TL01. FeS : sulfures exprimés en pourcentage d'éléments de Fe et S au lieu d'en pourcentage d'oxydes (FeO et SO₂). # correspond au nombre de mesures et ± l'écart-type sur la moyenne.

Les proportions de chaque phase ont été déterminées par Guillaume Boudoire (Boudoire, 2008) : 45% de néphéline, 30% de clinopyroxène, 16% de mélanite, 8% d'apatite et 1% d'oxydes/sulfures. D'après la proportion de chaque phase minéralogique et la classification établie par Elías-Herrera et al. (1991) cet échantillon est classé comme une ijolite (Figure 2.8). Les phénocristaux de néphéline sont xénomorphes et contiennent beaucoup d'inclusions magmatiques, mais aussi de minéraux tels que des clinopyroxènes, apatites et mélanites.

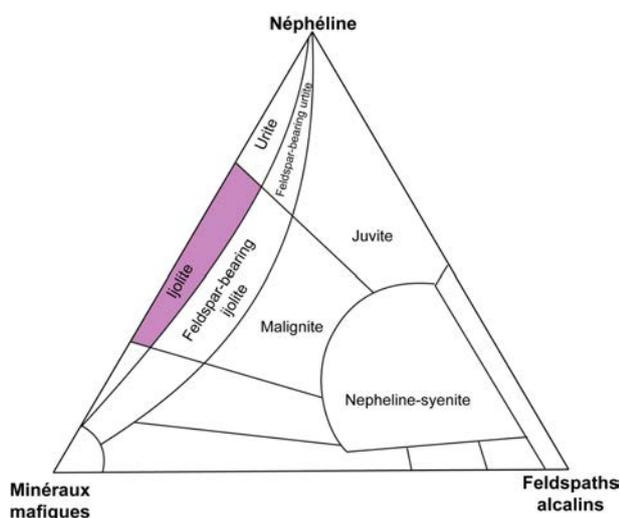


FIGURE 2.8 – Diagramme ternaire de classification des minéraux mafiques - néphéline - feldspaths alcalins, modifié à partir de Elías-Herrera et al. (1991)

Tous les clinopyroxènes présentent un pléochroïsme du brun au vert caractéristique des augites-aegyriniques. Les diagrammes ternaires de classification des pyroxènes dans les xénolites cogénétiques sont présentés dans la Partie 2.4. Quelques pyroxènes présentent

une bordure zonée, mais la plupart ont une morphologie "patchy" entre des zones sombres et claires, ce qui a aussi été observé par Carmody (2012). Ces différents patchs dans les pyroxènes ont des compositions différentes : les zones foncées sont plus riches en magnésium alors que les zones plus claires sont enrichies en calcium et surtout en fer (Figure 2.9).

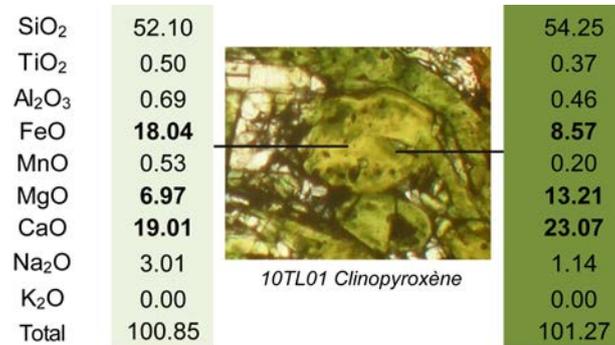


FIGURE 2.9 – Exemple d’analyses des deux zones (claire/foncée) de clinopyroxène dans l’échantillon 10TL01.

Dans l’échantillon 10TL01, les apatites se présentent sous deux formes. La première est automorphe, visible sur la Figure 2.7c et d. La deuxième famille est caractérisée par des amas fibroradiés (Figure 2.7e) dans lesquels les inclusions magmatiques sont allongées dans la direction radiée des minéraux. Les grenats sont opaques en lumière naturelle et une couleur brune peut être observée en bordure de grain lorsque l’épaisseur est inférieure à 30 μm , ceci est caractéristique des mélanites (andradite riche en titane contenant entre 5 à 15 wt% de TiO₂). Ces minéraux sont automorphes et contiennent des inclusions de néphéline et de sulfure (pyrrhotite). Les wollastonites sont rarement observées, elles sont localisées au contact des apatites radiées et associées au liquide interstitiel (cristallisation tardive dans la séquence de cristallisation). Nous observons aussi des grains de titanomagnétite et de sphène en faible proportion dans l’échantillon. Ils sont souvent présents aux joints de grains ou en inclusion dans les mélanites ou néphélines. À l’aide de l’assemblage minéralogique et des relations de phases, nous avons pu déterminer l’ordre de cristallisation des phases principales (Figure 2.10).

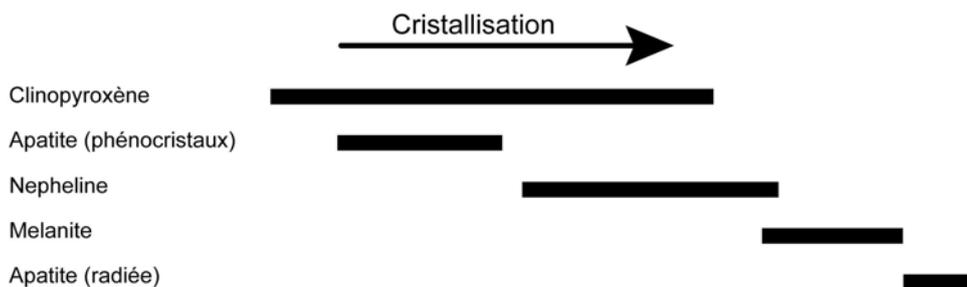


FIGURE 2.10 – Séquence de cristallisation de l’échantillon 10TL01 pour les phases minéralogiques majoritaires, déterminée à partir des relations de phases.

Les clinopyroxènes cristallisent parmi les premiers minéraux. Leur texture "patchy" peut être expliquée par une croissance rapide des minéraux, formant une texture squelettique, avant un remplissage par un pyroxène de composition légèrement différente, comme l'observe Welsch et al. (2016). Les apatites sont contemporaines ou postérieures aux pyroxènes. La cristallisation des néphélines et mélanites arrive ensuite. Ces derniers contiennent d'ailleurs de nombreuses inclusions de clinopyroxènes. Enfin, les apatites radées sont les dernières phases minéralogiques principales à faire leur apparition.

Dans chaque phase minéralogique un grand nombre d'inclusions magmatiques sont présentes; elles sont mises en évidence grâce au MEB pour les mélanites. Ces inclusions peuvent être classées en trois groupes : (1) les inclusions contenant une phase silicatée, une bulle de retrait et un globule de carbonate. Les autres inclusions sont uniquement composées d'un (2) liquide silicaté sans bulle de retrait ou d'un (3) liquide carbonatitique. La description des inclusions est détaillée dans la Partie 2.6.1. Toutefois, ce qui caractérise cet échantillon est la présence de liquide trempé (liquide interstitiel) aux joints de grains (Figure 2.7c). Cette observation atteste que cet échantillon est un xénolite cogénétique de l'éruption de 2007-2008 (Partie 2.4). Les compositions en éléments majeurs mesurées par EPMA dans les inclusions magmatiques et le verre interstitiel sont présentées dans le Tableau 2.2.

| # | Liquide silicaté dans les inclusions magmatiques | | | | | | | | Liquide interstitiel | | Globule de carbonate dans les inclusions magmatiques | | | |
|--------------------------------|--|------|-----------|------|--------|------|---------|------|----------------------|------|--|------|-----------|------|
| | Clinopyroxène | | Néphéline | | Grenat | | Apatite | | | | Clinopyroxène | | Néphéline | |
| | 78 | ± | 76 | ± | 42 | ± | 3 | ± | 16 | ± | 15 | ± | 9 | ± |
| SiO ₂ | 50.10 | 2.00 | 47.54 | 2.62 | 47.35 | 3.13 | 43.81 | 0.50 | 42.23 | 0.95 | 0.20 | 0.31 | 0.73 | 0.60 |
| TiO ₂ | 1.39 | 0.42 | 1.01 | 0.55 | 0.64 | 0.27 | 1.55 | 0.04 | 1.45 | 0.15 | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.04 |
| Al ₂ O ₃ | 14.62 | 2.32 | 6.68 | 1.91 | 11.91 | 2.34 | 6.42 | 0.09 | 5.29 | 0.83 | 0.09 | 0.09 | 0.50 | 0.53 |
| FeO | 6.74 | 1.57 | 11.77 | 1.59 | 8.77 | 1.24 | 11.58 | 0.21 | 12.86 | 0.65 | 0.84 | 0.58 | 0.50 | 0.29 |
| MnO | 0.32 | 0.14 | 0.51 | 0.12 | 0.43 | 0.13 | 0.63 | 0.11 | 0.57 | 0.12 | 0.37 | 0.23 | 0.17 | 0.08 |
| MgO | 0.19 | 0.18 | 0.87 | 0.21 | 0.75 | 0.20 | 1.30 | 0.03 | 1.28 | 0.10 | 0.11 | 0.08 | 0.20 | 0.19 |
| CaO | 1.20 | 0.70 | 4.77 | 1.24 | 2.99 | 1.91 | 7.23 | 0.20 | 7.06 | 0.48 | 29.05 | 6.15 | 33.24 | 2.94 |
| Na ₂ O | 8.54 | 2.13 | 13.31 | 2.01 | 14.62 | 2.39 | 13.01 | 1.50 | 16.76 | 0.92 | 20.16 | 5.09 | 16.96 | 1.78 |
| K ₂ O | 10.52 | 1.87 | 5.51 | 0.77 | 6.30 | 0.70 | 5.57 | 0.03 | 4.77 | 0.52 | 4.65 | 1.26 | 3.31 | 0.43 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.03 | 0.02 | 0.06 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0.02 |
| NiO | 0.06 | 0.04 | 0.07 | 0.04 | 0.07 | 0.05 | | | 0.05 | 0.04 | | | | |
| P ₂ O ₅ | 0.24 | 0.14 | 0.45 | 0.23 | 0.29 | 0.17 | 0.89 | 0.30 | 0.95 | 0.12 | 4.49 | 3.48 | 4.75 | 1.97 |
| F | 0.45 | 0.27 | 0.79 | 0.46 | 0.53 | 0.40 | 0.85 | 0.03 | 1.12 | 0.34 | | | | |
| SO ₂ | 0.34 | 0.33 | 0.85 | 0.54 | 0.77 | 0.48 | 0.59 | 0.03 | 1.94 | 0.48 | | | | |
| Cl | 0.31 | 0.13 | 0.52 | 0.14 | | | 0.60 | 0.06 | 0.24 | 0.13 | | | | |
| CO ₂ | | | | | | | | | | | 39.99 | 1.62 | 39.58 | 4.25 |
| Total | 94.68 | | 93.11 | | 94.69 | | 94.02 | | 96.40 | | 100.00 | | 100.00 | |

Tableau 2.2 – Composition en éléments majeurs des inclusions magmatiques et du verre interstitiel présents dans l'échantillon 10TL01. # correspond au nombre de mesures et ± à l'écart-type associé. Pour les globules de carbonate, le CO₂ est estimé par différence à 100%, la valeur est une estimation maximale puisque les autres espèces de volatils n'ont pas été quantifiées.

Les liquides présents dans les inclusions magmatiques ou aux joints de grains ont des compositions néphélinitiques et phonolitiques (Partie 2.4). Le Chapitre 5 est consacré à la description des tendances de différenciation observées dans des liquides des xénolites

cogénétiques de 2007-2008.

2.4.2 Ijolite 10TL05

La photographie macroscopique de l'échantillon 10TL05 est présentée sur la Figure 2.11a. C'est une enclave, entourée d'une lave encaissante en coupe sa couleur est gris vert contenant des minéraux blancs (néphéline). Le xénolite est parcouru de fractures et contient des vacuoles millimétriques ce qui le rend plus friable. La limite entre la lave encaissante et le xénolite est moins nette que pour l'échantillon 10TL01.

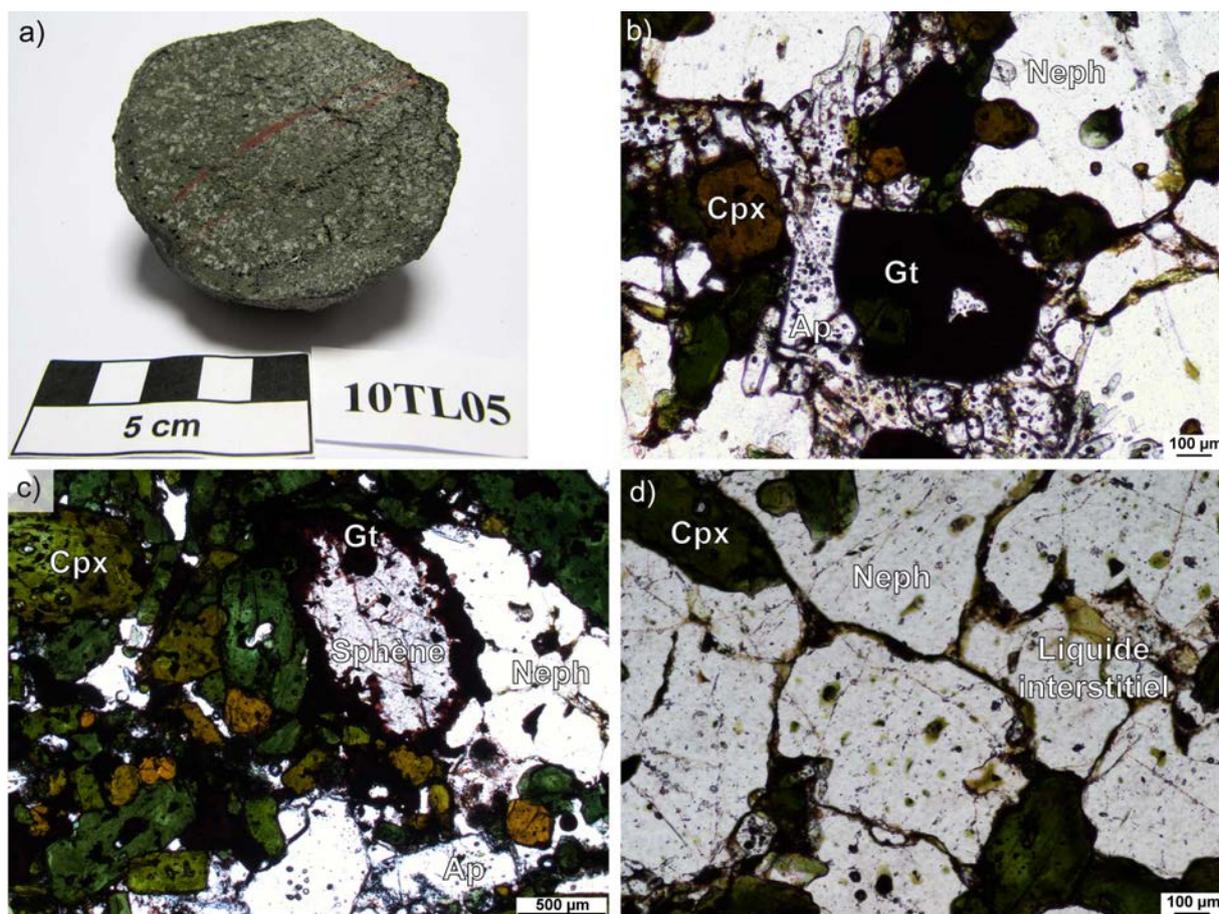


FIGURE 2.11 – Photographies macroscopique (a) et microscopiques (b, c, et d) caractéristiques de l'échantillon 10TL05. Gt : grenat, Cpx : clinopyroxène, Neph : néphéline, Ap : apatite.

En lame mince, l'échantillon 10TL05 révèle une texture porphyroïde homogène avec une minéralogie composée principalement de clinopyroxènes, néphélines et apatites. Les principales différences entre l'échantillon 10TL01 et 10TL05 sont l'absence de mélanites automorphes et une proportion plus faible de minéraux d'apatites dans 10TL05. De plus, le xénolite 10TL05 contient des sphènes entourés parfois par une couronne de mélanite (Figure 2.11c). Dans le Tableau 2.3 sont présentées les compositions moyennes des phases minéralogiques principales de l'échantillon 10TL05. De manière analogue à 10TL01, le

xénolite 10TL05 contient du liquide interstitiel présent aux joints de grains. Tous les minéraux ont des inclusions magmatiques identiques à celles observées dans l'échantillon 10TL01, et la classification des clinopyroxènes ainsi que celle des liquides sont présentées dans la Partie 2.4. Les compositions en éléments majeurs des inclusions magmatiques et du liquide interstitiel de 10TL05 sont présentées dans le Tableau 2.3.

| # | Minéraux | | | | | | | | | | | Liquide silicaté dans les inclusions | | Liquide interstitiel | | |
|--------------------------------|---------------|------|-----------|------|--------|------|---------|------|--------|------|------------------|--------------------------------------|------|----------------------|--------------|-------|
| | Clinopyroxène | | Néphéline | | Grenat | | Apatite | | Sphène | | Titano-magnetite | Clinopyroxène | | Nepheline | interstitiel | |
| | 44 | 20 | 9 | 4 | 2 | 1 | 21 | 1 | 5 | | | | | | | |
| SiO ₂ | 51.16 | 0.89 | 43.31 | 1.11 | 30.47 | 0.68 | 0.67 | 0.09 | 30.30 | 0.12 | 2.88 | 45.43 | 3.81 | 49.35 | 40.75 | 1.24 |
| TiO ₂ | 0.53 | 0.21 | 0.02 | 0.03 | 12.06 | 1.45 | 0.01 | 0.01 | 37.80 | 0.02 | 5.15 | 1.15 | 0.44 | 1.30 | 1.69 | 0.11 |
| Al ₂ O ₃ | 1.14 | 0.52 | 31.84 | 1.43 | 0.89 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.45 | 0.05 | 0.27 | 10.72 | 4.45 | 15.23 | 3.71 | 0.80 |
| FeO | 16.08 | 2.03 | 2.28 | 1.17 | 21.66 | 0.73 | 0.20 | 0.24 | 1.92 | 0.21 | 82.18 | 9.30 | 3.50 | 6.13 | 15.12 | 2.31 |
| MnO | 0.52 | 0.11 | 0.01 | 0.03 | 0.34 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.03 | 1.17 | 0.42 | 0.18 | 0.22 | 0.76 | 0.15 |
| MgO | 8.06 | 1.33 | 0.07 | 0.09 | 0.58 | 0.13 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.68 | 0.36 | 0.31 | 0.09 | 1.47 | 0.25 |
| CaO | 20.43 | 1.21 | 0.13 | 0.06 | 32.04 | 0.22 | 54.17 | 0.79 | 28.22 | 0.05 | 1.62 | 4.37 | 1.99 | 1.97 | 6.68 | 1.45 |
| Na ₂ O | 2.37 | 0.70 | 16.06 | 0.45 | 0.36 | 0.05 | 0.19 | 0.02 | 0.18 | 0.03 | 0.15 | 14.30 | 1.64 | 13.08 | 17.18 | 0.51 |
| K ₂ O | 0.06 | 0.18 | 6.71 | 0.71 | 0.03 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.05 | 6.23 | 0.86 | 7.19 | 5.22 | 0.25 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0.03 | 0.04 | 0.02 |
| NiO | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.08 | 0.03 | 0.07 | 0.07 | 0.04 |
| P ₂ O ₅ | 0.30 | 0.04 | 0.01 | 0.03 | 0.49 | 0.03 | 41.65 | 0.37 | 0.46 | 0.08 | 0.01 | 0.51 | 0.35 | 0.15 | 1.05 | 0.11 |
| F | 0.08 | 0.15 | 0.07 | 0.14 | 0.06 | 0.07 | 4.08 | 0.30 | 0.53 | 0.28 | 0.00 | 0.81 | 0.43 | 0.79 | 1.93 | 0.00 |
| SO ₂ | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 1.20 | 0.92 | 0.11 | 2.40 | 0.00 |
| Cl | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.38 | 0.12 | 0.22 | 0.57 | 0.00 |
| Total | 100.8 | | 100.5 | | 99.0 | | 101.0 | | 99.9 | | 94.3 | 95.10 | | 95.93 | | 95.34 |

Tableau 2.3 – Composition moyenne en éléments majeurs des minéraux et liquides présents dans l'échantillon 10TL05. # correspond au nombre de mesures et \pm à l'écart-type par rapport à la moyenne.

Un comptage des différentes phases a été effectué par Guillaume Boudoire dans 10TL05. La composition minéralogique est donc de 50% de clinopyroxène, 45% de néphéline, 4% d'oxyde, 1% d'apatite et quelques traces de sphène et de mélanite (Boudoire, 2008). L'échantillon est donc une ijolite. Les relations texturales permettent d'établir un ordre de cristallisation pour les phases minéralogiques principales :

- Les clinopyroxènes sont automorphes et n'ont pas d'inclusion minérale. Ce sont donc les premiers minéraux à cristalliser.
- Le sphène a cristallisé avant le grenat, car nous observons une couronne de grenat autour de celui-ci.
- Les mélanites contiennent des inclusions d'apatite, ce qui implique que les apatites ont cristallisé avant les mélanites.
- Enfin, les néphélines sont xénomorphes et contiennent de nombreuses inclusions des autres minéraux, ce sont donc les derniers minéraux à cristalliser.

Cet ordre de cristallisation est très semblable à celui de 10TL01 ce qui laisse supposer que ces deux échantillons proviennent de la même zone dans la plomberie du volcan et ont cristallisé au même moment.

2.4.3 Ijolite 10TL06

En coupe le xénolite est de couleur vert gris, visible sur la photographie macroscopique (Figure 2.12a). L'échantillon 10TL06 est composé de deux zones distinctes (Figure 2.12b et c). La première (à gauche, sur la Figure 2.12a) est enrichie en minéraux clairs (sphènes) et est riche en vacuoles. Alors que la deuxième zone (à droite, sur la Figure 2.12a) est enrichie en minéraux sombres (clinopyroxènes) qui peuvent atteindre une longueur centimétrique. La classification des clinopyroxènes est présentée dans la Partie 2.4 et les mesures EPMA sur minéraux sont présentées dans le Tableau 2.4.

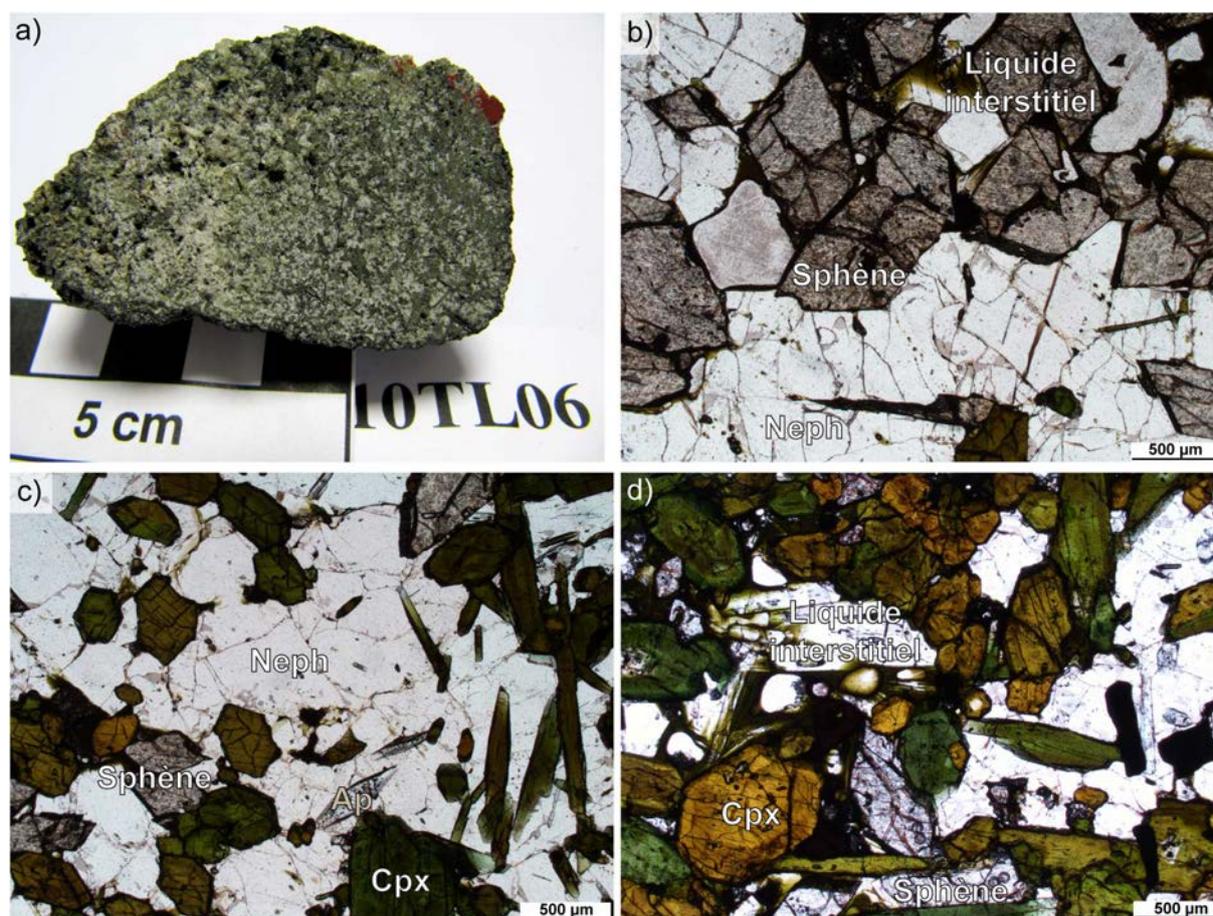


FIGURE 2.12 – Photographies macroscopique (a) et microscopiques (b, c, et d) caractéristiques, de l'échantillon 10TL06. Neph : néphéline, Cpx : clinopyroxène, Ap : apatite.

Le contact entre les deux zones est progressif ce qui permet de diviser l'échantillon 10TL06 en trois parties présentant des minéralogies différentes :

- zone 1 (Figure 2.12b). Une zone enrichie en sphènes automorphes avec un aspect très fracturé et qui représentent environ 40% des minéraux (Boudoire, 2008). Les autres minéraux sont des clinopyroxènes xénomorphes et des néphélines automorphes ainsi que quelques sulfures/oxydes.
- zone 2 (Figure 2.12c). C'est la zone de transition entre les deux autres zones 1 et 3 et sa minéralogie est intermédiaire entre ces deux dernières. On retrouve donc

des minéraux automorphes de clinopyroxène et de sphène avec des néphélines et quelques oxydes / sulfures aux joints de grains.

- zone 3 (Figure 2.12d). Les minéraux principaux dans cette zone sont des clinopyroxènes plurimillimétriques visibles à l’œil nu, et représentent plus de 40% de la zone (Boudoire, 2008). Ils contiennent des inclusions de pérovskite et de titanomagnétite. A quelques rares endroits dans la lame mince les clinopyroxènes peuvent avoir une texture micro radiée. De la même manière que dans la zone 1 nous pouvons observer des néphélines xénomorphes poecilitiques, cependant celles présentes dans cette zone ont des teintes claires grisâtres en lumière polarisée non analysée. Des minéraux d’apatite sont aussi observables, mais sont minoritaires.

| # | Minéraux | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------|------|-----------|------|--------|------|---------|------|--------|------|------------|------|--------------|-------|------------------|-------|------|---|--|
| | Clinopyroxène | | Néphéline | | Grenat | | Apatite | | Sphène | | Pérovskite | | Wollastonite | | Titano-magnetite | | FeS | | |
| | 103 | ± | 36 | ± | 5 | ± | 9 | ± | 28 | ± | 4 | ± | 1 | ± | 18 | ± | 14 | ± | |
| SiO ₂ | 51.32 | 0.94 | 43.13 | 0.72 | 30.20 | 0.48 | 0.61 | 0.26 | 30.50 | 0.53 | 0.07 | 0.04 | 50.68 | 0.34 | 0.89 | 0.06 | 0.09 | | |
| TiO ₂ | 0.89 | 0.44 | 0.02 | 0.02 | 12.69 | 1.00 | 0.02 | 0.03 | 37.41 | 1.23 | 57.32 | 0.35 | 0.22 | 7.31 | 1.77 | 0.03 | 0.04 | | |
| Al ₂ O ₃ | 1.26 | 0.52 | 32.37 | 1.18 | 0.78 | 0.13 | 0.02 | 0.04 | 0.41 | 0.16 | 0.04 | 0.03 | 0.38 | 0.39 | 0.24 | 0.02 | 0.03 | | |
| FeO | 14.17 | 2.97 | 2.02 | 0.73 | 21.29 | 0.74 | 0.08 | 0.05 | 1.83 | 0.54 | 0.90 | 0.10 | 1.62 | 83.74 | 2.98 | 60.83 | 1.35 | | |
| MnO | 0.46 | 0.12 | 0.01 | 0.02 | 0.35 | 0.07 | 0.03 | 0.06 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.01 | 0.27 | 0.97 | 0.15 | 0.13 | 0.11 | | |
| MgO | 9.21 | 1.92 | 0.04 | 0.05 | 0.56 | 0.18 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.20 | 0.02 | 0.01 | 0.28 | 0.40 | 0.32 | 0.02 | 0.02 | | |
| CaO | 20.68 | 1.33 | 0.16 | 0.13 | 31.99 | 0.47 | 53.88 | 1.14 | 27.77 | 0.66 | 38.43 | 0.49 | 43.77 | 0.17 | 0.19 | 0.08 | 0.18 | | |
| Na ₂ O | 2.15 | 0.62 | 16.03 | 0.35 | 0.33 | 0.07 | 0.22 | 0.16 | 0.22 | 0.25 | 0.55 | 0.06 | 0.64 | 0.09 | 0.18 | 0.05 | 0.03 | | |
| K ₂ O | 0.05 | 0.15 | 6.62 | 0.37 | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.07 | 0.03 | 0.06 | 0.02 | 0.01 | 0.34 | 0.04 | 0.10 | 0.01 | 0.01 | | |
| Cr ₂ O ₃ | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.11 | 0.08 | 0.01 | 0.02 | | |
| NiO | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.10 | 0.04 | 0.06 | 0.21 | 0.19 | | |
| P ₂ O ₅ | 0.30 | 0.05 | 0.00 | 0.01 | 0.39 | 0.05 | 41.27 | 0.87 | 0.40 | 0.06 | 0.50 | 0.04 | 0.86 | 0.01 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | | |
| F | 0.09 | 0.14 | 0.06 | 0.11 | 0.25 | 0.20 | 5.15 | 0.93 | 0.38 | 0.38 | 0.46 | 0.21 | 0.00 | 0.05 | 0.07 | 0.11 | 0.12 | | |
| SO ₂ | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.04 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.23 | 0.01 | 0.03 | 29.32 | 1.04 | | |
| Cl | 0.08 | 0.19 | 0.03 | 0.08 | 0.07 | 0.14 | 0.11 | 0.25 | 0.03 | 0.04 | 0.01 | 0.01 | 0.15 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | | |
| Total | 100.7 | | 100.5 | | 98.9 | | 101.5 | | 99.1 | | 97.9 | | 99.2 | | 93.7 | | 90.9 | | |

Tableau 2.4 – Composition en éléments majeurs des phases présentes dans l’échantillon 10TL06. FeS : sulfures exprimés en pourcentage d’éléments de Fe et S au lieu d’en pourcentage d’oxydes (FeO et SO₂). # correspond au nombre de mesures et ± à l’écart-type sur la moyenne.

Dans toutes les zones de l’échantillon 10TL06 (1, 2 et 3), du verre interstitiel est visible aux joints de grains. Les compositions des liquides dans les inclusions magmatiques ainsi qu’aux joints de grains de l’échantillon 10TL06 sont présentées dans le Tableau 2.5. D’après sa minéralogie ce xénolithe est une ijolite. Contrairement aux échantillons 10TL01 et 10TL05, les mélanites sont rares dans 10TL06. A l’intérieur de certains clinopyroxènes nous pouvons observer du sphène en inclusion. Inversement, des cliopyroxènes sont présents en inclusions dans des grains de sphène, cela démontre la co-cristallisation de ces deux minéraux. Cependant, il y a plus de clinopyroxènes en inclusions que de sphènes (dans les grains de sphène et clinopyroxène), ce qui laisse supposer que les pyroxènes ont commencé à cristalliser un peu avant le sphène. Les inclusions de clinopyroxènes sont aussi courantes dans les minéraux de mélanite et de néphéline. Dans les minéraux de néphéline, on trouve aussi des inclusions de mélanite, sphène et apatite. Toutes ces observations nous permettent de déterminer l’ordre de cristallisation des minéraux dans cet échantillon (Figure 2.13).

| # | Liquide silicaté dans les inclusions | | | | | | | | Liquide interstitiel | |
|--------------------------------|--------------------------------------|------|-----------|------|--------|------|--------|------|----------------------|------|
| | Clinopyroxène | | Néphéline | | Grenat | | Sphène | | 23 | |
| | 57 | ± | 11 | ± | 6 | ± | 13 | ± | ± | |
| SiO ₂ | 50.83 | 1.71 | 53.20 | 1.20 | 50.95 | 0.49 | 51.44 | 1.43 | 48.70 | 1.70 |
| TiO ₂ | 0.96 | 0.31 | 1.47 | 0.40 | 0.99 | 0.11 | 0.99 | 0.32 | 1.79 | 0.33 |
| Al ₂ O ₃ | 16.81 | 2.08 | 9.22 | 1.70 | 10.36 | 1.69 | 12.24 | 1.00 | 6.62 | 0.99 |
| FeO | 5.98 | 1.24 | 10.77 | 1.07 | 10.48 | 0.43 | 9.10 | 0.74 | 12.50 | 1.15 |
| MnO | 0.25 | 0.12 | 0.42 | 0.09 | 0.36 | 0.11 | 0.39 | 0.10 | 0.50 | 0.10 |
| MgO | 0.19 | 0.19 | 0.77 | 0.31 | 0.53 | 0.18 | 0.47 | 0.26 | 0.93 | 0.14 |
| CaO | 1.24 | 1.03 | 2.88 | 0.96 | 4.07 | 1.00 | 3.03 | 1.15 | 5.62 | 0.93 |
| Na ₂ O | 10.34 | 1.55 | 11.36 | 1.11 | 13.31 | 1.28 | 11.91 | 1.43 | 15.03 | 1.62 |
| K ₂ O | 8.41 | 0.99 | 6.25 | 0.45 | 6.20 | 0.69 | 6.54 | 0.33 | 5.06 | 0.58 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.06 | 0.04 | 0.02 | 0.01 |
| NiO | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.03 | 0.03 | 0.01 | 0.05 | 0.02 | 0.08 | 0.07 |
| P ₂ O ₅ | 0.10 | 0.09 | 0.20 | 0.10 | 0.25 | 0.05 | 0.16 | 0.07 | 0.52 | 0.11 |
| F | 0.48 | 0.31 | 0.58 | 0.32 | 0.65 | 0.12 | 0.74 | 0.39 | 0.84 | 0.39 |
| SO ₂ | 0.23 | 0.31 | 0.69 | 0.13 | 1.18 | 0.28 | 0.25 | 0.10 | 1.26 | 0.35 |
| Cl | 0.33 | 0.22 | 0.33 | 0.05 | 0.29 | 0.02 | 0.25 | 0.05 | 0.61 | 0.13 |
| Total | 96.1 | | 97.9 | | 98.7 | | 97.3 | | 99.2 | |

Tableau 2.5 – Composition en éléments majeurs des inclusions magmatiques et du verre interstitiel présents dans l'échantillon 10TL06. Liquide inter. : liquide interstitiel piégé aux joints de grains. # correspond au nombre de mesures et \pm à l'écart-type associé.

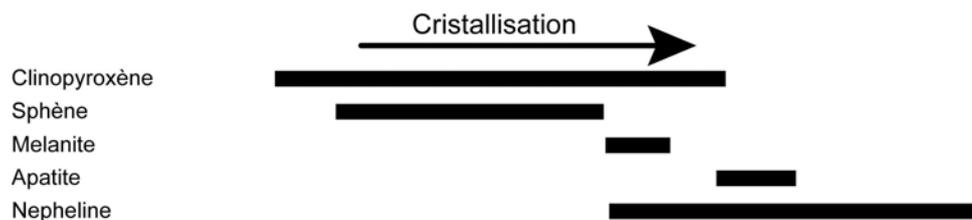


FIGURE 2.13 – Séquence de cristallisation pour l'échantillon 10TL06 déterminée à partir des observations pétrographiques.

2.4.4 Microsyénite à néphéline 10TL02

La cassure de l'échantillon 10TL02 est gris verdâtre avec beaucoup de vacuoles qui peuvent atteindre une taille d'un demi-centimètre. L'échantillon 10TL02 présente une minéralogie très particulière (Figure 2.14) avec des ulvöspinelles amalgamées et entourées de microlithes de clinopyroxène et de néphéline (Figure 2.14b). L'ensemble de ces minéraux dessine une forme hexagonale qui semble être héritée. Nous pouvons aussi observer des grains automorphes de mélanite autour desquels sont parfois présents des cristaux de clinopyroxènes radiés (Figure 2.14d). De plus, certains grains de clinopyroxène présentent des figures de déstabilisation (Figure 2.14c) avec des contours arrondis. Dans la Figure 2.14 d des verres interstitiels piégés aux joints de grains sont présents. La déstabilisation des minéraux de clinopyroxène et d'ilménite est due à l'infiltration d'un fluide qui a engendré une altérité à ulvöspinelles. Ce phénomène avait déjà été décrit par des auteurs (Ivanyuk et al., 2012) qui avaient étudié ces minéraux dans des xénolites du pluton de Khibiny et Lovozero. Ces auteurs expliquent que cette substitution minéralogique est produite par

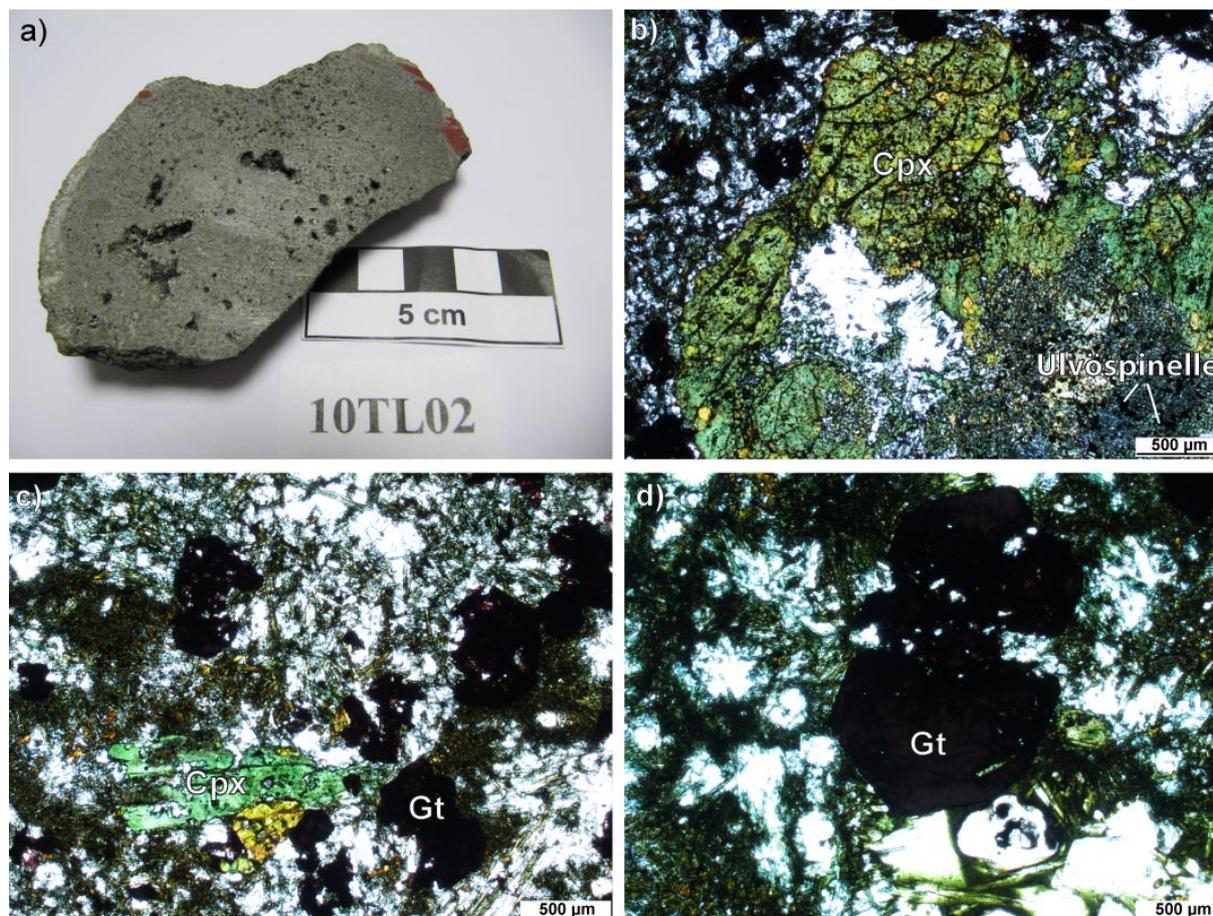


FIGURE 2.14 – Photographies macroscopique et microscopiques caractéristiques de l'échantillon 10TL02. Cpx : clinopyroxène, Gt : grenat. c) le clinopyroxène est déstabilisé avec des contours arrondis.

des fluides d'hydrocarbure ou sulfurés qui donnent lieu à un métamorphisme de contact dans des conditions fortement réduites.

2.4.5 Microsyénite 10TL03

L'échantillon 10TL03 présente des minéraux de taille inférieure à 10 μm . Cependant, on peut observer la présence de reliques de phénocristaux sur la Figure 2.15b entourées en rouge pointillé. Ces derniers sont des feldspaths potassiques de taille millimétrique avec un nombre important d'inclusions secondaires. Les phénocristaux sont entourés d'une couronne de microcristaux de feldspath potassique et de microlithes de clinopyroxène (Figure 2.15b). La matrice est composée de microcristaux de clinopyroxène et feldspath sans orientation particulière. Cette roche a subi un épisode métamorphique ou métagénétique qui a déstabilisé les phénocristaux de feldspath puis précipité les microlithes de pyroxène et feldspath. Des veines remplies de clinopyroxènes sont visibles en lame mince. À l'intérieur de celles-ci, les minéraux sont orientés parallèlement aux bordures de la veine. Cette observation témoigne d'un épisode de circulation de fluide qui a orienté les cristaux dans

le sens de la veine.

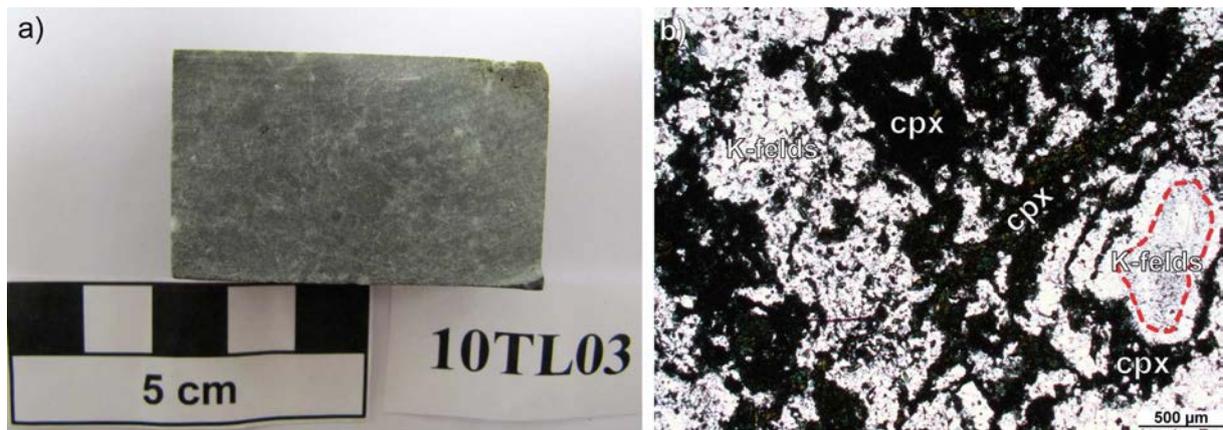


FIGURE 2.15 – Photographies macroscopique et microscopique caractéristiques de l'échantillon 10TL03. Cpx : clinopyroxène, K-felds : feldspath potassique.

2.4.6 Microsyénite 10TL04

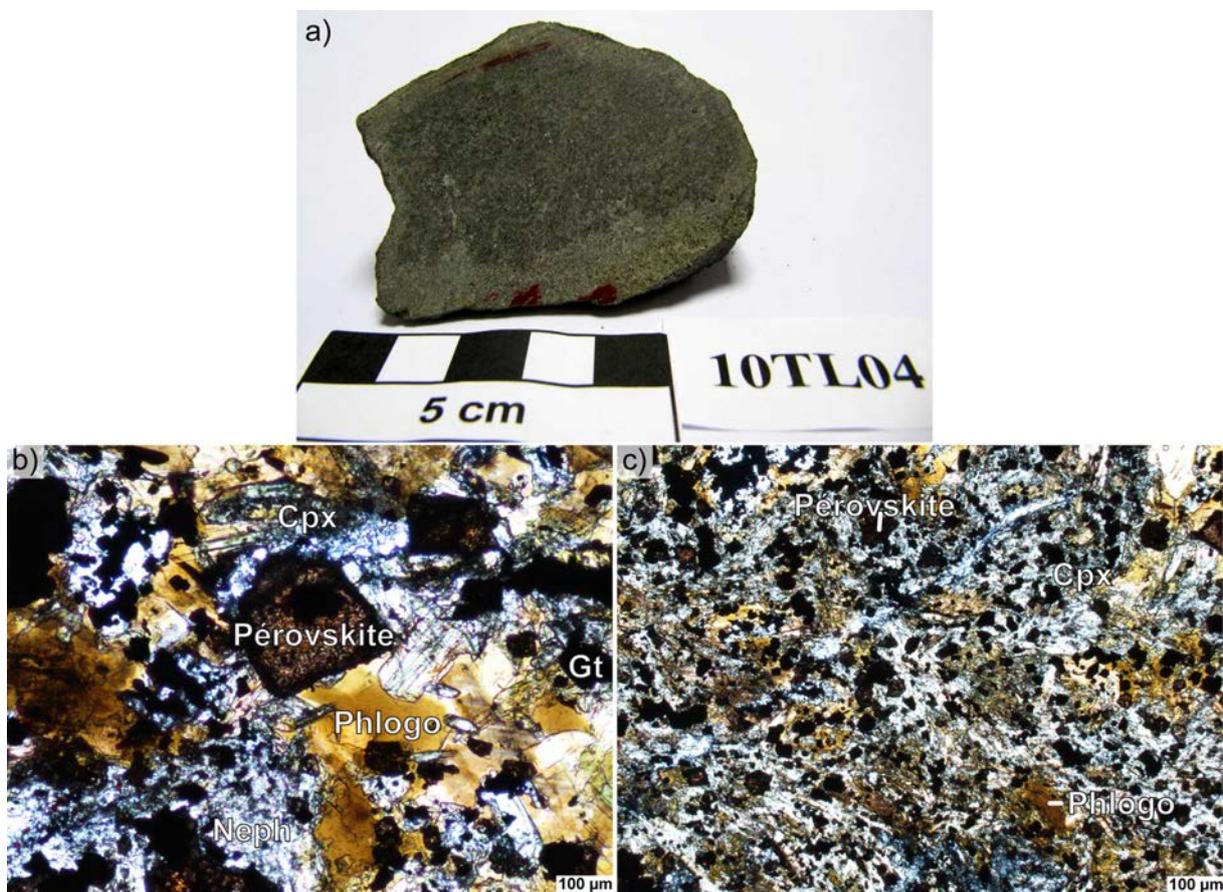


FIGURE 2.16 – Photographies macroscopique et microscopiques caractéristiques de l'échantillon 10TL04. Cpx : clinopyroxène, Phlogo : phlogopite, Gt : grenat.

L'échantillon 10TL04 est un xénolite avec un cœur vert foncé entouré d'une auréole vert clair (Figure 2.16a). La minéralogie de l'échantillon est composée de xénocristaux de diopside et de néphéline de taille millimétrique. La matrice entourant ces minéraux est de couleur marron, composée de minéraux de phlogopite, diopside, titanomagnétite, pyrrhotite, pérovskite et mélanite (Figure 2.16b et c). L'une des caractéristiques de cet échantillon est la forte quantité d'oxydes ($< 2\%$). Les phénocristaux de phlogopite sont déstabilisés ce qui pourrait être dû à une réaction de contact avec le liquide hôte. Certaines parties présentent la même paragenèse minéralogique que le reste de l'échantillon mais sont dépourvues de ces phénocristaux de phlogopite (Figure 2.16b).

2.4.7 Microsyénite 10TL07

L'échantillon 10TL07 n'est pas homogène (Figure 2.17a) il présente des veines vert foncé qui entourent des zones dont la surface coupée est vert clair. L'observation en lame mince indique que ces zones vert foncé sont des agglomérats de grains de clinopyroxène (Figure 2.17b et c). Les clinopyroxènes présentent une zonation visible en lame mince dans cet échantillon. La matrice autour de cet agrégat est homogène et est composée de microlithes xénomorphes de minéraux de feldspath potassique et de néphéline.

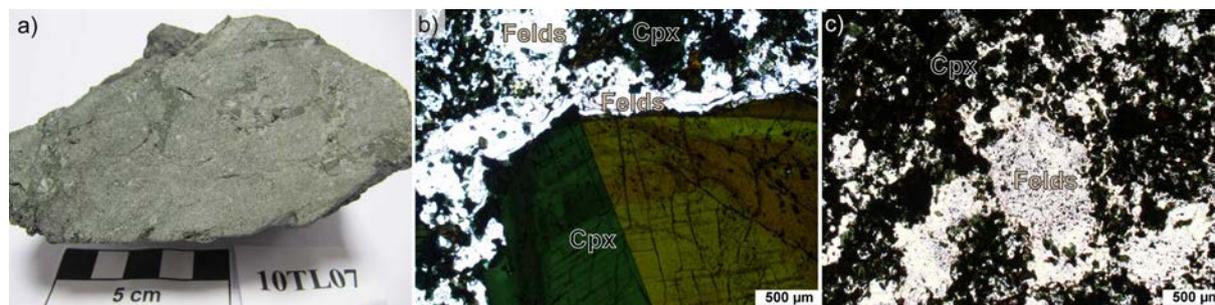


FIGURE 2.17 – Photographies macroscopique et microscopiques caractéristiques de l'échantillon 10TL07

2.4.8 Cumulat syénitique 10TL08

L'échantillon 10TL08 (Figure 2.18a) est un xénolite entouré d'une lave encaissante. La répartition minéralogique dans l'échantillon n'est pas homogène, on peut noter la présence de microlithes verts et blancs répartis suivant un litage. De plus, deux parties distinctes sont présentes dans l'échantillon, une composée majoritairement de minéraux clairs/blancs et la deuxième avec une minéralogie plus diversifiée.

- La partie claire est formée de feldspaths potassiques, wollastonites et en faible proportion de clinopyroxène et de rares mélanites. La matrice de cette partie de l'échantillon est composée de feldspath potassique et de baguettes de clinopyroxènes. Ces baguettes sont entourées de liquide interstitiel, ce qui témoigne d'un refroidissement

rapide de l'échantillon. On note aussi un grand nombre de vacuoles dans la matrice (Figure 2.18 a).

- La deuxième partie de l'échantillon est composée de minéraux xénomorphes de feldspath potassique et de clinopyroxène organisés suivant des litages. Les minéraux sont orientés dans le sens des litages ce qui témoigne d'une déformation qui aurait réorientée la cristallographie de l'échantillon ou d'une orientation magmatique due à l'écoulement du liquide (Figure 2.18 c). Les clinopyroxènes sont parfois zonés et ont un nombre important d'inclusions magmatiques. Cette zone de l'échantillon présente aussi du liquide interstitiel aux joints des grains des feldspaths potassiques (Figure 2.18 d).

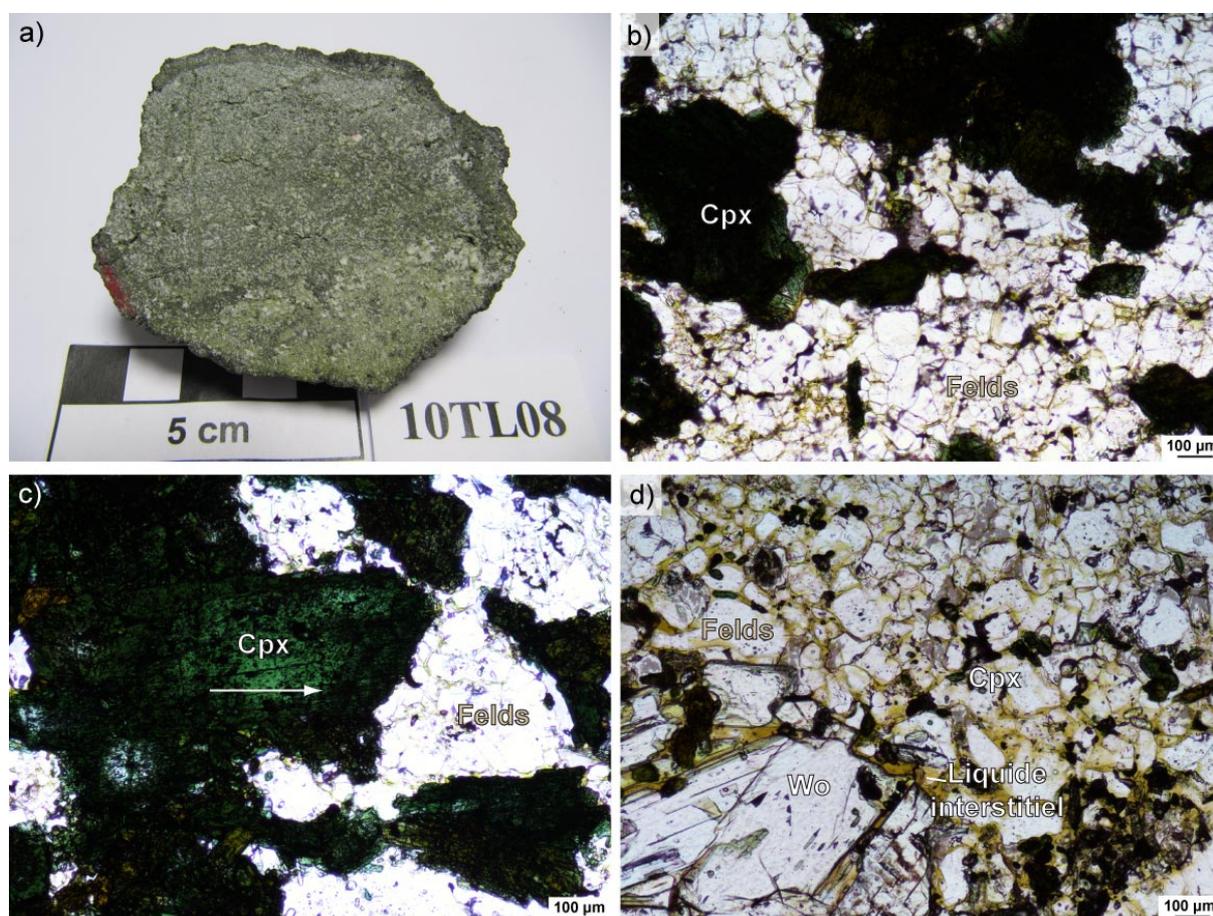


FIGURE 2.18 – Photographies macroscopique et microscopiques caractéristiques de l'échantillon 10TL08. Cpx : clinopyroxène, Felds : feldspaths, Wo : wollastonite.

La trempe du liquide aux joints de grains atteste d'un refroidissement rapide. L'histoire de cet échantillon est complexe, mais il semble avoir subi un épisode métamorphique suivi d'une percolation d'un liquide. À partir de ce liquide des clinopyroxènes et des feldspaths ont cristallisé et le liquide résiduel a été figé lors de la remontée de l'échantillon.

2.4.9 Syénite à néphéline 10TL09

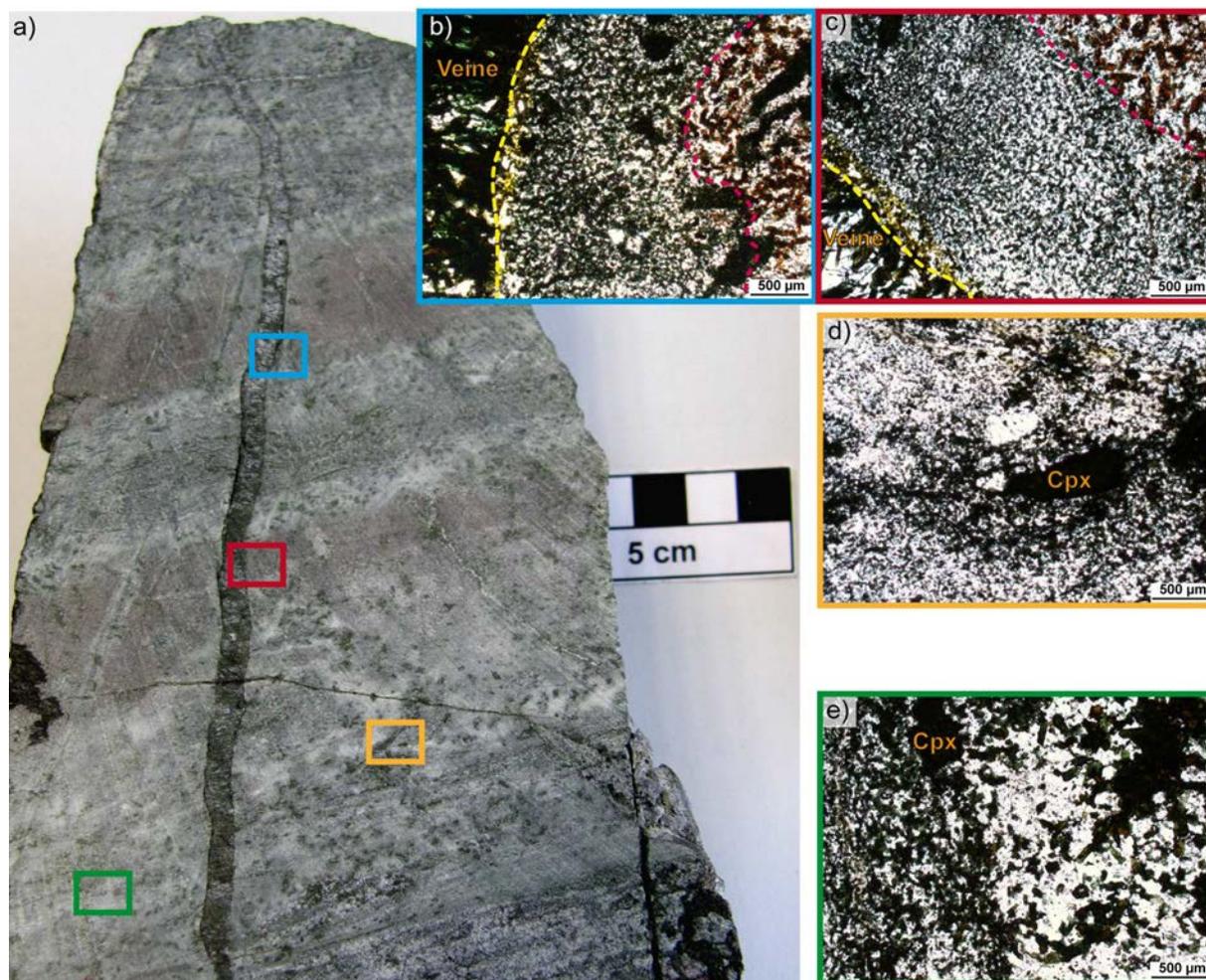


FIGURE 2.19 – Photographies macroscopique et microscopiques caractéristiques de l'échantillon 10TL09. Cpx : clinopyroxène. Les pointillés jaunes marquent la limite de la veine et les pointillés rouges délimitent les zones oxydés.

L'échantillon 10TL09 est une enclave : la plus grande que l'on a récupéré au sommet du volcan Oldoinyo Lengai, avec une longueur d'environ 30cm. C'est un xénolite hétérogène de texture granoblastique, présentant des zones de couleurs différentes (Figure 2.19a). Les zones de couleurs rose, blanches et sombres (Figure 2.19b) sont caractéristiques de microlithes de clinopyroxène et de néphéline principalement. La proportion de clinopyroxènes par rapport à la néphéline donne ces différences de couleurs (blanches ou grises). Le clinopyroxène semble parfois avoir substitué un minéral automorphe par déstabilisation. Une veine traverse l'échantillon dans sa longueur (Figure 2.19d). Elle est composée principalement de clinopyroxènes en baguettes poussant de la bordure de la veine en direction du cœur de la veine. Entre les baguettes de clinopyroxène se trouvent des néphélines xénomorphes. L'orientation des cristaux exclut un épisode métamorphique de déformation. Cet échantillon semble être une roche qui provient de la bordure hydro-

thermalisée et qui a été recuite dans la chambre magmatique. Aucun verre interstitiel n'a été retrouvé dans cette veine, on n'a donc pas pu remonter à la composition du liquide traversant cet échantillon 10TL09.

2.5 Discussion

Les échantillons récoltés au sommet du volcan Oldoinyo Lengai sont des xénolites remontés lors de l'éruption de 2007-2008. Cependant, lorsque l'on étudie des xénolites il est important de caractériser la zone de plomberie d'où ces roches proviennent, quels sont leur histoire et leur âge de cristallisation afin de caractériser au mieux le système magmatique.

Durant l'étude faite pendant ma thèse, nous nous sommes intéressés principalement aux xénolites cogénétiques (10TL01, 10TL05 et 10TL06). Ces échantillons nous donnent l'opportunité d'étudier les processus qui ont eu lieu dans les zones de stockage du volcan en 2008 (au moment de l'éruption subplinienne). Leurs résultats obtenus suite à leur étude approfondie sont présentés dans de ce chapitre ainsi que dans les Chapitres 3, 4 et 5. Dans 10TL01, 10TL05 et 10TL06 nous avons pu observer du liquide interstitiel piégé aux joints de grains de grains (Figure 2.20). De plus ce liquide ne montre aucun signe de déstabilisation avec les minéraux mitoyens. Cette observation est une preuve que ces échantillons étaient en train de cristalliser au moment de l'éruption et que la remontée rapide du xénolite a trempé le liquide résiduel piégé aux joints de grains. Ce liquide interstitiel est une preuve importante pour démontrer le caractère cogénétique des xénolites 10TL01, 10TL05 et 10TL06 avec les magmas émis en 2007-2008.

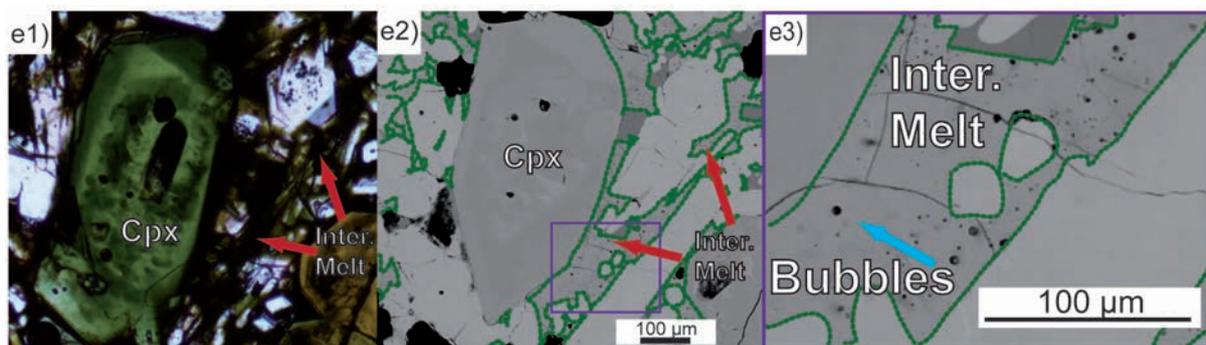


FIGURE 2.20 – Photographies au microscope optique et MEB de l'échantillon 10TL01 mettant en évidence le liquide interstitiel piégé aux joints de grains.

Les xénolites cogénétiques sont cristallisés au moins à 95% et ils sont composés de phénocristaux (cpx, apatite, etc.), de xénocristaux (néphéline, apatite, wollastonite, etc.) et de verre interstitiel; ce sont donc des cumulats provenant d'un conduit ou d'une zone de stockage située dans la lithosphère sous le volcan. Les échantillons 10TL01, 10TL05 et 10TL06 sont donc des xénolites de cumulat en cours de cristallisation ayant une relation

cogénétique avec les magmas émis lors de l'éruption de 2007-2008 du volcan Oldoinyo Lengai.

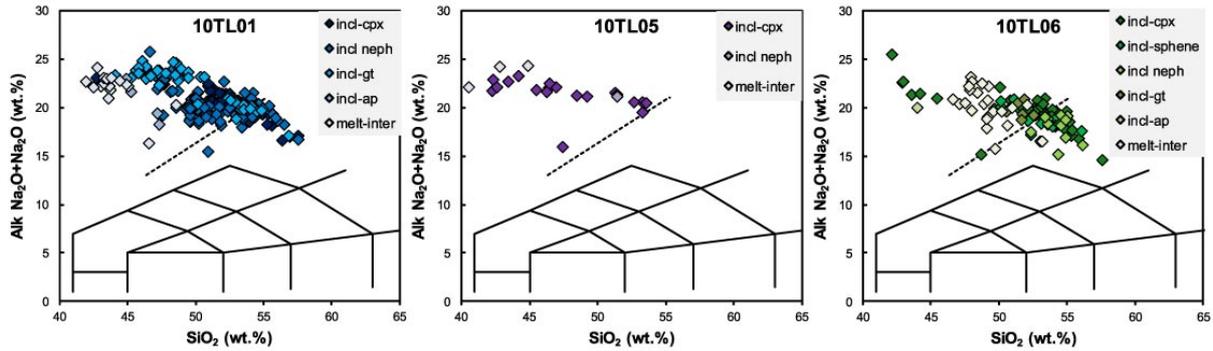


FIGURE 2.21 – Composition des inclusions magmatiques et du verre interstitiel dans les échantillons 10TL01, 10TL05 et 10TL06 dans le diagramme TAS (total alkali silica) d'après [Le Maitre et al. \(2005\)](#). La ligne pointillée représente la limite entre les foïdites (à haute teneur en alcalin) et les phonolites, d'après [Klaudius and Keller \(2006\)](#)

La Figure 2.21, montre la classification dans le digramme TAS des liquides silicatés dans les inclusions magmatiques des différents échantillons de xénolites cogénétiques. Grâce aux mesures des éléments majeurs effectuées dans les inclusions magmatiques et aux ordres de cristallisation établis précédemment, il est possible de suivre l'évolution du liquide magmatique au cours de sa différenciation. Les clinopyroxènes sont les premiers minéraux contenant des inclusions à cristalliser dans les trois échantillons. Alors que le liquide interstitiel est le liquide le plus différencié. La différenciation magmatique induit une diminution en silice et une augmentation en alcalins (Figure 2.21).

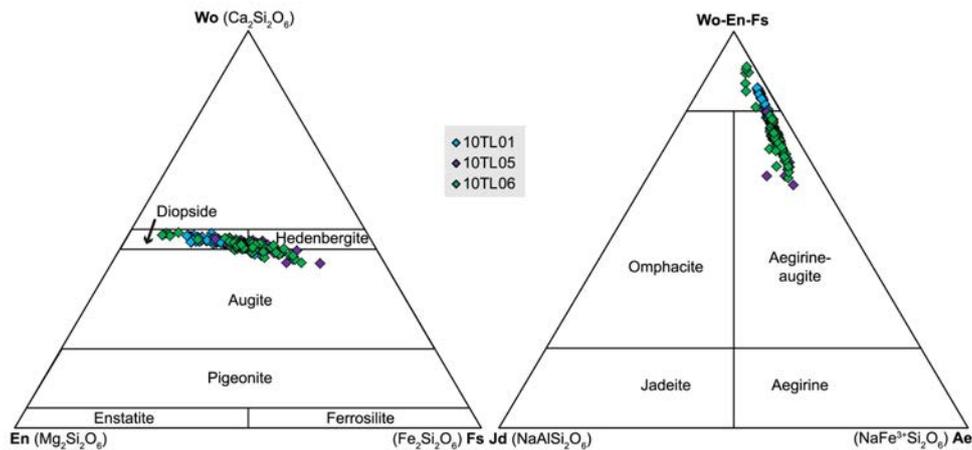


FIGURE 2.22 – Diagrammes ternaires de classification des pyroxènes des échantillons 10TL01, 10TL05 et 10TL06 d'après [Morimoto \(1988\)](#). A droite : classification des pyroxènes Ca-Mg-Fe et Na, à gauche : classification des pyroxènes Ca-Mg-Fe

Les clinopyroxènes présents dans les échantillons 10TL01, 10TL05 et 10TL06 ont une composition d'augites aegyriques, comme le démontre le pléochroïsme vert-brun observé en lame mince (Figure 2.22). Dans le diagramme Wo-En-Fs ils s'alignent suivant une

ligne de différenciation allant des diopsides, hendenbergites aux augites. Les tendances de différenciation des minéraux et des liquides sont détaillées dans le chapitre 5.

