

Manteau source et genèse des magmas parents des carbonatites : les principales ressources en terres rares sur Terre

Valentin Casola

► To cite this version:

Valentin Casola. Manteau source et genèse des magmas parents des carbonatites : les principales ressources en terres rares sur Terre. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2021. Français. NNT : 2021LORR0198 . tel-03633075

HAL Id: tel-03633075 https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03633075v1

Submitted on 6 Apr 2022

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 <u>http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php</u> <u>http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm</u>



UNIVERSITÉ DE LORRAINE

École doctorale SIReNA

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée et soutenue publiquement le 31 août 2021 pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine (mention Géosciences), par

Valentin Casola

Manteau source et genèse des magmas parents des carbonatites

Les principales ressources en terres rares sur Terre

Composition du jury

Directeurs de thèse

- Dr. Lydéric France Maître de conférences (HDR) Université de Lorraine (France); CRPG directeur de thèse
- Dr. Etienne Deloule Directeur de recherche CNRS (France); CRPG co-directeur de thèse
- Dr. Didier Laporte Directeur de recherche CNRS (France); LMV co-encadrant de thèse

Rapporteurs

- Dr. Fleurice Parat Maître de conférences (HDR) Université de Montpellier; Géosciences Montpellier (France)
- Dr. Michel Grégoire Directeur de recherche CNRS (France); GET

Examinateurs

- Dr. Sébastien Pilet Professeur Université de Lausanne (Suisse); ISTE
- Dr. Emilie Thomassot Maître de conférences Université de Lorraine (France); CRPG
- Dr. Gilles Chazot Professeur Université de Bretagne Occidentale (France); IUEM

CRPG-CNRS Université de Lorraine 15 rue Notre Dames des Pauvres 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy

Pour m'avoir fait confiance et toujours soutenu pendant ces 3 années (...et quelques) de thèse, je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs. Merci à Lydéric d'avoir toujours été à l'écoute et disponible. Je te remercie d'avoir constamment été bienveillant et motivant tout au long de cette super aventure ! Merci à Etienne pour tous les conseils, les discussions et l'aide précieuse sur les analyses de la sonde ! Merci à Didier pour les discussions passionnantes et le temps passé à m'expliquer comment utiliser un piston-cylindre de façon rigoureuse pour obtenir de beaux résultats. Je voudrais également remercier les membres de mon jury pour les discussions extrêmement intéressantes et l'intérêt qu'ils ont portés à mon travail: Gilles Chazot, Fleurice Parat, Michel Grégoire, Sébastien Pilet et Émilie Thomassot.

Je n'aurais pas pu réaliser cette thèse sans les nombreuses discussions que j'ai pu avoir avec l'ensemble des ingénieurs, chercheurs, post-doctorants, personnels technique et doctorants que j'ai eu la chance de côtoyer au CRPG et dans les différents laboratoires dans lesquels j'ai pu aller faire des analyses. Je ne peux pas citer tout le monde, mais je tiens à vous remercier pour l'ambiance chaleureuse dans laquelle j'ai pu réaliser ma thèse. C'était vraiment agréable d'évoluer dans ce laboratoire où les portes sont toujours ouvertes, autant pour discuter des cailloux, que pour aller prendre un café ou faire de la pétanque. Merci à Pierre Bonisseur de La Bath pour ton aide depuis le début de ma thèse jadis, les échanges de mails toujours très constructifs et sérieux, jusqu'aux derniers papiers à soumettre. Merci à François Faure pour m'avoir fait découvrir le monde de la recherche ; c'est sans aucun doute grâce à ces stages que j'ai voulu continuer en thèse ! Je remercie bien évidemment Delphine Lequin pour sa bonne humeur et son aide durant mes stages (même si j'ai peut-être cassé un ou deux creusets...). Merci à Tix pour ses conseils avisés sur la géologie et sur le badminton ! Merci à Alain Vauchez pour ses précieux conseils lors de mes comités de thèse. Je remercie aussi bien évidemment toutes les personnes qui m'ont aidé à acquérir des données et sans qui je n'aurais définitivement pas pu faire de thèse: Jean-Luc Devidal (qui m'a sauvé la vie plusieurs fois en me renvoyant des données que j'avais momentanément égarées), Franck Pointud, Emmy Voyer (pour ton aide sur le MEB et les parties de jeux de société!), Claire Fonquernie, Federica Schiavi, Nordine Bouden, Johan Villeneuve et Bleuenn Gueguen. Même si je n'ai pas pu insérer les données dans le manuscrit, je tiens à remercier Benita Putlitz de l'ISTE de Lausanne pour sa patience et sa gentillesse lors des analyses de fluorination LASER (qui, j'espère feront bientôt l'objet d'un papier !). Un grand merci aux personnels administratifs du CRPG (Aurélie, Catherine, Joëlle, Isabelle et Corinne) et du LMV (Audrey Chazal et Gilles Schweiger) pour leur aide et qui ont, je pense, très vite constaté ma phobie administrative, mais qui ne m'ont jamais abandonné ! Mes remerciements vont aussi à l'accueil chaleureux des équipes des laboratoires où j'ai eu la chance de faire des analyses tout au long de ma thèse: Geosciences Montpellier, le Laboratoire Magmas et Volcans à Clermont-Ferrand, Geopolis Lausanne et l'IUEM de Brest.

Mais je pense quand même qu'une des meilleures parties de ma thèse était de la partager avec une super équipe de doctorants. Merci à Dr Jazote de m'avoir supporté pendant 3 ans dans ce bureau (avec terrasse) où on travaillait beaucoup et où on se marrait quand même un peu (... ou bien c'était plutôt l'inverse...). Tu m'as toujours impressionné à réussir à venir en Golfe d'occasion le matin et à repartir en BM double-pied le soir. Balèze. Merci à Cécile dont le calme, la retenue et la sérénité m'ont particulièrement marqué. LOL. Non, tu l'as toujours vécu à fond, et j'en suis très heureux =p. Merci à vous deux pour les papotages, les ragots, les jeux de mots pourris, les aides pour les posters, les bonbons, les colis à aller chercher, les soirées, les aides pour les relectures, les bentos, les jeux de société, Barcelone (tu connaîtrais par un bon resto làbas, Jazote ? =p)... Merci à Marion et Alex, Arbia, Julien Light, Julia, Mathieu, Antoine, Gen, Imène, Delphine, Marine (que je ne remercierai jamais assez pour le soutien, les discussions musiques et les croissants), Carlotta, Apolline, Guillaume, Céline, David, Lionel, Big Seb et p'tit Seb, Maxime, Aswin, Marie, Nicolas, Xiaobai, Rhongsheng et Marius. Merci pour les bons moments, l'entraide et votre bonne humeur. Vous êtes un groupe génial avec lequel il fait bon venir travailler ©.

Bien entendu, je ne serais arrivé à rien sans le soutien inconditionnel de ma famille et de mes amis. À mes cousins, cousines, oncles et tantes, merci pour tout. Vos paroles et vos messages d'encouragement m'ont permis de tenir bon, et il est clair que je n'aurai pas pu aller au bout sans vous. Et je ne suis pas peu fier d'avoir enfin répondu à votre fameuse question "ok mais bon... tu finis quand ???". Merci à Guillaume (il va vraiment falloir qu'on se pose pour discuter ciné sérieusement maintenant), Lucie, Hendrix (il va vraiment falloir qu'on se pose pour discuter musique sérieusement maintenant), Linda, Kim, Florelle, Baptiste, Mery (je n'oublie pas Luna et Alice =D). Merci à Lucia, Patrice, Vincent, Tata Thérèse qui nous manquera toujours énormément, Emmanuel, Cettina, Marie-Thérèse, Philippe, Pietro et Yvette pour votre soutien sans faille, vos petites attentions et d'avoir toujours essayé de comprendre pourquoi je me prenais autant la tête sur mes cailloux. Merci bien évidemment à mes parents, que je n'ai forcément pas autant vu que je voulais pendant ces 3 ans, qui m'ont toujours fait confiance et ont toujours cru en moi (même quand j'étais le seul de la classe à vouloir faire carrière dans les cailloux). Merci infiniment à ma fiancée Audrey. Mes remerciements ne pourront jamais égaler ton aide précieuse, ton écoute, ta confiance et la joie que j'ai eu à passer cette aventure (et d'autres à venir !) à tes côtés. On en a bavé tous les deux pour cette dernière année dans nos projets respectifs, mais tu as malgré tout toujours su trouver les mots pour me remotiver et du temps pour corriger mon manuscrit. Après tout ce que tu as fait pour m'aider, tu peux être sûr que cette thèse est autant la tienne que la mienne <3. Merci à Erwan, Kévin et mes futurs beauxparents pour le soutien infaillible et les week-ends détente. Merci aux copains pour les bons moments et les soirées qui font oublier le stress de la thèse. C'est bien votre présence et vos encouragements m'ont permis d'aller au bout: Jules, Hélène, Paupau, Robin, Caco, Amaury,

Pierre et Susi, Clément (on n'a pas fini de faire du drone ensemble j'espère !), Marie, Monseigneur Nathan et Samantha (promis, bientôt, on fait des gnocchis!).

Ces remerciements s'adressent aussi tout particulièrement à Jean-Louis Dubus et Hervé Gilbert, mes professeurs d'SVT, qui m'ont donné le goût des sciences de la Terre et m'ont aidé à cultiver l'envie de faire de la géologie depuis le lycée.

Je remercie Vincent CASOLA pour sa doublure tout au long de cette thèse et bien sûr Sherlock (sinon je risque des coups de griffes).

J'ai, bien entendu, à cet instant la peur incommensurable d'avoir oublié des personnes dans cette partie, mais soyez sûr que si c'est le cas, on se reverra bientôt j'espère pour que je puisse vous remercier de vive voix !

Merci à tous.

Abstract

Rare Earth Elements (REE) are a family of chemical elements of strategic importance which are used in numerous industrialized products. The main sources of REE are lavas and carbonatite intrusions. Carbonatites are rare, carbonate-rich lavas, whose origin remains underconstrained: some studies show that carbonatites directly derive from the melting of a C-rich mantle, while others promote the formation by protracted differentiation and immiscibility from silicate magmas. This project takes part in the ANR GECO-REE, and is focused on the petrogeochemical study of mantle xenoliths gathered around the Oldoinyo Lengai (OL; Tanzania), the only active volcano emitting carbonatites on Earth.

This PhD work brings new constraints on the nature of the carbonatites' lithospheric mantle source, and the primary magmas derived from its partial melting. Thanks to a multimineral approach integrating chemical data of all the mineral phases present in mantle xenoliths, this study shows that the Tanzanian lithospheric mantle is heterogeneous, with a complex metasomatic history. Most of the xenoliths host metasomatic phases, and some contain cumulative pyroxenite veins formed from the metasomatic agent. The chemical covariations between the various phases of the peridotites made it possible to establish a geochemical model where all the samples were refertilized by a single metasomatic episode. This model simplifies the previous ones from the literature which hitherto proposed several distinct metasomatic episodes in the Tanzanian mantle. In addition, some xenoliths contain carbonates similar to those previously observed in the lithospheric mantle from the area. The isotopic compositions of carbonates from this study and of two samples from the literature reanalyzed herein display isotopic compositions with δ^{18} O \approx +25‰, and δ^{13} C \approx from -23 to 0.5‰. These data support the pedogenic formation of these carbonates, and therefore refute an overall carbon enrichment, in the form of mantle carbonates, of the lithospheric mantle under the only active volcano emitting carbonatites. These results support the formation of Tanzanian carbonatites by extreme differentiation from alkaline magmas produced by the partial melting of a relatively C-poor mantle. In addition, alkaline silicate magmas (melilitite and / or Mg-nephelinite) are considered to be the potential parental magmas of carbonatites currently produced by the OL. Previous studies on these magmas have shown that they can potentially be generated by the partial melting of pyroxenite metasomatic lithologies carrying volatile-rich phases (CO_2 , H_2O). Literature and the results of this thesis show that the presence of these metasomatic lithologies is generalized in the N-Tanzanian mantle. The experimental part of this thesis allows us to understand the link between the partial melting of these metasomatic veins and the genesis of the Tanzanian primary magmas. Thus, the melting of a natural metasomatic vein from our sample set forms the most volatile-rich silicate alkaline magmas experimentally produced from a natural protolith (CO₂ up to 7.2% and H_2O up to 5.8%). Geochemical analyses of these experimental magmas show that the melting of metasomatic phlogopite-rich pyroxenites veins produces magmas, which compositions strongly suggest their involvement in the genesis of the primitive magmas of the area. Thus, these results suggest that the partial melting of the fertile veins of a metasomatized mantle participates in the formation of the parental magmas of carbonatites.

Résumé

Les Terres Rares (REE), famille d'éléments chimiques avec une grande importance économique, sont utilisés dans de nombreux produits industrialisés. Les principales sources de REE sont les laves et intrusions carbonatitiques. Les carbonatites sont des laves rares, riches en carbonates, dont les modèles pétrogénétiques font débat: certains démontrent que les carbonatites se forment directement par fusion partielle d'un manteau enrichi en carbone, alors que d'autres favorisent une formation par différenciation extrême puis immiscibilité à partir d'un magma silicaté alcalin. Ce projet, intégré dans l'ANR GECO-REE, se base sur une étude pétro-géochimique des xénolithes mantelliques recueillis autour de l'Oldoinyo Lengai (OL; Tanzanie), le seul volcan actif émettant des carbonatites, pour améliorer notre connaissance de la genèse des magmas carbonatitiques et alcalins associés.

Cette thèse apporte de nouvelles contraintes sur la nature du manteau lithosphérique N-Tanzanien, interprété dans la littérature comme fortement impliqué dans la genèse des carbonatites. Ce projet vise à caractériser le manteau lithosphérique et la nature des premiers magmas issus de sa fusion. Grâce à une approche multi-minérale intégrant l'ensemble des données chimiques de toutes les phases minérales des xénolithes, cette étude montre que le manteau lithosphérique Tanzanien est hétérogène avec une histoire métasomatique complexe. La plupart des xénolithes présentent des phases métasomatiques et certaines contiennent des veines cumulatives de pyroxénites formées à partir de l'agent métasomatiques. Les covariations chimiques entre les phases des péridotites permettent d'établir un modèle géochimique où tous les échantillons ont été refertilisés par un unique épisode métasomatique. Ce modèle intégré, basé sur une large série d'échantillons, simplifie ceux de la littérature proposant plusieurs épisodes métasomatiques distincts dans le manteau de la région. Par ailleurs, certains xénolithes contiennent des carbonates similaires à ceux observés précédemment dans le manteau de la région. Les compositions des carbonates de cette étude et de deux échantillons de la littérature réanalysés ici documentent des δ^{18} O \approx +25‰, et δ^{13} C \approx de -23 à 0.5‰. Ceci soutient la formation pédogénique de ces carbonates après la mise en place des xénolithes en surface, et réfutent donc un enrichissement global en carbone, sous forme de carbonates mantelliques, du manteau lithosphérique N-Tanzanien. Ces résultats soutiennent une formation des carbonatites de la région par une différenciation extrême de magmas alcalins produits par la fusion partielle d'un manteau lithosphérique relativement pauvre en carbone. Par ailleurs, les magmas silicatés alcalins (mélilitite et/ou Mg-néphélinite) sont considérés comme les potentiels magmas parents des carbonatites actuellement produites par l'OL. Les études sur ces magmas ont montré qu'ils peuvent être générés par la fusion de lithologies métasomatiques pyroxénitiques porteuses de phases riches en éléments volatils (CO₂, H₂O). La littérature et les résultats de cette thèse montrent que la présence de ces lithologies métasomatiques est généralisée dans le manteau N-Tanzanien. La partie expérimentale de cette thèse permet de comprendre le lien entre la fusion partielle de ces veines métasomatiques et la genèse des magmas primaires de la région. Ainsi, la fusion d'une veine métasomatique naturelle provenant de nos échantillons forme les magmas alcalins silicatés les plus riches en CO_2 (jusqu'à 7.2%) et H_2O (jusqu'à 5.8%) expérimentalement produits depuis un protolithe naturel. Les analyses géochimiques de ces magmas montrent que la fusion des veines de pyroxénites à phlogopites forme des magmas dont les compositions suggèrent leur implication dans la genèse des magmas primitifs de la région. Ainsi, ces résultats suggèrent que la fusion partielle des veines fertiles d'un manteau métasomatisé participe à la formation des magmas parents des carbonatites.

TABLE DES MATIERES

Introduct	ion	8
1 I	ntroduction générale	9
2 I	Problématiques scientifiques	10
3 1	Méthodes de travail	12
4 (Drganisation du manuscrit	13
Genèse d	es carbonatites et caractérisation du métasomatisme dans	le
manteau	du Rift Est Africain	16
1 I	Les carbonatites	17
1.	1 Typicité des carbonatites	17
1.	2 Formation des carbonatites	19
2 (Contexte de l'étude	23
2.	1 Le Rift Est Africain	23
2.	2 Le manteau lithosphérique sous le Rift Est Africain	26
3 I	e métasomatisme dans le manteau du REA	27
3.	1 Ancienne fusion partielle Archéenne du manteau lithosphérique	28
3.	2 Métasomatisme Paléo-protérozoïque (≈ 2 Ga)	28
3.	3 Métasomatisme Néo-Protérozïque (≈0.6 Ga)	30
3.	4 Métasomatisme syn-rift (30 Ma jusqu'à l'actuel)	30
4 (Quel est le manteau source des carbonatites ?	35
Partie 1: A	Approche naturaliste	38
Chapitre	1: Caractérisation multi-minérale du métasomatisme dans	le
manteau l	ithosphérique N-Tanzanien	39
1 I	ntroduction	41
2 I	Résultats	43
2.	1 Description globale des xénolithes	43
2.	2 Pétrographie des phases	45
2.	<i>3 Faciès minéralogiques</i>	53

	2.4	Géochimie des xénolithes et de leurs phases55
3	Disc	cussion
	3.1	Evolution chimique du métasomatisme92
	3.2	Evolution modale du métasomatisme99
	3.3	Réactions métasomatiques
	3.4	Modélisation de l'agent métasomatique103
	3.5	Températures d'équilibres108
	3.6	Modélisation de l'évolution des REE dans les péridotites modifiées par l'agent métasomatique: utilisation de "Plate Model"111
	3.7	Indices d'une fusion partielle ancienne dans le manteau tanzanien
	3.8	Intégration du modèle de métasomatisme mantellique dans le contexte de la lithosphère N-Tanzanienne118
4	Con	clusion

1	Introduction		
2	Methods and results		
	2.1	Xenolith samples	130
	2.2	Carbonate petrography	130
	2.3	Carbonate isotope geochemistry	130
3	Discussion		131
	3.1	Origin of the carbonate isotopic compositions	131
	3.2	Carbonate formation model	132
	3.3	Origin of carbonatites	132
4	4 References		132
5	Supplementary material		

Partie 2: Approche expérimentale	

Chapitre 3: Les veines métasomatiques à l'origine de magmas riches en

éléments volatils		
1	Summary	
2	Introduction	
3	Results	
4	Discussion	
	4.1 The production of volatile-rich melts	

	4.2	The fate of volatile-rich melts	153	
5	References			
6	Methods 1			
	6.1	Characterization of the starting material	158	
	6.2	Experimental techniques	159	
	6.3	Analytical techniques	160	
7	Methods references			
8	Extended Data			
9	Supplementary Material 170			

Chapitre 4: Les veines métasomatiques à l'origine de magmas alcalins sous-

saturé	s e	en si	lice	. 173
	1	Intr	oduction	175
-	2	Met	hods	177
		2.1	Starting material	177
		2.2	Experimental techniques	179
		2.3	Analytical techniques	180
ŝ	3	Res	ults	181
		3.1	Experimental textures and parageneses	181
		3.2	Attainment of equilibrium	183
		3.3	Melt compositions: major and volatile elements	183
		3.4	Solid phase compositions: major elements	186
		3.5	Modal evolution and melting reactions	187
		3.6	Trace elements and partition coefficients	189
4 Disc		Disc	cussion	191
		4.1	Major elements	191
		4.2	Trace elements	197
Ţ	5	Con	clusion	201
(6	Sup	plementary material	202

Conclus	on générale	206
1	Réponses aux problématiques de la thèse	207
2	Controverses générales sur la formation des carbonatites	210
3	Perspectives	211

Références	
Annexe 1	
Annexe 2	
Annexe 3	

Introduction

1 Introduction générale

Mon projet de thèse vise à déterminer les conditions physico-chimiques du manteau source des carbonatites et des premiers magmas qui sont issus de sa fusion. Cette thèse s'inscrit dans le projet GECO-REE qui a pour but de déterminer les différentes étapes du processus de concentration des Terres Rares (REE, de l'anglais « Rare Earth Elements ») aboutissant à la formation des principaux gisements sur Terre: les carbonatites et les roches alcalines associées. Le projet global cherche à identifier les processus magmatiques impliqués dans la formation de ces gisements par une étude intégrée partant de la source mantellique jusqu'aux laves finales enrichies en REE.

Les éléments du groupe des REE allant du lanthane (La) au lutécium (Lu), ainsi que l'yttrium (Y) avec lequel ils partagent des caractéristiques chimiques communes, sont présents en traces (ppb ou ppm) dans la majorité des roches terrestres. Ils ont une grande importance économique car ils sont utilisés dans de nombreux domaines touchant aux technologies modernes (batteries, smartphones...) (ERECON, 2014).

Les principales sources de REE sur Terre, et plus particulièrement de REE légères (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd; Loubet et al., (1972)) sont les laves et intrusions carbonatitiques. Les carbonatites sont des laves rares, riches en carbonates (>50% de carbonates magmatiques primaires et <20% de silice; LeMaitre, 2002), dont les modèles pétrogénétiques font débat: certains démontrent que les carbonatites se forment directement par fusion partielle d'un manteau enrichi en carbonates (Wallace & Green, 1988; Dalton & Wood, 1993; Harmer & Gittins, 1998; Brey et al., 2008; Dasgupta et al., 2009; Hammouda et al., 2009), alors que d'autres favorisent une formation par différenciation extrême puis immiscibilité à partir d'un magma silicaté (Freestone et Hamilton, 1980; Baker et Wyllie, 1990; Brooker et Kjarsgaard, 2011).

L'Oldoinyo Lengai, volcan situé en Tanzanie et à proximité du lac Natron, est le seul volcan actuellement actif émettant des carbonatites. C'est donc un laboratoire naturel exceptionnel pour étudier la formation et l'évolution des carbonatites. Les fragments de manteau (appelés « xénolithes » mantelliques) remontés lors des différentes éruptions et retrouvés autour de l'Oldoinyo Lengai et des édifices volcaniques adjacents (Eledoi, Pello Hill) donnent accès à la composition et à l'histoire du manteau lithosphérique sous-jacent. Le dynamisme explosif de ces éruptions et le refroidissement rapide en surface des produits émis permettent d'affirmer que ces xénolithes de péridotites ont gardées leurs compositions minéralogiques et chimiques depuis leur lieu d'origine jusqu'à la surface. Les xénolithes mantelliques de la province magmatique du lac Natron représentent alors un outil d'étude indispensable pour caractériser le manteau lithosphérique de la région qui est considéré comme la source des carbonatites Tanzaniennes (Fischer et al., 2009; Mollex et al., 2017).

Valentin Casola, 2021

L'Oldoinyo Lengai se situe dans le Rift Est Africain (REA), structure de rift continental en extension depuis le Cénozoïque d'environ 4000 km de long séparant les deux plaques divergentes Nubienne (à l'ouest) et Somalienne (à l'est) depuis l'Éthiopie jusqu'au golfe du Mozambique. Plusieurs études montrent que l'initiation du REA s'est produite au Cénozoïque en Afar (Éthiopie), via la mise en place d'un (ou deux) panache(s) mantellique(s) qui a/ont eu pour effet de réchauffer, d'amincir et de réagir avec la lithosphère Est Africaine (Ebinger et Sleep, 1998, Nyblade et al., 2000, Pik et al., 2006). L'histoire complexe du manteau lithosphérique sous le REA en a fait une structure hétérogène qui a enregistré une succession de plusieurs évènements tectoniques et métasomatiques, modifiant constamment sa composition depuis sa formation durant l'Archéen jusqu'à aujourd'hui (Dawson and Smith, 1988; Rudnick et al., 1993; Koornneef et al., 2009). Le métasomatisme, modification chimique et potentiellement minéralogique d'une partie du manteau due à la percolation d'un magma ou d'un fluide allochtone, et dont les premières occurrences observées dans le manteau lithosphérique sous le REA datent du Paléo-protérozoïque, revêt plusieurs aspects chimiques différents. Il peut être carbonatitique ou silicaté, saturé ou non en silice, modal (modifications chimiques associées à la cristallisation de nouvelles phases minérale) ou cryptique (modifications chimiques sans ajout de nouvelles phases) et a agi avant, pendant et après la propagation du rift (e.g., Aulbach et al., 2011. Rooney et al., 2020). Les manifestations physiques du métasomatisme récent sont aussi observées via des veines millimétrique à pluri-centimétriques, constituées de clinopyroxènes et de micas hydratés, qui recoupent les xénolithes (e.g., Dawson and Smith, 1988). Des minéraux similaires à ceux constitutifs des veines se retrouvent dans les péridotites hôtes et témoignent de l'imprégnation modale du métasomatisme à travers le manteau péridotitique depuis ces veines. Plusieurs études ont montrées que la fusion partielle de ces veines peut former des magmas alcalins (mélilitite, néphélinite), dont la composition chimique correspond aux magmas silicatés associés aux carbonatites (Rooney et al., 2020). Ces magmas alcalins pourraient donc constituer des précurseurs silicatés pour la formation des carbonatites. Cependant, la présence de carbonates retrouvés en inclusions dans les xénolithes (Lee et al., 2000) soutient les modèles qui suggèrent plutôt une formation des carbonatites directement par fusion partielle d'un manteau péridotitique riche en carbonates.