Les compositions moyennes en éléments majeurs des minéraux et des liquides dans les inclusions magmatiques des pyroxènes, ainsi que le liquide interstitiel sont présentées dans le Tableau 2.6 pour les échantillons 10TL02, 10TL03, 10TL04, 10TL07, 10TL08 et 10TL09. Les échantillons 10TL02, 10TL03 et 10TL08 ont subi des épisodes métamorphiques, métasomatiques, et/ou de déformation. L'étude détaillée de 10TL02 permettrait de mieux appréhender les fluides carbonatés qui circulent au sein de l'architecture du volcan ainsi que les conditions redox. Dans l'échantillon 10TL03 beaucoup de phénocristaux de feldspath ont été déstabilisés. Cet échantillon permettrait de mieux contraindre les substitutions minéralogiques et donc les conditions de stabilité des différentes phases lors des épisodes de fénétisation. L'échantillon 10TL08 présente du liquide vitrifié aux joints de grains, ceci permettrait de connaître et de caractériser les fluides présents au moment de l'éruption et ainsi d'affiner les modèles d'évolution des liquides dans la plomberie du volcan. L'échantillon 10TL07 est un peu différent des autres échantillons, car il est composé d'une matrice de microlithes xénomorphes de feldspath potassique et de néphéline contenant des clinopyroxènes. Ces minéraux sont cassés, arrondis. Cet échantillon n'est pas un xénolite, mais une lave qui a piégé des cristaux de pyroxène lors de sa cristallisation. Les pyroxènes piégés pourraient nous apporter des informations sur des histoires anciennes de l'Oldoinyo Lengai via leur zonation et leurs inclusions. L'étude détaillée de l'échantillon 10TL09 nous permettrait de caractériser les fluides hydrothermaux circulant en bordure de chambre magmatique, ainsi que la substitution minéralogique associée à ceux-ci. De plus, la signature isotopique en hélium de ce xénolite nous informerait sur d'éventuelles traces de contamination crustale au sein du système hydrothermal.

| 10TL02 | | | | | | | | | | | | | | 10TL03 | | | | |
|--------------------------------|--------|-----------|-------|--------|--------|-------|------|---------|-------------|-------|-------|------|----------------|---------------|-----------|------|--------|------|
| Clinopyroxène | Mi-cpx | Néphéline | | | Grenat | | | Apatite | Tita. Magn. | FeS | | | Liquide inter. | Clinopyroxène | Felspaths | | | |
| #/± | 28 | ± | 1 | 15 | ± | 15 | ± | 11 | ± | 1 | 4 | ± | 4 | ± | 3 | ± | 17 | ± |
| SiO ₂ | 51.26 | 1.30 | 46.38 | 43.14 | 0.59 | 29.11 | 0.81 | 0.87 | 0.11 | 0.00 | 0.08 | 0.12 | 41.74 | 0.82 | 53.81 | 0.25 | 65.79 | 2.59 |
| TiO ₂ | 0.93 | 0.63 | 2.43 | 0.02 | 0.03 | 14.15 | 1.28 | 0.04 | 0.05 | 12.77 | 0.00 | 0.00 | 1.63 | 0.03 | 1.90 | 0.32 | 0.00 | 0.01 |
| Al ₂ O ₃ | 1.83 | 1.26 | 12.83 | 32.55 | 1.12 | 0.82 | 0.19 | 0.00 | 0.00 | 0.54 | 0.00 | 0.00 | 5.77 | 0.38 | 0.27 | 0.03 | 20.08 | 2.17 |
| FeO | 11.77 | 2.01 | 7.33 | 1.71 | 0.76 | 20.98 | 0.77 | 0.28 | 0.12 | 77.07 | 59.81 | 0.70 | 12.94 | 0.46 | 18.76 | 1.56 | 0.46 | 0.41 |
| MnO | 0.33 | 0.11 | 0.48 | 0.01 | 0.02 | 0.34 | 0.05 | 0.03 | 0.03 | 0.94 | 0.20 | 0.05 | 0.57 | 0.04 | 0.36 | 0.07 | 0.01 | 0.02 |
| MgO | 10.50 | 1.41 | 1.38 | 0.04 | 0.08 | 0.72 | 0.11 | 0.01 | 0.02 | 1.79 | 0.01 | 0.01 | 1.62 | 0.27 | 6.12 | 1.05 | 0.02 | 0.01 |
| CaO | 21.91 | 1.04 | 5.58 | 0.14 | 0.06 | 31.59 | 0.27 | 53.92 | 0.35 | 0.16 | 0.13 | 0.10 | 6.98 | 1.06 | 9.87 | 1.84 | 1.05 | 1.97 |
| Na ₂ O | 1.57 | 0.34 | 11.68 | 15.92 | 0.29 | 0.35 | 0.05 | 0.15 | 0.05 | 0.04 | 0.01 | 0.01 | 16.86 | 0.71 | 8.38 | 1.01 | 8.01 | 0.89 |
| K ₂ O | 0.06 | 0.17 | 5.98 | 6.90 | 0.39 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 5.58 | 0.25 | 0.01 | 0.00 | 5.14 | 2.05 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.03 | 0.05 | | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| NiO | 0.02 | 0.02 | | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.21 | 0.70 | 0.14 | 0.05 | 0.01 | 0.04 | 0.04 | 0.02 | 0.02 |
| P ₂ O ₅ | 0.33 | 0.05 | 0.20 | 0.00 | 0.01 | 0.46 | 0.03 | 41.36 | 0.47 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 1.03 | 0.10 | 0.13 | 0.02 | 0.02 | 0.03 |
| F | 0.09 | 0.12 | 0.28 | 0.05 | 0.07 | 0.08 | 0.09 | 4.70 | 0.61 | 0.05 | 0.12 | 0.07 | 1.29 | 0.33 | 0.00 | 0.00 | 0.08 | 0.11 |
| SO ₂ | 0.01 | 0.02 | 0.43 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.00 | 30.75 | 1.73 | 1.69 | 0.14 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.02 |
| Cl | 0.02 | 0.04 | 0.29 | 0.03 | 0.07 | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.08 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.22 | 0.00 | 0.19 | 0.20 | 0.12 | 0.17 |
| Total | 100.66 | | 95.27 | 100.56 | | 98.68 | | 101.49 | | 93.92 | 91.84 | | 97.76 | | 99.88 | | 100.84 | |

| 10TL04 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------|-----------|-------|--------|--------|--------|------------|-----------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|--|
| Clinopyroxène | Mi-cpx | Néphéline | | | Grenat | Sphène | Perovskite | Phloppite | Tita. Magn. | FeS | | | | | | | | |
| #/± | 24 | ± | 3 | 10 | ± | 6 | ± | 1 | 3 | ± | 23 | ± | 3 | ± | 8 | ± | | |
| SiO ₂ | 52.77 | 1.60 | 48.04 | 3.29 | 42.35 | 0.92 | 34.01 | 1.10 | 30.18 | 0.04 | 0.05 | 38.44 | 1.02 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | |
| TiO ₂ | 0.87 | 0.65 | 1.07 | 0.37 | 0.03 | 4.62 | 2.14 | 37.86 | 59.58 | 0.16 | 2.89 | 0.69 | 7.88 | 2.37 | 0.01 | 0.04 | 0.04 | |
| Al ₂ O ₃ | 1.15 | 0.90 | 11.56 | 5.31 | 32.67 | 0.94 | 0.62 | 0.10 | 0.26 | 0.12 | 0.02 | 13.74 | 0.75 | 0.21 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | |
| FeO | 7.03 | 5.13 | 7.80 | 2.90 | 1.81 | 1.07 | 24.54 | 1.23 | 2.51 | 0.77 | 0.14 | 7.78 | 1.01 | 80.38 | 2.06 | 62.48 | 0.91 | |
| MnO | 0.22 | 0.22 | 0.48 | 0.17 | 0.02 | 0.02 | 0.52 | 0.14 | 0.01 | 0.03 | 0.00 | 0.09 | 0.04 | 1.29 | 0.13 | 0.32 | 0.17 | |
| MgO | 14.04 | 3.44 | 0.19 | 0.11 | 0.04 | 0.03 | 0.41 | 0.24 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 21.51 | 1.02 | 2.51 | 0.69 | 0.01 | 0.01 | |
| CaO | 23.58 | 1.91 | 3.26 | 1.61 | 0.03 | 0.04 | 32.75 | 0.40 | 27.59 | 39.77 | 0.42 | 0.02 | 0.05 | 0.03 | 0.02 | 0.05 | 0.05 | |
| Na ₂ O | 0.98 | 0.89 | 14.06 | 1.41 | 15.58 | 0.38 | 0.16 | 0.06 | 0.21 | 0.43 | 0.13 | 0.17 | 0.04 | 0.06 | 0.04 | 0.10 | 0.09 | |
| K ₂ O | 0.04 | 0.10 | 7.10 | 0.10 | 8.13 | 0.36 | 0.02 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 10.52 | 0.18 | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 0.02 | |
| Cr ₂ O ₃ | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.21 | 0.32 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.96 | 1.07 | 0.01 | 0.01 | |
| NiO | 0.02 | 0.02 | 0.16 | 0.00 | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.06 | 0.12 | 0.09 | 0.82 | 0.41 | |
| P ₂ O ₅ | 0.35 | 0.04 | 0.39 | 0.13 | 0.00 | 0.01 | 0.47 | 0.04 | 0.40 | 0.53 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.02 | |
| F | 0.06 | 0.12 | 0.68 | 0.11 | 0.07 | 0.07 | 0.11 | 0.09 | 0.19 | 0.29 | 0.21 | 1.07 | 0.34 | 0.02 | 0.03 | 0.11 | 0.10 | |
| SO ₂ | 0.01 | 0.02 | 0.67 | 0.40 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 29.34 | 0.64 | |
| Cl | 0.06 | 0.13 | 0.14 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.15 | 0.17 | 0.25 | 0.18 | 0.00 | 0.00 | |
| Total | 101.18 | | 95.10 | 100.79 | | 98.47 | | 99.24 | 101.60 | | 96.45 | | 93.75 | | 93.30 | | | |

| 10TL07 | | | | | | | | | | | 10TL08 | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------|-----------|-------|------|---------|--------|-----------|---------------|--------|-----------|--------|------|--------|-----------|--------|----------------|--------|------|--------|-------|------|--|
| Clinopyroxène | Mi-cpx | Néphéline | | | Apatite | Sphène | Felspaths | Clinopyroxène | Mi-cpx | Néphéline | | | Grenat | Felspaths | Sphène | Liquide inter. | | | | | | |
| #/± | 27 | ± | 25 | ± | 5 | ± | 4 | ± | 1 | 1 | 3 | ± | 1 | 3.00 | ± | 1 | 2 | ± | 1 | 5 | ± | |
| SiO ₂ | 51.88 | 0.43 | 51.11 | 0.81 | 43.86 | 0.61 | 0.22 | 0.07 | 30.24 | 64.91 | 51.12 | 0.83 | 47.49 | 42.95 | 0.54 | 29.21 | 65.76 | 0.38 | 30.52 | 50.50 | 0.42 | |
| TiO ₂ | 0.47 | 0.20 | 0.98 | 0.13 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 38.26 | 0.03 | 0.56 | 0.03 | 1.63 | 0.00 | 0.00 | 14.45 | 0.00 | 0.00 | 39.70 | 0.65 | 0.06 | |
| Al ₂ O ₃ | 0.95 | 0.75 | 12.15 | 0.78 | 31.86 | 0.79 | 0.00 | 0.00 | 0.33 | 17.58 | 0.95 | 0.10 | 8.37 | 32.16 | 0.48 | 0.71 | 17.71 | 0.15 | 0.30 | 9.93 | 0.53 | |
| FeO | 19.12 | 1.20 | 8.74 | 0.79 | 1.51 | 0.12 | 0.19 | 0.10 | 1.47 | 0.27 | 15.96 | 2.19 | 9.56 | 1.89 | 0.31 | 21.02 | 0.63 | 0.04 | 1.68 | 7.60 | 0.13 | |
| MnO | 0.62 | 0.11 | 0.36 | 0.11 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.55 | 0.07 | 0.31 | 0.00 | 0.00 | 0.30 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.32 | 0.09 | |
| MgO | 5.99 | 0.65 | 0.54 | 0.20 | 0.02 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 8.11 | 1.52 | 0.75 | 0.04 | 0.02 | 0.76 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.99 | 0.12 | |
| CaO | 15.87 | 1.04 | 2.30 | 0.70 | 0.10 | 0.02 | 53.93 | 0.13 | 27.86 | 0.00 | 20.32 | 1.24 | 4.19 | 0.12 | 0.01 | 31.89 | 0.00 | 0.00 | 27.99 | 3.72 | 0.60 | |
| Na ₂ O | 4.63 | 0.61 | 13.23 | 0.74 | 16.14 | 0.22 | 0.11 | 0.03 | 0.21 | 2.22 | 2.35 | 0.73 | 13.64 | 15.73 | 0.15 | 0.34 | 3.49 | 0.05 | 0.30 | 14.67 | 0.57 | |
| K ₂ O | 0.10 | 0.37 | 7.23 | 0.63 | 6.16 | 0.50 | 0.01 | 0.00 | 0.03 | 14.01 | 0.03 | 0.04 | 6.77 | 7.03 | 0.07 | | 12.33 | 0.19 | 0.07 | 7.31 | 0.20 | |
| Cr ₂ O ₃ | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | | | | | 0.00 | | 0.02 | 0.02 | 0.28 | | | | 0.03 | 0.03 | 0.00 | 0.03 | 0.01 | |
| NiO | 0.02 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | | 0.01 | 0.02 | | | 0.09 | | 0.04 | 0.04 | 0.00 | 0.06 | 0.04 | |
| P ₂ O ₅ | 0.22 | 0.04 | 0.16 | 0.06 | 0.01 | 0.01 | 42.77 | 0.52 | 0.35 | | 0.30 | 0.04 | 0.28 | 0.01 | 0.02 | 0.56 | 0.01 | 0.01 | 0.40 | 0.04 | 0.21 | |
| F | 0.07 | 0.09 | 0.67 | 0.45 | 0.01 | 0.01 | 4.78 | 0.69 | 0.88 | | 0.00 | 0.00 | 0.58 | 0.07 | 0.09 | | 0.00 | 0.00 | | 0.97 | 0.25 | |
| SO ₂ | 0.02 | 0.02 | 0.54 | 0.21 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | | 0.00 | 0.00 | 0.92 | 0.02 | 0.01 | | 0.03 | 0.01 | | 0.53 | 0.08 | |
| Cl | 0.14 | 0.17 | 0.65 | 0.42 | 0.17 | 0.19 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.53 | 0.00 | 0.00 | 0.15 | | | | | | | 0.04 | 0.02 | |
| Total | 100.09 | | 98.63 | | 99.92 | | 102.12 | | 99.76 | 99.58 | 100.29 | | 94.64 | 100.02 | | 99.33 | 100.03 | | 100.98 | 97.64 | | |

| 10TL09 | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------|-----------|-------|-------|---------|--------|-----------|-----------|-------------|-------|------|-------|------|-------|
| Clinopyroxène | Mi-cpx | Néphéline | | | Apatite | Sphène | Felspaths | Phloppite | Tita. Magn. | | | | | |
| #/± | 20 | ± | 1 | 7 | ± | 3 | ± | 4 | ± | 16 | ± | 2 | ± | 1 |
| SiO ₂ | 52.23 | 0.55 | 52.49 | 45.68 | 0.65 | 0.20 | 0.04 | 30.55 | 0.12 | 65.16 | 0.53 | 38.75 | 0.34 | 0.02 |
| TiO ₂ | 0.65 | 0.18 | 1.24 | 0.06 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 38.68 | 0.46 | 0.05 | 0.05 | 4.35 | 1.16 | 7.89 |
| Al ₂ O ₃ | 1.14 | 0.45 | 13.13 | 31.62 | 0.45 | 0.00 | 0.00 | 0.21 | 0.10 | 17.84 | 0.27 | 10.37 | 0.44 | 0.25 |
| FeO | 19.03 | 1.46 | 8.24 | 1.08 | 0.35 | 0.47 | 0.08 | 0.78 | 0.05 | 0.52 | 0.12 | 15.10 | 0.50 | 83.09 |
| MnO | 0.37 | 0.08 | 0.19 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.34 | 0.07 | 0.91 |
| MgO | 5.82 | 0.96 | 0.59 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 15.89 | 1.02 | 0.34 |
| CaO | 13.42 | 1.41 | 1.33 | 0.07 | 0.03 | 53.03 | 0.37 | 26.48 | 0.59 | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.07 |
| Na ₂ O | 5.76 | 0.78 | 11.64 | 15.61 | 0.35 | 0.16 | 0.02 | 0.80 | 0.27 | 3.31 | 0.11 | 0.71 | 0.06 | 0.27 |
| K ₂ O | 0.09 | 0.17 | 7.25 | 5.51 | 0.48 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 12.32 | 0.18 | 9.59 | 0.12 | 0.02 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.03 | 0.04 | 0.07 | | | | | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| NiO | 0.01 | 0.02 | 0.01 | | 0.02 | 0.02 | | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.06 | 0.02 | 0.04 |
| P ₂ O ₅ | 0.18 | 0.04 | 0.26 | | 42.19 | 0.15 | 0.36 | 0.03 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | | | |
| F | 0.10 | 0.14 | 1.09 | 0.14 | 0.18 | 5.81 | 0.25 | 0.73 | 0.25 | 0.06 | 0.09 | 2.70 | 0.50 | |
| SO ₂ | 0.02 | 0.02 | 0.21 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.07 | 0.01 | |
| Cl | 0.09 | 0.15 | 0.30 | 0.03 | 0.04 | 0.06 | 0.05 | 0.36 | 0.57 | 0.33 | 0.64 | 0.09 | 0.08 | 0.04 |
| Total | 98.94 | | 98.04 | 99.86 | | 102.04 | | 99.00 | | 99.66 | | 98.05 | | 92.96 |

Tableau 2.6 – Composition en éléments majeurs des minéraux et des liquides présents dans les échantillons 10TL02, 10TL03, 10TL04, 10TL07, 10TL08 et 10TL09. Mi : inclusions magmatiques. Liquide inter. : liquide interstitiel piégé aux joints de grains. FeS : sulfures exprimés en pourcentage d'éléments de Fe et S au lieu d'en pourcentage d'oxydes (FeO et SO₂). # correspond au nombre de mesures et à ± l'écart-type sur la moyenne.

2.6 Les inclusions magmatiques des ijolites 10TL01, 10TL05 et 10TL06

Dans les échantillons 10TL01, 10TL05 et 10TL06 les clinopyroxènes, néphélines, mélanites, sphènes, etc, contiennent énormément d'inclusions magmatiques. Ces inclusions sont présentées dans la partie 2.6.1. Dans la seconde partie (partie 2.6.2) sont présentées les expériences de réhomogénéisation des inclusions qui ont été effectuées sur l'échantillon 10TL01.

2.6.1 Description des inclusions et des liquides interstitiels

Dans les échantillons 10TL01, 10TL05 et 10TL06 nous observons des inclusions, formées lors de la cristallisation du minéral hôte, ces inclusions sont dites primaires. Il est également possible d'observer des inclusions dites secondaires, qui se sont formées après la cristallisation du minéral hôte. Les inclusions secondaires ont une taille de l'ordre du micromètre et sont alignées suivant des plans (Figure 2.23 b). Elles ont été piégées dans des fractures, qui peuvent recouper plusieurs minéraux, et n'ont aucune relation avec la croissance du minéral hôte (Schiano, 2003). Ce type d'inclusion n'a donc pas été considéré dans cette étude car elles ne se sont pas formées en équilibre avec le minéral contrairement aux primaires. Les inclusions primaires peuvent être réparties en 3 groupes :

- Les inclusions magmatiques avec uniquement un liquide silicaté et une bulle de retrait comme celles présentées dans la figure 2.23c. Ces inclusions sont de taille inférieure à 30 μm .
- Les inclusions composées uniquement de liquide carbonatitique et parfois d'une bulle de retrait, comme sur la figure 2.23d. Ces inclusions sont plus difficiles à observer du fait de la transparence du liquide.
- Les inclusions magmatiques triphasées, composées d'un liquide silicaté, un globule de carbonate et une bulle de retrait. Ce type d'inclusion est dominant dans les échantillons (figure 2.23a).

2.6.2 Expériences de réhomogénéisation des inclusions

Les inclusions magmatiques primaires se forment lorsque le minéral hôte cristallise. Les défauts de croissance ou la croissance rapide du minéral piègent des gouttes de liquide qui vont être isolées. Les inclusions magmatiques peuvent nous apporter beaucoup d'informations sur la composition du liquide au moment de la croissance du minéral. Cependant, l'inclusion continue d'évoluer dans le minéral hôte en fonction des conditions (pression, température). Plusieurs évolutions post-piégeage peuvent être observées dans les inclusions magmatiques :

- Croissance de minéraux fils à l'intérieur de celles-ci.

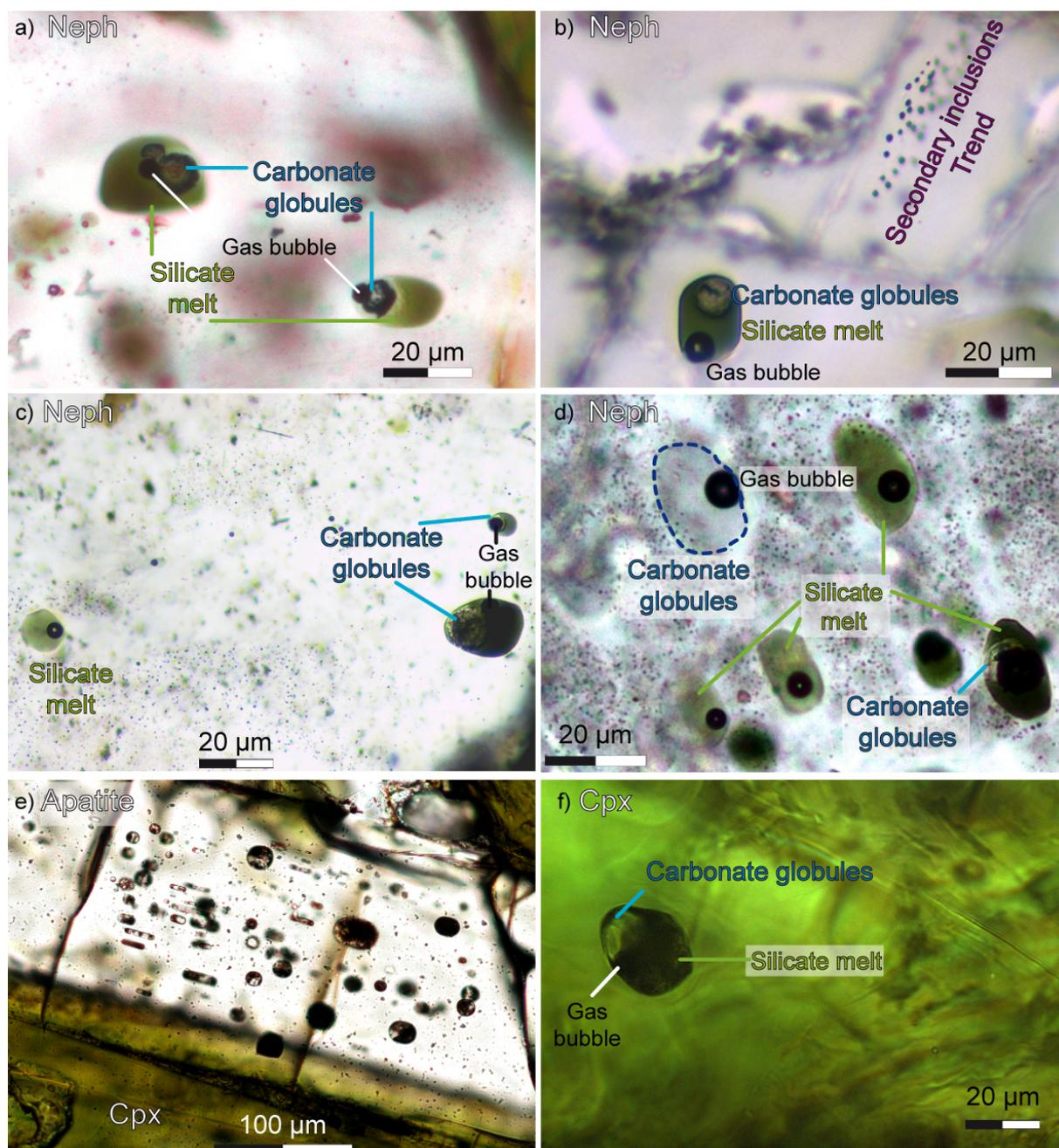


FIGURE 2.23 – Photographies par microscopie optique des différents types d'inclusion magmatique dans les xénolites cogénétiques 10TL01, 10TL05 et 10TL06

- Le minéral hôte peut continuer sa croissance : c'est ce que l'on appelle la croissance post-piégeage. Ce phénomène n'est souvent pas visible et donc difficile à quantifier. Des calculs basés sur l'équilibre entre le minéral et l'inclusion au moment du piégeage permettent d'estimer la surcroissance du minéral hôte (chapitre 4).
- La croissance post-piégeage et l'apparition de minéraux fils à l'intérieur de l'inclusion va changer la composition du liquide résiduel, mais aussi le volume de l'inclusion, ce qui augmente sa teneur en volatils si les minéraux sont anhydres. Cela peut provoquer une sursaturation en volatils dans le liquide et créer une bulle de retrait.

- Dans certains milieux magmatiques, notamment à l’Oldoinyo Lengai, les compositions peuvent donner lieu à un processus d’immiscibilité liquide - liquide dû à un changement de composition de l’inclusion après son piégeage.

Des expériences d’homogénéisation des inclusions magmatiques dans les néphélines des xénolites cogénétiques ont été réalisées. Le but de ces expériences est de remettre l’inclusion aux mêmes conditions que lors de son piégeage, de manière à retrouver le liquide présent dans la chambre active du volcan. En théorie l’inclusion est considérée comme un milieu fermé et la pression à l’intérieur de l’inclusion est égale à la pression de piégeage. La température est donc le seul paramètre à prendre en compte pour retrouver les conditions régnant dans la chambre magmatique. Pour cela, les expériences ont été réalisées au CRPG à l’aide d’une platine chauffante de type Vernadsky décrite sur la figure 2.24 (Sobolev et al., 1980).

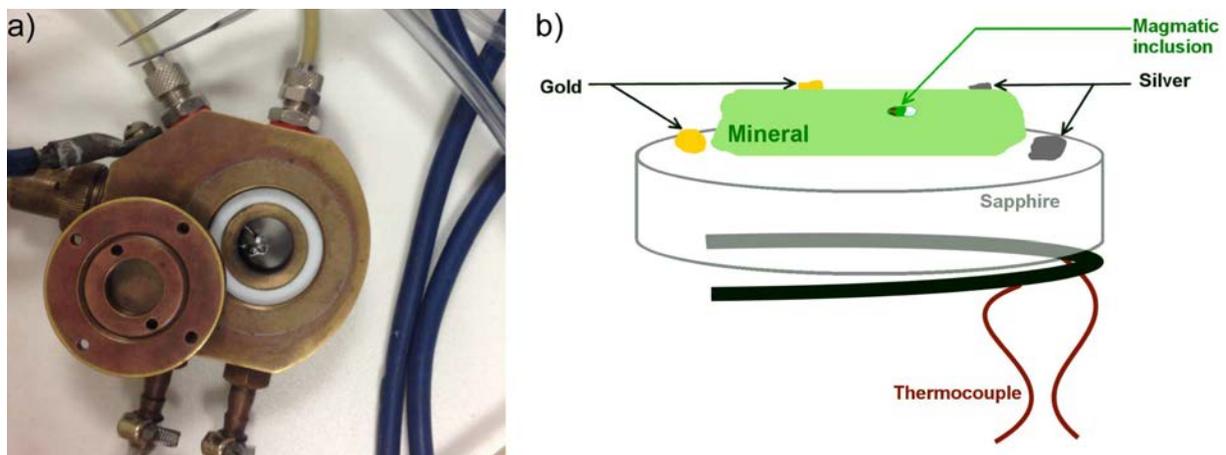


FIGURE 2.24 – Photographie et schéma de la platine chauffante utilisée pour la réhomogénéisation des inclusions magmatiques.

Avant l’expérience, le minéral hôte est poli selon deux faces parallèles de manière à ce que l’inclusion étudiée soit à une profondeur médiane entre ces faces. Cela a plusieurs utilités : (1) augmenter la visibilité de l’inclusion pendant l’expérience. (2) diminuer la différence de température entre les surfaces polies du minéral ; et donc avoir une meilleure estimation de la température au niveau de l’inclusion. Ensuite, le minéral est positionné sur une rondelle de saphir au sein d’un four en platine. Pour contrôler la température, on place des grains d’or et d’argent sur le minéral et sur le saphir comme le montre l’illustration sur la figure 2.24. Les températures de fusion de ces quatre morceaux de métaux permettent de calibrer au mieux la température au niveau de l’inclusion magmatique. Les expériences ont été faites sur des phénocristaux de néphéline de l’échantillon 10TL01. Les inclusions sélectionnées pour ces expériences sont triphasées (contenant un liquide silicaté, une bulle de retrait et un globule de carbonate). Les photographies prises pendant la tentative d’homogénéisation sont présentées sur la figure 2.25.

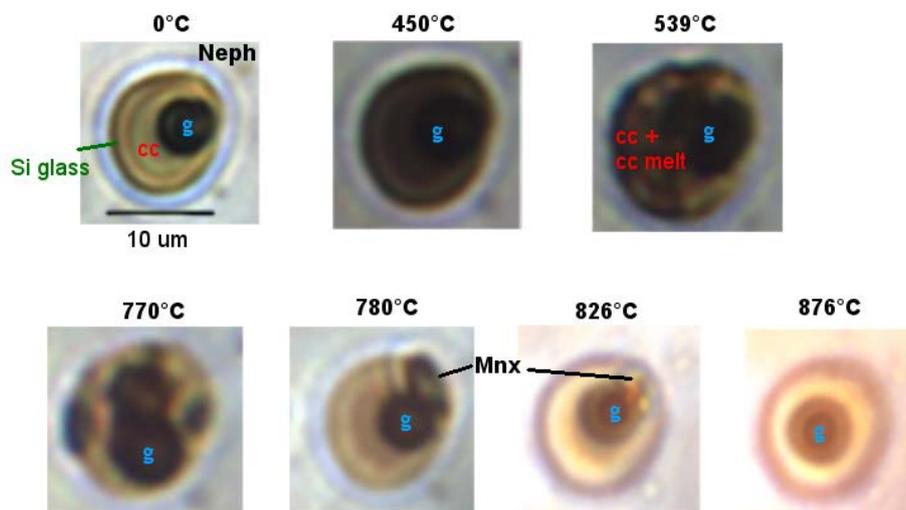


FIGURE 2.25 – Expériences de réhomogénéisation d’une inclusion dans une néphéline de 10TL01. Mnx : minéral fil cristallisé à partir du liquide piégé dans l’inclusion. Si glass : verre silicaté, CC : globule de carbonate, g : bulle de gaz.

Voici un résumé des observations faites lors des réhomogénéisations : À 450 °C l’inclusion se dévitriifie, aux alentours de 780 °C le globule de carbonate est liquide et entoure instantanément la bulle de retrait. À 826 °C le dernier minéral fil disparaît. Lors des différentes expériences menées, la température maximale atteinte était de 1250 °C ; qui est la température de fusion de la néphéline. Même à cette température, l’homogénéisation de l’inclusion n’a jamais été réalisée. Cependant, l’inclusion n’a pas pu être piégée au-delà de 1250 °C. [Sharygin et al. \(2012\)](#) ont travaillé sur des inclusions dans les néphélines de l’éruption de 1917 de l’Oldoinyo Lengai et qui étaient également triphasées. Les auteurs ont remarqué la présence de fluoroapatite dans leurs échantillons. Les résultats de leurs expériences sont similaires aux nôtres, car elles n’ont jamais atteint la réhomogénéisation des inclusions même à 1130°C. La présence de fluoroapatite et l’immiscibilité des liquides carbonatitiques et silicatés montrent que l’immiscibilité s’est produite au-delà de 1130 °C. Cependant, une différence notable existe entre ces deux études d’homogénéisation. Lors de l’étude faite par [Sharygin et al. \(2012\)](#) la bulle de retrait s’est dissoute complètement dans le globule de carbonate à une température d’environ 900-940 °C or cela n’a jamais été observé dans nos expériences. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces résultats et la présence d’inclusions avec plusieurs phases à haute température :

1 - Les inclusions ont été piégées à une température inférieure à 1250 °C. Or, d’après plusieurs études menées sur des échantillons provenant de l’Oldoinyo Lengai ou du Kérimasi (volcan voisin de l’Oldoinyo Lengai) la température d’apparition de l’immiscibilité entre liquide silicaté et carbonaté peut être estimée à > 1130 °C ([Sharygin et al., 2012](#)) ; 1050 °C ([Guzmics et al., 2012](#)) ; 1050-1100 °C ([Kaldos et al., 2015](#)). La faible différence

de température entre la cristallisation des néphélines et l'apparition de l'immiscibilité, ainsi que l'impossibilité d'atteindre la réhomogénéisation permet de suggérer que le liquide présent dans la chambre était composé de plusieurs phases (carbonatée et silicatée) et que ces liquides sont piégés dans les néphélines. La présence d'inclusions magmatiques composées uniquement de liquide silicaté ou de liquide carbonatitique est un argument en faveur de cette hypothèse.

2 - [Schiano \(2003\)](#) a montré que la pression à l'intérieur des inclusions magmatiques peut diminuer au cours du refroidissement, à cause des propriétés physiques différentes entre le minéral et le liquide. Ce différentiel de pression ne peut pas être récupéré totalement par chauffage lors des expériences de réhomogénéisation et pourrait influencer la non-dissolution de la bulle de gaz et du globule de carbonate dans le liquide silicaté. Cette dernière hypothèse expliquerait la différence entre les expériences menées par [Sharygin et al. \(2012\)](#) et celles faites lors de mes travaux. Si les inclusions ont subi des histoires différentes entre l'éruption de 1917 et 2007, la perte de pression au sein des inclusions est différente et engendre une dissolution possible ou non de la bulle de gaz dans le globule de carbonate.

Chapitre 3

Signatures isotopiques des gaz rares de la source et des gaz volcaniques du volcan Oldoinyo Lengai

Table des matières du chapitre

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.1 | Pourquoi les gaz rares ? | 63 |
| 3.2 | Helium isotope composition from mantle source to fumaroles at the Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania | 66 |
| 3.3 | Mise en perspectives des résultats obtenus | 77 |

L'étude faite pendant ma thèse avait pour but d'apporter une vue d'ensemble sur le volcan Oldoinyo Lengai en Tanzanie en utilisant différents outils. Cette étude inclut la caractérisation de la source des magmas émis à l'Oldoinyo Lengai, les processus de contamination et la différenciation des laves du manteau jusqu'à la surface. Pour cela, une approche géochimique a été adoptée, cette approche est focalisée sur les gaz rares (hélium, néon, argon) car ils sont d'excellents traceurs des sources magmatiques. Dans ce chapitre sont présentés les résultats obtenus grâce à l'étude des gaz rares et plus particulièrement de l'hélium. Ces travaux ont fait l'objet d'un article accepté à *Chemical Geology* qui est présenté dans la deuxième partie du chapitre.

3.1 Pourquoi les gaz rares ?

Depuis la différenciation de la planète Terre, le manteau est soumis à la convection se traduisant par des phénomènes de subduction et de rifting qui ont dégazé le manteau de façon hétérogène. De ces hétérogénéités résultent des réservoirs mantelliques différents : un domaine de manteau dégazé appauvri (DMM ou manteau source des MORB), un réservoir de manteau enrichi (OIB) soit par des composants crustaux recyclés (EM1 et EM2), soit par un composant de la croûte océanique altérée et déshydratée puis recyclée : HIMU. Ces

réservoirs sont marquées par des signatures isotopiques distinctes (Hofmann, 2003; Kurz and Jenkins, 1982). Les gaz rares sont des éléments chimiques dont les couches de valence sont saturées. Ce sont donc des éléments inertes chimiquement qui n'établissent normalement aucune liaison covalente avec d'autres atomes. Leurs propriétés inerte et volatil (qui les rendent difficile à recycler via le processus de subduction) font des gaz rares d'excellents traceurs des sources magmatiques. Les gaz rares sont composés d'isotopes primordiaux et radiogéniques. Ces derniers sont formés par la décroissance d'éléments en général incompatibles au cours des processus magmatiques tels que le potassium, l'uranium et le thorium. L'isolation de certains réservoirs mantelliques au cours des temps géologiques a préservé des concentrations élevées en élément primordiaux, tels que ^3He , ^{20}Ne , et ^{36}Ar , en comparaison des zones dégazées du manteau ou contaminées. Par opposition, le dégazage lors de la convection mantellique et du recyclage de composants lithosphériques au moment de la subduction a engendré une proportion variable d'isotopes radiogéniques (^4He , ^{21}Ne et ^{40}Ar) dans les réservoirs terrestres tels que l'atmosphère, la croûte et le manteau (Ozima and Podosek, 2002). Dans notre étude nous allons nous intéresser aux isotopes de l'hélium et du néon car ces deux éléments permettent de différencier les sources magmatiques en fonction de leurs rapports isotopiques (Figure 3.1).

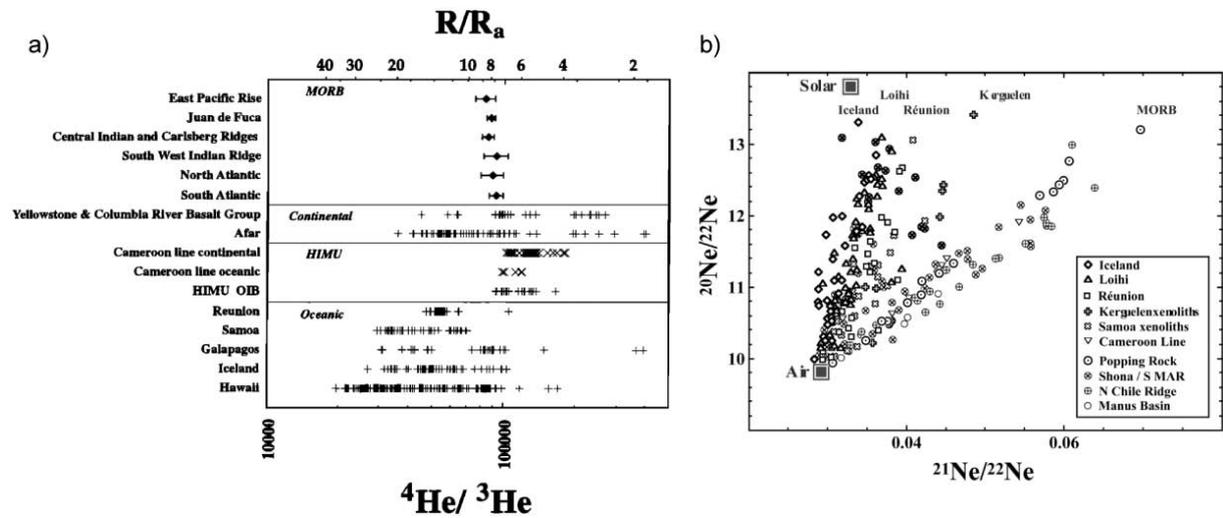


FIGURE 3.1 – a) Compilation du rapport isotopique de l'hélium (R : rapport isotopique de l'hélium mesuré dans les échantillons) des rides océaniques (MORB), des points chauds (OIB) et du volcanisme océanique avec une teneur élevée en U/Pb (HIMU), d'après Barfod et al. (1999). R_A : rapport isotopique de l'hélium atmosphérique. b) Diagramme des trois isotopes du néon $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ vs. $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, d'après Graham (2002) et ses références associées.

La Figure 3.1 montre que les différents réservoirs mantelliques ont une signature isotopique en hélium (MORB : 7 à 9 R_A; OIB > 10 R_A) qui leur est propre alors que les signatures isotopiques du néon s'alignent sur une droite entre une composition mantellique et la composition atmosphérique. Cette différence de signature est due à la concentration en néon plus importante qu'en hélium dans l'air qui contamine plus facilement les échan-

tillons. Le manteau appauvri, source des MORBs, est un manteau homogène et dégazé avec des signatures isotopiques en hélium et en néon bien contraintes au contraire des OIB. Le manteau inférieur (source des OIB) est isolé de la convection mantellique et donc non ou peu dégazé. Ce réservoir a un rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ élevé en comparaison du réservoir des MORBs. De plus, les gammes de signatures isotopiques des OIB varient d'un point chaud à un autre en fonction de la contamination éventuelle par des processus de recyclage via la subduction. En plus de ces deux réservoirs, MORB et OIB, il existe un troisième réservoir terrestre important le manteau lithosphère sous-continentale (SCLM) distinguable grâce à sa signature en hélium ($6.1 \pm 0.9 R_A$, Gautheron and Moreira (2002) et Figure 3.2).

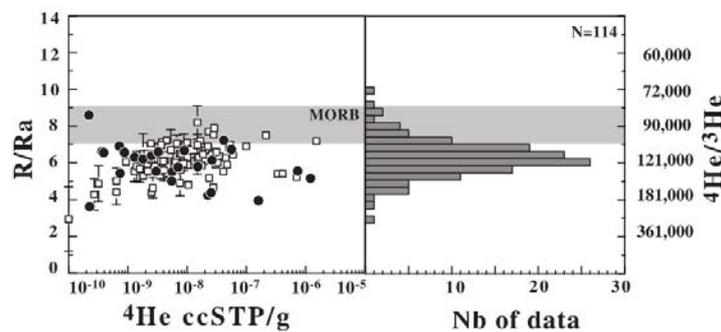


FIGURE 3.2 – Signature isotopique en hélium R/R_A du SCLM en fonction de la concentration en ^4He dans des xénocristaux (noir) et phénocristaux (blanc) de région continentale d'après Gautheron and Moreira (2002).

La signature isotopique en hélium du SCLM implique que ce réservoir peut se distinguer des autres réservoirs mantelliques. Gautheron and Moreira (2002) ont proposé un modèle ouvert où le SCLM a été métasomatisé par des fluides / liquides asthénosphériques ce qui engendrent des flux d'hélium entre les différents réservoirs. Cette hypothèse implique que le flux d'hélium entre le manteau convectif est égal au flux de dégazage du SCLM. A partir de ce modèle, les auteurs estiment le temps de résidence de l'hélium dans le SCLM à de 100 Ma.

Les différents réservoirs mantelliques terrestres sont différenciables grâce à leur signature isotopique en gaz rares, cela permet de caractériser la source d'un volcan (SCLM vs MORB vs OIB). Une étude gaz rare a été conduite à l'Oldoinyo Lengai afin d'apporter de nouvelles contraintes sur l'origine et la genèse de ces magmas. Cette étude est basée sur trois types d'échantillons : des fumerolles échantillonnées en 2014, des phénocristaux de clinopyroxènes provenant de xénolites cogénétiques de l'éruption de 2007-2008, ainsi que des analyses de la roche totale de l'échantillon 10TL09 (échantillon de bordure de chambre, Chapitre 2). Les échantillons solides (environ 300mg de minéraux ou de roche) ont été broyés sous vide puis le gaz extrait a été analysé par un spectromètre de masse gaz rares (détails dans le matériel et méthodes de l'article : partie 2 de ce chapitre).

Après les analyses, un tri des données a été effectué en fonction du rapport entre le signal des échantillons et celui du blanc. Toutes les analyses effectuées sur 10TL09 ne sont pas présentées car les contributions des blancs étaient trop importantes. Cette contribution importante des blancs est expliquée par une concentration trop faible en inclusions fluides (gaz relâché après broyage) dans l'échantillon. 10TL09 est un échantillon de la bordure hydrothermalisée et recuite de la chambre magmatique qui a donc subi plusieurs épisodes de fénétisation. Ces phénomènes de recuits et percolations ont appauvri la roche en gaz piégés aux joints de grains ou dans les inclusions.

3.2 Helium isotope composition from mantle source to fumaroles at the Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania

Contents lists available at [ScienceDirect](http://www.elsevier.com/locate/chemgeo)

Chemical Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemgeo

Tracing helium isotope compositions from mantle source to fumaroles at Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania

Gaëlle Mollex^{a,*}, Evelyn Füri^a, Pete Burnard^a, Laurent Zimmermann^a, Gilles Chazot^b, Emmanuel O. Kazimoto^c, Bernard Marty^a, Lydéric France^a

^a CRPG, UMR 7358, CNRS, Université de Lorraine, 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France

^b Université de Brest, CNRS, UMR 6538 Domaines Océaniques, Institut Universitaire Européen de la Mer, Place Copernic, 29280 Plouzané, France

^c Department of Geology, University of Dar es Salaam, P. O. Box 35052, Dar es Saalam, Tanzania

ARTICLE INFO

Keywords:

Carbonatite
Neon
2007–2008 eruption
SCLM
Cognate xenoliths
Helium
Neon
Argon

ABSTRACT

Oldoinyo Lengai is the only volcano on Earth currently erupting natrocarbonatites, of which the source and genesis remain controversial. Cognate xenoliths and fumaroles were sampled at the summit of Oldoinyo Lengai, and deep crustal xenoliths from Oltatwa maar, in 2010 and 2014, after the 2007–2008 sub-Plinian eruption. The summit cognate xenoliths provide direct information on the isotopic composition of the mid-crustal magma chamber that was active during the 2007–2008 explosive eruption. Cognate xenolith-hosted pyroxenes from Oldoinyo Lengai have an average $^3\text{He}/^4\text{He} = 6.58 \pm 0.46 R_A$, similar to values from nearby silicate volcanoes ($4.95\text{--}7.30 R_A$), and reflecting a sub-continental lithospheric mantle (SCLM) signature. This similarity implies that Oldoinyo Lengai carbonatites form from a similar mantle reservoir as the nearby silicate volcanoes. We identify SCLM, metasomatized by fluids/melts derived from the depleted convective mantle, as the common source of magmas in the Arusha volcanic province. Fumarole measurements highlight that fumarolic $^3\text{He}/^4\text{He}$ values have been relatively constant since at least 1988, indicating that dramatic changes to the crater region morphology during the 2007–2008 eruption did not affect the architecture of the hydrothermal system, which is probably connected to the crustal magma chamber(s). Moreover, the similarity between $^3\text{He}/^4\text{He}$ values from the mid-crustal magma chamber ($6.58 \pm 0.46 R_A$) and fumaroles ($7.31 \pm 0.24 R_A$) of Oldoinyo Lengai attests that helium is not subjected to atmospheric contamination or crustal assimilation during transport to the surface.

1. Introduction

Carbonatite magmas are unusual as they are characterized by high concentrations of primary magmatic carbonate ($\geq 50\%$), and $< 20\%$ SiO_2 (LeMaitre, 2002). They are far less common than silicate magmas, yet have been emitted throughout Earth's history, and on all continents. The origin of carbonatite magmas remains controversial, and they are considered to represent either primary melts of a carbon-rich (metasomatized) mantle domain, or the products of liquid immiscibility, late-stage fractionation, or remobilized crustal carbonates (e.g., Jones et al., 2013, and references therein). Oldoinyo Lengai (East African Rift – EAR) is the lone volcano erupting carbonatites today, and therefore of key importance for investigation of the genesis and evolution of carbonatite melts, and the plumbing system of a carbonatite volcano.

Noble gases, particularly helium isotopes, are powerful geochemical tools for tracing mantle sources or determining the degree of crustal contamination in magmatic phenomena (Graham, 2002); they therefore

may provide constraints on the origin and evolution of carbonatite melts generated at Oldoinyo Lengai. Helium isotopic ratios ($^3\text{He}/^4\text{He}$) of mantle-derived gases in the EAR and Natron valley have been well documented. In the Afar region (northern EAR), Marty et al. (1996) reported helium isotopic ratios ranging from $0.035 R_A$ (where R_A is the atmospheric $^3\text{He}/^4\text{He}$ of 1.4×10^{-6}) for low-Ti lavas, demonstrating a high degree of crustal contamination, to $19.6 R_A$ for high-Ti lavas, reflecting the surface manifestation of a primitive mantle plume. In the Kenyan and Tanzanian cratons (central EAR), Pik et al. (2006) and Barry et al. (2013) found helium isotopic compositions to be consistently mid-ocean ridge basalt (MORB)-like ($8 \pm 1 R_A$) or lower, indicating either an asthenospheric upper mantle source combined with crustal assimilation, or a sub-continental lithospheric mantle (SCLM) source. Hilton et al. (2011) measured high $^3\text{He}/^4\text{He}$ up to $15 R_A$ at the southernmost extension of the EAR within the Kenya Dome, implying the involvement of a deep mantle source. Combined He-Ne-Ar isotopic compositions of mantle-derived xenoliths and lavas are also explained

* Corresponding author.

E-mail address: gaelle.mollex@mailoo.org (G. Mollex).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.08.015>

Received 9 December 2016; Received in revised form 31 May 2017; Accepted 14 August 2017

0009-2541/© 2017 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

by the deeply rooted African plume, which impacts the entire EAR (Halldórsson et al., 2014). However, the number of plumes below the EAR, and their influence on magmatism in the region, remain controversial.

Helium isotopic compositions of mantle xenolith-hosted minerals from small cones and maars near Oldoinyo Lengai (Porcelli et al., 1986; Hilton et al., 2011) and nearby volcanoes (Pik et al., 2006; Hilton et al., 2011; Halldórsson et al., 2014) range from 4.95–6.79 R_A , consistent with a SCLM signature ($6.1 \pm 0.9 R_A$; Gautheron and Moreira, 2002; Dunai and Porcelli, 2002, and references therein). All fumarolic $^3\text{He}/^4\text{He}$ measurements from the summit of Oldoinyo Lengai have as well been consistent with SCLM or MORB sources: a value of 7.6 R_A was first reported by Javoy et al. (1988), values of 6.32–7.02 R_A were measured prior to the 2007–2008 explosive eruption (Teague et al., 2008; Fischer et al., 2009), and two gas samples after the 2008 explosive phase yielded a value of 6.77 R_A (Barry et al., 2013). The good agreement between all previous helium measurements and SCLM or MORB helium signatures precludes the involvement of a deep, undegassed mantle source or crustal carbonates during the genesis of Oldoinyo Lengai carbonatites.

To further understand the spatio-temporal helium isotope variations at Oldoinyo Lengai, we present helium isotope compositions of fumarolic gases and xenolith-hosted minerals sampled after the 2007–2008 explosive eruption, and compare those with previously published results related to the Arusha volcanic province. These data allow us to (1) discuss the mantle source of Oldoinyo Lengai magmas, including carbonatites; (2) discuss the processes that govern the genesis and evolution of carbonatites and related alkaline magmas; and (3) provide new constraints on the architecture and evolution of the hydrothermal system following an explosive eruption that modified its surface expression.

2. Geological setting of Oldoinyo Lengai and the 2007–2008 eruption

Oldoinyo Lengai stratovolcano is located in the Natron Lake volcanic province in northern Tanzania (eastern branch of the EAR; Fig. 1A). Much of the edifice comprises phonolite and nephelinite lavas, tuffs, and agglomerates, but eruption of natrocarbonatite lava flows has been the dominant activity over the last century (Klaudius and Keller, 2006). Carbonatites of Oldoinyo Lengai are characteristically low viscosity, sodium- and potassium-rich, and strongly enriched in incompatible trace elements (Zaitsev and Keller, 2006). Oldoinyo Lengai represents a natural laboratory for the study of carbonatite genesis, as it is the only active system erupting carbonatites, and thus preserves the link between natrocarbonatite and silicate lavas.

Various models have been proposed to explain the formation of Oldoinyo Lengai natrocarbonatite magmas. Derivation from an unusually carbon-rich mantle (Morogan and Martin, 1985) is unlikely since $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$, and $^3\text{He}/^4\text{He}$ values, and $\text{CO}_2/^3\text{He}$ elemental ratios of fumarolic gases are similar to MORB signatures (Fischer et al., 2009; Barry et al., 2013). Moreover, Fischer et al. (2009) estimated the Oldoinyo Lengai mantle source to contain ≤ 300 ppm C based on comparison of $\text{CO}_2/^3\text{He}$ ratios between the upper MORB mantle and Oldoinyo Lengai. Instead, a very low degree of partial melting ($\leq 0.3\%$) and extreme crustal differentiation may lead to immiscibility between silicate and carbonatite magmas. Although this hypothesis is supported by numerous studies, the origin and evolution of the Oldoinyo Lengai parental magma is still debated. Peterson and Kjarsgaard (1995) and Dawson (2012) proposed that Oldoinyo Lengai lavas are derived from intense fractionation of olivine nephelinite melts, whereas Wiedenmann et al. (2010) and Keller et al. (2006) argued for a connection between olivine melilitites and highly evolved peralkaline combeite–wollastonite nephelinites.

Eruptions at Oldoinyo Lengai alternate between effusive and explosive activity; during the last century, five major explosive eruptions

have been observed, the last of which began in September 2007. Silicate and carbonatite lavas were erupted contemporaneously during this sub-Plinian phase (Bosshard-Stadlin et al., 2014; Keller et al., 2010), in contrast to typical effusive emplacement of solely natrocarbonatite flows. Dike emplacement below Gelai and Oldoinyo Lengai volcanoes occurred before the 2007–2008 eruptions (Albaric et al., 2010). Less-evolved, recharged magma injected into the deep, still active Oldoinyo Lengai magma chamber interacted and mixed with the resident natrocarbonatite magma, thereby triggering CO_2 exsolution and the associated explosive eruption (Bosshard-Stadlin et al., 2014). The 2007–2008 eruption dramatically changed the morphology of the Oldoinyo Lengai northern summit plateau, forming a ~ 120 -m-deep, ~ 400 -m-wide crater, and destroying hornitos that had previously emitted natrocarbonatite lava flows. The hydrothermal system related to the northern crater, from which numerous fumarole measurements had been obtained, was also destroyed.

3. Samples and analytical methods

3.1. Sample descriptions

Rocks and fumaroles were sampled in 2010 and 2014, thus after the 2007–2008 explosive eruption. Samples 10TL01, 10TL05, and 10TL06 are coarse-grained xenoliths from the rim of the northeast crater, and represent the most recent products of the explosive eruption. Petrologically, the xenoliths are coarse grained (thus having crystallized at depth), display a cumulative texture, and are classified as ijolite (nepheline, clinopyroxene, and garnet main phases, with subordinated apatite, sulfides, Ti-magnetite, wollastonite, and quenched melt). The widespread occurrence of quenched interstitial melt at grain boundaries (see Fig. S1), textural relationships with surrounding minerals, and wetting angles provide evidence for a late stage melt that quenched during rapid xenolith ascent to the surface. The selected xenoliths were therefore crystallizing at depth when the eruption occurred, and can be considered as deriving from a crystal mush zone of the 2007–2008 active magma chamber. These samples are cognate xenoliths that sampled the mid-crust magma chamber (Mollex et al., 2015). Petrographic relationships (mutual inclusive relations) allow us to constrain the crystallization sequence: first clinopyroxene, then garnet, then nepheline, then apatite. As pyroxene was the first mineral to crystallize in the magma chamber, it documents the least evolved melt available; pyroxene grains were thus hand-picked and analyzed with the aim of deriving the composition of noble gases present within the magma chamber. For the Oldoinyo Lengai summit samples, ~ 300 mg of pyroxene were analyzed by vacuum crushing to extract noble gases (He, Ne, Ar) trapped in inclusions and along grain boundaries. Two to three replicate analyses were carried out per sample (Table 1).

To obtain a crustal profile of noble gases in the Oldoinyo Lengai igneous plumbing system, we sampled another cumulate at Oltatwa maar, on the eastern slope of Oldoinyo Lengai. Sample 14TG21 is a cumulate xenolith containing spinel, olivine, clinopyroxene, phlogopite, pargasite, and subordinated sulfides - a mineralogical assemblage indicating deep crustal crystallization. It has been sampled at the northern tip of the phlogopite and olivine melilitite tuffs that erupted 353 ± 65 kya (Sherrod et al., 2013). These melilitites near Oldoinyo Lengai are considered to be the most primitive magmas of the area (Keller et al., 2006), and are interpreted as having rapidly ascended from mantle or deep crustal depths (e.g., Mattsson et al., 2013). Based on its mineralogy, the presence of olivine-hosted very primitive nephelinite melt inclusions, and the composition of the host melt, we suggest that sample 14TG21 is a deep crustal cumulate, therefore documenting deep crustal processes and compositions. Olivine grains were hand-picked and analyzed for noble gas content by vacuum crushing.

In addition to the above samples that document mid- and deep-crust magmatic systems, we sampled fumaroles at the northern crater of

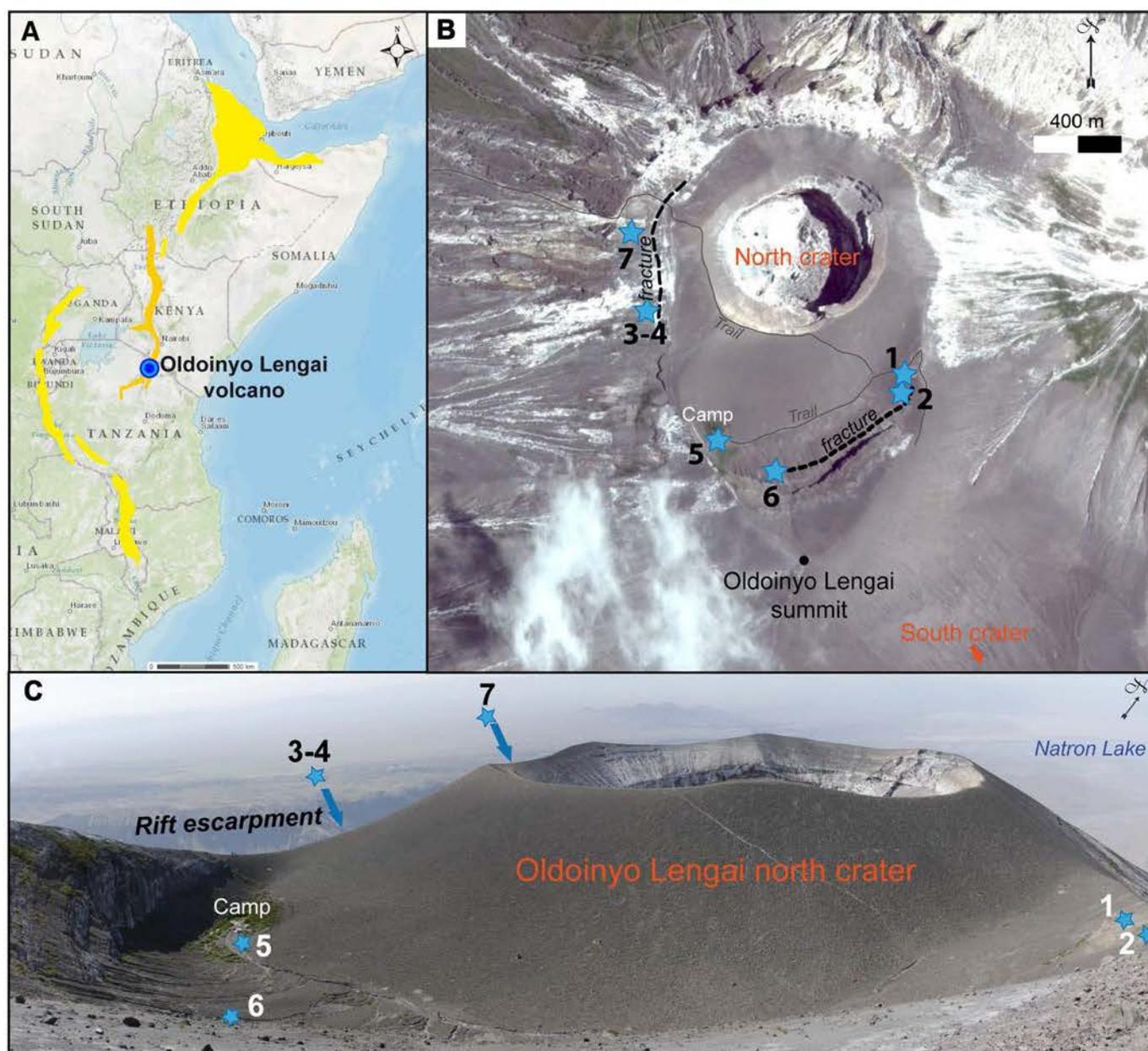


Fig. 1. A) Location of Oldoinyo Lengai in the EAR system (represented in orange). The background map is from Google Earth, with data from the Data SIO, NOAA, U.S. Navy, NGA, and GEBCO Image Landsat. Yellow represents the wider African Rift system. B) Satellite view of Oldoinyo Lengai crater. Blue stars indicate fumarole sampling locations, with location numbers corresponding to the last digit of sample numbers (e.g., sample OLD14-05 is from fumarole 5). C) An October 2014 photograph illustrating the crater morphology after the last explosive eruption and further detailing the location of the sampled fumaroles. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Oldoinyo Lengai (Fig. 1B and C) to trace the complete evolution of the noble gas signature from the mantle source to the surface (Table 2). At the summit of Oldoinyo Lengai, seven fumaroles were accessible; yet, only the fumaroles with a temperature $> 50^{\circ}\text{C}$ were selected for this study (fumaroles #1, 3, 6, and 7; Fig. 1B and C) because fumaroles of lower temperature are more likely to be contaminated by air. Gas samples were collected by two methods; two samples were collected in 300 ml evacuated glass flasks containing 50 ml of 5 N NaOH solutions (Giggenbach and Goguel, 1989), whereas the other gas samples were collected in copper tubes. Gas samples in Giggenbach bottles were immediately transferred into double-valve stainless steel samplers upon return from the field to minimize diffusive loss of helium.

3.2. Noble gas analyses

Noble gas (He-Ne-Ar) compositions were analyzed at the noble gas laboratory at CRPG, Nancy (France). Mineral separates (pyroxene and olivine) were cleaned in an ultrasonic acetone bath, placed in crushers, and baked at 80°C for 12 h to desorb any gases trapped on the grain surface. The mass of minerals analyzed for each sample is presented in Table 1. The noble gas purification and crushing methods are described in detail in Burnard et al. (2013). Helium, neon, and argon isotopic abundances and ratios were measured using a VG5400 noble gas mass spectrometer (or a Helix MC Plus for sample 10TL05). The $^{40}\text{Ar}^{++}$ contribution to ^{20}Ne was monitored and found to be negligible (i.e., ≤ 5 cps). The CO_2^{++} signal of all samples was comparable to the mass spectrometer background, and the contribution of CO_2^{++} to the ^{22}Ne signal was corrected as part of the blank. On the Helix MC Plus, we

Table 1
Noble gas (He, Ne, Ar) abundances and isotopic ratios of the 2007–2008 Oldoinyo Lengai xenoliths.

| Sample | Name | mml | Weight | Helium | | | Neon | | | Argon | | | | | | | | | |
|--------|---------------------|-----|--------|-------------------------|----------------------------------|---------------------|------------------------------------|------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|-------|-------|------------------|------|------|
| | | | | ⁴ He | ³ He/ ⁴ He | (R/R _A) | ²⁰ Ne/ ²⁰ Ne | ²⁰ Ne | ²⁰ Ne/ ²² Ne | ²¹ Ne/ ²² Ne | ³⁶ Ar | ⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar | ³⁸ Ar/ ³⁶ Ar | ⁴ He/ ⁴⁰ Ar ^a | | | | | |
| | | | mg | 10 ⁻¹² mol/g | ± | ± | ± | ± | 10 ⁻¹⁵ mol/g | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | 10 ⁻² | ± | |
| 10TL01 | 10TL01-1 | cpx | 342 | 1.30 | 0.13 | 6.68 | 0.62 | 932 | 1.40 | 0.02 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| | 10TL01-2 | cpx | 308 | 3.86 | 0.37 | 2.42 | 0.36 | 760 | 5.08 | 0.07 | 9.89 | 0.10 | 28.8 | 0.6 | 1.065 | 0.014 | 374 | 18 | 19.1 |
| 10TL05 | 10TL05 ^a | cpx | 334 | 3.31 | 0.06 | 6.60 | 1.14 | 390 | 8.50 | 0.27 | 9.97 | 0.63 | 30.7 | 2.7 | 2.140 | 0.001 | 675 | 12 | 18.8 |
| | 10TL05-1 | cpx | 314 | 5.19 | 0.50 | 6.62 | 0.40 | 789 | 6.58 | 0.09 | 9.75 | 0.10 | 30.8 | 0.8 | 1.459 | 0.017 | 377 | 17 | 18.9 |
| | 10TL05-2 | cpx | 322 | 7.35 | 0.71 | 7.24 | 0.44 | 6110 | 1.20 | 0.02 | 10.77 | 0.73 | 36.9 | 3.0 | 1.082 | 0.013 | 415 | 4 | 18.9 |
| 10TL06 | 10TL06-1 | cpx | 332 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0.883 | 0.011 | 332 | 27 | 18.7 | 1.6 |
| | 10TL06-2 | cpx | 344 | 1.39 | 0.13 | 5.79 | 0.82 | 741 | 1.87 | 0.03 | 9.46 | 0.20 | 27.3 | 3.7 | 0.395 | 0.005 | 398 | 16 | 18.8 |
| 14TG21 | 14TG21 | ol | 330 | 4.20 | 0.40 | 4.89 | 0.72 | 846 | 4.97 | 0.07 | 9.57 | 0.10 | 30.0 | 0.9 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |

n.d. - no data due to high blank contributions (≥ 20%).

mml - analyzed minerals; cpx - clinopyroxene, and ol - olivine.

^a Sample 10TL05 was analyzed using a Helix MC Plus, whereas all other samples were analyzed using a VG5400.

corrected the ²⁰Ne signal for interference from HF⁺, assuming a constant HF⁺ signal of 0.004 V. Given the high mass resolution of the MC Plus (~1800), ⁴⁰Ar⁺⁺ is partially resolved from the peak of interest (Honda et al., 2015). The CO₂⁺ signal was monitored after each analysis, and the ²²Ne signal was corrected using a CO₂⁺⁺/CO₂⁺ ionization ratio of 0.8%.

Standard and blank analyses were performed before and after each mineral sample analysis, using the same protocol as for the samples. Notably, the standard aliquot was diluted in the purification line in order to match the ion intensities of the samples. Air was used to determine analytical sensitivity and reproducibility, except for helium, for which we used the standard HESJ of Matsuda et al. (2002) with ³He/⁴He of 20.63 ± 0.10 R_A. The reproducibility of standard measurements was on the order of 1.8% for argon, 2.6% for neon, and 9% for helium abundances, whereas the reproducibility of the isotopic ratio of the helium standard is 3.5%. Blank contributions to sample analyses were ≤ 15% for ²⁰Ne (1 × 10⁻¹⁶ mol) and ≤ 10% for ³⁶Ar (5 × 10⁻¹⁶ mol; with the exception of gas-poor sample 14TG21, for which the Ar blank represented 24%); helium blanks were below the detection limit (≤ 10⁻¹⁶ mol). Analyses with blank contributions ≥ 20% are not considered for further discussion. The uncertainty attributed to the data (1 sigma) includes both internal (i.e., counting statistics) and external (i.e., standard reproducibility) analytical uncertainties.

The helium isotopic composition and the ⁴He/²⁰Ne ratio of fumarole gases were analyzed with the Helix SFT multicollector noble gas mass spectrometer, following separation of the He-Ne fraction from the heavy noble gases using liquid nitrogen cooled activated charcoal. The standard reproducibility of the helium isotope ratio was better than 5%, and blank contributions were below the detection limit (therefore assumed to be negligible). Fumarole gas analyses were bracketed by blank and air-standard measurements. Neon isotope ratios were measured with the Helix MC Plus on a separate gas aliquot. However, the measured ratios were not corrected for possible mass interferences. Therefore, the reported ²⁰Ne/²²Ne and ²¹Ne/²²Ne ratios should be used with caution.

4. Results

4.1. Helium isotopic composition of the deep- and mid-crust magmatic system

Olivine and pyroxene separates, which are inferred to reflect, in the present study, the noble gas composition of the deep- and mid-crust magmatic system at Oldoinyo Lengai, respectively, have helium concentrations ranging from 1.30 × 10⁻¹² to 7.35 × 10⁻¹² mol/g and high ⁴He/²⁰Ne ratios of 390–6110 (Table 1). Helium isotopic compositions of pyroxenes of the three cognate xenoliths (10TL01, 10TL05, 10TL06) and olivines of the cumulate xenolith (14TG21) vary between 2.42 ± 0.36 and 7.24 ± 0.44 R_A. The lowest pyroxene helium isotope ratio (2.42 R_A) of sample 10TL01-2 is enigmatic; the high ⁴He/²⁰Ne of these pyroxenes (760) is indistinguishable from the other mineral separates, and rules out air contamination as the cause of the low ³He/⁴He. Furthermore, since all pyroxene samples are products of the same very recent eruption, post-eruptive radiogenic in-growth of ⁴He cannot have lowered the ³He/⁴He of sample 10TL01-2. Similarly, pre-eruptive in-growth of ⁴He or a significant crustal contamination appears inconsistent with the fact that the ⁴He concentration of sample 10TL01-2 agrees with that of the other samples. Given that its duplicate (10TL01-1) yields ³He/⁴He = 6.68 ± 0.62 R_A, sample 10TL01-2 is excluded from further discussion. Thus, the helium isotope compositions of the cognate xenoliths sampled at the summit of Oldoinyo Lengai vary from 5.79 ± 0.82 R_A for sample 10TL06-2 to 7.24 ± 0.44 R_A for sample 10TL05-2. These ³He/⁴He values overlap with the SCLM (5.2 to 7.0 R_A; Gautheron and Moreira, 2002) and the lower end of the MORB range (7 to 9 R_A; Graham, 2002; Fig. 2).

Table 2
Helium and neon isotopic ratios, and $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ratios, of Oldoinyo Lengai fumaroles.

| Sample | Sampling | # | Temperature | $^3\text{He}/^4\text{He}$ | \pm | $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ | \pm | $^3\text{He}/^4\text{He}$ | \pm | $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ | \pm | $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ | \pm |
|------------|------------|----------|-------------|---------------------------|-------|------------------------------|-------|--------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| Name | Vessel | Fumarole | | (R/R _A) | | | | R _c /R _A | | | | 10^{-2} | |
| OLD14-01 | Cu tube | 1 | 79 °C | 7.07 | 0.29 | 207 | 7 | 7.08 | 0.38 | n.d. | | n.d. | |
| OLD14-03 | Cu tube | 3 | 62 °C | 6.57 | 0.26 | 3.40 | 0.02 | 7.24 | 0.29 | n.d. | | n.d. | |
| OLD14-04_1 | Giggenbach | 3 | 62 °C | 6.91 | 0.28 | 4.72 | 0.02 | 7.41 | 0.30 | 9.87 | 0.02 | 2.99 | 0.027 |
| OLD14-04_2 | | | | n.d. | | n.d. | | n.d. | | 9.83 | 0.03 | 2.88 | 0.031 |
| OLD14-06 | Cu tube | 6 | 79 °C | 6.70 | 0.27 | 6.48 | 0.08 | 7.05 | 0.30 | n.d. | | n.d. | |
| OLD14-07_1 | Giggenbach | 7 | 75 °C | 7.32 | 0.30 | 228 | 1.3 | 7.33 | 0.30 | 10.00 | 0.04 | 2.76 | 0.038 |
| OLD14-07_2 | | | | 7.75 | 0.31 | 462 | 6 | 7.76 | 0.33 | n.d. | | n.d. | |

n.d. – no data due to high blank contributions ($\geq 20\%$).

Olivines of the cumulate xenolith from Oltatwa maar (sample 14TG21) have helium isotopic compositions of $4.89 \pm 0.72 R_A$, agreeing, within error, with the $^3\text{He}/^4\text{He}$ of two of the cognate mid-crustal magma chamber xenoliths. This value is also remarkably similar to pyroxenes from mantle-derived xenoliths of Pello Hill (Hilton et al., 2011). However, given the older eruption age of sample 14TG21 (365 kya; Sherrod et al., 2013), a contribution of radiogenic ^4He from post-eruptive in-growth cannot be ruled out, so the measured isotopic ratio represents a minimum estimate. Therefore, the $^3\text{He}/^4\text{He}$ of olivines of the Oltatwa xenolith cannot be distinguished from those of the Oldoinyo Lengai pyroxenes.

4.2. Neon and argon isotopic compositions of Embalulu Oltatwa and Oldoinyo Lengai

Neon isotopic compositions of Oldoinyo Lengai pyroxenes (10TL01, 10TL05, 10TL06) and Embalulu Oltatwa olivines (14TG21) are similar to the air ratio (Fig. 3). The only exception is sample 10TL05-2, which also records the highest $^3\text{He}/^4\text{He}$ value; these pyroxenes are characterized by $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ and $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ of 10.77 ± 0.73 and 0.037 ± 0.003 , respectively. These values are in the range of the MORB line defined by Moreira et al. (1998) and Sarda et al. (1988), and the SCLM line defined by Gautheron et al. (2005), and indicate mixing of neon derived from the air with MORB or SCLM reservoirs.

Pyroxenes from the cognate xenolith samples of Oldoinyo Lengai are enriched in ^{40}Ar compared to the atmospheric ratio ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 298.56 \pm 0.31$; Lee et al., 2006), with $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ varying from 332 ± 27 to 675 ± 12 (Table 1). Since the xenoliths were erupted very recently, their elevated $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ values cannot result from the post-eruptive radioactive decay of ^{40}K . Instead, such elevated isotopic ratios compared to air indicate mixing between air and a mantle reservoir with a high $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ value; however, the measured isotopic ratio does not permit distinction between the MORB reservoir (maximum $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ of $\sim 44,000$; Moreira et al., 1998) or the deep mantle ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \leq 10,000$; Mukhopadhyay, 2012).

For each mineral sample, ^{40}Ar concentrations are corrected for atmospheric argon by:

$$^{40}\text{Ar}^* = [^{36}\text{Ar}_m] \times \left[\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}} \right)_m - \left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}} \right)_{\text{air}} \right],$$

where $^{36}\text{Ar}_m$ and $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_m$ are the measured ^{36}Ar concentration and argon isotopic ratio, respectively, and $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{air}}$ is the isotopic ratio of air. We assume that all ^{36}Ar is derived from the atmosphere. Our calculated $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ ratios range from 0.41 to 5.69 (Table 1), similar to the calculated $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ mantle production ratio, which is on the order of 2.9 (1.6–4.2) based on the U, Th, and K concentrations of the mantle (Jochum et al., 1983; Graham, 2002). Since equilibrium degassing leads to increased $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ in the residual magma due to the solubility contrast between He and Ar in basaltic melts (Jambon et al., 1986), low $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ values between 1.6 and 4.2 are generally assumed to indicate that samples have not experienced significant

degassing (e.g., Füre et al., 2010). Our calculated $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ values are therefore consistent with their parent Oldoinyo Lengai melts being relatively undegassed. The undegassed cognate xenoliths are thus consistent with an origin as partially crystallized crystal mushes that document the mid-crustal magma chamber.

4.3. He and Ne compositions of Oldoinyo Lengai fumaroles

The measured helium isotopic compositions of Oldoinyo Lengai fumaroles sampled in 2014 range from $6.57 \pm 0.26 R_A$ to $7.75 \pm 0.31 R_A$. These helium isotope ratios were corrected for atmospheric contamination on the basis of the $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ratio measured in the gas samples (Sano and Wakita, 1985). The corrected helium isotopic ratios (R_c) agree within error, varying from $7.05 \pm 0.30 R_A$ for fumarole #6 to $7.76 \pm 0.33 R_A$ for sample 2 from fumarole #7 (Fig. 4), with an average fumarolic value of $7.31 \pm 0.24 R_A$. Notably, replicate analyses of sample OLD14-07 yielded consistent results of 7.33 ± 0.30 and $7.76 \pm 0.33 R_A$. In general, the helium isotopic compositions of the 2014 Oldoinyo Lengai fumarole samples are comparable to the lower end of the MORB range; however, uncertainties on the measurements are large enough that no clear distinction can be made between a MORB and SCLM signature.

Neon isotopic ratios of samples OLD14-07 and OLD14-04 that were collected in the Giggenbach bottles are $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 9.83\text{--}10.00$ and $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0.028\text{--}0.029$, and have not been corrected for possible mass interferences. Notably, these values are similar to the isotopic signature of air (Fig. 3), indicating severe atmospheric contamination of the collected gases. Therefore, no inference can be made about the neon signature of the Oldoinyo Lengai mantle source based on the fumarolic gases.

5. Discussion

5.1. Spatial distribution of helium isotopes, and carbonatite genesis

In Fig. 2, our xenolith-hosted mineral samples are compared to other xenoliths sampled in the Arusha volcanic province within 100 km of Oldoinyo Lengai (Pik et al., 2006; Hilton et al., 2011; Halldórsson et al., 2014). The five pyroxene samples that document the active mid-crustal magma chamber have an average $^3\text{He}/^4\text{He} = 6.58 \pm 0.46 R_A$, in excellent agreement with $6.78 \pm 0.13 R_A$ previously reported for pyroxenes from the Oldoinyo Lengai summit (Hilton et al., 2011). Thus, all measurements of summit xenoliths are similar. Furthermore, olivines of a mantle peridotite xenolith at the nearby Embalulu Kirurum volcano are comparable, with $^3\text{He}/^4\text{He} = 5.91 \pm 0.12 R_A$ (Hilton et al., 2011). The deep crustal cumulative xenolith from the adventive eastern flank maar of Oldoinyo Lengai (Embalulu Oltatwa) is characterized by a slightly lower $^3\text{He}/^4\text{He}$ of $4.89 \pm 0.72 R_A$; however, post-eruptive radiogenic ingrowth may have affected this sample. Within error, both the Oltatwa (deep crustal) and Embalulu Kirurum (mantle) sources have helium isotope compositions similar to Oldoinyo

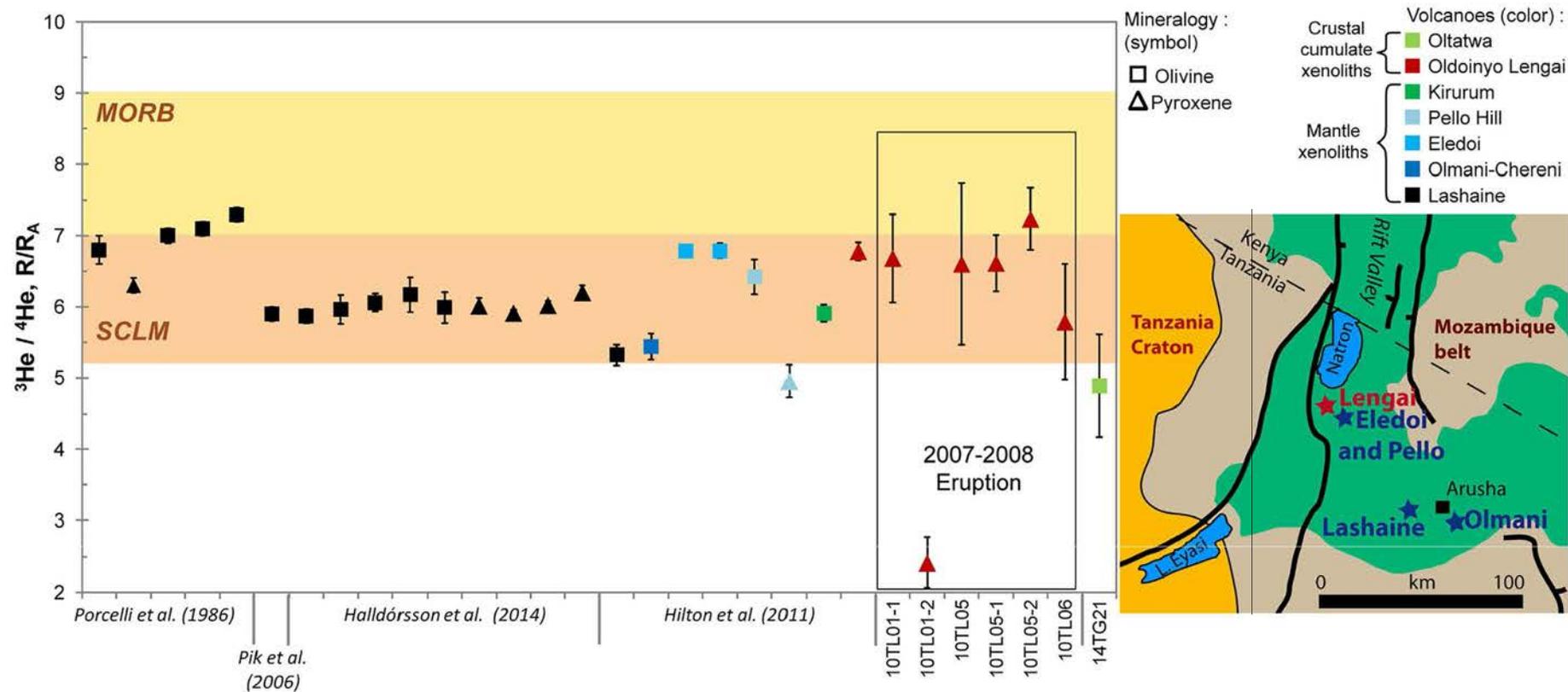


Fig. 2. Measured helium isotopic ratios (R/R_A) from in-vacuo crushing analyses of pyroxene (triangles) and olivine (squares) in xenoliths from the east branch of the EAR. Symbol colors indicate the sampled volcanoes. Oltatwa is a maar on the Eastern flank of the Oldoinyo Lengai. The typical range for the depleted mantle (MORB; 7–9 R_A ; Graham, 2002) and SCLM (5.2–7.0 R_A ; Gautheron and Moreira, 2002) are indicated in yellow and orange, respectively. The map represents a simplified geological map of the Arusha region, with volcanic rocks show in green, and sampled volcanoes indicated by stars. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

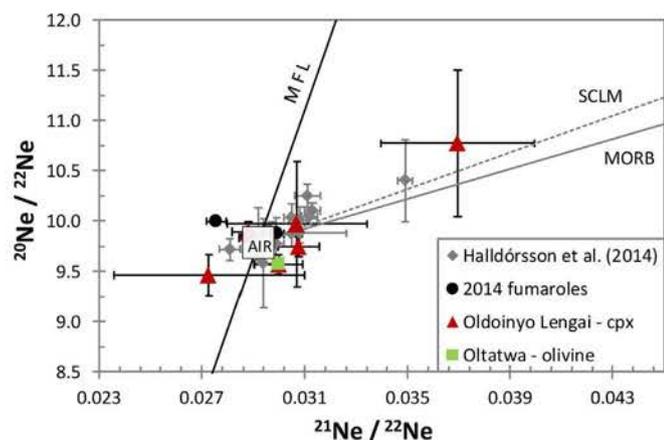


Fig. 3. Neon isotope systematics ($^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ vs. $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$) of minerals and fumaroles from Oldoinyo Lengai and Oltatwa maar. One clinopyroxene (cpx) sample lies on the MORB or SCLM lines (Moreira et al., 1998; Sarda et al., 1988), indicating mixing between the MORB or SCLM end-member and air. Gray data points are from northern Tanzania (Halldórsson et al., 2014). MFL is the mass fractionation line.

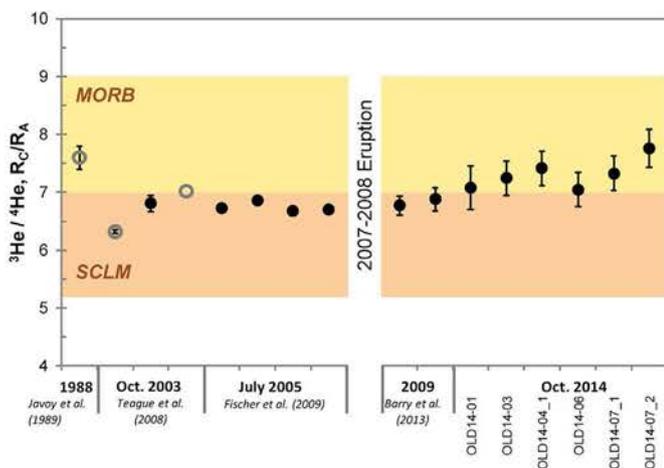


Fig. 4. Corrected helium isotopic ratios (R_c/R_A) of Oldoinyo Lengai fumaroles, where R_c is the $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio corrected for atmospheric contamination. Data are shown as a function of relative time, and include five fumaroles from this study and results from the literature (Javoy et al., 1988; Teague et al., 2008; Fischer et al., 2009; Barry et al., 2013). Gray data points represent uncorrected $^3\text{He}/^4\text{He}$ values (R/R_A). The typical range of the depleted mantle (MORB; 7–9 R_A ; Graham, 2002) and SCLM (5.2–7.0 R_A ; Gautheron and Moreira, 2002) are indicated in yellow and orange, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Lengai.

At about 10 km from Oldoinyo Lengai, mantle-derived olivines from the Eledoi volcano have $^3\text{He}/^4\text{He} = 6.69 \pm 0.10 R_A$ (Hilton et al., 2011), values overlapping with our crustal pyroxene and olivine measurements at Oldoinyo Lengai. Still further away, mantle xenoliths from Lashaine and Olmani-Chereni volcanoes have helium isotopic ratios of $6.02 \pm 0.10 R_A$ (based on 10 measurements) and $5.44 \pm 0.18 R_A$, respectively (Halldórsson et al., 2014). Porcelli et al. (1986) reported higher values of $6.9 \pm 0.3 R_A$ for Lashaine olivines, but their samples might have been affected by a cosmogenic ^3He contribution (Porcelli et al., 1987). Thus, although the $^3\text{He}/^4\text{He}$ of the Olmani-Chereni mantle source is slightly lower than that of Oldoinyo Lengai, Lashaine records a similar value.

Two helium isotopic measurements of Pello Hill mantle xenoliths are presented in Fig. 2; crushing of olivine produced a result of $6.42 \pm 0.25 R_A$, and crushing of pyroxene produced $4.95 \pm 0.23 R_A$ (Hilton et al., 2011). This result is consistent with the notion that pyroxene is more susceptible to diffusive helium exchange with the

crust because of its lower closure temperature (e.g., Shaw et al., 2006), implying that the helium isotope composition of olivine is a more reliable volatile source tracer. We note that at the summit of Oldoinyo Lengai, no olivine-bearing sample was found during field sampling in 2014. However, since our samples are cognate xenoliths, i.e., they were crystallizing just before transport to the surface in 2008, we expect that there was insufficient time for radiogenic ^4He production and diffusion of helium to have significantly affected their helium isotopic compositions.

Within analytical uncertainties, mantle xenoliths of the Arusha volcanic province and the deep and mid-crustal magma chambers of Oldoinyo Lengai record a SCLM helium isotope signature (Fig. 2). Hence, based on helium isotopes alone, the mantle source sampled by various silicate (basanite, nephelinite, and melilitite) volcanoes cannot be distinguished from that of the Oldoinyo Lengai carbonatitic system, indicating that carbonatite and alkaline magmas of the Arusha volcanic province do not result from melting of different mantle domains. Fischer et al. (2009) demonstrated that a low degree of partial melting of a relatively C-poor (≤ 300 ppm C) lithospheric mantle occurs below the Oldoinyo Lengai. Therefore, Mitchell and Dawson (2012) proposed a carbonatite genesis model by protracted differentiation until immiscibility between carbonate and silicate magmas. Considering our results and these studies (Fischer et al., 2009; Mitchell and Dawson, 2012), carbonatite genesis must therefore be unrelated to compositional variations of the mantle source or to melting parameters, but rather related to the extreme differentiation that occurs at Oldoinyo Lengai.

5.2. Identification of a metasomatized SCLM mantle domain

Halldórsson et al. (2014) suggested that helium and neon isotopic compositions of the EAR represent mixing between a mantle plume and either a depleted MORB mantle (DMM) or SCLM component. The presence of a mantle plume is better supported by high $^3\text{He}/^4\text{He}$ in the Afar (north) and Rungwe (south) provinces than in the central EAR (Kenya and northern Tanzania) where xenoliths record DMM or SCLM He signatures (Pik et al., 2006; Hilton et al., 2011; Barry et al., 2013) with little to negligible plume contribution. The helium isotopic compositions of crustal and mantle xenoliths from Oldoinyo Lengai and nearby volcanoes are consistent with an important contribution of a SCLM mantle source (Fig. 2). This conclusion is in agreement with petrographic, geochemical, and isotopic (Sr, Nd, and Li) investigations revealing the regional old cratonic lithospheric mantle to be heterogeneous and pervasively metasomatized by asthenospheric melts (Dawson and Smith, 1988; Rudnick et al., 1993; Aulbach et al., 2008). The Sr-Nd-Pb isotopic compositions of the various alkaline magmas from Oldoinyo Lengai similarly indicate an EM1-like lithospheric mantle source that has been metasomatized by melts/fluids with HIMU-DMM affinity (Bell and Simonetti, 1996). Based on CO_2 , He, N_2 , and Ar isotopes, Fischer et al. (2009) argued that volatiles emitted near the summit of Oldoinyo Lengai are MORB-like, indicating a volatile signature similar to that of the degassed convecting upper mantle. Altogether, those previous studies and our new results, support a model in which the source of Oldoinyo Lengai magmas is the lithospheric mantle that has been enriched and intensely metasomatized by fluids/melts that derive from the degassed upper convecting mantle (DMM-like). An alternative model with an asthenospheric mantle derived melt (DMM-like) interacting during its ascent with the metasomatized and enriched lithospheric mantle would also support the data.

5.3. Gases throughout the plumbing system to fumaroles

The exceptional cognate xenoliths of the 2007–2008 eruption allow direct access to the volatile composition of the active magma chamber. The helium isotopic composition of six mineral samples from this eruption varies from 5.79 ± 0.82 to $7.24 \pm 0.44 R_A$, with an average

value of $6.58 \pm 0.46 R_A$. This value is quite close to the average $^3\text{He}/^4\text{He}$ of $7.31 \pm 0.24 R_A$ characterizing the five fumaroles sampled in 2014. Therefore, all of the most recent helium isotope ratio measurements at Oldoinyo Lengai are similar within analytical uncertainties. Furthermore, the similarity between cognate xenolith and fumarolic values reveals that volatiles in the magma chamber are nearly identical to the fumarolic gases emanating at the surface.

The similarity of the hydrothermal fluid in the magma chamber and at the surface raises two salient points. First, no contamination or assimilation (which would decrease the $^3\text{He}/^4\text{He}$ of the gas phase en route to the surface) is evidenced by the helium isotopic compositions of either fumarolic gases or fluids trapped in minerals from the crustal magma chamber. Second, the cognate xenoliths record the primary volatile component during an explosive eruption, which is impossible to monitor from fumarolic gas emissions during explosive eruptive activity.

5.4. Temporal evolution of the Oldoinyo Lengai helium isotopic compositions

Oldoinyo Lengai fumarole samples collected in October 2014 are compared to previous gas samples collected between 1988 and 2009 (Fig. 4). The average helium isotope ratio of the fumaroles sampled in October 2014 is $7.31 \pm 0.24 R_A$, in agreement with the only other reported fumarolic sample since the 2007–2008 explosive eruption ($6.82 \pm 0.25 R_A$; Barry et al., 2013). Prior to the explosive eruption, fumarolic gas values have been reported as $6.74 \pm 0.07 R_A$ in 2005 (Fischer et al., 2009), $6.72 \pm 0.30 R_A$ in October 2003, Teague et al. (2008), and $7.6 \pm 0.2 R_A$ in 1988 (Javoy et al., 1988). Fumarole analyses pre-dating the 2007–2008 explosive eruption were sampled at the active north crater of Oldoinyo Lengai, which resembled a flat platform, marked by several hornitos formed during natrocarbonatite flow emissions (Kervyn et al., 2008; Keller and Krafft, 1990). The 2007 sub-Plinian eruption destroyed the platform, creating a deep crater (Fig. 1B and C). Although this morphology change impacted the surface location of fumaroles, and despite recharge by a less-evolved melt in the mid-crustal magma chamber (e.g., Bosshard-Stadlin et al., 2014), the helium isotopic composition of fumarolic emissions remained fairly unaffected, certifying that the deep volatile plumbing system has remained stable. The Oldoinyo Lengai hydrothermal system thus appears to have been stable since at least 1988, with a fumarolic gas source that has not significantly evolved.

6. Conclusion

Noble gas (He, Ne, Ar) measurements of various mantle and crustal xenoliths and fumaroles from Oldoinyo Lengai provide new constraints on the genesis, evolution, and architecture of the only active carbonatite system. Helium isotopic compositions of deep crustal xenoliths (deep cumulates), the mid-crustal active magma chamber, and summit fumaroles are similar. Neon and argon isotopic compositions provide constraints on the degree of degassing and the source mantle domain. Our results show that:

- Helium isotope ratios of summit fumaroles and deep- and mid-crustal magma chambers below Oldoinyo Lengai are similar to numerous mantle xenoliths from the Arusha volcanic province that indicate a SCLM mantle source.
- The mantle source is suggested to be an old, cratonic, heterogeneous, and enriched SCLM, which has suffered extensive metasomatism by fluids or melts derived from the degassed convecting mantle (MORB type), although an asthenospheric melt interacting with the heterogeneous and metasomatized SCLM may also match with the data.
- The similarity between the helium isotope compositions of carbonatite and silicate volcanoes of the Arusha volcanic province

supports a model in which carbonatites result from melting of a similar source as their silicate counterparts, but differ by following a complex liquid line of descent.

- Helium isotope compositions of fumaroles are similar to samples derived from the deep- and mid-crustal magma chambers, arguing against crustal contamination or air assimilation during magma and volatile ascent.
- Cognate xenoliths sample volatiles during brief episodes of sub-Plinian silicate magma emissions at this dominantly (over the last century) carbonatite volcano.
- Fumarolic helium isotope compositions have remained fairly constant since 1988, including during and after the sub-Plinian 2007–2008 eruption, demonstrating that the hydrothermal system is deeply rooted, with an architecture that has been stable for a minimum of 30 years.

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.08.015>.

Acknowledgments

This contribution is dedicated to the memory of Pete Burnard with whom we loved sharing time, his knowledge and happiness during East African field trips. Clémentine Le Gentil is thanked for her help with the analytical treatment of the fumarole data. Constructive reviews by Masahiko Honda, Samuel Niedermann and an anonymous reviewer are gratefully acknowledged. We thank the Tanzania commission for science and technology (COSTECH) for the field permits. We thank all the guides and porters for their help during field work. The authors acknowledge the help of Robert Dennen for English editing. This work has been supported by the French National Research Agency through the national program “Investissements d’avenir” with the reference ANR-10-LABX-21-01/LABEX RESSOURCES21, and through the project GECO-REE (ANR-16-CE01-0003-01; P.I.: Lydéric France). This study was also supported by the Région Lorraine, and PNP and CESSUR programs from INSU-CNRS (grants to Lydéric France). This is CRPG contribution no 2531, and GECO-REE contribution no 01.

References

- Albaric, J., Perrot, J., Déverchère, J., Deschamps, A., Le Gall, B., Ferdinand, R.W., Petit, C., Tiberi, C., Sue, C., Songo, M., 2010. Contrasted seismogenic and rheological behaviours from shallow and deep earthquake sequences in the North Tanzanian Divergence, East Africa. *J. Afr. Earth Sci.* 58 (5), 799–811. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2009.09.005>.
- Aulbach, S., Rudnick, R.L., McDonough, W.F., 2008. Li-Sr-Nd isotope signatures of the plume and cratonic lithospheric mantle beneath the margin of the rifted Tanzanian craton (Labait). *Contrib. Mineral. Petrol.* 155 (1), 79–92. <http://dx.doi.org/10.1007/s00410-007-0226-4>.
- Barry, P.H., Hilton, D.R., Fischer, T.P., de Moor, J.M., Mangasini, F., Ramirez, C., 2013. Helium and carbon isotope systematics of cold “mazuku” CO₂ vents and hydrothermal gases and fluids from Rungwe Volcanic Province, southern Tanzania. *Chem. Geol.* 339, 141–156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.003>.
- Bell, K., Simonetti, A., 1996. Carbonatite magmatism and plume activity: implications from the Nd, Pb and Sr isotope systematics of Oldoinyo Lengai. *J. Petrol.* 37 (6), 1321–1339. <http://dx.doi.org/10.1093/ptrology/37.6.1321>.
- Bosshard-Stadlin, S.A., Mattsson, H.B., Keller, J., 2014. Magma mixing and forced exsolution of CO₂ during the explosive 2007–2008 eruption of Oldoinyo Lengai (Tanzania). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 285, 229–246. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2014.08.017>.
- Burnard, P., Zimmermann, L., Sano, Y., 2013. The noble gases as geochemical Tracers: history and background. In: Burnard, P. (Ed.), *The Noble Gases as Geochemical Tracers*. Springer, Berlin Heidelberg, pp. 1–15.
- Dawson, J.B., 2012. Nephelinite–mellilite–carbonatite relationships: evidence from Pleistocene–recent volcanism in northern Tanzania. *Lithos* 152, 3–10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2012.01.008>.
- Dawson, J.B., Smith, J.V., 1988. Metasomatized and veined upper-mantle xenoliths from Pello Hill, Tanzania: evidence for anomalously-light mantle beneath the Tanzanian sector of the East African Rift Valley. *Contrib. Mineral. Petrol.* 100 (4), 510–527. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00371380>.
- Dunai, T.J., Porcelli, D., 2002. Storage and transport of noble gases in the subcontinental lithosphere. *Rev. Mineral. Geochem.* 47 (1), 371–409. <http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2002.47.10>.

- Fischer, T.P., Burnard, P., Marty, B., Hilton, D.R., Füre, E., Palhol, F., Sharp, Z.D., Mangasini, F., 2009. Upper-mantle volatile chemistry at Oldoinyo Lengai volcano and the origin of carbonatites. *Nature* 459 (7243), 77–80. <http://dx.doi.org/10.1038/nature07977>.
- Füre, E., Hilton, D.R., Halldórsson, S.A., Barry, P.H., Hahm, D., Fischer, T.P., Grönvold, K., 2010. Apparent decoupling of the He and Ne isotope systematics of the Icelandic mantle: the role of He depletion, melt mixing, degassing fractionation and air interaction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 3307–3332. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2010.03.023>.
- Gautheron, C., Moreira, M., 2002. Helium signature of the subcontinental lithospheric mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 199 (1–2), 39–47. [http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00563-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00563-0).
- Gautheron, T., Moreira, M., Alle, C., 2005. He, Ne and Ar composition of the European lithospheric mantle. *Chem. Geol.* 217 (1), 97–112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.12.009>.
- Giggenbach, W.F., Goguel, R.L., 1989. *Methods for the Collection and Analysis of Geothermal and Volcanic Water and Gas Samples*. Department of Scientific and Industrial Research, Chemistry Division, Petone, New Zealand.
- Graham, D.W., 2002. Noble gas isotope geochemistry of mid-ocean ridge and ocean island basalts; characterization of mantle source reservoirs. eds. D. Porcelli, C. Ballentine and R. Wieler. *Rev. Mineral. Geochem.* 47, 247–317.
- Halldórsson, S.A., Hilton, D.R., Scarsi, P., Abebe, T., Hopp, J., 2014. A common mantle plume source beneath the entire East African Rift System revealed by coupled helium-neon systematics. *Geophys. Res. Lett.* 41 (7), 2304–2311. <http://dx.doi.org/10.1002/2014GL059424>.
- Hilton, D.R., Halldórsson, S.A., Barry, P.H., Fischer, T.P., de Moor, J.M., Ramirez, C.J., Mangasini, F., Scarsi, P., 2011. Helium isotopes at Rungwe Volcanic Province, Tanzania, and the origin of East African Plateaux. *Geophys. Res. Lett.* 38 (21), 1–5. <http://dx.doi.org/10.1029/2011GL049589>.
- Honda, M., Zhang, X., Phillips, D., Hamilton, D., Deerberg, M., Schwieters, J.B., 2015. Redetermination of the ^{21}Ne relative abundance of the atmosphere, using a high resolution, multi-collector noble gas mass spectrometer (HELIX-MC Plus). *Int. J. Mass Spectrom.* 387, 1–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2015.05.012>.
- Jambon, A., Weber, H., Braun, O., 1986. Solubility of He, Ne, Ar, Kr and Xe in a basalt melt in the range 1250–1600 °C. *Geochemical impactions*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 401–408.
- Javoy, M., Pineau, F., Cheminee, J.L., Krafft, M., 1988. The Gas Magma Relationship in the 1988 Eruption of Oldoinyo Lengai (Tanzania) [abs.]. vol. 69. *Eos (Transactions, American Geophysical Union)*, pp. 1466.
- Jochum, K.P., Hofmann, A.W., Ito, E., Seufert, H.M., White, W.M., 1983. K, U and Th in mid-ocean ridge basalt glasses and heat production, K/U and K/Rb in the mantle. *Nature* 306 (5942), 431–436. <http://dx.doi.org/10.1038/306431a0>.
- Jones, A.P., Genge, M., Carmody, L., 2013. Carbonate melts and carbonatites. *Rev. Mineral. Geochem.* 75 (1), 289–322. <http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2013.75.10>.
- Keller, J., Krafft, M., 1990. Effusive natrocarbonatite activity of Oldoinyo Lengai, June 1988. *Bull. Volcanol.* 52 (8), 629–645. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00301213>.
- Keller, J., Zaitsev, A.N., Wiedenmann, D., 2006. Primary magmas at Oldoinyo Lengai: the role of olivine melilitites. *Lithos* 91 (1), 150–172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2006.03.014>.
- Keller, J., Klaudius, J., Kervyn, M., Ernst, G.G.J., Mattsson, H.B., 2010. Fundamental changes in the activity of the natrocarbonatite volcano Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Bull. Volcanol.* 72 (8), 893–912. <http://dx.doi.org/10.1007/s00445-010-0371-x>.
- Kervyn, M., Ernst, G.G.J., Klaudius, J., Keller, J., Kervyn, F., Mattsson, H.B., Belton, F., Mbede, E., Jacobs, P., 2008. Voluminous lava flows at Oldoinyo Lengai in 2006: chronology of events and insights into the shallow magmatic system. *Bull. Volcanol.* 70 (9), 1069–1086. <http://dx.doi.org/10.1007/s00445-007-0190-x>.
- Klaudius, J., Keller, J., 2006. Peralkaline silicate lavas at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Lithos* 91 (1), 173–190. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2006.03.017>.
- Lee, J.Y., Marti, K., Severinghaus, J.P., Kawamura, K., Yoo, H.S., Lee, J.B., Kim, J.S., 2006. A redetermination of the isotopic abundances of atmospheric Ar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70 (17), 4507–4512. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1563>.
- LeMaitre, R.W. (Ed.), 2002. *Igneous Rocks. A Classification and Glossary of Terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Marty, B., Pik, R., Gezahegn, Y., 1996. Helium isotopic variations in Ethiopian plume lavas: nature of magmatic sources and limit on lower mantle contribution. *Earth Planet. Sci. Lett.* 144 (1–2), 223–237. [http://dx.doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00158-6](http://dx.doi.org/10.1016/0012-821X(96)00158-6).
- Matsuda, J., Matsumoto, T., Sumino, H., Nagao, K., Yamamoto, J., Miura, Y., Kaneoka, I., Takahata, N., Sano, Y., 2002. The $3\text{He}/4\text{He}$ ratio of the new internal He standard of Japan (HESJ). *Geochem. J.* 36, 191–195. <http://dx.doi.org/10.2343/geochemj.36.191>.
- Mattsson, H.B., Nandedkar, R.H., Ulmer, P., 2013. Petrogenesis of the melilititic and nephelinitic rock suites in the Lake Natron-Engaruka monogenetic volcanic field, northern Tanzania. *Lithos* 179, 175–192. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2013.07.012>.
- Mitchell, R.H., Dawson, J.B., 2012. Carbonate-silicate immiscibility and extremely peralkaline silicate glasses from Nasira cone and recent eruptions at Oldoinyo Lengai Volcano, Tanzania. *Lithos* 152, 40–46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2012.01.006>.
- Mollex, G., France, L., Burnard, P., Boudoire, G., 2015. Genesis and Evolution of Highly Alkaline Magmas at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Proceeding of the 13th*.
- Moreira, M., Kunz, J., Allègre, C., 1998. Rare gas systematics in popping rock: isotopic and elemental compositions in the upper mantle. *Science* 279 (5354), 1178–1181. <http://dx.doi.org/10.1126/science.279.5354.1178>.
- Morogan, V., Martin, R.F., 1985. Mineralogy and partial melting of fenitized crustal xenoliths in the Oldoinyo Lengai carbonatitic volcano, Tanzania. *Am. Mineral.* 70 (11–12), 1114–1126.
- Mukhopadhyay, S., 2012. Early differentiation and volatile accretion recorded in deep-mantle neon and xenon. *Nature* 486 (7401), 101–104. <http://dx.doi.org/10.1038/nature11141>.
- Peterson, T.D., Kjarsgaard, B.A., 1995. What are the parental magmas at Oldoinyo Lengai? In: Bell, K., Keller, J. (Eds.), *Carbonatite Volcanism: Oldoinyo Lengai and Petrogenesis of Natrocarbonatites*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 148–162. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-79182-6_12.
- Pik, R., Marty, B., Hilton, D.R., 2006. How many mantle plumes in Africa? The geochemical point of view. *Chem. Geol.* 226 (3–4), 100–114. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.09.016>.
- Porcelli, D.R., O’Nions, R.K., O’Reilly, S.Y., 1986. Helium and strontium isotopes in ultramafic xenoliths. *Chem. Geol.* 54 (3–4), 237–249. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(86\)90139-7](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(86)90139-7).
- Porcelli, D.R., Stone, J.O.H., O’Nions, R.K., 1987. Enhanced $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios and cosmogenic helium in ultramafic xenoliths. *Chem. Geol.* 64 (1–2), 25–33. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(87\)90149-5](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(87)90149-5).
- Rudnick, R.L., McDonough, W.F., Chappell, B.W., 1993. Carbonatite metasomatism in the northern Tanzanian mantle: petrographic and geochemical characteristics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 114 (4), 463–475. [http://dx.doi.org/10.1016/0012-821X\(93\)90076-L](http://dx.doi.org/10.1016/0012-821X(93)90076-L).
- Sano, Y., Wakita, H., 1985. Geographical distribution of $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in Japan: implications for arc tectonics and incipient magmatism. *J. Geophys. Res.* 90, 8729–8741.
- Sarda, P., Staudacher, T., Allègre, C.J., 1988. Neon isotopes in submarine basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 91 (1–2), 73–88. [http://dx.doi.org/10.1016/0012-821X\(88\)90152-5](http://dx.doi.org/10.1016/0012-821X(88)90152-5).
- Shaw, A.M., Hilton, D.R., Fischer, T.P., Walker, J.A., Leeuw, G.A.M., 2006. Helium isotope variations in mineral separates from Costa Rica and Nicaragua: assessing crustal contributions, timescale variations and diffusion-related mechanisms. *Chem. Geol.* 230 (1–2), 124–139. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.12.003>.
- Sherrod, D.R., Magigita, M.M., Kwelwa, S., 2013. *Geologic map of Oldoinyo Lengai (Oldoinyo Lengai) and surroundings, Arusha Region, United Republic of Tanzania*. U.S. Geological Survey Open-File Report (No. 2013-1306).
- Teague, A.J., Seward, T.M., Harrison, D., 2008. Mantle source for Oldoinyo Lengai carbonatites: evidence from helium isotopes in fumarole gases. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 175 (3), 386–390. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.04.001>.
- Wiedenmann, D., Keller, J., Zaitsev, A.N., 2010. Melilite-group minerals at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Lithos* 118 (1–2), 112–118. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2010.04.002>.
- Zaitsev, A.N., Keller, J., 2006. Mineralogical and chemical transformation of Oldoinyo Lengai natrocarbonatites, Tanzania. *Lithos* 91 (1–4), 191–207. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2006.03.018>.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

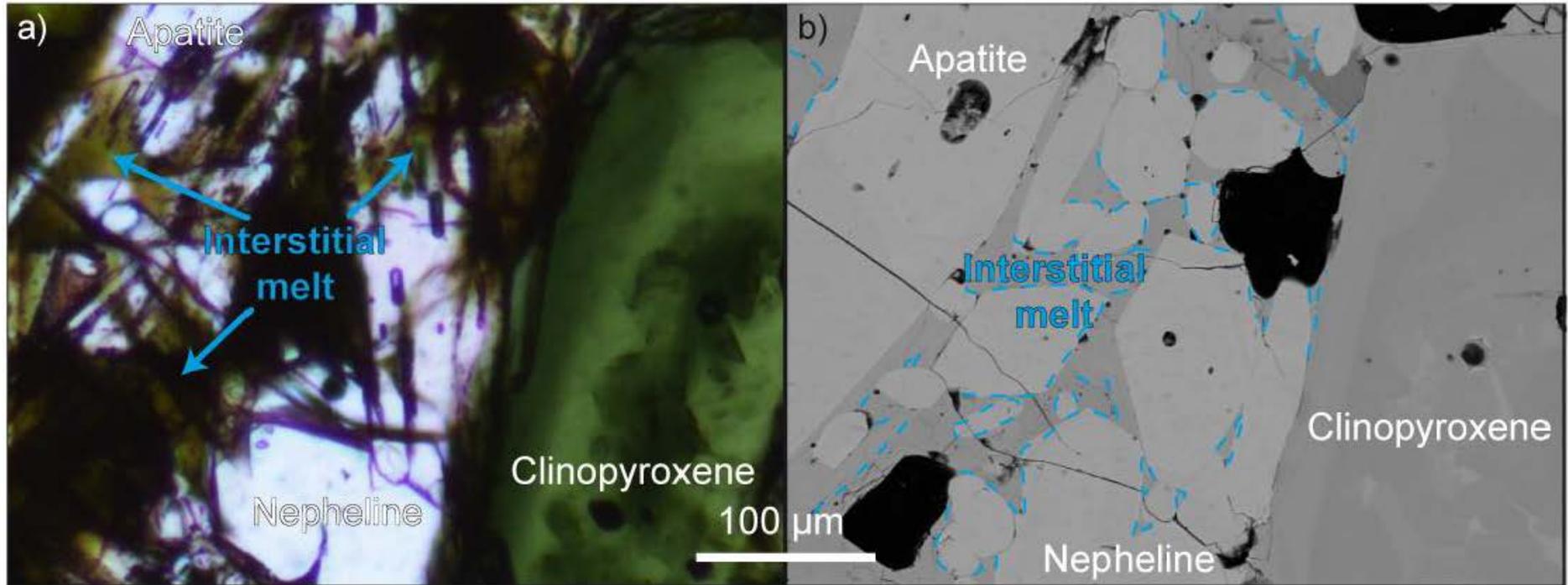


Figure A1 : Photomicrographs of the Oldoinyo Lengai cognate xenolith 10TL01 a) plane-polarized light, and b) BSE image, the dashed blue line highlights the interstitial liquid located at grain boundaries.

3.3 Mise en perspectives des résultats obtenus

Le schéma présenté dans la Figure 3.3 montre les principales conclusions et interprétations obtenues lors de l'étude des signatures en gaz rares présents dans les gaz volcaniques de surface et les inclusions fluides. Cette étude nous a permis d'avoir une vue globale du volcan : de la source jusqu'à la surface, mais aussi de l'évolution de l'Oldoinyo Lengai au cours des dernières décennies. De plus, la signature en hélium similaire des xénolites mantelliques de la région d'Arusha, des xénolites cogénétiques de l'éruption de 2007-2008 et des fumerolles attestent de l'absence de contamination crustale ou hydrothermale de la lave au cours de son ascension de la source jusqu'à la surface.

FIGURE 3.3 – Schéma conceptuel (sur la page suivante) de la compréhension de l'architecture du volcan Oldoinyo Lengai grâce aux signatures (des isotopes de l'hélium) des fumerolles et des tephra de l'Oldoinyo Lengai. Les échelles verticales et horizontales ne sont pas représentatives sur ce schéma. Les résultats obtenus dans le chapitre 3 sont présentés en rose.

Aucune contamination crustale ou atmosphérique entre la source type SCLM, la chambre magmatique et la surface

Systèmes magmatique et hydrothermal stables depuis 1988 indépendamment du changement de morphologie induit par les éruptions explosives

${}^3\text{He}$ 7.31 \pm 0.24 R_A (fumeroles)

${}^3\text{He}$: 6.58 \pm 0.46 R_A
inclusions fluides

Source SCLM (5.2 to 7.0 R_A) identique aux volcans silicatés de la région d'Arusha (manteau lithosphérique métasomatisé par des fluides/liquides issus d'un manteau de type MORB)

Chapitre 4

Localisation et caractérisation de la chambre magmatique active lors de l'éruption de 2007-2008

Table des matières du chapitre

| | | |
|------------|---|------------|
| 4.1 | Surveillance géophysique en 2007-2008 | 82 |
| 4.2 | Magma composition and architecture of the active deep plumbing system at Oldoinyo Lengai carbonatite volcano, Tanzania | 84 |
| 4.2.1 | Article | 84 |
| 4.2.2 | Supplementary material | 113 |
| 4.3 | Mise en perspectives des résultats obtenus | 129 |

La signature isotopique en hélium des fumerolles et de la chambre magmatique active de l'Oldoinyo Lengai a permis de caractériser la source du volcan et de démontrer l'absence de contamination crustale ou atmosphérique des magmas (Chapitre 3). Tout cela nous a permis d'avoir une vue d'ensemble du système magmatique de la source aux fumerolles. Cependant, il est aussi important d'étudier en détails les processus tels que la cristallisation, le mélange magmatique, l'assimilation qui ont souvent lieu dans la chambre magmatique car ils sont à l'origine de l'évolution de la composition des liquides. Pour avoir accès à ces informations les xénolites cogénétiques associées à l'éruption du 4 septembre 2007 jusqu'en août 2008, présentées dans le chapitre 2, sont idéales comme objets d'étude. Les résultats obtenus lors de cette étude ainsi que l'utilisation des modèles thermobarométriques et de solubilité des volatils ont débouché sur la localisation de la chambre magmatique et nous ont permis de connaître les propriétés physiques (température) et chimiques (composition en éléments majeurs et teneur en volatils) des magmas. Ces travaux sont présentés dans la deuxième partie de ce chapitre et sont sous format d'un article soumis à EPSL au printemps 2017. Ces résultats sont corrélés avec les études de surveillance géophysique qui ont été faites en 2007 dans la région du lac Natron. Ces don-

nées sismiques et InSaR ainsi que leurs relations avec l'éruption de 2007-2008 du Lengai sont présentées plus en détails dans la première partie du chapitre.

4.1 Surveillance géophysique en 2007-2008

Grâce à un réseau de surveillance sismique mis en place au nord de la Tanzanie dans la région du lac Natron, les événements sismiques et volcaniques de la crise de 2007-2008 ont été analysés (Albaric et al., 2010). La chronologie des événements est résumée sur la Figure 4.1.

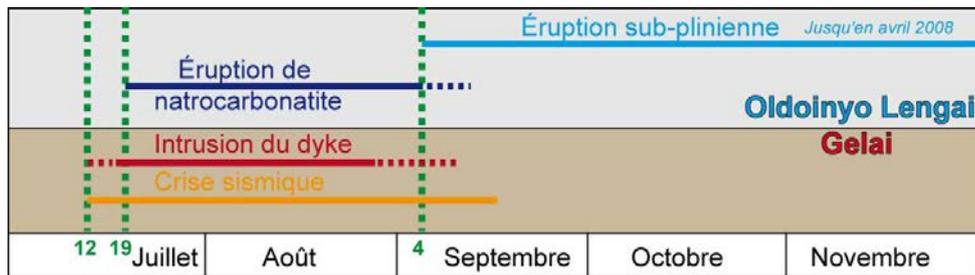


FIGURE 4.1 – Comparaison de la chronologie des événements sismiques de 2007 sous le volcan Gelai avec l'éruption subplinienne du volcan Oldoinyo Lengai, d'après Baer et al. (2008).

Avant le 12 juillet 2007, aucune activité sismique n'était détectée à l'exception des séismes localisés sous le volcan Oldoinyo Lengai provoqués par des éruptions effusives début et fin juin 2007. Entre le 12 et le 17 juillet, un glissement le long d'une faille normale de direction nord-est/sud-ouest initie l'activité sismique sous le Gelai (Calais et al., 2008). La déformation a été quantifiée par Biggs et al. (2009) comme une subsidence d'environ 40 cm. En surface la déformation est visible grâce à des mesures GPS mais est aussi mise en évidence par la formation de petits grabens photographiés par Baer et al. (2008) (Figure 4.2).



FIGURE 4.2 – Photographies des déformations visibles à la surface. a) déformations observées suite au séisme du 17 juillet (vue du sud). b) Formation d'un grabben de 4-6 m de large, parallèle à la déformation principale. c) Déformation à la limite nord du grabben (vue du sud).

Le 17 juillet 2007 a été enregistré l'un des séismes les plus importants de la crise avec une magnitude de 5.9 sur l'échelle de Richter. Cet événement est lié à l'intrusion d'un dyke sous le volcan Gelai. Grâce à des études InSAR (Interferometric Synthetic Aperture Radar) [Biggs et al. \(2009\)](#) ont évalué la dimension du dyke à 7 km de long. Deux jours plus tard, le 19 juillet, une importante éruption de natrocarbonatites a été observée au sommet de l'Oldoinyo Lengai. Il a donc été clairement identifié deux périodes pendant la crise sismique de 2007 : la première liée au glissement sur une faille normale de direction nord-est/sud-ouest (du 12 au 17 juillet) et la deuxième due à la mise en place du dyke (du 17 juillet jusqu'à début septembre).

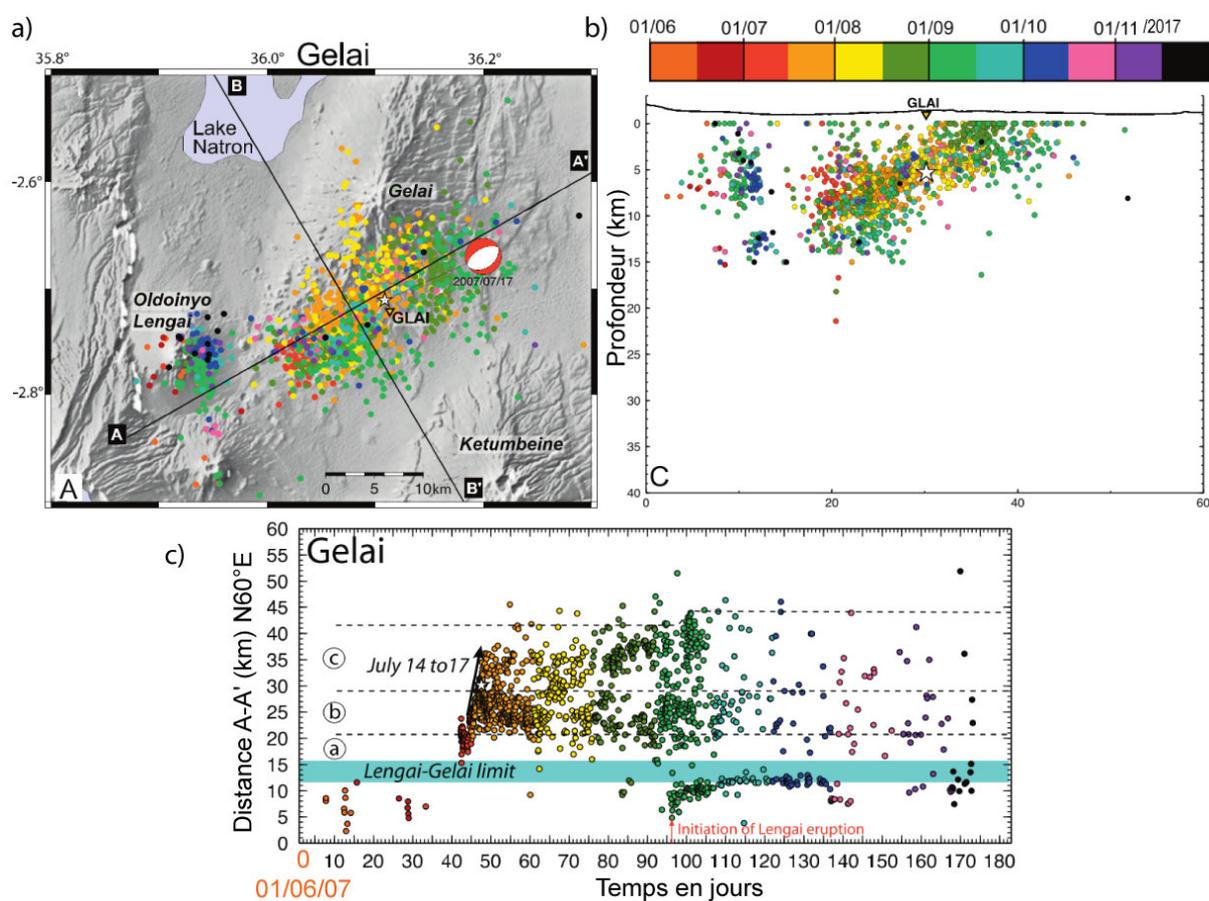


FIGURE 4.3 – Répartition spatiale (géographique et profondeur) et temporelle des séismes enregistrés en 2007 au Nord de la Tanzanie d'après [Albaric et al. \(2010\)](#).

Dans leur étude [Albaric et al. \(2010\)](#) présentent les foyers sismiques localisés spatialement et géographiquement en fonction du temps (Figure 4.3). Sous le volcan Gelai les séismes s'étendent de la surface jusqu'à 13 km de profondeur, alors que sous le volcan Oldoinyo Lengai les séismes définissent deux zones sismiques à 5 km et à 13 km de profondeur. [Baer et al. \(2008\)](#) associent la zone sismique profonde à une chambre magmatique. Les foyers sismiques sous les deux volcans (l'Oldoinyo Lengai et le Gelai) sont éloignés de 5 km de distance. Cependant, ces foyers ne sont pas complètement déconnectés. Les foyers les plus profonds sous l'Oldoinyo Lengai (à 13 km) s'alignent sur un plan plongeant

vers l'Est alors que sous le Gelai les séismes s'alignent sur une ligne en direction sud-ouest nord-est. Ces deux directions dessinées par les foyers sismiques profonds sous les volcans semblent pointer vers une même origine (Figure 4.3 b) cela confirmerait une origine commune entre le dyke mis en place sous le Gelai et le magma injecté sous l'Oldoinyo Lengai. Ces observations démontrent l'association spatiale et temporelle des événements magmatiques et tectoniques au cours de la crise de 2007 au nord de la Tanzanie.

Baer et al. (2008) ont proposé que le séisme du 17 juillet 2007, de magnitude importante, associé à la mise en place du dyke, aurait déstabilisé la chambre magmatique par transmission des ondes sismiques ce qui aurait pu provoquer la croissance des bulles dans la chambre. Cependant, une autre explication a été proposée pour comprendre le changement du style éruptif. Le nouveau magma silicaté injecté aurait réagi avec les magmas plus évolués et carbonatitiques résidents dans la chambre active avant la réinjection. Le mélange aurait provoqué une exolution des gaz, tel que le CO₂, et déclenché l'éruption explosive (Dawson et al., 1992; Bosshard-Stadlin et al., 2014; de Moor et al., 2013). Les inclusions magmatiques piégées dans les phénocristaux des xénolites cogénétiques de l'éruption de 2007-2008 permettent d'avoir directement accès aux conditions telles que la composition et la teneur en volatils du liquide magmatique. À partir de ces compositions magmatiques, des modèles thermobarométriques et de solubilité des volatils permettent de déterminer la pression (donc la profondeur) et la température de la chambre active de l'Oldoinyo Lengai et les données pourront être comparées aux données sismiques.

4.2 Magma composition and architecture of the active deep plumbing system at Oldoinyo Lengai carbonatite volcano, Tanzania

4.2.1 Article

Magma composition and architecture of the active deep plumbing system at Oldoinyo Lengai carbonatite volcano, Tanzania

Gaëlle Mollex^{a*}, Lydéric France^a, Robin Bonnet^a, Roman E. Botcharnikov^b, Sören Wilke^b, Etienne Deloule^a

^a CRPG, UMR 7358, CNRS, Université de Lorraine, 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

^b Institut fuer Mineralogie, Leibniz Universitaet Hannover, Callinstrasse 3, 30167 Hannover, Germany

* Corresponding author email address: gaelle.mollex@mailoo.org

Submitted to Earth and Planetary Science Letters

Keywords: Thermobarometry, 2007-2008 eruption, magma chamber, volatiles solubility, melt inclusions cognate samples

Highlights: (max 125 characters with space)

*The active mid-crustal magma chamber at Oldoinyo Lengai is located at 11.5 ± 3.5 km

*During the 2007–2008 sub-Plinian eruption this magma chamber was recharged with phonolite melt

*Phonolite differentiates to nephelinite from 1060 to 800 °C at Oldoinyo Lengai

*The recharged phonolite melt contains ≥ 3.2 wt.% H₂O and ≥ 1.4 wt.% CO₂

*Experimental determination of mixed H₂O-CO₂ solubility curves for Oldoinyo Lengai phonolite magmas

*Consistency with previous eruptive products suggests a stable plumbing system architecture over the lifetime of the volcano

Abstract: Carbonatite magmas, the main rare earth element reservoir on Earth, are unique in that they contain almost no silica, but >50% primary carbonate. Although more rare than silicate magmas, carbonatites have been produced throughout Earth's history, and on all continents. Their genesis and evolution has been studied for decades, but an integrated model has not yet been presented. Characterization of the magma supply system architecture, and the magma being transferred, is required for to reconstruct the magmatic conditions and processes that ultimately produce carbonatite. Here, we quantify the pressure, temperature, and compositional evolution of magmas during their transfer through the plumbing system of the single active carbonatite volcano on Earth, Oldoinyo Lengai (Tanzania). We characterize the major element compositions and volatile (H₂O and CO₂) contents of cognate xenoliths erupted during the most recent explosive eruptions (2007–2008); these cognate xenoliths document igneous processes occurring within the active magma chamber at the time of eruption. Clinopyroxene-hosted melt inclusions allow us to identify that a phonolitic recharged melt triggered the sub-Plinian eruption. Experimentally determined mixed H₂O-CO₂ solubility models and recalculation of clinopyroxene-melt inclusion equilibrium indicate a main crustal magma chamber at 11.5 ± 3.5 km depth, consistent with geophysical surveys performed during the eruption. The phonolite melt contained ≥ 3.2 and ≥ 1.4 wt.% H₂O and CO₂, respectively, was equilibrated at ~ 1060 °C, and followed, within the identified magma chamber, a liquid line of descent producing nephelinite compositions equilibrated at 880 °C. The identified liquid line of descent is consistent with Oldoinyo Lengai eruptive products from previous eruptions, suggesting that the plumbing system architecture has remained stable over the volcano's lifetime.

1. Introduction

Carbonatites are far less common than silicate magmas, but present on all continents and throughout Earth's history. These magmas are characterized by very low viscosity, low eruption temperature, and exceptionally high trace and rare earth element (REE) contents ([Bell, 2005](#)). Carbonatites and associated alkaline rocks represent the main Nb, F, phosphate, and REE deposits, and thus have major economic impact. Nevertheless, the origin of carbonatites remains poorly constrained, and the igneous processes involved in their genesis, evolution, and REE concentration have yet to be decisively identified and quantified. Oldoinyo Lengai (northern Tanzania) is the only active carbonatite volcano on Earth, erupting alkali-rich natrocarbonatites.

Although still strongly debated, the predominant model for natrocarbonatite genesis requires a low degree of partial melting of a mantle domain that is not especially enriched in C (e.g., [Fischer et al., 2009](#)), followed by protracted differentiation that eventually produces carbonatites by immiscibility (e.g., [Mitchell and Dawson, 2012](#)).

Natrocarbonatites produced at Oldoinyo Lengai have typical effusion temperatures of ~600 °C ([Jones et al., 2013](#)), noticeably low when compared to mantle derived melts. If carbonatite melts form through immiscibility with silicate melts, this raises the question of the equilibrium temperature of the conjugate silicate magmas, and of the magma chamber temperature at depth. More specifically, if we are to identify the origin of natrocarbonatites, we must quantify the equilibrium temperature of the various successive melts involved in their liquid line of descent. Similarly, pressure must be quantified as it influences, among others, phase stability and relations (*thus the liquid line of descent*; e.g., [Kjarsgaard, 1998](#); [Petibon et al., 1998](#)), volatile solubility (*thus the explosivity of eruptions*; e.g., [Shishkina et al., 2014](#)), and the occurrence of immiscibility (*thus natrocarbonatite genesis*; e.g., [Martin et al., 2013](#)).

Although natrocarbonatites form through liquid immiscibility (e.g., [Mitchell and Dawson, 2012](#)), little is known about the conjugate silicate melt. Explosive eruptions and related lava flows at Oldoinyo Lengai represent small time windows during which silicate magmas are emitted, commonly intermixed with natrocarbonatites ([Dawson et al., 1992](#); [Mattsson and Reusser, 2010](#); [Sharygin et al., 2012](#); [Bosshard-Stadlin et al., 2014](#)), highlighting possible recharge of the crustal magma chamber ([Bosshard-Stadlin et al., 2014](#)) or special conditions preventing volatile separation from the magma ([de Moor et al., 2013](#)). The recharged silicate component was identified to be a variably evolved alkali-rich nephelinite in 1917 ([Sharygin et al., 2012](#)) and 1967 ([Dawson et al., 1992](#)), and more specifically a combeite-wollastonite-bearing nephelinite in 2007 ([Bosshard-Stadlin et al., 2014](#)). Such magmas are strongly enriched in H₂O and CO₂ ([de Moor et al., 2013](#)), and in equilibrium with immiscible carbonatite melt ([Sharygin et al., 2012](#); [de Moor et al., 2013](#)). The associated liquid line of descent highlights an evolution toward further silica depletion and alkali enrichment. Precise pressure-temperature estimates have not been performed, although [de Moor et al. \(2013\)](#) recognized that the identified compositions are similar to those produced experimentally at 1 kbar and 700 °C ([Kjarsgaard et al., 1995](#)).

Here we use a twofold approach to determine P-T evolution of the regularly recharged Oldoinyo Lengai crustal magma chamber and track compositional variation during

differentiation. First, we constrain magma storage conditions during the 2007–2008 explosive (sub-Plinian) eruption using the thermo-barometer of [Masotta et al. \(2013\)](#), which was experimentally calibrated to compositions similar to those of the Oldoinyo Lengai magma chamber. Second, we follow a volatile-solubility approach to estimate the entrapment pressure of volatile-rich glass inclusions present in cumulative samples documenting the 2007–2008 active magma chamber. We have experimentally determined the solubility laws of mixed CO₂-H₂O species for compositions characteristic of the Oldoinyo Lengai silicate magmas, and use them as a reference for comparison with measured melt inclusion volatile contents.

2. Geological Setting of Oldoinyo Lengai

Oldoinyo Lengai, a stratovolcano located in northern Tanzania, is in the Gregory Rift segment of the East African rift system, ~16 km south of Natron Lake ([Fig. 1](#)). Volcanic activity in this rifting area was initiated ca. 10 Ma ago ([Macdonald et al., 2001](#)), and the oldest reported activity at Oldoinyo Lengai was dated to 0.37 Ma ago ([Bagdasaryan et al., 1997](#)). Two main periods of activity have been recognized ([Dawson, 1962](#); [Klaudius and Keller, 2006](#)), the first (Lengai I) dominated by phonolites and preserved in the southern part of the present day cone, and the second (Lengai II) dominated by nephelinites and forming the main part of the stratovolcano. Lengai I and II products are dominated by pyroclastic deposits and minor lava flows. The two periods are separated by a major sector collapse ~10 ka ago, as recorded by numerous hummocks in the northern plain separating Oldoinyo Lengai and Natron Lake. Volcanic activity has been restricted to the northeast crater for decades, and is characterized by long periods (>10 years) of carbonatite flow effusion alternating with sub-Plinian to Plinian explosive eruptions. Effused natrocarbonatites are consistently K- and Na-rich ([Keller and Zaitsev, 2012](#)) with characteristic compositions of Na₂O ~ 30 wt%, K₂O ~ 10 wt%, CaO ~ 14–18 wt%, and Na₂O + K₂O > CaO + MgO + FeO. Recent major explosive eruptions in 1884–1885, 1917, 1940, 1966–1967 and 2007–2008 were characterized by mixed silicate and carbonatite magmas (e.g., [Dawson et al., 1992](#); [Keller et al., 2010](#)).

After more than 40 years of mostly effusive eruptions from the northern crater, a major effusive stage in June 2007 transitioned to explosive activity on 4 September 2007. The explosive eruption was characterized by ash plumes >10 km high, and resumed in April 2008 after the emission of ~10⁷ m³ of pyroclastic deposits ([Kervyn et al., 2010](#)). The explosions transformed the

well-known north crater platform with numerous hornitos into a ~400-m-wide and ~130-m-deep crater. According to [Kervyn et al. \(2010\)](#) and [Bosshard-Stadlin et al. \(2014\)](#), the eruption was triggered by massive CO₂ exsolution at magma chamber depth resulting from mixing between newly injected silicate magma and the resident carbonatite magma. Indeed, a geophysical survey highlighted dike migration below Gelai and Oldoinyo Lengai volcanoes ([Delvaux et al., 2008](#); [Albaric et al., 2010](#)), and related studies corroborate recharge of a mid-crustal magma chamber from depth [Bosshard-Stadlin et al. \(2014\)](#). The erupted magma composition evolved during the course of the eruption from natrocarbonatite (with nyerereite and gregoryite minerals) to more silicate melts ([Bosshard-Stadlin et al., 2014](#)). Cognate cumulate xenoliths from the 2007–2008 eruption were collected for this study in 2010 from the most recent pyroclastic deposits on the southern rim of the northern crater. The now-vertical crater rims prevent sampling of the most recent, probably carbonatite, lava flows that are again filling the crater ([Kervyn et al., 2010](#)).

3. Methods and Approach

The detailed petrological study presented herein is based on a suite of unique cognate plutonic samples that document the composition and conditions within the active magma chamber of the 2007–2008 eruption. Specifically, we use compositional data (major elements and mixed H₂O and CO₂ volatiles) of melt inclusions and host clinopyroxenes to determine P-T conditions during melt inclusion entrapment. We experimentally calibrate solubility laws for H₂O-CO₂-bearing fluids in melts of typical Oldoinyo Lengai magma composition.

3.1. Analytical methods

Analyses were performed on polished thin sections and separated single grains that were polished with oil to prevent carbonate dissolution or alteration. Major element concentrations were measured using a CAMECA SX-100 electron microprobe at the Service Commun de Microscopie Électronique et des Microanalyses (Lorraine University, France) or the Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France). Standards were natural silicate minerals (MINERAL1 for SiO₂, MINERAL2 for MgO...) and metals (METAL1 for FeO,...) of known compositions. Analyses were performed using a 15 kV accelerating voltage. Minerals were analyzed using a focused beam and a current of 12 nA, whereas glass measurements were

performed using a spot size of 10 μm and a current of 6 nA to minimize alkali loss and beam damage of volatile-rich glasses.

Volatiles in melt inclusions were measured using a CAMECA IMS-1280 secondary ion mass spectrometer (SIMS) at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (Nancy, France). Clinopyroxene grains containing melt inclusions were hand picked for their purity, and abraded to expose melt inclusions. To prevent any potential carbonate dissolution or carbon contamination of the inclusion, polishing was performed with ethanol on corundum polishing discs. Polished pyroxene grains were then pressed in an indium mount to minimize signal contamination by degassing under vacuum during SIMS analyses. Only large ($>15 \mu\text{m}$) melt inclusions devoid of secondary minerals were considered for SIMS measurements. SIMS measurements were performed with a 10 kV Cs^+ primary beam at an intensity of 5 nA; the beam size on the sample was about 10 μm . Negative secondary ions were measured at a mass resolution ($M/\Delta M$) of 7500 to separate ^{16}OH from ^{17}O and a 30 eV energy offset to minimize the matrix effect. ^{12}C , ^{17}O , ^{16}OH , ^{18}O , and ^{30}Si ions were measured in monocollection mode, and carbon and water contents determined using the $^{12}\text{C}/^{30}\text{Si}$ and $^{16}\text{OH}/^{30}\text{Si}$ ratios. Calibration curves against standards were determined for each day of measurements (see supplementary material A). As matrix effects are common when measuring volatiles with SIMS, a series of phonolite standards containing various amounts of CO_2 and H_2O were prepared at the Institut fuer Mineralogie (IfM, Leibniz Universität, Hannover, Germany). Standards were synthesized using an internally heated pressure vessel at 5 to 6 kbar, 1200 $^\circ\text{C}$, and oxygen fugacities ($\log f\text{O}_2$) of QFM+2 to +3 (where QFM is the Quartz-Fayalite-Magnetite buffer; see supplementary material A). The CO_2 contents of glass standards were measured by combustion and subsequent infrared (IR) spectrometry using an ELTRA CS 800 analyzer at IfM. For each measurement, 5 mg of glass was mixed with 1.5 g of metallic tungsten and 0.3 g of metallic iron. The mixture was inductively melted at $\sim 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ in a cell fluxed with oxygen. Carbon released from the sample glass was completely oxidized to CO_2 and quantitatively analyzed in the IR spectroscopic cell. Measurements were calibrated against a set of silicate and metal standards with known C contents. The H_2O contents of glass standards were measured by Karl-Fischer titration at IfM following the method described in [Behrens et al. \(1996\)](#).

3.2. Experimental determination of volatile solubility in phonolite melts

Volatile solubility in silicate melts strongly depends on pressure, making melt inclusion volatile concentration an excellent geobarometer (e.g., [Dixon, 1997](#); [Moussallam et al., 2013](#)). However, CO₂ and H₂O solubility in silicate melts also strongly depends on melt composition (e.g., [Shishkina et al., 2014](#)). More specifically, silica and alkalis are the main species that affect volatile solubility ([Schmidt and Behrens, 2008](#); [Vetere et al., 2014](#)). Calibrations of volatile solubilities in alkaline systems are very rare (e.g., [Behrens et al., 2009](#); [Lesne et al., 2010a](#); [Lesne et al., 2010b](#); [Iacovino et al., 2013](#); [Shishkina et al., 2014 and references therein](#)). To estimate the entrapment pressure of melt inclusions studied herein, and to prevent any bias related to the use of an inaccurate solubility law, we conducted high pressure solubility experiments at IfM using a synthetic phonolite composition that represents the average composition of the melt inclusions analyzed via SIMS (the same composition as the H₂O- and CO₂-bearing phonolite SIMS standards; Section 3.1). Experiments were performed at 850 °C and 0.5, 1, 3, and 4 kbar in cold seal and internally heated pressure vessels. Experimental durations were varied from 3 to 10 days. Further experimental details are provided in supplementary material A. Chips of quenched glasses were mounted in epoxy and CO₂ and H₂O concentrations measured by SIMS.

3.3. Thermobarometer calculations

Although numerous oxybarometers, thermometers, and barometers based on the composition of single minerals or equilibrated mineral-mineral or mineral-melt pairs have been developed (e.g., [Putirka, 2008](#); [France et al., 2010](#)), most have been calibrated for sub-alkaline series from basalts to rhyolites. However, [Masotta et al., 2013](#) recently calibrated a thermobarometer for equilibrated clinopyroxene (Cpx) and hydrous phonolite and trachyte melts matching perfectly the major element composition of the glasses and cognate xenoliths considered herein (note that the thermobarometer does not account for CO₂ in the melt). For our thermobarometry calculations, we used only large (>5 μm) Cpx-hosted primary melt inclusions with silicate glass and associated shrinkage gas bubble; secondary inclusions (aligned along sealed fractures) and inclusions displaying post-entrapment minerals or visible immiscible carbonatite melt were excluded from consideration. The composition of the entrapped melt is assumed to represent the composition of the melt that crystallized the Cpx, although post-entrapment Cpx crystallization at inclusion margins is likely to have occurred, and thus to have skewed the Cpx-melt equilibrium. Melt inclusion compositions are therefore corrected for post-entrapment

crystallization based on Fe-Mg exchange and the DiHd (diopside + hedenbergite) compositional parameter (as detailed in [section 4.2](#)). Typical errors on temperature and pressure estimates are ± 21 °C and ± 1.16 kbar, respectively (Masotta et al., 2013).

4. Results and Models

4.1. Petrography, mineral and glass geochemistry

The cognate cumulative xenoliths studied herein were among the last products erupted during the 2007–2008 sub-Plinian eruptions at Oldoinyo Lengai. These samples were collected on the southern flank of the northern crater ([Fig. 1](#)). The sampled xenoliths display interstitial glass at grain boundaries, indicating that the melt quenched during rapid ascent of the xenolith to the surface. This quenched glass highlights that the cumulates were crystallizing at depth during the eruption ([Fig. 2e](#)), and are cognate to other magmas from the 2007–2008 eruption. These cognate cumulative xenoliths therefore document igneous processes that were active at depth in a crystal mush zone, and allow quantification of physical and chemical parameters characteristic of the active magma chamber of the 2007–2008 eruption.

Our cognate samples are cumulates of silicate minerals, free of carbonate minerals; representative mineralogy and petrographic characteristics are presented in [Figure 2](#). The cumulates are ijolites ([Elias-Herrera et al., 1991](#)) containing green clinopyroxene, nepheline, apatite, garnet, minor sulfides, titanomagnetite, wollastonite, and interstitial melt. Phase relations (mineral inclusions or mutual inclusive relations) allow us to characterize the crystallization sequence for the main mineral phases. Inclusions of clinopyroxene and apatite are present in nepheline that displays a xenomorphic habit. Some nepheline and rare clinopyroxene are observed included in garnet. Apatite is always late, and wollastonite is only observed at grain boundaries, commonly associated with interstitial melt pockets. These observations lead us to deduce that clinopyroxene crystallized first, followed by garnet, nepheline, apatite, and finally wollastonite. Most minerals contain numerous melt inclusions of ~ 20 μm , on average. Melt inclusions have shrinkage gas bubbles indicating that the inclusions reached volatile saturation before quenching.

The major element compositions of Cpx and Cpx-hosted melt inclusions are presented in [Figures 3](#) and [4](#), and Table B1 in the supplementary material. Cpx compositions vary from diopside to augite; enstatite–wollastonite–ferrosilite compositions (%) vary from 39.5–47.8–12.7

to a more evolved composition of 17.2–44.7–38.1 ([Fig. 3b](#)). Jadeite and aegerine components vary from 2.8 to 10.9 and 12.3 to 28.0, respectively. Cpx grains are commonly zoned, with more evolved external margins, indicating evolution of the parental melt through a crystal mush zone. Rarely (mostly in sample 10TL01), Cpx grains display a patchy zonation that may mimic melt migration through mineral cracks and local differentiation at melt inclusion rims. Melt inclusion compositions vary from phonolite to nephelinite, with SiO₂ varying from 55.6 to 46.8 wt.%, and total alkalis (Na₂O + K₂O) from 17.6 wt.% (with 9.8 wt.% Na₂O, and 7.8 wt.% K₂O) to 22.4 wt.% (with 14.6 wt.% Na₂O, and 7.8 wt.% K₂O; [Fig. 3a](#)). Calcium content varies from 0.3 to 4.8 wt.%, total iron from 4.0 to 8.6 wt.%, and alumina from 11.0 to 20.3 wt.%.

After recalculation for post-entrapment crystallization (see [Section 4.2](#)), melt inclusion compositions correlate with those of host clinopyroxenes, with alkalis increasing, and calcium and silica decreasing with differentiation (i.e., with Mg# decrease; [Figs. 3, 4](#)). The least evolved melt identified herein is a phonolite, and the associated Cpx is diopside. Following previous detailed studies of Oldoinyo Lengai 2007–2008 eruption products (e.g., [Bosshard-Stadlin et al. 2014](#)), the least evolved melt present at magma chamber depth should represent the composition of the melt recharging the magma chamber before the onset of eruption; here we identify that this melt was of phonolitic composition. The transition from phonolite to nephelinite recalls the compositional evolution of Oldoinyo Lengai with time as phonolites are mostly described for the earlier Lengai I, while nephelinites are mostly reported for the more recent Lengai II ([Figure 3a, Klaudius and Keller, 2006](#)). Magmas emitted by Lengai I and Lengai II were nevertheless less enriched in alkalis compared to the melt inclusions investigated in this study. This may either highlight a real difference in melt composition or rather the partial leaching of alkalis during weathering of old samples (e.g., [Zaitsev and Keller, 2006](#)).

4.2. Mineral-melt equilibrium

We use the Cpx-phonolite melt thermobarometer of [Masotta et al. \(2013\)](#) to estimate the P-T conditions of the Oldoinyo Lengai active magma chamber, assuming that the phonolitic to nephelinitic melt inclusions were in equilibrium with their host Cpx at the time of entrapment. However, the melt inclusions might have further evolved by crystallizing in a closed system, producing post-entrapment clinopyroxene overgrowths on inclusion walls and potentially affecting the initial equilibrium relationship between host mineral and melt inclusion. We

therefore correct for post-entrapment crystallization by mathematically ‘dissolving’ pyroxene back into the melt inclusion until entrapment equilibrium is attained. First, Cpx dissolves back into the inclusion following:

$$C_{melt}^i = xC_{cpx}^i + (1 - x)C_{MI}^i, \quad (1)$$

where C_{melt}^i is the unknown concentration of element i in the melt at the time of melt inclusion entrapment, C_{MI}^i is the measured concentration in the melt inclusion (MI) after post-entrapment crystallization, C_{cpx}^i is the measured concentration in Cpx, and x is the fraction of the inclusion affected by post-entrapment crystallization. Here, we consider melt-Cpx equilibrium to be when post-entrapment Cpx crystallization began. The only unknown needed to obtain C_{melt}^i with Equation (1) is x ; as it is not possible to determine x optically, we follow an approach based on the repartition coefficient of Fe-Mg (K_D^{Fe-Mg}) between the host Cpx and the melt inclusion. The measured K_D^{Fe-Mg} is obtained as:

$$K_{D.measured}^{Fe-Mg} = \frac{Fe/Mg_{cpx}}{Fe/Mg_{melt}}, \quad (2)$$

where Fe/Mg_{melt} is calculated from C_{melt}^i (Eq. 1), and equal to C_{MI}^i at $x = 0$. [Masotta et al. \(2013\)](#) demonstrated that Cpx and melt are in equilibrium for a restricted range of K_D^{Fe-Mg} , and that K_D^{Fe-Mg} is dependent on the alkali content of the melt, represented empirically as:

$$K_{D.theoretical}^{Fe-Mg} = \exp(1.735 - 3.056 \frac{10^3}{T(K)} - 1.668 \frac{X_{Na}^{melt}}{X_{Na}^{melt} + X_K^{melt}}), \quad (3)$$

where X_{Na}^{melt} and X_K^{melt} are the respective concentrations of Na and K in the melt upon melt inclusion entrapment. We thus ‘dissolve’ Cpx back into the melt-inclusion by incrementing x (Eq. 1) until $K_{D.measured}^{Fe-Mg}$ (Eq. 2) and $K_{D.theoretical}^{Fe-Mg}$ (Eq. 3) converge. Final K_D values vary from 0.117 to 0.283, with 9.13% post-entrapment crystallization, on average. Recalculated melt

inclusion compositions, measured Cpx compositions, and calculated post-entrapment crystallization fractions are presented in table C1 (supplementary material).

As the Cpx-melt inclusion pairs must be in equilibrium for accurate thermobarometry, we screen our data using a restrictive equilibrium test based on the $DiHd^{cpx}$ component of the measured Cpx composition ([Putirka, 1999](#); [Mollo et al., 2013](#)):

$$DiHd_{measured}^{cpx} = Ca^{cpx} - CaTi^{cpx} - CaTs^{cpx} - CrCaTs^{cpx}, \quad (4)$$

where $CaTi^{cpx} = ({}^{VI}Al^{cpx} - CaTs)/2$, $CaTs^{cpx} = {}^{VI}Al^{cpx} - Jd^{cpx}$, and $CrCaTs = Cr^{cpx}/2$. An empirical expression for $DiHd^{cpx}$ was calibrated experimentally for alkali-rich melts by [Mollo et al. \(2013\)](#):

$$\ln(X_{DiHd-theoretical}^{cpx}) = -2.18 - 3.16X_{TiO_2}^{melt} - 0.365 \ln(X_{AlO_{1.5}}^{melt}) + 0.05 \ln(X_{MgO}^{melt}) - 3858.2 \frac{(X_{EnFs}^{cpx})^2}{T(K)} + \frac{2107.4}{T(K)} - 17.64 \frac{P(kbar)}{T(K)}, \quad (5)$$

where EnFs is the Enstatite + Ferrosilite component of Cpx, and *melt* refers to our recalculated melt inclusion compositions. The difference between $DiHd_{measured}^{cpx}$ (Eq. 4) and $DiHd_{theoretical}^{cpx}$ (Eq. 5), named $\Delta DiHd$, is a good proxy for the degree of disequilibrium between Cpx and melt pairs. We consider only Cpx-melt inclusion pairs with $|\Delta DiHd| \leq 0.165$ as reliable for thermobarometry (see supplementary material for threshold adjustment; $|\Delta DiHd|$ values are presented in table C1). Of 103 Cpx-melt inclusion pairs investigated, 72 match our selection criteria, and can provide reliable P-T estimates. Strong correlation between $Mg\#_{Cpx}$ and $Mg\#$ of the recalculated melt ($R^2 \sim 0.9$; Fig. 3c) attests to the equilibrium conditions of the investigated Cpx-melt inclusion pairs.

4.3. Thermobarometry results

Pressure and temperature estimates obtained from applying the thermobarometer of [Masotta et al. \(2013\)](#) to the cognate cumulates documenting the 2007–2008 active magma chamber at Oldoinyo Lengai are presented in supplementary Table C1 and [Figures 4 and 5](#). The mean estimated pressure is 1.6 kbar, and the mode 1.75 kbar. The relatively narrow range of pressures seems to document entrapment within a single crustal reservoir. No correlation is observed between the recalculated composition of melt inclusions, and the estimated pressure ([Fig. 4](#)).

Temperature estimates vary from 880 to 1060 °C with a mean of 970 °C. Estimated temperatures correlate well with melt and clinopyroxene compositional variations ([Fig. 5](#)) documenting the liquid line of descent; for example, melts trapped at higher temperatures are enriched in MgO and CaO, and depleted in Na₂O and Al₂O₃ compared to melts trapped at lower temperatures ([Fig. 5](#), Table C1). Clinopyroxenes that record higher temperatures are similarly more magnesian and less sodic ([Fig. 5](#), Table B1).

4.4. Volatile solubility in phonolite melts

Volatile (H₂O, CO₂) solubility has been shown to be strongly dependent on pressure and melt composition, with silica- and alkali-rich melts having higher volatile solubilities than basaltic melts (e.g., [Morizet et al., 2014](#); [Shishkina et al., 2014](#)). As volatile solubility data for phonolite and nephelinite melts are limited, we have experimentally determined the solubility of mixed H₂O-CO₂ volatiles for a composition that is representative of the phonolitic to nephelinitic melt inclusions described above. Isobaric solubility curves for mixed H₂O-CO₂ species in phonolite melts ([Fig. 6a](#)) show that the solubility of H₂O-CO₂-bearing fluids strongly increases with pressure. This experimental calibration is used hereafter to interpret volatile contents in natural glasses and further constrain the Oldoinyo Lengai plumbing system architecture.

4.5. Volatiles in 2007-2008 melt inclusions of Oldoinyo Lengai

Water and CO₂ contents of the studied melt inclusions are presented in [Figure 6b](#) and supplementary material A. CO₂ contents vary from 0.4 to 2.4 wt.% (average 1.2 wt.%), and H₂O from 0.6 to 3.9 wt.% (average 2.4 wt.%). Our CO₂ measurements are minimum estimates since CO₂ may have partially migrated into the shrinkage bubble after inclusion entrapment. We attempted to quantify the CO₂ content of shrinkage bubbles via Raman spectrometry (following [Hartley et al., 2014](#)), but the glass composition triggered strong fluorescence and no measurements were reliable. Hydrogen migration through the host-mineral can potentially skew melt inclusion water content estimates; this has been shown to be critical for olivine-hosted melt inclusions ([Portnyagin et al., 2008](#); [Gaetani et al., 2012](#); [Le Voyer et al., 2014](#); [Mironov et al., 2015](#)), but has not been investigated for pyroxene. Therefore, we assume that our measured melt inclusion water contents represent minimum estimates of water content in the melt at the time of

entrapment. Measured volatile concentrations thus indicate melt inclusion entrapment at pressures mostly between 0.5 and 4 kbar (Fig. 6c).

5. Discussion: the active plumbing system at Oldoinyo Lengai

The 2007–2008 explosive eruption of Oldoinyo Lengai was documented by geophysical and geochemical monitoring, providing a record of the active magma chamber, and offering an invaluable opportunity to reconstruct and quantify the igneous processes that govern carbonatite volcanism. Magmatic evolution, including characterization of the liquid line of descent and the architecture of the plumbing system, should be determined to improve our understanding of carbonatite systems. Here, we discuss the composition of the recharged melt associated with the 2007–2008 explosive phase ([Section 5.1](#)) and provide new constraints on the architecture and organization of the active plumbing system ([Section 5.2](#)). We then integrate our observations into the evolution of Oldoinyo Lengai ([Section 5.3](#)).

5.1. Phonolitic composition of the 2007-2008 recharged melt

The presence of interstitial glass in triple junctions between well-equilibrated minerals ([Fig. 2e](#)) indicates that the investigated cognate xenoliths document the igneous processes occurring within the active magma chamber during the 2007–2008 explosive eruptions. Melt inclusions trapped in the first crystallizing mineral of those cognate xenoliths (i.e., clinopyroxene) therefore document the least evolved melt available, and are the best available proxy for the composition of the recharged melt. We recognize a liquid line of descent among those inclusions ([Fig. 4](#)) with the least evolved melts (highest MgO content and equilibration T) being of phonolitic composition. This result differs slightly from the silicate endmember determined by [Bosshard-Stadlin et al. \(2014\)](#), who inferred a combeite-wollastonite-nephelinite composition for the reinjected melt based on compositional variations during the eruption. The composition identified herein is enriched in K₂O and SiO₂, depleted in Al₂O₃, and more primitive (in light of the liquid line of descent estimated from lavas erupted during Lengai I and Lengai II stages; [Klaudius and Keller, 2006](#)) than that of [Bosshard-Stadlin et al. \(2014\)](#). Evolution from the primitive phonolite melt identified herein to a more evolved (combeite-wollastonite-nephelinite) melt that was subsequently mixed with natrocarbonatite ([Bosshard-Stadlin et al., 2014](#)), seems to be driven by

fractionation of a Si- and K-rich, Al-poor mineral assemblage, or by early magma mixing between phonolite and a Si- and K-poor melt.

5.2. Magma storage conditions in the active Oldoinyo Lengai magma chamber

Thermo-barometric results for Cpx-melt pairs suggest that the recharging melt temperature is ~ 1060 °C, and that differentiation (i.e., the range of Cpx-hosted melt inclusion compositions) proceeds down to ~ 880 °C (Figs. 4 and 5). Pressure estimates indicate that most inclusions were entrapped at a relatively homogeneous pressure of $\sim 1.75 \pm 1$ kbar, corresponding to a depth of 7.3 km (using the South Kenyan crustal density of [Mechie et al., 1994](#)). The homogeneity of pressures recorded in Cpx-hosted melt inclusions implies that the liquid line of descent occurred within a given magma chamber rather than during magma transfer.