2 Problématiques scientifiques

Les problématiques scientifiques auxquelles j'ai voulu répondre pendant ma thèse concernent la composition du manteau source et des magmas parents des carbonatites Tanzaniennes. D'après les informations données par la littérature sur la structure et l'hétérogénéité du manteau lithosphérique sous le REA, la compréhension de la pétrogenèse des

Introduction

carbonatites se prête à plusieurs controverses encore largement débattues dans la communauté scientifique:

- La formation des carbonatites provient-elle directement de la fusion du manteau ou d'une immiscibilité pendant la séquence de différenciation ?
- Le manteau source des carbonatites est-il enrichi en carbone ? Si oui, sous quelle forme ?
- Les magmas primaires sont-ils silicatés de compositions néphélinitiques, mélilitiques ou directement carbonatitiques ?

Le but de ma thèse était de répondre à ces questions via l'étude des xénolithes de la province magmatique du lac Natron recueillies sur les édifices volcaniques de l'Oldoinyo Lengai (maar sur le flanc sud), d'Eledoi et de Pello Hill. Pour tenter de répondre aux problématiques globales sur la formation des carbonatites, cette thèse s'articule autour de plusieurs questions concernant les carbonatites Tanzaniennes et le manteau lithosphérique du REA. La première partie de cette thèse consiste en une approche naturaliste qui traite des questions suivantes:

- A Quelle est la composition du manteau lithosphérique sous le seul volcan actif actuel émettant des carbonatites ?
 - Les xénolithes mantelliques récoltés autour de l'Oldoinyo Lengai donnent un aperçu de la composition et du métasomatisme subi par le manteau lithosphérique. Caractériser ce métasomatisme est donc la première étape pour déterminer la lithologie qui sert de précurseur à la formation des carbonatites.
- Les carbonates des xénolithes sont-ils la preuve d'un enrichissement en carbone du manteau sous forme de carbonates mantelliques ?
 - L'observation microscopique des xénolithes montre des carbonates en inclusions dans des olivines, similaires à ceux observés précédemment dans la région (Lee et al., 2000). Déterminer la potentielle origine mantellique de ces carbonates est crucial pour savoir si les carbonatites dérivent directement d'un magma mantellique carbonaté.

La deuxième partie du manuscrit est une approche expérimentale de la formation des carbonatites et magmas alcalins associés, basée sur les interrogations suivantes:

- Quel est le rôle des veines métasomatiques dans la formation des magmas alcalins et ces derniers peuvent-ils être parents des carbonatites ?
 - La formation des magmas alcalins de type néphélinitique ou mélilitique par fusion partielle de veines métasomatique a déjà été mise en évidence dans la littérature (e.g., Pilet et al., 2008; Rooney et al., 2020). Cependant, cette thèse propose de déterminer la nature des magmas primaires issus de la fusion d'une

veine métasomatique naturelle appartenant à la série d'échantillons de la province du lac Natron, et d'étudier si ces magmas peuvent être des précurseurs de magmas carbonatitiques de la région.

3 Méthodes de travail

Plusieurs méthodes pétro-géochimiques ont été utilisées pour caractériser le manteau lithosphérique sous le REA et les produits de fusion de ses lithologies métasomatiques. Ces méthodes sont présentées dans chacun des chapitres concernés; je présente ici un résumé rapide des méthodes utilisées:

Les microsondes électroniques permettent de réaliser des analyses chimiques quantitatives non destructives à l'échelle du µm³ des éléments majeurs et mineurs des minéraux silicatés jusqu'à des seuils de détections de l'ordre de 100 ppm. Les éléments majeurs des minéraux des xénolithes, dont les tailles peuvent atteindre moins de 100 µm, ont été analysés avec la microsonde électronique CAMECA SX100 à l'Université Montpellier et à Nancy (GéoRessources) sur lames minces polies. Les concentrations des minéraux et des verres issus des expériences en piston-cylindre (détaillées dans la partie 2 de cette thèse) ont été déterminées à Clermont-Ferrand (LMV) à l'aide de la microsonde électronique CAMECA SXFive-Tactics sur les capsules expérimentales coupées en deux, puis montées en résine et polies.

Durant cette étude, l'ablation laser couplée à des spectromètres de masse (LA-ICP-MS) a permis de quantifier l'abondance des éléments en traces dans les phases silicatées avec une taille du faisceau (de 5 à 160 µm) ajustée en fonction de la nature et de la taille du minéral analysé, avec des seuils de détection allant jusqu'à la dizaine de ppb. Les éléments en traces dans les minéraux des xénolithes naturels ont été déterminés sur lames minces polies à Brest (IUEM). Les compositions des minéraux et des verres issus des expériences de fusion en piston-cylindre ont été analysées sur les sections polies des capsules expérimentales montées en résine au LMV de Clermont-Ferrand. Ces données ont été obtenues via le LA-ICP-MS ThermoFisher Scientific Element XR.

La sonde ionique (SIMS) Cameca IMS 1270 E7 du CRPG (Nancy) a permis de quantifier *in situ* les compositions isotopiques du carbone et de l'oxygène sur les carbonates naturels infra millimétriques inclus dans les xénolithes. La quantification *in situ* des teneurs en H₂O et CO₂ des verres expérimentaux obtenus au piston-cylindre s'est aussi faite à l'aide de la Cameca IMS 1270 E7. Ces données ont été obtenues via l'élaboration conjointe de standards adaptés pour corriger le fractionnement instrumental qui dépend notamment de la minéralogie lors des analyses ioniques.

12

Enfin, les compositions en H et C des roches totales de la péridotite C9 et de sa veine métasomatique, nécessaires pour interpréter les concentrations en éléments volatils dans les expériences en piston-cylindre utilisant ladite veine, ont été déterminées par les analyseurs FLASH 2000 CHNS à Clermont-Ferrand (Laboratoire Magmas et Volcans) et EMIA 320V à Nancy (Institut Jean Lamour; Université de Lorraine).

4 Organisation du manuscrit

Après un premier chapitre synthétisant la littérature sur les modèles de formation des carbonatites et leurs liens avec le métasomatisme dans le manteau lithosphérique du REA, les résultats de cette thèse sont organisés en deux parties regroupant chacune deux chapitres. La première partie rassemble les descriptions pétrographiques, les analyses géochimiques et les interprétations associées en termes de métasomatisme sur une série de 78 xénolithes mantelliques recueillis dans la province magmatique du lac Natron. Pour compléter ces observations, la deuxième partie du manuscrit propose une approche expérimentale du processus et des produits de fusion d'une roche métasomatique représentative de ces échantillons naturels.

Partie 1: Approche naturaliste

Chapitre 1: Nouvelles contraintes sur le métasomatisme mantellique dans la province du

<u>lac Natron</u>

La première partie débute avec ce chapitre qui propose une caractérisation du manteau lithosphérique sous le REA et du métasomatisme qui lui est associé via une étude pétrogéochimique de xénolithes mantelliques de la province magmatique du lac Natron. Cette étude met en évidence un épisode majeur de métasomatisme global dans le manteau de la région, qui a affecté tous les échantillons à différents degrés. Les résultats de ce chapitre se basent sur une approche unique qui quantifie les aspects modal et cryptique du métasomatisme via l'ensemble des minéraux présents dans les échantillons (clinopyroxènes, orthopyroxènes, olivines, phlogopites et spinelles). Ce chapitre rédigé en Français servira de base à un article qui sera soumis à *Journal of Petrology*.

Chapitre 2: Carbonates mantelliques?

Le deuxième chapitre de cette partie qui s'intéresse aux xénolithes naturels, étudie l'origine des carbonates en inclusions dans les xénolithes Tanzaniens décrits dans la littérature et observés dans certains échantillons de cette étude. L'approche suivie est isotopique (δ^{13} C, δ^{18} O) avec des mesures in-situ des carbonates présents au sein des lithologies mantelliques. Cette étude a fait l'objet d'un article scientifique publié dans la revue *Geology* en mai 2020.

Partie 2: Approche expérimentale de la caractérisation des magmas issus de la fusion des veines métasomatiques naturelles

Chapitre 3: Les veines métasomatiques à l'origine de magmas riches en éléments volatils

Le premier chapitre de la partie expérimentale de cette thèse propose une caractérisation de la composition en éléments volatils (CO_2 , H_2O) des magmas alcalins primaires produits par la fusion partielle à 2 GPa (en piston-cylindre) d'une veine métasomatique naturelle d'un xénolithe représentatif de la série d'échantillons (pyroxénite à phlogopite et ilménite). Ces résultats ont été rédigés sous forme d'un article soumis à *Nature*.

<u>Chapitre 4: Les veines métasomatiques à l'origine de magmas alcalins sous-saturés en</u> <u>silice</u>

Le deuxième chapitre de cette partie expérimentale est basé sur la caractérisation en éléments majeurs et traces des magmas alcalins primaires issus de la fusion partielle de la veine métasomatique naturelle. Ces magmas sont ensuite comparés aux magmas expérimentaux produits par les études précédentes sur la fusion des veines métasomatiques et des péridotites en présence de volatils dans le manteau lithosphérique. Ce chapitre rédigé en anglais représente une version préliminaire d'un article qui sera soumis à *Contributions to Mineralogy & Petrology*.

Enfin, je conclus ce manuscrit par une synthèse des principaux résultats de cette thèse, ainsi que des perspectives scientifiques dérivant de la caractérisation des xénolithes mantelliques Tanzaniens et du métasomatisme qui leur est associé. Genèse des carbonatites et caractérisation du métasomatisme dans le manteau du Rift Est Africain

1 Les carbonatites

1.1 Typicité des carbonatites

Les carbonatites sont des roches magmatiques composées de plus de 50% de carbonates magmatiques primaires et de moins de 20% de silice (LeMaitre, 2002). Ces roches atypiques sont généralement enrichies en Sr, Ba, P et en terres rares (de l'anglais « Rare Earth Element », REE) légères (Nelson et al., 1988). Il est possible de les classer sur la base de leurs teneurs en Ca (calciocarbonatites), Fe (ferrocarbonatites), Mg (magnesiocarbonatites) et Na (natrocarbonatites). Elles peuvent être séparées en deux types : les carbonatites primaires (liées à la mise en place d'un magma) et les carbonatites secondaires (issus de fluides hydrothermaux riches en CO₂, H₂O et F) (Mitchell, 2005).

L'intérêt économique des carbonatites et de leurs produits d'altérations est majeur puisqu'ils représentent les principales sources de REE (Long et al., 2012), éléments chimiques utilisés dans de nombreux domaines touchant aux technologies modernes (ERECON, 2014; Fig. 1). Les REE se retrouvent enrichis dans certains minéraux des carbonatites et des roches alcalines associées, comme les fluorocarbonates (bastnäsite), les carbonates hydratés (ancylite), les phosphates (monazite) ou encore les apatites. La taille des minéraux dans les gisements est variable et peut aller du grain fin (Bayan Obo, Chine) aux cristaux porphyriques (Mountain Pass, États Unis) (Verplanck et al., 2014). Bien que les processus de remobilisation secondaire comme l'hydrothermalisme ou la fénitisation semblent incontournables pour obtenir des minéralisations présentant des contenus en REE ayant un intérêt économique, les processus de genèses et d'évolution des magmas carbonatitiques représentent le point central du processus concentrateur en ces éléments.



Fig. 1: Estimation de l'utilisation des terres rares par secteur (2012) (ERECON, 2014). FCC: Fluid catalytic cracking.

La rhéologie des magmas carbonatitiques diffère des magmas silicatés. Les carbonatites possèdent des viscosités faibles (0,3 Pa.S d'après Dobson et al., 1996), de faibles densités (2000kg m⁻³ à 0.1 GPa d'après Genge et al., 1995), et des températures liquidus très basses pouvant atteindre 600°C seulement (Jones et al., 2013). Les carbonatites sont de ce fait des magmas chimiquement particuliers par rapport aux magmas silicatés plus régulièrement rencontrés dans l'enregistrement géologique. Cette originalité se retrouve aussi dans le faible nombre d'affleurements (environ 530 manifestations répertoriées de carbonatites intrusives ou extrusives à travers le monde seulement) par rapport à leurs homologues silicatés. Les carbonatites se trouvent généralement en domaine intracontinental, dont la moitié des occurrences sont en Afrique, en périphérie des cratons archéens et dans les zones de rifts continentaux, comme le Rift Est Africain (REA) ou le fossé rhénan (Woolley et Kjarsgaard, 2008; Fig. 2).



Fig. 2: Localisation des occurrences carbonatitiques. L'encart représente l'histogramme des occurrences de carbonatites dans le monde classées par zones géographiques (Woolley and Kjarsgaard, 2008).

Genèse des carbonatites et métasomatisme mantellique du REA

Cependant, bien que le nombre d'affleurements soit faible, les carbonatites ont été produites pendant toute l'histoire de la Terre, depuis l'Archéen (3 Ga, région de Tupertalik, Groenland) jusqu'à aujourd'hui (Woolley et Kjarsgaard, 2008). La plupart des carbonatites sont observées en intrusions, associées à d'autres roches silicatées alcalines; l'Oldoinyo Lengai (Tanzanie) est cependant le seul volcan actif qui émet des laves carbonatitiques à l'heure actuelle (Fig. 3).



Fig. 3: (a) Photographie de l'Oldoinyo Lengai. (b) Coulée de natrocarbonatites sur un flanc de l'Oldoinyo Lengai (crédit photo C. Grandpey).

1.2 Formation des carbonatites

Malgré leurs intérêts économique et scientifique, la pétrogenèse des carbonatites reste encore extrêmement débattue et plusieurs modèles de formation différents, éventuellement compatibles entre eux, sont à ce jour envisagés (Fig. 4). L'étude de xénolithes mantelliques (lherzolites à spinelles) provenant des provinces magmatiques carbonatitiques (Woolley and Church, 2005) et de leurs compositions isotopiques en C, O, Sr, Nd et Pb montrent, d'une part, que les carbonatites et leurs laves silicatées associées proviennent d'une source mantellique (Bell and Blenkinsop, 1989; Bell and Simonetti, 1996), et d'autre part que la contamination crustale est négligeable ou absente (Harmer, 1999). Par ailleurs, les compositions isotopiques des gaz rares (He, Ne, Ar) révèlent que les carbonatites sous l'Oldoinyo Lengai ont une source située dans un manteau lithosphérique sous continental influencé par des agents métasomatiques asthénosphériques (Mollex et al., 2018).



Fig. 4: Schéma représentant les deux modèles généraux de formation des carbonatites magmatiques.

Un premier modèle de formation des carbonatites suggère une origine mantellique (Fig. 5) dérivant directement de la fusion partielle d'un manteau péridotitique riche en carbonates ou éclogitique (Wallace & Green, 1988; Dalton & Wood, 1993; Harmer & Gittins, 1998; Brey et al., 2008; Dasgupta et al., 2007; Hammouda et al., 2009). Ce modèle est soutenu par plusieurs études expérimentales (e.g. Wallace & Green, 1988), par l'observation de carbonates dans certaines xénolithes mantelliques (Lee et al., 2000) et par les preuves de métasomatisme carbonatitique en domaine lithosphérique sous Olmani (Rudnick et al., 1993).



Fig. 5: Température et pression de formation des carbonatites et des laves alcalines (Foley et al., 2012), d'après les études expérimentales (Green et Falloon 1998, Herzberg et O'Hara 1998, Foley et al. 2009, 2012) de fusion partielle de péridotite (± H20 et CO2).

Si ces résultats variés vont dans le sens de carbonatites directement produites à partir d'un manteau riche en carbonates et/ou éclogitique, ce n'est cependant pas le cas de toutes les occurrences de carbonatites. En effet, les éléments volatils (Ar, He, CO₂ et N₂) des fumerolles au sommet de l'Oldoinyo Lengai suggèrent que la source principale des magmas de la région n'était pas particulièrement enrichie en carbone par rapport à la composition typique d'un manteau de type MORB (Fischer et al., 2009). Ces résultats, qui indiquent que cette région du manteau contiendrait une quantité de carbone inférieure à 80 ppm¹, s'opposent à la nécessité d'un manteau atypique et riche en carbone pour former des carbonatites. La formation des laves carbonatitiques produites directement depuis la fusion partielle d'un manteau riche en carbonates, est aussi critiquée par le fait que ce type de magma, riche en carbonates et pauvre en silice, est extrêmement instable dans le manteau au travers duquel il percole, et qu'il devrait

¹ D'après Fischer et al. (2009), Marty and Tolstikhin (1998) ont estimé la composition du manteau supérieur entre 50 et 150 ppm de C. Saal et al. (2002) calculent une valeur moyenne de \approx 80 ppm de CO₂. Enfin, Cartigny et al.(2008) renseignent une composition du manteau supérieur d'environ 220 ppm de CO₂. D'après ces études, la valeur maximale de 220 ppm de C dans le manteau source des carbonatites de l'Oldoinyo Lengai, arrondie à 300 ppm de C par Fischer et al. (2009), est une erreur de lecture et correspond en réalité à 300 ppm de CO₂, équivalant à 80 ppm de C.

donc réagir fortement avec la péridotite avant son éruption à la surface (e.g., Eggler and Bell, 1989).

Les modèles alternatifs de formation des carbonatites proposent les implications cogénétiques de magmas carbonatitiques et silicatés. Les carbonatites peuvent en effet alternativement se former par cristallisation fractionnée d'un magma parent silicaté de type néphélinite ou mélilitite (Gittins, 1988), ou bien par immiscibilité à partir d'un liquide silicaté riche en CO₂ (Freestone et Hamilton 1980; Baker et Wyllie 1990; Brooker et Kjarsgaard 2011). L'enregistrement naturel dans lequel 80% des occurrences de carbonatites magmatiques sont associées à des laves silicatées (Woolley et Kjarsgaard, 2008) semble appuyer ce second modèle. En effet, la mise en place de ces carbonatites est associée à plusieurs types de magmas silicatés alcalins comme des néphélinites, des phonolites, des trachytes, des mélilitites, des kimberlites et des basanites (Woolley et Kjarsgaard 2008). Par ailleurs, Bell (1998) montre que les compositions isotopiques du Pb, Nd et Sr sont similaires pour les carbonatites du REA et les néphélinites associées, et que les deux laves sont donc cogénétiques. Ceci implique que ces carbonatites et leurs laves silicatées associées peuvent se former à partir d'un même magma parent.

Un exemple d'immiscibilité naturelle entre un magma silicaté et carbonatitique se trouve dans les épanchements volcaniques de Chaos Crags datant de 1993 (Oldoinyo Lengai). Ils contiennent des sphérules de magma silicaté incluses dans une lave de natrocarbonatites dont les compositions isotopiques similaires en Nd, Pb et Sr ont été interprétées comme preuve de l'immiscibilité entre les deux magmas (Bell and Simonetti, 1996; Church and Jones, 1995). D'autres preuves de la présence d'immiscibilité dans les dépôts pyroclastiques de l'Oldoinyo Lengai ont été rapportées par Mitchell (2009) et Mollex (2017), qui ont mis en évidence la présence d'inclusions magmatiques contenant deux liquides coexistants: un liquide néphélinitique alcalin et un liquide carbonatitique au sein des cristaux de néphéline et de clinopyroxène (Fig. 6).



Fig. 6: Inclusions magmatiques triphasées, composées d'un liquide silicaté, un globule de carbonate et une bulle de retrait dans une néphéline (Mollex, 2017).

L'Oldoinyo Lengai est le seul volcan actif produisant des laves carbonatitiques. Il représente ainsi un laboratoire naturel permettant d'étudier toutes les étapes de formation des carbonatites depuis la pétrogenèse dans le manteau source (par l'étude des xénolithes mantelliques), jusqu'à l'éruption; mon projet de thèse s'est donc intéressé à la province magmatique associée à l'Oldoinyo Lengai, la province magmatique du lac Natron, au nord de la Tanzanie dans le REA.

2 Contexte de l'étude

2.1 Le Rift Est Africain

L'Oldoinyo Lengai est situé dans le rift de Gregory au nord de la Tanzanie, dans la branche Est du REA. Ce rift Cénozoïque s'étend sur environ 4000 km depuis l'Afar jusqu'au golfe du Mozambique et sépare les deux plaques divergentes Nubienne (à l'ouest) et Somalienne (à l'est) (Fig. 7 a). Cette frontière de plaque en extension permet d'étudier plusieurs étapes de la rupture continentale avec l'initiation du rift en Tanzanie et l'accrétion magmatique proche de l'océanisation en Afar. Différents modèles suggèrent que l'origine du rift est liée à la présence d'un ou plusieurs points chauds lié(s) au super-panache sous l'Afar (Ebinger et Sleep 1998, Nyblade et al., 2000, Pik et al., 2006). La diversité chimique du manteau rend difficile l'identification géochimique d'un panache mantellique (i.e., Hart, 1989), mais la présence d'un ou deux panaches mantelliques, imagés sismiquement (Ritsema et al., 1999) et détectés par l'analyse des rapports ³He/⁴He élevés (Hilton et al., 1999; Pik et al., 2006), semblent avoir contrôlé l'initiation et la propagation du rifting et du volcanisme au sein du REA (Ebinger et Sleep, 1998; Rogers et al., 2000).



Fig. 7: : (a) Carte structurale simplifiée du Rift Est Africain (REA) (Albaric, 2010). Ki., Mo., Ub., et Us., sont respectivement les ceintures (C.) protérozoïques Kibaran, Mozambique, Ubendian et Usagaran, accrétées aux marges du craton archéen tanzanien. Les âges en rouge correspondent à la migration globale du volcanisme du nord vers le sud: Kenya (≈15 Ma) (e.g. Dawson, 2008), N du craton Tanzanien (≈10 et 12 Ma) (Nyblade and Brazier, 2002), Tanzanie (≈8-5 Ma) (George et al., 1998). (b) Carte topographique du craton tanzanien et des branches Est et Ouest du rift africain (Adams et al., 2012).

A partir du nord de l'Éthiopie et en direction du Sud, le REA traverse le Plateau Éthiopien, la dépression du Turkana, ainsi que le Plateau Est Africain. Il se sépare ensuite en une branche Est et une branche Ouest autour du craton Tanzanien Archéen (plus de 2.6 Ga, datation U-Pb sur zircons de granites Archéens; Manya et al., 2006), pour continuer de s'étendre dans les ceintures orogéniques protérozoïques (650-475 Ma) qui l'entourent (McConnell, 1972; Simiyu and Keller, 1997). Différentes études, dont celles du REA, ont montré que la séparation continentale lors du processus de rifting était contrôlée par les structures et faiblesses déjà préexistantes dans la lithosphère (McConnel,1972; Versfelt and Rosendahl, 1989; Chorowicz, 2005). Ce phénomène semble être validé par les modélisations numériques (Tommasi et al., 2009). C'est aussi pourquoi le REA contourne le craton Tanzanien Archéen pour évoluer dans les différentes ceintures qui ont affecté l'Afrique de l'Est lors des événements Panafricains à la fin du Néoprotérozoïque (Chorowicz, 2005). La ceinture du Mozambique, à l'est du craton, est principalement composée de croûte Archéenne (Möller et al., 1998) qui a enregistré deux grands

Genèse des carbonatites et métasomatisme mantellique du REA

évènements géodynamiques de collision continentale. Premièrement, l'orogenèse Paléoprotérozoïque Usagaran, qui contient les exemples les plus anciens (2 Ga) de roches au faciès d'éclogite, dont les précurseurs de type MORB suggèrent le rôle prépondérant de la subduction de la lithosphère océanique dans la formation de la ceinture du Mozambique (Möller et al., 1998). La deuxième phase de collision, datée à \approx 600 Ma, implique la collision des Gondwana Est et Ouest pour former l'orogenèse Est Africaine.

Le volcanisme le plus ancien du REA, daté entre 40-45 Ma (George et al., 1998), est situé dans le rift Éthiopien central, au nord de la dépression du Turkana. Il est suivit d'un épisode de magmatisme basaltique intense (trapps) daté à 30 Ma et qui s'observe en Éthiopie, en Érythrée et au Yémen (e.g. Ayalew et al., 2002). Même s'il n'y a pas de consensus sur l'évolution exact du magmatisme le long de la branche est du rift, il est possible d'observer une migration globale du magmatisme vers le Sud (Fig. 7 a), avec du volcanisme dans le centre du Kenya vers 15 Ma et dans le nord de la Tanzanie entre 8 et 5 Ma (George et al., 1998). C'est lorsque le rift atteint le craton Tanzanien entre 10 et 12 Ma (Nyblade and Brazier, 2002) qu'il se sépare en une branche Est (le rift de Gregory) et une branche Ouest (les rifts Albert et Tanganyika). Par la suite, entre 5 et 1 Ma, du volcanisme varié, allant du basaltique au trachytique, se met en place via les édifices volcaniques situés sur la marge est du craton et dans la ceinture du Mozambique, suivi par des épisodes tectoniques majeur du rift à 1,2 Ma (Dawson et Smith, 1988; Dawson, 1992). Dans la branche Ouest, cependant, où les laves les plus anciennes ont été datées à 12 Ma autour du lac Kukwa, le volcanisme n'a pas de progression d'âge clairement identifiable (Ebinger et al., 1989).