Based on our experimentally determined CO₂-H₂O solubility curves, melt inclusion volatile contents document an entrapment pressure between 0.5 and 4 kbar (Fig. 6c). Since CO₂ likely partially migrates into the shrinkage bubble during xenolith ascent (just before quenching, yellow arrow in Fig. 6c), the highest documented pressures (i.e., 3–4 kbar) most likely represent entrapment conditions within the magma chamber. However, errors on our CO₂-H₂O measurements are relatively large, likely resulting in pressure estimate errors of ± 1 kbar (Fig. 6a, b).

Although their errors are similar the pressure estimates obtained from the thermobarometer of [Masotta et al. \(2013\)](#) and our volatile solubility approach are different (1.75 ± 1 and $3\text{--}4 \pm 1$ kbar, respectively). This may be related to the relatively high CO₂ contents of the investigated melts, as [Masotta et al. \(2013\)](#) accounted for water as the only volatile species. In their pressure equation, the presence of water slightly increases estimated pressures. In a system that is volatile saturated (as in this study), the addition of another fluid species (e.g., CO₂) decreases water activity and the melt water concentration, thus decreasing the estimated pressure at a given water content. Pressures estimated using the model of [Masotta et al. \(2013\)](#) are therefore considered minimum estimates. We thus interpret our results as documenting that explosive eruptions at Oldoinyo Lengai during 2007–2008 were related to magma recharge by a phonolite melt at ~ 1060 °C, containing ≥ 3.2 wt.% H₂O and ≥ 1.4 wt.% CO₂ (determined by the onset of the decompression path highlighted by the yellow arrow in Fig. 6c), into a magma chamber located between 1.75 and 4 kbar (7.3 and 11.5 ± 3.5 km).

Geophysical data from the 2007–2008 eruption are broadly consistent with our proposed magma chamber depth of 11.5 ± 3.5 km. Based on InSAR observations, [Baer et al. \(2008\)](#) attribute the initiation of the volcano-seismic crisis to dike injection “at a depth on the order of 10 km,” consistent with seismic data suggesting a magma chamber at ~ 13 km depth ([Albaric et al., 2010](#)). A shallower magma chamber at ~ 4 km identified by [Biggs et al. \(2013\)](#) and [Albaric et al. \(2010\)](#) is not documented by our data.

5.3. The stability of Oldoinyo Lengai’s plumbing system architecture through time

The model presented in this study describes the recharge of a phonolitic melt (~ 1060 °C) in a crustal reservoir at 7.3–11.5 km depth. This phonolitic melt contained ≥ 3.2 and ≥ 1.4 wt.% H₂O and CO₂, respectively, and has been interpreted to result from the differentiation of a primitive melilitite ([Keller et al., 2006](#)). Our new results are consistent and complementary with [de Moor et al. \(2013\)](#), who reported high volatile contents in nepheline-hosted nephelinite melt inclusions (up to 8.7 wt.% CO₂ and up to 10.1 wt.% H₂O) and related matrix glasses of pyroclastic products from the same eruption (up to 7.1 wt.% CO₂ and up to 3.1 wt.% H₂O). Their samples contain less Si and more alkalis than the phonolites and nephelinites studied herein, indicating that they are more evolved compositions (Figs. S4 and S5). Taken together, our new findings and the results of [de Moor et al. \(2013\)](#) highlight protracted differentiation from phonolite (1060 °C, ~ 55 wt.% SiO₂, and ~ 16 wt.% alkalis) to the nephelinite identified herein (880 °C, ~ 50 wt.% SiO₂, and ~ 22 wt.% alkalis) within the Oldoinyo Lengai magma chamber after recharge by phonolite melts in 2007 (Figs. S4 and S5). Strongly evolved nephelinite (~ 700 °C, ~ 40 wt.% SiO₂, and ~ 26 wt.% alkalis) results from further differentiation associated with CO₂-H₂O enrichment ([de Moor et al., 2013](#)). [de Moor et al. \(2013\)](#) highlighted that the last stages of this protracted differentiation are marked by a decrease in volatile content related to degassing during magma ascent (Figs. S4 and S5). These results, documenting the present day architecture of the plumbing system and magma differentiation in crustal reservoirs, bring us to question if this model applies to the entire evolution of Oldoinyo Lengai.

Several explosive eruptions (similar to 2007–2008) have interrupted the classical natrocarbonatite effusions at the Oldoinyo Lengai summit during the last two centuries. They were associated with mixing between a silicate (phonolite to combeite-wollastonite-nephelinite, depending on the eruption) and a carbonatite melt. The recharged silicate melt reported for

explosive eruptions in 1917 and 1967 (e.g., [Dawson et al., 1992](#); [Sharygin et al., 2012](#)) is similar to that documented in this study, and fumarolic helium isotope emissions have been relatively constant for at least 30 years ([Mollex et al., accepted](#)). It is therefore likely that the deep plumbing system has been similar to the current one for decades to centuries.

The liquid line of descent within the crustal magma chamber, here identified to evolve from recharged phonolites to combeite-wollastonite-nephelinites, is similar to the evolution of Oldoinyo Lengai, with phonolite emission during the Lengai I stage, and combeite-wollastonite-nephelinite emission during the Lengai II stage. Lavas from Lengai I and II are slightly less enriched in alkaline elements than the melt inclusions investigated here ([Fig. 3](#)), but this is not surprising considering that Na can easily be leached during significant weathering of old eruptive products (e.g., [Dawson et al., 1987](#)). We therefore suggest that the plumbing system architecture of Oldoinyo Lengai has remained mostly stable through time, with an upper crustal magma chamber fed by phonolite melts; those phonolite magmas were erupted during Lengai I, and but further evolved to combeite-wollastonite-nephelinite during Lengai II. The mechanism responsible for further differentiation at depth during Lengai II remains to be determined.

7. Conclusions

The 2007–2008 explosive eruption of Oldoinyo Lengai produced cognate cumulate xenoliths that provide invaluable information on the architecture and composition of the active plumbing system of the volcano. Phonolite melt inclusions hosted by clinopyroxene (the first mineral to crystallize) document the composition of the parental melt that we interpret to be a fresh melt recharging the mid-crustal magma chamber in 2007. Initial volatile contents of the recharging melt were ≥ 1.4 and ≥ 3.2 wt.% CO₂ and H₂O, respectively. Volatile solubility and Cpx-melt thermobarometry identify an active mid-crustal magma chamber at 11.5 ± 3.5 km depth. Most melt inclusions were trapped in a relatively narrow pressure range, most likely within the magma chamber rather than during magma ascent. The liquid line of descent followed within the magma chamber is documented by compositions varying from recharged phonolites (~ 1060 °C) to nephelinites (~ 880 °C), which we interpret to record crystallization in a mushy zone at the magma chamber margin. This protracted liquid line of descent is continuous down to ~ 700 °C, evolving towards nephelinite further depleted in Si and enriched in alkalis and volatiles ([de Moor et al., 2013](#)). Our results are in good agreement with geophysical studies reporting a

magma chamber and dike migrations at 10–13 km depth in 2007 ([Delvaux et al., 2008](#); [Albaric et al., 2010](#)).

The petrological and geochemical similarities between Oldoinyo Lengai explosive eruption products over the last century suggest that the deep plumbing system has remained relatively stable, consistent with recent results indicating that the deep-rooted hydrothermal system has remained mostly unmodified over at least the last 30 years ([Mollex et al., accepted](#)). Magma evolution from phonolite to nephelinite recalls the transition from Lengai I to Lengai II magmatic compositions, suggesting that the liquid line of descent of Oldoinyo Lengai magmas has remained stable throughout the volcano's existence. In general, our and literature results suggest that Oldoinyo Lengai natrocarbonatites form through the following succession of processes and events: 1) a low degree of partial melting of an enriched sub-continental lithospheric mantle that has suffered extensive metasomatism from melts/fluids derived from the depleted upper mantle ([Mollex et al., accepted](#), and references therein), 2) the formation of primitive melilitite melt ([Keller et al., 2006](#)), 3) extensive differentiation producing Lengai I phonolites and the phonolites identified herein, 4) further differentiation towards the nephelinite (or combeite-wollastonite-nephelinite) component (de Moor et al., 2013), and 5) carbonatite genesis through immiscibility with conjugate silicate melts.

Acknowledgements

The authors thank the Institut für Mineralogie (Leibniz Universität, Hannover) group: André Stechern for his help during IHPV experiments, Julian Feige for sample preparation, Florian Kiesel, Harald Behrens, Nils Timpe, Wiebke Ponik, and Stephan Schuth for analytical support, and Francois Holtz for fruitful discussions. Johan Villeneuve and Nordine Bouden are also thanked for assistance during SIMS analysis. Mickael Lombard is thanked for his help in the field during the 2010 sampling expedition. Silvio Mollo is thanked for discussions, and complementary information related to thermobarometers. This work has been supported by the French National Research Agency through the national program “Investissements d’avenir” with the reference ANR-10-LABX-21-01 / LABEX RESSOURCES21, and through the project GECO-REE (ANR-16-CE01-0003-01). This study has also been supported by the Région Lorraine, and PNP and CESSUR programs from INSU-CNRS. This is CRPG contribution n° XX, and GECO-REE contribution n° XX.

References

- Albaric, J., Perrot, J., Déverchère, J., Deschamps, A., Le Gall, B., Ferdinand, R.W., Petit, C., Tiberu, C., Sue, C., Songo, M. 2010. Contrasted seismogenic and rheological behaviours from shallow and deep earthquake sequences in the North Tanzanian Divergence, East Africa. *Journal of African Earth Sciences* 58(5), 799–811. <http://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2009.09.005>
- Baer, G., Hamiel, Y., Shamir, G., Nof, R. 2008. Evolution of a magma-driven earthquake swarm and triggering of the nearby Oldoinyo Lengai eruption, as resolved by InSAR, ground observations and elastic modeling, East African Rift, 2007. *Earth and Planetary Science Letters* 272(1-2), 339–352. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2008.04.052>
- Bagdasaryan, G.P., Gerasimovskiy, V.I., Polyakov, A.I., Gukasyan, R.K., Vernadskiy, V.I. 1973. Age of volcanic rocks in the rift zones of East Africa. *Geochemistry International* 10, 66–71
- Behrens, H., Romano, C., Nowak, M., Holtz, F., Dingwell, D.B. 1996. Near-infrared spectroscopic determination of water species in glasses of the system MalSi_3O_8 (M=Li, Na, K): an interlaboratory study. *Chemical Geology* 128, 41-63 [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00162-X](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(95)00162-X)
- Behrens, H., Misiti, V., Freda, C., Vetere, F., Botcharnikov, R.E., Scarlato, P. 2009. Solubility of H_2O and CO_2 in ultrapotassic melts at 1200 and 1250°C and pressure from 50 to 500 MPa. *American Mineralogist* 94(1): 105-120. <https://doi.org/10.2138/am.2009.2796>
- Bell, K. 2005. Igneous rocks|carbonatites, in: Richard, C.S., Cocks, L.R.M., Ian, R.P. (Eds.), *Encyclopedia of Geology*. Elsevier, Oxford, pp. 217–233. <http://dx.doi.org/10.1016/B0-12-369396-9/00296-3>
- Biggs, J., Chivers, M., Hutchinson, M.C. 2013. Surface deformation and stress interactions during the 2007-2010 sequence of earthquake, dyke intrusion and eruption in northern tanzania. *Geophysical Journal International* 195, 16–26. <http://dx.doi.org/10.1093/gji/ggt226>
- Bosshard-Stadlin, S.A., Mattsson, H.B., Keller, J. 2014. Magma mixing and forced exsolution of CO_2 during the explosive 2007–2008 eruption of Oldoinyo Lengai (Tanzania). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 285, 229–246. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2014.08.017>
- Dawson, J.B. (1962). The geology of Oldoinyo Lengai. *Bulletin Volcanologique* 24(1), 349–387. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02599356>
- Dawson, J.B., Garson, M.S., Roberts, B. 1987. Altered former alkalic carbonatite lava from Oldoinyo Lengai, Tanzania: inferences for calcite carbonatite lavas. *Geology* 15, 765-768. [http://dx.doi.org/10.1130/0091-7613\(1987\)15<765:AFACLF>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1130/0091-7613(1987)15<765:AFACLF>2.0.CO;2)
- Dawson, J.B., Smith, J.V., Steele, I.M. (1992). 1966 ash eruption of the carbonatite volcano Oldoinyo Lengai: mineralogy of lapilli and mixing of silicate and carbonate magmas. *Mineralogical Magazine* 56, 1–16
- Delvaux, D., Smets, B., Wauthier, C., Macheyeke, A.S. 2008. Scientific report for the field work conducted in October 2007, Gelai area - northern Tanzania, (October 2007), 1–18.
- Dixon, J. E. 1997. Degassing of alkalic basalts. *American Mineralogist* 82, 368-378. <https://doi.org/10.2138/am-1997-3-415>
- Duan, X. 2014. A general model for predicting the solubility behavior of H_2O – CO_2 fluids in silicate melts over a wide range of pressure, temperature and compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 125, 582–609. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.018>
- Elías-Herrera, M., Rubínovich-Kogan, R., Lozano-Santa Cruz, R., Sánchez-Zavala, J.L. 1991. Nepheline-rich foidolites and rare-earth in the El Picacho Tertiary intrusive complex, Sierra de Tamaulipas, northeastern Mexico. *Canadian Mineralogist* 29, 319–336.

- France, L., Ildefonse, B., Koepke, J., Bech, F. 2010. A new method to estimate the oxidation state of basaltic series from microprobe analyses. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 189(3–4), 340–346. <http://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2009.11.023>
- Fischer, T.P., Burnard, P., Marty, B., Hilton, D.R., Füri, E., Palhol, F., Sharp, Z.D., Mangasini, F. 2009. Upper-mantle volatile chemistry at Oldoinyo Lengai volcano and the origin of carbonatites. *Nature* 459, 77–80. <https://doi.org/10.1038/nature07977>
- Gaetani, G.A., O’Leary, J.A., Shimizu, N., Bucholz, C.E., Newville, M. 2012. Rapid reequilibration of H₂O and oxygen fugacity in olivine-hosted melt inclusions, *Geology* 40;915-918 <http://doi.org/10.1130/G32992.1>
- Hartley, M.E., MacLennan, J., Edmonds, M., Thordarson, T. 2014. Reconstructing the deep CO₂ 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>
- Iacovino, K., Moore, G., Roggensack, K., Oppenheimer, C., Kyle, P. 2013. H₂O-CO₂ solubility in mafic alkaline magma: applications to volatile sources and degassing behavior at Erebus volcano, Antarctica. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 166(3): 845-860. <http://doi.org/10.1007/s00410-013-0877-2>
- Jones, A. P., Genge, M., Carmody, L. (2013). Carbonate Melts and Carbonatites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 75(1), 289–322. <http://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.10>
- Keller, J., Zaitsev, A.N., Wiedenmann, D. 2006. Primary magmas at Oldoinyo Lengai: The role of olivine melilitites. *Lithos* 91(1-4), 150–172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2006.03.014>
- Keller, J., Klaudius, J., Kervyn, M., Ernst, G. G. J., Mattsson, H.B. 2010. Fundamental changes in the activity of the natrocarbonatite volcano Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Bulletin of Volcanology* 72(8), 893–912. <http://doi.org/10.1007/s00445-010-0371-x>.
- Keller, J., Zaitsev, A.N. 2012. Reprint of “Geochemistry and petrogenetic significance of natrocarbonatites at Oldoinyo Lengai, Tanzania: Composition of lavas from 1988 to 2007.” *Lithos* 152, 47–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2012.08.012>
- Kervyn, M., Ernst, G.G.J., Keller, J., Vaughan, R.G., Klaudius, J., Pradal, E., Belton, F., Mattsson, H.B., Mbede, E., Jacobs, P. 2010. Fundamental changes in the activity of the natrocarbonatite volcano Oldoinyo Lengai, Tanzania II. Eruptive behaviour during the 2007-2008 explosive eruptions. *Bulletin of Volcanology* 72(8), 913–931. <http://dx.doi.org/10.1007/s00445-010-0360-0>
- Kjarsgaard, B.A., Hamilton, D.L., Peterson, T. 1995. Peralkaline nephelinite/carbonatite liquid immiscibility: comparison of phase compositions in experiments and natural lavas from Oldoinyo Lengai. In: Bell, K., Keller, J. (Eds.), *Carbonatite Volcanism: Oldoinyo Lengai and the Petrogenesis of Natrocarbonatites*. IAVCEI Proceeding in Volcanology, 4, pp. 163-190.
- Kjarsgaard, B.A. 1998. Phase relations of a Carbonated High-CaO Nephelinite at 0.2 and 0.5 GPa. *Journal of Petrology* 39, 2061–2075. <http://dx.doi.org/10.1093/petroj/39.11-12.2061>
- Klaudius, J., Keller, J. 2006. Peralkaline silicate lavas at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Lithos* 91(1-4), 173–190. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2006.03.017>
- Lesne, P., Scaillet, B., Pichavant, M., Beny, J-M. 2010. The carbon dioxide solubility in alkali basalts: an experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 162(1), 153–168. <http://doi.org/10.1007/s00410-010-0585-0>
- Lesne, P., Scaillet, B., Pichavant, M., Iacono-Marziano, G., Beny, J.-M. 2010. The H₂O solubility of alkali basaltic melts: an experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 162(1), 133–151. <http://doi.org/10.1007/s00410-010-0588-x>

- Le Voyer, M., Asimow, P.D., Mosenfelder, J.L., Guan, Y., Wallace, P.J., Schiano, P., Stolper, E.M., Eiler, J.M. 2014. Zonation of H₂O and F concentrations around melt inclusions in olivines. *Journal of Petrology* 55(4), 685-707. <http://doi.org/10.1093/petrology/egu003>
- Mattsson, H.B., Reusser, E. 2010. Mineralogical and geochemical characterization of ashes from an early phase of the explosive September 2007 eruption of Oldoinyo Lengai (Tanzania). *Journal of African Earth Sciences* 58, 752–763. <http://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2010.06.005>
- Martin, L.H.J., Schmidt, M.W., Mattsson, H.B., Guenther, D. 2013. Element Partitioning between Immiscible Carbonatite and Silicate Melts for Dry and H₂O-bearing Systems at 1-3 GPa. *Journal of Petrology* 54, 2301–2338. <http://doi.org/10.1093/petrology/egt048>
- Masotta, M., Mollo, S., Freda, C., Gaeta, M., Moore, G. 2013. Clinopyroxene–liquid thermometers and barometers specific to alkaline differentiated magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 166(6), 1545-1561. <http://doi.org/10.1007/s00410-013-0927-9>
- Macdonald, R., Rogers, N.W., Fitton, J.G., Black, S., Smith, M. 2001. Plume-lithosphere interactions in the generation of the basalts of the Kenya Rift, East Africa. *Journal of Petrology* 42(5), 877–900. <https://doi.org/10.1093/petrology/42.5.877>
- Mechie, J., Fuchs, K., Altherr, R. 1994. The relationship between seismic velocity, mineral composition and temperature and pressure in the upper mantle-with an application to the Kenya Rift and its eastern flank. *Tectonophysics* 236(1-4), 453–464. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951\(94\)90189-9](http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951(94)90189-9)
- Mitchell, R.H., Dawson, J.B. 2012. Carbonate-silicate immiscibility and extremely peralkaline silicate glasses from Nasira cone and recent eruptions at Oldoinyo Lengai Volcano, Tanzania. *Lithos* 152, 40–46. <http://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.01.006>
- Mironov, N., Portnyagin, M., Botcharnikov, R., Gurenko, A., Hoernle, K., Holtz, F. 2015. Quantification of the CO₂ budget and H₂O-CO₂ systematics in subduction-zone magmas through the experimental hydration of melt inclusions in olivine at high H₂O pressure. *Earth and Planetary Science Letters* 425: 1-11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2015.05.043>
- Mollex, G., Füre, E., Burnard, P., Zimmermann, L., Chazot, G., O Kazimoto, E., Marty, B., France, F. Submitted, Tracing helium isotope compositions from mantle source to fumaroles at Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania. *Chemical Geology*.
- Mollo, S., Putirka, K., Misiti, V., Soligo, M., Scarlato, P. 2013. A new test for equilibrium based on clinopyroxene-melt pairs: Clues on the solidification temperatures of Etnean alkaline melts at post-eruptive conditions. *Chemical Geology* 352, 92–100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.05.026>
- de Moor, J.M., Fischer, T.P., King, P.L., Botcharnikov, R.E., Hervig, R.L., Hilton, D. R., Barry, P.H., Mangasini, F., Ramirez, C. 2013. Volatile-rich silicate melts from Oldoinyo Lengai volcano (Tanzania): Implications for carbonatite genesis and eruptive behavior. *Earth and Planetary Science Letters* 361, 379–390. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.006>
- Morizet, Y., Paris, M., Gaillard, F., Scaillet, B. 2014. Carbon dioxide in silica-undersaturated melt. Part I: The effect of mixed alkalis (K and Na) on CO₂ solubility and speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 141, 45–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.06.014>
- Moussallam, Y., Oppenheimer, C., Scaillet, B., Kyle, P.R. 2013. Experimental Phase-equilibrium Constraints on the Phonolite Magmatic System of Erebus Volcano, Antarctica. *Journal of Petrology* 54(7), 1285–1307. <http://dx.doi.org/10.1093/petrology/egt012>
- Petibon, C.M., Kjarsgaard, B.A., Jenner, G.A., Jackson, S.E. 1998. Phase Relationships of a Silicate-bearing Natrocarbonatite from Oldoinyo Lengai at 20 and 100 MPa. *Journal of Petrology* 39, 2137–2151. <http://dx.doi.org/10.1093/etroj/39.11-12.2137>

- 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>
- Putirka, K. 1999. Clinopyroxene + liquid equilibria to 100 kbar and 2450 K. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 135 (2), 151–163. <http://dx.doi.org/10.1007/s004100050503>
- Putirka, K. D. 2008. Thermometers and Barometers for Volcanic Systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 69(1), 61–120. <http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2008.69.3>
- Schmidt, B.C., Behrens, H. 2008. Water solubility in phonolite melts: Influence of melt composition and temperature. *Chemical Geology* 256(3-4), 259–268. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.043>
- Sharygin, V.V., Kamenetsky, V.S., Zaitsev, A.N., Kamenetsky, M.B. 2012. Silicate-natrocarnatite liquid immiscibility in 1917 eruption combeite-wollastonite nephelinite, Oldoinyo Lengai Volcano, Tanzania: Melt inclusion study. *Lithos* 152, 23–39. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2012.01.021>
- Shishkina, T.A., Botcharnikov, R.E., Holtz, F., Almeev, R.R., Portnyagin, M.V. 2010. Solubility of H₂O- and CO₂-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500MPa. *Chemical Geology* 277(1–2), 115–125. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.07.014>
- Shishkina, T.A., Botcharnikov, R.E., Holtz, F., Almeev, R.R., Jazwa, A.M., Jakubiak, A.A. 2014. Compositional and pressure effects on the solubility of H₂O and CO₂ in mafic melts. *Chemical Geology* 388 112–129. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.09.001>
- Tamic, N., Behrens, H., Holtz, F. 2001. The solubility of H₂O and CO₂ in rhyolitic melts in equilibrium with a mixed CO₂-H₂O fluid phase. *Chemical Geology* 174(1–3), 333–347. [http://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00324-7](http://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00324-7)
- Vetere, F., Holtz, F., Behrens, H., Botcharnikov, R.E., Fanara, S. 2014. The effect of alkalis and polymerization on the solubility of H₂O and CO₂ in alkali-rich silicate melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 167, 1014-1031. <http://doi.org/10.1007/s00410-014-1014-6>
- Zaitsev, A.N., Keller, J. 2006. Mineralogical and chemical transformation of Oldoinyo Lengai natrocarnatites, Tanzania. *Lithos* 91(1–4), 191–207. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.03.018>

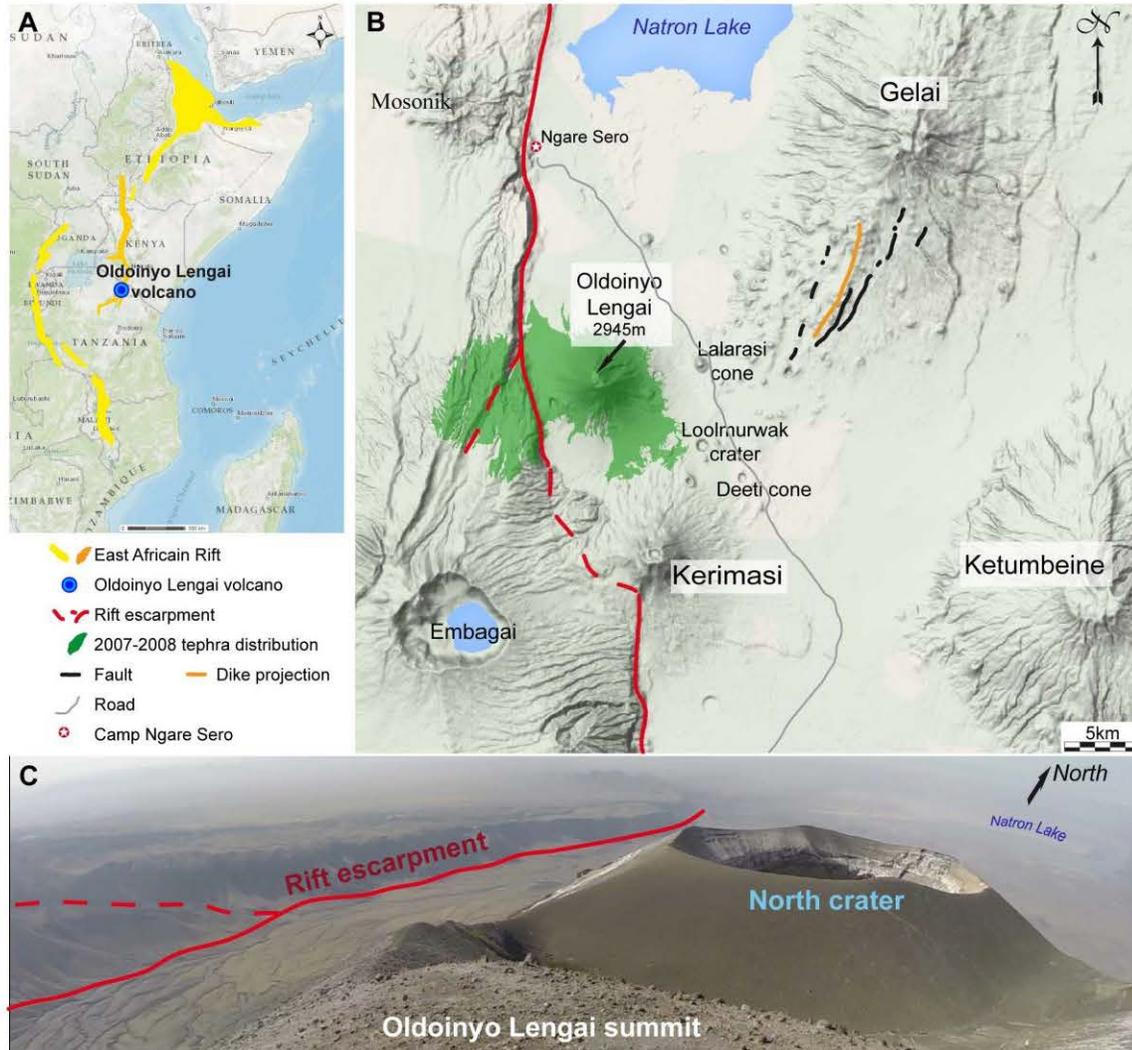


Figure 1: a) The location of Oldoinyo Lengai volcano in Tanzania (background map from “Data SIO, NOAA, U.S. Navy, NGA, GEBCO Image Landsat.” b) Shaded relief map of Oldoinyo Lengai and neighboring volcanoes. Red lines indicate the rift fault system, the green shaded area highlights the 2007–2008 tephra distribution (from [Bosshard-Stadlin et al., 2014](#)), black fault lines are the mapped surface fracture after the 2007 earthquake crisis, and the orange line represents the surface projection of the dike apex after [Delvaux et al. \(2008\)](#). Base relief map from Google Maps 2016. c) Photograph of Oldoinyo Lengai summit (2945 m) in October 2014. The cognate xenoliths studied herein were sampled on the visible (southern) slope on the North crater.

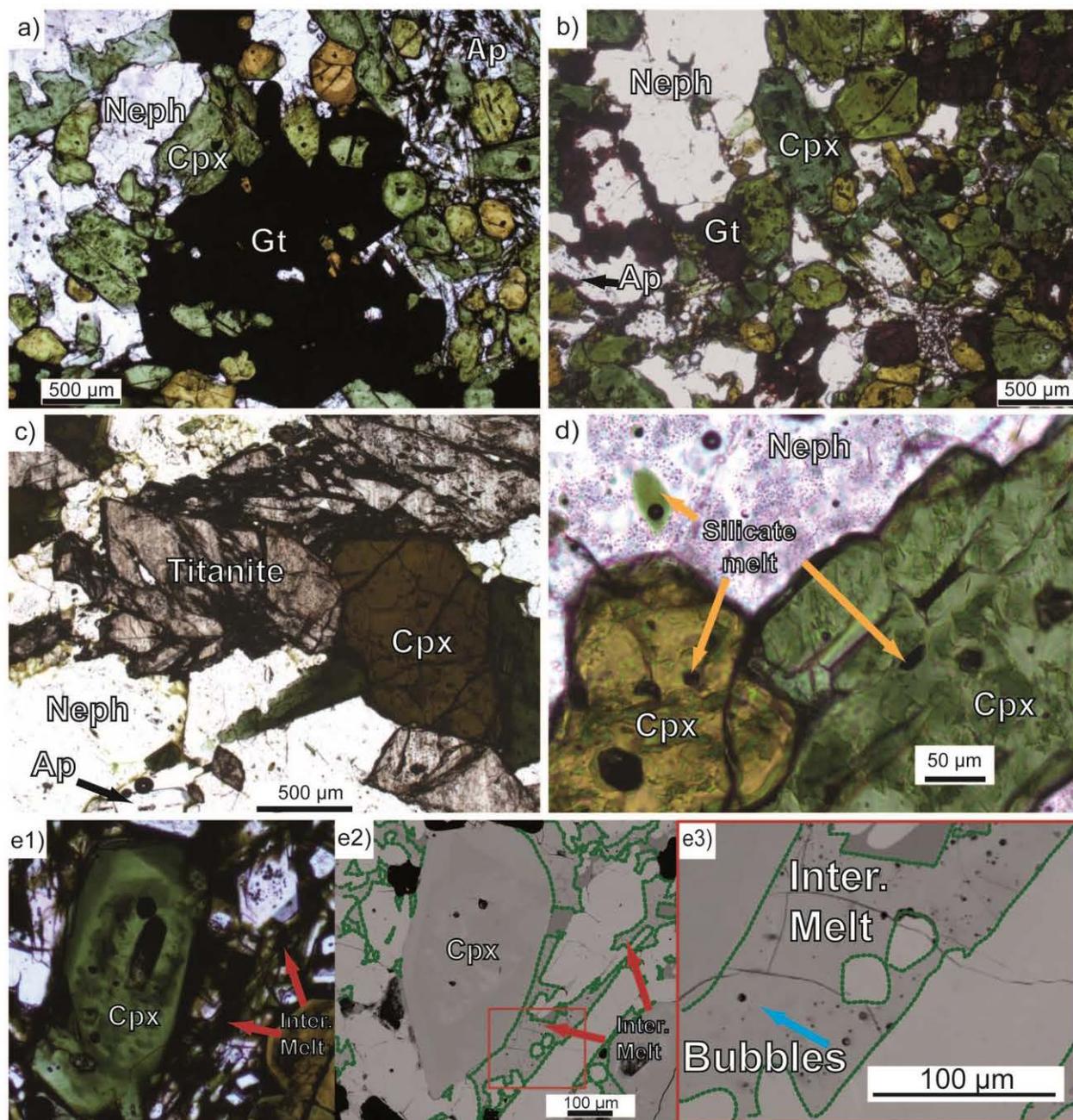


Figure 2: Representative photomicrographs of the 2007–2008 Oldoinyo Lengai cognate xenoliths showing mineralogy, melt inclusions, and interstitial melt. a) Plane-polarized light (PPL) image of sample 10TL01; b) sample 10TL05 (PPL); c) sample 10TL06 (PPL); d) Silicate melt inclusions with shrinkage bubbles hosted in nepheline and clinopyroxene phenocrysts of sample 10TL01 (PPL). e) Late interstitial melt (quenched to glass) at grain boundaries in sample 10TL01: e1) PPL, e2) backscattered electron (BSE) image of the same area in e1, and e3)

enlarged BSE image of the area in the red square in e2. Abbreviations are Cpx: clinopyroxene, Neph: Nepheline, Gt: Garnet, Ap: Apatite, and Inter. melt: Interstitial melt.

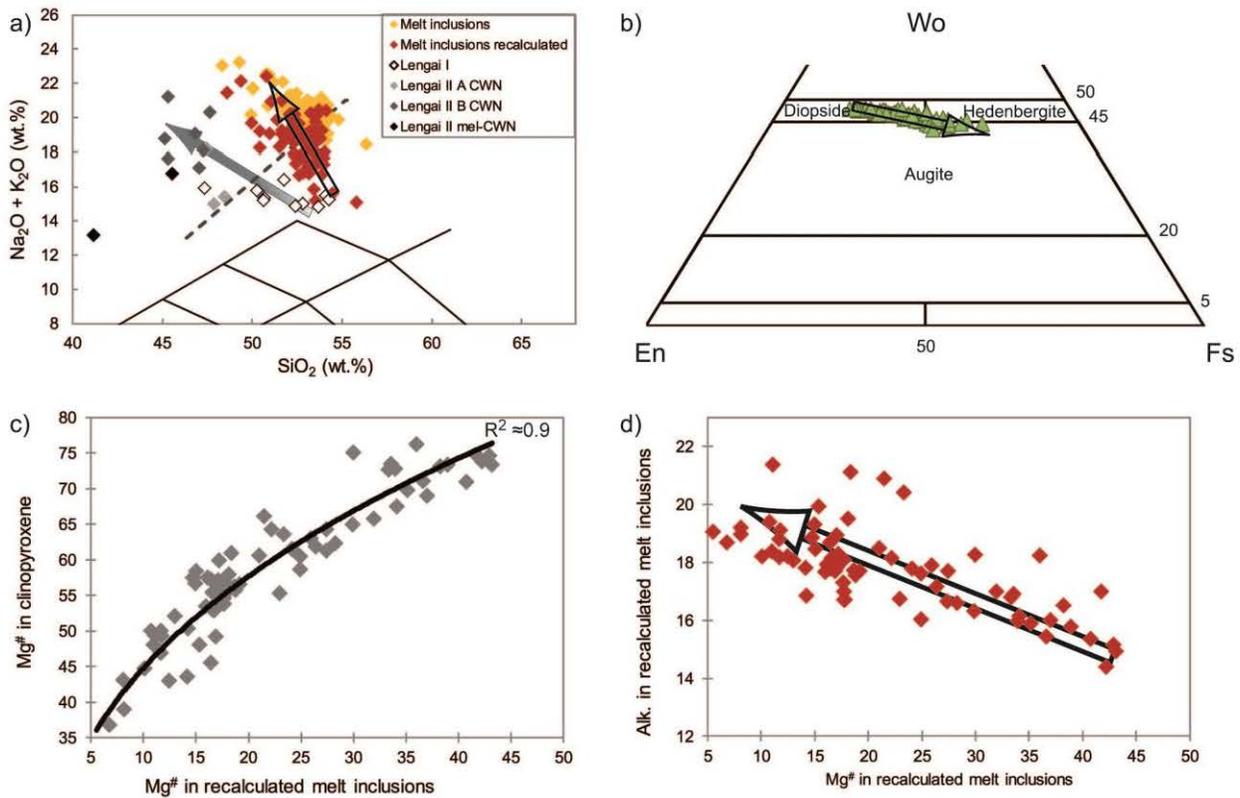


Figure 3: Geochemistry of lavas, melt inclusions, and minerals of Oldoinyo Lengai; a) total alkali versus silica diagram ([Le maître et al., 2005](#)) showing the measured (yellow diamonds) and post-entrapment crystallization corrected compositions of Cpx-hosted melt inclusions (red diamonds). Oldoinyo Lengai lava compositions are reported following the classification of [Klaudios and Keller \(2006\)](#). The dashed line denotes the proposed division between nephelinite (at higher alkaline contents) and phonolite. CWN denotes combeite-wollastonite-nephelinite. b) Pyroxene compositions presented in the Wollastonite (Wo, $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), Enstatite (En, $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), Ferrosilite (Fs, $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) ternary pyroxene diagram. c) Strong covariation ($R^2 = 0.9$) of Mg# (100 Mg / (Mg + Fe) in molar proportions) of recalculated melt inclusions and their host Cpx grains, highlighting that recalculated melt inclusion compositions represent the equilibrium melt composition. The regression equation is $y = 19.3x^{0.39}$. d) Alkali content ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ in wt.%) versus Mg# in recalculated melt inclusions.

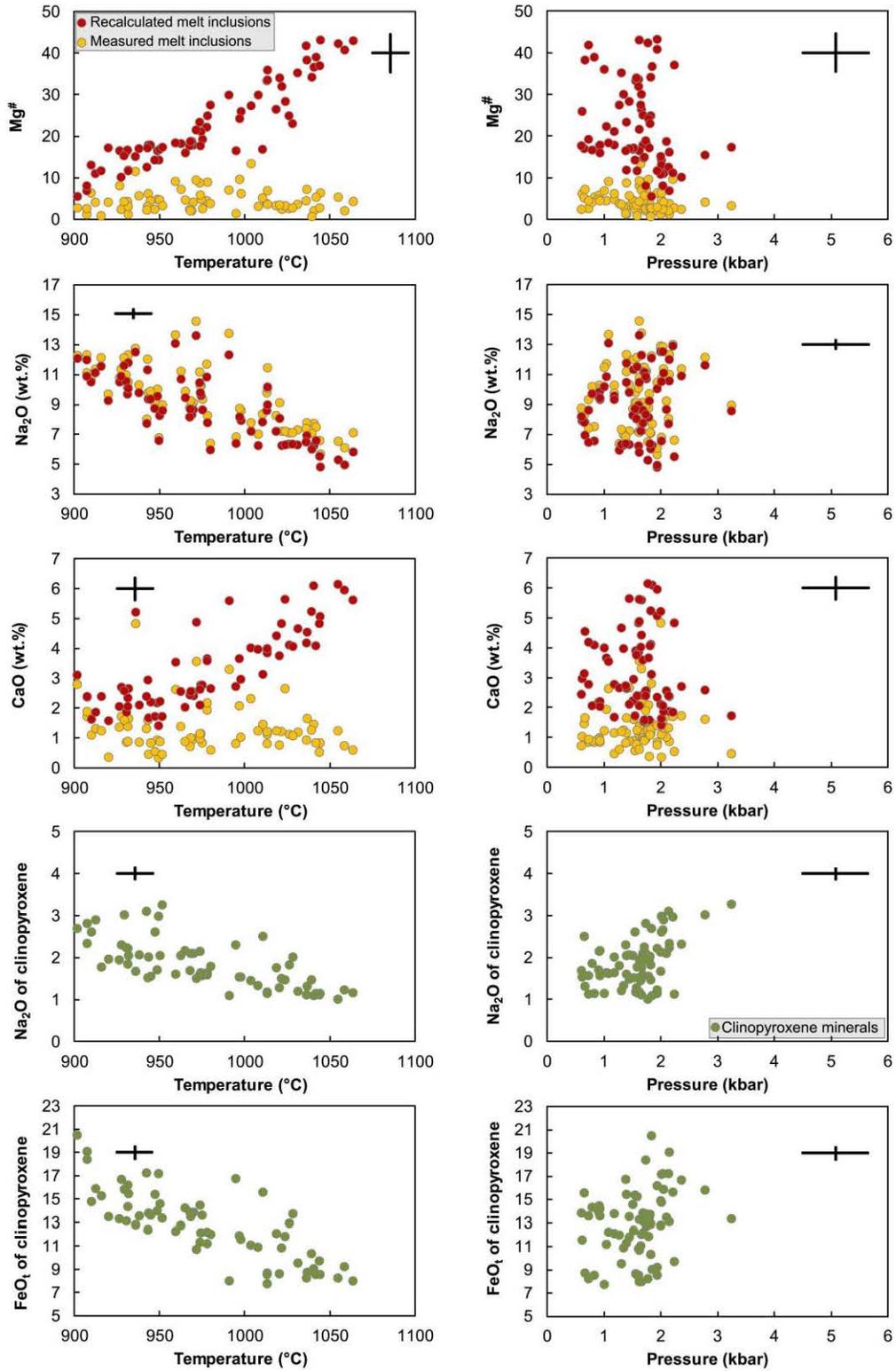


Figure 4: Major element compositional variations of pyroxene-hosted melt inclusions ($Mg^{\#}$; Na_2O , CaO) and host clinopyroxenes (Na_2O , $FeO_t = \text{total Fe}$) versus temperature (left column)

and pressure (right column). T and P are obtained using the model of [Masotta et al. \(2013\)](#). Yellow circles represent the melt inclusions as measured, and red circles represent recalculated compositions corrected for post-entrapment Cpx crystallization; green circles represent clinopyroxene compositions. Error bars show associated uncertainties in each plot.

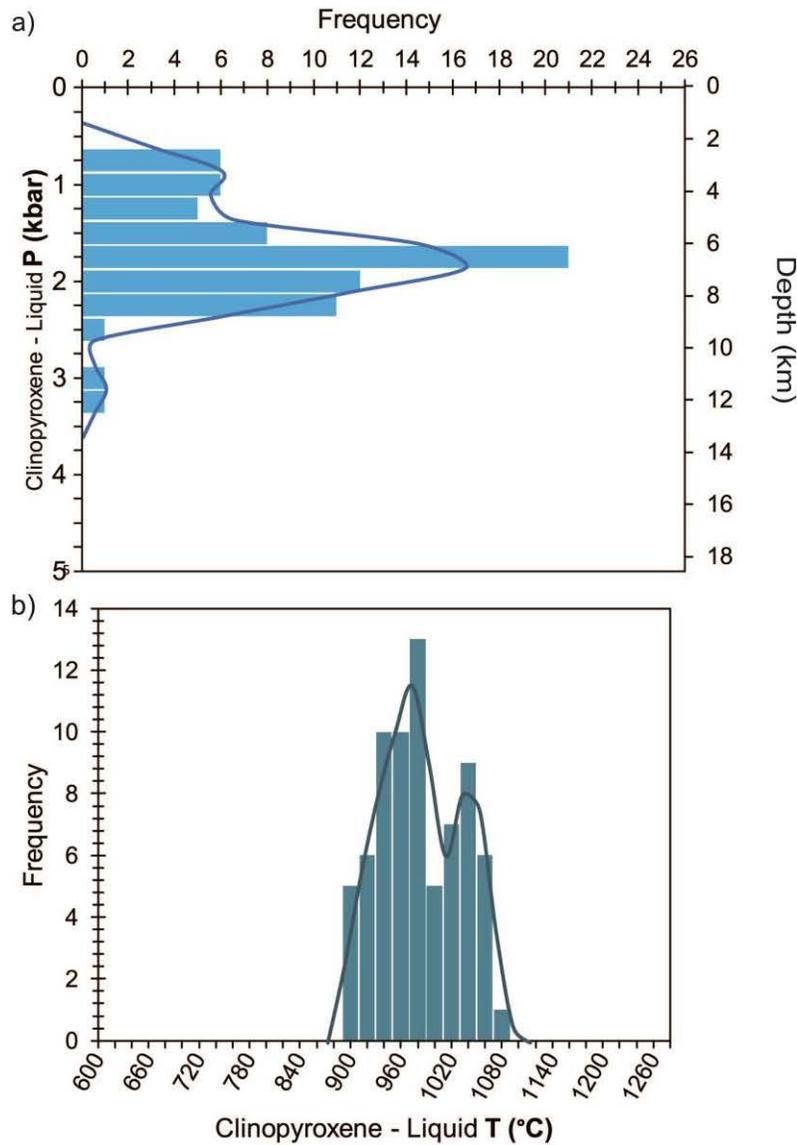


Figure 5: Histograms of crystallization pressure (depth) estimates (a) and temperature estimates (b). Results are based on the thermobarometer of Masotta et al. (2013); only the 74 Cpx-melt inclusion pairs determined to be in equilibrium are shown. Errors are ± 21 °C and ± 1.6 kbar for temperature and pressure, respectively.

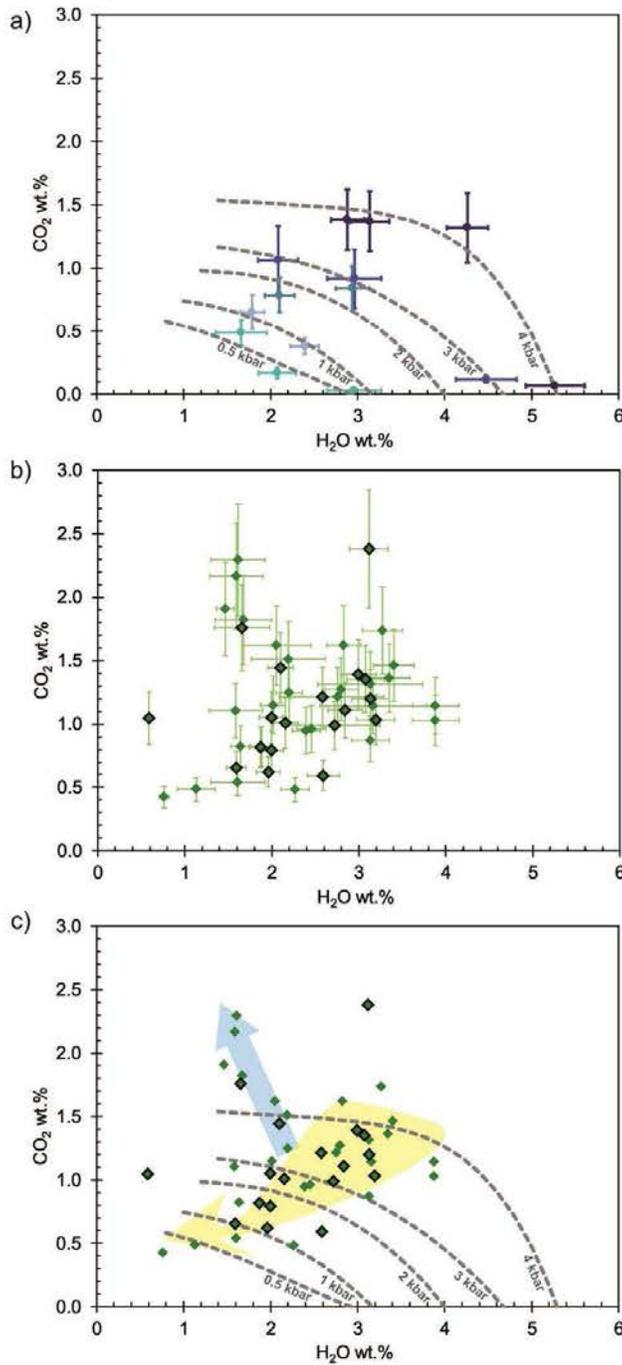


Figure 6: Mixed H₂O-CO₂ solubility in phonolite. a) Experimentally determined H₂O and CO₂ solubility curves for phonolite compositions at 850 °C and 0.5, 1, 2, 3, and 4 kbar. b) Measured H₂O and CO₂ concentrations in Cpx-hosted melt inclusions from the cognate xenoliths studied herein (n = 46 inclusions). Data points with black borders were also used in the thermobarometer calculation (see supplementary material). c) Comparison of solubility curves and glass inclusion

volatile contents. The yellow shaded arrow highlights a degassing path (migration of volatiles into the shrinkage bubble), and the light blue arrow represents possible fluxing of a CO₂-rich fluid that would enhance CO₂ content while decreasing H₂O content.

4.2.2 Supplementary material

Magma composition and architecture of the active deep plumbing system at Oldoinyo Lengai

carbonatite volcano, Tanzania

SUPPLEMENTARY MATERIAL A

The aim of the present study is to characterize the Oldoinyo Lengai plumbing system architecture that was active during 2007–2008, and the composition of the recharged magma. We focus on melt inclusions trapped in clinopyroxene grains, which document the melt composition at depth. The approach followed in this paper is based on volatile solubility and thermobarometric estimates; both approaches require calibration to the studied glass composition (phonolite) since most previous works consider more silicic systems. In this supplementary material, we first provide further details on the preparation of the standards for SIMS volatile measurements, on H₂O-CO₂ solubility experiments, and the SIMS measurements themselves. Second, we provide details on our use of the [Masotta et al. \(2013\)](#) thermobarometer.

S.1. SIMS calibration and volatile measurements

S.1.1. Starting material used for SIMS standards synthesis and solubility experiments

To estimate melt inclusion entrapment pressures, natural melt inclusion volatile contents should be compared to a solubility model. Since volatile solubility is strongly dependent on melt composition, we performed solubility experiments dedicated to the compositions of the present study. The starting composition used herein for solubility experiments (st3m) is presented in Table A1, and is based on the major element composition of Cpx-hosted melt inclusions from sample 10TL01. Volatile contents of solubility experiment run products (glasses) and natural melt inclusions were measured via SIMS.

As SIMS measurements can be affected by matrix effects, it is safe to use standards with the same chemical composition as the unknowns. We have therefore prepared reference materials for SIMS

calibration, using the st3m starting material. Starting materials were prepared at the Institut für Mineralogie (IfM), Leibniz Universität (Hannover, Germany). Glasses were prepared by mixing oxide powders (ground in an agate mill) and melting at 1600 °C for 2 h. To desorb all water and carbonate in the glass, glasses were twice re-ground and re-melted. The efficiency of this protocol is attested by H₂O and CO₂ contents of the starting material (st3m) that are below detection limits. The major element composition of the starting st3m glasses was then measured by EPMA (table A1) at four different points (from border to center) to check for homogeneity.

| oxide | st3m | |
|------------------------------------|-------|------|
| | wt. % | ± |
| SiO ₂ | 54.34 | 0.68 |
| TiO ₂ | 1.01 | 0.37 |
| Al ₂ O ₃ | 15.26 | 0.31 |
| FeO | 7.89 | 0.19 |
| MgO | 0.40 | 0.03 |
| CaO | 1.98 | 0.04 |
| Na ₂ O | 10.69 | 0.18 |
| K ₂ O | 8.24 | 0.14 |
| Total | 99.90 | |
| K ₂ O+Na ₂ O | 18.93 | |

Table A1: Major element composition of st3m starting material.

S.1.2. Standard materials used for SIMS calibration

To calibrate CO₂ and H₂O SIMS measurements, eight volatile-bearing synthetic glasses were prepared by adding various amounts of CO₂ and H₂O to the st3m starting glass. Volatile-bearing phonolite glasses were synthesized in an internally heated pressure vessel at IfM. Experimental temperature, pressure, and redox conditions are reported in table A2. Experimental glasses were rapidly quenched isobarically after all runs. The gold-palladium capsules were opened and glass chips packed into closed sample containers to prevent air contamination. Glass chips were then analyzed by Karl-Fischer titration for H₂O and CS-analysator for CO₂ (see main article for details on those measurements).

| Standard | KFT measurements | | Cs measurements | | Experimental conditions | | |
|----------|----------------------|----------------------|---------------------|----------------------|-------------------------|------|-------|
| | H ₂ O wt% | ± (H ₂ O) | CO ₂ wt% | ± (CO ₂) | P Mpa | T °C | Redox |

| | | | | | | | |
|-------|------|------|------|------|-----|------|-------|
| Std-0 | 0 | 0 | 0.01 | 0.01 | 10 | 1600 | air |
| Std-1 | 1.00 | 0.10 | 0.06 | 0.05 | 600 | 1200 | QFM+3 |
| Std-2 | 1.78 | 0.05 | 1.29 | 0.09 | 600 | 1200 | QFM+3 |
| Std-3 | 4.62 | 0.13 | 0.84 | 0.07 | 600 | 1200 | QFM+3 |
| Std-6 | 6.70 | 0.09 | 0.37 | 0.06 | 600 | 1200 | QFM+3 |
| Std-7 | 4.03 | 0.08 | 0.15 | 0.13 | 500 | 1200 | QFM+2 |
| Std-8 | 3.69 | 0.08 | 0.37 | 0.06 | 500 | 1200 | QFM+2 |
| Std-9 | 1.63 | 0.06 | 0.71 | 0.11 | 500 | 1200 | QFM+2 |

Table A2: H₂O and CO₂ contents of the SIMS calibration standards and corresponding experimental conditions.

S.1.3. SIMS calibration curves

Volatile-bearing SIMS standard glasses were analyzed at CRPG with the IM1270 ion microprobe, using a Cs⁺ primary ion beam at 10 kV and 5 nA. Negative secondary ions were measured at a mass resolution of 7500 to separate ¹⁷O for ¹⁶OH ions. ¹²C, ¹⁶OH, and ³⁰Si ions were measured in monocollection mode, and ³⁰Si was used as an internal reference for both H₂O and CO₂ measurements. Standards were measured at the beginning and end of every analytical session, producing one calibration curve per day (Fig. A1). Measured melt inclusion volatile concentrations are presented in the Table A3. Melt inclusion major element compositions were determined by EPMA after SIMS measurements to prevent contamination related to carbon coating. In some cases, the remaining surface area of the melt inclusion was too small for EPMA measurements following SIMS, so the average Si content of other inclusions from the same grain was used.

| | thermobarometer | | Volatile contents | | | |
|--------------|-----------------|-----------|---------------------|------|----------------------|------|
| | label # | nb cycles | CO ₂ wt% | ± | H ₂ O wt% | ± |
| 10TL01_108@2 | 70 | 12 | 1.01 | 0.20 | 2.15 | 0.15 |
| 10TL01_110@2 | 30 | 12 | 1.05 | 0.21 | 0.59 | 0.04 |
| 10TL01_113@1 | 65 | 12 | 0.66 | 0.13 | 1.59 | 0.11 |
| 10TL01_117@1 | 64 | 12 | 1.11 | 0.22 | 2.84 | 0.20 |
| 10TL01_128@1 | 39 | 12 | 0.59 | 0.12 | 2.59 | 0.18 |
| 10TL01_135@1 | 71 | 12 | 1.05 | 0.20 | 1.99 | 0.14 |
| 10TL01_138@1 | 60 | 12 | 1.20 | 0.23 | 3.14 | 0.22 |
| 10TL01_140@2 | 69 | 12 | 0.79 | 0.16 | 2.00 | 0.14 |
| 10TL01_150@1 | 72 | 12 | 1.03 | 0.20 | 3.19 | 0.22 |
| 10TL01_205@1 | 54 | 12 | 1.76 | 0.34 | 1.66 | 0.32 |
| 10TL01_226@1 | 19 | 12 | 0.82 | 0.16 | 1.87 | 0.13 |
| 10TL01_120@2 | 2 | 12 | 1.44 | 0.28 | 2.10 | 0.14 |
| 10TL01_122@1 | 10 | 12 | 1.39 | 0.27 | 2.99 | 0.21 |
| 10TL01_126@1 | 9 | 7 | 2.38 | 0.47 | 3.12 | 0.22 |
| 10TL01_225@1 | 12 | 12 | 1.35 | 0.27 | 3.08 | 0.22 |
| 10TL01_202@2 | 13 | 12 | 0.99 | 0.19 | 2.72 | 0.53 |
| 10TL01_232@1 | 5 | 12 | 1.21 | 0.23 | 2.58 | 0.50 |
| 10TL01_139@1 | 8 | 12 | 0.62 | 0.12 | 1.96 | 0.14 |
| 10TL01_137@1 | | 12 | 1.91 | 0.37 | 1.46 | 0.10 |
| 10TL01_134@4 | | 12 | 1.62 | 0.31 | 2.83 | 0.19 |
| 10TL01_145@1 | | 12 | 1.14 | 0.22 | 3.88 | 0.27 |
| 10TL01_142@1 | | 12 | 0.96 | 0.19 | 2.46 | 0.17 |
| 10TL01_132@1 | | 12 | 1.46 | 0.28 | 3.40 | 0.23 |
| 10TL01_118@1 | | 12 | 0.82 | 0.16 | 1.88 | 0.13 |
| 10TL01_129@1 | | 12 | 1.03 | 0.20 | 3.88 | 0.27 |
| 10TL01_129@2 | | 12 | 0.87 | 0.17 | 3.13 | 0.22 |
| 10TL01_121@1 | | 12 | 0.95 | 0.18 | 2.40 | 0.16 |
| 10TL01_125@1 | | 12 | 1.27 | 0.25 | 2.80 | 0.19 |
| 10TL01_114@1 | | 12 | 0.48 | 0.09 | 2.27 | 0.16 |
| 10TL01_112@1 | | 12 | 1.25 | 0.24 | 2.20 | 0.16 |
| 10TL01_111@1 | | 12 | 1.15 | 0.23 | 2.02 | 0.14 |
| 10TL01_111@2 | | 12 | 0.82 | 0.16 | 1.64 | 0.12 |
| 10TL01_108@1 | | 12 | 1.36 | 0.27 | 3.35 | 0.24 |
| 10TL01_101@1 | | 12 | 0.42 | 0.08 | 0.76 | 0.05 |
| 10TL01_104@1 | | 12 | 1.74 | 0.34 | 3.27 | 0.23 |
| 10TL01_216@1 | | 6 | 1.51 | 0.29 | 2.19 | 0.42 |
| 10TL01_211@1 | | 12 | 1.62 | 0.31 | 2.05 | 0.40 |
| 10TL01_209@1 | | 12 | 1.11 | 0.21 | 1.58 | 0.31 |
| 10TL01_205@2 | | 12 | 1.82 | 0.35 | 1.67 | 0.32 |
| 10TL01_205@3 | | 12 | 2.17 | 0.42 | 1.59 | 0.31 |
| 10TL01_202@1 | | 12 | 2.29 | 0.44 | 1.61 | 0.31 |
| 10TL01_202@3 | | 12 | 0.54 | 0.10 | 1.61 | 0.31 |
| 10TL01_214@1 | | 12 | 0.49 | 0.09 | 1.13 | 0.22 |
| 10TL01_213@1 | | 9 | 1.14 | 0.22 | 3.16 | 0.61 |
| 10TL01_220@1 | | 12 | 1.21 | 0.23 | 2.75 | 0.53 |
| 10TL01_220@2 | | 12 | 1.32 | 0.25 | 3.13 | 0.60 |
| mean | | | 1.19 | | 2.35 | |
| std | | | 0.46 | | 0.76 | |

Table A3: H₂O and CO₂ (wt.%) contents of silicate melt inclusions measured by SIMS.

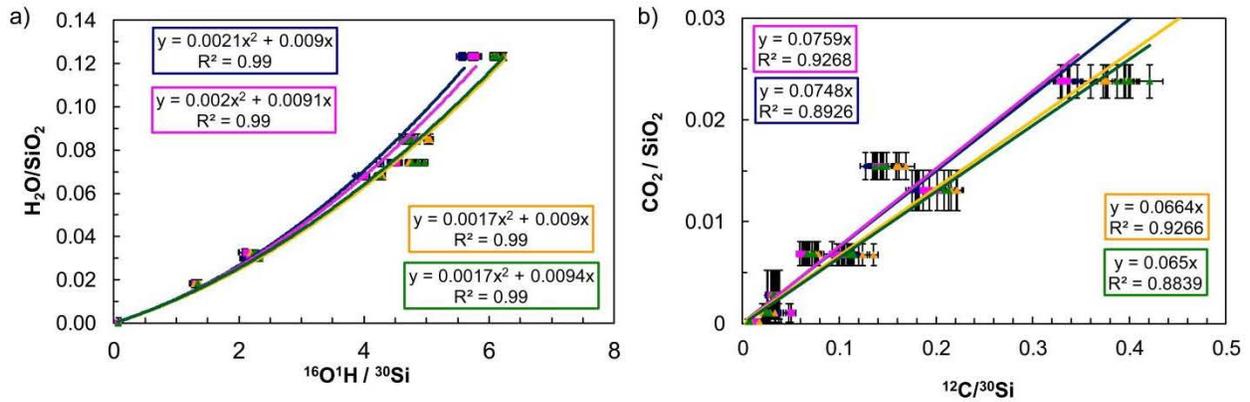


Figure A1: Calibration curves for H₂O (a) and CO₂ (b) SIMS measurements. Colors indicate calibration curves from different analytical sessions.

S.1.4. Preparation of references materials for solubility curves

The reference glasses used to construct solubility curves (Figure 6a) were prepared following the same procedure as that presented in Section S.1.2. H₂O and CO₂ contents measured via SIMS, and experimental conditions are presented in Table A4.

| | H ₂ O | +/- | CO ₂ | +/- | P (kbar) | T (°C) |
|-------|------------------|------|-----------------|------|----------|--------|
| st3m | b.d.l. | | b.d.l. | | | |
| OL209 | 2.94 | 0.19 | 0.84 | 0.18 | 2 | 850 |
| OL210 | 2.10 | 0.17 | 0.79 | 0.14 | 2 | 850 |
| OL215 | 1.79 | 0.14 | 0.65 | 0.14 | 1 | 850 |
| OL216 | 2.39 | 0.16 | 0.38 | 0.07 | 1 | 850 |
| OL230 | 1.66 | 0.29 | 0.49 | 0.10 | 0.5 | 850 |
| OL231 | 2.08 | 0.21 | 0.17 | 0.04 | 0.5 | 850 |
| OL232 | 2.96 | 0.31 | 0.03 | 0.01 | 0.5 | 850 |
| OL226 | 2.88 | 0.19 | 1.39 | 0.24 | 4 | 850 |
| OL227 | 3.14 | 0.22 | 1.37 | 0.24 | 4 | 850 |
| OL217 | 4.26 | 0.24 | 1.32 | 0.28 | 4 | 850 |
| OL228 | 5.27 | 0.34 | 0.07 | 0.01 | 4 | 850 |
| OL234 | 2.09 | 0.23 | 1.06 | 0.27 | 3 | 850 |
| OL235 | 2.96 | 0.31 | 0.92 | 0.23 | 3 | 850 |
| OL236 | 4.48 | 0.35 | 0.12 | 0.02 | 3 | 850 |

Table A4: H₂O and CO₂ contents and experimental conditions phonolite solubility standards.

S.2. Thermobarometer model and observations

The thermobarometer calculation is presented in sections 4.2 and 4.3. Here, we present further details on equilibrium tests used to select appropriate Cpx-melt inclusion for thermobarometry. The compositions of Cpx-melt inclusion pairs are presented in Table B1.

S.2.1. Equilibrium test for Cpx-melt inclusion pairs

[Mollo and Masotta \(2014\)](#) proposed a test for equilibrium between clinopyroxene and melt based on the difference between the measured and predicted clinopyroxene components. The mineral-melt equilibrium can be verified by tracking the difference between the DiHd (Diopside + Hedenbergite components) measured in pyroxene and the DiHd calculated via an empirical formula calibrated from experiments ([Mollo et al., 2013](#)). This difference (ΔDiHd ; Fig. A2) is related to, and therefore highlights, the degree of disequilibrium; the smaller the difference, the closer the mineral and melt are to equilibrium. Cpx-melt pairs used for thermobarometric estimates should therefore display low $|\Delta\text{DiHd}|$ values if we are to obtain reliable P-T estimates. Here, to determine a ΔDiHd threshold above which thermobarometric estimates will not be considered (i.e., above which Cpx-melt pairs are considered to be in disequilibrium), we track various compositional parameters and calculated parameters P-T with increasing $|\Delta\text{DiHd}|$ (i.e., with increasing disequilibrium; Fig. A3). We recognize an important variation in geochemical variables and calculated parameters at $|\Delta\text{DiHd}| = 0.165$. Below this threshold, chemical variables and calculated parameters do not correlate with $|\Delta\text{DiHd}|$, and display a relatively homogeneous variability. Above $|\Delta\text{DiHd}| > 0.165$, important variations are recognized in comparison to the variability observed at $|\Delta\text{DiHd}| \leq 0.165$, e.g., P and FeO (Fig. A3). Unlikely covariations also support this threshold; for example, at $|\Delta\text{DiHd}| > 0.165$, estimated pressure is higher, and estimated temperature lower than at $|\Delta\text{DiHd}| \leq 0.165$, which is unlikely. Based on Figure A3 and the discussion points presented above, we select $|\Delta\text{DiHd}| = 0.165$ as the threshold for the present study. The validity of

our approach is attested by the strong correlation ($R^2 \approx 0.9$) between the Mg# of Cpx grains, and the Mg# of their recalculated melt inclusions used for thermobarometric estimates (Fig. 3c).

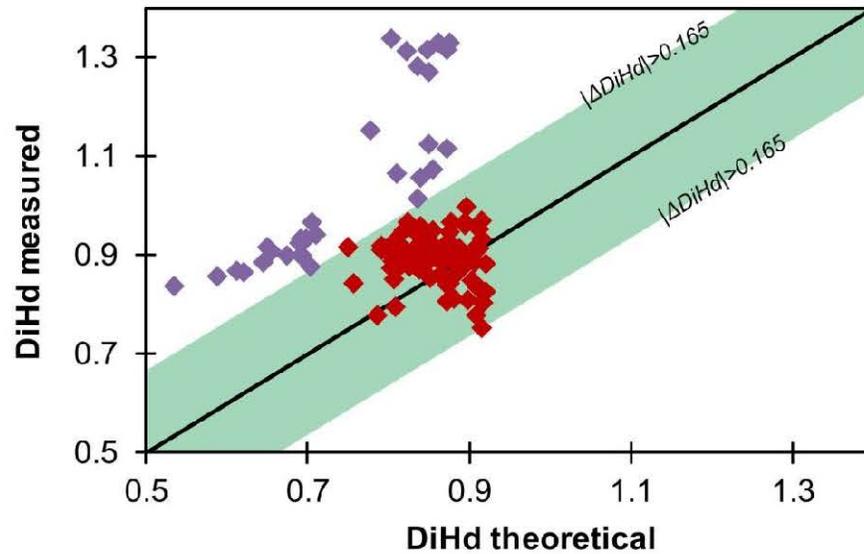


Figure A2 : The degree of disequilibrium of Cpx–melt pairs measured in this study. Cpx–melt pairs considered to be in equilibrium ($|\Delta \text{DiHd}| \leq 0.165$) are shown in red, and those excluded from thermobarometry are shown in purple. The DiHd values measured in clinopyroxene are compared with those determined theoretically from Equation (5) (corresponding to Equation 1 in [Mollo and Masotta, 2014](#)).

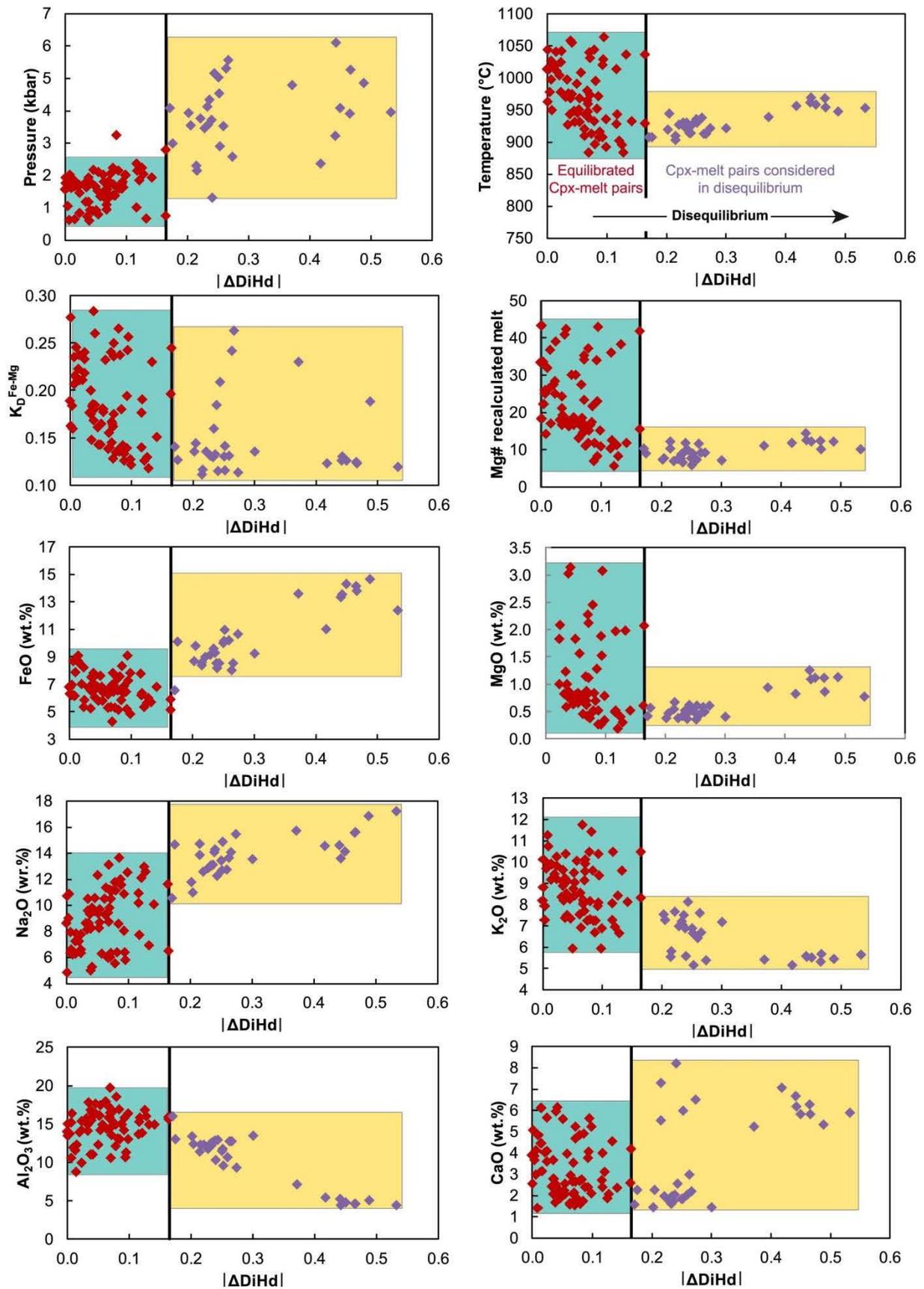


Figure A3 : Temperature, pressure (both from thermobarometric calculations), and geochemical parameters versus $|\Delta\text{DiHd}|$. The 0.165 threshold used in this study is highlighted.

S.2.2. Thermobarometry results

Table C1 presents results of thermobarometric calculations: recalculated melt inclusion composition, K_D , x (fraction of melt inclusions effected by post-entrapment crystallization), the theoretical DiHd parameter and corresponding $|\Delta\text{DiHd}|$, and the calculated temperature and pressure estimates are shown.

S.2.3. Liquid line of descent of Oldoinyo Lengai lavas

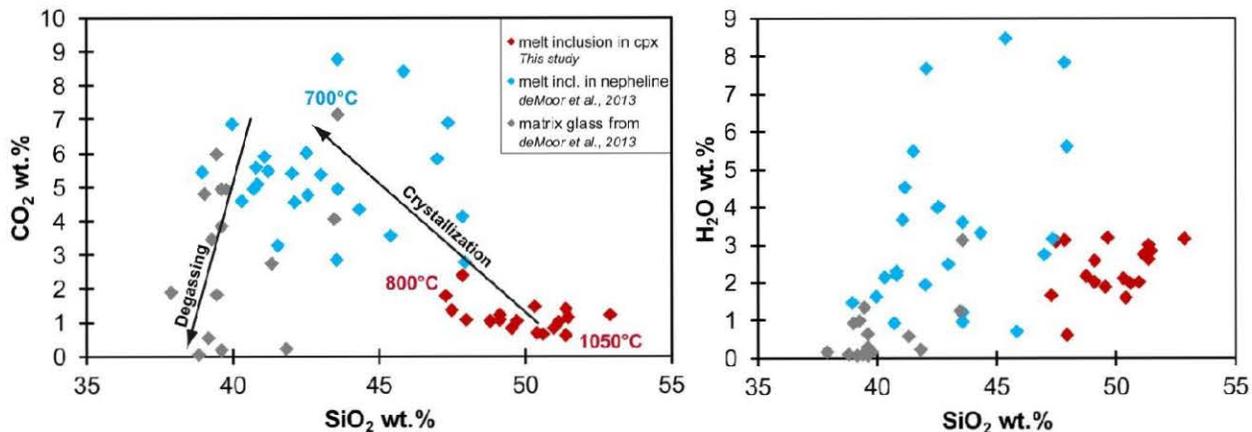


Figure A4 : Volatile (CO_2 and H_2O) evolution during differentiation of silicate melts at Oldoinyo Lengai. Data from this study (red) are compared to data from [de Moor et al. \(2013\)](#).

Volatile contents of nepheline-hosted nephelinite melt inclusions and nephelinite matrix glasses ([de Moor et al., 2013](#)) are higher than those of the Cpx-hosted phonolite melt inclusions considered herein. [de Moor et al. \(2013\)](#) nephelinites are nevertheless depleted in silica, and enriched in CaO and Na_2O compared to the glasses studied herein, corresponding to further evolved melts (Fig. A5). This compositional change is probably associated to a volatile solubility increase ([de Moor et al., 2013](#)). Comparison of both studies highlights increasing volatile contents during crystallization, followed by degassing during magma ascent that is recorded in the matrix glass (Fig. A4).

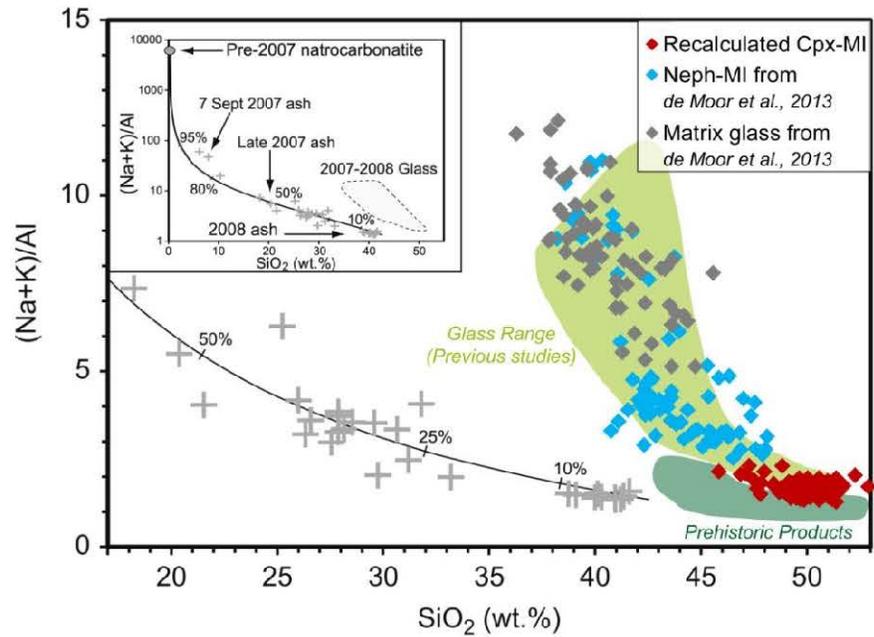


Fig A5

Figure A5 : Molar $(\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$ versus SiO_2 (adapted from [de Moor et al., 2013](#)) of silicate melt inclusions (without or with an immiscible carbonate phase) and matrix glasses compared to the recalculated silicate melt inclusions from this study (red symbols).