Les principales structures tectoniques et volcaniques dans la branche Est du REA évoluent fortement entre le Kenya et le nord de la Tanzanie. Du Nord au Sud, la topographie passe d'une vallée étroite au Kenya (≈50 km, rift de Gregory), à un rift beaucoup plus élargi au nord de la Tanzanie, qui s'étend sur plus de 200 km et se subdivise en 3 branches (Eyasi, Manyara-Balangida, et Pangani) pour former la divergence nord-Tanzanienne (DNT) (Dawson, 1992; Foster et al., 1997; Le Gall et al., 2008; Fig. 7 b). Les édifices volcaniques au sein de la DNT s'organisent suivant deux directions principales. La première, orientée est-ouest, comprend, entre autres, le Ngorongoro et le Kilimanjaro qui présentent un volcanisme allant des basanites aux trachytes (Nonnotte, 2007; Dawson, 2008), et l'Essimingor qui est plutôt constitué de néphélinites et de phonolites (Mana et al., 2012). La deuxième direction, orientée Nord-Sud, comprend le bassin du lac Natron au nord, et le bassin de Manyara-Balangida au sud. Ce dernier, globalement moins magmatique que celui de Natron, ne contient que quelques édifices volcaniques tels que le Hanang, le Kwaraha et le Labait (Baudouin, 2016). Le bassin du Natron est caractérisé par la présence de carbonatites au niveau de l'Oldoinyo Lengai et du Kerimasi.

L'Oldoinyo Lengai est le seul volcan actif de la DNT, alors que le Kerimasi était actif entre 0.6-0.32 Ma (Mana et al., 2015).

2.2 Le manteau lithosphérique sous le Rift Est Africain

Les données géophysiques sont très utiles pour déterminer l'évolution des épaisseurs de la croûte et du manteau lithosphérique le long du REA (Mechie et al., 1997; Weeraratne et al., 2003; Vauchez et al., 2005; Plasman et al., 2017). L'interprétation des données de réfractions sismiques indique que la croûte est épaisse (35 km) sous le dôme du Kenya, tandis que plus au Nord sous le lac Turkana, la discontinuité de Mohorovičić est détectée à seulement 20 km (Mechie et al., 1997). Au niveau de la DNT, l'épaisseur de la croûte est comprise entre \approx 30 km pour la vallée axiale et \approx 40 km pour les bordures (Dugda et al., 2005; Plasman et al., 2017; Clutier et al., 2020).

Le manteau lithosphérique a une épaisseur comprise entre 75 et 115 km sous le Kenya (le Roex et al., 2001) et supérieure à 145 km sous Lashaine (nord de la Tanzanie) (Henjes-Kunst & Altherr, 1992). La tomographie sismique indique que la lithosphère a une base située entre 120 et 160 km de profondeur (Weeraratne et al., 2003) dans les ceintures autour du craton Tanzanien, et entre 150 et 200 km sous le craton (Lee and Rudnick, 1999; Nyblade and Brazier, 2002). L'analyse des données sismiques (Plasman et al., 2017) indique qu'une zone de moindre vitesse locale (de l'anglais «Low Velocity Zone», LVZ) est présente sous la DNT dans le manteau lithosphérique, et que ce dernier est asymétrique avec une vergence ouest (plus profond sous le craton que sous l'axe de la DNT). Comme l'ont démontré Wolbern et al (2012) dans le rift Albertin (branche ouest du REA), une LVZ localisée dans le manteau lithosphérique peut s'expliquer par une modification métasomatique due à des remontées de matériel asthénosphérique.

Plusieurs modèles utilisant les données pétrographiques, géochimiques ou encore isotopiques (Sr, Nd, Li, He) sur les laves primitives basaltiques et les laves carbonatitiques suggèrent que le manteau lithosphérique du REA est hétérogène, et documentent une forte interaction avec du matériel asthénosphérique (Dawson and Smith, 1988; Rudnick et al., 1993; Vauchez et al., 2005; Aulbach et al., 2008; Mollex et al., 2018). Les épanchements basaltiques extrêmes en Afar (plus de 1x10⁶ km³; Mohr, 1983), ainsi que la topographie élevée des plateaux Éthiopien et Est Africains, sont en accord avec un modèle de rift actif causé par une remontée d'un ou plusieurs panache(s) mantellique(s) qui interagissent avec la lithosphère Est africaine. Ce(s) panache(s) mantellique(s), même si leurs nombre(s) et leur(s) origine(s) sont encore vivement discutés, seraient connectés au super panache Africain (Ebinger et Sleep, 1998; Nyblade et al., 2000; Rogers et al., 2000), large anomalie thermo-chimique centrée sous l'Afrique du Sud. Les compositions des laves alcalines du REA (Pik et al., 2006; Hilton et al., 2011) et des gaz et fluides hydrothermaux de la province volcanique de Rungwe (Barry et al., 2013) indiquent cependant que la présence d'un panache mantellique est plus flagrante (rapports He³/ He⁴ élevés) au nord du REA dans l'Afar ou au sud (Rungwe), que dans le REA central (Kenya et le nord de la Tanzanie) où les échantillons ont enregistré des signatures à dominante lithosphérique avec des contributions faibles ou nulles d'un panache mantellique (fig. 8).



Fig. 8: Distribution des rapports isotopiques de l'hélium R/Ra (Ra: rapport atmosphérique) à travers le REA (Pik et al., 2006).

3 Le métasomatisme dans le manteau du REA

Vauchez et al. (2005) ont montré que les températures d'équilibre des xénolithes de péridotites de Labait (calculées via le modèle de Brey and Köhler, (1990) sur pyroxènes) étaient 200-250°C supérieures à celles attendues dans une lithosphère classique. Les auteurs estiment que ce régime thermique anormal et les textures de recristallisation observées dans ces péridotites peuvent être induits par l'interaction de la lithosphère Tanzanienne avec un panache mantellique. Ce dernier a pu réchauffer et interagir avec la lithosphère, tout en l'enrichissant en fluides et éléments incompatibles (Aulbach et al., 2011). Dans la suite de cette partie, nous allons voir que l'interaction des magmas issus du panache mantellique avec la lithosphère impose sa signature isotopique et génère du métasomatisme varié (e.g., Rooney et al, 2020). En outre, les compositions isotopiques des xénolithes de péridotites en Tanzanie reflètent différents degrés de métasomatisme par des magmas silicatés et/ou carbonatitiques (e.g. Cohen et al., 1984; Lloyd et al., 1985; Dawson and Smith, 1988, 1992; Rudnick et al., 2008, 2011; Dawson, (2012)) qui ont été générés par plusieurs épisodes de métasomatisme pré et syn-rift qui se surimposent à un ancien appauvrissement du manteau Archéen Est Africain.
3.1 Ancienne fusion partielle Archéenne du manteau lithosphérique

La présence de péridotites ultra-réfractaires (xénolithes avec des Mg[#] > 93 et avec des contenus faibles en CaO et Al₂O₃; e.g., Rudnick et al., 1993; Lee & Rudnick, 1999; Dawson, 2002, 2012) ainsi que les valeurs basses des rapports Ir/Pd dans les péridotites de Lashaine (Rehkämper et al., 1997) indiquent que le métasomatisme lithosphérique Tanzanien est précédé par un ou plusieurs épisodes d'appauvrissement par fusion partielle ayant potentiellement amené à la formation du manteau cratonique lithosphérique (Kaeser, 2006; Dawson, 2002; Aulbach et al., 2011; Dawson 2012). Les datations isotopiques basées sur les isotopes de l'Os dans les sulfures des péridotites de Lashaine et d'Olmani permettent d'estimer un âge initial Archéen de la fusion partielle du manteau lithosphérique Tanzanien à 3.4 Ga (Burton et al., 2000), tandis que les chromites dans les péridotites de Labait donnent un âge plus récent à 2.7 Ga (Chelsey et al., 1999) (Fig. 9 a, b).

3.2 Métasomatisme Paléo-protérozoïque (~2 Ga)

Il est possible de distinguer deux types de métasomatisme mantellique (e.g., Ionov et al., 2002), qui peuvent prendre la forme de métasomatisme "modal" (Harte, 1983) ou "cryptique" (Dawson, 1984). Dans le manteau lithosphérique sous le REA, le métasomatisme "modal" signifie la présence de minéraux néoformés, comme des clinopyroxènes, des phlogopites, des amphiboles, des carbonates, des sulfures, ou encore des phases riches en titane (e.g., Dawson and Smith, 1988; Lee et al., 2000; Pilet et al., 2008), qui s'ajoutent à ceux que l'on observe couramment dans les péridotites non métasomatisées. Le métasomatisme "modal" se différencie du métasomatisme "cryptique" qui n'est pas visible pétrographiquement, mais qui modifie chimiquement les phases typiques des péridotites (orthopyroxènes, clinopyroxènes, olivines et phases alumineuses; O'Reilly and Griffin, 2013).

Les âges modèles basés sur les compositions Sm-Nd des clinopyroxènes par rapport au manteau appauvri de plusieurs lherzolites de Labait et Lashaine (BD-738, Cohen et al., 1984; AT65, Koornneef et al., 2009; LB-31, Aulbach et al., 2011) documentent un ancien épisode de métasomatisme cryptique daté à ≈ 2,0 Ga (Fig. 9c,e). Cet évènement métasomatique coïnciderait alors avec la subduction Paléo-protérozoïque qui donna place ensuite à l'orogenèse Usagaran (Möller et al., 1998). D'après Koornneef et al., (2009), cet épisode tectonique serait associé au métasomatisme du manteau lithosphérique par des magmas hydratés riches en LILE (de l'anglais «large-ion lithophile element», e.g., Sr, Rb) et en REE légères, mais appauvris en HFSE (de l'anglais «high field strength elements», Th, U, Zr et Hf), typiques des zones de subduction.



Fig. 9: Récapitulatif des différents évènements magmatiques et métasomatiques subi par le manteau lithosphérique sous le REA pendant l'Archéen et le Protérozoïque. (a) Carte simplifiée de la section du Kenya et de la Tanzanie du REA sur laquelle sont indiquées les délimitations du craton tanzanien (gris foncé) et les roches volcaniques Tertiaires et Quaternaires (gris clair). (H—Hanang, Ki—Kilimanjaro, Kw—Kwahara, N—Ngorongoro) (d'après Aulbach et al., 2011). (b) Données isotopiques de l'Os en fonction du temps (en Ga) indiquant la composition et l'âge associé (3.4 Ga) des sulfures (en rouge) de la péridotite BD738 de Lashaine (en rouge sur la carte (a)). (c) Composition des clinopyroxènes des échantillons AT65 et AT41 (Koornneef et al., 2009). D'après Koornneef et al., (2009), la présence de phlogopites dans AT41 (d) et la composition chimique de ses clinopyroxènes documentent un épisode métasomatisme daté d'environ 0.6 Ga (par âge modèle Nd sur le manteau appauvri). Un épisode de métasomatisme cryptique antérieur, daté à 2 Ga, est mis en évidence dans le manteau du REA par la composition isotopique Sr-Nd des clinopyroxène d'AT65 et les grenats d'AT37 (Koornneef et al., 2009) (e). Les variations chimiques observées par Koornneef et al., (2009) sont cependant difficilement identifiables (c) et les âges modèles effectués sur clinopyroxène métasomatiques (voir le chapitre 1 de cette thèse) peuvent amener à des datations discutables.

3.3 Métasomatisme Néo-Protérozïque (≈0.6 Ga)

Un deuxième épisode métasomatique plus récent est daté entre 610 et 650 Ma par les âges modèles Sm-Nd par rapport au manteau appauvri. Cette datation a été effectuée sur les clinopyroxènes d'une autre série de xénolithes de Labait (AT31, AT37, AT41, AT57, Koornneef et al., 2009) et montre donc des âges contemporains de l'orogenèse Est Africaine Néo-Protérozoïque. Ce métasomatisme se présente cette fois par une modification modale des péridotites avec cristallisation de minéraux hydratés (phlogopites, amphiboles) et des clinopyroxènes néoformés via un agent métasomatique riche en Ca, K, Ti, Fe (la wehrlite AT57 présente un fort enrichissement en Fe donnant un Mg[#] de 85.6), F, Zr et REE (Koornneef et al., 2009; Fig. 9c,d). Certaines olivines des xénolithes de Lashaine enregistrent une déformation possiblement induite par la formation de la ceinture du Mozambique pendant l'orogenèse Est Africaine Néoprotérozoïque (Baptiste et al., 2015; Pinna et al., 1993).

On notera pour la suite de la discussion que ces âges modèles (≈2 Ga; ≈0.6 Ga) ont été réalisés sur des clinopyroxènes chromifères dont la nature métasomatique sera discutée dans les chapitres de cette thèse. Les calculs d'âges modèles ne sont robustes que si le système isotopique Sm-Nd reste fermé après la fusion du manteau appauvri. En outre, la nature métasomatique des clinopyroxènes peut donc induire des âges modèles discutables.

3.4 Métasomatisme syn-rift (30 Ma jusqu'à l'actuel)

Qu'il soit silicaté (e.g., Janney et al., 2002) ou carbonatitique (e.g., Dawson, 2012), le magmatisme Est Africain récent dû au rifting est empreint des signatures isotopiques HIMU (*high* μ , avec $\mu = {}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$; qui résulteraient du recyclage ancien de croûte océanique altérée et déshydratée dans le manteau) et EM1, qui sont interprétées comme le résultat de mélanges entre des magmas issus d'un panache mantellique HIMU et une ancienne lithosphère métasomatisée EM1 (Bell and Simonetti, 1996; Mollel et al., 2009, 2011). Si certains modèles attribuent la signature HIMU des xénolithes à une signature purement lithosphérique (Furman et al., 2004; Rooney et al., 2014b), d'autres suggèrent que cette composition reflète plutôt une interaction de la lithosphère avec du matériel asthénosphérique (Bell and Simonetti, 1996; Le Roex et al., 2001; Späth et al., 2001; Aulbach et al., 2008).

La géochimie isotopique permet aussi de caractériser la signature du métasomatisme syn-rift observé dans le manteau du REA. Aulbach et al. (2008) ont observés une signature HIMU par la composition isotopique en Sr-Nd des clinopyroxènes d'une péridotite à grenat (LB45). La température d'équilibre de LB45 est estimée à 1400°C (calculée via le géothermomètre de Brey and Köhler, (1990) sur pyroxènes) qui reflète la limite lithosphère/asthénosphère sous Labait

en Tanzanie. Aulbach et al. (2008) proposent donc que la signature HIMU dans les xénolithes de péridotite du REA corresponde au métasomatisme du manteau lithosphérique par des fluides asthénosphériques provenant du panache mantellique lors de l'initiation du rift. D'après Chesley et al., (1999), la péridotite LB45 précédemment citée et une glimmérite métasomatique (LB49) de Labait partagent des signatures ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os équivalentes (≈ 0.13-0.14; analyses en roches totales) à celles de leur mélilitite hôte. D'après ces auteurs, ces compositions isotopiques correspondent à un mélange entre une ancienne lithosphère non-radiogénique et un manteau asthénosphérique radiogénique qui reflète le métasomatisme syn-rift observé dans le manteau lithosphérique du REA. Par ailleurs, d'après Cohen et al., (1984) et Dawson and Smith, (1988), les signatures asthénosphériques observées dans les clinopyroxènes d'une veine (clinopyroxène + phlogopite) métasomatique de Pello Hill (BD3847; ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.70344 et ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.51280) sont proches de la signature du panache mantellique dans le rift de Gregory (87Sr/86Sr = 0.7035 et ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.51275) mis en évidence dans des laves Tertiaires et Holocènes de la région (Rogers et al., 2000). D'après Cohen et al., (1984) et Dawson and Smith, (1988), ces signatures isotopiques des veines caractérisent ainsi la composition isotopique du métasomatisme syn-rift, c'est à dire lié au processus de rifting initié par la mise en place du panache mantellique en Afar il y a ≈ 30 Ma.

Les études réalisées dans les dernières décennies sur les xénolithes indiquent que le métasomatisme syn-rift dans la région du REA est extrêmement varié (Fig. 10 a-g) (Rudnick et al., 1993; Lee and Rudnick, 1999; Chesley et al., 1999; Dawson and Smith, 1988; Dawson, 2002; Aulbach et al., 2008; Koornneef et al., 2009), et la datation à 0.4 (± 0.2) Ma des zircons dans une veine métasomatique documentent que ce métasomatisme était encore présent très récemment (Rudnick et al., 1999, échantillon LB-17, datation U-Pb).

D'après Dawson (2012), les xénolithes de péridotites (harzburgites et dunites) retrouvés à Olmani contiennent des poches de verre riches en CO₂, ainsi que des diopsides, des apatites (Ca₅(PO₄)₃(OH, Cl, F)) et des monazites ((Ce,La,Nd,Th)PO₄) qui soulignent l'interaction d'un manteau réfractaire avec un agent métasomatique carbonatitique riche en Ca (Jones et al., 1983; Rudnick et al., 1993). En effet, les études sur le fractionnement des éléments dans les magmas carbonatitiques immiscibles avec des magmas silicatés (Nelson et al., 1988; Dupuy et al., 1992; Martin et al., 2013) indiquent que le silicium, l'aluminium et les HFSE (e.g. Zr, Hf, Nb, Ta, Ti) sont très incompatibles avec les liquides carbonatés (Martin et al., 2013). Le calcium, le phosphore et les REE, quant à eux, ont cependant des comportements très compatibles avec les magmas carbonatitiques. Par ailleurs, le Hf étant plus incompatible que le Zr dans les magmas carbonatitiques immiscibles avec des magmas silicatés (Veksler et al., 2012), les rapports Zr/Hf devraient augmenter dans une péridotite appauvrie qui serait métasomatisée par un liquide carbonatitique (Veksler et al., 2012; Aulbach et al., 2011; Rudnick et al., 2013). D'après Rudnick et al. (1993), les clinopyroxènes dans les dunites et les wehrlites d'Olmani, au nord de la Tanzanie, ont été formés par du métasomatisme carbonatitique lié au rift, qui impose sa composition à une ancienne lithosphère réfractaire. Les auteurs ont documenté la composition de l'agent métasomatique carbonatitique syn-rift qui a affecté ces xénolithes d'Olmani, et qui présente des rapports La/Yb, Zr/Hf et Ca/Al élevés, mais des rapport faibles de Ti/Eu (Yaxley et al., 1998; Rudnick et al., 1993) (Fig. 10 g). Ce type de métasomatisme se retrouve aussi dans les xénolithes de Lashaine et Labait (Aulbach et al., 2011) qui sont caractérisés par des appauvrissements en Al₂O₃ et SiO₂, des enrichissement en CaO et des anomalies négatives en Ti par rapport aux REE moyennes.



Fig. 10: Récapitulatif des différents types de métasomatismes récents (syn ou post rifting) observés dans le manteau du REA. (a) Agrégat à phlogopites, amphiboles, clinopyroxènes olivines et spinelles dans la péridotite PEL12 de Pello Hill (Baptiste et al., 2015). (b) Veine surlignée en rouge à mica (M), diopsides et ilménites de la péridotite BD3852 de Pello Hill (Dawson and Smith, 1988). (c) Orthopyroxène allongé dans la mylonite PEL15 de Pello Hill présentant des olivines en inclusions et des bords déstabilisés remplis d'olivines secondaires en continuité cristalline avec l'orthopyroxène hôte (Baptiste et al., 2015). (d) Harzburgite partiellement recristallisée ET66 (Mega) montrant un orthopyroxène porphyroclastique (opx-p) avec des olivines secondaires recristallisées aux bords (Tommasi et al., 2016). Photographie en lumière naturelle (e) et analysée (f) de la péridotite AT65 montrant des clinopyroxènes consommés au profit des orthopyroxènes Koornneef et al., (2009). (g) Compositions en éléments traces des péridotites 89-773 et 89-777 (Olmani) ayant subi un épisode de métasomatisme carbonatitique, d'après Rudnick et al. (1993). Ol: olivine, cpx: clinopyroxène, ilm: ilménite, sp: spinelle, phl: phlogopite, opx: orthopyroxène.

Le métasomatisme carbonatitique n'est pas le seul type de métasomatisme rencontré dans le manteau lithosphérique du REA. En effet, des péridotites à textures mylonitiques (PEL15) ou porphyroclastiques (PEL7) retrouvées dans la DNT à Pello Hill, Eledoi et Olmani (Baptiste et al., 2015), contiennent des clastes d'orthopyroxènes déformés et déstabilisés. Ils sont allongés dans le sens de la fabrique générale des xénolithes et présentent des extinctions ondulantes. Ces orthopyroxènes sont partiellement remplacés par des olivines secondaires qui présentent des extinctions ondulantes et des allongements suivant ceux des orthopyroxènes (Fig. 10 c,d). D'après Baptiste et al., (2015) et Tommasi et al., (2016) ces observations couplées aux pétrofabriques obtenues par EBSD indiquent la présence d'un magma anhydre sous-saturé en silice métasomatisant les péridotites et consommant les orthopyroxènes au profit des olivines secondaires. Les déformations des olivines secondaires et des orthopyroxènes indiquent que ce métasomatisme est pré ou syncinématique et donc contemporain de la propagation du rift. Cependant, d'après Tommasi et al., (2016), la percolation du magma consommant les orthopyroxènes au profit des olivines (dunitisation) et les fortes déformations (mylonites) ne sont pas généralisées dans tout le manteau lithosphérique sous le REA. En effet, si la dunitisation est présente dans le manteau sous la DNT, les xénolithes recueillis en Éthiopie contiennent plutôt des marques de refertilisation par la présence de péridotites riches en clinopyroxènes et de clinopyroxénites. D'après ces auteurs, cette évolution minéralogique correspondrait à une modification de la composition du métasomatisme du nord au sud du REA. Ces modifications chimiques sont associées à une diminution du volume de magma percolant le manteau lithosphérique du Nord vers le Sud, mimant l'expression du volcanisme en surface plus conséquent au nord du REA (trapps en Éthiopie) que dans la DNT. Par ailleurs, l'absence de mylonites en Éthiopie (contenant les orthopyroxènes déformés), indique une répartition hétérogène des contraintes tectoniques appliquées par le rifting sur le manteau lithosphérique sous le REA. D'après Tommasi et al., (2016), les déformations fortes et la dunitisation au niveau de la DNT représentent une remontée localisée du magma asthénosphérique dans des chenaux depuis une limite lithosphère/asthénosphère plus profonde qu'au nord. La prédominance de la refertilisation au nord du REA impliquerait que les magmas qui percolent dans le manteau lithosphériques ont été produits à des profondeurs plus faibles, ce qui est cohérent avec des données géophysiques qui suggèrent une lithosphère amincie (35-60 km).

En parallèle du métasomatisme silicaté, des preuves de l'existence d'un métasomatisme hydraté récent ont été mis en évidence dans le manteau sous le REA. En effet, un autre aspect frappant du métasomatisme dans le manteau sous la DNT, est la présence d'agrégats et de veines de pyroxénites riches en minéraux hydratés (phlogopites, amphiboles) qui recoupent les fabriques globales des xénolithes (Fig. 10 a,b) (Dawson and Smith, 1988, 1992; Dawson, 2002, 2012; Rudnick et al., 1999; Rosenthal et al., 2009; Baptiste et al., 2015). Cohen et al., (1984) ont

fait partie des premiers à étudier ces veines métasomatiques dans les xénolithes de Pello Hill et ont déterminé qu'elles avaient une signature isotopique Nd-Sr asthénosphérique. Ces signatures seraient dues à l'interaction avec des fluides provenant d'un panache mantellique lors de l'initiation du rift (e.g., Aulbach et al., 2011). Ces veines de pyroxénites à micas millimétriques à centimétriques se retrouvent dans le manteau sub-cratonique mais aussi dans le manteau lithosphérique des ceintures entourant le craton dans la branche est et ouest du REA (Dawson and Smith, 1988, 1992; Rudnick et al., 1999; Link et al., 2008; Kaeser et al., 2009; Baptiste et al., 2015; Tommasi et al., 2016). Les péridotites sans veines apparentes contiennent elles aussi, disséminées dans leur matrice à olivines-pyroxènes-spinelles et/ou grenats, des phases (diopsides chromifères, phlogopites, amphiboles, ilménites) interstitielles similaires pétrographiquement et chimiquement à celles retrouvées dans les veines pyroxénitiques. Ceci suggère que les péridotites contenant ces phases, même sans être les hôtes de veines métasomatiques, ont subi un métasomatisme modal contemporain à la mise en place des veines de pyroxénites (Dawson and Smith, 1988). Par ailleurs, une particularité des phases hydratées (dans les veines ou interstitielles) retrouvées dans les xénolithes de la branche est du REA est que, contrairement aux orthopyroxènes, les phlogopites ne montreraient pas de signe de déformation (Baptiste et al., 2015). C'est pourquoi les signatures asthénosphériques en Nd-Sr (Dawson and Smith, 1988; Rooney et al., 2020), l'absence de déformation des phases hydratées et la mise en place des veines qui recoupent les foliations des xénolithes (Baptiste et al., 2015) permettent de suggérer que l'épisode de métasomatisme hydraté dans le REA a pu se produire après les évènements tectoniques majeurs du rifting. Il post-daterait ainsi le métasomatisme silicaté sous-saturé en silice déstabilisant les orthopyroxènes sous la DNT pendant le rifting Cénozoïque (Baptiste et al., 2015).

A l'inverse des épisodes métasomatiques qui cristallisent des orthopyroxènes, les xénolithes recueillis sur l'édifice volcanique de Labait contiennent une lherzolite à spinelles (AT65) qui montre des textures de déséquilibre impliquant le remplacement des clinopyroxènes par des orthopyroxènes (Fig. 10 e,f) (Koornneef et al., 2009). Alors que les clinopyroxènes d'AT65 datent un épisode de métasomatisme cryptique Paléoprotérozoïque (voir section précédente), les orthopyroxènes ont la même composition isotopique (Sr-Nd) que la mélilitite hôte. La formation des orthopyroxènes documente donc un épisode syn-rift de métasomatisme silicaté saturé en Si qui convertit les lherzolites en harzburgites. Wasch et al., (2008) et Koornneef et al., (2009) évoquent l'éventualité que les péridotites riches en orthopyroxènes du manteau subcratonique de Kaapvaal (Afrique du Sud) se soient formés par un même type de métasomatisme.



Fig. 11: Schéma synthétique de l'histoire géodynamique, magmatique et métasomatique du manteau lithosphérique sous le REA. Le schéma regroupe des exemples de mise en évidence pétrologiques des épisodes de magmatisme et de métasomatismes. Les outils utilisés pour les datations (voir texte) sont indiqués : (3.4 Ga) 1870s/1880s sur sulfures, (2 Ga et 0.6 Ga) âge modèle Nd sur le manteau appauvri, (2.6 Ga), (0.4 Ma) U-Pb sur zircons, (30 Ma) Ar-Ar sur basaltes et ignimbrites en Éthiopie et au Yémen. Les signatures isotopiques Sr-Nd du ou des panache(s) mantellique(s) en Afar et au Kenya sont estimées par Rogers et al. (2000).

4 Quel est le manteau source des carbonatites ?

D'après la description de la lithosphère du REA, les laves carbonatitiques actuelles de l'Oldoinyo Lengai dérivent d'un manteau source Archéen hétérogène à l'histoire complexe et ponctuée d'épisodes métasomatiques variés (Fig. 11). Avant de discuter plus en détails du rôle de ce manteau métasomatisé dans la genèse des carbonatites et des magmas alcalins qui leur sont associés, le premier chapitre de la première partie de ma thèse s'attachera à caractériser le métasomatisme mantellique dans la province magmatique du lac Natron. Ceci sera fait en suivant une nouvelle approche multi-minérale qui devrait permettre d'améliorer notre compréhension de ces différents stades métasomatiques et, en comparant ces nouveaux résultats aux études précédentes, de finalement élaborer un modèle intégrant toutes les observations présentées dans cet état de l'art. Déterminer la (ou les) lithologie(s) mantellique(s) dont la fusion partielle aboutira aux magmas parentaux des liquides carbonatitiques, implique de prendre en compte la présence du métasomatisme, mais aussi celle des carbonates observés en inclusions dans les xénolithes tout au long du REA (Labait, Pello Hill, Eledoi, Monduli; Dawson et al., 1992; Lee et al., 2000; Mattsson et al., 2013). Si ces carbonates sont effectivement

mantelliques, ils peuvent signifier un enrichissement en carbone du manteau du REA sous forme de carbonates mantelliques et ainsi suggérer une formation des carbonatites directement par fusion partielle d'un manteau péridotitique riche en carbonates (Wallace & Green, 1988; Dalton & Wood, 1993; Harmer & Gittins, 1998; Brey et al., 2008; Dasgupta et al., 2007; Hammouda et al., 2009). La nature et l'impact de ces carbonates, ainsi que de nouveaux carbonates observés dans les xénolithes recueillis pour cette thèse, sur la formation des carbonatites Tanzaniennes sont discutés dans le chapitre 2 de la première partie de cette thèse.

Par ailleurs, d'autres études (review dans Rooney et al., 2020) ont suggéré que la fusion partielle des veines métasomatiques de clinopyroxénite à micas pourrait former des magmas alcalins similaires à ceux associés aux carbonatites (mélilitites, néphélinites). Ces résultats soutiendraient ainsi une formation des carbonatites par différenciation extrême d'un magma silicaté (de type mélilitite ou néphélinite) amenant à un processus d'immiscibilité carbonate/silicate. La composition des magmas primaires issus de la fusion partielle d'une veine métasomatique naturelle du REA (Eledoi) et leurs évolutions possibles vers des magmas silicatés alcalins et/ou carbonatitiques seront discutées dans les chapitres 3 et 4 de la deuxième partie de cette thèse.

Je clôturerai finalement par une synthèse des différents résultats des deux parties du manuscrit qui ont suivi des approches naturalistes et expérimentales complémentaires. Puis j'évoquerai les perspectives qui peuvent s'envisager à l'issue de ce travail de thèse.

Partie 1: Approche naturaliste

Caractérisation pétro-géochimique du manteau Tanzanien Chapitre 1: Caractérisation multi-minérale du métasomatisme dans le manteau lithosphérique N-Tanzanien Ce premier chapitre a pour objectif de caractériser de façon pétrographique et géochimique le manteau lithosphérique Tanzanien, et le métasomatisme qu'il a subi, via l'étude de xénolithes mantelliques recueillis dans la province magmatique du lac Natron. L'intégration de toutes les données chimiques en éléments majeurs et traces de toutes les phases minérales présentes dans chaque xénolithe de la série d'échantillons, a permis d'élaborer un modèle caractérisant les processus métasomatiques qui ont impacté le manteau de la région. Enfin, cette approche multi-minérale a permis d'identifier des faiblesses dans les outils géochimiques généralement utilisés pour caractériser la nature des agents métasomatiques modifiant les péridotites. Ce chapitre rédigé en Français servira de base à un article qui sera soumis à *Journal of Petrology*.

1 Introduction

Bien que leurs occurrences soient rares par rapport à leurs homologues silicatés, la prise en compte des magmas carbonatitiques (composés de plus de 50% de carbonates magmatiques primaires et de moins de 20% de silice (LeMaitre, 2002)) est indispensables pour la compréhension du cycle global du carbone terrestre (Kjarsgaard and Hamilton, 1989; Dasgupta and Hirschmann, 2010; Hammouda et al., 2014). Cependant la pétrogenèse des carbonatites reste encore extrêmement débattue. Alors que certains modèles proposent une origine mantellique dérivant directement de la fusion partielle d'un manteau péridotitique riche en carbonates ou éclogitique (Wallace & Green, 1988; Dalton & Wood, 1993; Harmer & Gittins, 1998; Brey et al., 2008; Dasgupta et al., 2007; Hammouda et al., 2009), d'autres suggèrent une formation par cristallisation fractionnée d'un magma parent silicaté alcalin (Gittins, 1988), ou bien par immiscibilité à partir d'un liquide silicaté riche en CO₂ (Freestone et Hamilton 1980; Baker et Wyllie, 1990; Brooker et Kjarsgaard, 2011). L'Oldoinyo Lengai (Tanzanie, Rift Est Africain) dans la province magmatique du lac Natron est le seul volcan actif produisant des laves carbonatitiques, et permet d'avoir théoriquement accès à toutes les étapes magmatiques depuis la nature du manteau source (par l'étude des xénolithes mantelliques), jusqu'à l'éruption des carbonatites. Plusieurs études révèlent que les carbonatites sous l'Oldoinyo Lengai ont une source située dans un manteau lithosphérique sous continental influencé par des agents métasomatiques asthénosphériques (Dawson and Smith, 1988; Rudnick et al., 1993; Aulbach et al., 2008; Fischer et al., 2009; Mollex et al., 2018). Étudier les xénolithes mantelliques remontés par les laves alcalines (mélilitites, néphélinites) associées aux carbonatites autour de l'Oldoinyo Lengai est donc une étape cruciale pour avoir un aperçu de la nature du manteau source des carbonatites.

Les études sur les xénolithes mantelliques tanzaniens (Cohen et al., 1984; Dawson and Smith, 1988; Rudnick et al., 1993; Dawson, 2002; Koornneef et al., 2009; Aulbach et al., 2011; Tommasi et al., 2016) documentent un manteau hétérogène, à histoire magmatique et métasomatique complexe. Ces études semblent indiquer que le manteau lithosphérique tanzanien ait été affecté par de multiples épisodes métasomatiques depuis le Paléoprotérozoïque jusqu'au rifting Cénozoique. Si la formation de diopsides riches en chrome documente un ancien épisode de métasomatisme cryptique daté à \approx 2,0 Ga, un deuxième épisode métasomatique, daté entre 610 et 650 Ma, est illustré par une cristallisation de minéraux hydratés (phlogopites, amphiboles) et d'une nouvelle génération de clinopyroxènes chromifères (Koornneef et al., 2009). Ces épisodes métasomatiques, datés par âges modèles Sm-Nd sur ces phases métasomatiques (Koornneef et al., 2009), précèdent le métasomatisme syn-rift Est Africain (\approx 30 Ma)(Cohen et al., 1984; Rudnick et al., 1993; Aulbach et al., 2011). Cet évènement métasomatique regroupe des modifications de la péridotite hôte par des agents métasomatiques carbonatitiques, ainsi que des magmas silicatés plus ou moins hydratés. Ces interactions chimiques aboutissent à la mise en place de veines de pyroxénites et de phases métasomatiques intergranulaires dans la péridotite environnante (Dawson and Smith, 1988; Rudnick et al., 1993; Lee and Rudnick, 1999; Aulbach et al., 2008, 2011; Koornneef et al., 2009). Cette étude cherche à caractériser le métasomatisme mantellique lithosphérique dans la province magmatique du lac Natron. L'utilisation d'une nouvelle approche multi-minérale permet de proposer un modèle global qui retrace les différents stades de l'histoire géochimique de l'interaction d'un évènement métasomatique majeur avec le manteau lithosphérique tanzanien.

Les résultats de ce chapitre de thèse se basent sur l'observation et les analyses de 78 xénolithes représentatifs parmi les 110 de la série d'échantillons collectés sur quatre sites de la province magmatique du lac Natron (<10 km de l'Oldoinyo Lengai): Pello Hill (série d'échantillons dont le nom commence par "12, 14, 15, 16"; 11 échantillons), un affleurement au sud de Pello Hill (série d'échantillons dont le nom commence par "A, B, C, D ou E"; 34 échantillons) et un petit maar sur le flanc sud de l'Oldoinyo Lengai (série d'échantillons dont le nom commence par "11"; 18 échantillons) (Fig. 1). L'échantillonnage a été effectué sur chaque site pour avoir une dizaine d'échantillons de chaque type de xénolithes et n'est donc pas représentatif de la proportion des lithologies des enclaves disponibles sur les différents affleurements. Les différents types de xénolithes sont présentés dans les résultats de cette étude.



Fig. 1: Localisation des zones d'échantillonnage des xénolithes de cette thèse à proximité des édifices Oldoinyo Lengai, Pello Hill et Eledoi.

2 Résultats

2.1 Description globale des xénolithes

Les xénolithes recueillis pour cette thèse correspondent à des blocs arrondis à subangulaires pluricentimétriques retrouvés dans les dépôts pyroclastiques formés de magmas silicatés alcalins (mélilitites, néphélinites). Suivant la classification de Streckeisen (1979), la présence de dunites (11 échantillons) et d'harzburgites (18 échantillons) soulignent le caractère très réfractaire d'une partie des échantillons, auxquelles s'ajoutent des lherzolites (27 échantillons) et des wehrlites (17 échantillons). Toutes les péridotites appartiennent au faciès à spinelles. Suivant la classification de Mercier et Nicolas (1975), les textures varient du protogranulaire au porphyroclastique et les fabriques (présentes dans un tiers des échantillons) sont soulignées par des alignements minéralogiques (clinopyroxènes, spinelles) et par l'allongement des grandes olivines et orthopyroxènes. Les fabriques sont observées dans tous les types d'échantillons. Les 5 échantillons restants correspondent à des pyroxénites (3 échantillons) et 2 xénolithes composés exclusivement de phlogopites et d'amphiboles. Les

compositions modales des échantillons (Fig. 2 a,b) indiquent qu'il n'y a pas de spécificité minéralogique en fonction des zones d'échantillonnages (même si Pello Hill est la seule zone des trois à présenter des enclaves de pyroxénites), et que la majorité des péridotites (57 échantillons) comprennent des phases hydratées telles que des phlogopites (35 échantillons) et/ou des amphiboles (22 échantillons). 14 échantillons correspondent à des péridotites (dunites, harzburgites, lherzolites et wehrlites) (Table 1) composites qui contiennent des veines métasomatiques riches en clinopyroxènes et minéraux hydratés (descriptions détaillées dans la partie 2.2).

Ainsi, à l'instar des observations de la littérature (e.g. Dawson and Smith, 1988; Aulbach et al., 2011), les xénolithes de cette thèse documentent un manteau lithosphérique composite extrêmement métasomatisé par la présence de minéraux hydratés en veines et en agrégats.



Fig. 2: Classification des xénolithes suivant Streckeisen (1979). (a) en fonction de la zone d'échantillonnage. (b) en fonction de la teneur en phlogopites et amphiboles.

2.2 Pétrographie des phases

2.2.1 Olivines

La granulométrie de l'olivine (généralement > 70 -80 % en volume) est bimodale avec des domaines à grains fins (<1 mm) et des domaines à grains grossiers (20 mm); les jonctions triples à 120° sont courantes. Contrairement aux petites olivines, les gros grains d'olivine des péridotites porphyroclastiques présentent souvent des extinctions ondulantes et des allongements définissant une fabrique (Fig. 3 a, b, c, d). Dans les xénolithes protogranulaires, soit les olivines ne présentent pas d'allongement minéral, soit elles montrent des allongements (et des extinctions ondulantes) qui ne définissent pas de fabrique globale dans l'échantillon (Fig. 3 e, f).

Echantillon	Site	Péridotite hôte	Veine ou veinule	Срх	Opx	Amph	Phl	Sp	Ilm
11N	Flanc du Lengai	Dunite à spinelles et phlogopites	veine	0.1		0.1	0.7		0.1
11R	Flanc du Lengai	Dunite avec veines	veinule	0.2		0.4		0.4	
19D	Butte sous Pello Hill	Lherzolithe à pholopite et spinelles	veinule	0.5			0.5		
19F	Butte sous Pello Hill	Lherzolithe à pholopite et spinelles	veinule	0.7			0.3		
12B3	Pelo Hill	Harzburgite à spinelles et amphibole	veinule	0.2		0.4	0.4		
12C	Pelo Hill	Wherlite à amphibole, phlogopites et spinelles	veine	0.3	0.05		0.5	0.15	
B4	Eledoi	Lherzolite à spinelles et amphiboles	veinule			0.5	0.5		
C1	Eledoi	Wherlite à spinelles	veine	0.45			0.5	0.05	
C2	Eledoi	Wherlite à spinelles et phlogopite	veine et veinule	0.3			0.45		0.25
C4	Eledoi	Wherlite à spinelles et phlogopite	veine	0.4			0.4	0.2	
C6	Eledoi	Dunite à spinelles et phlogopites	veine	0.25			0.6	0.15	
C7	Eledoi	Dunite à spinelles et phlogopites	veinule	0.8			0.2		
C8	Eledoi	Wherlite à spinelles et phlogopite	veinule	0.4		0.3	0.3		
С9	Eledoi	Wherlite à spinelles et phlogopite	veine	0.5			0.35		0.15

Table 1: Modes des veines et des veinules des xénolithes composites de la série d'échantillons.



Fig. 3: Photographies de lames minces des échantillons 11F (a) et (b), B3 (c) et (d) et B5 (e) et (f). Les textures porphyroclastiques des échantillons 11F et B3 sont illustrées par les grands clastes olivines (entourée en rouge dans 11F), absents dans l'échantillon protogranulaire B5. OI: olivine, Cpx: clinopyroxène, Opx: orthopyroxène, Sp: spinelle, Amp: amphibole.

2.2.2 Orthopyroxènes

Les textures des xénolithes contenant des pyroxènes sont porphyroclastiques car les orthopyroxènes sont généralement présents en clastes. Environ 50% des harzburgites et des lherzolites sont caractérisées par des orthopyroxènes centimétriques dont la déformation et l'allongement définissent la fabrique. Ces orthopyroxènes présentent des extinctions ondulantes. Ils sont souvent associés à des petites olivines (< 0.2 mm) néoformées qui suivent l'allongement des orthopyroxènes et qui présentent aussi des extinctions ondulantes. Ces olivines sont aussi présentes en inclusions allongées dans les orthopyroxènes (Fig. 4 a). Les orthopyroxènes des échantillons restants sont généralement présents en clastes (0.5 mm - 1 mm) sans allongement particulier, ou avec des allongements (et des extinctions ondulantes) qui ne définissent pas de fabrique globale dans l'échantillon (Fig. 4 b).



Fig. 4: (a) photographie en lumière polarisée et analysée de l'échantillon B1 contenant des orthopyroxènes (Opx) en clastes allongés et remplis d'olivines secondaires (Ol) qui suivent la déformation de l'opx hôte. (b) Échantillon A1 contenant des clastes d'opx non déformés. Ces opx contiennent aussi des olivines secondaires.

2.2.3 Spinelles

Dans les échantillons contenant des minéraux hydratés et/ou des clinopyroxènes, les spinelles peuvent être disséminés dans la matrice péridotitique, mais sont plus généralement présents dans des agrégats de clinopyroxènes-spinelles-phlogopites et/ou amphiboles. Les spinelles sont partiellement résorbés au contact avec les clinopyroxènes ou les minéraux hydratés et leur taille varie entre 0,1 mm et 1 mm (Fig. 5 a). Par ailleurs, qu'ils soient intergranulaires ou dans ces agrégats, les spinelles peuvent souligner les fabriques générales des xénolithes en s'alignant dans le même sens que les orthopyroxènes et/ou les olivines allongés (Fig. 6 a; Fig. 3 a,b). Ces orientations préférentielles des spinelles s'observent aussi bien dans les xénolithes à minéraux hydratés et/ou clinopyroxènes (11F) que dans les harzburgites ou les dunites réfractaires (i.e. sans minéraux hydratés ni clinopyroxènes verts) (19G). Certaines péridotites à clinopyroxènes et/ou minéraux hydratés (wehrlites D2, D3, E2, E3; dunite à phlogopite C7; dunite à phlogopites et amphiboles D1; dunite à amphiboles D3) présentent des spinelles noirs (< 300 μ m) en «chapelets» intergranulaires et dans les fractures recoupant les olivines (Fig. 5 c,d; Fig. 6 b,c). Ce type de spinelle n'est pas observé dans les dunites et harzburgites et



Fig. 5: (a) Agrégat à spinelle (Sp)-clinopyroxène (Cpx)-phlogopite (Phl) dans l'échantillon B6. (b) Sp marrons dans l'échantillon C3. Photographie en lumière naturelle (c) et polarisée analysée (d) de l'échantillon D2 contenant des spinelles en "chapelets". 01: olivine, C: crack.

Si la majorité des spinelles des xénolithes de cette étude sont noirs et opaques, certains échantillons contiennent des spinelles marron et transparents (< 0.5 mm) (Fig. 5 b). Ces échantillons regroupent 7 xénolithes réfractaires sans minéraux hydratés ni clinopyroxènes (six harzburgites (11Q, 11i, 11R, 11T, 16_1 et D9) et une dunite (C3)), une harzburgite à phlogopites (11E) et une harzburgite à phlogopites et amphiboles (16_3). Ces spinelles peuvent être disséminés dans la matrice péridotitique (C3) ou inclus dans les phases hydratées (16_3). Leurs formes sont généralement plus anguleuses que celles des spinelles noirs.



Fig. 6: Photographies de lames minces des échantillons 19G (a) et D2 (b) et (c). L'orientation préférentielle soulignée par les spinelles est indiquée par les pointillés rouges (a). (c) est un agrandissement de la zone rouge dans (b).

2.2.4 Clinopyroxènes

La totalité des clinopyroxènes observés dans les lherzolites et les wehrlites sont des diopsides et augites verts chromifères ("Cr-cpx") xénomorphes indiquant une origine métasomatique (O'Reilly et Griffin, 1988; Dawson and Smith, 1988) (Fig. 7 a, b; Fig 5 a). Ils ne montrent pas de déformation ni d'allongement minéralogique particulier. Les diopsides sont généralement présents dans des agrégats associés aux spinelles - phlogopites et/ou amphiboles, ainsi qu'en minéraux intergranulaires. Les veines à minéraux hydratés qui recoupent certains échantillons contiennent des diopsides automorphes incolores, pauvres en chrome (jusqu'à 0,03 wt%, voir la partie 2.4), et généralement plus grands (1 à 2 mm) que les Cr-cpx (< 1mm) (Fig. 7 a).

Les diopsides de la veine "C9-Veine" contiennent de nombreuses inclusions fluides riches en CO₂ (les caractéristiques de ces inclusions fluides sont davantage détaillées dans la partie 2, chapitre 3 de cette thèse). Les pyroxènes dans la péridotite hôte sont dépourvus d'inclusions fluides, qui sont donc caractéristiques des veines métasomatiques.



Fig. 7: Photographies en lumière naturelle des échantillons C2 (a) et C9 (b). La ligne rouge dans (a) délimite la partie péridotitique (perid.) de la veine (veine) dans l'échantillon composite C2. Les parties péridotitiques de C2 et C9 contiennent des clinopyroxènes chromifères verts (Cr-Cpx), alors que les veines sont composées de diopsides non chromifères incolores (Cpx). Ilm: ilménite.

2.2.5 Phlogopites et amphiboles

Sur les 14 veines répertoriées dans cette étude, 13 possèdent des phlogopites et seulement 5 contiennent des amphiboles (Fig. 8 a). Les minéraux hydratés peuvent présenter un habitus xénomorphe dans la matrice péridotitique, ou automorphes dans les veines métasomatiques. Les phlogopites et les amphiboles peuvent atteindre plusieurs millimètres et sont généralement plus grandes dans les veines (0.5 mm à 3 mm) que dans les péridotites (< 1mm). Certains xénolithes (C7 et D2) présentent des phlogopites déformés avec extinctions ondulantes visibles en lumière polarisée et analysée (Fig. 8 b, c).



Fig. 8: Photographies de lames minces des échantillons D1 (a), D2 (b) et C7 (c). Les clivages arrondis des phlogopites illustrent la déformation subie par les échantillons D2 et D7. Amp: amphibole.

2.2.6 Veines

14 échantillons présentent des veines de pyroxénites distinctes qui varient pétrographiquement de fines veinules intergranulaires de 0,5 mm à des veines plus larges avec des bordures plus nettes pouvant atteindre 2 cm (Table 1). Les veinules peuvent être mono ou poly minérales et les clinopyroxènes qu'elles peuvent contenir sont toujours des Cr-diopsides verts. Les veines sont polyminérales et les diopsides, s'ils sont présents, sont incolores et non chromifères. Seules 5 veines et veinules contiennent de l'amphibole, 13 contiennent du phlogopite et 13 du clinopyroxène (6 veines des diopsides et 6 veinules des Cr-diopsides et un échantillon composite (C2) qui contient une veine à diopsides et une veinule à Cr-diopsides). Les veines et veinules sont quasi-rectilignes et peuvent être à un angle élevé de la foliation dans la péridotite qu'elles recoupent. Les veines (Fig. 9 a) et les veinules (Fig. 9 b) peuvent être présentes dans chaque type de péridotite et un échantillon (C2) contient les deux types de veines (Fig. 9 c,d).



Fig. 9: Photographies de lames minces des échantillons C9 (a), C7 (b) et C2 (C) et (d). Les parties péridotitiques de C2 et C9 contiennent des clinopyroxènes chromifères verts (Cr-Cpx), alors que les veines sont composées de diopsides non chromifères incolores (Cpx). La veinule de C7 contient des Cr-Cpx.

Au sein de chaque type de veine (grandes veines ou veinules), les différences entre les échantillons ne sont reflétées que par les modes des minéraux. J'ai donc choisi de décrire en détail deux péridotites composites pour illustrer les caractéristiques pétrographiques de chaque type de veine: C7 pour les veinules et C9 pour les grandes veines.

C7 est une dunite à spinelles présentant des grains épars (<0,3 mm) de phlogopites et de Cr-diopsides et recoupée par une veinule à Cr-diopsides et phlogopites (Fig. 9 b). L'olivine (millimétrique avec des jonctions triples à 120° communes et présentant souvent des extinctions ondulées) est la phase principale de l'échantillon (\approx 90% en volume). Le spinelle est présent en grains (< 0.2 mm) irréguliers et représente environ 10% du volume restant. La

veinule est constituée de Cr-diopsides et de phlogopites présentant les mêmes caractéristiques minéralogiques que ceux dans la matrice de la péridotite hôte.

C9 est une wehrlite protogranulaire composée d'olivines, de Cr-diopsides, de phlogopites et de spinelles (Fig. 9 a). L'olivine (millimétrique avec des jonctions triples à 120° communes) est la phase principale de l'échantillon (> 70% en volume). Les clinopyroxènes, les phlogopites et les spinelles représentent chacun 10% du volume des phases. Les phlogopites et les Crdiopsides sont présents sous forme de grains intergranulaires submillimétriques ou dans des agrégats de Cr-diopside / phlogopite qui comprennent un noyau de spinelle irrégulier. La veine qui recoupe cet échantillon (appelée C9-Veine dans la suite de cette thèse) est centimétrique et constituée de diopsides non chromifères (50% en volume), de phlogopites (35%) et d'ilménites (minérale riche en titane (FeTiO₃)) (15%). Les diopsides sont millimétriques, automorphes et contiennent des inclusions fluides, tandis que le phlogopite et l'ilménite sont présents sous forme de grains xénomorphes intergranulaires millimétriques.

2.3 Faciès minéralogiques

Le métasomatisme mantellique, qui se défini par un changement de composition du manteau classique par des interactions avec des fluides mantelliques (O'Reilly et Griffin, 1988), peut prendre la forme de métasomatisme "modal" (Harte, 1983) ou "cryptique" (Dawson, 1984). Le terme de métasomatisme "modal" du manteau décrit la présence de minéraux néoformés en réponse à la percolation de l'agent métasomatique (liquide ou fluide) en plus de ceux que l'on observe couramment dans les péridotites et peuvent se référer à de l'amphibole, du mica, des diopsides, des carbonates, des sulfures, ou encore des phases riches en titane. Le métasomatisme "modal" se différencie du métasomatisme "cryptique" qui n'est pas visible pétrographiquement. Ce dernier se définit comme une variation des teneurs en certains éléments majeurs et traces dans la roche, sans changement minéralogique apparent. Il ne peut être observé qu'après le traitement des données géochimiques des éléments traces. Même si les lherzolites définissent généralement un manteau fertile classique (e.g. Mercier and Nicolas, 1975), les clinopyroxènes de notre étude ont tous des habitus et des compositions (voir partie 2.4) qui les classent dans la catégorie des phases métasomatiques, au même titre que les phlogopites et amphiboles. Ces phases représentent un métasomatisme modal affectant une matrice dunitique ou harzburgitique.