References:

de Moor, J.M., Fischer, T.P., King, P.L., Botcharnikov, R.E., Hervig, R.L., Hilton, D.R., Barry, P.H., Mangasini, F., Ramirez, C., 2013. Volatile-rich silicate melts from Oldoinyo Lengai volcano (Tanzania): Implications for carbonatite genesis and eruptive behavior. *Earth Planet. Sci. Lett.* 361, 379–390. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.006>

Masotta, M., Mollo, S., Freda, C., Gaeta, M., Moore, G., 2013. Clinopyroxene - liquid thermometers and barometers specific to alkaline differentiated magmas. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 166, 1545–1561. <http://dx.doi.org/10.1007/s00410-013-0927-9>

Mollo, S., Putirka, K., Misiti, V., Soligo, M., Scarlato, P., 2013. A new test for equilibrium based on clinopyroxene-melt pairs: Clues on the solidification temperatures of Etnean alkaline melts at post-eruptive conditions. *Chemical Geology*, 352, 92–100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.05.026>

Mollo, S., & Masotta, M. (2014). Optimizing pre-eruptive temperature estimates in thermally and chemically zoned magma chambers. *Chemical Geology*, 368, 97–103. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.01.007>

Tableaux supplémentaires

| samples | Label | Clinopyroxenes | | | | | | | | | | | | Glass inclusions | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|-------|------------------|------------------|--------------------------------|-------|------|-------|-------|-------------------|------------------|--------------------------------|--------|------|------------------|-------|-------|------------------|------------------|--------------------------------|------|------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------|-------|
| | | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | Cr ₂ O ₃ | Total | Mg# | En | Fs | Wo | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | Total | Alk. |
| 10TL01 | 1 | 53.85 | 0.40 | 0.51 | 8.69 | 0.37 | 12.92 | 23.03 | 1.18 | 0.01 | 0.00 | 100.96 | 72.6 | 37.38 | 14.72 | 47.90 | 48.85 | 1.27 | 16.20 | 6.51 | 0.25 | 0.14 | 0.81 | 9.80 | 9.48 | 0.22 | 93.53 | 19.28 |
| 10TL01 | 2 | 51.73 | 0.85 | 1.06 | 12.74 | 0.46 | 9.81 | 21.09 | 2.04 | 0.07 | 0.02 | 99.87 | 57.8 | 30.29 | 22.88 | 46.82 | 50.27 | 1.50 | 15.87 | 6.37 | 0.26 | 0.28 | 1.39 | 11.24 | 9.33 | 0.00 | 96.51 | 20.57 |
| 10TL01 | 3 | 54.25 | 0.37 | 0.46 | 8.57 | 0.20 | 13.21 | 23.07 | 1.14 | 0.00 | 0.00 | 101.27 | 73.3 | 38.05 | 14.18 | 47.77 | 55.62 | 1.11 | 16.45 | 5.78 | 0.22 | 0.22 | 0.83 | 5.68 | 12.49 | 0.30 | 98.70 | 18.17 |
| 10TL01 | 4 | 54.24 | 0.39 | 0.41 | 8.53 | 0.33 | 13.20 | 22.97 | 1.14 | 0.02 | 0.00 | 101.23 | 73.4 | 38.05 | 14.34 | 47.61 | 51.09 | 1.50 | 15.75 | 5.85 | 0.30 | 0.12 | 1.12 | 10.10 | 9.05 | 0.25 | 95.13 | 19.15 |
| 10TL01 | 5 | 51.49 | 0.40 | 0.80 | 11.21 | 0.28 | 11.30 | 22.20 | 1.64 | 0.02 | 0.00 | 99.34 | 64.2 | 33.52 | 19.13 | 47.35 | 48.94 | 1.10 | 14.94 | 6.55 | 0.43 | 0.17 | 1.93 | 11.72 | 7.95 | 0.00 | 93.73 | 19.67 |
| 10TL01 | 6 | 52.10 | 0.59 | 0.77 | 12.94 | 0.34 | 10.26 | 21.37 | 1.82 | 0.03 | 0.00 | 100.22 | 58.6 | 31.02 | 22.54 | 46.45 | 49.22 | 1.83 | 12.20 | 7.93 | 0.47 | 0.12 | 1.13 | 7.11 | 11.35 | 0.00 | 91.36 | 18.46 |
| 10TL01 | 7 | 50.94 | 0.58 | 0.99 | 11.58 | 0.43 | 11.04 | 21.85 | 1.54 | 0.03 | 0.00 | 98.98 | 62.9 | 32.96 | 20.13 | 46.90 | 48.50 | 1.02 | 16.65 | 5.63 | 0.26 | 0.21 | 1.02 | 8.58 | 10.96 | 0.04 | 92.87 | 19.54 |
| 10TL01 | 8 | 51.24 | 0.68 | 0.98 | 17.17 | 0.54 | 7.41 | 18.99 | 2.98 | 0.08 | 0.00 | 100.07 | 43.5 | 23.90 | 32.07 | 44.04 | 50.59 | 1.33 | 17.30 | 5.48 | 0.18 | 0.15 | 0.33 | 6.79 | 11.92 | 0.00 | 94.07 | 18.71 |
| 10TL01 | 9 | 53.15 | 0.45 | 0.56 | 10.80 | 0.29 | 11.62 | 22.39 | 1.51 | 0.06 | 0.00 | 100.83 | 65.7 | 34.23 | 18.34 | 47.43 | 46.80 | 1.14 | 14.29 | 7.25 | 0.39 | 0.10 | 1.21 | 7.21 | 12.94 | 0.02 | 91.35 | 20.15 |
| 10TL01 | 10 | 52.89 | 0.68 | 0.72 | 12.05 | 0.36 | 10.91 | 21.80 | 1.76 | 0.05 | 0.03 | 101.25 | 61.7 | 32.52 | 20.76 | 46.72 | 51.13 | 1.38 | 13.49 | 8.54 | 0.41 | 0.16 | 1.24 | 8.24 | 11.74 | 0.07 | 96.40 | 19.98 |
| 10TL01* | 11 | 52.46 | 0.36 | 0.48 | 9.06 | 0.30 | 12.43 | 22.60 | 1.09 | 0.03 | 0.01 | 98.81 | 71.0 | 36.63 | 15.47 | 47.89 | 47.81 | 1.58 | 11.01 | 8.56 | 0.50 | 0.10 | 1.45 | 7.73 | 11.75 | 0.58 | 91.08 | 19.48 |
| 10TL01 | 12 | 50.13 | 1.31 | 1.22 | 15.54 | 0.55 | 8.41 | 20.05 | 2.51 | 0.10 | 0.00 | 99.82 | 49.1 | 26.40 | 28.35 | 45.25 | 47.25 | 1.48 | 13.33 | 7.87 | 0.39 | 0.24 | 1.45 | 8.34 | 10.83 | 0.00 | 91.18 | 19.17 |
| 10TL01 | 13 | 52.55 | 0.53 | 0.67 | 11.05 | 0.41 | 11.11 | 22.06 | 1.45 | 0.03 | 0.00 | 99.86 | 64.2 | 33.26 | 19.26 | 47.48 | 51.04 | 1.32 | 15.18 | 6.60 | 0.19 | 0.57 | 2.32 | 7.78 | 10.29 | 0.00 | 95.29 | 18.07 |
| 10TL01* | 14 | 52.23 | 0.35 | 0.62 | 12.21 | 0.42 | 10.46 | 21.68 | 1.59 | 0.00 | 0.00 | 99.56 | 60.4 | 31.56 | 21.40 | 47.04 | 47.48 | 1.46 | 16.45 | 4.78 | 0.26 | 0.26 | 2.19 | 8.25 | 10.57 | 0.34 | 92.02 | 18.83 |
| 10TL01* | 15 | 51.69 | 0.32 | 0.58 | 11.78 | 0.45 | 10.89 | 21.76 | 1.48 | 0.04 | 0.00 | 98.98 | 62.2 | 32.61 | 20.55 | 46.84 | 44.75 | 1.79 | 11.64 | 7.57 | 0.34 | 0.14 | 2.65 | 7.23 | 12.14 | 1.10 | 89.34 | 19.37 |
| 10TL01 | 16 | 53.06 | 0.49 | 0.50 | 8.55 | 0.33 | 13.15 | 22.83 | 1.14 | 0.04 | 0.01 | 100.10 | 73.3 | 38.06 | 14.43 | 47.51 | 50.32 | 1.22 | 16.52 | 5.34 | 0.17 | 0.17 | 0.84 | 7.51 | 10.77 | 0.12 | 92.98 | 18.28 |
| 10TL06 | 17 | 52.11 | 0.96 | 1.23 | 13.82 | 0.45 | 9.54 | 21.06 | 2.09 | 0.02 | 0.00 | 101.28 | 55.2 | 29.18 | 24.50 | 46.31 | 49.62 | 1.43 | 16.77 | 6.22 | 0.20 | 0.15 | 0.99 | 9.13 | 8.99 | 0.04 | 93.54 | 18.12 |
| 10TL01* | 18 | 51.71 | 0.44 | 0.74 | 11.88 | 0.41 | 10.62 | 21.30 | 1.54 | 0.04 | 0.02 | 98.71 | 61.4 | 32.36 | 21.01 | 46.64 | 47.27 | 1.67 | 15.26 | 6.37 | 0.42 | 0.38 | 2.09 | 8.75 | 10.46 | 0.25 | 92.92 | 19.21 |
| 10TL01 | 19 | 51.24 | 0.67 | 0.96 | 12.11 | 0.40 | 10.41 | 21.65 | 1.64 | 0.08 | 0.00 | 99.16 | 60.5 | 31.55 | 21.28 | 47.17 | 49.42 | 1.28 | 16.12 | 6.08 | 0.29 | 0.17 | 1.14 | 10.28 | 9.63 | 0.00 | 94.41 | 19.91 |
| 10TL06 | 20 | 52.34 | 0.57 | 0.88 | 13.27 | 0.47 | 9.96 | 21.05 | 1.95 | 0.04 | 0.00 | 100.53 | 57.2 | 30.36 | 23.51 | 46.13 | 49.87 | 1.00 | 18.40 | 4.92 | 0.22 | 0.24 | 1.37 | 10.80 | 8.46 | 0.01 | 95.29 | 19.26 |
| 10TL06 | 21 | 51.60 | 0.74 | 0.92 | 13.59 | 0.63 | 9.92 | 21.83 | 1.57 | 0.05 | 0.00 | 100.85 | 56.5 | 29.52 | 23.76 | 46.71 | 48.84 | 0.86 | 16.73 | 6.89 | 0.37 | 0.10 | 0.84 | 9.35 | 9.94 | 0.14 | 94.06 | 19.29 |
| 10TL01 | 22 | 52.22 | 0.73 | 1.08 | 13.76 | 0.40 | 9.69 | 20.96 | 2.09 | 0.04 | 0.00 | 100.97 | 55.7 | 29.63 | 24.30 | 46.07 | 50.94 | 1.30 | 16.91 | 5.88 | 0.24 | 0.07 | 0.93 | 8.88 | 10.02 | 0.07 | 95.24 | 18.90 |
| 10TL06 | 23 | 52.18 | 0.52 | 0.81 | 13.80 | 0.46 | 10.01 | 21.45 | 2.01 | 0.00 | 0.00 | 101.24 | 56.4 | 29.94 | 23.94 | 46.12 | 51.09 | 0.94 | 17.73 | 6.00 | 0.28 | 0.22 | 0.46 | 9.79 | 7.82 | 0.03 | 94.36 | 17.61 |
| 10TL01 | 24 | 53.55 | 0.35 | 0.47 | 9.22 | 0.35 | 12.59 | 22.92 | 1.23 | 0.04 | 0.01 | 100.73 | 70.9 | 36.55 | 15.60 | 47.85 | 51.23 | 1.91 | 14.18 | 7.38 | 0.33 | 0.09 | 0.75 | 6.11 | 13.54 | 0.18 | 95.70 | 19.65 |
| 10TL06 | 25 | 50.74 | 0.98 | 1.14 | 13.87 | 0.59 | 9.35 | 21.73 | 1.89 | 0.00 | 0.03 | 100.12 | 54.6 | 28.25 | 24.53 | 47.21 | 50.12 | 0.69 | 16.67 | 6.43 | 0.21 | 0.09 | 0.71 | 8.77 | 9.28 | 0.13 | 93.10 | 18.05 |
| 10TL06 | 26 | 50.36 | 1.56 | 1.70 | 14.47 | 0.52 | 9.44 | 20.61 | 2.15 | 0.00 | 0.00 | 100.81 | 53.8 | 28.89 | 25.76 | 45.35 | 51.06 | 1.41 | 17.33 | 5.50 | 0.33 | 0.19 | 0.98 | 10.28 | 7.94 | 0.15 | 95.17 | 18.22 |
| 10TL01* | 27 | 53.10 | 0.36 | 0.42 | 8.24 | 0.25 | 13.03 | 22.93 | 1.00 | 0.02 | 0.00 | 99.36 | 73.8 | 38.01 | 13.91 | 48.08 | 50.15 | 1.64 | 14.07 | 7.43 | 0.26 | 0.23 | 1.25 | 6.54 | 11.76 | 0.31 | 93.62 | 18.29 |
| 10TL06 | 28 | 51.69 | 0.72 | 0.89 | 13.97 | 0.65 | 9.70 | 21.52 | 1.71 | 0.05 | 0.00 | 100.90 | 53.3 | 29.06 | 24.59 | 46.35 | 50.81 | 0.79 | 17.35 | 6.32 | 0.16 | 0.18 | 0.94 | 10.05 | 8.76 | 0.00 | 95.36 | 18.81 |
| 10TL06 | 29 | 52.40 | 0.64 | 1.09 | 13.10 | 0.39 | 9.92 | 20.44 | 2.23 | 0.03 | 0.02 | 100.26 | 57.4 | 30.82 | 23.53 | 45.66 | 50.03 | 1.12 | 18.54 | 5.39 | 0.15 | 0.12 | 0.86 | 11.01 | 7.74 | 0.10 | 95.06 | 18.75 |
| 10TL01 | 30 | 54.10 | 0.54 | 0.45 | 7.97 | 0.28 | 13.45 | 23.31 | 1.10 | 0.08 | 0.00 | 101.28 | 75.0 | 38.60 | 13.29 | 48.10 | 47.20 | 1.30 | 13.84 | 7.56 | 0.40 | 0.32 | 3.30 | 13.77 | 6.68 | 0.00 | 94.37 | 20.45 |
| 10TL06 | 31 | 52.25 | 0.55 | 0.68 | 13.62 | 0.54 | 10.08 | 21.78 | 1.56 | 0.04 | 0.00 | 101.10 | 56.9 | 29.92 | 23.60 | 46.48 | 50.79 | 0.67 | 17.14 | 6.14 | 0.33 | 0.16 | 0.83 | 9.89 | 9.34 | 0.11 | 95.40 | 19.23 |
| 10TL06 | 32 | 52.13 | 0.65 | 0.84 | 14.60 | 0.48 | 9.17 | 20.84 | 2.05 | 0.08 | 0.00 | 100.84 | 52.8 | 28.11 | 25.95 | 45.93 | 49.97 | 0.84 | 17.16 | 6.23 | 0.29 | 0.17 | 0.89 | 8.71 | 10.14 | 0.13 | 94.53 | 18.85 |
| 10TL06 | 33 | 50.20 | 0.91 | 1.03 | 14.35 | 0.59 | 9.07 | 20.98 | 1.85 | 0.00 | 0.04 | 99.02 | 53.0 | 27.87 | 25.78 | 46.35 | 50.47 | 0.55 | 18.43 | 5.26 | 0.22 | 0.13 | 0.89 | 10.19 | 8.93 | 0.04 | 95.11 | 19.12 |
| 10TL01 | 34 | 52.89 | 0.46 | 0.64 | 13.50 | 0.56 | 9.70 | 20.88 | 2.09 | 0.00 | 0.00 | 100.72 | 56.1 | 29.75 | 24.21 | 46.04 | 50.59 | 1.43 | 15.35 | 5.80 | 0.27 | 0.07 | 1.00 | 9.25 | 9.78 | 0.25 | 93.79 | 19.03 |
| 10TL01* | 35 | 52.30 | 0.35 | 0.55 | 10.88 | 0.36 | 11.27 | 22.29 | 1.33 | 0.00 | 0.03 | 99.36 | 64.9 | 33.54 | 18.78 | 47.69 | 48.82 | 1.23 | 16.97 | 5.81 | 0.22 | 0.11 | 1.24 | 7.00 | 11.52 | 0.28 | 93.19 | 18.52 |
| 10TL06 | 36 | 51.86 | 0.46 | 1.24 | 14.77 | 0.45 | 8.99 | 20.11 | 2.61 | 0.05 | 0.00 | 100.54 | 52.0 | 28.10 | 26.71 | 45.19 | 49.46 | 0.94 | 18.36 | 4.98 | 0.31 | 0.19 | 1.09 | 10.74 | 7.75 | 0.06 | 93.88 | 18.49 |
| 10TL06 | 37 | 52.42 | 0.40 | 1.24 | 13.49 | 0.62 | 10.07 | 21.04 | 1.96 | 0.03 | 0.02 | 101.29 | 57.1 | 30.40 | 23.92 | 45.67 | 50.47 | 0.59 | 18.90 | 5.77 | 0.25 | 0.14 | 0.36 | 9.70 | 9.07 | 0.04 | 95.29 | 18.77 |
| 10TL06 | 38 | 52.21 | 0.47 | 0.73 | 12.38 | 0.40 | 10.34 | 22.15 | 1.52 | 0.03 | 0.00 | 100.23 | 59.8 | 30.92 | 21.46 | 47.62 | 50.92 | 0.95 | 15.34 | 6.26 | 0.24 | 0.11 | 1.61 | 12.03 | 7.40 | 0.13 | 94.99 | 19.43 |
| 10TL01 | 39 | 52.19 | 0.55 | 0.87 | 12.00 | 0.42 | 10.64 | 21.69 | 1.80 | 0.04 | 0.00 | 100.20 | 61.2 | 32.04 | 21.00 | 46.96 | 51.32 | 0.82 | 19.01 | 4.61 | 0.27 | 0.10 | 0.59 | 6.40 | 13.02 | 0.00 | 96.14 | 19.42 |
| 10TL06 | 40 | 50.41 | 1.75 | 1.59 | 14.20 | 0.49 | 9.12 | 20.40 | 2.17 | 0.03 | 0.00 | 100.16 | 53.4 | 28.47 | 25.74 | 45.79 | 51.06 | 1.23 | 16.70 | 5.97 | 0.24 | 0.16 | 0.89 | 9.90 | 8.73 | 0.15 | 95.03 | 18.63 |
| 10TL01 | 41 | 51.06 | 0.65 | 0.98 | 12.22 | 0.38 | 10.66 | 21.75 | 1.61 | 0.00 | 0.01 | 99.32 | 60.9 | 31.94 | 21.20 | 46.86 | 46.91 | 1.16 | 15.03 | 6.58 | 0.27 | 0.37 | 2.62 | 13.67 | 8.41 | 0.17 | 95.19 | 22.08 |
| 10TL06 | 42 | 51.57 | 0.77 | 1.01 | 15.41 | 0.55 | 8.74 | 19.84 | 2.60 | 0.05 | 0.04 | 100.58 | 50.3 | 27.34 | 28.03 | 44.63 | 50.57 | 1.14 | 16.88 | 5.94 | 0.19 | 0.08 | 0.55 | 9.13 | 8.64 | 0.14 | 93.26 | 17.77 |
| 10TL06 | 43 | 51.52 | 0.79 | 1.25 | 13.55 | 0.35 | 9.68 | 21.15 | 2.06 | 0.05 | 0.00 | 100.40 | 56.0 | 29.61 | 23.87 | 46.52 | 48.82 | 0.67 | 17.46 | 6.52 | 0.32 | 0.22 | 0.86 | 10.32 | 9.71 | 0.08 | 94.98 | 20.03 |
| 10TL06 | 44 | 51.78 | 0.93 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| Label | samples | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO _i | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | Total | Alk | Mg# | KDFe-Mg | theoretical DiHd | measured DiHd | ΔDiHd | x(eq 1) x100 | T/C | P/kbar | CO ₂ | ± | H ₂ O | ± | |
|--------------------------------------|---------|------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------|-------|------|---------|------------------|---------------|-------|--------------|------|--------|-----------------|------|------------------|------|--|
| <i>Recalculated glass inclusions</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 10TL01 | 49.54 | 1.15 | 14.03 | 6.81 | 0.27 | 1.91 | 3.89 | 8.61 | 8.17 | 0.19 | 94.56 | 16.77 | 33.3 | 0.189 | 0.913 | 0.913 | 0.000 | 13.86 | 1013 | 1.6 | | | | | |
| 2 | 10TL01 | 50.36 | 1.46 | 15.00 | 6.75 | 0.27 | 0.84 | 2.55 | 10.70 | 8.78 | 0.00 | 96.71 | 19.48 | 18.2 | 0.162 | 0.853 | 0.852 | 0.001 | 5.89 | 963 | 1.7 | 1.44 | 0.28 | 2.1 | 0.14 | |
| 3 | 10TL01 | 55.36 | 0.97 | 13.41 | 6.31 | 0.22 | 2.69 | 5.06 | 4.82 | 10.11 | 0.24 | 99.19 | 14.93 | 43.2 | 0.277 | 0.913 | 0.911 | 0.001 | 19.03 | 1044 | 1.9 | | | | | |
| 4 | 10TL01 | 51.48 | 1.36 | 13.83 | 6.19 | 0.30 | 1.76 | 3.85 | 8.98 | 7.92 | 0.22 | 95.89 | 16.90 | 33.6 | 0.183 | 0.912 | 0.908 | 0.004 | 12.51 | 1013 | 1.6 | | | | | |
| 5 | 10TL01 | 49.16 | 1.04 | 13.74 | 6.95 | 0.42 | 1.11 | 3.65 | 10.87 | 7.28 | 0.00 | 94.21 | 18.14 | 22.2 | 0.159 | 0.899 | 0.895 | 0.004 | 8.48 | 978 | 1.0 | 1.21 | 0.23 | 2.58 | 0.50 | |
| 6 | 10TL01 | 49.64 | 1.65 | 10.51 | 8.67 | 0.45 | 1.62 | 4.12 | 6.33 | 9.68 | 0.00 | 92.67 | 16.01 | 24.9 | 0.235 | 0.858 | 0.864 | 0.007 | 14.75 | 1026 | 1.8 | | | | | |
| 7 | 10TL01 | 48.73 | 0.98 | 15.20 | 6.18 | 0.28 | 1.22 | 2.96 | 7.93 | 9.94 | 0.04 | 93.44 | 17.87 | 26.0 | 0.206 | 0.888 | 0.881 | 0.007 | 9.29 | 998 | 0.6 | | | | | |
| 8 | 10TL01 | 50.63 | 1.29 | 16.35 | 6.16 | 0.20 | 0.57 | 1.41 | 6.57 | 11.23 | 0.00 | 94.42 | 17.80 | 14.2 | 0.215 | 0.778 | 0.786 | 0.008 | 5.80 | 950 | 2.0 | 0.62 | 0.12 | 1.96 | 0.14 | |
| 9 | 10TL01 | 47.89 | 1.02 | 11.94 | 7.86 | 0.37 | 2.07 | 4.83 | 6.23 | 10.74 | 0.02 | 92.97 | 16.97 | 32.0 | 0.245 | 0.886 | 0.895 | 0.010 | 17.11 | 1022 | 1.6 | 2.38 | 0.47 | 3.12 | 0.22 | |
| 10 | 10TL01 | 51.40 | 1.27 | 11.51 | 9.09 | 0.40 | 1.83 | 4.44 | 7.23 | 9.92 | 0.06 | 97.15 | 17.16 | 26.4 | 0.223 | 0.883 | 0.868 | 0.014 | 15.54 | 1019 | 1.7 | 1.39 | 0.27 | 2.99 | 0.21 | |
| 11 | 10TL01* | 48.83 | 1.31 | 8.69 | 8.67 | 0.45 | 2.82 | 6.11 | 6.27 | 9.17 | 0.45 | 92.78 | 15.44 | 36.7 | 0.237 | 0.931 | 0.916 | 0.015 | 22.00 | 1041 | 1.9 | | | | | |
| 12 | 10TL01 | 47.51 | 1.46 | 12.24 | 8.56 | 0.40 | 0.98 | 3.13 | 7.81 | 9.86 | 0.00 | 91.96 | 17.68 | 16.9 | 0.211 | 0.794 | 0.809 | 0.015 | 9.02 | 1011 | 0.6 | 1.35 | 0.27 | 3.08 | 0.22 | |
| 13 | 10TL01 | 51.17 | 1.25 | 13.93 | 6.98 | 0.21 | 1.48 | 4.02 | 7.23 | 9.40 | 0.00 | 95.68 | 16.64 | 27.4 | 0.211 | 0.871 | 0.892 | 0.020 | 8.63 | 1004 | 1.7 | 0.99 | 0.19 | 2.72 | 0.53 | |
| 14 | 10TL01* | 47.82 | 1.38 | 15.31 | 5.31 | 0.27 | 0.99 | 3.58 | 7.78 | 9.82 | 0.31 | 92.56 | 17.59 | 25.0 | 0.218 | 0.862 | 0.886 | 0.023 | 7.15 | 978 | 1.7 | | | | | |
| 15 | 10TL01* | 45.84 | 1.56 | 9.91 | 8.23 | 0.35 | 1.82 | 5.63 | 6.33 | 10.25 | 0.93 | 90.85 | 16.58 | 28.3 | 0.240 | 0.913 | 0.889 | 0.024 | 15.63 | 1024 | 1.5 | | | | | |
| 16 | 10TL01 | 50.72 | 1.11 | 14.16 | 5.81 | 0.19 | 2.08 | 4.08 | 6.57 | 9.19 | 0.10 | 94.03 | 15.76 | 39.0 | 0.233 | 0.883 | 0.907 | 0.024 | 14.73 | 1042 | 0.8 | | | | | |
| 17 | 10TL06 | 49.80 | 1.40 | 15.66 | 6.76 | 0.22 | 0.82 | 2.43 | 8.63 | 8.35 | 0.04 | 94.09 | 16.98 | 17.8 | 0.176 | 0.871 | 0.839 | 0.032 | 7.15 | 970 | 1.7 | | | | | |
| 18 | 10TL01* | 47.63 | 1.57 | 14.07 | 6.82 | 0.42 | 1.22 | 3.66 | 8.16 | 9.61 | 0.23 | 93.39 | 17.77 | 24.2 | 0.200 | 0.839 | 0.873 | 0.034 | 8.20 | 997 | 1.8 | | | | | |
| 19 | 10TL01 | 49.56 | 1.23 | 14.92 | 6.56 | 0.30 | 0.98 | 2.77 | 9.59 | 8.87 | 0.00 | 94.79 | 18.47 | 21.1 | 0.174 | 0.843 | 0.877 | 0.034 | 7.94 | 974 | 1.2 | 0.82 | 0.16 | 1.87 | 0.13 | |
| 20 | 10TL06 | 49.96 | 0.99 | 17.79 | 5.21 | 0.23 | 0.58 | 2.05 | 10.49 | 8.17 | 0.01 | 95.47 | 18.66 | 16.5 | 0.147 | 0.886 | 0.851 | 0.035 | 3.46 | 927 | 1.6 | | | | | |
| 21 | 10TL06 | 49.09 | 0.85 | 15.28 | 7.50 | 0.39 | 1.00 | 2.76 | 8.64 | 9.03 | 0.13 | 94.68 | 17.67 | 19.2 | 0.183 | 0.909 | 0.873 | 0.036 | 9.17 | 975 | 0.7 | | | | | |
| 22 | 10TL01 | 51.04 | 1.25 | 15.63 | 6.52 | 0.25 | 0.85 | 2.55 | 8.33 | 9.21 | 0.06 | 95.70 | 17.54 | 18.8 | 0.185 | 0.879 | 0.841 | 0.038 | 8.08 | 969 | 1.7 | | | | | |
| 23 | 10TL06 | 51.15 | 0.92 | 16.75 | 6.45 | 0.29 | 0.79 | 1.67 | 9.34 | 7.37 | 0.03 | 94.76 | 16.71 | 17.8 | 0.168 | 0.897 | 0.859 | 0.038 | 5.78 | 944 | 1.2 | | | | | |
| 24 | 10TL01 | 51.77 | 1.54 | 10.97 | 7.81 | 0.33 | 3.02 | 5.94 | 4.97 | 10.38 | 0.14 | 96.88 | 15.34 | 40.8 | 0.283 | 0.951 | 0.912 | 0.039 | 23.43 | 1058 | 1.9 | | | | | |
| 25 | 10TL06 | 50.17 | 0.71 | 15.39 | 7.04 | 0.24 | 0.85 | 2.44 | 8.19 | 8.52 | 0.12 | 93.68 | 16.70 | 17.7 | 0.179 | 0.910 | 0.871 | 0.040 | 8.23 | 968 | 0.6 | | | | | |
| 26 | 10TL06 | 51.02 | 1.42 | 16.43 | 6.02 | 0.34 | 0.72 | 2.11 | 9.81 | 7.48 | 0.14 | 95.50 | 17.29 | 17.7 | 0.185 | 0.849 | 0.808 | 0.041 | 5.78 | 974 | 0.9 | | | | | |
| 27 | 10TL01* | 50.82 | 1.35 | 10.98 | 7.61 | 0.25 | 3.13 | 6.15 | 5.28 | 9.10 | 0.24 | 94.92 | 14.39 | 42.3 | 0.260 | 0.881 | 0.922 | 0.041 | 22.62 | 1055 | 1.8 | | | | | |
| 28 | 10TL06 | 50.86 | 0.79 | 16.35 | 6.78 | 0.19 | 0.76 | 2.19 | 9.55 | 8.23 | 0.00 | 95.70 | 17.78 | 16.6 | 0.161 | 0.909 | 0.863 | 0.046 | 6.05 | 949 | 0.9 | | | | | |
| 29 | 10TL06 | 50.15 | 1.10 | 17.64 | 5.79 | 0.16 | 0.63 | 1.87 | 10.56 | 7.34 | 0.10 | 95.33 | 17.90 | 16.2 | 0.143 | 0.874 | 0.827 | 0.047 | 5.16 | 931 | 2.2 | | | | | |
| 30 | 10TL01 | 47.99 | 1.21 | 12.30 | 7.61 | 0.39 | 1.83 | 5.60 | 12.32 | 5.92 | 0.00 | 95.16 | 18.24 | 30.0 | 0.142 | 0.967 | 0.917 | 0.050 | 11.48 | 991 | 1.7 | 1.05 | 0.21 | 0.59 | 0.04 | |
| 31 | 10TL06 | 50.88 | 0.66 | 16.07 | 6.63 | 0.34 | 0.80 | 2.19 | 9.35 | 8.74 | 0.10 | 95.77 | 18.08 | 17.8 | 0.164 | 0.926 | 0.875 | 0.051 | 6.50 | 945 | 0.9 | | | | | |
| 32 | 10TL06 | 50.11 | 0.83 | 16.07 | 6.79 | 0.30 | 0.77 | 2.22 | 8.27 | 9.47 | 0.12 | 94.95 | 17.74 | 16.8 | 0.180 | 0.898 | 0.845 | 0.053 | 6.65 | 950 | 1.5 | | | | | |
| 33 | 10TL06 | 50.45 | 0.57 | 17.42 | 5.79 | 0.24 | 0.65 | 2.05 | 9.71 | 8.41 | 0.04 | 95.34 | 18.12 | 16.6 | 0.177 | 0.907 | 0.853 | 0.054 | 5.78 | 931 | 0.8 | | | | | |
| 34 | 10TL01 | 50.77 | 1.35 | 14.20 | 6.40 | 0.29 | 0.83 | 2.56 | 8.69 | 9.01 | 0.23 | 94.33 | 17.70 | 18.7 | 0.179 | 0.903 | 0.848 | 0.055 | 7.85 | 968 | 2.1 | | | | | |
| 35 | 10TL01* | 49.27 | 1.11 | 14.84 | 6.47 | 0.24 | 1.55 | 3.96 | 6.27 | 10.02 | 0.25 | 93.99 | 16.29 | 29.9 | 0.232 | 0.847 | 0.905 | 0.057 | 12.96 | 1008 | 1.3 | | | | | |
| 36 | 10TL06 | 49.53 | 0.93 | 17.87 | 5.26 | 0.31 | 0.44 | 1.63 | 10.51 | 7.53 | 0.06 | 94.07 | 18.04 | 13.0 | 0.138 | 0.878 | 0.816 | 0.062 | 2.86 | 910 | 2.0 | | | | | |
| 37 | 10TL06 | 50.58 | 0.58 | 17.87 | 6.22 | 0.27 | 0.72 | 1.57 | 9.25 | 8.54 | 0.04 | 95.64 | 17.79 | 17.1 | 0.155 | 0.903 | 0.840 | 0.063 | 5.85 | 920 | 1.8 | | | | | |
| 38 | 10TL06 | 51.00 | 0.92 | 14.39 | 6.66 | 0.25 | 0.78 | 2.95 | 11.34 | 6.92 | 0.12 | 95.33 | 18.26 | 17.2 | 0.140 | 0.960 | 0.896 | 0.064 | 6.53 | 943 | 1.5 | | | | | |
| 39 | 10TL01 | 51.41 | 0.99 | 17.23 | 5.33 | 0.28 | 1.13 | 2.66 | 5.95 | 11.75 | 0.00 | 96.54 | 17.70 | 27.5 | 0.240 | 0.806 | 0.873 | 0.067 | 9.81 | 980 | 1.3 | 0.59 | 0.12 | 2.59 | 0.18 | |
| 40 | 10TL06 | 51.02 | 1.26 | 15.81 | 6.46 | 0.25 | 0.69 | 2.04 | 9.44 | 8.21 | 0.14 | 95.33 | 17.66 | 16.0 | 0.166 | 0.877 | 0.809 | 0.068 | 5.92 | 965 | 0.9 | | | | | |
| 41 | 10TL01 | 47.11 | 1.14 | 14.35 | 6.85 | 0.28 | 0.86 | 3.54 | 13.09 | 8.01 | 0.16 | 95.39 | 21.10 | 18.4 | 0.145 | 0.945 | 0.876 | 0.068 | 4.81 | 960 | 1.1 | | | | | |
| 42 | 10TL06 | 50.63 | 1.12 | 15.91 | 6.52 | 0.21 | 0.61 | 1.73 | 8.73 | 8.12 | 0.13 | 93.71 | 16.85 | 14.3 | 0.165 | 0.873 | 0.804 | 0.069 | 6.11 | 947 | 1.6 | | | | | |
| 43 | 10TL06 | 48.99 | 0.68 | 16.46 | 6.95 | 0.32 | 0.80 | 2.11 | 9.81 | 9.11 | 0.08 | 95.31 | 18.93 | 17.1 | 0.162 | 0.918 | 0.848 | 0.070 | 6.16 | 938 | 1.4 | | | | | |
| 44 | 10TL06 | 49.89 | 0.54 | 19.71 | 4.25 | 0.11 | 0.41 | 1.54 | 11.18 | 7.68 | 0.01 | 95.31 | 18.85 | 14.8 | 0.128 | 0.904 | 0.833 | 0.070 | 3.08 | 883 | 1.7 | | | | | |
| 45 | 10TL01 | 50.05 | 1.49 | 10.52 | 7.81 | 0.39 | 2.27 | 5.23 | 6.03 | 10.09 | 0.45 | 94.34 | 16.12 | 34.1 | 0.250 | 0.967 | 0.896 | 0.071 | 18.70 | 1039 | 1.8 | | | | | |
| 46 | 10TL01* | 49.75 | 1.33 | 15.39 | 6.45 | 0.37 | 1.10 | 2.63 | 10.49 | 9.91 | 0.00 | 97.42 | 20.39 | 23.4 | 0.175 | 0.811 | 0.883 | 0.072 | 7.25 | 974 | 1.4 | | | | | |
| 47 | 10TL01* | 50.01 | 1.19 | 13.50 | 6.96 | 0.30 | 2.12 | 4.66 | 6.33 | 9.55 | 0.02 | 94.65 | 15.88 | 35.2 | 0.236 | 0.838 | 0.909 | 0.072 | 16.30 | 1031 | 1.3 | | | | | |
| 48 | 10TL05 | 51.50 | 1.16 | 16.61 | 5.27 | 0.20 | 0.37 | 1.88 | 11.11 | 7.24 | 0.17 | 95.52 | 18.36 | 11.0 | 0.134 | 0.892 | 0.817 | 0.075 | 3.04 | 913 | 2.0 | | | | | |
| 49 | 10TL01* | 50.74 | 1.47 | 12.07 | 7.39 | 0.34 | 2.44 | 4.84 | 5.53 | 10.46 | 0.16 | 95.43 | 15.99 | 37.0 | 0.265 | 0.832 | 0.911 | 0.079 | 19.49 | 1044 | 2.2 | | | | | |
| 50 | 10TL05 | 49.31 | 1.05 | 14.88 | 6.55 | 0.32 | 0.49 | 2.66 | 11.78 | 7.31 | 0.14 | 94.50 | 19.09 | 11.8 | 0.137 | 0.928 | 0.849 | 0.079 | 5.37 | 932 | 1.4 | | | | | |
| 51 | 10TL06 | 50.25 | 0.58 | 18.47 | 5.11 | 0.23 | 0.50 | 1.59 | 11.14 | 8.14 | 0.03 | 96.04 | 19.28 | 15.0 | 0.135 | 0.915 | 0.835 | 0.080 | 3.57 | 896 | 1.7 | | | | | |
| 52 | 10TL01 | 50.94 | 1.59 | 13.08 | 7.55 | 0.22 | 0.84 | 2.74 | 6.38 | 11.42 | 0.31 | 95.06 | 17.80 | 16.5 | 0.237 | 0. | | | | | | | | | | |

4.3 Mise en perspectives des résultats obtenus

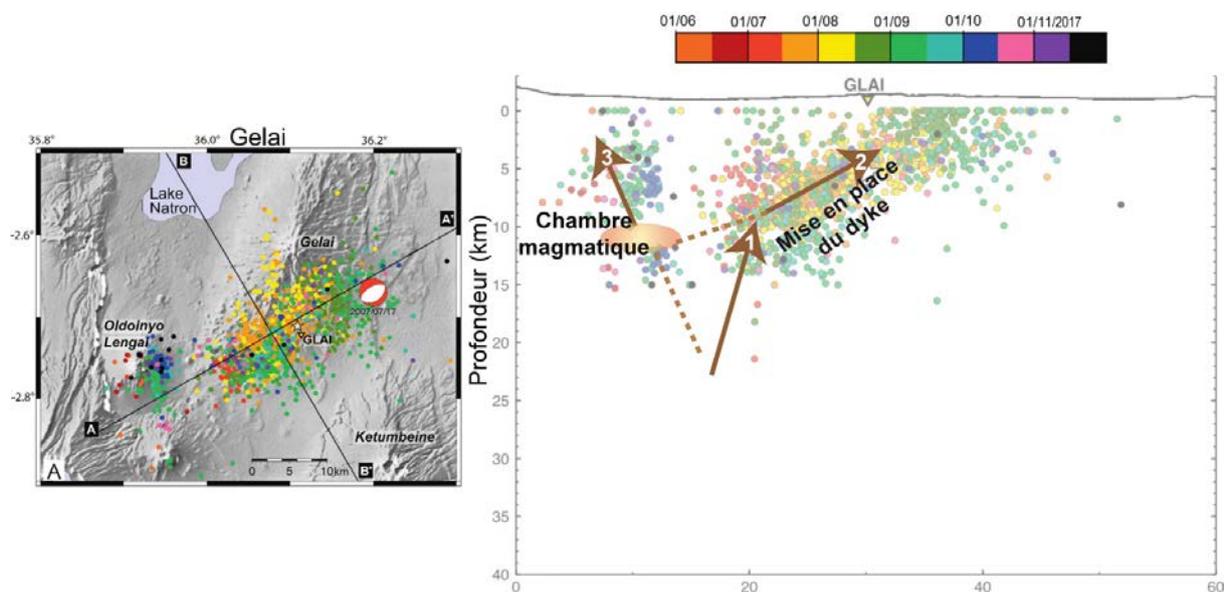


FIGURE 4.4 – Corrélation entre les données sismiques de [Albaric et al. \(2010\)](#) et la localisation de la chambre active. (1) Injection d'un magma phonolitique. (2) Début de la crise sismique sous le Gelai. (2) mise en place du dyke le 17 juillet sous le Gelai. (3) Début de l'éruption subplinienne de l'Oldoinyo Lengai le 4 septembre 2007. L'origine profonde de ces séismes montre une source commune sous les deux volcans. La chambre magmatique active se trouverait entre deux zones sismiques (à 11.5 ± 3.5 km). Les pointillés représentent un chemin possible pour l'injection du magma phonolitique.

Pour conclure nous avons montré dans ce chapitre qu'un magma phonolitique à ≈ 1050 °C et riche en volatils (3.2 wt.% H_2O et 1.4 wt.% CO_2) a été injecté dans la chambre magmatique. Ce liquide a réagi avec les magmas résiduels dans la chambre provoquant l'éruption observée. Ce liquide s'est ensuite différencié jusqu'à une composition néphélinitique.

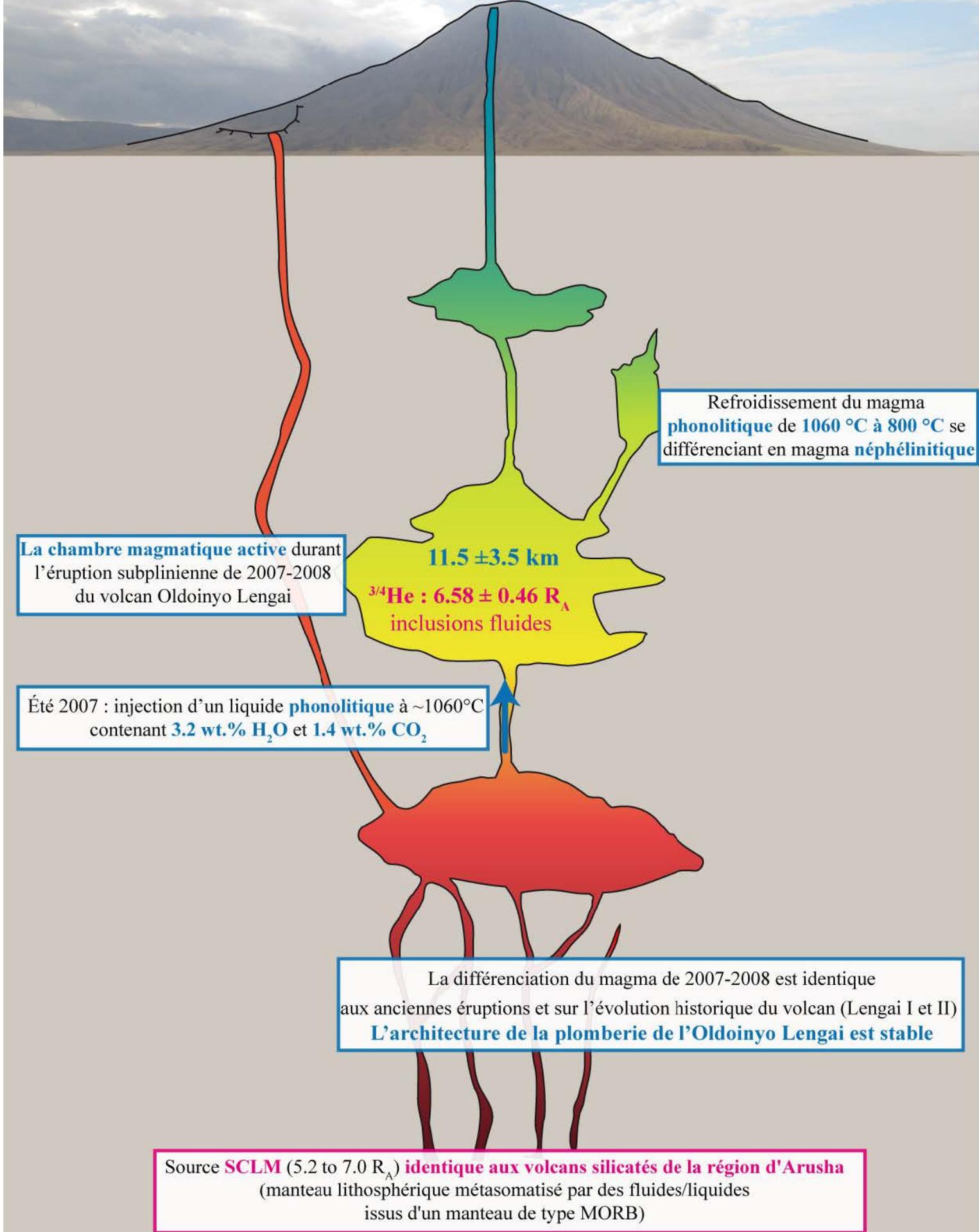
Le schéma présenté dans la Figure 4.5 rappelle les principales conclusions et interprétations obtenues lors de l'étude des signatures en gaz rares présents dans les gaz volcaniques de surface et les inclusions fluides (Chapitre 3). De plus, est présentée la caractérisation de la chambre magmatique active en 2007 à l'Oldoinyo Lengai ainsi que sa localisation à 11.5 ± 3.5 km de profondeur, ce qui concorde avec la zone faiblement sismique qui sépare les deux clusters sous l'Oldoinyo Lengai (Figure 4.4).

FIGURE 4.5 – Schéma conceptuel (sur la page suivante) de la compréhension de l'architecture du volcan Oldoinyo Lengai. Résultats obtenus grâce aux signatures des fumerolles et des xénolites cogénétiques de l'éruption de 2007-2008 de l'Oldoinyo Lengai (chapitre 3 en rose). Les informations acquises sur les conditions physiques ainsi que la composition des magmas apparaissent en bleu (présentées dans ce chapitre). Les échelles verticales et horizontales ne sont pas représentatives sur ce schéma.

Aucune contamination crustale ou atmosphérique entre la source type SCLM, la chambre magmatique et la surface

Systèmes magmatique et hydrothermal stables depuis 1988 indépendamment du changement de morphologie induit par les éruptions explosives

$^{3/4}\text{He}$ $7.31 \pm 0.24 R_A$ (fumeroles)



Refroidissement du magma phonolitique de 1060°C à 800°C se différenciant en magma néphélinitique

La chambre magmatique active durant l'éruption subplinienne de 2007-2008 du volcan Oldoinyo Lengai

Été 2007 : injection d'un liquide phonolitique à $\sim 1060^\circ\text{C}$ contenant 3.2 wt.% H_2O et 1.4 wt.% CO_2

La différenciation du magma de 2007-2008 est identique aux anciennes éruptions et sur l'évolution historique du volcan (Lengai I et II)
L'architecture de la plomberie de l'Oldoinyo Lengai est stable

Source SCLM (5.2 to $7.0 R_A$) identique aux volcans silicatés de la région d'Arusha (manteau lithosphérique métasomatisé par des fluides/liquides issus d'un manteau de type MORB)

Chapitre 5

Différenciation du magma phonolitique de l’Oldoinyo Lengai

Table des matières du chapitre

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.1 | Évolution des liquides dans les xénolites cogénétiques de l’éruption de 2007-2008 | 134 |
| 5.1.1 | Évolution similaire dans les échantillons 10TL01, 10TL05 et 10TL06 | 134 |
| 5.1.2 | Influence de la cristallisation fractionnée dans l’évolution du liquide magmatique | 137 |
| 5.1.3 | Mélange magmatique de l’éruption de 2007-2008 | 138 |
| 5.1.4 | Comparaison avec les produits des anciennes éruptions subplinienne | 141 |
| 5.1.5 | Modèle conceptuel de l’évolution des liquides de l’Oldoinyo Lengai | 143 |
| 5.2 | Éléments en traces dans les minéraux et les liquides | 145 |
| 5.3 | Mise en perspective | 148 |

Les résultats présentés dans le chapitre 3 de ce manuscrit ont permis de caractériser la source du volcan Oldoinyo Lengai comme étant le SCLM (subcontinental lithospheric mantle). Les signatures isotopiques en hélium témoignent de l’absence de contamination crustale lors de la genèse et l’évolution des magmas. De plus, il a été montré que la plomberie ainsi que le système hydrothermal de ce volcan sont stables et peu ou pas modifiés par les éruptions explosives majeures. Les applications des modèles de thermobarométrie et de solubilité des volatils ont permis de déterminer la profondeur de la chambre magmatique active sous l’Oldoinyo Lengai : 11.5 ± 3.5 km (chapitre 4). Les inclusions magmatiques piégées dans les différents minéraux, ainsi que leur ordre de cristallisation dans les xénolites cogénétiques permettent de déterminer l’évolution du liquide silicaté présent dans la chambre magmatique en 2007-2008. Cette évolution a été présentée dans les chapitres 2 et 4 (Figure 5.1).

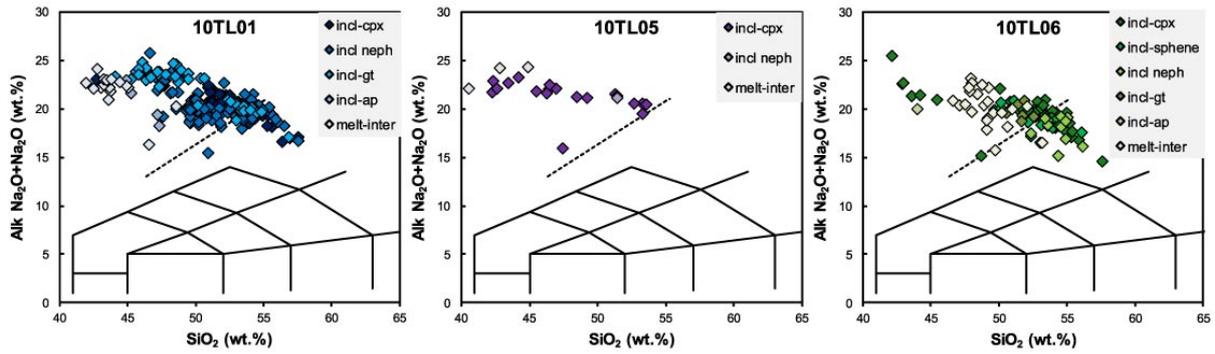


FIGURE 5.1 – Composition des inclusions magmatiques et du verre interstitiel dans les échantillons 10TL01, 10TL05 et 10TL06 dans le diagramme TAS (total alkali silica) d'après [Le Maitre et al. \(2005\)](#). Les liquides silicatés évoluent depuis des compositions phonolitiques dans les inclusions piégées dans les clinopyroxènes, vers des compositions néphélinitiques pour les verres interstitiels. La ligne en pointillés représente la limite entre les foidites (à haute teneur en alcalin) et les phonolites, d'après [Klaudius and Keller \(2006\)](#). Dans le diagramme TAS les valeurs sont normalisées à 100 wt% par rapport à un total sec (sans Cl, F, S, CO₂).

Le liquide présent dans la chambre magmatique évolue d'une composition phonolitique jusqu'à une composition néphélinitique (augmentation de la teneur en alcalins et une diminution de la concentration en silice). Le but de ce chapitre 5 est de décrire plus en détail cette évolution, de la comparer aux études antérieures faites sur les différents produits volcaniques émis par l'Oldoinyo Lengai, et de donner des interprétations préliminaires sur l'origine de cette série de différenciation. Les données en éléments majeurs et traces utilisées et présentées dans ce chapitre sont une synthèse des données produites au cours de ce travail de thèse et du master de Marine Boulanger et Robin Bonnet.

5.1 Évolution des liquides dans les xénolites cogénétiques de l'éruption de 2007-2008

5.1.1 Évolution similaire dans les échantillons 10TL01, 10TL05 et 10TL06

Les minéraux et les liquides présents dans les trois xénolites cogénétiques de l'éruption de 2007-2008 : 10TL01, 10TL05 et 10TL06 ont été étudiés en détail à l'aide de mesures des éléments en traces et majeurs. Ces trois échantillons présentent de grandes similarités. Leur minéralogie et leur séquence de cristallisation sont très proches. L'un des premiers minéraux à cristalliser est le clinopyroxène, suivi du sphène, de la mélanite, de la néphéline et enfin de l'apatite (chapitre 2). Au moment de leur cristallisation, ces minéraux vont piéger le liquide présent dans la chambre magmatique et ainsi former des inclusions magmatiques (décrites dans le chapitre 2). Le verre silicaté piégé dans ces inclusions ainsi

que l'ordre de cristallisation permettent de retracer l'évolution au cours de la différenciation magmatique. De plus, le liquide interstitiel présent aux joints de grains représente le liquide résiduel (le dernier liquide lors de la cristallisation) présent au moment de la cristallisation des échantillons et trempé au moment de l'éruption. Cependant, la cristallisation post-piégeage du minéral hôte en bordure de l'inclusion change la composition de l'inclusion en éléments majeurs. Le pourcentage de cristallisation a été estimé dans le chapitre 4, néanmoins celui-ci varie d'une inclusion à une autre. Les valeurs en éléments majeurs dans les verres silicatés sont donc une approximation du liquide présent dans la chambre au moment du piégeage. Toutefois, les variations observées dans les liquides des différentes inclusions sont significativement supérieures à la variation induite par la cristallisation post-piégeage. Les mesures en éléments majeurs des inclusions magmatiques présentes dans les phénocristaux et du liquide interstitiel montrent que l'évolution du liquide silicaté au cours de la différenciation est identique pour les trois échantillons : 10TL01, 10TL05 et 10TL06 (Figure 5.2).

Au cours de la différenciation, le liquide résiduel s'enrichit en calcium, sodium, magnésium, manganèse et fer alors que sa teneur en silice, potassium et aluminium diminue. Cette évolution est identique pour les trois xénolites cogénétiques de l'éruption de 2007-2008 : 10TL01, 10TL05 et 10TL06 (Figure 5.2). Cette similitude nous permet de proposer qu'ils proviennent de la même zone de stockage, la chambre magmatique active se trouvant à une profondeur de 11.5 ± 3.5 km (Chapitre 4), et que leur différenciation soit identique.

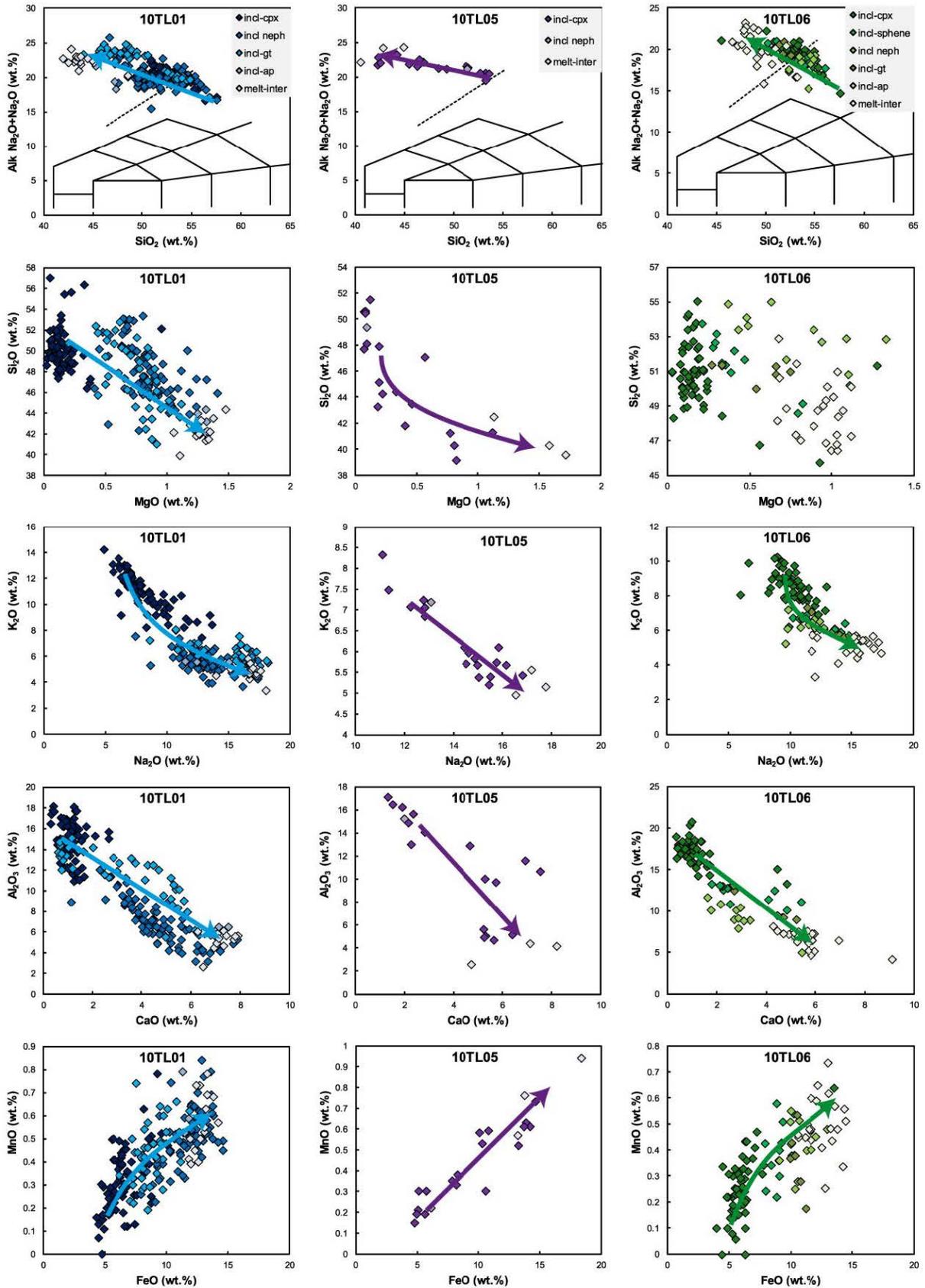


FIGURE 5.2 – Diagrammes d'évolution des éléments majeurs dans les liquides des xénolites cogénétiques (10TL01 en bleu, 10TL05 en violet et 10TL06 en vert) retraçant la différenciation dans la chambre magmatique. Les valeurs utilisées dans le digramme TAS sont normalisées à 100 wt% (sans les volatils Cl, F, S, CO₂). incl : verre silicaté présent dans les inclusions magmatiques des différents minéraux.

5.1.2 Influence de la cristallisation fractionnée dans l'évolution du liquide magmatique

Dans le but de comprendre l'évolution du liquide phonolitique dans la chambre magmatique de l'Oldoinyo Lengai, nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'hypothèse la plus simple : l'évolution du liquide dans la chambre peut être due à la cristallisation de minéraux présents dans les échantillons. Pour cela nous avons comparé la composition en éléments majeurs des minéraux et la tendance d'évolution. La première observation importante est que dans les verres silicatés, la diminution de la teneur en potassium varie de 14 wt% à 4 wt% quand le sodium augmente de 5 wt% à 18 wt%. Ces variations ne peuvent pas s'expliquer par la cristallisation d'un minéral présent dans les échantillons de 10TL01, 10TL05 et 10TL06. En effet, le seul minéral riche en potassium est la néphéline, toutefois sa cristallisation n'aurait pas induit une diminution aussi significative (Figure 5.3). La cristallisation des minéraux présents dans les xénolites cogénétiques (10TL01, 10TL05 et 10TL06) ne permet pas de retracer l'évolution du liquide observé dans la chambre magmatique.

Afin d'expliquer l'évolution des liquides dans la chambre magmatique par un processus de différenciation il est nécessaire de prendre en compte un minéral, absent de nos échantillons, riche en potassium et en silice.

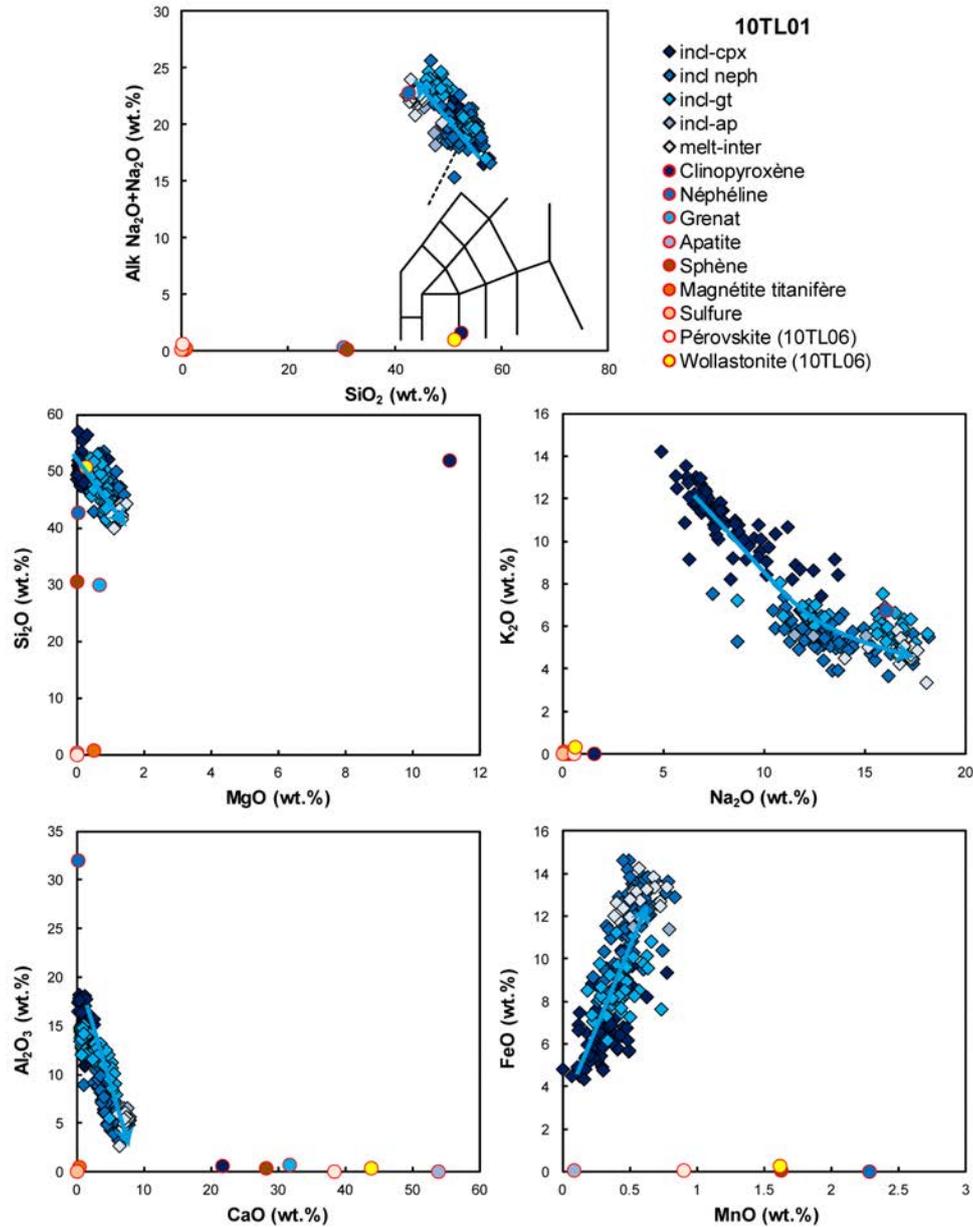


FIGURE 5.3 – Évolution des éléments majeurs au cours de la différenciation de 10TL01 et la composition des minéraux présents dans le xénolite cogénétique 10TL01.

5.1.3 Mélange magmatique de l'éruption de 2007-2008

Au cours de l'éruption subplinienne de 2007-2008 des cendres ont été récoltées pendant l'éruption, leurs teneurs en éléments majeurs témoignent d'un enrichissement en silice avec le temps. Plusieurs auteurs (Mattsson and Reusser, 2010; Keller et al., 2010; Bosshard-Stadlin et al., 2014) ont montré que cette évolution est liée à un mélange entre un magma silicaté et un magma natrocarbonatitique. Des calculs de mélange basés sur la composition totale en éléments majeurs des cendres ont montré que la proportion de mélange est de 4 :1 du pôle natrocarbonatitique par rapport au pôle néphélinitique (Mattsson and Reusser, 2010). Au cours de l'éruption, le mélange est devenu de plus en plus mature avec

des termes plutôt carbonatitiques, et s'est terminé avec des magmas silicatés, illustré sur la Figure 5.4. Le magma silicaté représentant l'un des pôles de mélange a été identifié comme étant une néphéline à combéite et wollastonite (CWN). Cependant, les cendres volcaniques (représentant le mélange) et les liquides présents dans les inclusions magmatiques (montrant l'évolution du liquide déterminé au cours de mes travaux de thèse) ont des teneurs en éléments majeurs distinctes. En effet, le liquide présent dans la chambre magmatique (déterminé dans notre étude) s'enrichit en calcium jusqu'à une valeur maximale de 8 wt% alors que le CWN a une teneur de 15 wt% minimum (Figure 5.4). Il est donc impossible d'imaginer que la composition phonolitique présente dans la chambre (mesurée dans les inclusions de clinopyroxène de 10TL01) dérive du mélange observé dans les cendres de 2007-2008 de l'Oldoinyo Lengai.

Si l'évolution magmatique ne correspond pas au mélange observé, nous pouvons nous interroger sur l'éventuelle connexion entre les cendres et le liquide présent dans la chambre. Le pôle CWN du mélange magmatique peut se rapprocher des liquides déterminés dans notre étude. En effet, le produit le plus évolué mesuré dans les inclusions magmatiques des xénolites cogénétiques (le liquide interstitiel) dans la présente étude a une composition qui s'approche de ce pôle. De plus, la tendance d'évolution du liquide dans la chambre tend vers celui-ci pour certains éléments majeurs (magnésium, calcium, silice et potassium). Toutefois, cette hypothèse n'est pas valable pour l'aluminium dont la teneur dans le CWN est d'environ 12 wt%, ce qui recoupe la tendance de différenciation établie à partir des inclusions magmatiques (allant de 18 wt% à 4 wt%). Il en est de même pour le sodium et le manganèse. Les liquides CWN ne dérivent donc pas directement des liquides déterminés à partir de xénolites cogénétiques.

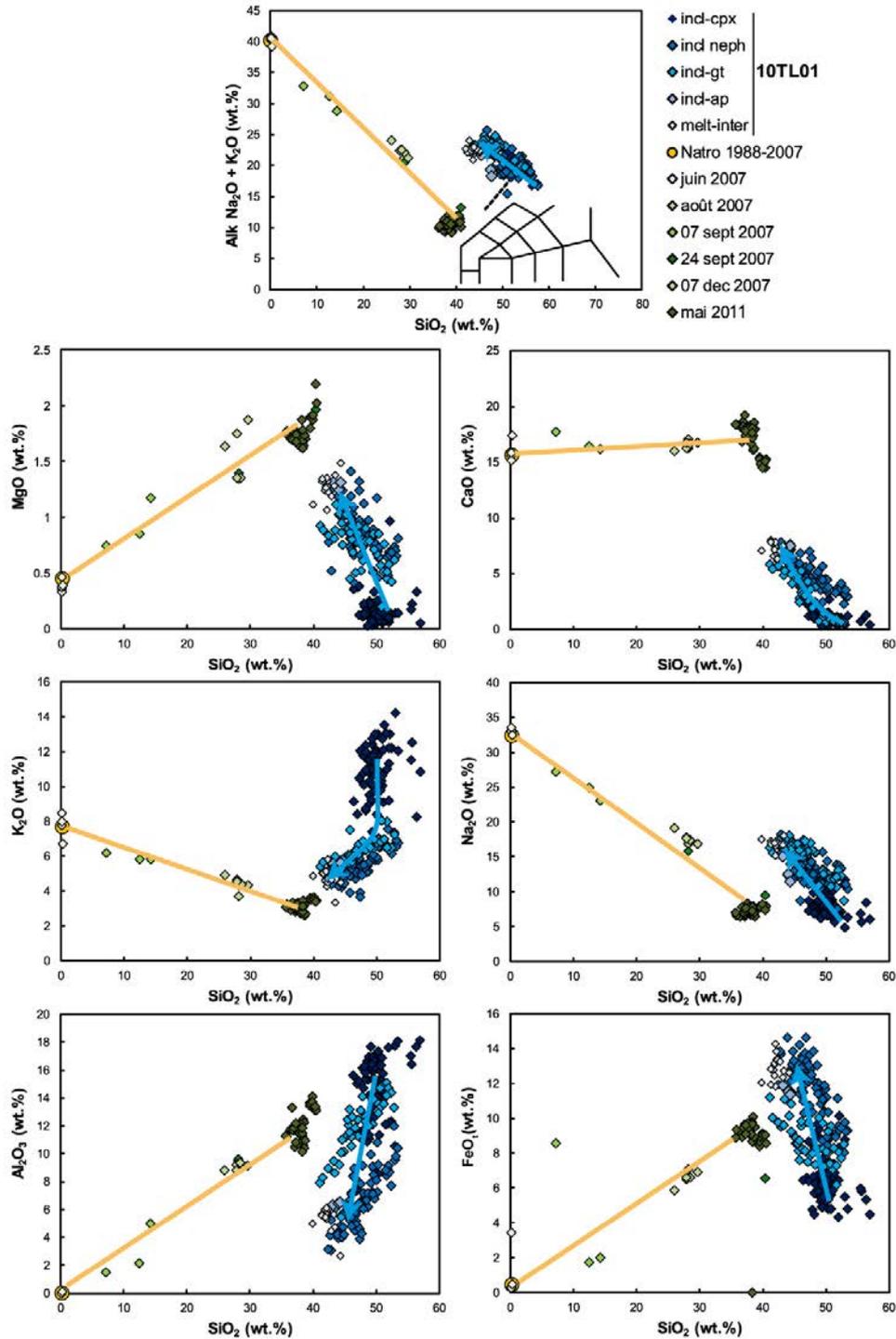


FIGURE 5.4 – Tendances d'évolution en éléments majeurs des liquides dans 10TL01 et du mélange observé dans les cendres émises en 2007-2008. Natro 1988-2007, valeur moyenne des natrocarbonatites (Keller and Zaitsev, 2012); Juin 2007 : coulée (Bosshard-Stadlin et al., 2014); août 2007 : coulée datée du 23 août 2003 (Keller et al., 2010); 7 Sept 2007 cendres récoltées par Bosshard-Stadlin et al. (2014) 24 Sept 2007, Déc 2007 et mai 2011 cendres récoltées par Keller et al. (2010). En jaune : tendance du mélange observé entre un magma natrocarbonatitique et les CWN pendant l'éruption de 2007-2008. En bleu est représentée l'évolution du liquide dans la chambre magmatique grâce aux mesures dans les inclusions magmatiques (incl) et le liquide interstitiel (melt-int).

5.1.4 Comparaison avec les produits des anciennes éruptions subpliniennes

Au cours du XX^e siècle deux autres éruptions subpliniennes ont eu lieu à l'Oldoinyo Lengai en 1917 et 1966. En 1966, les cendres volcaniques émises pendant l'éruption retracent aussi une réaction incomplète et un mélange magmatique entre des ijolites et des carbonatites (Dawson et al., 1992). Ces cendres émises ont une composition pauvre en silice (25 wt%) qui correspond exactement à la composition du mélange observée au cours de l'éruption de 2007-2008 (Figure 5.5). En plus des études faites sur les cendres, les inclusions magmatiques dans les phénocristaux de néphéline provenant des éruptions de 1966 et 1917 ont été analysées par Dawson et al. (1992) et Sharygin et al. (2012), respectivement. Les verres silicatés piégés dans ces inclusions ont des compositions en éléments majeurs similaires à celles que l'on observe dans nos échantillons (Figure 5.5). Les inclusions magmatiques des trois éruptions subpliniennes ont des caractéristiques similaires entre elles, il en est de même pour les cendres. Toutefois, dans toutes les éruptions explosives de l'Oldoinyo Lengai les cendres et les inclusions magmatiques ont des compositions en majeurs différentes. Il faut donc nous demander ce que représentent ces différents échantillons : liquide dans la chambre, pôle ou produits de mélange, etc. Les cendres des différentes éruptions, étudiées par Dawson et al. (1968), Dawson et al. (1992) et Bosshard-Stadlin et al. (2014) sont composées de minéraux de gregoryite, nyerereite, grenat, pyroxène et néphéline dans une matrice contenant du verre et des microcristaux. Les analyses de cendres totales ne représentent donc pas le liquide présent dans la chambre magmatique, mais plus le magma (liquide + minéraux) de la chambre ou des zones de stockage sous le volcan. Les compositions similaires en éléments majeurs des liquides présents dans la chambre pendant les éruptions subpliniennes témoignent de la présence du même liquide et d'une stabilité de la plomberie de l'Oldoinyo Lengai. De plus, les compositions de ces liquides sont proches de celles des anciens produits volcaniques émis pendant l'histoire ancienne du volcan (Lengai I et Lengai II de Klaudius and Keller (2006)). Cette similitude suggère que les composition des magmas émis dans le passé et les liquides présents actuellement dans la chambre magmatique sont proches.

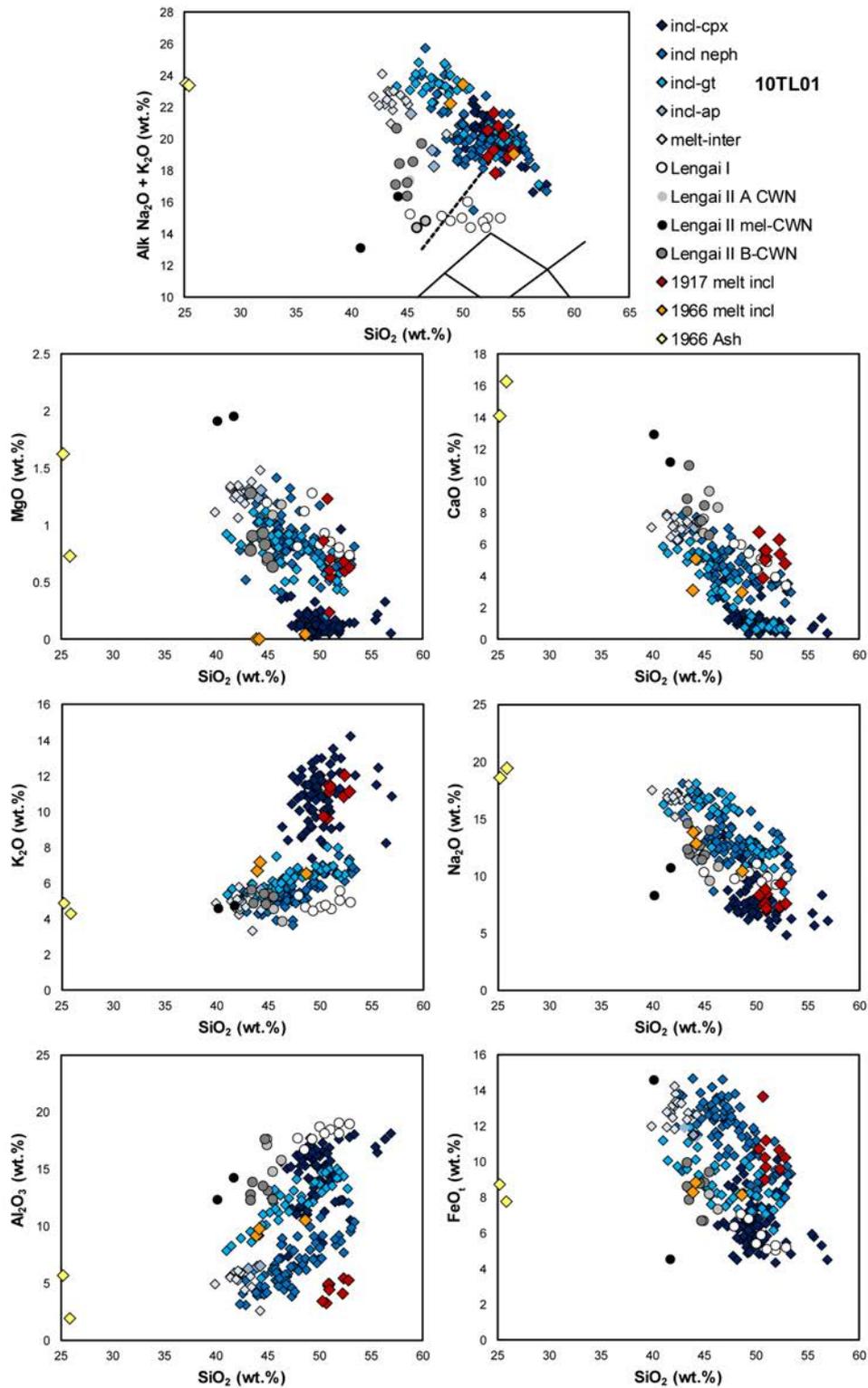


FIGURE 5.5 – Tendances d'évolution en éléments majeurs des liquides dans 10TL01, des anciennes éruptions subplinienne de 1917 (Sharygin et al., 2012) et 1966 (Dawson et al. (1968) et Dawson et al. (1992)) ainsi que les produits du Lengai I et II (Klaudius and Keller, 2006).

5.1.5 Modèle conceptuel de l'évolution des liquides de l'Oldoinyo Lengai

Sharygin et al. (2012) ont étudié les inclusions magmatiques présentes dans les néphélines émises lors de l'éruption subplinienne de 1917 à l'Oldoinyo Lengai. Dans ces inclusions, les auteurs montrent la présence de minéraux fils, identifiés comme de la leucite. La leucite est un minéral riche en potassium et aluminium dont la formule structurale est KAlSi_2O_6 . La cristallisation de la leucite dans le système volcanique de l'Oldoinyo Lengai pourrait expliquer la différenciation du liquide phonolitique présent dans la chambre magmatique. Cependant, si ce minéral a provoqué l'évolution du liquide magmatique dans la chambre alors il a été isolé de la zone où les échantillons étudiés ont cristallisé (car il en est absent). Cela induit une réhomogénéisation rapide du liquide et implique un processus qui sépare les leucites (différence de densité, mélange, etc.) du reste du magma. Toutefois, aucune évidence de ces processus n'a été trouvée et la densité de la leucite de 2.47 (proche de celle de la néphéline de 2.59) ne justifie pas la ségrégation de ce minéral. Toutefois, sa présence dans les expériences faites à partir de la composition phonolitique (déterminée dans notre étude, chapitre 6) témoigne de l'importance de ce minéral dans le système volcanique.

La comparaison du liquide phonolitique avec le pôle CWN (Figure 5.6) montre que ce dernier pourrait dériver du liquide identifié dans notre étude par une cristallisation de minéraux riches en potassium (type leucite) et une assimilation de carbonatites. Si la cristallisation est un processus nécessite dans le passage d'un liquide à l'autre cela implique la présence de leucite et de minéraux riches en silice tels que la wollastonite ou des feldspaths. La composition élevée du CWN en magnésium ne peut s'expliquer que par la cristallisation de ces minéraux pauvres en magnésium et riches en silice. Alors que les teneurs faibles en alcalins du CWN en comparaison aux phonolitiques peuvent s'expliquer par une assimilation de carbonatites par le liquide phonolitique. Les teneurs en aluminium et manganèse supportent cette hypothèse, cependant, les valeurs en magnésium et sodium du CWN ne correspondent pas à un processus d'assimilation de carbonatites.

L'évolution du liquide dans la chambre magmatique implique donc peut être les deux processus : assimilation de carbonatites et cristallisation de leucites (ou feldspaths). Or même si ces minéraux cristallisent dans la chambre magmatique de l'Oldoinyo Lengai et qu'ils contribuent à l'évolution du liquide observée dans nos inclusions magmatiques, leur absence dans nos échantillons est problématique. Afin de confirmer notre hypothèse, et de quantifier la contribution de chaque processus, une modélisation de l'évolution des liquides dans la chambre pourrait être effectuée.

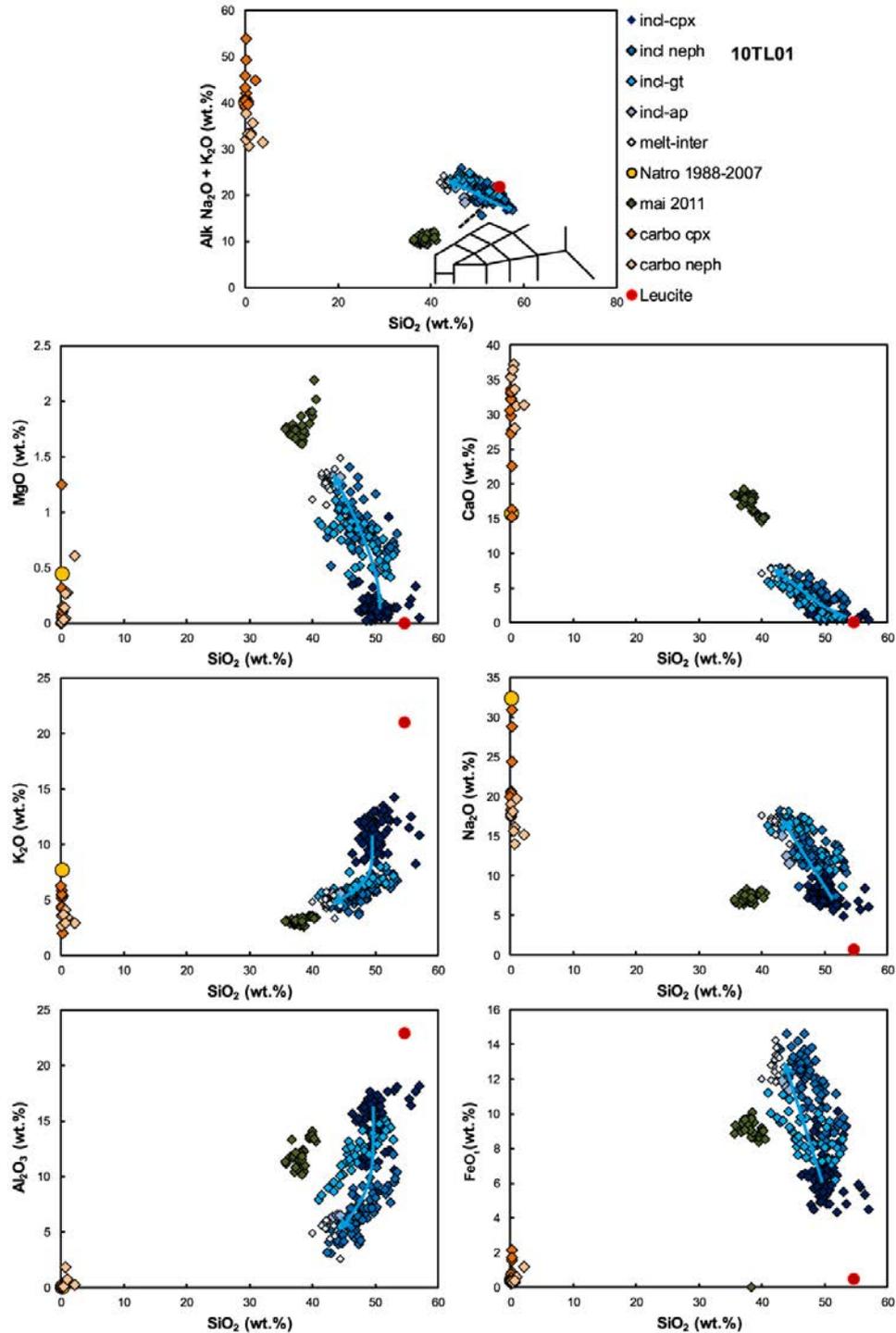


FIGURE 5.6 – Comparaison de la tendance d'évolution en éléments majeurs des liquides dans 10TL01, de la leucite et des carbonatites de l'Oldoinyo Lengai. Natro 1988-2007, valeur moyenne des natrocarbonatites (Keller and Zaitsev, 2012) ; Mai 2011 cendres récoltées par Keller et al. (2010) (pôle CWN du mélange de 2007-2008). En bleu est représentée l'évolution du liquide dans la chambre magmatique grâce aux mesures dans les inclusions magmatiques (incl), le liquide interstitiel (melt-int) et les globules de carbonates présents dans les inclusions magmatiques (carbo).

5.2 Éléments en traces dans les minéraux et les liquides

Les éléments traces (REE : terres rares, HFSE : high field strength elements et LILE : large-ion lithophile elements) ont été mesurés dans les minéraux et les inclusions magmatiques par spectrométrie de masse à ablation laser (LA-ICP-MS) à Nancy et à Clermont-Ferrand. La méthode d'analyse consiste à ablater la surface du minéral ou de l'inclusion (en lame mince), la matière extraite est ensuite analysée par un spectromètre de masse à plasma induit. Les spectromètres de masses utilisés sont l'ICP-MS Thermo element Xr à Clermont-Ferrand et l'AGILENT 7500 à GéoRessources. Le diamètre de la zone ablatée varie de 9 à 160 μm en fonction des minéraux et des inclusions. La fréquence d'ablation était comprise entre 1 et 2 Hz. La transformation des résultats bruts (intensité en fonction du temps) nécessite l'utilisation de standards internes (calcium ou silice) et externes (verre NIST 612) et un traitement sous logiciel (Glitter).

Les clinopyroxènes ont des spectres en éléments en traces (REE) diminuant du La au Dy et un enrichissement en REE lourdes (HREE ; présenté en Figure 5.7). Ce spectre est souvent observé dans les systèmes riches en alcalins, comme le montrent [Weidendorfer et al. \(2016\)](#). L'enrichissement en HREE est interprété comme une incorporation préférentielle des HREE dans les sites du sodium ([Shearer and Larsen, 1994](#); [Marks et al., 2004](#)). Les LILE présentent des concentrations très variables, allant de 0.01 à ~ 100 fois la valeur du manteau primitif. Les clinopyroxènes sont les minéraux où les LILE sont les plus incompatibles (Figure 5.8). Les diagrammes en éléments traces montrent des anomalies positives en Hf et Sr pour les clinopyroxènes alors que ces anomalies sont négatives dans les apatites. Les grenats ont des concentrations 100 à 1000 fois enrichies par rapport à la valeur chondritique et le spectre est quasi-constant en REE (Figure 5.7). Les grenats sont particulièrement enrichis en U, Ta, Nb, Hf et Zr alors qu'ils ont une forte anomalie négative en Sc et Sr (Figure 5.8). Les néphélines sont les minéraux dont les concentrations en éléments trace sont les plus faibles, avec des valeurs inférieures à la valeur du manteau primitif excepté pour l'Eu pour lequel une anomalie positive est observée ; et pour Rb, Ba, Li, et Sr qui peuvent atteindre 10 (Ba, Sr) à 100 (Rb, Li) fois la valeur du manteau primitif, alors que les concentrations en HREE sont beaucoup plus faibles ~ 100 fois la valeur chondritique.

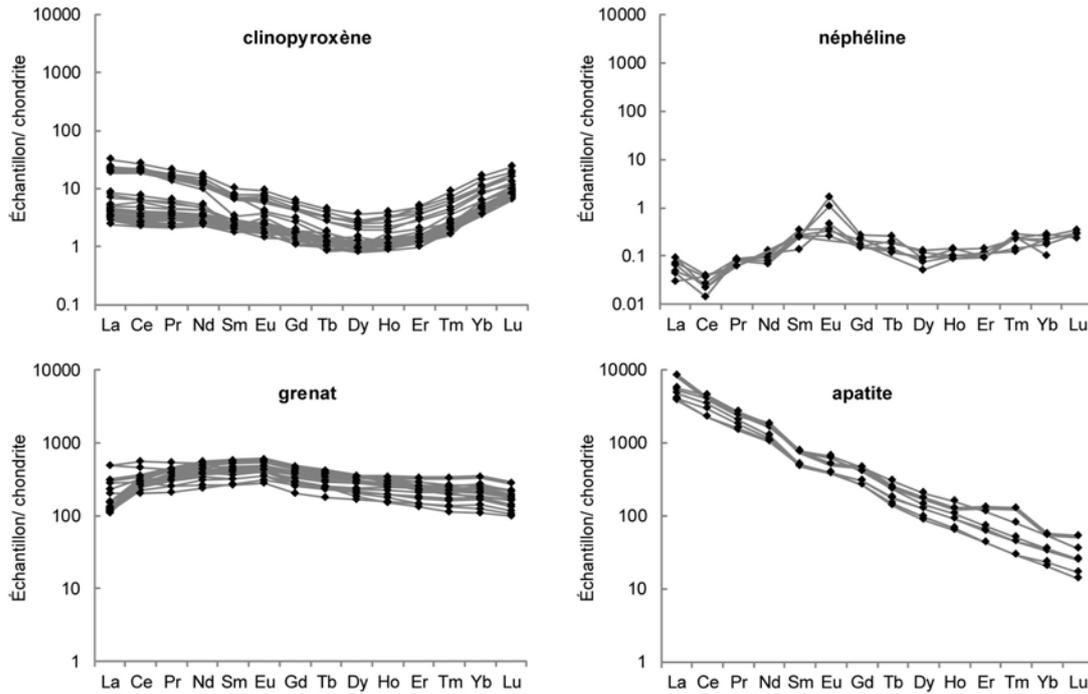


FIGURE 5.7 – Teneurs en lanthanides des minéraux de l'ijolite 10TL01 normalisées aux chondrites (McDonough and Sun, 1995)

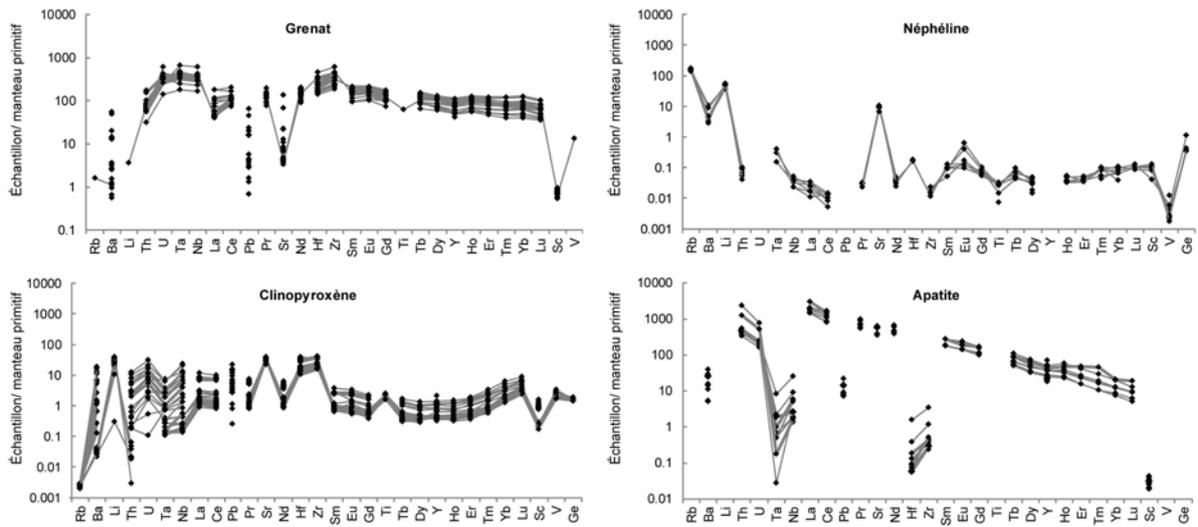


FIGURE 5.8 – Teneurs en éléments en traces des minéraux de l'ijolite 10TL01 normalisées au manteau primitif (McDonough and Sun, 1995)

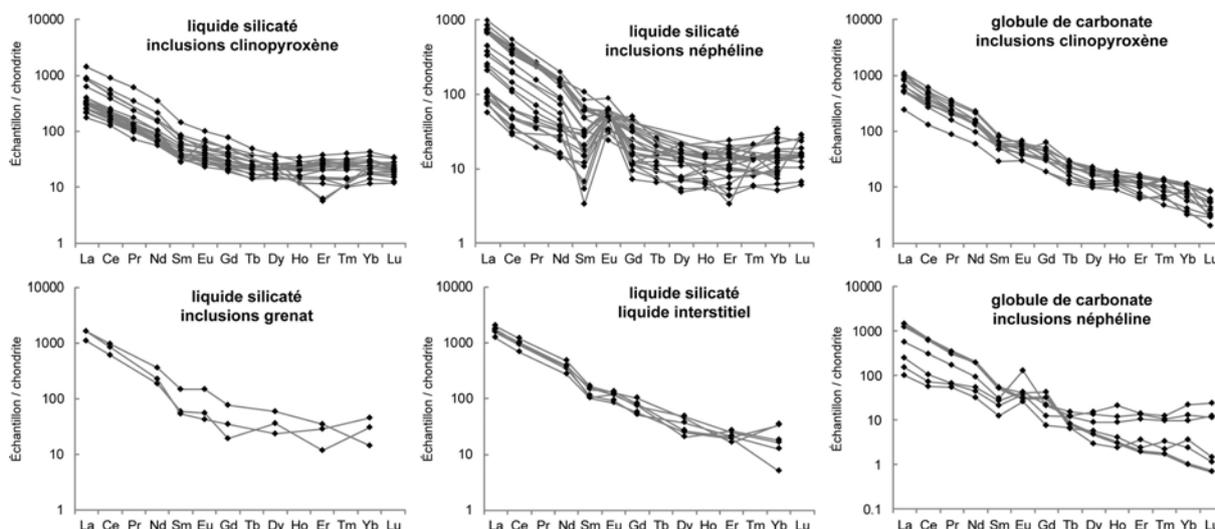


FIGURE 5.9 – Teneurs en lanthanides mesurées dans les verres de l'échantillon 10TL01 normalisées à la valeur chondritique (McDonough and Sun, 1995)

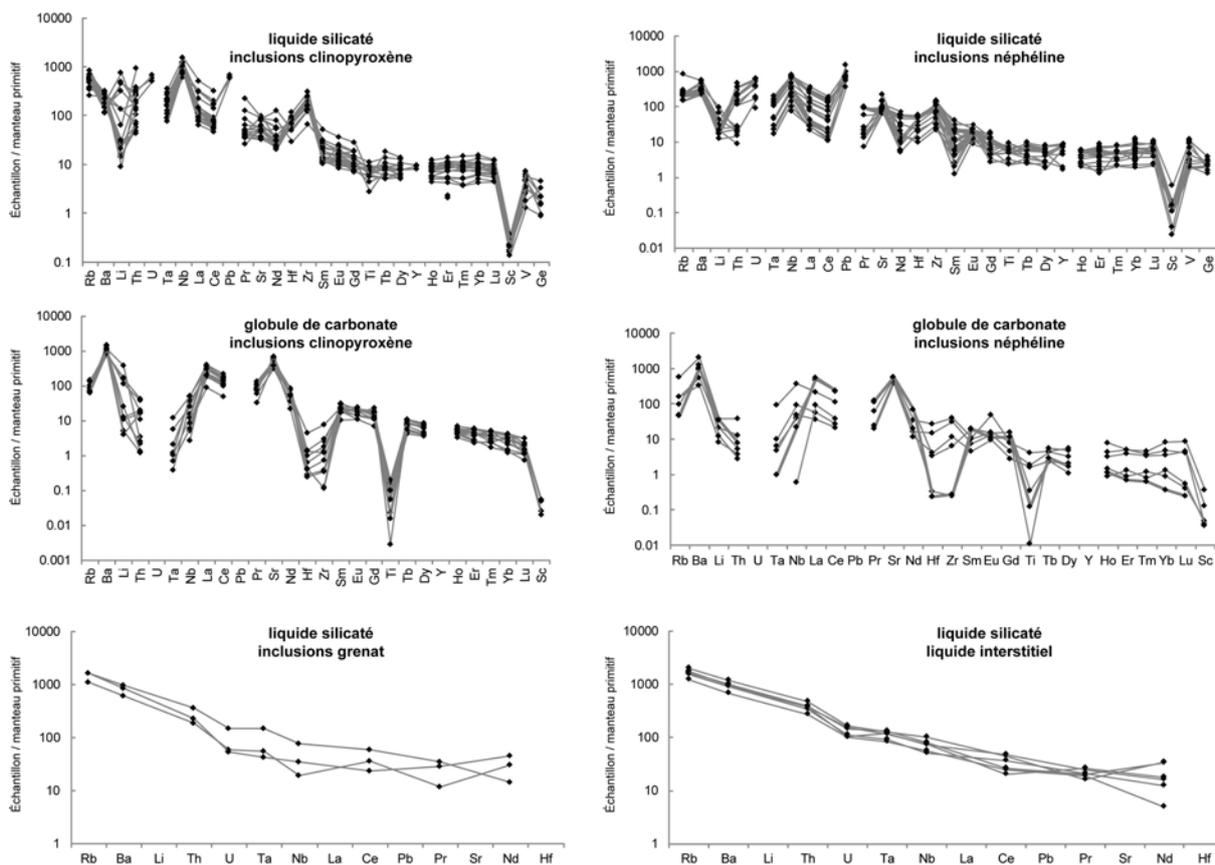


FIGURE 5.10 – Diagrammes des éléments traces étendus mesurés dans les inclusions magmatiques et les verres interstitiels de l'échantillon 10TL01. Les valeurs sont normalisées à la valeur du manteau primitif (McDonough and Sun, 1995)

Les teneurs des REE dans les inclusions magmatiques et le verre interstitiel sont particulièrement élevées pour les LREE (enrichissement pouvant atteindre 10000 fois la valeur chondritique) ; les LREE sont, de plus, enrichies par rapport aux MREE qui sont enrichies par rapport aux HREE (Figure 5.9). Ces signatures en LREE, entre 100 et 1000 fois la valeur chondritique, sont proches des signatures des natrocarbonatites de l'Oldoinyo Lengai (Mitchell and Kamenetsky (2012) détails dans l'annexe 2) et des carbonatites d'Europe et d'Amérique du Nord (Bell, 2005).

La signature des liquides dans les spectres de traces étendus (Figure 5.8) montre une anomalie positive en Ba dans les globules de carbonate et négative dans les inclusions silicatées des néphélines. Le verre silicaté dans les clinopyroxènes est intermédiaire, car ces inclusions ont des anomalies positives et d'autres négatives. Le Ti a des concentrations très faibles dans les globules de carbonate (inférieures à la valeur du manteau primitif) alors qu'il a une valeur de 10 fois la valeur du manteau primitif dans le verre silicaté. Le Sc a une concentration semblable dans les verres silicatés (dans lesquels il est caractérisé par une anomalie négative) et les globules de carbonate. Les liquides silicatés et carbonatés piégés dans les minéraux ont des signatures légèrement différentes (Figure 5.7). En effet, les concentrations en LREE dans les verres silicatés varient de ~ 100 à plus de 1000 fois la valeur chondritique ce qui est semblable aux globules de carbonate. Cependant, les HREE sont plus variables dans le verre silicaté et les globules de carbonate. Dans le liquide silicaté les concentrations des HREE sont de l'ordre de 10 fois la valeur chondritique alors que les globules de carbonate ont des valeurs inférieures. Cette observation laisse supposer que l'immiscibilité régit le fractionnement entre les LREE et HREE que l'on observe dans les carbonatites. De plus, au cours de la différenciation magmatique dans la chambre magmatique, les éléments LREE s'enrichissent alors que les HREE ont une concentration stable (Figure 5.11).

Les mesures en éléments majeurs et en traces dans les minéraux et liquides de l'ijolite 10TL01 ont permis de bien caractériser l'évolution du liquide dans la chambre magmatique active de l'Oldoinyo Lengai. Cependant, afin de bien contraindre cette évolution et de connaître tous les processus mis en jeu (cristallisation de leucites, immiscibilité, assimilation, etc.), il est nécessaire de comparer cette évolution à une modélisation prenant en compte les différentes observations et hypothèses avancées dans ce chapitre. Toutes les informations sont maintenant disponibles pour commencer un modèle théorique qui sera effectué en prolongation de ce travail de thèse et qui devra être complété par des travaux expérimentaux qui ont déjà été initiés (chapitre 6).

5.3 Mise en perspective

L'évolution des éléments majeurs mesurée dans les inclusions magmatiques a permis de connaître l'évolution subie par le liquide dans la chambre magmatique active de 2007-2008.

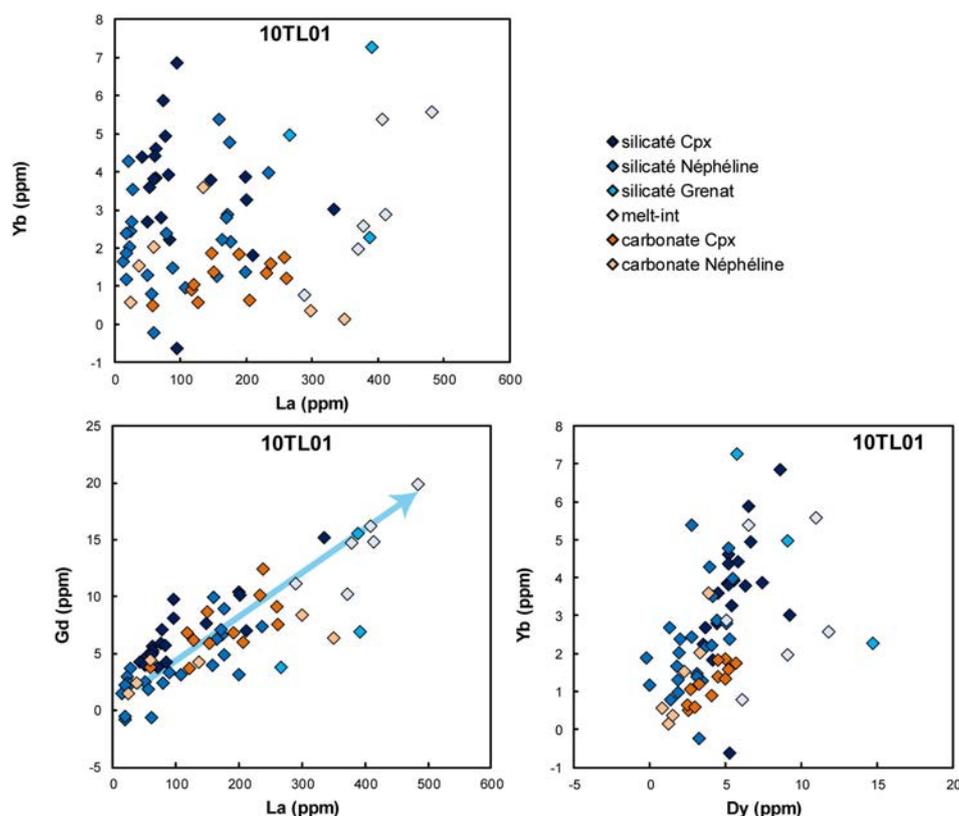


FIGURE 5.11 – Évolution des éléments REE avec la différenciation du liquide silicaté mesuré dans les inclusions magmatiques de 10TL01.

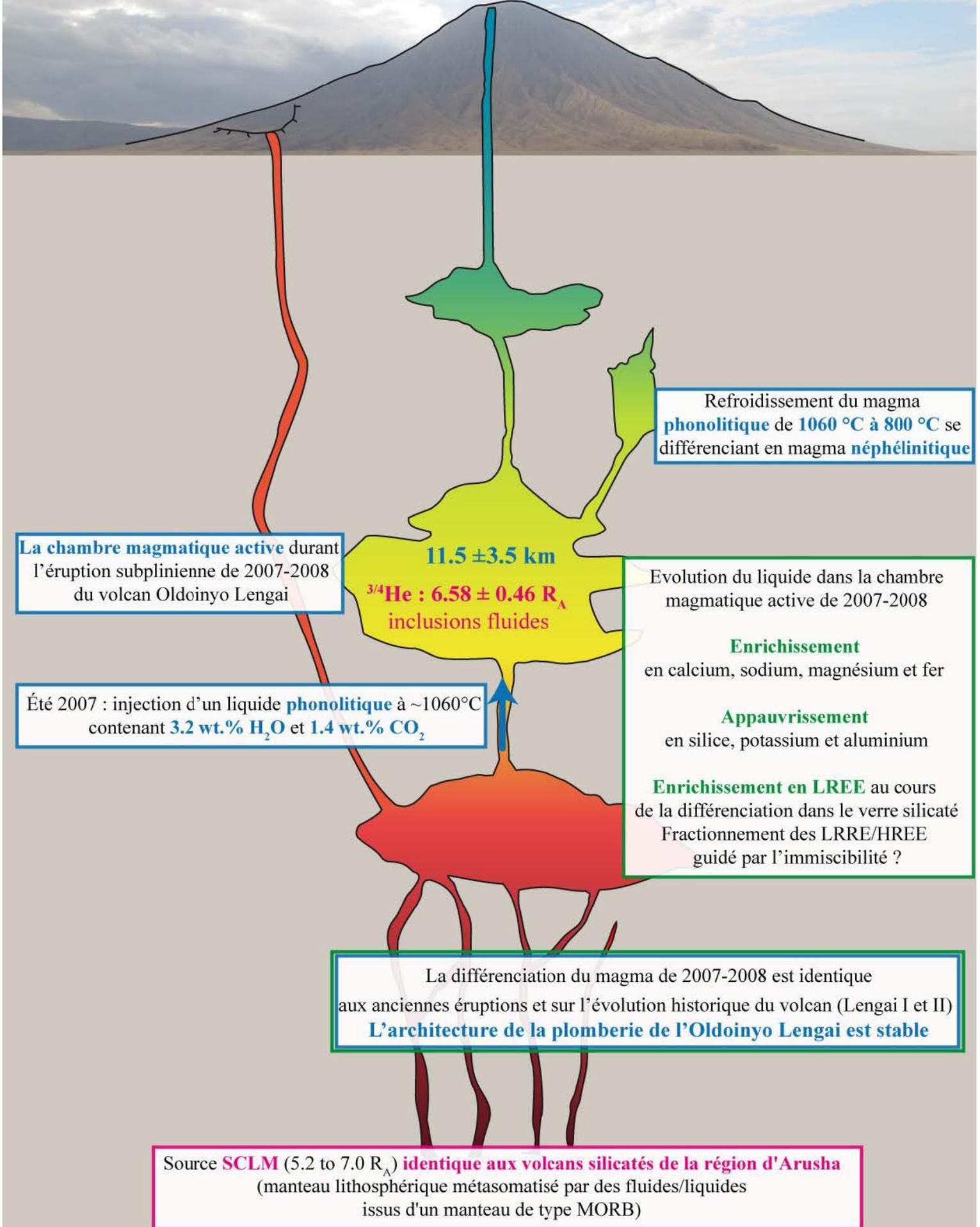
Pendant sa différenciation, le magma silicaté s'enrichit en calcium, sodium, magnésium et fer alors que sa concentration en silice, potassium et aluminium décroît. De plus, les LREE s'enrichissent au cours de la différenciation. Le processus d'immiscibilité semble jouer un rôle important dans le fractionnement des LRRE/HREE au cours de la différenciation. L'évolution en éléments majeurs ne concorde pas avec le mélange observé entre un magma carbonatitique et un magma silicaté pendant l'éruption de 2007-2008 (Mattsson and Reusser, 2010; Keller et al., 2010; Bosshard-Stadlin et al., 2014). Cependant, les compositions des liquides sont comparables à celles mesurées dans les inclusions magmatiques des néphélines des éruptions de 1917 et 1966 (Dawson et al., 1992; Sharygin et al., 2012). Cette similitude laisse supposer que la plomberie sous l'Oldoinyo Lengai est stable. De plus, la comparaison des concentrations en majeurs dans ces inclusions magmatiques avec les produits plus anciens du Lengai I et Lengai II (Klaudius and Keller, 2006) pose la question de la genèse des carbonatites dans le passé et la pérennité de l'architecture volcanique au cours du temps. Les principales conclusions liées à ce chapitre sont présentées en Figure 5.12

FIGURE 5.12 – Schéma conceptuel (sur la page suivante) de la compréhension de l'architecture du volcan Oldoinyo Lengai. Résultats obtenus grâce aux signatures des fumerolles et des xénolites cogénétiques de l'éruption de 2007-2008 de l'Oldoinyo Lengai (chapitre 3 en rose). Les informations acquises sur les conditions physiques ainsi que la composition des magmas apparaissent en bleu (ce Chapitre 4). L'évolution magmatique dans la chambre active acquise grâce à l'étude des majeurs et traces dans les inclusions magmatiques est présentée en vert (résultat de ce chapitre). Les échelles verticales et horizontales ne sont pas représentatives sur ce schéma.

Aucune contamination crustale ou atmosphérique entre la source type SCLM, la chambre magmatique et la surface

Systèmes magmatique et hydrothermal stables depuis 1988 indépendamment du changement de morphologie induit par les éruptions explosives

${}^3\text{He}$ $7.31 \pm 0.24 R_A$ (fumeroles)



Refroidissement du magma phonolitique de 1060 °C à 800 °C se différenciant en magma néphélinitique

La chambre magmatique active durant l'éruption subplinienne de 2007-2008 du volcan Oldoinyo Lengai

11.5 ± 3.5 km
 ${}^3\text{He}$: $6.58 \pm 0.46 R_A$
inclusions fluides

Evolution du liquide dans la chambre magmatique active de 2007-2008

Enrichissement

en calcium, sodium, magnésium et fer

Appauvrissement

en silice, potassium et aluminium

Enrichissement en LREE au cours

de la différenciation dans le verre silicaté

Fractionnement des LRRE/HREE

guidé par l'immiscibilité ?

Été 2007 : injection d'un liquide phonolitique à ~1060°C contenant 3.2 wt.% H₂O et 1.4 wt.% CO₂

La différenciation du magma de 2007-2008 est identique aux anciennes éruptions et sur l'évolution historique du volcan (Lengai I et II)
L'architecture de la plomberie de l'Oldoinyo Lengai est stable

Source SCLM (5.2 to 7.0 R_A) identique aux volcans silicatés de la région d'Arusha (manteau lithosphérique métasomatisé par des fluides/liquides issus d'un manteau de type MORB)

Chapitre 6

Modélisation expérimentale de la différentiation des laves silicatées du volcan Oldoinyo Lengai

Table des matières du chapitre

| | | |
|------------|--|------------|
| 6.1 | Cristallisation des laves néphélinitiques de 2007-2008 de l’Oldoinyo Lengai | 154 |
| 6.2 | Différenciation des liquides phonolitiques de l’éruption de 2007-2008 | 158 |
| 6.2.1 | Fabrication du matériel de départ OL des nouvelles études expérimentales | 158 |
| 6.2.2 | Résultats | 161 |
| 6.2.3 | Interprétation des expériences OL1 et nouvelle expérience OL2 | 165 |
| 6.3 | Discussion | 168 |

Les chapitres précédents détaillaient les travaux effectués sur la caractérisation de la plomberie de l’Oldoinyo Lengai, ainsi que la source mantellique et la différenciation des laves silicatées associées à ce volcan. Afin de compléter l’étude de cet édifice volcanique et de ces magmas, une approche expérimentale sur l’évolution des laves et les conditions d’apparition de l’immiscibilité a été réalisée. L’objectif final est de corroborer ou non les observations et les modèles déduits des études des échantillons de l’Oldoinyo Lengai. Cependant, cette étude est à un stade préliminaire, et pourra être complétée par une série d’expériences et de travaux de modélisations. Les conditions expérimentales et le matériel de départ sont directement choisis à partir des résultats obtenus sur les échantillons naturels, présentés dans la littérature ou étudiés pendant ma thèse. Ce chapitre comprend deux études expérimentales. La première a été réalisée à l’université de Leibniz à Hanovre, en Allemagne en 2012 (master de S. Wilke) et 2014. Ces expériences se basent sur les mesures et les observations faites par [de Moor et al. \(2013\)](#) sur des cendres de

l'éruption de 2007-2008. Les résultats présentés, dans la partie 6.1, ne représentent pas toutes les expériences réalisées, car il y a eu un problème de polissage lors du montage des échantillons pour les expériences de haute pression. Le polissage fait à la main n'est pas homogène sur toute la lame, il est donc nécessaire de faire un polissage ionique fait à l'université de Frankfurt. Ce polissage n'a pas pu être effectué au cours de ma thèse. Toutefois, suite aux interprétations faites sur les résultats préliminaires de la première étude expérimentale, une seconde série d'expériences a été menée à l'ETH de Zurich en Suisse en 2015. Celle-ci a été faite à partir des conditions (pression, température, composition) régnant dans la chambre magmatique déterminées dans le Chapitre 4 de ce manuscrit. Ces expériences sont préliminaires (présentées dans la partie 6.2) et devront être approfondies par de nouvelles mesures ainsi que par d'autres expériences.

6.1 Cristallisation des laves néphélinitiques de 2007-2008 de l'Oldoinyo Lengai

Introduction

Grâce à l'étude des cendres émises en 2007-2008 lors de l'éruption subplinienne à l'Oldoinyo Lengai, [de Moor et al. \(2013\)](#) ont déterminé la composition des liquides silicatés du volcan, en particulier les teneurs en H_2O et CO_2 . Ils ont montré l'importance des volatils dans la genèse des laves de l'Oldoinyo Lengai. Pour cela, les auteurs se sont appuyés sur l'étude des inclusions magmatiques piégées dans les phénocristaux de néphéline et sur le verre interstitiel présent dans les cendres émises en 2007. Les mesures en éléments majeurs et volatils dans les verres silicatés (en inclusions ou interstitiel) permettent d'étudier l'évolution du magma au cours de la différenciation. Basées sur ces observations, des expériences en autoclave ont été réalisées dans le but de reproduire la tendance de différenciation observée dans les échantillons naturels (diminution de la teneur en silice et aluminium, ainsi qu'une augmentation du calcium au cours de la différenciation). Les deux compositions néphélinitiques déterminées par [de Moor et al. \(2013\)](#) sont utilisées pour notre étude comme matériel de départ. L'une, appelée ST2, est basée sur la composition des inclusions magmatiques dans les phénocristaux de néphéline. Ce matériel de départ est riche en CO_2 (9.04 wt%) et est considéré comme le liquide le plus primitif. L'autre plus différencié s'appuie sur la composition du verre interstitiel, appelé ST4, plus pauvre en CO_2 (2.58 wt%) et en silice, mais enrichi en sodium, détails dans la Tableau 6.1.

| wt% | STD 2 | STD 4 |
|--------------------------------|-------|-------|
| SiO ₂ | 43.7 | 40.37 |
| TiO ₂ | 1.31 | 1.58 |
| Al ₂ O ₃ | 6.95 | 5.01 |
| FeO | 12.67 | 13.79 |
| MgO | 0.86 | 1.13 |
| CaO | 6.05 | 6.53 |
| Na ₂ O | 15.93 | 17.76 |
| K ₂ O | 5.53 | 5.39 |
| Total | 93 | 91.56 |
| CO ₂ (attendu) | 7 | 0 |
| CO ₂ (mesuré) | 9.04 | 2.58 |

Tableau 6.1 – Composition en éléments majeurs et volatils des matériaux de départ ST2 et ST4 à partir d'un mélange d'oxydes, utilisé pour les expériences faites à Hanovre.

Méthodes

Les expériences ont été menées en autoclave (Cold-Seal Pressure Vessels 'CSPV'/ Internally Heated Pressure Vessels 'IHPV') avec des pressions variant de 100 MPa à 300 MPa, une gamme de température de 650 °C à 850 °C et des conditions d'oxydo-réduction proches Ni/NiO. Le tableau 6.2 récapitule les conditions expérimentales. Cette étude a fait l'objet du master 2 de Sören Wilke (Wilke, 2012). Les premiers résultats de ces expériences (présentés dans la partie suivante) montrent que les liquides résiduels dans les capsules ont tendance à s'enrichir en silice avec la diminution de température. Cette tendance est opposée à qui est observé dans les échantillons naturels. Il a donc été initié d'autres expériences à plus haute pression pour comprendre cette différence. J'ai donc complété la recherche faite par Sören Wilke en ajoutant des expériences à 500 MPa faites en novembre 2014.

| Pression (MPa) | Temperature (°C) | Durée (heures) | Tampon redox | Expérimentateur | Autoclave |
|----------------|------------------|----------------|--------------|-----------------|-----------|
| 100 | 650 | 261 | NiO/Ni | Wilke S. | CSPV |
| | 700 | 236 | NiO/Ni | Wilke S. | CSPV |
| | 750 | 163 | NiO/Ni | Wilke S. | CSPV |
| | 800 | 161 | NiO/Ni | Wilke S. | CSPV |
| 200 | 650 | 356 | NiO/Ni | Wilke S. | CSPV |
| | 700 | 239 | NiO/Ni | Wilke S. | CSPV |
| | 750 | 161-354 | NiO/Ni | Wilke S. | CSPV |
| | 800 | 170-359 | NiO/Ni | Wilke S. | CSPV |
| 300 | 650 | 241 | NiO/Ni | Wilke S. | CSPV |
| | 700 | 237 | NiO/Ni | Wilke S. | CSPV |
| | 750 | 186 | NiO/Ni | Wilke S. | CSPV |
| | 800 | 169 | NiO/Ni | Wilke S. | CSPV |
| 500 | 650 | 315 | NiO/Ni | Mollex G. | CSPV |
| | 700 | 145 | NiO/Ni | Mollex G. | CSPV |
| | 750 | 105 | NiO/Ni | Mollex G. | CSPV |
| | 800 | 107 | NiO/Ni * | Mollex G. | IHPV |

Tableau 6.2 – Tableau récapitulatif des conditions expérimentales des expériences menées à Hanovre en autoclave sur la cristallisation de magmas néphélinitiques. * Les conditions redox pour l'expérience en IHPV ont été contrôlées par pression partielle d'hydrogène. Pour chaque expérience 4 capsules (ST2; ST2+ 5% d'H₂O; ST4; ST4+ 5% d'H₂O) ont été placées dans l'autoclave.

Les compositions de départ ont été préparées par Sören en 2013 à partir d'un mélange de poudres d'oxydes. Pour chaque condition expérimentale (pour une température et une pression données), quatre capsules ont été fabriquées. Deux pour chaque composition de départ, ST2 et ST4. Une de ces deux capsules ne contient pas d'eau alors que la deuxième est hydratée avec un ajout de 5 wt% d'eau. À la fin de chaque expérience (menée par Sören ou moi) les capsules ont été trempées puis pesées. Les capsules ont été plongées dans l'azote liquide, ouvertes et pesées à nouveau. La différence de masse permet d'obtenir une estimation du CO₂ gazeux dans la capsule. Ensuite, la capsule a été placée à 100 °C pendant 1h pesée une deuxième fois, ce qui permet d'évaluer la quantité d'H₂O. Les charges expérimentales ont été montées sur un plot d'époxy et polies jusqu'à affleurement. Après polissage les échantillons ont été analysés à la sonde électronique (EPMA) à l'université Leibniz à Hanovre.

Résultats

Les images BSE des capsules faites à partir de ST2 et ST4 (quelque soit la pression) mettent en évidence des comportements distincts entre les deux compositions pour les mêmes conditions expérimentales. Les charges expérimentales faites à partir de la composition de départ la moins évoluée (ST2) présentent des globules de carbonate témoignant du processus d'immiscibilité. De plus, ces charges expérimentales sont beaucoup plus cristallisées que celles faites à partir de la composition la plus évoluée (ST4).

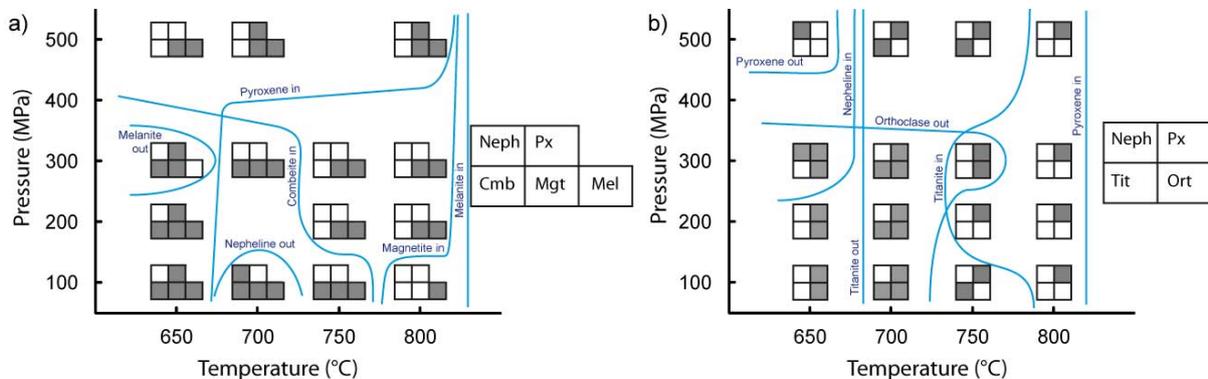


FIGURE 6.1 – Diagrammes de phases des expériences de cristallisation des liquides néphélinitiques avec le matériel de départ a) ST4 et b) ST2. Neph : néphéline ; Px : pyroxène ; Cmb : combéite ; Mgt : magnétite ; Mel : mélanite ; Tit : sphène et Ort : orthose. case en grises : présence et blanche : absence

La composition de départ a une influence importante sur les conditions d'équilibre des minéraux et diagrammes de phases (Figure 6.1). Cependant, les compositions des liquides résiduels dans les deux expériences (avec ST2 et ST4) montrent des évolutions similaires. Un point marquant est l'augmentation de la teneur en silice (≈ 4 wt%) avec la diminution de température (Figure 6.2). Les teneurs en silice et potassium augmentent alors que le calcium et le sodium diminuent avec le refroidissement (Figure 6.2). Ceci confirme les

observations faites par Kjarsgaard et al. (1995) et Kjarsgaard (1998) lors de leurs travaux expérimentaux sur les laves néphélinitiques. Cependant, ces tendances de différenciation sont inverses à celles observées par Klaudius and Keller (2006), Mitchell (2009), Mitchell and Dawson (2012) et de Moor et al. (2013) sur des échantillons naturels de l'Oldoinyo Lengai. Ces auteurs observent une diminution de la teneur en silice au cours de la différenciation du liquide silicaté dans les magmas du volcan Oldoinyo Lengai. Lors des analyses EPMA des charges expérimentales, il a été révélé un problème lors du polissage des échantillons. En effet, toutes les analyses EPMA (des expériences à 5kbar) avaient un total inférieur à 100 % pour les minéraux (la somme variait de 30 à 100 % indépendamment des réglages de la sonde). C'est pour cela qu'un polissage spécial va être fait à Frankfort. Cependant, les données sont quand même présentées, mais sont à considérer avec précaution.

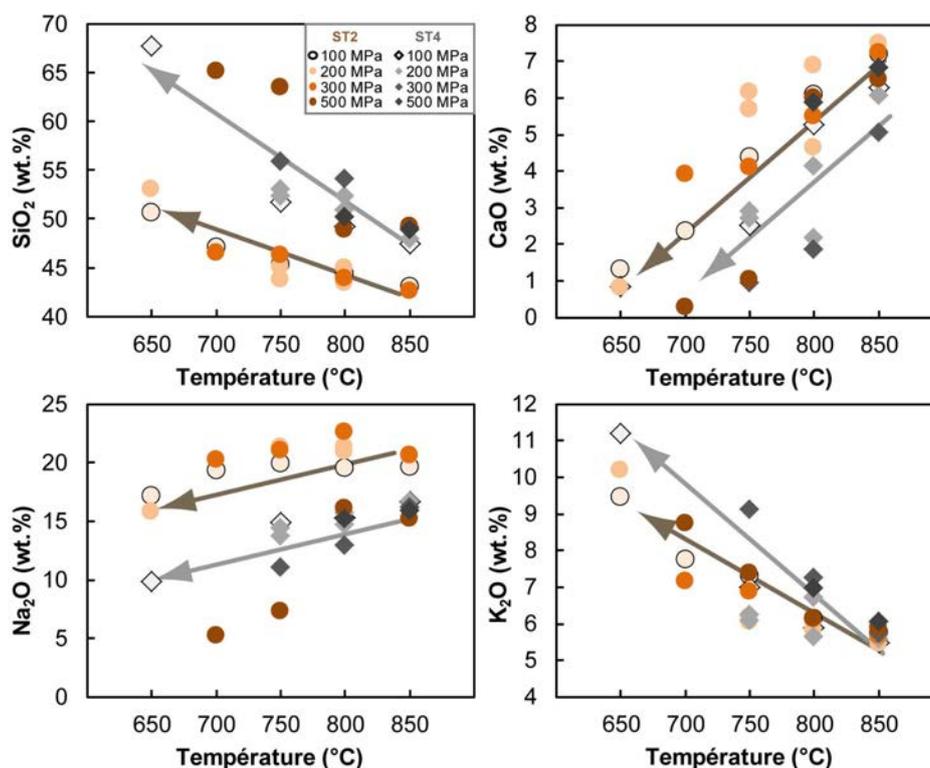


FIGURE 6.2 – Évolution de la composition du liquide résiduel dans les expériences de cristallisation des liquides néphélinitiques de l'Oldoinyo Lengai, données de Wilke (2012). Les analyses ont été normalisées à 100% afin de s'affranchir des totaux faibles pour les expériences à 5 kbar.

Conclusions et interprétations

Les expériences faites par Sören Wilke et moi-même montrent un enrichissement en silice et potassium et un appauvrissement du sodium et calcium en fonction de la diminution de la température. Or ces conclusions sont en contradiction avec les observations

faites dans les échantillons naturels présentés dans ce manuscrit, Chapitre 4. Ces différences témoignent de l'impossibilité de reproduire les tendances d'évolution observées dans les échantillons naturels à partir d'un processus de cristallisation. Pour expliquer les données naturelles, il est nécessaire de prendre en compte d'autres processus que la cristallisation tels que l'immiscibilité et/ou l'assimilation et/ou le mélange entre deux magmas. Une solution afin de mieux comprendre l'évolution des magmas à l'Oldoinyo Lengai serait de se baser sur des échantillons moins évolués. En effet, comme nous l'avons montré dans le Chapitre 4 les échantillons étudiés par [de Moor et al. \(2013\)](#) sont des produits déjà différenciés et ne représentent pas les magmas qui sont injectés dans la chambre magmatique.

6.2 Différenciation des liquides phonolitiques de l'éruption de 2007-2008

6.2.1 Fabrication du matériel de départ OL des nouvelles études expérimentales

Grâce aux échantillons 10TL01, 10TL05 et 10TL06 on a accès à des liquides moins évolués que ceux étudiés par [de Moor et al. \(2013\)](#). Les deux jeux d'échantillons proviennent de la même éruption ; cependant, les températures d'équilibre des inclusions magmatiques montrent que les échantillons étudiés dans ce manuscrit sont moins évolués que ceux récoltés par [de Moor et al. \(2013\)](#). Les échantillons 10TL01, 10TL05 et 10TL06 ont l'avantage d'avoir été bien caractérisés et étudiés, Chapitre 2, et les tendances de différenciation des liquides présents dans les échantillons sont connues (Chapitre 6). De plus, les conditions de cristallisation, comme la température et la pression, ont été déterminées (Chapitre 3). C'est pour ces raisons que nous avons réalisé de nouvelles expériences en autoclave s'appuyant sur les résultats obtenus au cours de ma thèse. Le matériel de départ fabriqué pour ces expériences est appelé OL1 (Figure 6.3) et est basé sur la composition des inclusions magmatiques dans les phénocristaux de clinopyroxène. Le choix de ces inclusions est important, car c'est le liquide silicaté le moins évolué de l'éruption de 2007-2008 que l'on a caractérisé. Ces nouvelles expériences ont pour but de caractériser les tendances observées dans les roches naturelles, mais aussi de déterminer les conditions d'apparition de l'immiscibilité. Cela permettrait notamment de définir des coefficients de partage entre les liquides silicatés et carbonatés et ainsi de suivre les liquides aux différentes étapes de leur différenciation. Pour réaliser ce dernier objectif, il est indispensable d'avoir des zones de carbonates assez grandes pour pouvoir y faire des analyses à la sonde électronique ainsi qu'au LA-ICP-MS pour la quantification des concentrations d'éléments traces. Or dans la plupart des études expérimentales les globules de carbonate sont disjoints et de

petite taille. Pour pallier à ce problème, l'équipe de pétrologie expérimentale de l'ETH à Zürich a fabriqué un autoclave monté sur une centrifugeuse qui permet de séparer les deux phases (silicatée et carbonatée) pendant les expériences. Ce système est décrit et utilisé dans Veksler et al. (1998) et Martin et al. (2013). Cette technique permet d'obtenir des phases carbonatées de taille suffisante pour être analysées, dans le but de comprendre la répartition des éléments entre les différentes phases (silicatée et carbonatée). C'est pour cette raison que ces secondes expériences de cristallisation ont été menées à l'ETH à Zurich en 2015 avec la collaboration du professeur Max Schmidt. Les travaux présentés dans la partie suivante sont des résultats préliminaires et devront faire l'objet de travaux futurs. La centrifugeuse n'a pas été utilisée pour les expériences que j'ai menées, car on voulait, dans un premier, temps bien contraindre le système étudié avec des expériences plus "classiques". Les conditions expérimentales ainsi que la composition de départ, sont issues des résultats obtenus dans les (Chapitres 2, 4 et 6) qui ont dû être acquis et interprétés avant la prolongation des expériences. C'est pour cette raison que les expériences faites à l'ETH sont des prémices d'une étude de plus grande envergure et c'est pour cela que les résultats présentés dans 6.2 sont préliminaires.

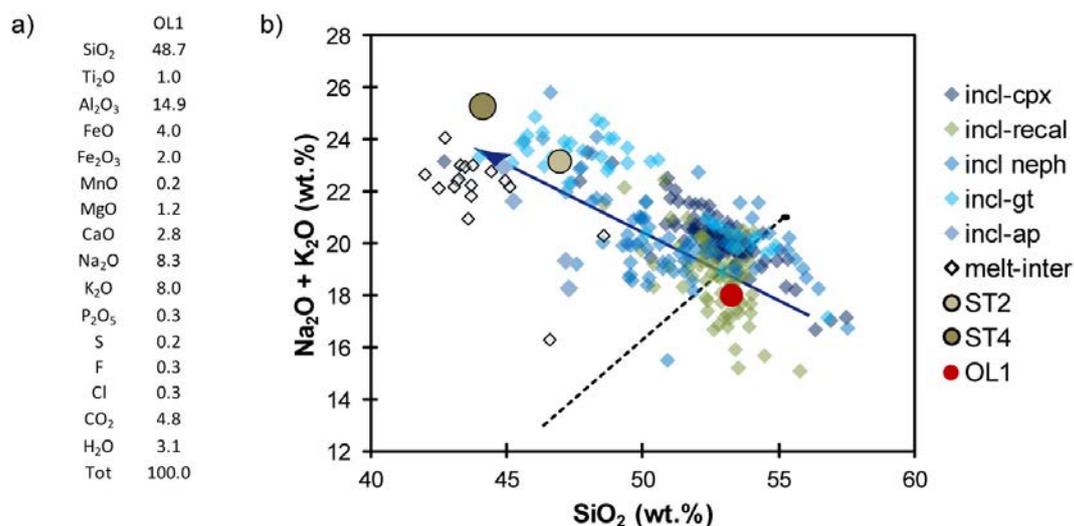


FIGURE 6.3 – a) Composition en éléments majeurs de OL1. b) Classification TAS incluant : les inclusions magmatiques de l'échantillon 10TL01 (dans les pyroxènes, néphélines, apatites, grenats) et le verre interstitiel. La flèche bleue représente la tendance de différenciation dans l'échantillon naturel. Les cercles sont les compositions des matériaux de départ des expérimentations à Hanovre ST2 et ST4 ainsi que la composition de départ utilisé à l'ETH à Zurich : OL1. Les compositions normalisées à 100 wt% sur une base 'sèche' (sans les volatils : Cl, F, S, H₂O, CO₂). La ligne pointillée représente la limite entre les néphélinites et les phonolites, d'après Klaudius and Keller (2006)

La composition de départ OL1 utilisée pour les expériences est basée sur la composition moyenne des inclusions magmatiques dans les pyroxènes recalculés (dissolution de la bordure de surcroissance par calcul (voir Chapitre 4) de l'échantillon 10TL01. La composition en volatils (Cl/F/S) dans les inclusions magmatiques a été déterminée à l'université

d'Hanovre grâce à des mesures EPMA optimisées pour les mesures des volatils. Lors de la préparation du matériel de départ OL1, les mesures à la sonde ionique (Chapitre 4) pour la détermination de la teneur en H₂O et CO₂ n'avaient pas encore été réalisées. C'est pourquoi les teneurs en H₂O et CO₂ ont été mesurées au RAMAN à l'université Leibniz à Hanovre, suivant les méthodes utilisées par [Di Muro et al. \(2006\)](#) et [Morizet et al. \(2013\)](#). La proportion de fer II et fer III a été déterminée suivant les formules données par [Kress and Carmichael \(1991\)](#). La composition de départ est présentée dans le tableau 6.3. Les expériences ont été faites en autoclave, CSPV, avec une pression de 2 kbar choisie à partir des résultats du thermobaromètre (Chapitre 4) et à des températures variant entre 800 °C et 950 °C. Pendant les expériences la pression n'était pas stable cela était dû à une fuite sur l'autoclave ce qui a induit des cycles de pression allant de 1.6 kbar à 2.4kbar.

Les capsules utilisées pour les charges expérimentales sont faites d'un alliage d'or et de platine. Pour chaque session deux capsules ont été faites : l'une avec la composition de départ OL1 et l'autre avec la composition de départ OL1 + des phénocristaux (de clinopyroxène, apatite, grenat, et néphéline) de 10TL01 triés à la main. Les deuxièmes types de capsules ont été faits pour vérifier les conditions d'équilibre entre les minéraux et le liquide synthétique OL1. Les expériences dont les températures sont de 950 °C et 900 °C ont duré 3 jours alors que les expériences à 850 °C et 800 °C ont duré 6 jours. A la fin de chaque expérience les échantillons ont été trempés. Les capsules complètes ont été coulées dans de l'époxy et polies à sec afin de ne pas dissoudre les globules de carbonates. Les analyses ont été faites au MEB à l'ETH de Zurich. Les photographies des capsules sont présentées en Figure 6.4.

6.2.2 Résultats

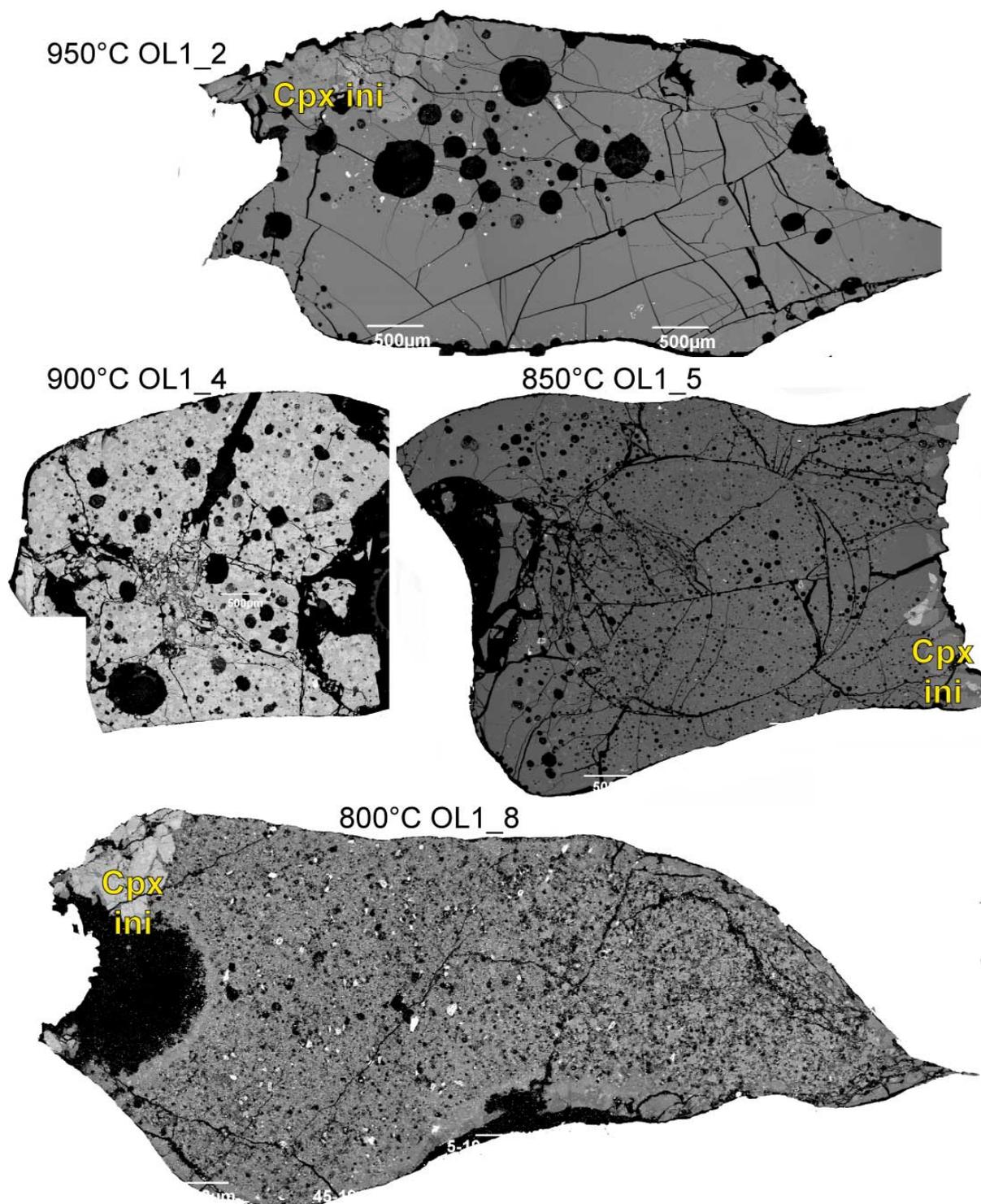


FIGURE 6.4 – Images BSE réalisées au MEB présentant les capsules polies des expériences menées à l'ETH à Zurich. La pression utilisée pour chaque expérience est de 2kbar avec des températures variant de 950 °C à 850 °C, la composition de départ est OL1. Cpx ini : phénocristaux de pyroxènes de 10TL01 que l'on a rajoutés dans les charges expérimentales.

Les phénocristaux initialement présents dans les charges expérimentales sont toujours présents, Figure 6.4 et 6.5. La température a une grande influence sur le taux de cristalli-

sation des charges expérimentales. A 950 °C, le verre silicaté occupe la quasi-totalité de la charge expérimentale alors qu'à 850 °C la capsule est quasiment entièrement cristallisée. Le verre est saturé en volatils comme le démontre le nombre important de bulles dans chacun des échantillons (Figure 6.4).

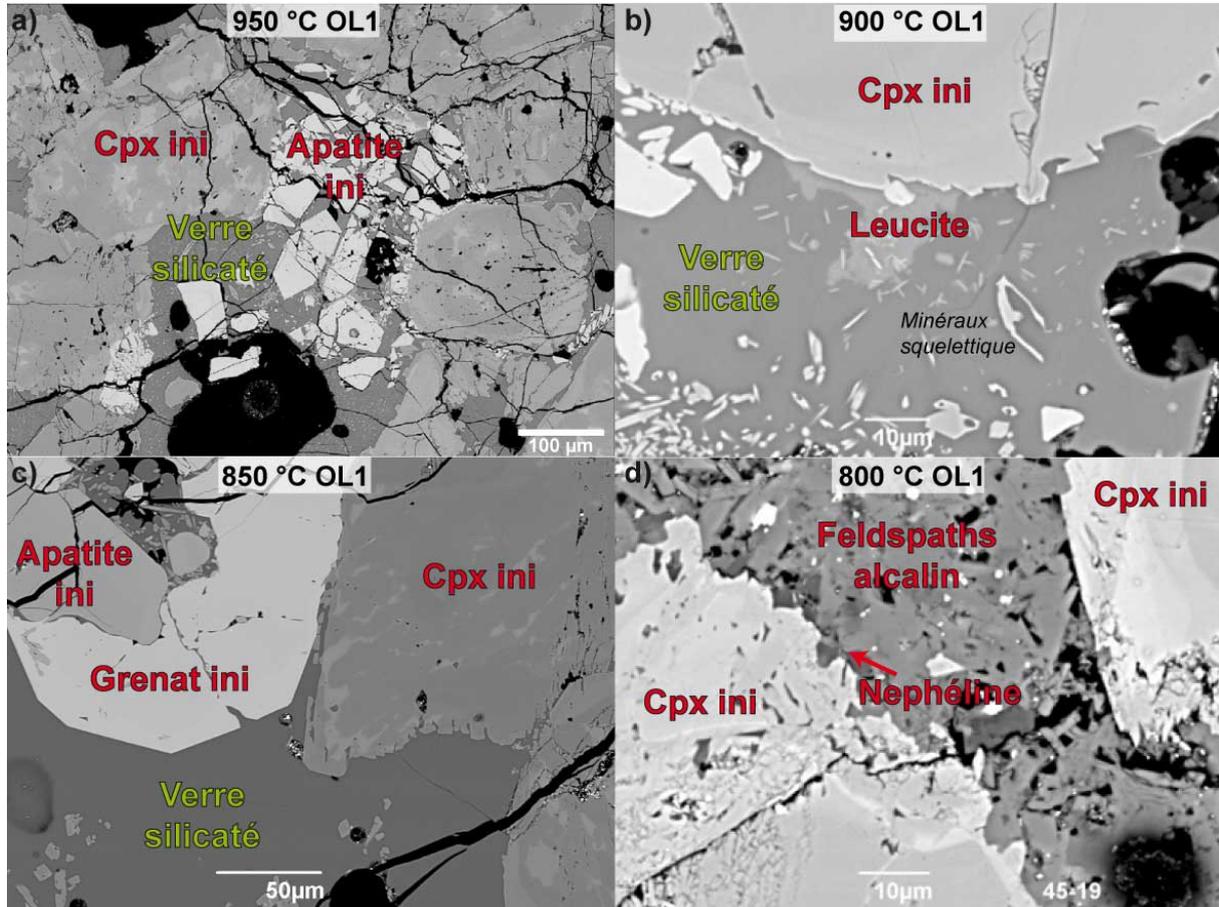


FIGURE 6.5 – Images BSE des minéraux initiaux (cpx ini) dans les charges expérimentales (OL1). Ini : phénocristaux de 10TL01 rajoutés avant l'expérience; Melt : verre silicaté; Cpx : clinopyroxène.

Dans les charges expérimentales, on retrouve les minéraux que l'on a rajoutés dans les capsules. Les grains de clinopyroxène ont été rajoutés préférentiellement, car le liquide de départ était déduit des inclusions qu'ils contiennent. Dans les expériences à 850 °C et 950 °C des cristaux de grenat et d'apatite (Figure 6.5. a et c) ont été identifiés au MEB. La texture des phénocristaux ajoutés dans les capsules est détaillée en Figure 6.5. La texture « patchy » des phénocristaux de pyroxène initiaux est la même que celle décrite dans le Chapitre 2, elle est visible grâce à la différence de couleur sur les images BSE. Les pyroxènes initialement mis dans les capsules présentent des figures de sur-croissance, avec des formes à angles droits (Figure 6.5 c). Cependant, dans ces mêmes minéraux on observe des fractures sub-parallèles le long du minéral. Or ces fractures présentent des angles droits et leurs répétitions parallèles ne supportent pas une hypothèse de dissolution. Les textures observées sur les phénocristaux de clinopyroxène supposent que l'on

se rapproche de l'équilibre entre les phénocristaux et le liquide OL1. De plus, la composition des phénocristaux est très proche des pyroxènes qui ont cristallisé dans la charge expérimentale à partir de OL1. Les moyennes des compositions des minéraux (initiaux et de deuxième génération : cristallisés pendant l'expérience), ainsi que des liquides, sont présentées dans le Tableau 6.3 et la Figure 6.6.

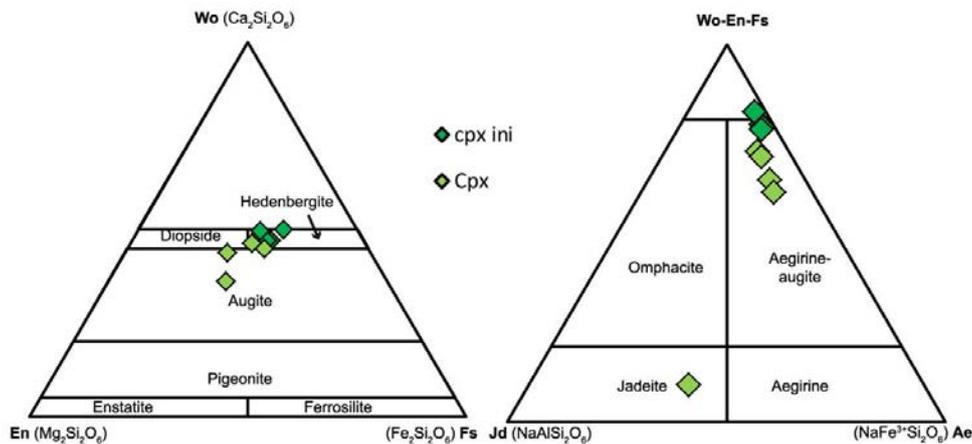


FIGURE 6.6 – Diagramme ternaire de classification des pyroxènes, d'après Morimoto (1988). En vert foncé les pyroxènes initiaux (rajoutés dans la charge expérimentale) et en vert clair les clinopyroxènes cristallisés pendant les expériences. Sur la figure de droite sont représentés les pyroxènes Ca-Mg-Fe et Na ; sur la figure de gauche la classification des pyroxènes Ca-Mg-Fe.

La leucite a une somme de sa composition en éléments majeurs à $\sim 86.6\%$ car la taille des minéraux était très petite (Figure 6.7) et le MEB ne permet pas d'avoir des analyses précises pour une taille de spot focalisé, alors que les autres minéraux ont été analysés avec un spot non focalisé $> 5 \mu\text{m}$.

Dans les charges expérimentales à haute température très peu de minéraux ont cristallisé. Ils sont de taille micrométrique et donc pas analysables au MEB. Dans les échantillons à 900°C , 850°C et 800°C il y a cristallisation de cristaux de clinopyroxène et de feldspath alcalin. En proportion les clinopyroxènes sont la phase minéralogique majoritaire dans les échantillons. Ces minéraux présentent parfois l'aspect typique d'une croissance rapide avec une forme squelettique (Figure 6.7 a).

| | # / ± | SiO ₂ | Ti ₂ O | Al ₂ O ₃ | FeO* | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | Tot | |
|--------|------------|------------------|-------------------|--------------------------------|------|-------|-----|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------|-------|
| 950°C | Melt | 5 | 52.6 | 1.0 | 13.9 | 6.8 | 0.2 | 0.3 | 1.7 | 7.7 | 8.8 | 0.0 | 93.3 |
| | | ± | 1.1 | 0.1 | 1.1 | 0.6 | 0.0 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.2 | 0.0 | |
| | Ap ini | 5 | 0.4 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 54.0 | 0.0 | 0.0 | 40.3 | 94.9 |
| | | ± | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 0.4 | |
| | Cpx ini | 13 | 52.3 | 0.4 | 0.3 | 12.1 | 0.4 | 10.5 | 21.5 | 1.4 | 0.0 | 0.0 | 99.1 |
| | | ± | 0.7 | 0.1 | 0.1 | 2.8 | 0.2 | 1.8 | 1.5 | 0.7 | 0.0 | 0.0 | |
| 900°C | Melt | 15 | 53.8 | 0.8 | 15.6 | 5.5 | 0.2 | 0.1 | 0.7 | 9.9 | 6.5 | 0.0 | 93.3 |
| | | ± | 0.8 | 0.1 | 0.8 | 0.4 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 1.8 | 1.6 | 0.0 | |
| | Albite | 9 | 54.3 | 0.5 | 17.2 | 3.7 | 0.2 | 0.0 | 0.2 | 9.3 | 0.9 | 0.0 | 86.6 |
| | | ± | 2.4 | 0.4 | 0.8 | 1.2 | 0.1 | 0.0 | 0.2 | 3.2 | 0.8 | 0.0 | |
| | Leucite | 11 | 54.9 | 0.3 | 19.2 | 3.8 | 0.1 | 0.0 | 0.3 | 0.6 | 19.4 | 0.0 | 98.7 |
| | | ± | 0.7 | 0.2 | 1.7 | 1.1 | 0.1 | 0.1 | 0.4 | 0.8 | 1.1 | 0.0 | |
| | Cpx ini | 9 | 53.1 | 0.4 | 0.4 | 12.9 | 0.3 | 10.4 | 22.1 | 1.6 | 0.0 | 0.0 | 101.3 |
| | | ± | 0.8 | 0.0 | 0.1 | 2.4 | 0.2 | 1.7 | 1.2 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | |
| Cpx | 6 | 51.6 | 1.8 | 2.9 | 12.1 | 0.5 | 9.2 | 18.3 | 2.9 | 1.0 | 0.0 | 100.2 | |
| | ± | 1.2 | 0.8 | 2.9 | 1.7 | 0.1 | 2.8 | 4.7 | 1.1 | 1.6 | 0.0 | | |
| 850°C | Gt ini | 2 | 29.05 | 13.25 | 0.65 | 22.95 | 0.7 | 0.45 | 33 | 0.5 | | | 100 |
| | | ± | 0.4 | 0.9 | 0.1 | 1.3 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | | | |
| | Cpx ini | 1 | 52.5 | 0.4 | 0.3 | 9.8 | 0.5 | 11.4 | 23.7 | 1.4 | 0.0 | 0.0 | 100.0 |
| | | ± | | | | | | | | | | | |
| | Cpx | 11 | 50.7 | 1.8 | 1.4 | 13.4 | 0.6 | 8.4 | 19.7 | 3.7 | 0.3 | | 100.1 |
| | | ± | 0.9 | 0.9 | 0.7 | 1.4 | 0.1 | 0.9 | 0.8 | 0.5 | 0.2 | | |
| | Ap ini | 2 | 0.6 | | 0.4 | 0.5 | | | 53.9 | 0.4 | 0.2 | 41.5 | 97.4 |
| | | ± | 0.0 | | 0.0 | 0.0 | | | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 0.7 | |
| | Melt | 21 | 56.1 | 0.9 | 17.7 | 5.6 | 0.3 | | | 9.6 | 9.2 | | 99.5 |
| | | ± | 1.9 | 0.1 | 0.7 | 0.4 | 0.1 | | | 1.6 | 1.1 | | |
| | Leucite | 12 | 55.8 | 0.3 | 22.1 | 1.3 | 0.0 | | | 1.2 | 19.5 | 0.4 | 100.6 |
| | | ± | 0.5 | 0.0 | 0.4 | 0.3 | 0.0 | | | 0.3 | 0.5 | 0.0 | |
| | Neph | 2 | 40.5 | 0.5 | 33.5 | 0.6 | 0.0 | | | 18.1 | 7.2 | | 100.3 |
| | | ± | 0.3 | 0.0 | 0.3 | 0.1 | 0.0 | | | 0.4 | 0.2 | | |
| Sphène | 2 | 31.1 | 36.25 | 1.5 | 3.2 | 0 | 0.1 | 26.45 | 1 | 0.5 | | 100.1 | |
| | ± | 1.00 | 1.65 | 0.6 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 0.85 | 0.4 | 0.3 | | | |
| 800°C | Cpx ini | 3 | 51.9 | 0.5 | 0.6 | 12.6 | 0.7 | 9.3 | 23.0 | 1.9 | 0.0 | | 100.1 |
| | | ± | 1.0 | 0.0 | 0.3 | 3.4 | 0.2 | 2.3 | 1.3 | 0.6 | 0.0 | | |
| | Cpx | 2 | 51.0 | 2.8 | 0.9 | 15.8 | 0.7 | 6.6 | 17.1 | 5.1 | 0.2 | | 100.0 |
| | | ± | 0.4 | 0.4 | 0.2 | 0.6 | 0.0 | 0.3 | 0.8 | 0.4 | 0.0 | | |
| | Jadéite | 3 | 55.1 | 0.8 | 22.1 | 4.9 | 0.4 | | 0.6 | 14.9 | 2.7 | | 100.0 |
| | | ± | 3.0 | 0.1 | 3.0 | 1.0 | 0.1 | | 0.1 | 1.7 | 0.8 | | |
| | Felp. Alc. | 7 | 64.6 | 0.3 | 17.5 | 1.4 | | | | 2.4 | 14.0 | | 100.0 |
| | | ± | 0.5 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | | | | 0.1 | 0.2 | | |
| | Neph | 2 | 47.0 | | 24.2 | 2.4 | | | 3.0 | 22.8 | 1.8 | 0.9 | 100.1 |
| | | ± | 0.8 | | 2.1 | 0.3 | | | 0.0 | 0.8 | 1.1 | 0.0 | |

Tableau 6.3 – Tableau récapitulatif de la composition du matériel de départ OL1 ainsi que les différentes phases présentes dans les charges expérimentales en fonction de la température. FeO* : le fer total; # au nombre de mesures et ± à l'écart-type associé.