La suite de cette thèse utilisera une classification (Fig. 10) suivant quatre types basée sur le degré de métasomatisme apparent:

Type 1. ("T1") Péridotites réfractaires non-métasomatisées (olivine et/ou orthopyroxène et/ou spinelles; Dunites et harzburgites)

Type 2. ("T2") Péridotites à métasomatisme cryptique (olivine et/ou orthopyroxène et/ou spinelles; Dunites et harzburgites). Dans la suite de cette thèse, la différenciation entre T1 et T2 ne sera possible qu'après le traitement des éléments traces.

Type 3. ("T3") Péridotites à métasomatisme modal (ajout de phases comme des phlogopites, des amphiboles et des clinopyroxènes riches en Cr; Dunites, harzburgites, lherzolites et wehrlites à clinopyroxènes verts et/ou phases hydratées)

Type 4. ("T4") Roches cumulatives issues de la cristallisation dans le manteau de l'agent métasomatique; les roches correspondantes ne peuvent pas être catégorisées en péridotites mais comme des pyroxénites, amphibolites ou glimmérites (roches constituées essentiellement de phlogopites). Les échantillons T4 de cette étude regroupent les enclaves de pyroxénites, de glimmérites, mais aussi les veines de clinopyroxénites qui recoupent les péridotites composites.



Fig. 10: Échelle schématique élaborée pendant cette thèse de classification des différents degrés de métasomatismes rencontrés par les échantillons.

2.4 Géochimie des xénolithes et de leurs phases

2.4.1 Analyses des éléments majeurs

Les compositions en éléments majeurs, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, CaO, Na₂O, K₂O, MnO, MgO, FeO, Cr₂O₃ et NiO des minéraux ont été analysés sur des lames minces polies avec la microsonde électronique CAMECA SX100 à l'Université Montpellier. Les conditions d'analyses sont de 20 keV de tension pour un courant de 10 nA. Les standards utilisés pour calibrer les éléments sont la wollastonite pour Si et Ca, Al₂O₃ pour Al, TiO₂ pour Ti, la forstérite pour Mg, la rhodochrosite pour Fe et Mn, l'orthose pour K, l'albite pour Na, AlPO₄ pour P et du métal pour Ni. Le faisceau est focalisé et le temps d'analyse pour chaque élément est de 30 s. Dans ce chapitre, les oxydes sont exprimés en pourcentage poids.

2.4.2 Analyses des éléments traces

Les abondances des éléments en trace dans les olivines, pyroxènes, amphiboles et phlogopites ont été déterminées en utilisant un système d'ablation laser (laser de 193 nm Compex Pro 102 Coherent) couplé avec un spectromètre de masse à source plasma ThermoFisher Scientific Element XR (IUEM, Brest). Les minéraux ont été analysés sur des lames minces et la taille du faisceau est ajustée en fonction du minéral et de sa taille: 60 - 90 µm de diamètre pour les pyroxènes et les phlogopites, 90 - 160 µm de diamètre pour les olivines. Une fluence de 15 J.cm⁻² et une fréquence de 7 Hz ont été utilisées. Une mesure du bruit de fond de 40s est réalisée sur les 120 s totales d'analyses. Le standard interne utilisé est le verre NIST 612 (50 ppm), et BIR-1 et BCR-2 ont été utilisés comme standards externes. Les concentrations en CaO et MgO pds % des minéraux obtenues à partir des analyses de la microsonde électronique ont été utilisées pour calculer les concentrations des éléments en trace. Les données sont ensuite traitées à l'aide du logiciel GLITTER (Griffin et al., 2008), qui permet de convertir le signal (coup/seconde) en concentration à partir des concentrations connues d'un standard.

Les abondances des éléments en trace dans les spinelles et les ilménites ont été déterminées sur lames minces par un système d'ablation laser (laser de 193 nm Compex Pro 102 Coherent) couplé avec un spectromètre de masse à source plasma ThermoFisher Scientific Element XR au Laboratoire Magmas et Volcans de Clermont-Ferrand. La taille du faisceau est ajustée en fonction du minéral et de sa taille entre 107 et 130 µm de diamètre. Une fluence de 2.8 J.cm⁻² et une fréquence de 3 Hz ont été utilisées. Une mesure du bruit de fond de 30s est réalisée sur les 120 s totales d'analyses. Le standard interne utilisé est le verre NIST 612 (50 ppm), et BCR-2 et GSD ont été utilisés comme standards externes. Les concentrations en FeO pds % des minéraux à partir des analyses de la microsonde électronique ont été utilisées pour

calculer les concentrations des éléments en trace à l'aide du logiciel GLITTER (Griffin et al., 2008).

Les analyses en roches totales des éléments majeurs et traces ont été réalisées au Service d'Analyse des Roches et Minéraux (CRPG, Nancy) par spectrométrie de masse sur ICP-OES et ICP MS.

2.4.3 Roches totales

Les 24 échantillons qui ont été analysés en roche totale ont été choisis de sorte à représenter l'ensemble des faciès minéralogiques observés dans le jeu global d'échantillons suivant la classification détaillée ci-dessus (T1, T3 et T4). Les échantillons classés T2 ne pourront être différenciés des T1 que par l'étude de leurs compositions en éléments traces (voir partie Discussion 1.1). Toutes les péridotites composées d'olivine et/ou d'orthopyroxènes et/ou de spinelles seront donc appelées T1-T2 dans les résultats. Les péridotites T1-T2 comprennent 2 harzburgites à spinelles (11D provenant de Oldoinyo Lengai; 19G provenant de Pello Hill). Les 20 péridotites T3 sont constituées de 2 harzburgites à phlogopites de l'Oldoinyo Lengai (11E et 11J), de 13 lherzolites (dont 10 à phlogopites, 2 à amphiboles et 1 contenant phlogopites et amphiboles), et de 5 wehrlites (dont 3 à phlogopites, 1 à amphiboles et 1 contenant phlogopites t4 comprennent l'enclave de pyroxénite à amphiboles (19L) et la veine ("C9-Veine") recoupant l'échantillon C9, qui a été isolée par sciage et analysée sans sa péridotite hôte.

Les harzburgites T1-T2 ont des Mg[#] (Mg[#] = Mg/(Mg+Fe) en valeurs molaires) en moyenne plus réfractaires (85.5 et 86.2) que les péridotites T3 ayant subi un métasomatisme modal (de 73 à 86.1) (Table 3; Fig. 11 a, b, c). Les deux harzburgites à phlogopites T3 ont cependant les Mg[#] les plus élevés des T3 et sont similaires à ceux des T1-T2 (11D: 85.6; 11]: 86.1). Les péridotites T1-T2 et T3 partagent les mêmes gammes de compositions pour SiO₂ (de 39 à 44 %), NiO (de 0.22 à 0.35 %) et Cr₂O₃ (de 0.17 à 0.49 %). Cependant, dans les échantillons T3, SiO₂ est plus bas chez les échantillons C2, C9 et D2 (groupe exclusivement composé de wehrlites; en rouge dans les figures), puis augmente dans 19C, 19F, B2, B3, B4 et B8 (en jaune dans les figures), puis dans D6 (en bleu dans les figures) et enfin chez les échantillons T3 sans clinopyroxènes 11E, 11J (en vert dans les figures) (Fig. 11 a). La caractérisation de l'agent métasomatique affectant les xénolithes de cette thèse s'appuie sur l'utilisation de ce code couleur qui sera réutilisé et discuté tout au long de ce chapitre.

56

Echantillon	Site	Туре	Classification	Ol	Срх	Opx	Amph	Phl	Sp
11B	Flanc du Lengai	Harzburgite à spinelles	T1-T2	0.6		0.3			0.1
11D	Flanc du Lengai	Harzburgite à spinelles	T1-T2	0.7		0.2			0.1
11G	Flanc du Lengai	Harzburgite à spinelles	T1-T2	0.7	0.03	0.2			0.07
11H	Flanc du Lengai	Harzburgite à spinelles	T1-T2	0.65		0.2			0.15
11i	Flanc du Lengai	Harzburgite à spinelles	T1-T2	0.75	0.03	0.12			0.1
11P	Flanc du Lengai	Harzburgite à spinelles	T1-T2	0.45		0.45			0.1
11Q	Flanc du Lengai	Harzburgite à spinelles	T1-T2	0.6		0.3			0.1
11R	Flanc du Lengai	Dunite	T1-T2	1					
115	Flanc du Lengai	Harzburgite à spinelles	T1-T2	0.75	0.03	0.12			0.1
11T	Flanc du Lengai	Harzburgite à spinelles	T1-T2	0.7		0.2			0.1
19G	Butte sous Pello Hill	Harzburgite à spinelles	T1-T2	0.6	0.03	0.3			0.07
16_1	Pelo Hill	Harzburgite à spinelles	T1-T2	0.65		0.2			0.15
C3	Eledoi	Dunite à spinelles	T1-T2	0.9					0.1
D5	Eledoi	Harzburgite à spinelles	T1-T2	0.65		0.2			0.15
D9	Eledoi	Harzburgite à spinelles	T1-T2	0.8		0.1			0.1
11C	Flanc du Lengai	Wehrlite à amphiboles et spinelles	T3	0.85	0.1		0.01		0.04
11E	Flanc du Lengai	Harzburgite à phlogopites et spinelles	T3	0.8		0.1		0.05	0.05
11F	Flanc du Lengai	Lherzolite à amphiboles, clinopyroxènes et spinelles	Т3	0.68	0.1	0.07	0.05		0.1
11J	Flanc du Lengai	Harzburgite à spinelles	Т3	0.7		0.2		0.05	0.05
11K	Flanc du Lengai	Harzburgite à spinelles	Т3	0.62	0.03	0.2		0.05	0.1
11L	Flanc du Lengai	Lherzolite à spinelles	Т3	0.75	0.05	0.1		0.05	0.05
11N	Flanc du Lengai	Dunite à phlogopites et spinelles	Т3	0.9				0.05	0.05
110	Flanc du Lengai	Lherzolite à spinelles	Т3	0.6	0.15	0.2			0.05
19B	Butte sous Pello Hill	Dunite à pholopites et spinelles	Т3	0.85				0.1	0.05
19C	Butte sous Pello Hill	Lherzolithe à phlogopites et spinelles	Т3	0.75	0.05	0.1		0.05	0.05
19D	Butte sous Pello Hill	Lherzolithe à phlogopites et spinelles	Т3	0.68	0.15	0.05		0.1	0.02
19E	Butte sous Pello Hill	Lherzolithe à phlogopites et spinelles	Т3	0.7	0.05	0.15		0.05	0.05
19F	Butte sous Pello Hill	Lherzolithe à phlogopites et spinelles	Т3	0.6	0.15	0.1		0.1	0.05
19J	Butte sous Pello Hill	Lherzolithe à phlogopites et spinelles	Т3	0.75	0.1			0.1	0.05
19K	Butte sous Pello Hill	Lherzolithe à phlogopites et spinelles	Т3	0.6	0.2	0.05		0.05	0.1
190	Butte sous Pello Hill	Lherzolithe à phlogopites et spinelles	Т3	0.6	0.05	0.2		0.1	0.05
12B3	Pelo Hill	Harzburgite à amphiboles et spinelles	Т3	0.6		0.1	0.15		0.15
12C	Pelo Hill	Wehrlite à amphiboles, phlogopites et spinelles	Т3	0.5	0.15	0.02	0.15	0.1	0.1
12E	Pelo Hill	Lherzolite à amp et sp	Т3	0.4	0.2	0.1	0.2		0.1
12F1	Pelo Hill	Wehrlite à amphiboles et spinelles	Т3	0.5	0.15		0.25		0.1
12F2	Pelo Hill	Wehrlite à amphiboles et spinelles	Т3	0.5	0.15		0.25		0.1
14B	Pelo Hill	Wehrlite à phlogopites et spinelles	Т3	0.55	0.2			0.2	0.05
15B	Pelo Hill	Wehrlite à phlogopites et spinelles	Т3	0.65	0.2			0.1	0.05
151	Pelo Hill	Wehrlite à phlogopites et spinelles	Т3	0.45	0.15	0.3		0.1	0.1

Table 2: Modes et classification des xénolithes Tanzaniens. Les classifications (T1-T2, T3 et T4) sont issues du modèle présenté en figure 10.

Echantillon	Site	Туре	Classification	Ol	Срх	Орх	Amph	Phl	Sp
16_2	Pelo Hill	Lherzolithe à amphiboles et spinelles	T3	0.5	0.1	0.15	0.15		0.1
16_3	Pelo Hill	Harzburgite à amphiboles, phlogopites et spinelles	Т3	0.6		0.15	0.1	0.05	0.1
16_8	Pelo Hill	Lherzolithe à amphiboles et spinelles	Т3	0.65	0.05	0.1	0.15		0.05
17_1	Pelo Hill	Lherzolithe à amphiboles et spinelles	T3	0.7	0.1	0.05	0.1		0.05
A1	Eledoi	Lherzolite à phlogopites et spinelles	Т3	0.4	0.15	0.2		0.1	0.15
A3	Eledoi	Lherzolite à phlogopites, amphiboles et spinelles	T3	0.65	0.05	0.1	0.05	0.05	0.1
A4	Eledoi	Lherzolite à spinelles	Т3	0.9	0.05				0.05
B1	Eledoi	Lherzolite à phlogopites, amphiboles et spinelles	T3	0.5	0.1	0.3			0.1
B2	Eledoi	Lherzolite à phlogopites et spinelles	T3	0.5	0.15	0.1		0.15	0.1
B3	Eledoi	Lherzolite à phlogopites et spinelles	T3	0.65	0.1	0.15		0.05	0.05
B4	Eledoi	Lherzolite à amphiboles et spinelles	T3	0.55	0.1	0.15	0.1		0.1
B5	Eledoi	Lherzolite à amphiboles et spinelles	T3	0.55	0.15	0.15	0.05		0.1
B6	Eledoi	Wehrlite à phlogopites et spinelles	T3	0.55	0.2			0.15	0.1
B7	Eledoi	Lherzolite à amphiboles et spinelles	Т3	0.5	0.1	0.2	0.1		0.1
B8	Eledoi	Wehrlite	T3	0.68	0.3				0.02
C1	Eledoi	Wehrlite à spinelles	Т3	0.75	0.15				0.1
C2	Eledoi	Wehrlite à phlogopites et spinelles	Т3	0.7	0.15			0.05	0.1
C4	Eledoi	Wehrlite à phlogopites et spinelles	Т3	0.7	0.1			0.1	0.1
C6	Eledoi	Dunite à phlogopites et spinelles	Т3	0.88	0.02			0.05	0.05
C7	Eledoi	Dunite à phlogopites et spinelles	ТЗ	0.9				0.05	0.05
C8	Eledoi	Wehrlite à phlogopites et spinelles	Т3	0.55	0.2			0.15	0.1
C9	Eledoi	Wehrlite à phlogopites et spinelles	Т3	0.8	0.05			0.1	0.05
D1	Eledoi	Dunite à phlogopites, amphiboles et spinelles	Т3	0.68	0.02		0.05	0.05	0.2
D2	Eledoi	Wehrlite à phlogopites et spinelles	Т3	0.7	0.05			0.1	0.15
D3	Eledoi	Dunite à amphiboles et spinelles	Т3	0.8			0.05		0.15
D4	Eledoi	Dunite à amphiboles et spinelles	T3	0.7			0.15		0.15
D6	Eledoi	Lherzolite à phlogopites et spinelles	T3	0.55	0.15	0.15		0.05	0.1
D7	Eledoi	Dunite à phlogopites et spinelles	Т3	0.8				0.05	0.15
D8	Eledoi	Dunite à phlogopites et spinelles	Т3	0.65				0.05	0.3
E1	Eledoi	Lherzolite à spinelles	Т3	0.65	0.1	0.15			0.1
E2	Eledoi	Wehrlite à spinelles	Т3	0.8	0.1				0.1
E3	Eledoi	Wehrlite à spinelles	Т3	0.85	0.05				0.1
E4	Eledoi	Lherzolite à amphiboles et spinelles	Т3	0.6	0.1	0.15	0.05		0.1
E5	Eledoi	Lherzolite à phlogopite et spinelles	Т3	0.7	0.1	0.05		0.05	0.1
E6	Eledoi	Lherzolite à phlogopite et spinelles	T3	0.7	0.1	0.1			0.1
19H	Butte sous Pello Hill	Phlogopitite	T4		0.05	0.05	0.5	0.35	0.05
191	Butte sous Pello Hill	Pyroxénite	T4	0.2	0.1	0.7			
19L	Butte sous Pello Hill	Pyroxénite	T4		0.75	0.15	0.05		0.05
19M	Butte sous Pello Hill	Pyroxénite	T4		0.5	0.45		0.05	
19N	Butte sous Pello Hill	Phlogopitite	T4			0.3	0.7		

Tables 2 (suite)

Echantillon	Site	Туре	Classification	SiO ₂	Al_2O_3	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	MgO	FeO	Cr_2O_3	NiO	P_2O_5	Mg"	P.F.	Total
11D	Lengai	Harzburgite à spinelles	T1	42.10	0.24	0.02	0.37	0.05	0.05	0.09	49.24	6.46	0.32	0.35	< L.D.	85.55	0.23	99.51
19G	Pelo Hill	Harzburgite à spinelles	T1	42.85	< L.D.	0.01	0.19	0.03	< L.D.	0.09	49.32	6.11	0.31	0.35	< L.D.	86.24	-0.23	99.03
11E	Lengai	Harzburgite à phlogopites et spinelles	Т3	42.66	0.22	0.01	0.28	0.04	< L.D.	0.10	48.70	6.63	0.36	0.34	0.11	85.08	0.10	99.44
11J	Lengai	Harzburgite à phlogopites et spinelles	Т3	44.37	0.33	0.01	0.10	0.05	0.04	0.10	48.08	6.03	0.30	0.32	< L.D.	86.09	-0.10	99.61
12C	Pelo Hill	Wehrlite à amphibole, phlogopites et spinelles	T3	41.45	1.03	0.27	2.98	0.31	0.26	0.18	42.04	10.07	0.41	0.25	< L.D.	76.42	-0.39	98.86
12E	Pelo Hill	Lherzolite à amphiboles et spinelles	Т3	42.03	0.92	0.33	2.83	0.50	0.15	0.14	43.16	8.54	0.39	0.27	< L.D.	79.68	0.04	99.31
14D	Pelo Hill		Т3	41.51	1.05	0.41	3.75	0.26	0.27	0.17	40.36	10.76	0.26	0.22	< L.D.	74.44	-0.30	98.72
15B	Pelo Hill		T3	40.15	0.88	0.16	3.39	0.36	0.25	0.17	42.55	9.04	0.37	0.28	< L.D.	78.50	0.83	98.43
17 1	Pelo Hill	Lherzolithe à amphiboles et spinelles	T3	41.90	0.30	0.01	0.65	0.14	0.05	0.11	48.85	6.82	0.34	0.33	< L.D.	84.76	-0.32	99.15
19C	Pelo Hill	Lherzolithe à phlogopites et spinelles	Т3	41.33	0.30	0.19	1.15	0.09	0.12	0.14	46.56	9.24	0.19	0.30	< L.D.	79.64	-0.48	99.13
19D	Pelo Hill	Lherzolithe à phlogopites et spinelles	Т3	39.40	0.65	0.23	2.60	0.12	0.25	0.14	45.44	8.36	0.42	0.30	< L.D.	80.83	0.89	98.79
19F	Pelo Hill	Lherzolithe à phlogopites et spinelles	Т3	41.82	0.27	0.07	0.73	0.08	0.11	0.12	48.04	7.57	0.36	0.33	< L.D.	83.13	-0.30	99.19
A3	Eledoi	Lherzolite à spinelles et phlogopites et amphiboles	Т3	41.61	0.21	0.03	0.67	0.09	0.03	0.12	48.43	7.52	0.35	0.34	< L.D.	83.32	-0.37	99.03
B2	Eledoi	Lherzolithe à phlogopites et spinelles	T3	42.53	0.19	0.04	1.05	0.14	< L.D.	0.13	47.72	7.53	0.49	0.32	< L.D.	83.10	-0.36	99.77
B3	Eledoi	Lherzolithe à phlogopites et spinelles	Т3	41.62	0.20	0.04	0.81	0.08	0.04	0.12	48.22	7.29	0.47	0.31	< L.D.	83.70	-0.33	98.86
B4	Eledoi	Lherzolithe à phlogopites et spinelles	Т3	41.60	0.19	0.03	0.47	0.08	< L.D.	0.12	48.96	7.45	0.26	0.35	< L.D.	83.61	-0.50	98.99
B8	Eledoi	Wehrlite	T3	41.14	0.60	0.10	1.90	0.35	0.07	0.19	45.17	9.34	0.29	0.31	< L.D.	78.96	0.00	99.47
C2	Eledoi	Wehrlite à phlogopites et spinelles	Т3	40.57	0.06	0.03	0.42	0.02	< L.D.	0.12	49.39	7.74	0.17	0.35	< L.D.	83.20	-0.28	98.60
C9	Eledoi	Wehrlite à phlogopites et spinelles	Т3	40.09	0.18	0.09	0.31	0.02	0.03	0.16	48.58	10.08	0.33	0.32	< L.D.	78.91	-0.83	99.36
D2	Eledoi	Wehrlite à phlogopites et spinelles	Т3	39.11	0.27	0.14	0.44	0.04	0.08	0.19	45.17	12.93	0.48	0.24	< L.D.	73.06	-1.00	98.11
D6	Eledoi	Lherzolite à phlogopites et spinelles	T3	42.13	0.19	0.01	0.24	0.05	< L.D.	0.11	49.35	7.14	0.33	0.33	< L.D.	84.28	-0.54	99.34
E5	Eledoi	Lherzolite à phlogopites et spinelles	Т3	43.08	0.17	0.04	0.37	0.05	< L.D.	0.11	48.19	7.09	0.37	0.33	< L.D.	84.07	-0.28	99.51
19L	Pelo Hill	Pyroxénite à amphiboles	T4	51.11	5.22	0.34	20.17	1.68	0.05	0.12	14.76	5.16	0.53	0.03	< L.D.	68.94	0.40	99.57
C9-Veine	Eledoi	Clinopyroxénites à phlogopites et ilménites (veine)	T4	39.74	4.75	9.58	13.18	0.82	2.17	0.11	15.81	10.42	0.03	0.06	< L.D.	54.08	0.65	97.32

 Table 3: Compositions en éléments majeurs roches totales des xénolithes de cette étude. Les données sont en pds %.

 Les classifications sont basées sur l'échelle de métasomatisme élaborée pour cette thèse (Fig. 10).P.F.: Perte au feu.

 Les types T1, T2, T3 et T4 se basent sur l'échelle métasomatique de la figure 10.

La teneur en MgO des échantillons T1-T2 est toujours > 49 %, alors que les péridotites T3 couvrent une gamme de compositions plus étendue (de 40.36 à 49 %). Les péridotites T3 sont plus riches en Al₂O₃, FeO, MnO, Na₂O et K₂O que les T1-T2. La teneur en TiO₂ est plus élevée chez les échantillons T3 avec d'abord C2, C9 , D2 et 19C, 19F, B2, B3, B4 et B8, puis dans les échantillons D6, 11E, 11J et T1-T2 (11D, 19G, en noir dans les figures) (Fig. 11 b). Les compositions en CaO des péridotites T3 (Table 3) atteignent jusqu'à 3.75 % et témoignent de la présence des clinopyroxènes et des amphiboles, contrairement aux T1-T2 qui ont des teneurs en CaO < 0.5 %. Les péridotites T1-T2 et T3 ont des rapports Ca/Al pouvant atteindre des valeurs très élevées (de 0.43 à 9.39; Fig. 11 c). Par rapport aux péridotites, la veine T4 C9-Veine contient des teneurs basses en SiO₂ (39.74 %), mais est extrêmement enrichie en Al₂O₃ (4.75 %) CaO (13.18 %), K₂O (2.17 %) et TiO₂ (9.58 %). Les compositions élevées en CaO, en K₂O et en TiO₂ sont dues respectivement à la présence de clinopyroxènes, de phlogopites et d'ilménites dans la veine.



Fig. 11: Compositions roches totales en SiO₂ (a), TiO₂ (b), et Ca/Al (c) en fonction du Mg[#] des xénolithes Tanzaniens.

Les échantillons ont des compositions en éléments traces assez variables (Ce: de 0.09 à 41.92 ppm; Yb: de 0.02 à 0.77ppm), avec les T4 qui sont les plus enrichies en terres rares (REE) (Fig. 12 a, b; Table 4). La présence d'olivines pauvres en éléments traces (voir partie olivines) et en volume généralement élevé au sein des péridotites (>60%) va "diluer" les concentrations en éléments traces et expliquer les faibles teneurs des péridotites T1-T2-T3 par rapport aux xénolithes T4. Les spectres de REE normalisés au manteau primitif (Sun and McDonough, 1989) de tous les xénolithes analysés, sauf la harzburgite 19G (T1-T2) qui possède un spectre plat, présentent des formes concaves avec des REE légères (La, Ce, Pr, Nd) plus enrichies que les REE moyennes et lourdes (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu). Les wehrlites C2, C9 et D2 ont des concentrations globalement basses par rapports aux autres T3 et similaires à celles des harzburgites T1-T2 et de la harzburgite à phlogopite T3 11J. La harzburgite T3 11E possède des REE légères comparables à 11J mais des REE lourdes plus enrichies. Les harzburgites T3 possèdent une anomalie négative en Ti. Alors que le restant des péridotites T3 possède des anomalies négatives en Ti, Zr et Hf ou pas d'anomalie (14D), les wehrlites C9 et D2 montrent, quant à elles, des anomalies positives en Ti, Zr et Hf. Les péridotites T3 n'ont soit pas d'anomalie, soit des anomalies positives en Nb et Ta plus ou moins marquées ((Nb/La)n: de 0.58 à 19.81; (Ta/La)n : de 0 à 1.27). Les wehrlites C2, C9 et D2 font partie des xénolithes T3 qui ont des anomalies positives en Nb et Ta assez peu marquées. Les deux xénolithes T4 ont des spectres d'éléments traces complètement différents. L'enclave de pyroxénite 19L montre des anomalies positives en HFSE (High Field Strength Elements; Nb, Ta, Zr, Hf et Ti) et négative en LILE (Large-Ion Lithophile Elements; Th et U). La veine C9-Veine présente des anomalies similaires à celles observées chez les wehrlites C2, C9 et D2: positives en LILE et HFSE.