A 900 °C les grains d'albite sont collés à la leucite, qui englobe les clinopyroxènes (Figure 6.7 a). Des textures d'exsolution dans les leucites (Figure 6.7 a) se sont formées lors de la trempe de l'échantillon. Dans la charge expérimentale à 850 °C sont observables des grains de leucite, clinopyroxène et de sphène (Figure 6.7 c). Les leucites englobent des grains d'albite. Du verre interstitiel est encore visible entre les minéraux à 850 °C, alors qu'à 800 °C il a complètement disparu. Dans les expériences à des températures basses (800 °C et 850 °C) on note la présence d'oxydes riches en fer (> 70 %) et pauvres en titane (< 1 %) dans les charges expérimentales. Cependant, les analyses MEB n'ont pas permis de différencier les types d'oxydes présents dans les charges expérimentales. L'évolution en

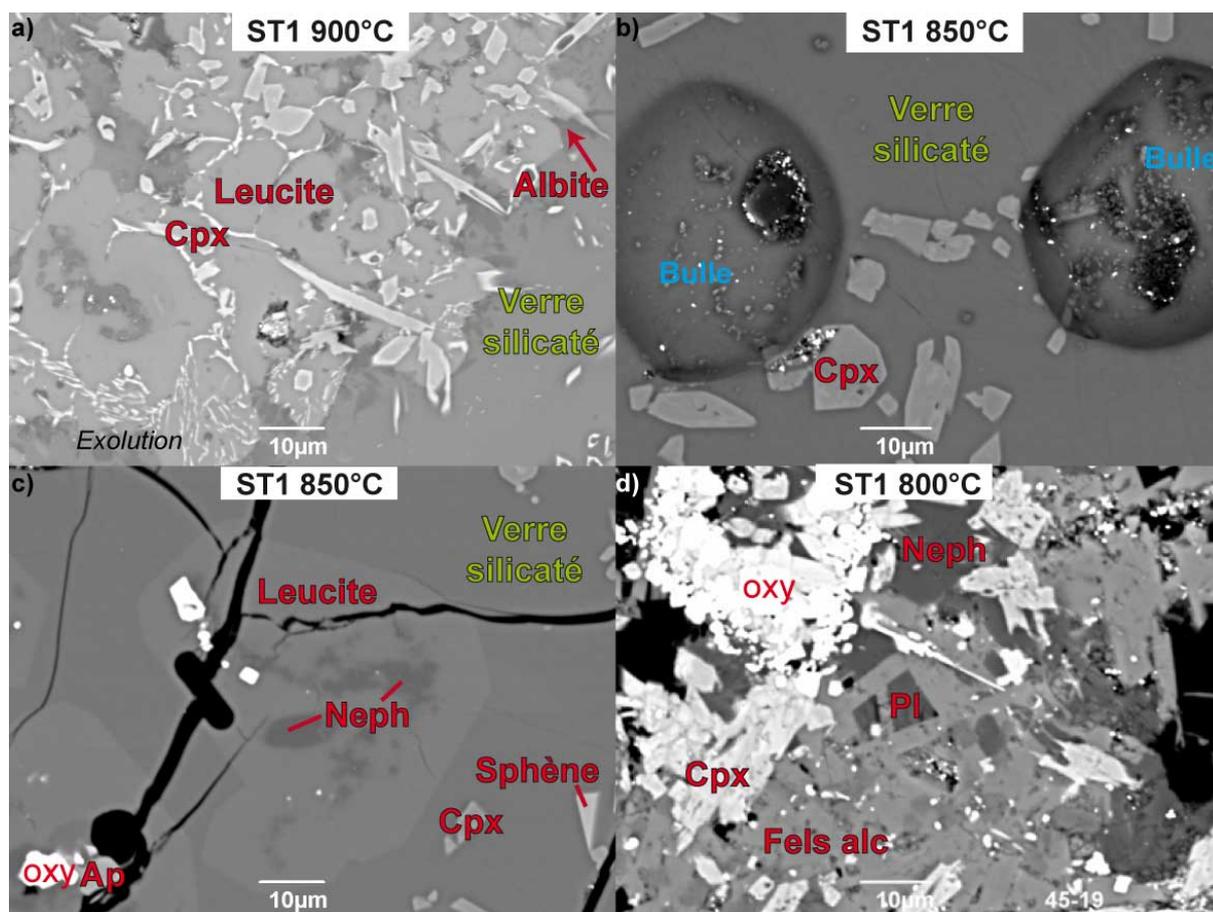


FIGURE 6.7 – Images BSE des charges expérimentales à partir de la composition OL1. Melt : verre silicaté, Cpx : clinopyroxène, Ap : apatite, Fels alc : feldspath alcalin, Neph : néphéline et Pl : plagioclase.

éléments majeurs dans les liquides est tracée sur la Figure 6.8. Les verres dans les charges expérimentales sont plus riches en silice que le matériel de départ.

6.2.3 Interprétation des expériences OL1 et nouvelle expérience OL2

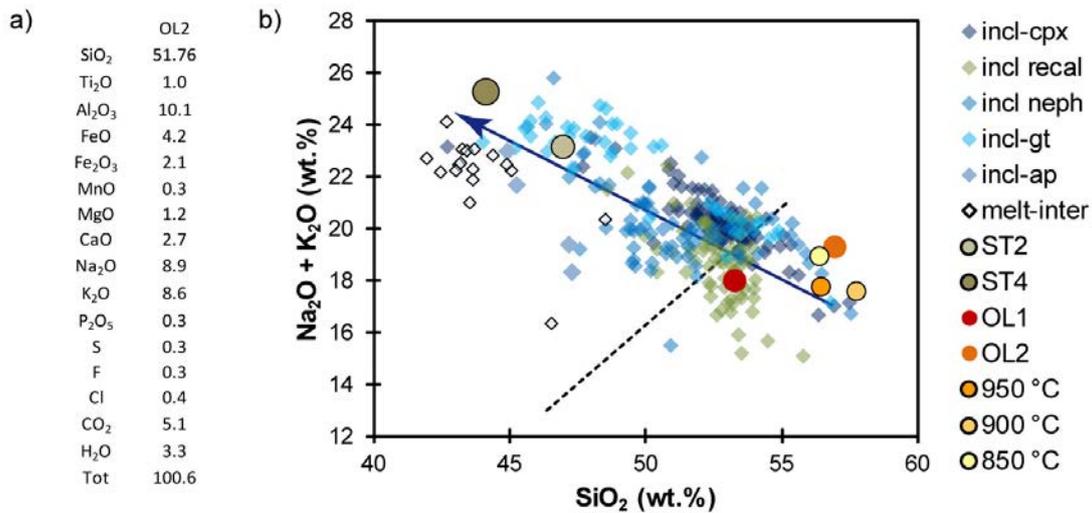


FIGURE 6.8 – a) Composition en éléments majeurs de OL2. b) Diagramme TAS avec en bleu la tendance d'évolution observée dans les inclusions magmatiques de 10TL01, et les compositions de départ de Zurich : OL1 et OL2, en bordeaux et orange, respectivement ; ainsi que le verre matriciel dans les expériences à 950, 900 et 850 °C (dégradé jaune). Les compositions sont normalisées à 100 wt% sur une base 'sèche' (sans les volatils). La ligne pointillée représente la limite entre les phonolites et les néphélinites.

La tendance de différenciation dans les échantillons expérimentaux est différente de celle des laves naturelles. De plus, on observe des phases minéralogiques dans les charges expérimentales qui ne sont pas présentes dans les cumulats de bordure de chambre (comme la leucite). Cependant, il est important de noter que la leucite a été évoquée, dans le Chapitre 5, afin d'expliquer les tendances observées en éléments majeurs dans les inclusions magmatiques. Mais l'absence de ce minéral dans nos échantillons à tout de même conduit à une nouvelle expérience en autoclave mais avec une composition légèrement différente. En effet, les grains de leucite ont peut-être cristallisé à cause d'un excès d'aluminium dans le matériel de départ par rapport au magma qui a cristallisé les ijolites naturelles. Nous avons donc fabriqué un nouveau matériel de départ OL2 avec la composition présentée sur le Tableau 6.3. L'expérience a été faite en autoclave à 850 °C et 2 kbar et les résultats sont présentés Figure 6.9.

La différence de composition entre OL1 et OL2 induit des changements importants sur l'équilibre des minéraux à 850 °C et 2 kbar. Même si les deux phases principales, clinopyroxène et feldspath alcalin, sont toujours majoritaires dans les deux charges expérimentales, l'expérience menée avec OL2 a cristallisé une nouvelle phase minéralogique : l'aenigmatite. C'est une phase minérale commune dans les laves alcalines (phonololites, trachytes, néphélinites), qui constitue souvent la matrice et qui est plus rarement présente sous forme de phénocristaux. Ce minéral n'a à notre connaissance jamais été observé au volcan Oldoinyo Lengai, cependant il est présent dans le rift Est africain au nord de la Tanzanie (Dawson, 1997). Un autre grand changement entre les résultats obtenus à partir d'OL1 et d'OL2 est la présence de globules de carbonate dans les échantillons produits à

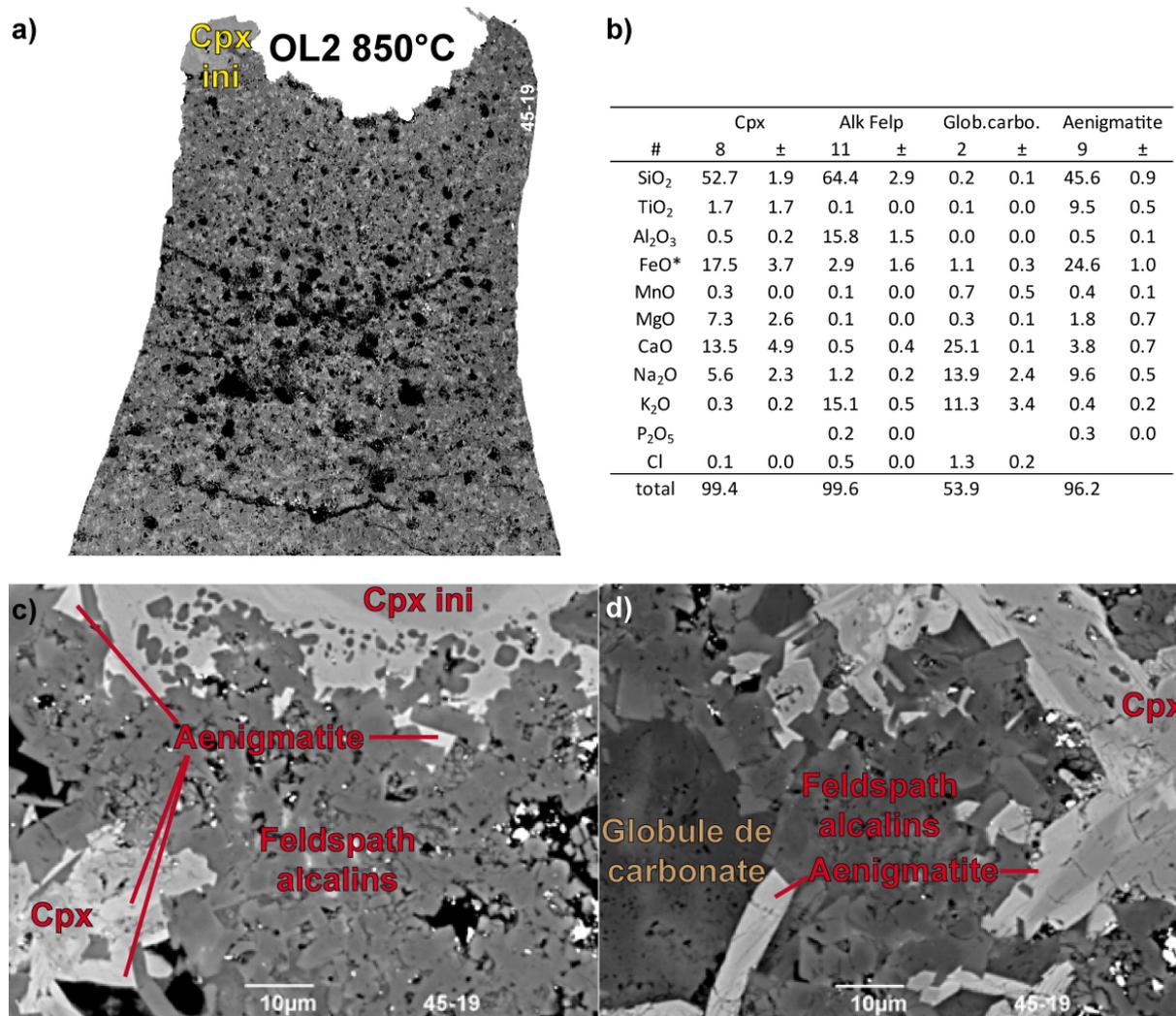


FIGURE 6.9 – Résultats de l'expérience à 850 °C et 2 kbar à partir de la composition OL2. a), c) et d) Imagerie BSE à différentes échelles de la charge expérimentale. cpx : clinopyroxène ; ini : phénocristaux initialement mis dans la capsule. b) tableau récapitulatif de la composition de chaque phase présente, # correspond au nombre de mesures et ± à l'écart-type associé. FeO* : fer total.

partir d'OL2. Ces globules attestent d'un processus d'immiscibilité ayant eu lieu au cours de l'expérience. Ce changement de comportement confirme que la concentration en CO₂ ou le contenu en alcalins dans le matériel de départ ne sont pas les seuls paramètres qui influencent sur l'apparition de l'immiscibilité. Toutefois, la capsule est entièrement cristallisée à 850 °C (Figure 6.9 a) il est donc impossible d'analyser le verre silicaté conjugué.

Par manque de temps je n'ai pas pu poursuivre cette partie expérimentale dans ma thèse. Cependant, il serait intéressant de poursuivre la série OL2 avec des températures plus hautes, entre 1050 °C et 900 °C. Cela permettrait de suivre l'évolution de la composition du liquide au cours de la différenciation, comme cela a été fait pour la composition OL1, et ainsi de les comparer aux données naturelles dans les mêmes conditions de pression et température.

6.3 Discussion

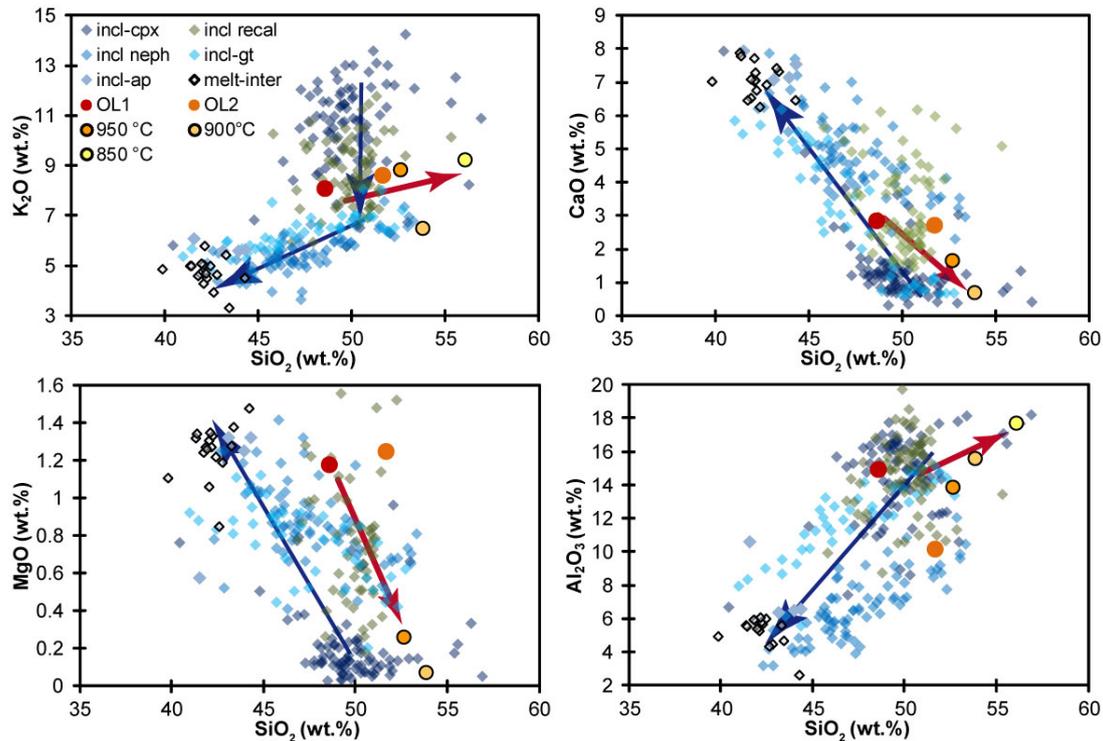


FIGURE 6.10 – Tendence d'évolution des liquides (inclusions et verre interstitiel) dans l'échantillon naturel 10TL01 en bleu et des données expérimentales faite à l'ETH de Zürich. OL1 : bordeaux ; OL2 : orange ; et le verre matriciel dans les expériences à 950 °C, 900 °C et 850 °C : en dégradé jaune et la flèche jaune.

Les tendances de différenciation observées dans les expériences menées à Zurich ne reproduisent pas celles observées dans les échantillons naturels. Au cours de la différenciation le liquide dans les charges expérimentales s'enrichit en silice, en aluminium et s'appauvrit en magnésium et calcium par rapport à la composition de départ (Figure 6.10). Les verres piégés dans les inclusions magmatiques ont une tendance inverse. La tendance observée dans nos expériences ne correspond pas non plus à l'étude faite par [de Moor et al. \(2013\)](#) qui observe un appauvrissement en aluminium, potassium et silice dans le verre matriciel, plus évolué en comparaison à leurs inclusions magmatiques. Comme on l'a vu dans le Chapitre 5, cette évolution dans les produits éjectés en 2007 est analogue à la tendance générale de différenciation de l'Oldoinyo Lengai au cours de son histoire. En effet, l'étude faite par [Klaudius and Keller \(2006\)](#) sur des échantillons représentatifs de l'histoire du volcan (Lengai I et Lengai II) montre qu'au cours de son histoire le volcan a émis des laves silicatées de plus en plus alcalines et pauvres en silice, passant de laves phonolitiques à néphélinitiques. Les résultats similaires entre les expériences menées à Zurich et à Hanovre permettent d'affirmer qu'une simple cristallisation ne permet pas de reproduire l'évolution des composition en majeurs dans les liquides des les échantillons naturels. Il faut donc prendre en compte un autre processus (eg ; assimilation, mélange, etc).

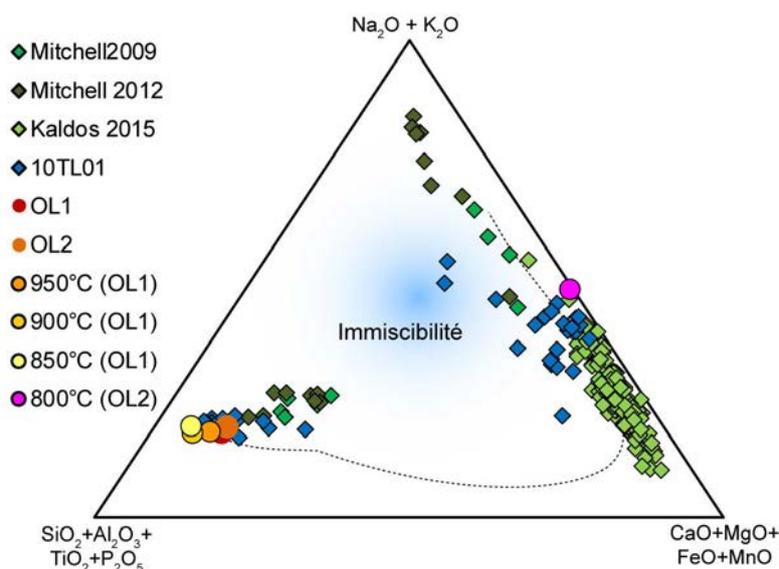


FIGURE 6.11 – Diagramme de Hamilton, modifié d'après [Hamilton et al. \(1979\)](#), compilant les données naturelles des verres dans les inclusions des clinopyroxènes et néphélines des xénolites cogénétiques de 10TL01 (en bleu). Ce sont des inclusions triphasées : verre silicaté, globules de carbonate et une bulle de retrait (mesures effectuées par Marine Boulanger pendant son master). En vert : 1) inclusions dans des grains de néphéline de l'Oldoinyo Lengai datant de 2007-2008 ([Mitchell, 2009](#)). 2) Verre en inclusion dans des phénocristaux de grenat, cpx et néphéline au cône Nasira en Tanzanie ([Mitchell and Dawson, 2012](#)). 3) des verres dans les inclusions de magnétite et cpx au volcan Kerimasi en Tanzanie ([Kaldos et al., 2015](#)). En bordeaux et rouge sont présentés les matériaux de départ OL1 et OL2. En dégradé orange-jaunes les verres mesurés dans les charges expérimentales et en rose le globule de carbonate. La limite d'immiscibilité en pointillés provient de [Kjarsgaard \(1998\)](#) pour une pression de 200 MPa.

En revanche, l'expérience menée à Zurich à partir de la deuxième composition de départ OL2, appauvrie en aluminium, a donné des résultats très intéressants. Les globules de carbonate observés sont de forme arrondie et ne sont donc pas des minéraux isolés mais bien des globules de liquide carbonatitique. Ces observations contredisent une apparition de carbonates par cristallisation. Cette charge expérimentale est une preuve indéniable qu'à 2 kbar et 850 °C une immiscibilité apparaît entre un liquide silicaté et un liquide carbonatitique pour une composition fortement alcaline. Dans le diagramme de Hamilton (Figure 6.11) les liquides silicatés et carbonatitiques obtenus expérimentalement sont dans le même champ que les liquides présents dans les échantillons naturels. Les globules de carbonate présents dans la charge expérimentale OL2 font partie du champ des calcicarbonatites comme les inclusions présentes dans les clinopyroxènes et néphélines de 10TL01. Ces carbonates sont appauvris en alcalins en comparaison aux natrocarbonatites émises habituellement à l'Oldoinyo Lengai et mesurées par [Mitchell \(2009\)](#). Cette observation est confirmée par les études de [France et al. \(prep\)](#) (voir en annexe), [Guzmics et al. \(2010\)](#) et [Weidendorfer et al. \(2017\)](#) qui ont démontré que, par différenciation, les calcicarbonatites s'enrichissent en alcalins. Les laves natrocarbonatitiques dérivent

donc d'une différenciation extrême de calciocarbonatites. Cependant [Mitchell and Dawson \(2012\)](#) ont mesuré des carbonatites très riches en alcalins au cône Nasira. Grâce à une étude pétrographique de leur échantillons, les auteurs expliquent l'extrême peralcalinité par un processus d'assimilation tardif de natrocarbonatites.

Grâce à l'étude des inclusions magmatiques on sait que les natrocarbonatites présentes à l'Oldoinyo Lengai dérivent de calciocarbonatites, [France et al. \(prep\)](#) (voir l'annexe). De plus, on arrive à reproduire expérimentalement la composition des carbonatites riches en calcium à partir d'une composition phonolitique et dans les mêmes conditions (pression et température) que dans la chambre active du volcan. Il serait donc important de prolonger ce jeu d'expériences à des températures allant de 900 °C à 1050 °C afin de vérifier si l'on peut reproduire la différenciation du liquide silicaté observé dans les échantillons naturels. Ces expériences pourraient avoir d'importantes conséquences sur la compréhension du fonctionnement du volcan Oldoinyo Lengai, d'autant plus que l'émission de laves carbonatitiques est au moins datée à la période Lengai II.

Chapitre 7

Conclusions et Perspectives

Table des matières du chapitre

| | | |
|------------|---|------------|
| 7.1 | Conclusions | 171 |
| 7.2 | Perspectives | 175 |
| 7.2.1 | Calibration du thermobaromètre en fonction des teneurs en CO ₂ | 175 |
| 7.2.2 | Mesure isotopique du xénon à l’Oldoinyo Lengai | 175 |
| 7.2.3 | Modélisation et poursuite de l’étude expérimentale | 176 |

7.1 Conclusions

La figure représentant le schéma conceptuel de la compréhension de l’architecture du volcan Oldoinyo Lengai (à la fin des chapitres 3, 4 et 5) est un bon résumé des résultats importants trouvés lors de ma thèse (Figure 7.1). Au début de la thèse, nous nous sommes posés cinq questions concernant la genèse et l’évolution des magmas carbonatitiques, ainsi que l’architecture de la plomberie sous l’Oldoinyo Lengai.

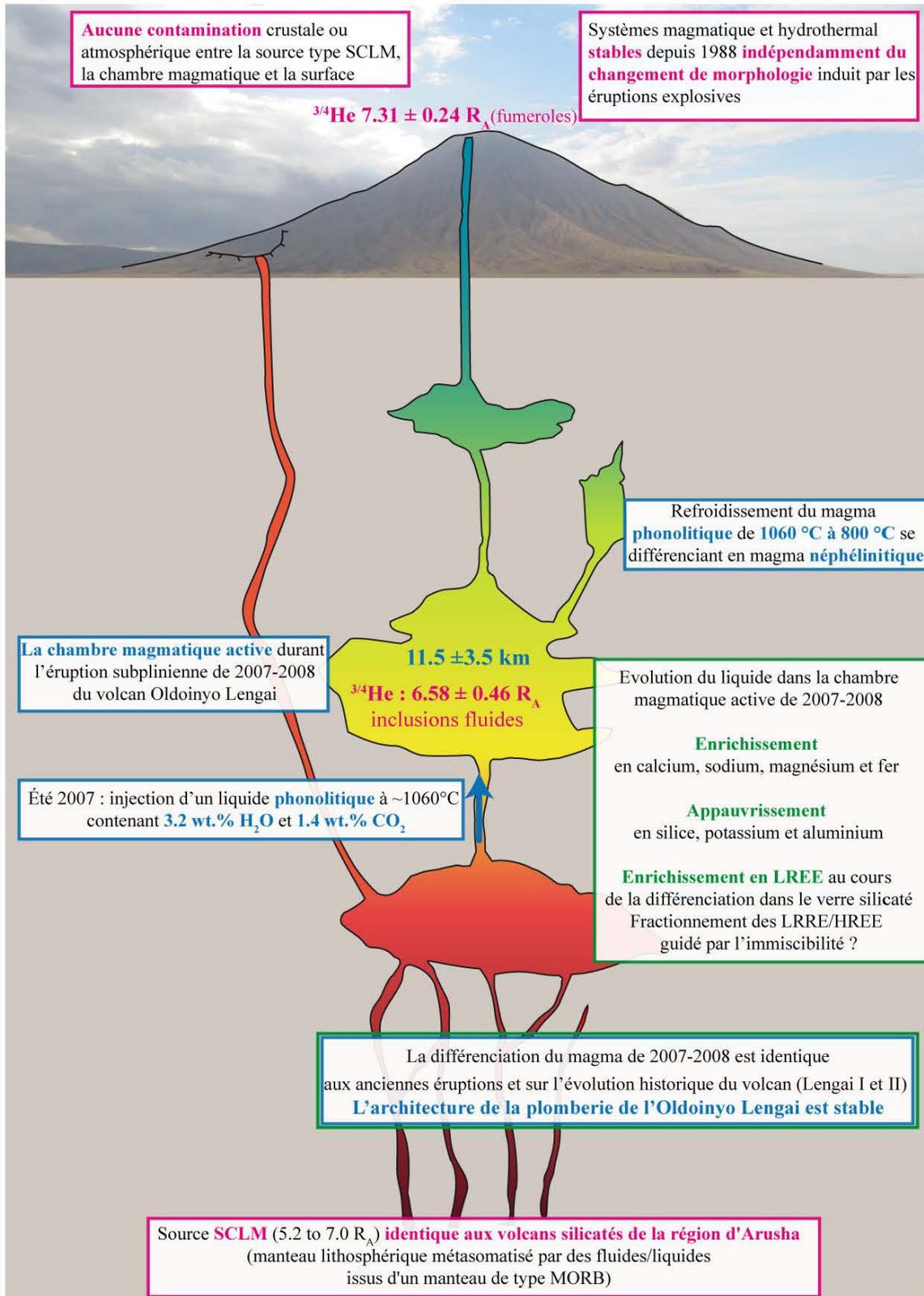


FIGURE 7.1 – Schéma conceptuel de la compréhension de l'architecture du volcan Oldoinyo Lengai. Résultats obtenus grâce aux signatures des fumerolles et des xénolites cogénétiques de l'éruption de 2007-2008 de l'Oldoinyo Lengai (chapitre 3 en rose). Les informations acquises sur les conditions physiques ainsi que la composition des magmas apparaissent en bleu (chapitre 4). L'évolution magmatique dans la chambre active acquise grâce à l'étude des majeurs et traces dans les inclusions magmatiques est présentée en vert (chapitre 5). Les échelles verticales et horizontales ne sont pas représentatives sur ce schéma.

1 Quel est le manteau source des magmas carbonatitiques ? Est-il enrichi en carbone et en éléments traces ?

Les signatures isotopiques des gaz rares dans les fumerolles et les inclusions fluides des xénolites cogénétiques ont permis de caractériser le manteau sous l'Oldoinyo Lengai comme étant un SCLM (Chapitre 3). Cette information couplée à l'étude faite par Fischer et al. (2009) permet d'affirmer que le manteau sous l'Oldoinyo Lengai n'est pas atypique ni enrichi en carbone. Ceci est aussi confirmé par la similarité entre les signatures isotopiques en hélium du volcan carbonatitique et des volcans silicatés de la région d'Arusha. Les xénolites mantelliques (présentés dans la littérature) remontés dans cette région attestent que le manteau sous le volcan est fortement métasomatisé par des fluides ou des liquides issus d'un manteau dégazé.

2 Quelles sont les propriétés physiques (température, pression) régnant dans les chambres magmatiques actives du volcan et qui régissent la différenciation du magma ?

Les xénolites cogénétiques ont été la clé pour répondre à cette problématique. En effet, leur caractère cogénétique avec les magmas de l'éruption de 2007-2008 permet d'avoir directement accès aux liquides présents dans la chambre magmatique au moment de l'éruption. Les teneurs en majeurs et volatils dans les inclusions magmatiques piégées dans les cristaux de ces échantillons ont permis de déterminer la profondeur de la chambre magmatique 11.5 ± 3.5 km ainsi que les températures effectives des magmas aux différentes étapes de la différenciation. Le couplage de nos résultats avec les observations géophysiques a permis de mettre en évidence l'injection d'un magma phonolitique (à une température de 1060 °C) en été 2007. Dans la chambre magmatique, ce magma va se différencier et se refroidir jusqu'à atteindre une composition néphélinitique et une température de 880 °C (Chapitre 4).

3 L'alternance entre les éruptions explosives et effusives de l'Oldoinyo Lengai a-t-elle une influence sur la longévité de l'architecture volcanique et du système hydrothermal ?

Les rapports isotopiques de l'hélium des fumerolles sommitales de l'Oldoinyo Lengai permettent d'affirmer que l'éruption de 2007-2008 n'a pas eu de conséquences majeures sur le système hydrothermal (Chapitre 3). De plus, les teneurs en éléments majeurs des inclusions magmatiques piégées dans les phénocristaux provenant de l'éruption de 1917, 1966 et 2007 montrent que les magmas présents dans l'architecture de la plomberie magmatique sont similaires depuis un siècle. Cette observation est aussi valable pour les produits plus

anciens de l'Oldoinyo Lengai (Lengai I et Lengai II) qui ont des compositions proches de celles déterminées dans notre étude. Cette hypothèse mérite des travaux d'analyse plus approfondis (notamment sur le Lengai I et Lengai II) et ne peut être complètement affirmée avec nos données.

4 Quels sont les liquides présents dans la/les chambres magmatiques actives de l'Oldoinyo Lengai ? Et quels processus magmatiques ont lieu dans celles-ci ?

Les liquides présents dans la chambre magmatique active de 2007-2008 ont été caractérisés en éléments majeurs et traces (Chapitre 5). L'évolution du liquide silicaté dans la chambre magmatique a été identifiée. Au cours de celle-ci les liquides silicatés vont s'enrichir en calcium, sodium, magnésium et fer et s'appauvrir en silice, potassium et aluminium. Les LREE s'enrichissent dans le verre silicaté au cours de son évolution. En plus des éléments majeurs et traces, nous savons que le liquide phonolitique présent dans la chambre était riche en volatils avec ~ 3.2 wt% H₂O et ~ 1.4 wt% de CO₂ (Chapitre 4). Les globules de carbonatite présents dans les inclusions magmatiques ont aussi contribué à mieux comprendre la genèse des magmas de l'Oldoinyo Lengai. En effet, leur composition en éléments majeurs les classifie comme des calciocarbonatites. Ces calciocarbonatites ont été identifiées comme les magmas parents des natrocarbonatites émis en surface (Voir détails en Annexes). Il est aussi important de noter que les signatures des gaz rares ont permis de mettre en évidence l'absence de contamination crustale dans le système volcanique de l'Oldoinyo Lengai (Chapitre 3).

5 Quand l'immiscibilité a-t-elle lieu et comment les liquides silicatés et carbonatitiques évoluent-ils au cours de la différenciation ?

Cette dernière problématique n'a malheureusement pas pu être entièrement résolue au cours de ma thèse. L'évolution des liquides silicatés et carbonatitiques a pu être définie (réponse 4). Les inclusions triphasées présentes dans les xénolites cogénétiques attestent d'un processus d'immiscibilité dans la chambre magmatique. De plus, l'apparition d'un globule de carbonate dans la charge expérimentale (dont la composition a été faite à partir des liquides présents dans la chambre magmatique) prouve que ce processus est possible dans les conditions régnant dans la chambre magmatique et avec les compositions qui y sont présentes. Cependant, le moment d'apparition et la quantification de l'immiscibilité n'ont pas été identifiés et doivent faire l'objet de travaux postérieurs.

7.2 Perspectives

Ce travail de thèse a ouvert beaucoup de perspectives concernant la genèse des carbonatites, le système volcanique du volcan Oldoinyo Lengai ou sur des développements méthodologiques. J'ai choisi de présenter trois perspectives qui sont parmi celles que je trouve les plus intéressantes et les plus pertinentes.

7.2.1 Calibration du thermobaromètre en fonction des teneurs en CO₂

Dans le Chapitre 4 nous avons utilisé un thermobaromètre calibré pour les compositions phonolithiques (Masotta et al., 2013). Malgré le fait que ce thermobaromètre soit calibré pour les compositions en éléments majeurs de nos liquides il peut y avoir un biais de calibration. La calibration et l'utilisation du thermobaromètre prennent en compte la teneur en eau dans le liquide, cependant, il néglige la teneur en CO₂. Or, il a été montré (dans ce manuscrit et dans la littérature (par exemple Shishkina et al. (2014))) que les liquides fortement alcalins sont riches en volatils. On peut se demander si la différence en CO₂ entre la calibration du thermobaromètre et les échantillons peut influencer significativement les résultats de pression et température. Si le CO₂ réagit de la même manière que l'eau alors son influence n'est pas négligeable. En effet, Keiding and Sigmarsson (2012) ont montré qu'un changement de 2 wt% en eau change le résultat en pression de 2 kbar. Pour remédier à ce problème, il serait envisageable de compléter les données utilisées pour la calibration du thermobaromètre en faisant des charges expérimentales à différentes pressions, températures et teneurs en CO₂. De plus, il est aussi important de prendre en compte la proportion d'eau par rapport au CO₂. Pour le moment il n'est pas justifié que le CO₂ ait le même comportement que l'eau, car il faut aussi tenir compte de l'activité des fluides ($a_{fluides}$) dans le système, qui est souvent approximée par la concentration en eau. Cette activité est par définition toujours égale à 1 (si le système est saturé en volatils), dans ce cas si l'on augmente f_{aCO_2} alors f_{aH_2O} diminue, ce qui devrait diminuer l'influence de l'eau sur les résultats du thermobaromètre. L'interdépendance entre les deux volatils n'est pas intuitive et les études expérimentales permettront de quantifier ces processus.

7.2.2 Mesure isotopique du xénon à l'Oldoinyo Lengai

La présence d'un point chaud au nord et au sud du rift est Africain a été clairement démontré par l'isotopie de l'hélium (Hilton et al., 2011; Pik et al., 2006). Cependant, l'influence de celui-ci dans la région nord-tanzanienne est une question encore très débattue. Les isotopes des gaz rares (Halldórsson et al., 2014) ainsi que la systématique du Sr, Nd, Pb montrent une influence du point chaud dans les genèses des magmas de l'Oldoinyo Lengai (Bell and Simonetti, 1996). Au cours de mes travaux, aucun indice n'a révélé l'in-

fluence du point chaud à l’Oldoinyo Lengai. Toutefois, on peut se demander si les outils utilisés dans la thèse permettent de répondre à cette question (qui n’était pas la problématique principale de ma thèse). Le rapport R/R_A peut permettre de tracer une source OIB, néanmoins, dans nos échantillons, il trace une source SCLM (Chapitre 3). Cependant, il existe parfois un découplage entre les signatures de l’hélium et du xénon. Caracausi et al. (2016) ont montré que les gaz de la région de l’Eifel en Allemagne ont des signatures en hélium proche du SCLM alors que le xénon trace une source mantellique plus primitive. Les isotopes du xénon permettraient donc de comprendre et de caractériser l’influence du point chaud (Parai and Mukhopadhyay, 2015). Le xénon est un très bon proxy pour localiser les sources mantelliques profondes non dégazées (Mukhopadhyay, 2012). En effet, comme l’illustre la Figure 7.2 les isotopes du xénon permettent de différencier les laves influencées ou non par un point chaud.

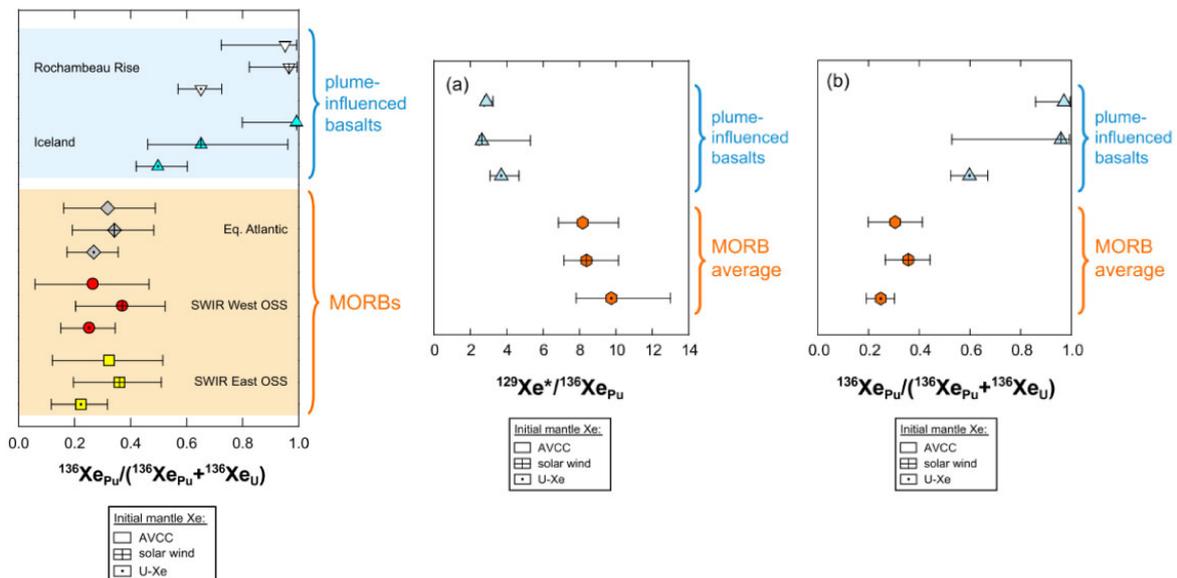


FIGURE 7.2 – Signatures des isotopes du xénon dans la sud-est Indienne, figure de Parai and Mukhopadhyay (2015). Xe_{Pu} : xénon produit par la décroissance du plutonium ; Xe^* : xénon produit par décroissance de l’iode Xe_U : xénon produit par la décroissance du l’uranium.

Teague et al. (2008) ont déjà mesuré les isotopes du xénon dans les fumerolles de l’Oldoinyo Lengai. Cependant, les auteurs présentent une seule valeur en Xe^{136} à 0.01 ppm. Même si le xénon est peu concentré dans les fumerolles il serait intéressant d’analyser ses isotopes dans les xénoles cogénétiques qui seront moins contaminés par l’atmosphère que les fumerolles.

7.2.3 Modélisation et poursuite de l’étude expérimentale

La perspective la plus directe de mes travaux de thèse est la poursuite des travaux expérimentaux ainsi que le développement d’une modélisation visant à quantifier l’évolu-

tion des liquides caractérisés et présents dans la chambre magmatique. Ce modèle, visant à quantifier les variations géochimiques identifiées dans le chapitre 5, devra prendre en compte : les teneurs en majeurs dans les liquides (inclusions et liquide interstitiel), la teneur en volatils du liquide phonolitique, les conditions de pression et température de la chambre magmatique et les fractionnements observés dans les éléments REE et en traces. Toutes ces informations sont maintenant disponibles pour le lancement du modèle qui fera l'objet d'un postdoc qui débutera en septembre. Le but de ce modèle est de reproduire l'évolution des liquides et de quantifier les processus. Celui-ci peut être mis en lien avec le modèle proposé par [Kaldos et al. \(2015\)](#) qui ont étudié en détail les magmas du Kerimasi (volcan voisin de l'Oldoinyo Lengai). Leur modèle est présenté en Figure 7.3.

Ces modèles pourront par la suite être comparés à celui développé par [Weidendorfer et al. \(2016\)](#) sur des laves extrêmement enrichies en alcalins au Cap-Vert. Les auteurs proposent un modèle quantifiant les "ingredients for producing carbonatites" nécessaires à la genèse des carbonatites. Ces modèles permettront de comparer trois systèmes volcaniques carbonatitiques et ainsi de comprendre la genèse des carbonatites à travers le monde.

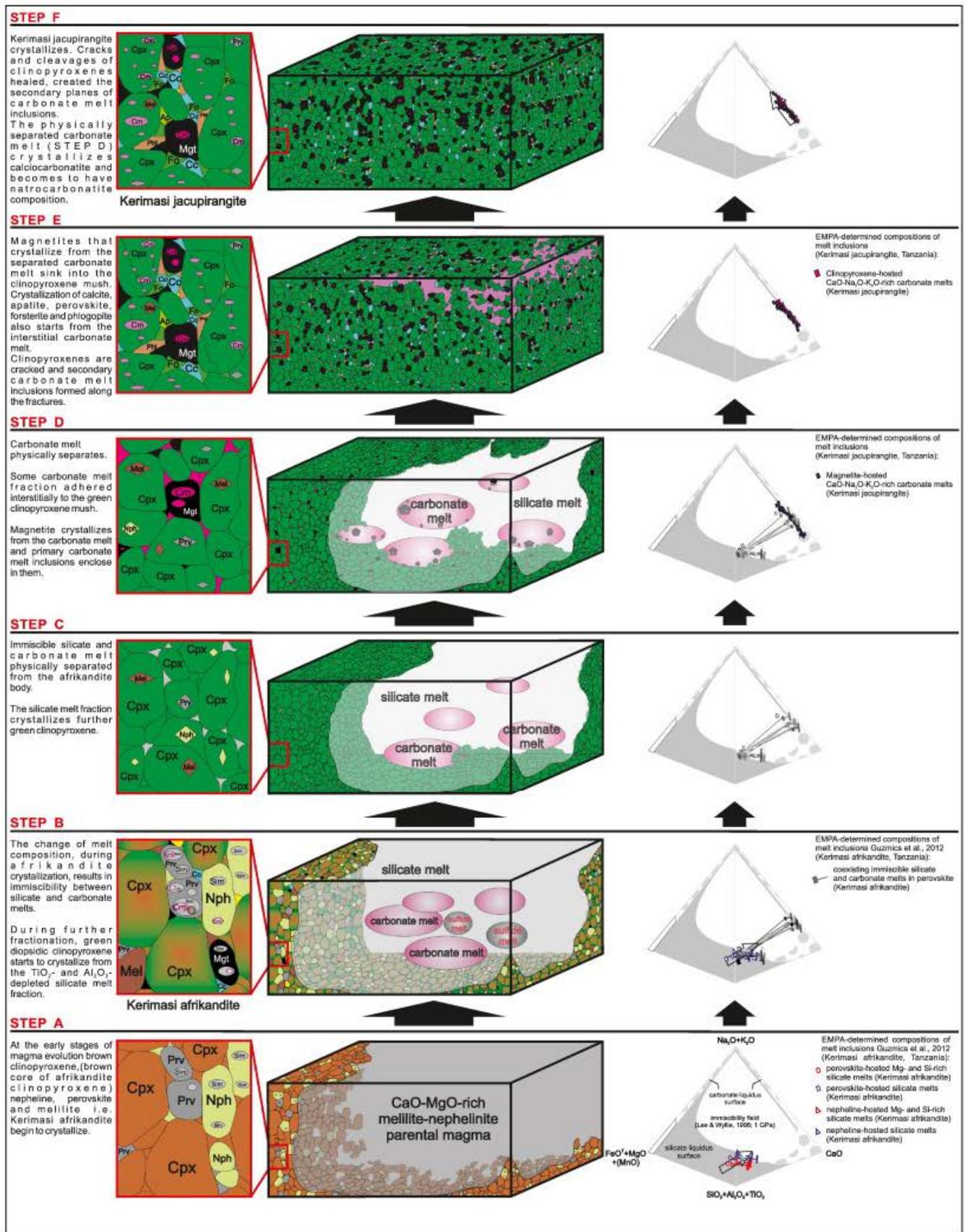


FIGURE 7.3 – Modèle d'évolution du magma sous le volcan Kerimasi de Kaldos et al. (2015).

Bibliographie

- Albaric, J., Perrot, J., Déverchère, J., Deschamps, A., Le Gall, B., Ferdinand, R. W., Petit, C., Tiberi, C., Sue, C., and Songo, M. (2010). Contrasted seismogenic and rheological behaviours from shallow and deep earthquake sequences in the North Tanzanian Divergence, East Africa. *Journal of African Earth Sciences*, 58(5) :799–811.
- Aulbach, S. and Rudnick, R. L. (2009). Origins of non-equilibrium lithium isotopic fractionation in xenolithic peridotite minerals : Examples from Tanzania. *Chemical Geology*, 258(1-2) :17–27.
- Baer, G., Hamiel, Y., Shamir, G., and Nof, R. (2008). Evolution of a magma-driven earthquake swarm and triggering of the nearby Oldoinyo Lengai eruption, as resolved by InSAR, ground observations and elastic modeling, East African Rift, 2007. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(1-2) :339–352.
- Bagdasaryan, G. P., Gerasimovskiy, V. I., Polyakov, A. I., Gukasyan, R. K., and Vernadskiy, V. I. (1973). Age of volcanic rocks in the rift zones of East Africa. *Geochemistry International*, 10(1) :66–71.
- Barfod, D. N., Ballentine, C. J., Halliday, A. N., and Fitton, J. G. (1999). Noble gases in the Cameroon line and the He, Ne, and Ar isotopic compositions of high JLL (HIMU) mantle. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 104(12) :29,509–29,527.
- Barker, D. S. and Nixon, P. H. (1989). High-Ca, low-alkali carbonatite volcanism at Fort Portal, Uganda. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 103(2) :166–177.
- Barry, P. H., Hilton, D. R., Fischer, T. P., de Moor, J. M., Mangasini, F., and Ramirez, C. (2013). Helium and carbon isotope systematics of cold "mazuku" CO₂ vents and hydrothermal gases and fluids from Rungwe Volcanic Province, southern Tanzania. *Chemical Geology*, 339 :141–156.
- Bell, K. (1998). Radiogenic Isotope Constraints on Relationships between Carbonatites and Associated Silicate Rocks—a Brief Review. *Journal of Petrology*, 39(11-12) :1987–1996.
- Bell, K. (2005). Carbonatites. In *Igneous rocks*, pages 217–233. Encycloped edition.
- Bell, K. and Blenkinsop, J. (1987). Nd and Sr isotopic compositions of East African carbonatites : implications for mantle heterogeneity. *Geology*, 15(2) :99–102.

- Bell, K. and Blenkinsop, J. (1989). Neodymium and strontium isotope geochemistry of carbonatites. *Carbonatites : genesis and evolution*, pages 278–300.
- Bell, K. and Keller, J. (1995). *Carbonatite Volcanism Oldoinyo Lengai and the Petrogenesis of Natrocarbonatites*. Iavcei pro edition.
- Bell, K. and Peterson, T. (1991). Nd and Sr isotope systematics of Shombole volcano, East Africa, and links between nephelinites, phonolites, and carbonatites. *Geology*, 19 :582–585.
- Bell, K. and Simonetti, A. (1996). carbonatite Magmatism and Plume Activity : Implications from the Nd , Pb and Sr Isotope Systematics of Oldoinyo Lengai. *Journal of Petrology*, 37(6) :1321–1339.
- Bell, K. and Simonetti, A. (2010). Source of parental melts to carbonatites-critical isotopic constraints. *Mineralogy and Petrology*, 98(1-2) :77–89.
- Biggs, J., Amelung, F., Gourmelen, N., Dixon, T. H., and Kim, S. W. (2009). InSAR observations of 2007 Tanzania rifting episode reveal mixed fault and dyke extension in an immature continental rift. *Geophysical Journal International*, 179(1) :549–558.
- Bizzarro, M., Simonetti, A., Stevenson, R. K., and David, J. (2002). Hf isotope evidence for a hidden mantle reservoir. *Geology*, 30(9) :771–774.
- Bosshard-Stadlin, S. a., Mattsson, H. B., and Keller, J. (2014). Magma mixing and forced exsolution of CO₂ during the explosive 2007–2008 eruption of Oldoinyo Lengai (Tanzania). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 285 :229–246.
- Bosshard-Stadlin, S. A., Mattsson, H. B., Stewart, C., and Reusser, E. (2017). Leaching of lava and tephra from the Oldoinyo Lengai volcano (Tanzania) : Remobilization of fluorine and other potentially toxic elements into surface waters of the Gregory Rift. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*.
- Boudoire, G. (2008). Nouvelles contraintes sur l’origine de magmas carbonatitiques - Etudes pétrogéochimiques de xénolithes cumulatives provenant de l ’ Oldoinyo Lengai (Tanzanie). Technical report, Ecole Nationale Supérieure de Géologie.
- Brooker, R. A. and Kjarsgaard, B. A. (2011). Silicate-Carbonate Liquid Immiscibility and Phase Relations in the System SiO₂-Na₂O-Al₂O₃-CaO-CO₂ at 0.1-2.5 GPa with Applications to Carbonatite Genesis. *Journal of Petrology*, 52(7-8) :1281–1305.
- Calais, E., D’Oreye, N., Albaric, J., Deschamps, A., Delvaux, D., Deverchère, J., Ebinger, C., Ferdinand, R. W., Kervyn, F., Macheyeki, A. S., Oyen, A., Perrot, J., Saria, E., Smets, B., Stamps, D. S., and Wauthier, C. (2008). Strain accommodation by slow slip and dyking in a youthful continental rift, East Africa. *Nature*, 456(7223) :783–787.
- Caracausi, A., Avice, G., Burnard, P. G., Füre, E., and Marty, B. (2016). Chondritic xenon in the Earth’s mantle. *Nature*, 533(7601) :82–85.

- Carmody, L. (2012). *Geochemical characteristics of carbonatite-related volcanism and sub-volcanic metasomatism at Oldoinyo Lengai, Tanzania*. PhD thesis, University College London.
- Currie, K. L., Knutson, J., and Temby, P. A. (1992). The Mud Tank carbonatite complex, central Australia —an example of metasomatism at mid-crustal levels. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 109(3) :326–339.
- Dawson, J. (2008). *The Gregory Rift Valley and Neogene-Recent Volcanoes of Northern Tanzania*.
- Dawson, J. (2012). Nephelinite–melilitite–carbonatite relationships : Evidence from Pleistocene–recent volcanism in northern Tanzania. *Lithos*, 152 :3–10.
- Dawson, J. B. (1962). The geology of Oldoinyo Lengai. *Bulletin Volcanologique*, 24(1) :349–387.
- Dawson, J. B. (1997). Neogene-Recent Rifting and Volcanism in Northern Tanzania : Relevance for Comparisons Between the Gardar Province and the East African Rift Valley. *Mineralogical Magazine*, 61(407) :543–548.
- Dawson, J. B., Bowden, P., and Clark, G. C. (1968). Activity of the carbonatite volcano Oldoinyo Lengai, 1966. *Geologische Rundschau*, 57(3) :865–879.
- Dawson, J. B. and Hill, P. G. (1998). Mineral Chemistry Of a Peralkaline Combeite-Lamprophyllite Nephelinite From Oldoinyo-Lengai, Tanzania. *Mineralogical Magazine*, 62(April) :179–196.
- Dawson, J. B. and Hinton, R. W. (2003). Trace-element content and partitioning in calcite, dolomite and apatite in carbonatite, Phalaborwa, South Africa.
- Dawson, J. B., Keller, J., and Nyamweru, C. (1995). *Historic and Recent Eruptive Activity of Oldoinyo Lengai*, pages 4–22. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Dawson, J. B. and Smith, J. V. (1992). Potassium loss during metasomatic alteration of mica pyroxenite from Oldoinyo Lengai, northern Tanzania : contrasts with fenitization. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 112(2-3) :254–260.
- Dawson, J. B., Smith, J. V., and Steele, I. (1992). 1966 ash eruption of the carbonatite volcano Oldoinyo Lengai : mineralogy of lapilli and mixing of silicate and carbonate magmas. *Mineralogical Magazine*, 56(382).
- de Moor, J. M., Fischer, T. P., King, P. L., Botcharnikov, R. E., Hervig, R. L., Hilton, D. R., Barry, P. H., Mangasini, F., and Ramirez, C. (2013). Volatile-rich silicate melts from Oldoinyo Lengai volcano (Tanzania) : Implications for carbonatite genesis and eruptive behavior. *Earth and Planetary Science Letters*, 361 :379–390.
- Delvaux, D., Smets, B., Wauthier, C., and Macheyeke, A. S. (2008). Scientific report for the field work conducted in October 2007, Gelai area - northern Tanzania. (October 2007) :1–18.

- DePaolo, D. J. and Wasserburg, G. J. (1976). Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophysical Research Letters*, 3(5) :249–252.
- Di Muro, a., Villemant, B., Montagnac, G., Scaillet, B., and Reynard, B. (2006). Quantification of water content and speciation in natural silicic glasses (phonolite, dacite, rhyolite) by confocal microRaman spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(11) :2868–2884.
- Ebinger, C., Poudjom Djomani, Y. ., Mbede, E., Foster, A., and Dawson, J. B. (1997). Rifting Archaean lithosphere : the Eyasi-Manyara-Natron rifts, East Africa. *journal of Geological Society*, 154 :947–960.
- Elías-Herrera, M., Rubinovich-Kogan, R., Lozano Santa Cruz, R., and Sánchez-Zavala, J. (1991). Mineralization, Nepheline-rich foidolites and rare-earth in the El Picacho Tertiary intrusive complex, Sierra de Tamaulipas, northeastern Mexico. *Canadian Mineralogist*, 29 :319–336.
- Fischer, T. P., Burnard, P., Marty, B., Hilton, D. R., Füre, E., Palhol, F., Sharp, Z. D., and Mangasini, F. (2009). Upper-mantle volatile chemistry at Oldoinyo Lengai volcano and the origin of carbonatites. *Nature*, 459(7243) :77–80.
- Fontana, J. (2006). Phoscorite-Carbonatite Pipe Complexes. *Platinum Metals Review*, 50(3) :134–142.
- Foster, A., Ebinger, C. J., Mbede, E., and Rex, D. (1997). Tectonic development of the northern Tanzanian sector of the East African Rift System. *Journal of the Geological Society*, 154(4) :689–700.
- France, L., Boulanger, M., Mollex, G., and Devidal, J. ("in prep"). Immiscible calciocarbonatite within Oldoinyo Lengai natrocarbonatite volcano magma chamber.
- Gautheron, C. and Moreira, M. (2002). Helium signature of the subcontinental lithospheric mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 199(1-2) :39–47.
- Giggenbach, W. and Goguel, R. (1989). Methods for the collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas samples. Department of Scientific and Industrial Research. *Chemistry Division, Report*, 2401.
- Gittins, J. (1988). The origin of carbonatites. *Nature*, 335 :295–296.
- Graham, D. W. (2002). Noble Gas Isotope Geochemistry of Mid-Ocean Ridge and Ocean Island Basalts : Characterization of Mantle Source Reservoirs. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47(1) :247–317.
- Guzmics, T., Mitchell, R. H., Szabó, C., Berkesi, M., Milke, R., and Abart, R. (2010). Carbonatite melt inclusions in coexisting magnetite, apatite and monticellite in Kerimasi calciocarbonatite, Tanzania : melt evolution and petrogenesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 161(2) :177–196.

- Guzmics, T., Mitchell, R. H., Szabó, C., Berkesi, M., Milke, R., and Ratter, K. (2012). Liquid immiscibility between silicate, carbonate and sulfide melts in melt inclusions hosted in co-precipitated minerals from Kerimasi volcano (Tanzania) : evolution of carbonated nephelinitic magma. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 164(1) :101–122.
- Halldórsson, S. A., Hilton, D. R., Scarsi, P., Abebe, T., and Hopp, J. (2014). A common mantle plume source beneath the entire East African Rift System revealed by coupled helium-neon systematics. *Geophysical Research Letters*, 41(7) :2304–2311.
- Hamilton, D. L., Freestone, I. C., Dawson, J. B., and Donaldson, C. H. (1979). Origin of Carbonatites By Liquid Immiscibility. *Nature*, 279 :52–54.
- Harmer, R. E. (1999). The Petrogenetic Association of Carbonatite and Alkaline Magmatism : Constraints from the Spitskop Complex, South Africa. *Journal of Petrology*, 40(4) :525–548.
- Harmer, R. E. and Gittins, J. (1998). The Case for Primary, Mantle-derived Carbonatite Magma. *Journal of Petrology*, 39(11-12) :1895–1903.
- Hay, R. L. (1989). Holocene carbonatite-nephelinite tephra deposits of Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 37(1) :77–91.
- Hilton, D. R., Halldórsson, S. A., Barry, P. H., Fischer, T. P., De Moor, J. M., Ramirez, C. J., Mangasini, F., and Scarsi, P. (2011). Helium isotopes at Rungwe Volcanic Province, Tanzania, and the origin of East African Plateaux. *Geophysical Research Letters*, 38(21) :1–5.
- Hofmann, A. W. (2003). Sampling mantle heterogeneity through oceanic basalts : isotopes and trace elements. *Treatise on geochemistry*, 2 :568.
- Huang, Z., Liu, C., Xiao, H., Han, R., Xu, C., Li, W., and Zhong, K. (2002). Study on the carbonate ocelli-bearing lamprophyre dykes in the Ailaoshan gold deposit zone, Yunnan Province. *Science in China Series D : Earth Sciences*, 45(6) :494.
- Ivanyuk, G. Y., Korchak, Y. A., Pakhomovsky, Y. A., Men'shikov, Y. P., and Yakovenchuk, V. N. (2012). Ulvöspinel from xenoliths of contact-altered volcanic and volcanosedimentary rocks in nepheline syenites of the Khibiny and Lovozero plutons. *Geology of Ore Deposits*, 54(7) :575–579.
- Jackson, D. and Fallick, A. E. (1995). Petrology and geochemistry of Oldoinyo Lengai lavas extruded in November 1988 : magma source, ascent and crystallization. *Mineral Mag*, 60 :415–425.
- Jones, A. P., Genge, M., and Carmody, L. (2013). Carbonate Melts and Carbonatites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1) :289–322.
- Jones, J. H., Walker, D., Pickett, D. a., Murrell, M. T., and Beattie, P. (1995). Experimental investigations of the partitioning of Nb, Mo, Ba, Ce, Pb, Ra, Th, Pa, and U between immiscible carbonate and silicate liquids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7) :1307–1320.

- Kaldos, R., Guzmics, T., Mitchell, R. H., Dawson, J. B., Milke, R., and Szabo, C. (2015). A melt evolution model for Kerimasi volcano, Tanzania : Evidence from carbonate melt inclusions in jacupirangite. *Lithos*, 238 :101–119.
- Keiding, J. K. and Sigmarsson, O. (2012). Geothermobarometry of the 2010 Eyjafjallajökull eruption : New constraints on Icelandic magma plumbing systems. *Journal of Geological Research*, 117(November 2011) :1–15.
- Keller, J., Klaudius, J., Kervyn, M., Ernst, G. G. J., and Mattsson, H. B. (2010). Fundamental changes in the activity of the natrocarbonatite volcano Oldoinyo Lengai, Tanzania I. New magma composition during the 2007–2008 explosive eruptions. *Bulletin of Volcanology*, 72(8) :893–912.
- Keller, J. and Krafft, M. (1990). Effusive natrocarbonatite activity of Oldoinyo Lengai, June 1988.
- Keller, J. and Zaitsev, a. N. (2006). Calcioarbonatite dykes at Oldoinyo Lengai, Tanzania : the fate of natrocarbonatite. *The Canadian Mineralogist*, 44 :857–876.
- Keller, J. and Zaitsev, A. N. (2012). Reprint of “Geochemistry and petrogenetic significance of natrocarbonatites at Oldoinyo Lengai, Tanzania : Composition of lavas from 1988 to 2007”. *Lithos*, 148 :45–53.
- Kervyn, M., Ernst, G. G. J., Keller, J., Vaughan, R. G., Klaudius, J., Pradal, E., Belton, F., Mattsson, H. B., Mbede, E., and Jacobs, P. (2010). Fundamental changes in the activity of the natrocarbonatite volcano Oldoinyo Lengai, Tanzania II. Eruptive behaviour during the 2007-2008 explosive eruptions. *Bulletin of Volcanology*, 72(8) :913–931.
- Kervyn, M., Ernst, G. G. J., Klaudius, J., Keller, J., Mbede, E., and Jacobs, P. (2008). Remote sensing study of sector collapses and debris avalanche deposits at Oldoinyo Lengai and Kerimasi volcanoes, Tanzania. *International Journal of Remote Sensing*, 29(22) :6565–6595.
- Kjarsgaard, B. a. (1998). Phase relations of a Carbonated High-CaO Nephelinite at 0.2 and 0.5 GPa. *Journal of Petrology*, 39(11-12) :2061–2075.
- Kjarsgaard, B. A., Hamilton, D. L., and Peterson, T. D. (1995). Peralkaline Nephelinite/Carbonatite Liquid Immiscibility : Comparison of Phase Compositions in Experiments and Natural Lavas from Oldoinyo Lengai. *IAVCEI Proceedings in Volcanology*, 4 :163–190.
- Klaudius, J. and Keller, J. (2006). Peralkaline silicate lavas at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Lithos*, 91(1-4) :173–190.
- Kogarko, L. N., Plant, D. A., Henderson, C. M. B., and Kjarsgaard, B. A. (1991). Na-rich carbonate inclusions in perovskite and calzirtite from the Guli intrusive Ca-carbonatite, polar Siberia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 109(1) :124–129.

- Kraml, M., Keller, J., and Henjes-Kunst, F. (1995). New K/Ar, $40\text{Ar}/39\text{Ar}$ step-heating and $40\text{Ar}/39\text{Ar}$ laser fusion dates for the Kaiserstuhl volcanic complex (Upper Rhine Graben; Germany). *Eur. J. Mineral*, 7 :142.
- Kramm, U. and Sindern, S. (1998). Nd and Sr Isotope Signatures of Fenites from Oldoinyo Lengai, Tanzania, and the Genetic Relationships between Nephelinites, Phonolites and Carbonatites. *Journal of Petrology*, 39(11-12) :1997–2004.
- Kress, V. C. and Carmichael, I. S. E. (1991). The compressibility of silicate liquids containing Fe_2O_3 and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 108(1-2) :82–92.
- Kurz, M. and Jenkins, W. (1982). Helium isotopic systematics of oceanic islands and mantle heterogeneity. *Nature*, 297 :43–47.
- Le Bas, M. J. (2008). Fenites Associated With Carbonatites. *The Canadian Mineralogist*, 46(4) :915–932.
- Le Bas, M. J., Xueming, Y., Taylor, R. N., Spiro, B., Milton, J. A., and Peishan, Z. (2007). New evidence from a calcite-dolomite carbonatite dyke for the magmatic origin of the massive Bayan Obo ore-bearing dolomite marble, Inner Mongolia, China. *Mineralogy and Petrology*, 90(3) :223–248.
- Le Maitre, R. (2002). *Igneous Rocks : a Classification and Glossary of Terms*. Cambridge University Press.
- Le Maitre, R. W., Streckeisen, A., Zanettin, B., Le Bas, M. J., Bonin, B., and Bateman, P. (2005). *Igneous rocks : a classification and glossary of terms : recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks*. Cambridge University Press.
- Lee, W.-J. and Wyllie, P. J. (1998a). Petrogenesis of Carbonatite Magmas from Mantle to Crust, Constrained by the System $\text{CaO}-(\text{MgO}+\text{FeO}^*)-(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})-(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)-\text{CO}_2$. *Journal of Petrology*, 39(3) :495–517.
- Lee, W.-j. and Wyllie, P. J. (1998b). Processes of Crustal Carbonatite Formation by Liquid Immiscibility and Differentiation, Elucidated by Model Systems. *Journal of Petrology*, 39(11) :2005–2013.
- LeMaitre, R. (2002). Igneous Rocks. A Classification and Glossary of Terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. In *Cambridge : Cambridge University Press*, page 236.
- Li, W.-Y., Teng, F.-Z., Halama, R., Keller, J., and Klaudius, J. (2016). Magnesium isotope fractionation during carbonatite magmatism at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Earth and Planetary Science Letters*, 444 :26–33.

- Lottermoser, B. G. (1990). Rare-earth element mineralisation within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia. *Lithos*, 24(2) :151–167.
- Loubet, M., Bernat, M., Javoy, M., and Allegre, C. J. (1972). Rare earth contents in carbonatites. *Earth and Planetary Science Letters*, 14 :226–232.
- Marks, M., Halama, R., Wenzel, T., and Markl, G. (2004). Trace element variations in clinopyroxene and amphibole from alkaline to peralkaline syenites and granites : Implications for mineral-melt trace-element partitioning. *Chemical Geology*, 211(3-4) :185–215.
- Martin, L. H., Schmidt, M. W., Mattsson, H. B., Ulmer, P., Hametner, K., and Günther, D. (2012). Element partitioning between immiscible carbonatite–kamafugite melts with application to the Italian ultrapotassic suite. *Chemical Geology*, 320-321 :96–112.
- Martin, L. H. J., Schmidt, M. W., Mattsson, H. B., and Guenther, D. (2013). Element Partitioning between Immiscible Carbonatite and Silicate Melts for Dry and H₂O-bearing Systems at 1-3 GPa. *Journal of Petrology*, 54(11) :2301–2338.
- Masotta, M., Mollo, S., Freda, C., Gaeta, M., and Moore, G. (2013). Clinopyroxene - liquid thermometers and barometers specific to alkaline differentiated magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166(6) :1545–1561.
- Mattsson, H. B. and Caricchi, L. (2009). Experimental constraints on the crystallization of natrocarbonatitic lava flows. *Bulletin of Volcanology*, 71(10) :1179–1193.
- Mattsson, H. B. and Reusser, E. (2010). Mineralogical and geochemical characterization of ashes from an early phase of the explosive September 2007 eruption of Oldoinyo Lengai (Tanzania). *Journal of African Earth Sciences*, 58(5) :752–763.
- McDonough, W. F. and Sun, S.-s. (1995). Composition of the Earth. *Chemical Geology*, pages 223–253.
- Mitchell, R. H. (2005). Carbonatites and Carbonatites and Carbonatites. *The Canadian Mineralogist*, 43 :1–20.
- Mitchell, R. H. (2009). Peralkaline nephelinite -natrocarbonatite immiscibility and carbonatite assimilation at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 158(5) :589–598.
- Mitchell, R. H. and Dawson, J. B. (2012). Carbonate-silicate immiscibility and extremely peralkaline silicate glasses from Nasira cone and recent eruptions at Oldoinyo Lengai Volcano, Tanzania. *Lithos*, 152 :40–46.
- Mitchell, R. H. and Kamenetsky, V. S. (2012). Trace element geochemistry of nyerereite and gregoryite phenocrysts from natrocarbonatite lava, Oldoinyo Lengai, Tanzania : Implications for magma mixing. *Lithos*, 152(July 2008) :56–65.

- Morimoto, N. (1988). Nomenclature of Pyroxenes. *Mineral. Mag.*, 52(September) :535–550.
- Morizet, Y., Brooker, R. A., Iacono-Marziano, G., and Kjarsgaard, B. A. (2013). Quantification of dissolved CO₂ in silicate glasses using micro-Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 98(10) :1788–1802.
- Morogan, V. and Martin, R. F. (1985). Mineralogy and partial melting of fenitized crustal xenoliths in the Oldoinyo Lengai carbonatitic volcano, Tanzania. *American Mineralogist*, 70 :1114–1126.
- Mukhopadhyay, S. (2012). Early differentiation and volatile accretion recorded in deep-mantle neon and xenon. *Nature*, 486(7401) :101–104.
- Nelson, D. R., Chivas, A. R., Chappell, B. W., and McCulloch, M. T. (1988). Geochemical and isotopic systematics in carbonatites and implications for the evolution of ocean-island sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(1) :1–17.
- Ozima, M. and Podosek, F. A. (2002). *Noble gas geochemistry*. Cambridge University Press.
- Parai, R. and Mukhopadhyay, S. (2015). The evolution of MORB and plume mantle volatile budgets : Constraints from fission Xe isotopes in Southwest Indian Ridge basalts. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(1-2) :1541–1576.
- Peterson, T. D. (1989). Peralkaline nephelinites II. Low pressure fractionation and the hypersodic lavas of Oldoinyo Lengai. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 102(3) :336–346.
- Petibon, C. M., Kjarsgaard, B. A., Jenner, G. A., and Jackson, S. E. (1998). Phase Relationships of a Silicate-bearing Natrocarbonatite from Oldoinyo Lengai at 20 and 100 MPa. *Journal of Petrology*, 39(11-12) :2137–2151.
- Pik, R., Marty, B., and Hilton, D. R. (2006). How many mantle plumes in Africa ? The geochemical point of view. *Chemical Geology*, 226(3-4) :100–114.
- Rubie, D. C. and Gunter, W. D. (1983). The role of speciation in alkaline igneous fluids during fenite metasomatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 82(2) :165–175.
- Samoilov, V. S. (1991). The main geochemical features of carbonatites. *Journal of Geochemical Exploration*, 40(1-3) :251–262.
- Schiano, P. (2003). Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals. *Earth-Science Reviews*, 63(1-2) :121–144.
- Sharygin, V. V., Kamenetsky, V. S., Zaitsev, A. N., and Kamenetsky, M. B. (2012). Silicate-natrocarbonatite liquid immiscibility in 1917 eruption combeite-wollastonite nephelinite, Oldoinyo Lengai Volcano, Tanzania : Melt inclusion study. *Lithos*, 152 :23–39.