Fig. 12: Compositions roches totales en REE (a) et traces (b) normalisées au manteau primitif (Sun and McDonough, 1989) des xénolithes Tanzaniens. La couleur des traits documente la nature des échantillons (± réfractaires), et la couleur des points donne le nom des échantillons.

Echantillon	11D	11E	11J	12C	12E	14D	15B	17 1	19C	19D	19F	19G	A3	B2	B3	B4	B8	C2	C9	D2	D6	E5	19L	C9-Vein
Ti	0.01	0.01	0.00	0.16	0.20	0.25	0.09	0.00	0.12	0.14	0.04	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.06	0.02	0.05	0.09	0.01	0.02	0.20	5.75
Cr	2190.62	2430.78	2080.18	2837.55	2683.05	1792.68	2564.74	2292.75	1292.48	2847.30	2465.07	2145.60	2376.87	3371.95	3230.15	1783.23	2012.98	1137.61	2263.95	3308.28	2291.72	2552.20	3603.38	203.44
Mn	0.07	0.08	0.07	0.14	0.11	0.13	0.13	0.08	0.11	0.11	0.09	0.07	0.09	0.10	0.09	0.09	0.15	0.10	0.12	0.15	0.09	0.09	0.09	0.09
Co	113.34	114.99	104.92	106.82	109.79	114.12	107.72	115.29	121.84	115.38	112.96	111.92	119.36	113.28	111.43	120.28	110.85	123.07	126.47	148.16	117.66	113.66	32.34	61.03
Ni	2717.87	2704.91	2477.43	1981.51	2123.26	1763.80	2237.91	2598.46	2361.98	2322.23	2611.10	2755.49	2705.75	2499.15	2452.60	2724.53	2439.51	2764.38	2521.67	1898.59	2601.18	2585.76	241.61	434.21
Rb	1.55	1.11	1.25	6.15	2.86	6.39	4.44	1.05	3.36	8.25	2.73	0.26	0.73	0.84	1.44	0.72	1.24	0.78	1.12	2.49	0.72	0.70	1.06	57.79
Sr	93.98	91.72	8.34	54.22	73.47	52.11	279.97	23.30	24.96	135.58	17.68	4.61	14.51	26.20	21.58	13.06	67.78	16.86	13.07	10.82	6.28	33.90	213.02	175.96
Y	0.66	1.39	0.32	1.97	2.30	2.04	1.98	0.91	0.79	1.00	0.60	0.21	0.70	0.94	0.58	0.63	1.42	0.27	0.27	0.29	0.20	0.32	9.28	5.46
Zr	2.60	2.27		41.66	24.82	28.99	33.01	3.33	8.33	21.73	4.43		3.65	4.27	2.98	4.44	23.21	3.05	4.04	4.33		2.40	20.00	209.05
Nb	0.78	0.76	0.70	4.66	5.40	2.46	22.97	2.15	1.15	2.26	0.40	0.13	1.06	1.10	1.02	0.87	8.48	0.58	0.66	0.84	0.26	0.56	2.32	64.95
Cs	0.02	0.04	0.03	0.09	0.03	0.06	0.06	0.02	0.04	0.07	0.03				0.02			0.02		0.02				0.49
Ba	21.62	21.54	26.44	65.92	46.64	52.92	68.25	13.19	25.25	100.31	21.67		6.72		5.69	5.73	15.03	5.89	8.28	14.30		8.46	81.14	482.72
La	1.23	1.31	0.54	1.38	1.71	1.42	1.16	0.74	0.78	1.69	0.56	0.05	1.02	1.17	0.94	0.70	1.57	0.44	0.50	0.44	0.22	0.51	8.51	3.11
Ce	1.57	1.25	1.26	4.20	5.65	4.43	5.19	2.29	1.93	3.58	1.51	0.09	2.25	2.91	2.04	1.59	4.33	0.86	0.97	0.96	0.34	0.98	19.41	11.34
Pr	0.24	0.29	0.10	0.72	0.98	0.76	0.82	0.40	0.31	0.48	0.23	0.01	0.31	0.44	0.29	0.24	0.65	0.11	0.13	0.13	0.05	0.12	3.06	2.03
Nd	0.86	1.12	0.36	3.53	4.85	3.69	4.03	1.92	1.41	2.05	1.09	0.06	1.33	2.02	1.22	1.07	2.87	0.46	0.50	0.52	0.20	0.49	14.07	10.37
Sm	0.14	0.22	0.08	0.86	1.15	0.92	0.95	0.44	0.34	0.43	0.24	0.02	0.26	0.43	0.24	0.24	0.61	0.10	0.10	0.11	0.05	0.09	2.99	2.70
Eu	0.05	0.06	0.02	0.28	0.35	0.29	0.29	0.13	0.09	0.13	0.07	0.01	0.08	0.13	0.07	0.07	0.19	0.03	0.03	0.04	0.02	0.03	0.89	0.87
Gd	0.11	0.20	0.07	0.71	0.89	0.75	0.72	0.33	0.27	0.34	0.20	0.03	0.20	0.33	0.19	0.19	0.49	0.08	0.07	0.08	0.04	0.07	2.46	2.23
Tb	0.02	0.03	0.01	0.10	0.12	0.10	0.10	0.04	0.04	0.05	0.03	0.01	0.03	0.05	0.02	0.03	0.07	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.34	0.30
Dy	0.10	0.22	0.06	0.51	0.62	0.51	0.50	0.23	0.19	0.24	0.14	0.03	0.15	0.23	0.13	0.14	0.36	0.06	0.06	0.06	0.04	0.06	1.88	1.53
Но	0.02	0.05	0.01	0.09	0.10	0.09	0.09	0.04	0.03	0.04	0.02	0.01	0.03	0.04	0.02	0.03	0.06	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.37	0.24
Er	0.06	0.13	0.03	0.19	0.22	0.19	0.19	0.09	0.08	0.10	0.06	0.02	0.07	0.09	0.06	0.06	0.14	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.91	0.52
Yb	0.06	0.13	0.03	0.14	0.14	0.14	0.15	0.07	0.06	0.08	0.05	0.02	0.06	0.07	0.05	0.05	0.11	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.77	0.35
Lu	0.01	0.02	0.00	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.11	0.04
Hf	0.05	0.04		0.95	0.77	1.05	0.66	0.04	0.31	0.32	0.12		0.06	0.08	0.07	0.11	0.31	0.07	0.11	0.13		0.06	0.85	6.80
Та	0.01	0.03	0.02	0.64	0.42	0.29	1.47	0.06	0.15	0.17	0.04	0.01	0.06	0.06	0.06	0.06	0.70	0.04	0.06	0.08	0.01	0.04	0.03	8.52
Pb		2.34			1.30		0.58	2.08	1.84								0.83		1.52		2.06	3.79	1.32	1.05
Th	0.26	0.17	0.14	0.05	0.03	0.05	0.09	0.04	0.05	0.17	0.03	0.02	0.12	0.08	0.08	0.07	0.03	0.04	0.06	0.05	0.03	0.10	2.15	0.08
U	0.02		0.01	0.03	0.02	0.04	0.02	0.01	0.05	0.04	0.02	0.03	0.02	0.04	0.05	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01		0.01	0.31	0.02

Table 4: Compositions en éléments traces roches totales (ppm) des xénolithes Tanzaniens.

2.4.4 Olivines

Les olivines des échantillons réfractaires T1-T2 ont des Mg[#] globalement plus élevés (de 92.4 à 93.4) que ceux des xénolithes plus fertiles T3 (de 83 à 92.8) (Table 5; Fig. 13 a,b). Cette disparité est reflétée par leurs différences en teneurs de MgO (T1-T2: \approx 52 %; T3: de 43.8 à 51.6 %) et FeO (T1-T2: de 6.5 à 7.2 %; T3: de 7 à 16 %). Les Mg[#] les plus élevés des T3 sont portés par trois harzburgites à phlogopites (11E, 16_3 et 11J). La teneur en NiO des olivines des échantillons T1-T2 évolue sur une gamme de compositions globalement plus haute et restreinte (de 0.37 à 0.47 %) que les T3 (de 0.21 à 0.42 %). Celle en MnO des échantillons T1 est plus basse (< 0.11) que les T3 (de 0.1 à 0.22 %). Les wehrlites C2, C7, C9, D2, D8, 14B et 19B ont des compositions en CaO plus élevées (de 0.1 à 0.15 %) que le reste des péridotites T3 et T1-2 confondues (de 0.01 à 0.1 %) (Fig 13 c).



Fig. 13: Compositions en NiO (a) et (b), et CaO (c) en fonction du Mg[#] des olivines. (b) correspond à un agrandissement de la zone encadrée en (a). Les zones rouges et jaunes représentent les évolutions chimiques de plusieurs olivines d'un même échantillon en fonction de la distance à la veine dans les xénolithes composites. Les couleurs utilisées correspondent au modèle global de classement des xénolithes en fonction du métasomatisme (Fig. 26).

Globalement, les olivines des échantillons T1-T2 et T3 partagent les mêmes gammes de compositions en SiO₂ (de 39.3 à 41.3 %) et Cr_2O_3 (de 0.01 à 0.06 %). Ces compositions correspondent aux compositions des olivines des péridotites à spinelles des édifices Tanzaniens Labait et Lashaine (Lee and Rudnick, 1999; Dawson, 2002). Les olivines ne présentent pas de différences de compositions cœur/bord et sont généralement homogènes au sein de chaque échantillon, sauf pour les xénolithes composites présentant des veines métasomatiques où les Mg[#] et compositions en NiO augmentent dans les péridotites en fonction de la distance aux veines (1 à 2 cm) et recouvrent une grande partie de l'ensemble des compositions des xénolithes (Table 6; Fig. 13; C2: le Mg[#] varie de 87.4 proche de la veine à 91.2 en s'éloignant; C9: le Mg[#] varie de 83.8 à 90.3; 11N : Le Mg[#] varie de 88.6 à 92). Enfin, les petites olivines associées aux orthopyroxènes ne montrent pas de différence de composition avec les grandes olivines de la matrice.
Echantille	on Site (Classification	"	SiO, Std. Dev	Al-0. Std. Dev	TiO, Std. Dev	CaO Std. Dev	Na-0 Std. Dev	K ₂ 0 Std. Dev	MnO Std. Dev	Mg0 Std. Dev	FeO Std. Dev	Cr ₂ O ₂ Std. Dev	NiO Std. Dev	P ₂ O ₅ Std. Dev	Total Mo [#]
11B	Flanc du Lengai	T1	8	40.94 0.17	0.01 0.01	0.01 0.01	0.07 0.00	0.01 0.01	0.10 0.01	0.00 0.00	51.04 0.26	7.44 0.09	0.05 0.01	0.38 0.02	0.00 0.01	100.6 92.4
11D	Flanc du Lengai	T1	12 4	40.98 0.23	0.01 0.01	0.01 0.01	0.03 0.01	0.02 0.01	0.10 0.02	0.02 0.03	51.45 0.25	7.32 0.04	0.02 0.02	0.42 0.03	0.01 0.01	101.0 92.6
11G	Flanc du Lengai	T1	8	41.25 0.23	0.01 0.01	0.01 0.01	0.01 0.01	0.02 0.01	0.01 0.01	0.09 0.02	52.04 0.14	6.51 0.06	0.04 0.02	0.38 0.03	0.01 0.01	100.9 93.4
11H	Flanc du Lengai	T1	14	41.09 0.26	0.01 0.01	0.01 0.01	0.08 0.01	0.02 0.02	0.01 0.03	0.11 0.01	51.06 0.23	7.52 0.06	0.05 0.02	0.38 0.02	0.01 0.02	101.0 92.4
11Q	Flanc du Lengai	T1	11	40.81 0.20	0.01 0.01	0.01 0.01	0.04 0.01	0.01 0.01	0.00 0.00	0.11 0.02	51.46 0.26	7.37 0.07	0.03 0.01	0.37 0.02	0.01 0.01	100.9 92.6
19G	Butte sous Pello Hill	T1	19 4	41.26 0.14	0.00 0.01	0.01 0.01	0.07 0.01	0.01 0.01	0.00 0.00	0.10 0.02	51.65 0.18	6.57 0.08	0.06 0.03	0.41 0.02	0.02 0.02	100.6 93.3
C3	Eledoi	T1	4	41.32 0.13	0.01 0.01	0.00 0.00	0.01 0.00	0.01 0.01	0.00 0.00	0.10 0.02	51.15 0.13	7.22 0.13	0.02 0.01	0.47 0.10	0.00 0.00	100.8 92.7
11C	Flanc du Lengai	T3	15 4	40.78 0.25	0.01 0.01	0.01 0.01	0.09 0.02	0.01 0.01	0.00 0.00	0.13 0.02	51.30 0.27	7.59 0.37	0.04 0.02	0.35 0.02	0.02 0.01	101.3 92.3
11E	Flanc du Lengai	T3	12 4	40.89 0.15	0.01 0.01	0.01 0.01	0.03 0.01	0.02 0.01	0.00 0.00	0.11 0.02	51.08 0.30	7.62 0.10	0.02 0.02	0.42 0.02	0.00 0.01	100.8 92.3
11F	Flanc du Lengai	T3	15	41.00 0.16	0.00 0.00	0.01 0.01	0.07 0.01	0.02 0.02	0.00 0.00	0.12 0.01	51.14 0.18	7.47 0.08	0.02 0.02	0.39 0.02	0.02 0.03	100.8 92.4
11]	Flanc du Lengai	T3	11	40.89 0.24	0.01 0.01	0.01 0.01	0.04 0.00	0.01 0.01	0.00 0.00	0.10 0.01	51.57 0.18	7.10 0.08	0.04 0.02	0.41 0.02	0.00 0.00	100.8 92.8
11N	Flanc du Lengai	T3	12 4	40.91 0.32	0.00 0.01	0.01 0.01	0.07 0.02	0.01 0.01	0.00 0.00	0.12 0.02	50.57 0.99	8.44 1.22	0.02 0.01	0.38 0.05	0.01 0.01	103.2 91.4
14B	Pelo Hill	T3	14 4	40.09 0.22	0.01 0.01	0.02 0.02	0.11 0.01	0.04 0.05	0.02 0.03	0.21 0.01	46.21 0.44	12.61 0.17	0.02 0.01	0.29 0.01		100.6 86.7
$16_{-}3$	Pelo Hill	T3	11 4	41.09 0.27	0.01 0.01	0.01 0.01	0.04 0.01	0.02 0.02	0.00 0.00	0.11 0.01	49.83 0.78	7.20 0.09	0.03 0.02	0.37 0.02		99.9 92.5
$17_{-}1$	Pelo Hill	T3	7	41.02 0.22	0.01 0.01	0.01 0.01	0.07 0.02	0.03 0.02	0.02 0.03	0.12 0.01	49.79 0.46	7.43 0.15	0.04 0.02	0.36 0.02		99.9 92.3
19B	Butte sous Pello Hill	T3	21	39.91 0.19	0.01 0.01	0.02 0.01	0.15 0.03	0.01 0.01	0.01 0.02	0.21 0.02	45.75 0.39	14.20 0.16	0.02 0.02	0.23 0.02	0.01 0.01	101.4 85.2
19C	Butte sous Pello Hill	T3	14 4	40.80 0.18	0.01 0.01	0.01 0.01	0.09 0.01	0.01 0.01	0.01 0.03	0.14 0.02	50.37 0.45	8.42 0.38	0.04 0.02	0.37 0.03	0.01 0.01	101.4 91.4
19E	Butte sous Pello Hill	T3	15 4	40.88 0.30	0.01 0.01	0.00 0.00	0.06 0.00	0.01 0.01	0.03 0.06	0.12 0.02	50.35 0.65	8.35 0.81	0.02 0.01	0.40 0.03	0.01 0.01	102.2 91.5
19F	Butte sous Pello Hill	T3	12 4	40.96 0.17	0.00 0.01	0.02 0.01	0.07 0.02	0.01 0.01	0.00 0.01	0.12 0.02	50.57 0.26	7.90 0.25	0.05 0.01	0.38 0.02	0.02 0.02	100.9 91.9
19]	Butte sous Pello Hill	T3	12 4	40.58 0.18	0.01 0.01	0.03 0.01	0.13 0.03	0.01 0.01	0.02 0.04	0.15 0.01	49.85 0.22	9.30 0.27	0.02 0.01	0.38 0.03	0.02 0.02	101.3 90.5
19K	Butte sous Pello Hill	T3	8	41.00 0.17	0.00 0.01	0.02 0.01	0.07 0.03	0.01 0.01	0.02 0.03	0.13 0.02	51.21 0.21	7.46 0.09	0.04 0.02	0.40 0.02	0.02 0.02	101.0 92.4
A3	Eledoi	T3	10 4	41.31 0.23	0.01 0.01	0.00 0.01	0.05 0.01	0.02 0.01	0.00 0.00	0.13 0.01	50.82 0.24	7.58 0.05	0.03 0.02	0.41 0.01	0.01 0.02	101.0 92.3
A4	Eledoi	T3	8	40.51 0.12	0.01 0.01	0.01 0.01	0.12 0.01	0.01 0.01	0.01 0.03	0.19 0.02	47.70 0.67	11.19 0.97	0.01 0.01	0.35 0.03	0.00 0.01	102.0 88.4
B1	Eledoi	T3	23 4	41.11 0.13	0.01 0.01	0.00 0.01	0.05 0.01	0.01 0.01	0.00 0.00	0.12 0.02	50.81 0.25	7.60 0.20	0.02 0.02	0.39 0.02	0.01 0.01	100.8 92.3
B2	Eledoi	T3	13 4	40.72 0.20	0.01 0.01	0.01 0.01	0.06 0.01	0.03 0.01	0.00 0.00	0.14 0.02	49.43 0.28	8.52 0.11	0.05 0.01	0.40 0.02		100.0 91.2
B3	Eledoi	T3	13 4	40.82 0.13	0.01 0.01	0.01 0.01	0.06 0.01	0.01 0.01	0.01 0.03	0.13 0.01	50.76 0.20	7.98 0.07	0.05 0.03	0.37 0.02	0.02 0.03	100.8 91.9
B4	Eledoi	T3	22	41.12 0.17	0.01 0.01	0.01 0.01	0.07 0.01	0.01 0.01	0.01 0.02	0.13 0.01	50.54 0.24	8.12 0.13	0.03 0.02	0.39 0.02	0.02 0.02	101.1 91.7
B6	Eledoi	T3	14	40.98 0.09	0.01 0.01	0.01 0.01	0.08 0.01	0.02 0.02	0.01 0.03	0.15 0.01	49.69 0.66	9.02 0.44	0.03 0.02	0.36 0.01	0.03 0.03	101.7 90.8
B8	Eledoi	T3	17	40.93 0.20	0.01 0.01	0.01 0.01	0.06 0.00	0.01 0.01	0.01 0.02	0.18 0.01	50.18 0.21	8.73 0.19	0.02 0.01	0.37 0.02	0.01 0.02	101.2 91.1
C2	Eledoi	T3	10 4	40.88 0.33	0.01 0.01	0.02 0.02	0.10 0.01	0.01 0.01	0.00 0.00	0.17 0.03	48.64 1.47	10.38 1.80	0.02 0.01	0.34 0.06	0.02 0.02	104.3 89.3
C7	Eledoi	T3	6	40.02 0.17	0.01 0.01	0.02 0.01	0.14 0.01	0.01 0.01	0.00 0.00	0.21 0.01	45.74 0.32	13.39 0.31	0.02 0.01	0.28 0.02		100.7 85.9
60	Eledoi	T3	11	40.09 0.43	0.01 0.01	0.03 0.01	0.14 0.01	0.03 0.03	0.01 0.02	0.20 0.02	46.27 1.51	12.91 1.87	0.03 0.01	0.31 0.03		104.0 86.4
D2	Eledoi	T3	14	39.82 0.14	0.01 0.01	0.03 0.01	0.12 0.00	0.02 0.01	0.00 0.00	0.22 0.02	45.12 0.20	14.58 0.17	0.03 0.02	0.26 0.02		100.8 84.6
D6	Eledoi	T3	14	41.19 0.11	0.01 0.00	0.01 0.01	0.05 0.01	0.02 0.04	0.01 0.01	0.13 0.02	50.08 0.30	7.81 0.10	0.05 0.03	0.38 0.02		100.4 92.0
D8	Eledoi	T3	6	39.32 0.19	0.01 0.01	0.04 0.01	0.13 0.00	0.01 0.01	0.00 0.00	0.22 0.03	43.81 0.24	16.04 0.15	0.01 0.01	0.21 0.02		100.5 83.0
E1	Eledoi	T3	14	41.08 0.21	0.01 0.01	0.01 0.01	0.05 0.01	0.01 0.01	0.01 0.01	0.12 0.02	49.93 0.25	7.60 0.07	0.03 0.02	0.42 0.03		99.9 92.1
E4	Eledoi	T3	14 ,	41.04 0.41	0.01 0.01	0.01 0.01	0.07 0.01	0.03 0.02	0.01 0.01	0.13 0.01	49.51 0.70	7.75 0.13	0.04 0.02	0.40 0.02		100.3 91.9
191	Butte sous Pello Hill	T4	2	39.88 0.11	0.02 0.01	0.01 0.01	0.08 0.01	0.00 0.00	0.02 0.04	0.19 0.02	46.02 0.18	13.79 0.13	0.01 0.01	0.35 0.01	0.07 0.05	101.0 85.6

Table 5: Compositions moyennes en éléments majeurs des olivines des xénolithes Tanzaniens. Les oxydes sont indiqués en pds %. Les types T1, T2, T3 et T4 se basent sur l'échelle métasomatique de la figure 10. n: nombre de phases analysées dans l'échantillon. Std. Dev.: ecart-type.

Echantillon	Distance par rapport à la veine	SiO ₂	Al_2O_3	TiO ₂	Ca0	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	MgO	FeO	Cr_2O_3	NiO	Total	Mg [#]
11N	Proche	40.32	0.00	0.02	0.10	0.01	0.00	0.15	48.41	11.16	0.00	0.29	100.5	88.5
		41.04	0.01	0.01	0.08	0.02	0.00	0.11	51.04	7.94	0.03	0.39	100.7	92.0
	↓ ↓	40.90	0.00	0.01	0.06	0.01	0.00	0.12	51.16	7.75	0.02	0.41	100.5	92.2
	Eloigné	41.06	0.00	0.02	0.06	0.01	0.00	0.12	50.88	7.91	0.03	0.40	100.5	92.0
C9	Proche	39.61	0.00	0.03	0.14	0.04	0.01	0.22	44.22	15.22	0.01	0.27	99.8	83.8
		39.68	0.01	0.04	0.14	0.01	0.00	0.20	45.60	14.06	0.03	0.31	100.1	85.3
	↓	40.18	0.02	0.03	0.14	0.04	0.01	0.20	46.27	12.94	0.03	0.31	100.2	86.4
	Eloigné	40.79	0.01	0.02	0.13	0.01	0.00	0.16	49.00	9.37	0.03	0.37	99.9	90.3
C2	Proche	40.57	0.01	0.03	0.12	0.01	0.00	0.20	47.22	12.17	0.00	0.28	100.6	87.4
	Eloigné	41.20	0.01	0.01	0.09	0.02	0.00	0.14	50.06	8.58	0.03	0.39	100.5	91.2

 Table 6: Compositions en éléments majeurs des olivines de la partie péridotitique des xénolithes composites 11N, C2

 et C9 en fonction de l'éloignement par rapport aux veines. Les oxydes sont indiqués en pds %.

Les olivines des xénolithes T1-T2 et T3 sont globalement pauvres en éléments traces avec des compositions en REE légères (La, Ce, Pr, Nd) souvent sous les limites de détection. Les REE moyennes et lourdes (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu) varient entre 0.004 ppm (Er; harzburgite *T1-T2* 19G) et 0.006 ppm (Yb; Lherzolite à spinelles et phlogopites *T3* 19J) (Fig. 14 a, b; Table 7). Les compositions des olivines T1-T2 sont similaires aux T3, à part pour l'échantillon 11G (T1-T2) qui présente les teneurs les plus faibles en REE. Les olivines des T3 montrent des anomalies positives en Ti à part pour les échantillons 11E et 16_3, deux harzburgites à phlogopites sans clinopyroxène, qui comportent des anomalies négatives. Les teneurs en REE et Ti de 16_3 sont globalement plus hautes que 11E. 11G est le seul échantillon des T1-T2 à présenter des olivines à anomalies négatives en Ti.



Fig. 14: Compositions en REE (a) et traces (b) normalisées au manteau primitif (Sun and McDonough, 1989) des olivines. La couleur des traits documente la nature des échantillons (± réfractaires), et la couleur des points donne le nom des échantillons.

Globalement, les compositions en Ti anti-corrèlent avec l'augmentation des Mg[#] chez les olivines: le Ti est plus élevé chez les échantillons T3 (d'abord C2, C7, C9, D2, D8, 14B, 19B, 19J, rouge dans les figures suivantes, puis 19F, 19C, B2, B3, B4, B6, 11N, jaune dans les figures, et enfin 19E et D6, bleu dans les figures), puis chez les échantillons T3 sans clinopyroxènes (16_3, 11E, 11J, vert dans les figures) et enfin chez les T1-T2 (11G, noir dans les figures). Dans la suite de ce chapitre nous conserverons ces 4 catégories au sein des T3 qui nous permettront de matérialiser différents degrés d'interaction avec l'agent métasomatique. L'évolution inverse est visible avec les compositions en NiO qui corrèlent avec l'augmentation des Mg[#] des olivines. Les compositions en REE et Ti des olivines des échantillons 11H et 19G (T1-T2) et des REE légères de 11G (T1-T2) sont aussi élevées que celles des T3 et pourraient prouver la présence d'un métasomatisme cryptique (et ainsi passer d'une classification T1-T2 à T2; Fig. 10). Cette hypothèse sera approfondie avec la description des autres phases et dans la discussion.

Echantillon	11C	Std. Dev	11E	Std. Dev	11G	Std. Dev	11H	Std. Dev	11N	Std. Dev	14B	Std. Dev	16_3	Std. Dev	17_1	Std. Dev	19C	Std. Dev	19E	Std. Dev	19F	Std. Dev
n	5		4		6		3		5		4		4		1		5		5		4	
Li	2.37	0.16	1.26	0.03	0.87	0.21	1.95	0.11	1.54	0.15	2.14	0.14	1.67	0.06	1.94		2.77	0.41	2.72	0.17	3.22	0.12
Be							0.03	0.00														
В	6.72	0.96	8.09	0.22	5.39	0.40	7.40	0.84	8.60	0.40	5.60	0.51	5.39	0.47	8.87		4.71	0.87	6.63	0.76	3.85	0.19
Ti	15.05	6.54	0.56	0.39	0.41	0.41	18.09	6.17	42.85	34.02	83.99	4.69	2.32	0.61	11.64		38.61	9.01	4.57	0.80	38.41	5.54
Cr	214.30	13.98	181.14	33.84	1480.85	1807.45	338.54	10.12	96.92	49.67	92.74	7.08	237.20	142.51	185.94		226.77	37.84	183.24	27.66	185.35	3.85
Mn	694.22	18.17	587.81	15.46	469.58	17.62	622.63	29.57	800.67	125.96	1113.57	43.63	580.53	37.88	637.42		710.61	46.89	734.78	48.73	697.82	22.52
Со	90.33	1.10	122.35	6.66	72.90	25.88	104.14	3.53	139.19	4.35	99.72	0.99	97.00	4.09	92.76		102.58	4.37	116.98	7.39	98.58	0.97
Ni	1933.26	21.49	2605.04	138.70	1464.19	730.52	2275.87	45.56	2576.26	350.32	1590.50	109.17	2074.61	115.25	1833.43		2127.35	115.84	2479.96	146.91	2198.10	66.06
Rb	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.07	0.00	0.08	0.05	0.01	0.00	0.03	0.02			0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00
Sr	0.00	0.00	0.09	0.05	0.13	0.11	0.32	0.29	0.46	0.42	0.04	0.01	0.43	0.16	1.00		0.32	0.39	0.01	0.01	0.03	0.03
Y	0.02	0.00	0.04	0.01	0.01	0.01	0.07	0.05	0.10	0.04	0.04	0.00	0.09	0.02	0.06		0.06	0.02	0.02	0.00	0.04	0.01
Zr	0.03	0.01	0.09	0.03	0.10	0.10	0.48	0.40	0.51	0.43	0.15	0.02	0.37	0.01	0.43		0.12	0.04	0.05	0.00	0.07	0.05
Nb	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.03	0.03	0.05	0.02	0.01	0.00	0.02	0.01	0.15		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Cs	0.00	0.00			0.00	0.00	0.02	0.00					0.02	0.01			0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Ba			0.12	0.08	0.32	0.00	0.47	0.38	0.95	0.99	0.04	0.03	0.54	0.15	0.35		0.10	0.07	0.05	0.02	0.02	0.02
La	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.05	0.05	0.05	0.04	0.00	0.00	0.06	0.02	0.04		0.03	0.03	0.00	0.00	0.01	0.01
Ce	0.00	0.00	0.03	0.01	0.04	0.05	0.08	0.09	0.11	0.08	0.01	0.01	0.12	0.03	0.18		0.06	0.08	0.01	0.00	0.01	0.01
Pr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02		0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
Nd	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	0.03	0.04	0.06	0.04	0.00	0.00	0.05	0.02	0.09		0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
Sm	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01			0.01	0.00			0.01	0.00
Eu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01			0.00	0.00			0.01	0.00
Gd	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01			0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Dy	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.03		0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Но	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Er	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.02		0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Yb	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.00	0.02	0.01			0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Lu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hf	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02		0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Та	0.00	0.00			0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00			0.01	0.00	0.03		0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00
Pb	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.06	0.07	0.09	0.00			0.24	0.07	0.07		0.05	0.02	0.02	0.01	0.02	0.00
Th	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01		0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
U	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01		0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01

Table 7: Compositions moyennes en éléments traces des olivines (ppm) des xénolithes Tanzaniens. n: nombre de phases analysées dans l'échantillon. Std. Dev.: ecart-type.

Echantillon	19G	Std. Dev	19J	Std. Dev	B2	Std. Dev	B3	Std. Dev	B6	Std. Dev	B8	Std. Dev	C2	Std. Dev	C7	Std. Dev	C9	Std. Dev	D2	Std. Dev	D6	Std. Dev
n	4		3		5		2		4		4		7		6		7		4		6	
Li	1.45	0.02	2.88	0.20	3.53	0.74	3.36	0.19	1.40	0.11	0.68	0.82	2.26	0.23	2.06	0.12	3.32	0.22	2.41	0.13	1.99	0.11
Be																					0.02	0.00
В	10.30	0.64	5.26	0.61	11.49	1.74	17.64	2.48	5.75	0.39	2.53	2.41	7.08	0.83	3.45	0.64	16.94	3.52	6.25	1.75	4.22	0.38
Ti	29.89	24.50	129.18	8.51	26.31	14.08	9.83	0.97	35.36	8.50	6.54	11.60	61.15	16.81	92.41	10.83	91.33	17.09	83.95	6.97	3.92	1.44
Cr	288.87	6.57	156.85	10.05	1436.90	2173.07	212.69	6.91	96.17	7.87	35.56	47.34	102.27	40.99	106.47	42.30	110.99	32.29	110.47	7.99	190.26	10.66
Mn	476.90	19.30	879.12	44.44	820.98	84.55	800.44	2.44	463.65	55.43	301.81	180.17	811.82	122.26	1053.57	17.59	1193.80	197.92	1175.31	30.02	659.82	25.38
Со	101.22	2.39	108.51	2.21	131.78	11.60	126.83	1.10	55.90	6.49	29.15	31.09	103.45	8.58	117.38	2.83	141.12	13.78	125.38	6.84	101.80	1.78
Ni	2323.64	70.08	2317.80	57.22	2681.95	224.40	2525.15	70.86	1147.60	84.74	582.93	623.74	1928.49	159.57	1456.71	174.54	1852.16	248.26	1408.94	48.71	2083.20	24.54
Rb	0.07	0.05	0.11	0.00	0.08	0.09			0.07	0.05	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.06	0.03	0.01	0.00
Sr	0.62	0.29	0.11	0.10	0.20	0.16			0.24	0.07	0.07	0.04			0.13	0.12	0.03	0.02	0.03	0.02	0.10	0.06
Y	0.08	0.02	0.06	0.01	0.05	0.01	0.04	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01	0.03	0.00	0.03	0.00	0.06	0.01	0.04	0.00	0.02	0.00
Zr	0.19	0.01	0.24	0.08	0.14	0.05			0.10	0.00			0.09	0.02	0.07	0.02	0.16	0.03	0.14	0.03	0.04	0.00
Nb	0.03	0.02	0.02	0.01	0.04	0.02			0.06	0.01	0.05	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01
Cs	0.01	0.00	0.01	0.00											0.00	0.00					0.01	0.00
Ba	0.83	0.30	0.28	0.33	0.36	0.48	0.06	0.02	0.35	0.33	0.02	0.01	0.01	0.01	0.10	0.09	0.09	0.00	0.31	0.30	0.07	0.05
La	0.02	0.02	0.01	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ce	0.06	0.05	0.02	0.01	0.05	0.06	0.01	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Pr	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nd	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00			0.00	0.00
Sm	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00			0.01	0.00			0.00	0.00	0.00	0.00						
Eu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00						0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			0.00	0.00	0.01	0.00
Gd	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00					0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Dy	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01			0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Но			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Er	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Yb	0.01	0.00	0.02	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00
Lu	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hf	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Ta	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00							0.00	0.00			0.00	0.00				
Pb	0.06	0.02	0.03	0.01	0.04	0.02	0.07	0.00	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.04	0.03	0.01	0.00	0.02	0.01
Th	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
U	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Table 7: (Suite)

2.4.5 Orthopyroxènes

Les harzburgites et les lherzolites contiennent des orthopyroxènes avec des compositions d'enstatites. Les péridotites les moins réfractaires, comprenant les péridotites composites à veines métasomatiques, ne contiennent pas d'orthopyroxènes (C2, C7, C9, D2, D8, 14B, 19B, 19J) (Table 2). Les enstatites sont dans l'ensemble assez réfractaires avec des échantillons T1-T2 qui ont en moyenne des Mg[#] globalement plus élevés (de 92.8 à 94) que ceux des xénolithes T3 (de 91.8 à 93.4) (Table 8; Fig. 15 a). Le Mg[#] des orthopyroxènes corrèle bien avec celui des olivines et des clinopyroxènes (Fig. 16 a, b), indiquant un potentiel équilibre entre ces phases. Les orthopyroxènes ne présentent pas de différences de compositions cœur/bord et sont généralement homogènes au sein de chaque échantillon.

Les enstatites de l'ensemble des échantillons T1-T2 et T3 partagent les mêmes gammes de compositions pour les éléments majeurs. Cependant, un seul échantillon T1-T2 (19G) présente une composition en CaO supérieure à 0.5 % (19G = 0.86 % de CaO), tandis que les six autres ont une gamme de compositions s'étendant de 0.01 à 0.48 %. Globalement, le CaO montre une corrélation négative avec le Mg[#] (Fig. 15 a) et positive avec le TiO₂ (Fig. 15 b). La teneur en Cr₂O₃ varie entre 0.27 et 0.76 % et Al₂O₃ est inférieure à 2.5 %. Les compositions des enstatites sont similaires à celles des enstatites des péridotites à spinelles du manteau N-Tanzanien (Dawson and Smith, 1988; Lee and Rudnick, 1999; Dawson, 2002).

Mg ⁱⁱ	93.2	93.3	94.0	93.1	93.2	94.0	92.8	92.9	93.3	93.4	93.2	92.9	92.7	91.8	92.8	92.9	92.8	92.0	92.5	92.6	92.7	92.7	92.6	86.5
Total	101.4	100.9	100.7	101.2	100.8	100.5	101.0	100.5	100.9	100.4	100.7	100.5	100.6	101.3	100.2	100.5	101.7	100.3	100.4	100.7	100.7	100.2	100.2	101.55
P ₂ 0 ₅ Std. Dev	0.02 0.02	0.01 0.01	0.01 0.01	0.00 0.00	0.01 0.01	0.01 0.01	0.00 0.00	0.01 0.01	0.01 0.02	0.00 0.01			0.02 0.00	0.01 0.01	0.01 0.02	0.01 0.02	0.00 0.00		0.03	0.01 0.02		,	,	0.01 0.02
NiO Std. Dev	0.10 0.02	0.10 0.01	0.07 0.02	0.10 0.02	0.09 0.02	0.11 0.02	0.07 0.00	0.07 0.01	10.0 0.01	0.08 0.01	0.08 0.01	0.11 0.02	10.0 0.01	0.11 0.01	0.08 0.00	0.11 0.02	0.10 0.02	0.11 0.02	0.10	0.10 0.01	10.0 0.01	0.10 0.02	10.0 0.01	0.10 0.02
Cr ₂ O ₃ Std. Dev	0.35 0.12	0.32 0.05	0.53 0.11	0.46 0.14	0.40 0.10	0.41 0.02	0.59 0.09	0.36 0.04	0.27 0.06	0.40 0.06	0.49 0.19	0.34 0.01	0.37 0.02	0.51 0.06	0.41 0.01	0.52 0.04	0.62 0.15	0.57 0.06	0.50	0.40 0.06	0.62 0.07	0.76 0.06	0.50 0.04	0.54 0.06
Fe0 Std. Dev	4.69 0.06	4.65 0.03	4.12 0.07	4.68 0.06	4.65 0.07	4.10 0.04	4.78 0.12	4.89 0.05	4.62 0.10	4.54 0.05	4.49 0.04	4.70 0.07	4.96 0.18	5.51 0.53	4.87 0.09	4.78 0.06	4.81 0.11	5.33 0.11	5.15	5.04 0.03	4.90 0.03	4.89 0.07	4.87 0.09	8.71 0.14
MgO Std. Dev	36.00 0.40	36.18 0.07	36.35 0.14	35.52 0.34	35.94 0.17	36.00 0.17	34.77 0.24	36.06 0.19	35.97 0.36	35.98 0.13	34.66 0.30	34.73 0.71	35.22 0.22	34.84 0.48	35.18 0.06	35.01 0.14	34.71 0.32	34.30 0.22	35.44	35.16 0.17	34.68 0.24	34.27 0.11	34.45 0.32	31.31 0.29
MnO Std. Dev	0.01 0.01	0.01 0.01	0.10 0.02	0.13 0.01	0.13 0.01	0.11 0.01	0.12 0.01	0.13 0.01	10.0 0.01	0.11 0.01	0.12 0.02	0.14 0.01	0.14 0.01	0.14 0.01	0.14 0.01	0.13 0.02	0.13 0.01	0.15 0.01	0.16	0.13 0.01	0.13 0.01	0.12 0.01	0.14 0.01	0.20 0.02
K ₂ 0 Std. Dev	0.12 0.01	0.11 0.02	0.01 0.01	0.02 0.03	0.00 0.00	0.02 0.05	0.01 0.00	0.01 0.01	0.11 0.11	0.01 0.01	0.04 0.07	0.00 0.00	0.04 0.08	0.00 0.00	0.00 0.00	0.00 0.00	0.01 0.01	0.01 0.01	0.00	0.00 0.00	0.01 0.00	0.00 0.00	0.01 0.01	0.00 0.00
Na ₂ 0 Std. Dev	0.09 0.02	0.11 0.02	0.06 0.03	0.13 0.03	0.11 0.03	0.15 0.01	0.02 0.02	0.09 0.04	0.13 0.03	0.10 0.02	0.13 0.03	0.14 0.03	0.14 0.02	0.12 0.01	0.12 0.02	0.15 0.02	0.12 0.05	0.21 0.04	0.18	0.13 0.02	0.21 0.02	0.14 0.02	0.15 0.02	0.07 0.02
CaO Std. Dev	0.27 0.17	0.31 0.05	0.08 0.01	0.48 0.24	0.21 0.04	0.86 0.05	0.41 0.06	0.17 0.01	0.32 0.13	0.18 0.05	0.51 0.15	0.71 0.04	0.94 0.04	0.79 0.05	0.83 0.02	0.63 0.01	0.52 0.11	0.86 0.13	0.77	0.80 0.05	0.75 0.03	0.56 0.04	0.80 0.02	0.91 0.10
TiO ₂ Std. Dev	0.01 0.01	0.09 0.02	0.01 0.01	0.03 0.03	0.01 0.01	0.05 0.01	0.01 0.00	0.01 0.01	0.00 0.00	0.00 0.00	0.02 0.01	0.02 0.01	0.13 0.04	0.03 0.02	0.11 0.02	0.01 0.01	0.00 0.01	0.07 0.03	0.07	0.10 0.03	0.03 0.01	0.01 0.01	0.04 0.01	0.07 0.02
Al ₂ 0 ₃ Std. Dev	0.80 0.39	0.82 0.17	1.59 0.17	0.78 0.29	0.95 0.41	0.25 0.02	2.73 0.29	0.91 0.09	0.50 0.24	1.18 0.15	0.96 0.28	0.38 0.01	0.44 0.03	1.00 0.07	0.47 0.02	0.85 0.14	2.27 0.61	0.51 0.09	0.66	0.50 0.06	0.81 0.12	2.08 0.10	0.52 0.01	3.82 0.50
SiO ₂ Std. Dev	57.33 0.41	57.36 0.40	57.01 0.20	57.45 0.25	57.00 0.45	57.90 0.16	56.38 0.30	57.05 0.25	57.59 0.11	57.03 0.29	57.43 0.66	58.01 0.28	57.39 0.13	56.84 0.19	57.53 0.21	57.58 0.25	56.34 0.64	57.23 0.28	57.33	57.71 0.17	57.63 0.28	56.68 0.17	57.89 0.23	54.22 0.42
u.	12	2	8	ŝ	ŝ	8	4	9	ŝ	ŝ	ŝ	ŝ	2	7	ŝ	ŝ	10	8	1	ŝ	ŝ	3	4	15
lassification	T1	T1	T1	T1	T1	T1	T1	T3	T3	T3	T3	T3	T3	T3	T3	T3	T3	T3	T3	T3	T3	T3	T3	Τ4
Site C	Flanc du Lengai	Butte sous Pello Hill	Eledoi	Flanc du Lengai	Flanc du Lengai	Flanc du Lengai	Pelo Hill	Pelo Hill	Butte sous Pello Hill	Butte sous Pello Hill	Butte sous Pello Hill	Eledoi	Eledoi	Eledoi	Eledoi	Eledoi	Eledoi	Eledoi	Eledoi	Butte sous Pello Hill				
Echantillon	11B	11D	116	11H	110	196	S	11E	11F	11]	16_{-3}	$17_{-}1$	19C	19E I	19F I	A3	B1	B2	B3	B4	D6	EI	E4	191

Table 8: Compositions moyennes en éléments majeurs des orthopyroxènes des xénolithes Tanzaniens. Les oxydes sont indiqués en pds %. Les types T1, T2, T3 et T4 se basent sur l'échelle métasomatique de la figure 10. n: nombre de phases analysées dans l'échantillon. Std. Dev.: ecart-type.



Fig. 15: Variation du CaO en fonction du Mg[#] (a), et du TiO₂ en fonction du CaO (b) des orthopyroxènes. Les couleurs utilisées correspondent au modèle global de classement des xénolithes en fonction du métasomatisme (Fig. 26).



Fig. 16: Covariations des Mg[#] et Cr[#] des phases des xénolithes de cette étude. Compositions en Mg[#] des orthopyroxènes en fonction des Mg[#] des olivines (a), et des clinopyroxènes (b). (c) Mg[#] des clinopyroxènes en

Partie 1 Chapitre 1: Métasomatisme dans le manteau lithosphérique N-Tanzanien

fonction des Mg[#] des olivines. (d) Cr# des spinelles en fonction des Mg[#] des olivines. La zone grise (d) correspond au champ de compositions des péridotites sub-continentales et les deux traits noirs délimitent la zone "olivine-spinel mantle array" qui regroupe les compositions des olivines et des spinelles des lherzolites à spinelles (Arai, 1994).

Les spectres de REE des enstatites sont généralement plats sauf pour les échantillons 11G (T1-T2) et **11E** (T3 à phlogopites mais sans clinopyroxène) qui présentent des spectres concaves avec des REE légères plus élevées et similaires aux autres enstatites (≈ 0.06 ppm de La), mais des REE moyennes et lourdes moins enrichies (Fig. 17 a; Table 9). Un découplage est visible entre les deux T3 sans clinopyroxènes **11E** et **16**_3. Les enstatites de **16**_3 possèdent un spectre globalement plat avec un enrichissement en REE légères et lourdes, tandis que **11E** est appauvri en REE lourdes. 19G et 11H sont des échantillons T1-T2 qui présentent des enstatites globalement aussi enrichies en REE que les T3. C3 (T1) est le seul échantillon qui présente des REE légères et lourdes non enrichies (l'appauvrissement en REE de cet échantillon est représenté par les lacunes dans le spectre dues aux nombreuses analyses sous les limites de détection). Les enstatites T3 sont plus enrichies en HFSE (Ti, Nb, Ta, Zr et Hf) que les T1-T2 (les compositions en HSFE de l'échantillon 19G (T1-T2) sont sous les limites de détection) (Fig. 17 b). Les HFSE des T3 sans clinopyroxène (**11E** et **16**_3) ont des contenus intermédiaires entre les autres T3 et les T1-T2, sauf pour le Ti de **11E** qui est très appauvri comme les T1-T2.



Fig. 17: Compositions en REE (a) et en éléments traces (b) des orthopyroxènes normalisées au manteau primitif (Sun and McDonough, 1989).

L'évolution du Ti dans les enstatites entre les différents groupes d'échantillons est directement comparable à celle des olivines: (1) Les enstatites T3 à clinopyroxènes présentent des anomalies positives en Ti, alors que les enstatites T3 sans clinopyroxènes et T1-T2 possèdent des anomalies négatives, (2) le Ti et le Mg[#] est plus élevé chez les échantillons T3 (d'abord 19F et 19C, puis 19E et D6), puis chez les échantillons T3 sans clinopyroxènes (16_3, 11E et 11J (TiO₂ seulement, pas d'analyse trace)) et enfin chez les xénolithes plus réfractaires T1-T2 (11G). Les compositions en REE légères des échantillons T1-T2 sont aussi élevées que les T3 et pourraient conforter la présence d'un métasomatisme cryptique, déjà suggérée par les olivines. C3 est le seul échantillon ne présentant pas d'enrichissement en Ti, en HFSE et en REE lourdes et pourrait représenter un échantillon qui n'a pas subi de métasomatisme typique d'un T1.

Echantillor	n 11E	Std. Dev	11G	Std. Dev	11H	Std. Dev	16_3	Std. Dev	19C	Std. Dev	19E	Std. Dev	19F	Std. Dev	19G	Std. Dev	C3	Std. Dev	D6	Std. Dev
n	2		4		1		2		2		3		1		1		2		2	
Li	0.65	0.01	0.51	0.03	0.82		0.89	0.04	1.35	0.07	1.47	0.06	1.60		0.58		0.56	0.10	1.26	0.06
Be	0.12	0.01	0.01	0.00	0.11		0.14	0.01	0.04	0.01	0.05	0.01	0.04						0.04	0.00
В	7.11	0.35	5.25	0.33	7.06		5.04	0.48	3.87	0.21	5.71	0.92	3.08				3.46	1.09	4.38	0.05
Ti	1.09	0.13	0.68	0.24	2.53		24.76	4.61	498.27	26.68	211.52	114.17	491.78				3.34	0.32	164.78	2.66
Cr	2326.44	225.38	3118.32	2 313.38	2147.61		3183.47	321.92	2704.57	87.20	3936.90	282.30	2980.41	L			2524.27	7 280.90	3965.56	510.61
MnO	682.01	3.11	523.49	6.99	627.80		648.71	13.77	734.62	47.61	800.24	60.01	743.00		532.47	,	393.14	22.31	769.28	28.12
Со	42.63	1.06	35.15	0.36	36.81		42.32	1.43	46.90	1.57	49.80	4.14	41.95		40.49		21.98	1.12	45.58	1.32
Ni	483.26	3.01	411.71	4.86	423.39		551.63	2.51	599.45	28.39	629.46	49.94	554.11				265.38	5.69	562.25	18.69
Rb	0.03	0.00	0.01	0.00	0.12		0.04	0.00	0.10	0.06	1.64	0.52	0.29				0.03	0.00	0.15	0.00
Sr	0.42	0.09	0.35	0.02	1.69		0.73	0.17	0.75	0.12	1.24	0.12	0.52		1.26		0.02	0.01	1.49	1.06
Y	0.12	0.05	0.02	0.01	0.18		0.68	0.02	0.64	0.01	0.31	0.05	0.48		0.67		0.01	0.00	0.35	0.05
Zr	0.18	0.01	0.12	0.05	0.09		0.37	0.06	1.13	0.13	0.80	0.28	0.89				0.13	0.08	0.19	0.06
Nb	0.03	0.00	0.04	0.01	0.10		0.04	0.01	0.04	0.00	0.17	0.05	0.06		0.08				0.03	0.02
Cs							0.01	0.00			0.02	0.01							0.00	0.00
Ba	0.44	0.07	0.17	0.11	4.68		0.52	0.11	0.50	0.29	7.15	2.25	2.16		0.12		0.03	0.00	0.37	0.35
La	0.06	0.01	0.06	0.01	0.09		0.05	0.02	0.06	0.02	0.06	0.01	0.03		0.06		0.00	0.00	0.10	0.08
Ce	0.19	0.03	0.23	0.03	0.24		0.21	0.06	0.20	0.05	0.15	0.01	0.11		0.25				0.25	0.17
Pr	0.03	0.01	0.04	0.01	0.03		0.03	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.02		0.04				0.03	0.02
Nd	0.13	0.02	0.17	0.06	0.12		0.15	0.02	0.17	0.02	0.11	0.02	0.12		0.28		0.01	0.01	0.15	0.08
Sm	0.03	0.01	0.03	0.01	0.04		0.06	0.01	0.07	0.01	0.04	0.01	0.05						0.04	0.02
Eu	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01		0.03	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02		0.05				0.02	0.00
Gd	0.03	0.01	0.01	0.01	0.03		0.08	0.01	0.10	0.00	0.05	0.01	0.07						0.06	0.02
Tb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01		0.03				0.01	0.00
Dy	0.02	0.01	0.01	0.00	0.04		0.11	0.02	0.12	0.00	0.06	0.01	0.08						0.08	0.01
Ho	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01		0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02		0.03				0.01	0.00
Er	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02		0.08	0.00	0.07	0.00	0.04	0.01	0.06				0.01	0.00	0.04	0.00
Yb	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04		0.09	0.01	0.08	0.01	0.05	0.01	0.07				0.01	0.01	0.04	0.00
Lu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01				0.00	0.00	0.01	0.00
Hf	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00		0.01	0.00	0.04	0.01	0.02	0.01	0.03				0.00	0.00	0.01	0.00
Та			0.00	0.00			0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01							
Pb	0.02	0.00	0.03	0.01	0.04		0.15	0.09	0.08	0.03	0.04	0.02	0.01				0.00	0.00	0.02	0.01
Th	0.03	0.02	0.05	0.05	0.03		0.05	0.04	0.03	0.01	0.03	0.01	0.01		0.02		0.00	0.00	0.03	0.02
U	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01		0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00		0.01		0.00	0.00	0.01	0.01

Table 9: Compositions moyennes en éléments traces des orthopyroxènes (ppm) des xénolithes Tanzaniens. n: nombre de phases analysées dans l'échantillon. Std. Dev.: ecart-type.