- Shearer, C. K. and Larsen, L. M. (1994). Sector-zoned aegirine from the Ilimaussaq alkaline intrusion, South Greenland : implications for trace-element behavior in pyroxene. *American Mineralogist*, 79(3-4) :340–352.
- Shishkina, T. A., Botcharnikov, R. E., Holtz, F., Almeev, R. R., Jazwa, A. M., and Jakubiak, A. a. (2014). Compositional and pressure effects on the solubility of H₂O and CO₂ in mafic melts. *Chemical Geology*, 388 :112–129.
- Sobolev, A., Dmitriev, L. V., Barsukov, V. L., Nevsorov, V. N., and Slutsky, A. (1980). The formation conditions of high magnesium olivines from the monomineral fraction of Luna 24 regolith. *Lunar planet. Sci. Conf.*, pages 105–116.
- Taylor, H. P., Frechen, J., and Degens, E. T. (1967). Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See District, West Germany and the Alnö District, Sweden. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(3) :407–430.
- Teague, A., Seward, T., and Harrison, D. (2008). Mantle source for Oldoinyo Lengai carbonatites : Evidence from helium isotopes in fumarole gases. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 175(3) :386–390.
- Veksler, I. V., Petibon, C., Jenner, G. a., Dorfman, a. M., and Dingwell, D. B. (1998). Trace Element Partitioning in Immiscible Silicate-Carbonate Liquid Systems : an Initial Experimental Study Using a Centrifuge Autoclave. *Journal of Petrology*, 39(11-12) :2095–2104.
- Verplanck, P. L., Van Gosen, B. S., Seal, R. R., and McCafferty, A. E. (2014). A Deposit Model for Carbonatite and Peralkaline Intrusion-Related Rare Earth Element Deposits. *Mineral Deposit Models for Resource Assessment*, page 58 p.
- Verwoerd, W. J. (2008). THE GOUDINI CARBONATITE COMPLEX, SOUTH AFRICA : A RE-APPRAISAL. *The Canadian Mineralogist*, 46(4) :825–830.
- Wallace, M. E. and Green, D. H. (1988). An experimental determination of primary carbonatite magma composition. *Nature*, 335 :343–346.
- Wang, L.-X., a.W. Marks, M., Wenzel, T., Von Der Handt, A., Keller, J., Teiber, H., and Markl, G. (2014). Apatites from the Kaiserstuhl Volcanic Complex, Germany : new constraints on the relationship between carbonatite and associated silicate rocks. *European Journal of Mineralogy*, 26(3) :397–414.
- Weidendorfer, D., Schmidt, M. W., and Mattsson, H. B. (2016). Fractional crystallization of Si-undersaturated alkaline magmas leading to unmixing of carbonatites on Brava Island (Cape Verde) and a general model of carbonatite genesis in alkaline magma suites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171(5) :43.
- Weidendorfer, D., Schmidt, M. W., and Mattsson, H. B. (2017). A common origin of carbonatite magmas. *Geology*, (6) :G38801.1.

- Welsch, B., Hammer, J., Baronnet, A., Jacob, S., Hellebrand, E., and Sinton, J. (2016). Clinopyroxene in postshield Haleakala ankaramite : 2. Texture, compositional zoning and supersaturation in the magma. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171(1) :1–19.
- Wiedenmann, D., Keller, J., and Zaitsev, A. N. (2010). Melilite-group minerals at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Lithos*, 118(1-2) :112–118.
- Wilke, S. (2012). Experimental studies of phase stability and fluid content of nephelinitic melts from the Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania. Technical report, Institut für Mineralogie; Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.
- Woolley, A. and Church, A. (2005). Extrusive carbonatites : A brief review. *Lithos*, 85(1-4) :1–14.
- Woolley, A. and Kempe, D. (1989). Carbonatites : nomenclature, average chemical compositions, and element distribution. *Carbonatites : genesis and evolution. Unwin Hyman, London*, 619.
- Woolley, A. R. (1969). *Some aspects of fenitization with particular reference to Chilwa Island and Kangankunde, Malawi*. British Museum (Natural History).
- Woolley, A. R. (2003). Igneous silicate rocks associated with carbonatites : their diversity, relative abundances and implications for carbonatite genesis. *Periodico di Mineralogia*, 72 :9–17.
- Woolley, A. R. and Kjarsgaard, B. A. (2008). Carbonatite occurrences of the world : map and database. *Natural Resources Canada*.
- Yang, K. F., Fan, H. R., Santosh, M., Hu, F. F., and Wang, K. Y. (2011). Mesoproterozoic carbonatitic magmatism in the Bayan Obo deposit, Inner Mongolia, North China : Constraints for the mechanism of super accumulation of rare earth elements. *Ore Geology Reviews*, 40(1) :122–131.
- Yaxley, G. M. and Brey, G. P. (2004). Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa : Implications for petrogenesis of carbonatites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 146(5) :606–619.
- Zaitsev, a. and Keller, J. (2006). Mineralogical and chemical transformation of Oldoinyo Lengai natrocarbonatites, Tanzania. *Lithos*, 91(1-4) :191–207.

Chapitre 8

Annexes

8.1 Oldoinyo Lengai natrocarbonatite derives from classical calciocarbonatite

Oldoinyo Lengai natrocarbonatite derives from classical calciocarbonatite

L. France¹, M. Boulanger¹, G. Mollex¹, J.L. Devidal²

1: CRPG, UMR 7358, CNRS, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, France

2: Clermont Université, Université Blaise Pascal; CNRS, UMR 6524; IRD, R 163; Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand, France

*Corresponding author: lyde@crpg.cnrs-nancy.fr

To be submitted to Nature Geoscience

Carbonatites are rare magmas containing almost no silica; the corresponding crystallized rocks represent the main rare earth elements (REE) deposits in production. Oldoinyo Lengai (Tanzania) is the only active carbonatite volcano on Earth, and may be used as a natural laboratory to identify the parameters responsible for the genesis of the >500 reported fossil occurrences of carbonatite magmas. Nevertheless the carbonatites emitted at Oldoinyo Lengai are unique as alkali-rich (natrocarbonatites), and their origin may not be representative of the fossil carbonatites (calcio-, ferro-, magnesio-carbonatites). Here we use cognate cumulates – that sample the active magma chamber of Oldoinyo Lengai – emitted during the 2007-08 sub-Plinian explosive eruption to track the carbonatite presence within the plumbing system, and to eventually quantify its composition at depth. We show that although natrocarbonatites are emitted at Oldoinyo Lengai summit, more classical calciocarbonatites are present at magma chamber depth, consistent with rare natrocarbonatites being derived from more classical calciocarbonatites by further magma differentiation. Those unique cognate samples allows us to provide the first direct measurements of partition coefficients for major and trace elements of natural coexisting carbonatite and silicate melts. Partition coefficients suggests that natrocarbonatites derive from calciocarbonatites by fractionating Ca-rich, and Na-poor phases.

Carbonatites are silica-deficient igneous rocks (<20% SiO₂) that have formed throughout Earth's history, being primarily composed of carbonate minerals (>50%; [Bell 2005](#)). Although rare (~530 occurrences reported over all continents; [Woolley and Kjarsgaard, 2008](#)), carbonatites and associated alkaline rocks have a considerable societal importance due to their extensive enrichment in trace elements, including REEs, Nb, and P (e.g., [Nelson et al., 1988](#); [Verplanck et al., 2014](#)). The carbon origin in carbonatites may either be primordial, or related to sediment recycling through subduction zones; carbonatites therefore also carry key information on the carbon cycle. Most reported occurrences are intrusive, having crystallized at depth before being exhumed, thus losing valuable information on their initial geodynamic context and association with related magmas erupted at the surface. Nevertheless when the geodynamic context can be identified, carbonatites are most commonly observed in areas affected by crustal thinning in rift-related geodynamic contexts; some rare examples are related to hot spot magmatism. The petrogenesis of carbonatites is highly debated (e.g., [Winter, 2001](#)); depending on the model, they form directly from mantle melting (e.g., [Eggler, 1978](#); [Brooker and Kjarsgaard, 2011](#); [Hammouda et al., 2014](#)), or through extreme differentiation of alkaline melts in crustal or mantle magma chambers, eventually resulting in coexisting immiscible silicate and carbonatite melts ([Dawson, 1998, 2012](#); [Keller et al., 2006](#); [Mitchell and Dawson, 2007](#)). Both models are supported by field, petrologic, and isotopic evidences (e.g., [Verplanck et al., 2014](#)), have been reproduced experimentally, and have thus been shown to be viable (e.g., [Martin et al., 2013](#); [Hammouda et al., 2014](#)). Nevertheless, the overwhelming majority of carbonatite is associated with alkaline silicate rocks, and is interpreted to have formed by extreme differentiation and associated immiscibility (e.g., [Verplanck et al., 2014](#); [Fisher et al., 2009](#)). In this perspective, the knowledge of the partition coefficients that govern elements segregation between silicate and carbonatite conjugate melts is a must if we are to understand the REE enrichment of carbonatites and related alkali-rich silicate magmas through carbonatite genesis and evolution ([Martin et al., 2013](#)). Isotopic characteristics clearly indicate a mantle origin for the parental magmas ([Bell and Blenkinsop, 1987](#); [Bell, 1998](#); [Drüppel et al., 2005](#); [Fischer et al., 2009](#)). The mantle source

related to carbonatites is degassed in a manner similar to the mantle present at oceanic spreading centers (Fischer et al., 2009), appears to be highly heterogeneous (Lee et al., 2000; Demény et al., 2004), and is strongly influenced by metasomatism (Ying et al., 2004; Woolley and Bailey, 2012).

The Oldoinyo Lengai (OL) stratovolcano in Tanzania, where uncommon natrocarbonatites are emitted, is the only active carbonatite system. OL is flanked downhill of the scarp of a horst located in the Gregory rift, the Eastern branch of the East African Rift system, where the crust is stretched (15-20 % of extension), and thinned to a thickness of ~40 km. Alkaline volcanism at OL started at least 350 ka ago (Sherrod et al., 2013), forming first a phonolitic OL-I cone that was affected by a major sector collapse ~10 ka ago, and replaced by a rather nephelinitic OL-II cone (Dawson, 1962; Klaudius and Keller, 2006). Natrocarbonatites are only recognized in the recent deposits (<2 ky; Keller and Zaitsev, 2006), in relation with the active crater, and form < 5% of the stratovolcano (Klaudius and Keller, 2006). During the last century, OL activity was dominated by effusion of the famous low-temperature, low-viscosity natrocarbonatites within the active summit northern crater. More episodic sub-Plinian to Plinian episodes affected OL regularly (e.g., 1917, 1940/41, 1966/67; 2007/08); those explosive events are characterized by the emission of silicate lavas with nephelinitic compositions in association with natrocarbonatites (Keller et al., 2010; Bosshard-Stadlin et al., 2014). OL-natrocarbonatites are usually highly porphyritic with mainly gregoryite, and nyerereite crystals, and contain almost no silica, ~32 wt% Na₂O, ~8 wt% K₂O, ~15 wt% CaO, and ~32 wt% CO₂ (Keller and Zaitsev, 2012). Their origin is highly debated but most of recent models consider that parental melts are melilitic, and that intense crystal fractionation triggers alkali enrichment toward nephelinite compositions from which natrocarbonatite immiscibility proceeds (e.g., Keller et al., 2006; Dawson, 2012).

OL and the numerous flank edifices that sample mantle rocks and deep crustal magma chambers represent a natural laboratory for studying carbonatite genesis as it provides samples documenting the successive steps of evolution from mantle source to low temperature natrocarbonatites. Nevertheless the alkali-rich character of OL magmas seems to prevent the use of OL system as a proxy to study worldwide fossil carbonatite igneous areas and thus REE-deposits, where carbonatite bodies are generally unrooted of their initial context, and lack relationships with their mantle source and clues on the liquid line of descent. Recent studies have however suggested that such alkali-rich carbonatites may derive from more classical calciocarbonatites (e.g., Chen et al., 2013; Guzmics et al., 2015; Weidendorfer et al., 2017), and may have been produced in the past by further differentiation of calciocarbonatites. The lack of preserved remnants of this alkaline magmatism would be related to the weak stability of natrocarbonatites that are leached in a few days under atmospheric conditions to compositions similar to calciocarbonatites (e.g., Dawson et al., 1987; Keller and Zaitsev, 2006). In order to decipher on the origin of natrocarbonatites, and to identify if they represent a real independent type of carbonatites, or rather derive from calciocarbonatites, we have tracked samples allowing us to look directly within the deep magma chamber where less evolved melts are present, and eventually bring new information on carbonatites evolution and natrocarbonatite genesis.

The OL 2007/08 sub-Plinian eruption was triggered by the recharge of a crustal magma chamber, which has been recognized based on geophysical surveys, and on petrological investigations of the emitted products (Biggs et al., 2013; Bosshard-Stadlin et al., 2014). Cumulative cognate ijolites

selected for the present study were sampled on the rims of the active crater, and were therefore emitted during the last phases of the eruption. Samples contain nepheline, clinopyroxene (diopside), Ti-garnet (melanite), apatite, sulfide, titanomagnetite, and interstitial melt that has been quenched as glass during eruption (phase compositions are presented in Table S1). The interstitial glass attests of the cognate character of the ijolites, meaning that those cumulates were crystallizing, possibly within the crustal magma chamber at ~11.5 km (Mollex et al., 2015), at the time of their uptake by the host nephelinitic melt. Cognate ijolites therefore document the igneous processes that were occurring within a mushy zone at magma chamber margins at the time of eruption (2008). Glass inclusions are present in most of the forming minerals, and are particularly abundant in diopside and nepheline. All melt inclusions contain a shrinkage bubble, and numerous melt inclusions contain two immiscible conjugate quenched liquids (carbonatite and silicate melts; Fig. 1). The carbonatite melt trapped in melt inclusions has been preserved of any weathering or hydrothermal interaction, and its composition therefore document the original one. The glass composition in inclusions containing only a silicate melt is similar to the composition of the silicate melt in inclusions containing both silicate and carbonate melts, highlighting that two-liquid immiscibility was already present at magma chamber conditions.

The quenched melt inclusions contain a green silicate melt of nephelinitic composition that is associated with a carbonatite melt globule containing ~32 wt% CaO, 18 wt% Na₂O, 4 wt% K₂O casting for a calciocarbonatite (Fig. 1; Table S2). The carbonatite melt that is present within the active OL magma chamber is therefore different from the natrocarbonatites that are emitted at OL summit (enriched in Ca, depleted in Na, and K; Fig. 1; Table S2). When compared to the conjugated silicate melt, carbonatite globules are strongly depleted in Nb-Ta, Zr-Hf, Ti (HFSE), and Th in comparison to Ba, Sr (LILE), or La. Light REE are also ~100 times more enriched relative to primitive mantle than heavy REE (Fig. 2). The conjugate silicate melts display no specific fractionation between HFSE and LILE, and an average LREE/HREE of ~10 when considering values normalized to the primitive mantle (Fig. 2). More generally the calciocarbonatites identified here, within the crustal magma chamber of OL, are enriched in Zr-Hf and HREE, and depleted in Rb, Ba and LREE when compared to common OL natrocarbonatites (Fig. 2; Table S3). When normalized to primitive mantle, the LREE enrichment relative to HREE (~100 in the calciocarbonatite globules) is highest in natrocarbonatites, reaching values >2000.

Those data allows us to provide the first direct partition coefficients measurements of major and trace elements in coexisting natural conjugate silicate and carbonatite melts that can be compared to experimental results from literature. Previous data for partition coefficients of natural samples were obtained either by measuring two independent silicate and carbonatite samples that were considered as suitable for conjugate melts (Bodeving et al., 2017), or following an approach similar to our (in-situ measurements of really coexisting melts), but using analytical facilities that necessitate to measure altogether the host mineral + silicate melt + carbonatite melt, and thus to deconvolve the signal to obtain an estimate of each composition (Guzmics et al., 2015). Here, despite their small size, each phase has been measured individually allowing us to provide suitable partition coefficients

$D_i^{Carb-Sil}$ (Fig. 3) with $D_i^{Carb-Sil} = \frac{[i]_{Carbonate\ melt}}{[i]_{Silicate\ melt}}$. Among major and minor

elements, Si, Al, Ti, Fe, K are clearly incompatible with carbonatite melt, when Na, P, Ca are rather

compatible. Among trace elements HFSE (Nb-Ta, Ti, Zr-Hf) and Th are strongly incompatible, and Rb, Li, Sc, V, and HREE are incompatible with carbonatite melt. Ba, Sr, and LREE are compatible with the calciocarbonatite melt identified herein. Repartition coefficients for major elements, and partition coefficients for trace elements are relatively similar for the pyroxene-hosted and nepheline-hosted melt inclusions (Fig. 3 and S3). The very subtle observed variations may be related to composition variation of the silicate+carbonatite melt inclusion system as according to ijolite texture, nepheline crystallized after pyroxene, and thus has trapped a slightly more evolved melt. When compared to published partition coefficients for carbonate-silicate conjugate magmas (e.g., [Hamilton et al., 1989](#); [Veksler et al., 2012](#); [Martin et al., 2013](#)), our data highlight more incompatible behavior for all incompatible elements, and more compatible elements for all compatible ones (Figure 3). This may reflect a lower equilibration temperature of the conjugated melts studied herein as partition coefficients increase at lower temperature ([Hamilton et al., 1989](#)).

The occurrence of calciocarbonatites in the magma chamber of OL natrocarbonatite volcano allows us suggesting that natrocarbonatites may derive from calciocarbonatite following a differentiation stage at depth. This result is strongly supported by the recent experimental study of [Weidendorfer et al. \(2017\)](#) who highlighted such a Ca-Na transition during carbonatite differentiation. In the present case, if we consider that $D_{Ca}^{Carb./Silic.} (\sim 15)$ and $D_{Na}^{Carb./Silic.} (\sim 2)$ do not vary much with further differentiation of the conjugate nephelinitic melt, it is clear that the transition from the calcio- to the natrocarbonatite (moving from 30 to 15.6 wt% of CaO, and from 17 to 32.4 wt% of Na₂O) should be associated with a strong depletion in Ca, and a strong enrichment in Na of the conjugate nephelinitic melt (from 3 to 1 wt% of CaO, and from 8.5 to 16 wt% of Na₂O). Such melts are relatively similar to the most evolved silicate melts that have been identified in the liquid line of descent of the OL region, and clearly points to a late Ca-depletion associated to a Na-enrichment (Fig.S1). This liquid line of descent seems to be governed by Ca-rich, Na-poor minerals like diopside, garnet, apatite, or wollastonite that are observed in the cumulates studied here (Table S1), and may be associated to calcite fractionation ([Weidendorfer et al., 2017](#)).

Here we show that at OL natrocarbonatites derive from calciocarbonatites following a fractionation stage, highlighting that natrocarbonatites should not be considered as peculiar and may be not restricted to OL system. Our results are furthermore supported by previous observations at Guli (Siberia), and Kerimasi (Tanzania) where petrological observations have allowed [Kogarko et al. \(1991\)](#) and [Guzmics et al. \(2015\)](#) to suggest such a liquid line of descent. Natrocarbonatites are highly sensitive to weathering and are quickly leached and then dismembered after emplacement (e.g., [Dawson et al., 1987](#)); once leached their composition is pretty close to the calciocarbonatite one ([Keller and Zaitsev, 2006](#); Fig. 2). The worldwide lack of reported natrocarbonatites occurrence can therefore easily be accounted for by their erodibility. This is to say that it is very likely that natrocarbonatite lavas or related cumulative assemblages had been emplaced throughout Earth history, but that products haven't been preserved. Some natrocarbonatite remnants preserved of any contact with air or of any hydrothermal circulation in melt inclusions have indeed been observed in various calciocarbonatite intrusive complexes (e.g., Oka, Canada, [Chen et al., 2013](#); Guli, Siberia, [Kogarko et al., 1991](#)), and support our views.

Our results also show that silicate melts with nephelinite compositions similar to those forming the OL-II cone are in equilibrium with immiscible conjugate carbonatites, and thus that carbonatite

emission at OL may have not been limited to recent times, but may rather have proceeded for the whole edification of OL-II thus for ca. 10 ka. Phonolites from OL-I also display very close compositions, and we suggest that carbonatite magmatism may have occurred during the whole OL history. Those older (natro)carbonatites would have been weathered, leached, and eventually dismembered due to their extremely weak stability under atmospheric conditions.

Our main result is that OL, the only active carbonatite system on Earth, although emitting rare natrocarbonatite, host in its deep crustal magma chamber, more classical immiscible calciocarbonatite with their conjugate nephelinite melt. This result supports that both calcio and natrocarbonatite follow a single liquid line of descent with the later being derived from the former by further differentiation involving Ca-rich, and Na-poor minerals. The first direct measurements in natural samples of the partition coefficients associated with the immiscibility process are provided, and show that Si, Al, Ti, Fe, K, Nb-Ta, Ti, Zr-Hf, Th, Rb, Li, Sc, V, and HREE are rather concentrated in the silicate melt when Na, P, Ca, Ba, Sr, and LREE are rather compatible with the carbonate melt. The partitioning behavior characterized herein with compatible elements being more compatible than in previous studies, and incompatible elements being more incompatible, seems to highlight that the studied conjugate melts were equilibrated at lower temperature than in previous studies. Our findings strongly suggest that natrocarbonatites have been emitted in the past both elsewhere, and at OL, and that corresponding products have been dismembered as such lavas are highly erodible at atmospheric conditions. This study eventually opens the opportunity to use the OL system as a natural laboratory to study the genesis and evolution of worldwide carbonatites that are currently the main REE deposits; OL system indeed provides us with samples documenting the whole genesis process from mantle composition and primitive mantle melts, through the whole differentiation process where the plumbing system acts as a concentration filter for REE in calciocarbonatite, to the strongly differentiated final product: natrocarbonatite.

References:

- Bell, K. (1998). Radiogenic Isotope Constraints on Relationships between Carbonatites and Associated Silicate Rocks—a Brief Review. *Journal of Petrology*, 39(11-12) :1987–1996.
- Bell, K. (2005). Carbonatites. In *Igneous rocks*, pages 217–233. Encycloped edition.
- Bell, K. and Blenkinsop, J. (1987). Nd and Sr isotopic compositions of East African carbonatites : implications for mantle heterogeneity. *Geology*, 15(2) :99–102.
- Biggs, J., Chivers, M., & Hutchinson, M. C. (2013). Surface deformation and stress interactions during the 2007-2010 sequence of earthquake, dyke intrusion and eruption in northern tanzania. *Geophysical Journal International*, 195, 16–26. doi:10.1093/gji/ggt226
- Bosshard-Stadlin, S. a., Mattsson, H. B., and Keller, J. (2014). Magma mixing and forced exsolution of CO₂ during the explosive 2007–2008 eruption of Oldoinyo Lengai (Tanzania). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 285 :229–246.
- Brooker, R.A., and Kjarsgaard, B.A. (2011) Silicate-carbonate liquid immiscibility and phase relations in the system SiO₂-Na₂O Al₂O₃-CaO-CO₂ at 0•1-2•5 GPa with applications to carbonatite genesis. *Journal of Petrology*, v. 52, p. 1281–1305.
- Chen, W., Kamenetsky, V.S., and Simonetti, A. (2013) Evidence for the alkaline nature of parental carbonatite melts at Oka complex in Canada. *Nature Communications*, v. 4, 2687, doi: 10 .1038 /ncomms3687.
- Dawson, J. B. (1962). The geology of Oldoinyo Lengai. *Bulletin Volcanologique*, 24(1) :349–387.
- Dawson J.B., (1998) Peralkaline nephelinite-natrocronatite relationships at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Journal of Petrology*, 39, 11-12, 2077-2094
- Dawson, J. (2012). Nephelinite–melilitite–carbonatite relationships : Evidence from Pleistocene–recent volcanism in northern Tanzania. *Lithos*, 152 :3–10.
- Dawson J.B., Garson M.S., Roberts B. (1987). Altered former alkali carbonatite lava from Oldoinyo Lengai, Tanzania: Inferences for calcite carbonatite lavas. *Geology* 15: 765-768
- Demény, A., Sitnikova, M.A., and Karchevsky, P.I., (2004) Stable C and O isotope compositions of carbonatite complexes of the Kola Alkaline Province—Phoscorite–carbonatite relationships and source compositions, in Wall, Frances, Zaitsev, A.N., eds., *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine—The Key Example of the Kola Alkaline Province: London, U.K., Mineralogical Society of Great Britain*, p. 407–431.
- Drüppel, Kirsten, Hoefs, Jochen, and Okrusch, Martin, (2005) Fenitizing processes induced by ferrocronatite at Swartbooisdrif, NW Namibia. *Journal of Petrology*, v. 46, 377–406.
- Eggler, D.H., (1978) The effect of CO₂ upon partial melting of peridotite in the system Na₂O-CaOAl₂O₃-MgO-SiO₂- CO₂ to 35 kb, with an analysis of melting in a peridotite-H₂O-CO₂ system. *American Journal of Science*, v. 278, p. 305– 343, doi:10.2475/ajs.278.3.305
- Fischer, T. P., Burnard, P., Marty, B., Hilton, D. R., Füre, E., Palhol, F., Sharp, Z. D., and Mangasini, F. (2009). Upper-mantle volatile chemistry at Oldoinyo Lengai volcano and the origin of carbonatites. *Nature*, 459(7243) :77–80.
- Guzmics, T., Zajacz, Z., Mitchell, R.H., Szabó, Cs, Wälle, M., (2015) The role of liquid– liquid immiscibility and crystal fractionation in the genesis of carbonatite magmas: insights from Kerimasi melt inclusions. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 169, 17.
- Hamilton, D. L., Bedson, P. & Esson, J. (1989). The behaviour of trace elements in the evolution of carbonatites. In: Bell, K. (ed.) *Carbonatites: Genesis and Evolution*. London: Unwin Hyman, pp. 405-427.
- Hammouda T., Chantel J., Manthilake G., Guignard J., Crichton W., (2014) Hot mantle geotherms stabilize calcic carbonate magmas up to the surface. *Geology*, 42-10, 911-914

- Jones, J. H., Walker, D., Pickett, D. A., Murrell, M. T. & Beattie, P. (1995). Experimental investigations of the partitioning of Nb, Mo, Ba, Ce, Pb, Ra, Th, Pa, and U between immiscible carbonate and silicate liquids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(7), 1307-1320.
- Keller, J., Klaudius, J., Kervyn, M., Ernst, G. G. J., and Mattsson, H. B. (2010). Fundamental changes in the activity of the natrocarbonatite volcano Oldoinyo Lengai, Tanzania I. New magma composition during the 2007–2008 explosive eruptions. *Bulletin of Volcanology*, 72(8) :893–912.
- Keller, J. and Zaitsev, A. N. (2012). Reprint of “Geochemistry and petrogenetic significance of natrocarbonatites at Oldoinyo Lengai, Tanzania : Composition of lavas from 1988 to 2007”. *Lithos*, 148 :45–53.
- Keller, J., Zaitsev, a, & Wiedenmann, D. (2006). Primary magmas at Oldoinyo Lengai: The role of olivine melilitites. *Lithos*, 91(1-4), 150–172. doi:10.1016/j.lithos.2006.03.014
- Keller, J., Klaudius, J., Kervyn, M., Ernst, G. G. J., and Mattsson, H. B. (2010). Fundamental changes in the activity of the natrocarbonatite volcano Oldoinyo Lengai, Tanzania I. New magma composition during the 2007–2008 explosive eruptions. *Bulletin of Volcanology*, 72(8) :893–912.
- Klaudius, J. and Keller, J. (2006). Peralkaline silicate lavas at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Lithos*, 91(1-4) :173–190.
- Kogarko, L. N., Plant, D. A., Henderson, C. M. B., and Kjarsgaard, B. A. (1991). Na-rich carbonate inclusions in perovskite and calzirtite from the Guli intrusive Ca-carbonatite, polar Siberia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 109(1) :124–129.
- Lee, C.-T., Rudnick, R.L., McDonough, W.F., and Horn, I. (2000) Petrologic and geochemical investigation of carbonates in peridotite xenoliths from northeastern Tanzania. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 139, p. 470–484, doi:10.1007/s004100000144.
- Martin, L. H. J., Schmidt, M. W., Mattsson, H. B., and Guenther, D. (2013). Element Partitioning between Immiscible Carbonatite and Silicate Melts for Dry and H₂O-bearing Systems at 1-3 GPa. *Journal of Petrology*, 54(11) :2301–2338.
- McDonough, W.F., Sun, S.S. (1995): The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120, 223-253.
- Mitchell, R.H., Dawson, J.B., 2007. The 24th September 2007 ash eruption of the carbonatite volcano Oldoinyo Lengai, Tanzania: mineralogy of the ash and implications for formation of a new hybrid magma type. *Mineralogical Magazine* 71, 483–492
- Mollex, G., France, L., Burnard, P., Boudoire, G., (2015) Genesis and Evolution of Highly Alkaline Magmas at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Proceeding of the 13th Biennial SGA Meeting*, 24-27 August 2015, Nancy, France
- Nelson, D. R., Chivas, A. R., Chappell, B. W., and McCulloch, M. T. (1988). Geochemical and isotopic systematics in carbonatites and implications for the evolution of ocean-island sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(1) :1–17.
- Sharygin VV, Kamenetsky VS, Zaitsev AN, Kamenetsky MB (2012) Silicate–natrocarbonatite liquid immiscibility in 1917 eruption combeite–wollastonite nephelinite Oldoinyo Lengai Volcano Tanzania: melt inclusion study. *Lithos* 152:23–39
- Sherrod, D. R., Magigita, M. M., Kwelwa, S., (2013) Geologic map of Oldonyo Lengai (Oldoinyo Lengai) and surroundings, Arusha Region, United Republic of Tanzania. *U.S. Geological Survey Open-File Report*. (No. 2013-1306).
- Veksler, I. V., Petibon, C., Jenner, G. A., Dorfman, A. M. & Dingwell, D. B. (1998). Trace element partitioning in immiscible silicate carbonate liquid systems: An initial experimental study using a centrifuge autoclave. *Journal of Petrology* 39(11-12), 2095-2104.
- Veksler, I. V., Dorfman, A. M., Dulski, P., Kamenetsky, V. S., Danyushevsky, L. V., Jeffries, T. & Dingwell, D. B. (2012). Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts, with implications to the origin of natrocarbonatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 79, 20-40.

- Verplanck, P. L., Van Gosen, B. S., Seal, R. R., and McCafferty, A. E. (2014). A Deposit Model for Carbonatite and Peralkaline Intrusion-Related Rare Earth Element Deposits. *Mineral Deposit Models for Resource Assessment*, page 58 p.
- Weidendorfer D., Schmidt M.W., Mattsson H.B. (2017) A common origin of carbonatite magmas. *Geology*, (6) :G38801.1.
- Winter, (2001) An introduction to igneous and metamorphic petrology: Prentice Hall, New Jersey, 697 p.
- Woolley, A. R. and Kjarsgaard, B. A. (2008). Carbonatite occurrences of the world : map and database. *Natural Resources Canada*.
- Woolley AR, Bailey DK (2012) The crucial role of lithospheric structure in the generation and release of carbonatites: geological evidence. *Mineralogical Magazine* 76:259-270
- Ying J., Zhou X., Zhang H. (2004) Geochemical and isotopic investigation of the Laiwu–Zibo carbonatites from western Shandong Province, China, and implications for their petrogenesis and enriched mantle source. *Lithos* 75(3-4):413-426
- Zaitsev A.N., Keller J. (2006) Mineralogical and chemical transformation of Oldoinyo Lengai natrocarbonatites, Tanzania. *Lithos* 91, 191–207.

Figure & table captions

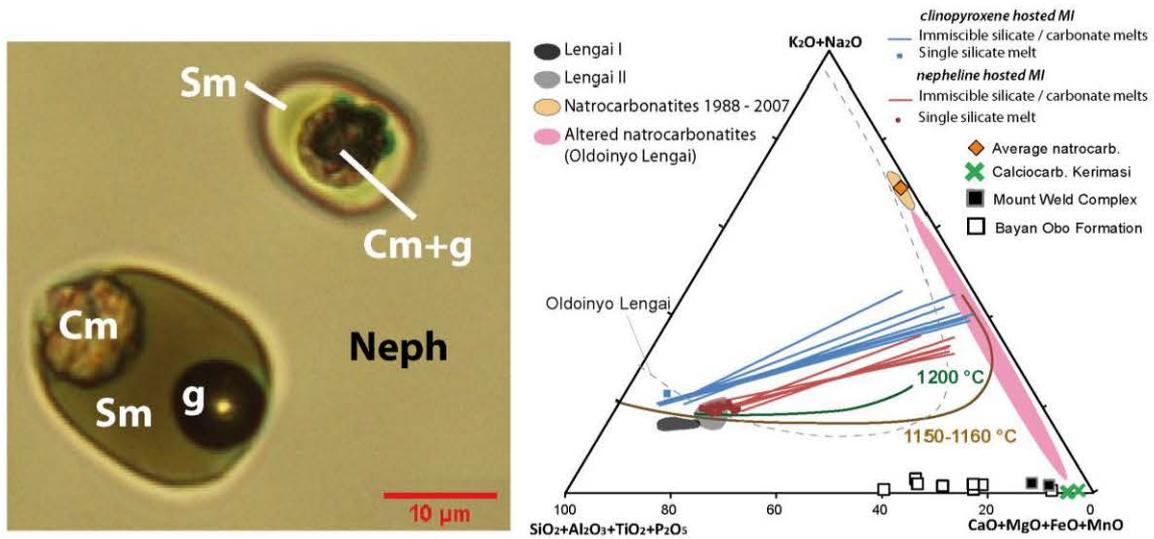


Figure 1 : Microphotograph of 3-phases melt inclusion hosted in a nepheline (Neph) crystal. The two conjugate melts (carbonatite: Cm, and silicate: Sm) are associated with a shrinkage gas bubble (g). Major element compositions of the corresponding melts are presented in the Si-Al-Ti-P/Ca-Mg-Fe-Mn/K-Na triangle. Clinopyroxene and nepheline hosted 2-melts melt inclusions from the present study are presented with the blue, and red lines, respectively. Solvus at 1150-1160°C and at 1200°C are from [Martin et al. \(2013\)](#). Natrocarbonatite field is from [Keller and Zaitsev \(2012\)](#); altered natrocarbonatite field is from [Zaitsev and Keller \(2006\)](#); Lengai I and Lengai II fields are from [Klaudius and Keller \(2006\)](#).

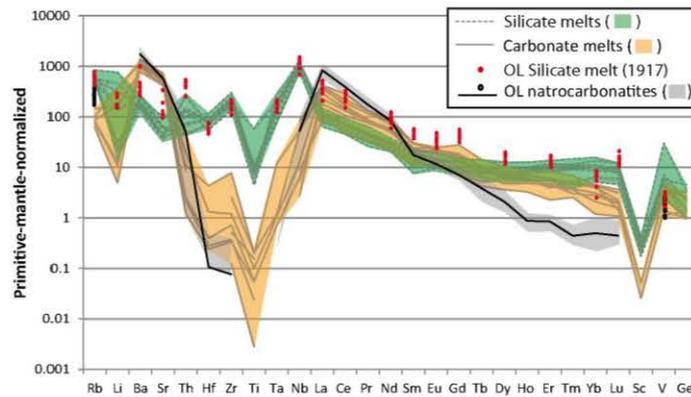


Fig. 2 Primitive-mantle-normalized trace element distributions of the clinopyroxene-hosted carbonate and silicate melt inclusions (ijjolite), Oldoinyo Lengai, Tanzania.

Figure 2 : Primitive mantle normalized ([McDonough and Sun, 1995](#)) trace element contents of conjugate silicate and carbonatite melts hosted in clinopyroxene melt inclusions. Data are compared to natrocarbonatites from [Zaitsev and Keller \(2006\)](#), and to silicate melt from similar melt inclusions related to the 1917 explosive eruption ([Sharygin et al., 2012](#)).

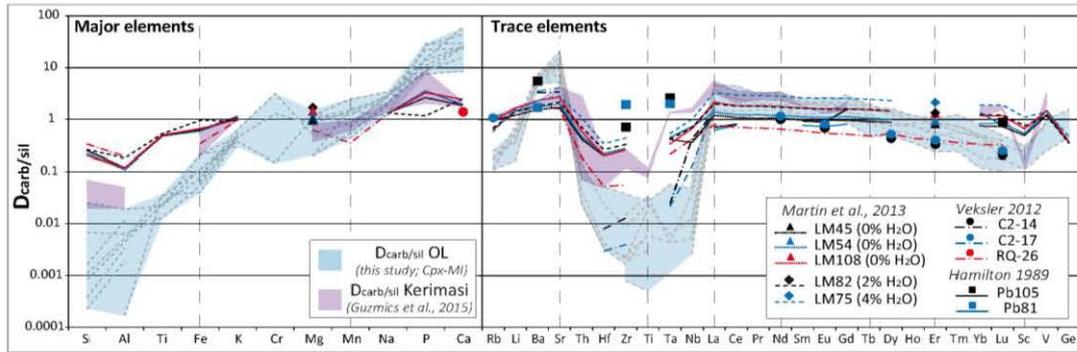


Figure 3 : Major, and trace element partitioning between conjugate carbonate and silicate melts of clinopyroxene hosted melt inclusions. Data are compared to similar data from Kerimasi volcano (Guzmics et al., 2015), and to experimentally determined partition coefficients from Hamilton et al. (1989), Veksler et al. (2012), and Martin et al. (2013).

Supplementary material:

Tables:

Table S1

Average of major element compositions of mineral phases, and interstitial liquid that is present at the grain boundaries in 10TL01 sample

| Classification | Clinopyroxene | | Nepheline | | Apatite | | Garnet | | Ti-magnetite | | Wollastonite | | Interstitial glass | |
|--------------------------------|---------------------|------|--------------|------|--------------|------|-------------|------|--------------|------|--------------|------|--------------------|------|
| | No. grains averaged | | 20 | | 18 | | 25 | | 7 | | 10 | | 10 | |
| | Average | S.D. | Average | S.D. | Average | S.D. | Average | S.D. | Average | S.D. | Average | S.D. | Average | S.D. |
| SiO ₂ | 52.40 | 1.13 | 43.00 | 0.91 | 0.51 | 0.17 | 29.96 | 0.64 | 0.94 | 1.47 | 51.84 | 0.49 | 42.26 | 0.54 |
| Al ₂ O ₃ | 0.65 | 0.23 | 31.86 | 1.36 | 0.00 | 0.01 | 0.67 | 0.13 | 0.52 | 0.35 | 0.02 | 0.01 | 5.55 | 0.53 |
| TiO ₂ | 0.50 | 0.17 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 16.10 | 7.84 | 8.19 | 1.12 | 0.03 | 0.01 | 1.47 | 0.15 |
| CaO | 22.37 | 2.87 | 0.15 | 0.08 | 54.32 | 0.70 | 31.30 | 1.23 | 0.42 | 0.30 | 46.58 | 0.21 | 6.95 | 0.46 |
| Na ₂ O | 1.54 | 0.48 | 16.17 | 0.42 | 0.09 | 0.05 | 0.33 | 0.09 | 0.11 | 0.09 | 0.03 | 0.02 | 17.07 | 0.41 |
| K ₂ O | 0.02 | 0.02 | 6.73 | 0.41 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.05 | 0.13 | 0.19 | 0.05 | 0.02 | 4.65 | 0.59 |
| MnO | 0.39 | 0.08 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.30 | 0.12 | 1.18 | 0.19 | 0.40 | 0.06 | 0.61 | 0.11 |
| MgO | 11.25 | 2.11 | 0.08 | 0.12 | 0.01 | 0.01 | 0.59 | 0.24 | 0.53 | 0.19 | 0.18 | 0.03 | 1.29 | 0.06 |
| FeOt* | 10.79 | 2.69 | 2.48 | 0.78 | 0.10 | 0.09 | 18.73 | 6.33 | 80.71 | 3.51 | 0.99 | 0.28 | 13.02 | 0.51 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.04 |
| NiO | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.04 |
| P ₂ O ₅ | 0.32 | 0.06 | 0.00 | 0.01 | 42.40 | 0.58 | 0.44 | 0.08 | 0.00 | 0.00 | 0.68 | 0.00 | 0.93 | 0.13 |
| F | 0.06 | 0.09 | 0.08 | 0.12 | 4.41 | 0.63 | 0.05 | 0.07 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.06 | 1.11 | 0.35 |
| SO ₂ | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.05 | 0.11 | 0.02 | 0.01 | 2.18 | 0.25 |
| Cl | 0.10 | 0.23 | 0.01 | 0.03 | 0.06 | 0.09 | 0.01 | 0.03 | 0.21 | 0.33 | 0.10 | 0.07 | 0.10 | 0.14 |
| Total | 100.4 | | 100.6 | | 102.0 | | 98.5 | | 93.1 | | 101.0 | | 97.2 | |

All Oxides in wt%;

S.D. is standard deviation;

*all Fe expressed as Fe²⁺

Table S1: Major element composition of the various phases of studied samples.

| Major elements (wt%) | Host | clinopyroxene | | | | | | nepheline | | | | | | natrocarbonatites (K&Z-12)* | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|------|---------------|------|-------------|------|-------|-------|--------------|------|-------------|------|-----------------------|------|--------------------------------|-------------|-----|------|------|----|-----------------------|----|----|----|-----|----|-----|-----|
| | | Melt | | Cm | | SD | | Sm | | SD | | Partition coefficient | | SD | | Cm | | SD | | Partition coefficient | | SD | | AVG | SD | min | max |
| | | n. | 9 | 10 | 9 | 10 | 9 | 10 | 7 | 22 | 6 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| SiO ₂ | | 0.2 | 0.4 | 48.7 | 1.6 | 0.00 | 0.01 | 0.9 | 0.7 | 46.7 | 2.1 | 0.02 | 0.02 | SiO ₂ | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.5 | | | | | | | | | |
| TiO ₂ | | 0.02 | 0.02 | 1.5 | 0.3 | 0.02 | 0.01 | 0.06 | 0.05 | 1.2 | 0.6 | 0.05 | 0.05 | TiO ₂ | 0.01 | 0.0 | bdl | 0.1 | | | | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | | 0.1 | 0.1 | 15.0 | 2.2 | 0.01 | 0.01 | 0.6 | 0.6 | 6.8 | 1.9 | 0.07 | 0.06 | Al ₂ O ₃ | 0.01 | 0.0 | bdl | 0.1 | | | | | | | | | |
| Cr ₂ O ₃ | | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.51 | 1.01 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | Cr ₂ O ₃ | - | - | - | - | | | | | | | | | |
| FeO | | 0.8 | 0.5 | 6.8 | 1.2 | 0.11 | 0.06 | 0.55 | 0.34 | 11.9 | 1.2 | 0.05 | 0.03 | FeO | 0.40 | 0.2 | 0.1 | 0.8 | | | | | | | | | |
| MnO | | 0.4 | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.19 | 0.59 | 0.17 | 0.07 | 0.54 | 0.12 | 0.31 | 0.15 | MnO | 0.46 | 0.1 | 0.3 | 0.9 | | | | | | | | | |
| MgO | | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.78 | 0.42 | 0.23 | 0.22 | 0.9 | 0.17 | 0.27 | 0.32 | MgO | 0.44 | 0.1 | 0.3 | 0.6 | | | | | | | | | |
| CaO | | 31.2 | 4.2 | 1.3 | 0.6 | 28.59 | 14.33 | 32.4 | 2.9 | 4.8 | 0.8 | 7.1 | 1.4 | CaO | 15.60 | 1.2 | 13.6 | 17.9 | | | | | | | | | |
| Na ₂ O | | 18.6 | 4.5 | 8.0 | 1.6 | 2.45 | 0.64 | 16.9 | 1.9 | 11.7 | 0.8 | 1.5 | 0.15 | Na ₂ O | 32.35 | 0.4 | 31.4 | 33.7 | | | | | | | | | |
| K ₂ O | | 4.9 | 0.8 | 11.1 | 1.2 | 0.45 | 0.09 | 3.3 | 0.5 | 5.6 | 0.7 | 0.6 | 0.1 | K ₂ O | 7.63 | 0.8 | 6.3 | 8.7 | | | | | | | | | |
| P ₂ O ₅ | | 3.7 | 2.9 | 0.3 | 0.3 | 15.79 | 7.76 | 5.3 | 1.9 | 0.46 | 0.17 | 13.7 | 6.0 | P ₂ O ₅ | 0.89 | 0.2 | 0.6 | 1.3 | | | | | | | | | |
| CO ₂ | | 40.0 | 1.7 | - | - | - | - | 39.8 | 5.2 | - | - | - | - | CO ₂ | 32.24 | 1.3 | 30.2 | 34.5 | | | | | | | | | |
| TOTAL | | 100.0 | | 93.2 | | | | 100.0 | | 90.7 | | | | | 99.9 | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | SrO | 1.4 | 0.1 | 1.2 | 1.5 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | BaO | 1.3 | 0.3 | 0.7 | 1.8 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | SO ₃ | 2.8 | 0.7 | 2.0 | 4.8 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | Cl | 3.4 | 1.0 | 1.2 | 4.5 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | F | 2.5 | 0.7 | 1.2 | 3.5 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | H ₂ O | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.6 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | O=(F,Cl) ₂ | -1.8 | | | | | | | | | | | | |

* Keller & Zaitsev, 2012 (Oldoinyo Lengai natrocarbonatites)

Table S2: Major element composition of melt inclusions and related partition coefficients (averaged values)

| Trace elements (ppm) | Host | | | | Clinopyroxene | | | | | | | | Nepheline | | | | | | | | natrocarbonatites (K&Z-12)* | | | |
|-------------------------|------|----------|---------|----|---------------|---------|----|-------------|------|---|---------|---------|-----------|---------|---------|-------------|------|------|-----|----------|-----------------------------|----------|----------|--|
| | Melt | n | Cm | SD | n | Sm | SD | Partition | | n | Cm | SD | n | Sm | SD | Partition | | n | AVG | SD | min | max | | |
| | | | | | | | | coefficient | SD | | | | | | | coefficient | SD | | | | | | | |
| Rb | 8 | 58.00 | 17.32 | 9 | 350.64 | 73.56 | 8 | 0.17 | 0.06 | 5 | 51.25 | 40.37 | 5 | 121.77 | 18.97 | 5 | 0.41 | 0.29 | Rb | 159.00 | 33.00 | 102.00 | 227.00 | |
| Li | 7 | 172.42 | 224.58 | 9 | 396.78 | 429.79 | 8 | 0.47 | 0.19 | 5 | 25.71 | 20.04 | 5 | 36.73 | 18.76 | 5 | 0.83 | 0.76 | | | | | | |
| Ba | 8 | 7092.25 | 1540.04 | 9 | 1267.52 | 325.49 | 8 | 5.82 | 1.04 | 5 | 4333.80 | 3191.45 | 5 | 1794.74 | 351.72 | 5 | 2.66 | 2.30 | Ba | 11485.00 | 2776.00 | 6055.00 | 15486.00 | |
| Sr | 8 | 10789.21 | 1952.78 | 9 | 1045.88 | 405.06 | 8 | 11.63 | 4.60 | 5 | 7813.30 | 3576.70 | 5 | 1477.97 | 174.15 | 5 | 5.51 | 2.92 | Sr | 11487.00 | 692.00 | 10380.00 | 12775.00 | |
| Th | 8 | 1.06 | 1.10 | 9 | 11.26 | 6.94 | 8 | 0.08 | 0.05 | 5 | 0.33 | 0.21 | 5 | 8.38 | 14.98 | 5 | 0.13 | 0.10 | Th | 4.00 | 3.00 | bdl | 10.00 | |
| Hf | 5 | 0.37 | 0.49 | 9 | 22.09 | 4.81 | 5 | 0.01 | 0.02 | 5 | 1.14 | 1.82 | 5 | 11.55 | 5.32 | 5 | 0.09 | 0.12 | Hf | 0.03 | 0.05 | bdl | 0.13 | |
| Zr | 8 | 17.87 | 27.02 | 9 | 2074.93 | 514.43 | 8 | 0.01 | 0.01 | 5 | 93.68 | 141.83 | 5 | 975.54 | 431.99 | 5 | 0.09 | 0.12 | Zr | 0.80 | 1.50 | bdl | 4.00 | |
| Ti | 8 | 119.68 | 94.31 | 9 | 8582.08 | 1967.08 | 8 | 0.01 | 0.01 | 5 | 906.91 | 1130.77 | 5 | 7823.38 | 3531.49 | 5 | 0.10 | 0.11 | | | | | | |
| Ta | 4 | 0.14 | 0.20 | 9 | 6.55 | 2.78 | 4 | 0.02 | 0.03 | 4 | 0.15 | 0.16 | 5 | 2.59 | 2.52 | 4 | 0.09 | 0.09 | Ta | bdl | | | | |
| Nb | 8 | 18.05 | 19.37 | 9 | 676.70 | 99.54 | 8 | 0.03 | 0.03 | 5 | 23.13 | 25.32 | 5 | 269.75 | 141.46 | 5 | 0.09 | 0.10 | Nb | 35.00 | 14.00 | 8.00 | 64.00 | |
| La | 8 | 191.24 | 77.58 | 9 | 66.37 | 14.48 | 8 | 3.00 | 1.25 | 5 | 95.85 | 142.80 | 5 | 58.11 | 60.22 | 5 | 1.50 | 1.04 | La | 543.00 | 100.00 | 364.00 | 707.00 | |
| Ce | 8 | 269.93 | 123.26 | 9 | 110.63 | 20.05 | 8 | 2.51 | 1.12 | 5 | 109.07 | 157.68 | 5 | 85.80 | 95.11 | 5 | 1.21 | 0.77 | Ce | 659.00 | 115.00 | 481.00 | 847.00 | |
| Pr | 8 | 23.68 | 8.52 | 9 | 10.61 | 2.01 | 8 | 2.28 | 0.76 | 5 | 10.15 | 12.53 | 5 | 8.32 | 8.48 | 5 | 1.23 | 0.66 | Pr | 44.00 | 8.00 | 33.00 | 57.00 | |
| Nd | 8 | 75.24 | 27.97 | 9 | 33.88 | 5.05 | 8 | 2.26 | 0.84 | 5 | 29.94 | 32.97 | 5 | 26.78 | 24.31 | 5 | 1.14 | 0.71 | Nd | 105.00 | 19.00 | 75.00 | 144.00 | |
| Sm | 8 | 9.51 | 2.76 | 9 | 5.80 | 1.21 | 8 | 1.75 | 0.58 | 5 | 3.36 | 2.78 | 5 | 4.29 | 2.78 | 5 | 0.77 | 0.54 | Sm | 7.09 | 1.15 | 5.17 | 9.23 | |
| Eu | 8 | 3.05 | 0.76 | 9 | 1.85 | 0.34 | 8 | 1.75 | 0.62 | 5 | 1.59 | 0.82 | 5 | 2.73 | 0.60 | 5 | 0.65 | 0.46 | Eu | 1.80 | 0.51 | 1.39 | 2.98 | |
| Gd | 8 | 8.50 | 3.28 | 9 | 4.98 | 1.08 | 8 | 1.80 | 0.75 | 5 | 3.00 | 2.42 | 5 | 3.44 | 1.70 | 5 | 0.78 | 0.50 | Gd | 3.87 | 0.58 | 3.07 | 4.86 | |
| Tb | 8 | 0.89 | 0.29 | 9 | 0.77 | 0.18 | 8 | 1.25 | 0.51 | 5 | 0.30 | 0.20 | 5 | 0.51 | 0.18 | 5 | 0.55 | 0.35 | Tb | 0.38 | 0.11 | 0.21 | 0.59 | |
| Dy | 8 | 4.53 | 1.37 | 9 | 5.10 | 1.11 | 8 | 0.95 | 0.40 | 5 | 1.48 | 1.26 | 5 | 3.18 | 1.19 | 5 | 0.40 | 0.30 | Dy | 1.41 | 0.46 | 0.85 | 2.19 | |
| Ho | 8 | 0.87 | 0.23 | 9 | 1.11 | 0.28 | 8 | 0.83 | 0.29 | 5 | 0.29 | 0.27 | 5 | 0.67 | 0.23 | 5 | 0.37 | 0.29 | Ho | 0.13 | 0.03 | 0.08 | 0.18 | |
| Er | 8 | 2.15 | 0.76 | 9 | 3.55 | 1.10 | 8 | 0.66 | 0.29 | 5 | 0.97 | 0.94 | 5 | 2.22 | 0.98 | 5 | 0.35 | 0.27 | Er | 0.37 | 0.07 | 0.24 | 0.49 | |
| Tm | 8 | 0.29 | 0.09 | 9 | 0.56 | 0.20 | 8 | 0.60 | 0.31 | 5 | 0.15 | 0.12 | 5 | 0.36 | 0.16 | 4 | 0.32 | 0.19 | Tm | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | |
| Yb | 8 | 1.44 | 0.53 | 9 | 3.92 | 1.17 | 8 | 0.41 | 0.21 | 5 | 0.88 | 0.89 | 5 | 2.68 | 1.33 | 5 | 0.25 | 0.20 | Yb | 0.22 | 0.09 | 0.10 | 0.46 | |
| Lu | 8 | 0.14 | 0.06 | 9 | 0.54 | 0.16 | 8 | 0.29 | 0.13 | 5 | 0.13 | 0.15 | 5 | 0.42 | 0.19 | 5 | 0.23 | 0.23 | Lu | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.06 | |
| Sc | 3 | 0.70 | 0.24 | 9 | 3.91 | 1.07 | 3 | 0.22 | 0.10 | 3 | 1.11 | 0.85 | 4 | 2.50 | 0.66 | 2 | 0.21 | 0.01 | | | | | | |
| V | 8 | 204.58 | 111.24 | 9 | 348.45 | 114.07 | 8 | 0.64 | 0.37 | 5 | 247.40 | 206.02 | 5 | 554.33 | 321.05 | 5 | 0.54 | 0.49 | V | 157.00 | 40.00 | 83.00 | 219.00 | |
| Ge | 6 | 1.94 | 1.05 | 4 | 2.56 | 1.74 | 2 | 1.00 | 0.79 | 2 | 1.65 | 0.62 | 3 | 2.71 | 1.22 | 1 | 0.52 | - | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Pb | 92.00 | 29.00 | 57.00 | 179.00 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | U | 11.00 | 2.00 | 7.00 | 15.00 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Y | 7.00 | 2.00 | 3.00 | 12.00 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | W | 44.00 | 13.00 | 17.00 | 67.00 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Mo | 92.00 | 26.00 | 36.00 | 125.00 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ni | 4.40 | 5.00 | bdl | 20.00 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Cr | 5.30 | 6.00 | bdl | 20.00 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Co | 0.50 | 1.00 | bdl | 1.00 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Cu | 6.20 | 3.00 | bdl | 12.00 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Zn | 122.00 | 56.00 | 46.00 | 307.00 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Sn | 1.50 | 1.00 | bdl | 4.00 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Sb | 2.40 | 1.00 | 1.00 | 6.00 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | As | 19.00 | 4.00 | 11.00 | 26.00 | |

* Keller & Zaitsev, 2012 (Oldoinyo Lengai natrocarbonatites)

Table S3: Trace element composition of melt inclusions and related partition coefficients (averaged values)

Table S4: Major element composition of melt inclusions and related partition coefficients (all data)

Fichier excel "Table S4 - Major elements_all data.xlsx" disponible pas mail gaelle.mollex@mailoo.org

Table S5: Trace element composition of melt inclusions and related partition coefficients (all data)

Fichier excel "Table S5 - Trace elements_all data.xlsx" disponible pas mail gaelle.mollex@mailoo.org

Figures:

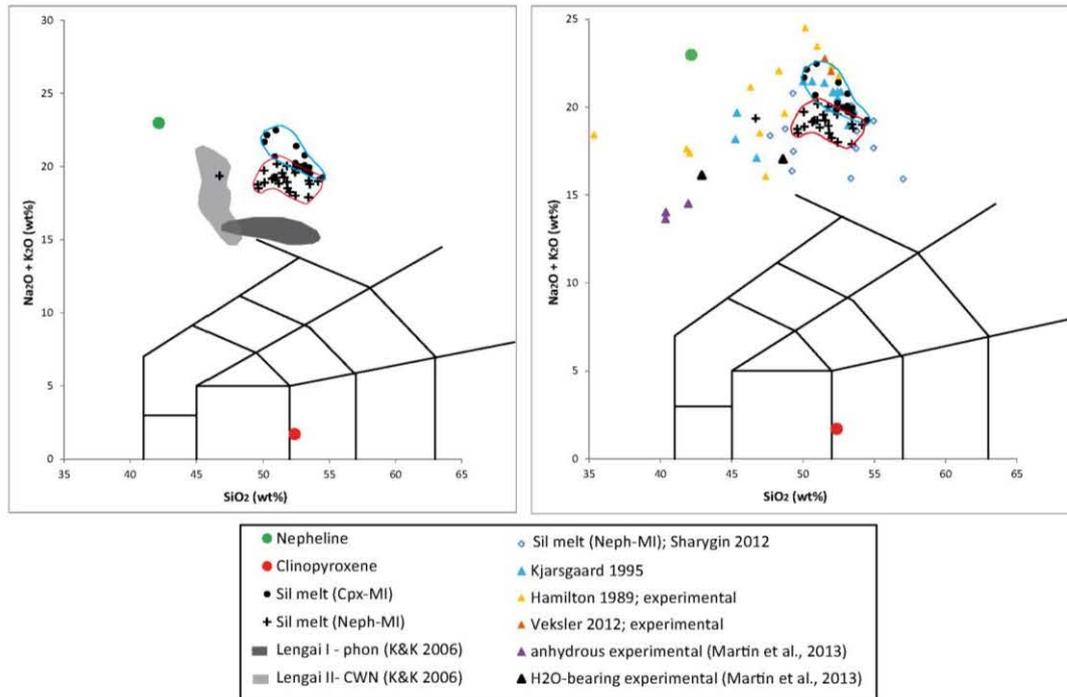


Figure S1: TAS (total alkali-silica) diagram for the melt inclusions presented herein, and for silicate melts associated to carbonatites from literature (experimental and natural studies).

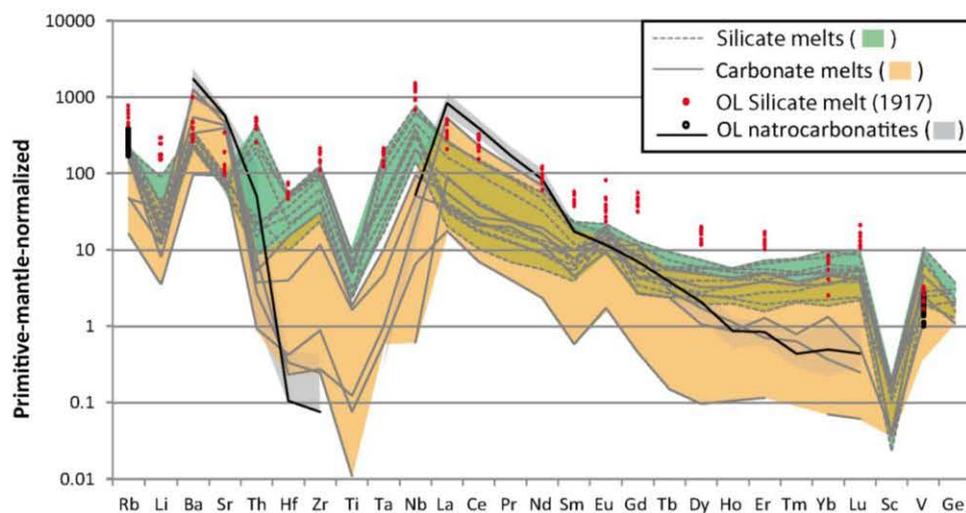


Fig. S2 Primitive-mantle-normalized trace element distributions of the nepheline-hosted carbonate and silicate melt inclusions (ijolite), Oldoinyo Lengai, Tanzania.

Figure S2: Same Figure as Figure 2 for nepheline hosted melt inclusions

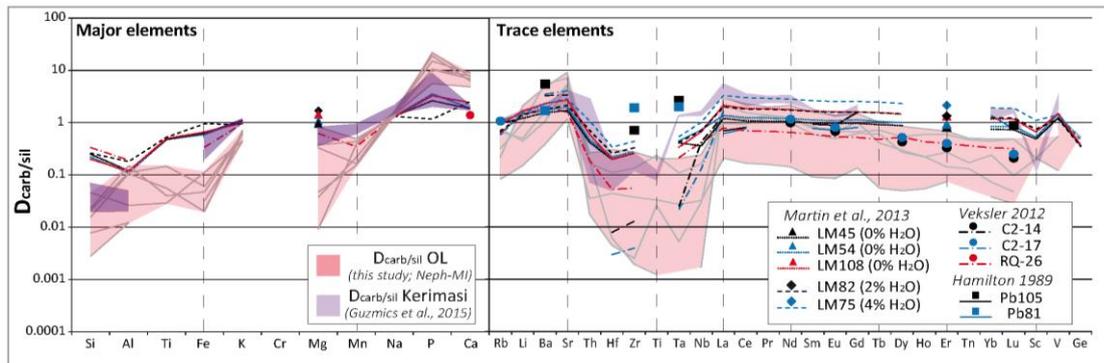


Figure S3: Same Figure as Figure 3 for nepheline hosted melt inclusions

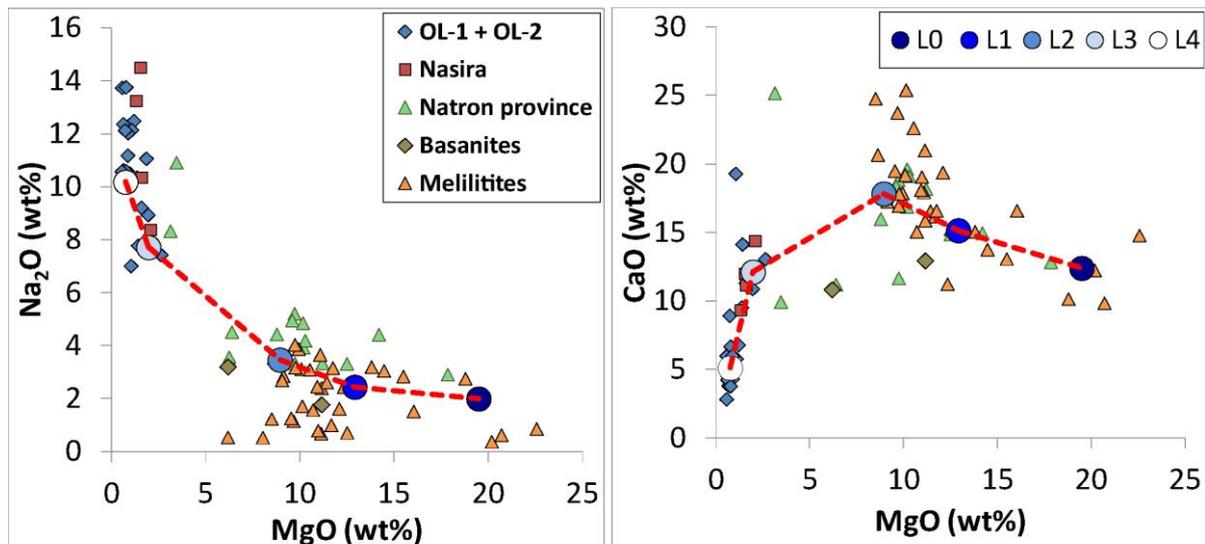


Figure S4: Liquid Line of Descent for the Natron lake magmatic province (data are from [Mattsson et al., 2013](#)). L0, L1, L2, L3, L4 are models obtained by differentiation. L0 is a melilitite that is representative of regional melilitite; L1 is obtained by fractionating 18% olivine (Fo90) and 0.3% chromite; L2 is obtained by fractionating 18% clinopyroxene, 14% phlogopite, 4% olivine, 3% titanomagnetite, 2% amphibole; L3 is obtained by fractionating 33% melilite, 13% clinopyroxene, 6% nepheline, 3% olivine, 3% phlogopite, 2.6% apatite, 2% titanomagnetite, 1.4% perovskite; L4 is obtained by fractionating 7% clinopyroxene, 7% melanite, 7% wollastonite, 6% nepheline, 6% titanomagnetite, 2.4% apatite, 1% calciocarbonatite.

Methods:

Sample preparation

After crushing, grains were separated by Frantz magnetic separator. Only grains $>250\mu\text{m}$ were considered. Each individual measured grain has been carefully separated by hand picking. Grains were selected for their lack of cracks, fractures, for their cleanness, and for containing 3-phases glassy inclusions (silicate glass, former carbonate melt, and shrinkage bubble). Each grain has been polished using corundum discs (from polishing grain-size of $12\mu\text{m}$ down to $0.3\mu\text{m}$), and ethanol as a fluid to prevent any interaction of carbonatite products with water, which may leach or alter the carbonatite composition. The polished grains were then carefully pressed in indium mounts in order to obtain perfectly horizontal polished surfaces ready for *in-situ* measurements.

EPMA

Major element mineral and glass compositions were performed using a Cameca SX100 electron microprobe (Magmas and Volcanoes laboratory, Clermont-Ferrand, France) equipped with five spectrometers and an operating system "Peak sight". All data were obtained using a 15 kV acceleration potential, a static (fixed) beam, $\text{K}\alpha$ emission from all elements, and a matrix correction based on Pouchou and Pichoir (1991) and Merlet (1994). The crystals were analyzed with a beam current of 15nA using a focused beam, and counting time of 15s on background and 30s on peak. Glasses were analyzed with a beam current of 4nA using a 5 to $10\mu\text{m}$ wide beam, and counting time of 15s on background and 30s on peak. Alkaline were measured first in order to prevent any alkaline migration in glasses. When glass inclusions were large enough, additional measurements with larger beam size were performed (up to $25\mu\text{m}$) in order to check the validity of the 5- $10\mu\text{m}$ beam size measurements (to check the lack of alkaline migration for smaller beam size). No difference has been observed between the wider beam size measurements and the ones performed at 10 to $5\mu\text{m}$.

LA-ICP-MS

Trace element compositions were determined using a LA-ICP-MS at Magmas and Volcanoes laboratory (Clermont-Ferrand, France). The used laser is a Laser Excimer 193nm Resonetics M-50E system equipped with short pulse duration ATL Laser. Ablation was performed in pure He atmosphere, and the ablated particles were transferred from the ablation cell, to the plasma by a N

and Ar gas stream. Laser is coupled to a Thermo Element XR magnetic sector. Laser beam size was 20 to 27 μm on minerals, and 9 to 12 μm on glasses; an ablation frequency of one to two Hz was used in order to obtain a signal long enough to have a signal plateau that can be integrated to obtain reliable measurements. All the measurements presented herein had such a plateau. Analysis were calibrated against NIST 612 glass standards (Jochum et al., 2011) which were analyzed every ~ 10 points. ^{44}Ca was used as an internal standard for carbonate and silicate glasses, and for clinopyroxenes. ^{27}Al was used as an internal standard for nephelines. Data reduction was carried out with the software package GLITTER (Macquarie Research Ltd) (Van Achterberg et al., 2001).

References:

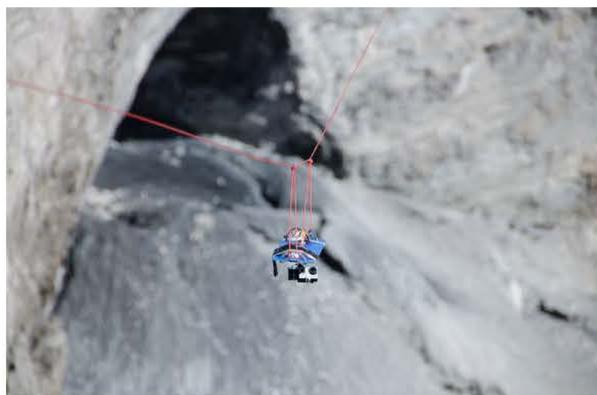
- Jochum, K.P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D., Stracke, A., Birbaum, K., Frick, I.A., Günther, D., Enzweiler, J., 2011. Determination of reference values for NIST SRM 610–617 glasses following ISO guidelines. *Geostandards and Geoanalytical Research* 35 (4), 397–429.
- Mattsson, H.B., Nandedkar, R.H., Ulmer, P., 2013. Petrogenesis of the melilititic and nephelinitic rock suites in the Lake Natron–Engaruka monogenetic volcanic field, northern Tanzania, *Lithos* 179, 175–192. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2013.07.012>
- Van Achterberg, E., C. G. Ryan, S. E. Jackson, and W. L. Griffin (2001), Data reduction software for LA-ICP-MS, in *Laser Ablation-ICP-Mass Spectrometry in the Earth Sciences: Principles and Applications*, Short Course Ser., vol. 42, edited by P. J. Sylvester, pp. 239–243, Mineral. Assoc. of Can., Ottawa.

8.2 Tableau de données des éléments traces et majeurs des xénolites de 2007-2008

Un tableur excel nommé *Data_Mollex.xlsx* regroupant toutes les données majeurs et traces, dans les xénolites de l'éruption de 2007-2008, acquises pendant ma thèse mais aussi pendant les masters de Marine Boulanger et Robin Bonnet est disponible (gaelle.mollex@mailoo.org)

8.3 Vidéo du cratère nord de l'Oldoinyo Lengai

Une vidéo *Video-crater-Lengai2014.wmv* filmant le cratère nord de l'Oldoinyo Lengai en octobre 2014 est aussi disponible par email (gaelle.mollex@mailoo.org). La figure 8.1 montre des photographies prises pendant le tournage et résume la méthode utilisée pour descendre la GoPro au fond du cratère.



Dispositif : GoPro attachée à un support permettant la stabilisation de la GoPro pendant le tournage



Une corde (rouge) est tendue entre les extrémités du cratère nord de l'Oldoinyo Lengai



Le dispositif (GoPro + stabilisateur) est, petit à petit, amené au centre du cratère



Une fois au centre, on descend la GoPro au fond du cratère afin de filmer l'ensemble des édifices s'y trouvant



Une fois l'opération terminée, on remonte la GoPro. Les personnes à l'extrémité nord du cratère nous rejoignent et on remballe les 400m de corde.

FIGURE 8.1 – Photographies prises pendant l'opération de descente de la GoPro au fond du cratère nord de l'Oldoinyo Lengai en octobre 2014.

Résumé

Mots Clés : Carbonatite, Architecture magmatique, inclusions magmatiques, Oldoinyo Lengai, thermobaromètre

La particularité de l'Oldoinyo Lengai à émettre des laves natrocarbonatitiques fait de ce volcan un laboratoire naturel pour l'étude de la genèse de ces magmas. De nouvelles mesures isotopiques en hélium nous ont permis de constater que la signature des fumerolles est constante depuis 1988 malgré le changement morphologique considérable du cratère sommital lors de la dernière éruption subplinienne de 2007-2008. L'alternance des éruptions explosives et effusives n'engendre donc aucune modification majeure dans l'organisation du système hydrothermal qui est par conséquent profondément enraciné. Les xénolites cogénétiques qui ont été émis lors de l'éruption de 2007-2008 permettent d'étudier directement les processus magmatiques qui se déroulent dans la chambre magmatique active. La comparaison des signatures isotopiques des gaz rares (hélium) de la chambre magmatique et des volcans silicatés de la région d'Arusha montre que les deux types de magmatisme ont une source analogue identifiée comme un manteau lithosphérique subcontinental préalablement métasomatisé par des fluides asthénosphériques. De plus, ces signatures isotopiques confirment l'absence de contaminations crustales lors de la remontée du magma entre le manteau source et la surface. Une description pétrographique de détail couplée à une approche thermobarométrique, ainsi qu'à la détermination des modèles de solubilité des volatils dans les liquides phonolitiques, nous a permis d'identifier l'évolution du liquide dans la chambre magmatique et ses paramètres de stockage. Les résultats nous révèlent que le magma injecté en 2007 a une composition phonolitique et des teneurs élevées en volatils (3.2 wt.% de H₂O et 1.4 wt.% de CO₂) ainsi qu'une température d'environ 1060 °C. Ce magma évolue ensuite dans la chambre magmatique crustale se trouvant à 11.5 ± 3.5 km de profondeur jusqu'à atteindre une composition de néphéline et une température de 880 °C. Pendant sa différenciation, le magma silicaté s'enrichit en calcium, sodium, magnésium et fer alors que sa concentration en silice, potassium et aluminium décroît. Ces résultats concordent avec les précédents relatifs à cette éruption, ou aux produits volcaniques plus anciens émis tout au long de la vie du volcan. Cette similarité suggère qu'aucun changement majeur n'ait eu lieu dans l'organisation de la plomberie du volcan Oldoinyo Lengai au cours de son évolution. Les mesures en éléments traces (REE, HFSE et LILE) dans les minéraux cristallisés lors de cette séquence de différenciation, et les inclusions magmatiques associées montrent un enrichissement pouvant atteindre de 100 à 1000 fois la composition du manteau primitif. Une étude expérimentale préliminaire s'appuyant sur la composition du liquide de recharge (phonolite) et les conditions (P, T) identifiées pour la chambre magmatique nous a permis de reproduire l'immiscibilité entre un liquide silicaté et carbonatitique, processus à l'origine de la formation des carbonatites de l'Oldoinyo Lengai. La poursuite de ces travaux expérimentaux permettra de mieux contraindre la genèse des magmas carbonatitiques et ainsi comprendre les processus en jeux dans l'enrichissement en éléments traces des magmas carbonatitiques.

Abstract

Keywords : Carbonatite, plumbing system, melt inclusions, Oldoinyo Lengai, thermobarometer

The uniqueness of Oldoinyo Lengai to emit natrocarbonatite lavas makes this volcano a natural laboratory to study the genesis of these magmas. New helium isotopic data permit to assert that the signature of the fumaroles has been constant since 1988 despite the radical morphological change of the summit crater after the last sub-Plinian eruption in 2007-2008. The alternation of the effusive and explosive eruptions does not cause major modifications in the hydrothermal system architecture, which is inferred to be deeply rooted. Cognate xenoliths that were emitted during the eruption in 2007-2008 represent a unique opportunity to document the igneous processes occurring within the active magma chamber. The comparison between the noble gas (helium) isotopic compositions of the active magma chamber and those of the other silicate volcanoes of the Arusha region indicates that both types of magmatism have similar sources, identified as being a typical sub-continental lithospheric mantle, which was previously metasomatized by asthenospheric fluids. Moreover, these isotopic signatures confirm that no crustal contamination has occurred during the magma ascent from the mantle to the surface. Detailed petrographic descriptions coupled to a thermo-barometric approach, and to the determination of volatile solubility models for a phonolite composition, allow us to identify the melt evolution at magma chamber conditions and the storage parameters. These results indicate that the magma injected in 2007 has a phonolitic composition and contains a high amount of volatiles (3.2 wt.% H₂O and 1.4 wt.% CO₂) as well as a temperature around 1060 °C. This magma subsequently evolved in the crustal magma chamber located at 11.5 ± 3.5 km depth until reaching a nephelinite composition and a temperature of 880 °C. During the differentiation in the magma chamber, the silicate magma is enriched in calcium, sodium, magnesium and iron, whereas the content of silicate, potassium and aluminum decreases. Our results support previous studies related to this eruption, and are similar to the historical products emitted during the whole volcano history, permitting the suggestion that no major modification in the plumbing system has occurred during the Oldoinyo Lengai evolution. The trace elements (REE, LILE and HFSE) measured in the minerals and melt inclusions reveal a concentration reaching 100 to 1000 times the primitive mantle composition. A preliminary experimental study based on the recharge melt composition (phonolite) and identified magma chamber conditions (P, T) permits to reproduce the immiscibility between silicate and carbonatite liquids, key processes at the origin of the Oldoinyo Lengai carbonatites. The continuation of this experimental study will lead to a better comprehension of the carbonatite genesis, thus improving our understanding of the processes that are responsible for the enrichment in trace elements.