2.4.6 Clinopyroxènes

D'après notre classification des péridotites (Fig. 10), les clinopyroxènes ne sont contenus que par des échantillons T3 ou T4. Les échantillons T4 discutés dans cette partie représentent les clinopyroxènes de deux veines de clinopyroxénites à phlogopites et ilménites (C2-Veine et C9-Veine), une veine de clinopyroxénite à phlogopite, ilménites et amphiboles (11N-Veine) et deux enclaves de pyroxénites (19I et 19L) (Table 1; Table 2). 11N-Veine, C2-Veine et C9-Veine correspondent à des veines métasomatiques incluses dans des péridotites composites (respectivement 11N, C2 et C9), alors que 19I et 19L représentes deux enclaves de pyroxénites qui ne sont pas associées à des péridotites.



Fig. 18: Covariations en éléments majeurs dans les clinopyroxènes. (a) compositions en Na2O en fonction du TiO2. (b) compositions en TiO2 en fonction du Mg#. (c) compositions en Cr2O3 en fonction du Mg#. (d) compositions en CaO en fonction du Mg#. Les zones rouges représentent les évolutions chimiques de plusieurs clinopyroxènes de la partie péridotitique de l'échantillon composite C9 en fonction de la distance à la veine. Les couleurs utilisées correspondent au modèle global de classement des xénolithes en fonction du métasomatisme (Fig. 26).

Les clinopyroxènes sont présents sous forme de diopsides ou d'augites verts xénomorphes dans les péridotites T3 (Cr-cpx) ou incolores et automorphes dans les T4 (veines et enclaves; Fig. 7). Les clinopyroxènes des échantillons T3 et T4 partagent les mêmes gammes de compositions pour SiO₂ (de 51.98 à 54.34 %), MgO (de 15.21 à 17.3 %), FeO (de 2.29 à 5.16 %), CaO (de 18.9 à 22.8 %) et NiO (de 0.02 à 0.07 %) (Table 10). Les Mg[#] des T4 s'étendent néanmoins sur une gamme plus réduite (de 84.8 à 89.1) que les T3 (de 84.4 à 92.7). Les veines métasomatiques ont un éventail de compositions en Al₂O₃ plus réduit (de 1.78 à 1.88 %) que les T3 (0.96 à 2.49 %), tandis que les enclaves de pyroxénites ont des compositions en Al_2O_3 plus élevées (19I: 3.8 % et 19L: 4.53 %) que les T3 et les veines. Les T4 ont, dans l'ensemble, des compositions en Na₂O plus basses (de de 0.93 à 1.13 %) que les T3 (de 1.02 à 2.29 %). Les clinopyroxènes T3 ont des compositions en Na₂O anti-corrélées au TiO₂ (Fig. 18 a). Les clinopyroxènes des T4 ont globalement des teneurs plus faibles en Cr₂O₃ que les T3 (de 0.7 à 3.7 %), même si les enclaves de pyroxénites sont légèrement plus enrichies que les veines (Veines: < 0.03 % de Cr₂O₃; 19I: 0.94 % de Cr₂O₃, 19L: 0.51 % de Cr₂O₃). A l'inverse, les veines sont plus enrichies en TiO₂ que les enclaves de pyroxénites (Veines: de 0.9 à 1.12 %; 19I: 0.15 %, 19L: 0.36 %). Les clinopyroxènes des échantillons T3 sont moins riches en TiO₂ que ceux des veines (de 0.06 à 1.03 %). Les Mg[#] des veines et des T3 anti-corrèlent au TiO₂ et corrèlent au Cr₂O₃ (Fig. 18 b, c). Par ailleurs, les clinopyroxènes des wehrlites C2, C7, C9, D2, 19J et 14B ont des compositions plus élevées en TiO₂ et CaO que le reste des échantillons (Fig. 18 d). L'évolution du titane en fonction du Mg[#] entre les différents groupes d'échantillons est directement comparable à celle des olivines et des orthopyroxènes: le TiO₂ des clinopyroxènes est plus élevé chez les échantillons les moins réfractaires C2, C7, C9, D2, 19J, 14B, puis chez 19F, 19C, B2, B3, B4, B6 et enfin chez D6. Les clinopyroxènes ne présentent en général pas de différence de compositions cœur/bord et sont généralement homogènes au sein de chaque échantillon. Une hétérogénéité existe néanmoins dans les échantillons contenant des veines métasomatiques (e.g., xénolithe composite C9 présentant une veine métasomatique, C9-Veine) (Fig. 18 b, c). Les compositions en Mg[#] et en Cr₂O₃ augmentent en fonction de la distance à la veine (≈ 1 cm) et recouvrent une grande partie de l'ensemble des compositions des xénolithes (Mg#: de 88.6 proche de la veine à 92.4 en s'éloignant; Cr_2O_3 : de 2.03 à 2.47 %) (Fig. 18 c). Le TiO₂ reste cependant relativement stable sur cette distance (≈ 0.67 %) (Fig. 18 b).

Fchantillon	ci î.	Classifi	ic "	Sin. Std Dev	Al.O. Std Dev	TiO. Std Dev	Call Std Dev	Na. O Std Dev	Kon Sta Dev	MnO Std Dev	Man Std Dev	Fall Std Dev	Cr.O. Std Dev	NiO Std Dev	D. O. Std Dev	Potal Ma [#]
	355	ation	:	200	111 ² 03 2000 200	107 200	200 200	10 ² 210 ² 210 ²	177 O 2111 O 21		1.180 cm. cc.	100 200 200	n 203 mm 201		1 205 310 201	g mo
11C	Flanc du Lengai	T3	S	54.01 0.25	0.96 0.10	0.12 0.04	19.58 0.21	1.86 0.09	0.00 0.00	0.08 0.01	17.30 0.23	2.55 0.03	2.52 0.18	0.03 0.02	0.05 0.02	99.1 92.4
11F	Flanc du Lengai	T3	6	53.60 1.49	1.18 0.09	0.07 0.01	19.97 0.56	1.83 0.27	0.01 0.01	0.07 0.01	16.69 0.57	2.42 0.10	2.29 0.66	0.04 0.02	0.05 0.02	98.2 92.5
14B	Pelo Hill	T3	17	52.20 0.52	2.05 0.34	0.98 0.16	22.07 0.24	1.21 0.13	0.09 0.33	0.09 0.01	15.66 0.25	3.40 0.10	1.36 0.41	0.04 0.01		99.2 89.1
$17_{-}1$	Pelo Hill	T3	5	54.16 0.10	1.53 0.05	0.09 0.06	19.95 0.21	2.01 0.07	0.01 0.01	0.09 0.01	16.36 0.15	2.34 0.05	2.77 0.17	0.04 0.01		99.3 92.6
19C	Butte sous Pello Hill	T3	5	53.27 0.20	1.20 0.06	0.36 0.07	19.77 0.42	2.01 0.18	0.00 0.00	0.08 0.02	16.37 0.35	2.34 0.07	3.47 0.52	0.04 0.01	0.10 0.02	99.0 92.6
19F	Butte sous Pello Hill	T3	9	53.68 0.14	1.56 0.15	0.38 0.04	20.11 0.17	1.82 0.09	0.00 0.00	0.09 0.01	16.81 0.26	2.45 0.06	2.30 0.32	0.05 0.01	0.10 0.03	99.4 92.4
19]	Butte sous Pello Hill	T3	4	52.36 0.12	1.44 0.03	0.71 0.16	22.00 0.09	1.29 0.05	0.03 0.04	0.06 0.01	16.06 0.10	2.30 0.08	2.56 0.11	0.04 0.00	0.03 0.01	98.9 92.5
19K	Butte sous Pello Hill	T3	8	53.72 0.28	1.07 0.04	0.24 0.06	19.52 0.32	2.23 0.15	0.00 0.00	0.08 0.02	16.22 0.16	2.29 0.06	3.70 0.48	0.05 0.01	0.06 0.01	99.2 92.7
A3	Eledoi	T3	1	53.69	1.97	0.06	19.33	2.21	0.00	0.08	16.38	2.45	2.48	0.03	0.11	98.8 92.3
B2	Eledoi	T3	2	53.41 0.10	1.48 0.09	0.23 0.08	18.89 0.27	2.29 0.08	0.00 0.00	0.10 0.01	16.33 0.03	2.90 0.15	3.15 0.28	0.03 0.01		98.8 90.9
B3	Eledoi	T3	4	53.89 0.15	1.73 0.37	0.18 0.03	19.25 0.15	2.09 0.10	0.00 0.00	0.09 0.01	16.69 0.29	2.47 0.06	2.64 0.03	0.03 0.01	0.11 0.01	99.2 92.3
B4	Eledoi	T3	9	54.16 0.11	1.56 0.20	0.36 0.06	19.98 0.52	1.80 0.28	0.02 0.03	0.08 0.01	16.84 0.48	2.56 0.11	2.16 0.67	0.06 0.02	0.12 0.02	99.7 92.2
B6	Eledoi	T3	9	53.79 0.21	1.90 0.09	0.40 0.09	20.42 0.53	1.88 0.12	0.01 0.01	0.10 0.02	16.05 0.31	2.54 0.12	2.56 0.23	0.03 0.02	0.10 0.03	99.8 91.8
B8	Eledoi	T3	9	54.24 0.22	1.50 0.11	0.13 0.03	19.95 0.31	2.00 0.17	0.02 0.03	0.12 0.02	16.50 0.39	2.83 0.05	2.25 0.37	0.04 0.01	0.11 0.02	99.7 91.2
C2	Eledoi	T3	3	53.10 0.17	1.75 0.11	0.72 0.05	22.29 0.09	1.15 0.02	0.03 0.00	0.08 0.00	16.32 0.10	3.27 0.22	0.93 0.01	0.04 0.01	0.13 0.01	9.68 89.9
C7	Eledoi	T3	2	51.98 0.36	2.49 0.32	1.03 0.02	22.77 0.02	1.02 0.02	0.01 0.00	0.06 0.01	15.45 0.04	3.58 0.27	0.71 0.52	0.05 0.01		99.2 88.5
60	Eledoi	T3	S	52.31 0.21	1.73 0.33	0.72 0.14	22.26 0.13	1.21 0.06	0.00 0.00	0.06 0.02	15.52 0.27	3.07 0.62	2.12 0.41	0.04 0.01		99.1 88.1
D2	Eledoi	T3	2	52.17 0.18	2.11 0.15	0.83 0.01	21.71 0.05	1.40 0.03	0.25 0.25	0.09 0.01	15.21 0.17	4.03 0.00	1.48 0.06	0.02 0.02		99.3 87.1
D6	Eledoi	T3	33	54.34 0.08	1.88 0.22	0.12 0.04	19.38 0.26	2.20 0.15	0.00 0.00	0.10 0.01	16.46 0.23	2.52 0.09	2.70 0.31	0.05 0.00		99.7 92.1
E4	Eledoi	T3	1	53.95	1.59	0.37	20.07	1.62	0.00	0.09	16.75	2.44	2.19	0.07	0.00	99.1 92.4
191	Butte sous Pello Hill	T4	1	51.94	3.80	0.15	20.43	1.00	0.00	0.13	16.23	4.19	0.94	0.05	0.09	99.0 87.3
19L	Butte sous Pello Hill	Τ4	12	51.57 0.33	4.53 0.40	0.36 0.05	21.22 0.26	1.47 0.14	0.00 0.00	0.10 0.02	14.60 0.34	4.70 0.14	0.51 0.03	0.03 0.01	0.10 0.03	99.2 84.7
11N VEINE	Flanc du Lengai	Τ4	ŝ	51.99 0.39	$1.84 \ 0.39$	1.12 0.25	22.18 0.09	1.13 0.07	0.01 0.01	0.10 0.01	15.67 0.47	5.16 0.73	0.01 0.01	0.03 0.01	0.04 0.02	99.3 84.8
C9 VEINE	Eledoi	T4	4	52.31 0.20	1.78 0.14	0.91 0.08	22.57 0.10	0.96 0.02	0.14 0.03	0.10 0.01	15.60 0.11	4.98 0.19	0.03 0.14	0.02 0.02		99.4 84.8
C2 VEINE	Eledoi	T4	3	52.91 0.09	1.88 0.11	0.96 0.04	22.70 0.13	0.93 0.04	0.00 0.19	0.09 0.02	16.47 0.22	3.58 0.42	0.02 0.01	0.05 0.00	0.14 0.01	99.7 89.1

Table 10: Compositions moyennes en éléments majeurs des clinopyroxènes des xénolithes Tanzaniens. Les oxydes sont indiqués en pds %. Les types T1, T2, T3 et T4 se basent sur l'échelle métasomatique de la figure 10. n: nombre de phases analysées dans l'échantillon. Std. Dev.: ecart-type. Les clinopyroxènes des xénolithes T3 ont globalement les mêmes compositions en éléments majeurs que les Cr-diopsides des péridotites de Lashaine (N-Tanzanie), mais des valeurs en TiO₂ et CaO plus riches que les Cr-diopsides de Pello Hill (Pello Hill: de 0.01 à 0.31 % de TiO₂ et de 18.3 à 19 % de CaO) (Reid et al., 1975; Dawson and Smith, 1988; Dawson, 2002). Excepté pour Al₂O₃, les Cr-cpx T3 ont les mêmes gammes de compositions que les clinopyroxènes des xénolithes mantelliques de Labait. En effet, les Cr-cpx T3 ont des teneurs en Al₂O₃ (0.96 à 2.49 %) moins riches que celles des péridotites du faciès à spinelle de Labait (Labait: Al₂O₃ \approx 3.5 %) (Lee and Rudnick, 1999).

Les clinopyroxènes T4 de cette étude ont des compositions en éléments majeurs similaires aux pyroxénites à micas de l'Oldoinyo Lengai (Dawson and Smith, 1992). Les clinopyroxènes des veines des péridotites composites de Pello Hill (Dawson and Smith, 1988) ont des compositions similaires en éléments majeurs aux trois veines T4 de cette étude. Cependant, ces veines métasomatiques observées par Dawson and Smith, (1988) diffèrent des enclaves de pyroxénites (19I et 19L) par leurs teneurs plus basses en Al₂O₃ (Pello Hill: de 2.13 à 2.15 %), Cr₂O₃ (Pello Hill: de 0.02 à 0.03 %) et plus hautes en TiO₂ (Pello Hill: 0.69 %). Les clinopyroxènes des veines des péridotites composites de Labait (Lee and Rudnick, 1999) ont des compositions équivalentes à celles des veines T4, sauf pour Na₂O (Labait: de 0.51 à 0.68 %) qui est plus riche dans les veines T4 de cette étude. Ces clinopyroxènes en Al₂O₃ (Labait: de 0.67 à 2.12 %) et en Na₂O (Labait: de 0.51 à 0.68 %) et plus riches en TiO₂ (Labait: de 0.29 à 1.74 %) que enclaves de pyroxénites T4 de cette étude (Lee and Rudnick, 1999).



Fig. 19: Spectres des compositions en REE et éléments traces des clinopyroxènes des zones d'échantillonnage de l'Oldoinyo Lengai (a) et (d), Pello Hill (b) et (e) et Eledoi (c) et (f) normalisées au manteau primitif (Sun and McDonough, 1989).

Les spectres de REE des clinopyroxènes T3 et T4 (C9-veine et enclave 19L) sont concaves et présentent un enrichissement en REE légères par rapport aux REE lourdes (Ce: de 16.24 à 77.87 ppm; Yb: de 0.025 à 1.7 ppm), avec un léger appauvrissement du La par rapport au Ce (Fig. 19; Table 11). L'échantillon C9-Veine (T4) et les moins réfractaires des T3 (C9, D2) sont les moins enrichis (Lu: de 0.035 à 0.069 ppm). Par ailleurs, les teneurs en REE sont corrélées à celles de Na₂O et anti-corrélées à celles de TiO₂ (Fig. 20 a, b, c, d), et l'évolution des REE légères corrèle à celle des REE lourdes (Fig. 20 e). Les clinopyroxènes dans le seul échantillon analysé pour les traces in-situ de l'Oldoinyo Lengai (11C) présente une anomalie négative en Ba, Th et U (Fig. 19 d). Concernant les HFSE, seuls Ti, Nb et Ta présentent des anomalies négatives. Contrairement à l'échantillon 14B, les clinopyroxènes des xénolithes de Pello Hill (Fig. 19 b, e) présentent des anomalies négatives en Zr et Hf. Tous les échantillons ont des anomalies négatives en Ba, Nb, Ta et Ti, à l'inverse de Th et U qui présentent des anomalies positives dans la majorité des échantillons. Ces anomalies sont encore plus marquées pour la pyroxénite 19L. La wehrlite 19J (Mg[#] = 92.5) possède la composition en Ti la plus haute des clinopyroxènes de Pello Hill (Ti = 5608 ppm). Concernant les xénolithes d'Eledoi (Fig. 19 c, f), les clinopyroxènes des wehrlites T3 (C9 et D2) présentent les anomalies négatives en Zr, Hf et Ti les plus faibles. L'échantillon C9-Veine possède des compositions en éléments traces similaires à ceux des wehrlites C9 et D2: une composition plus élevée en Ti mais plus basse en REE que les clinopyroxènes T3 marqués en jaune (B2, B3, B4, B6, B8). A l'image des clinopyroxènes de Pello Hill, tous les échantillons marqués en jaune (B2, B3, B4, B6, B8) provenant d'Eledoi ont des anomalies négatives en Ba, Nb, Ta et Ti, à l'inverse de Th et U qui présentent des anomalies positives. Les clinopyroxènes de l'échantillon D6 possèdent des anomalies négatives en Nb, Ta et Ti plus importantes que les échantillons C9, D2, B2, B3, B4, B6 et B8. Les compositions en REE des clinopyroxènes de D6 sont similaires à celles des échantillons B2, B3, B4, B6 et B8.



Fig. 20: (La)n vs Na₂O (a), (Lu)n vs Na₂O (b), (La)n vs TiO₂ (c), (Lu)n vs TiO₂ (d) et (Ce)n vs (Yb)n (e) dans les clinopyroxènes de cette étude. Les compositions des éléments traces sont normalisées au manteau primitif (Sun and McDonough, 1989). Les couleurs de la légende ont été attribuées en fonction du classement des échantillons fait par le modèle global (Fig. 26).

78

Echantillon	11C	Std. Dev.	14B	Std. Dev.	17_1	Std. Dev.	19C	Std. Dev.	19F	Std. Dev.	19J	Std. Dev.	19K	Std. Dev.	B2	Std. Dev.
n	5		4		3		3		3		6		2		3	
Li	1.04	0.12	0.98	0.16	0.83	0.08	2.27	0.04	1.58	0.41	1.36	0.21	1.68	0.05	1.41	0.26
Be	0.42	0.06	0.58	0.09	0.33	0.01	0.23	0.02	0.23	0.04	0.62	0.09	0.63	0.02	0.27	0.03
В	9.61	0.89	11.28	3.61	11.44	1.86	14.98	2.57	10.86	1.69	9.37	0.66	18.46	1.94	12.47	3.95
Ti	1180.90	574.27	5572.19	666.30	763.53	229.22	2642.74	293.23	2556.14	133.27	5608.09	1067.36	8517.77	0.00	1005.64	157.14
Cr	21150.84	1498.79	10605.53	4033.52	19499.04	1435.90	28089.76	5 4784.22	17093.19	1799.29	20278.56	5 2724.84	30070.18	3 1864.38	24811.28	3 3285.62
Mn	646.94	27.82	663.04	39.02	614.55	19.01	478.12	13.03	564.14	9.03	416.59	29.52	566.52	6.78	665.70	22.60
Со	19.52	0.85	20.70	1.52	20.59	1.51	19.15	0.20	19.40	1.05	19.93	1.28	18.89	0.44	23.06	1.30
Ni	318.78	14.64	269.09	34.42	313.38	15.79	317.33	14.16	350.40	28.36	323.21	15.39	352.12	5.18	348.25	17.99
Rb	0.03	0.00	0.08	0.06			0.05	0.00	0.07	0.00	0.07	0.02	0.07	0.00		
Sr	228.05	11.18	241.65	14.32	331.87	38.74	341.58	61.73	245.39	29.45	213.27	25.93	413.24	14.27	320.42	72.01
Y	9.76	1.27	11.30	0.79	21.50	2.39	19.66	0.95	16.62	1.13	14.28	0.82	21.97	1.05	13.01	1.05
Zr	129.61	18.24	183.77	17.51	76.94	8.12	100.47	7.43	83.92	10.86	134.93	19.17	202.80	26.79	23.52	12.90
Nb	0.67	0.06	0.47	0.02	0.68	0.10	0.34	0.18	0.34	0.02	0.40	0.04	1.36	0.02	0.79	0.20
Cs			0.04	0.00	0.03	0.00					0.02	0.00				
Ba	0.28	0.13	0.33	0.29	0.48	0.12	1.23	0.73	1.22	0.45	0.80	0.30	0.77	0.00	0.24	0.03
La	6.74	1.22	7.82	0.77	18.82	3.95	14.85	0.46	17.56	2.41	7.40	1.36	19.49	0.14	13.86	0.92
Ce	24.78	4.63	29.06	2.37	77.87	16.07	55.90	1.18	56.21	7.85	28.91	3.66	69.59	1.38	46.21	3.49
Pr	3.94	0.58	4.71	0.30	12.77	2.19	9.30	0.08	8.16	1.10	5.13	0.63	10.74	0.21	6.94	0.77
Nd	19.20	2.45	22.52	1.61	63.66	10.72	46.38	0.63	38.20	4.96	27.00	2.66	50.16	2.95	32.17	3.49
Sm	4.57	0.54	5.40	0.28	13.84	1.81	9.78	0.41	8.25	0.84	6.72	0.52	11.01	0.73	7.10	0.55
Eu	1.52	0.19	1.63	0.07	4.10	0.44	2.86	0.17	2.34	0.16	2.00	0.15	3.34	0.24	2.08	0.20
Gd	4.00	0.53	4.41	0.18	10.21	1.34	7.97	0.41	6.23	0.41	5.81	0.42	8.84	0.77	5.39	0.45
Tb	0.53	0.08	0.56	0.03	1.24	0.14	0.99	0.03	0.80	0.06	0.75	0.04	1.12	0.10	0.67	0.06
Dy	2.85	0.41	3.09	0.19	6.37	0.73	5.29	0.16	4.43	0.13	4.03	0.22	6.04	0.72	3.50	0.32
Но	0.45	0.06	0.49	0.05	0.98	0.09	0.83	0.07	0.69	0.03	0.63	0.04	0.95	0.10	0.57	0.04
Er	1.01	0.14	1.11	0.14	2.07	0.23	1.78	0.04	1.60	0.13	1.38	0.09	2.17	0.35	1.29	0.10
Yb	0.75	0.07	0.83	0.07	1.45	0.28	0.95	0.05	1.07	0.09	0.88	0.06	1.45	0.17	0.82	0.09
Lu	0.11	0.00	0.11	0.02	0.17	0.02	0.13	0.01	0.14	0.02	0.11	0.02	0.18	0.03	0.11	0.01
Hf	3.80	0.46	6.41	0.93	2.11	0.38	2.59	0.62	2.54	0.27	3.63	1.41	4.39	0.48	0.43	0.16
Та	0.03	0.01	0.12	0.04	0.06	0.01	0.04	0.01	0.06	0.00	0.05	0.01	0.08	0.01	0.05	0.00
Pb	0.12	0.02	0.20	0.04	0.16	0.04	0.16	0.01	0.19	0.03	0.14	0.02	0.25	0.05	0.22	0.02
Th	0.03	0.01	0.13	0.01	0.30	0.13	0.20	0.01	0.48	0.01	0.07	0.02	0.29	0.00	0.18	0.07
U	0.01	0.00	0.03	0.01	0.08	0.03	0.04	0.01	0.04	0.00	0.02	0.01	0.03	0.01	0.05	0.01

Table 11: Compositions moyennes en éléments traces (ppm) des clinopyroxènes des xénolithes Tanzaniens. n: nombre de phases analysées dans l'échantillon. Std. Dev.: ecart-type.

11	5		4		5		5		5		1	1	8		4	
Li	1.31	0.12	1.20	0.31	1.29	0.07	1.11	0.06	1.12	0.06	1.73		7.10	1.58	0.82	0.03
Be	0.23	0.05	0.45	0.06	0.26	0.06	0.26	0.04	0.65	0.06	0.12		0.12	0.02	0.73	0.05
В	16.57	1.44	19.52	6.06	10.42	1.43	9.39	0.89	7.71	0.89	12.76		11.14	0.71	8.36	1.24
Ti	1386.94	80.52	2763.39	894.14	2760.41	811.78	1531.86	224.94	5284.64	771.66	296.38	933.62	1856.27	487.19	7414.52	376.05
Cr	22051.68	3061.42	34548.74	6460.51	20362.66	2599.10	17505.71	1515.15	15243.43	3228.23	27034.44		4064.45	96.61	123.54	17.57
Mn	655.51	26.89	606.75	19.98	611.35	29.26	818.96	46.01	482.27	85.97	613.83		766.03	97.73	659.11	45.85
Со	24.80	1.62	22.30	1.13	19.94	0.92	19.81	0.89	20.99	2.20	25.10		33.50	1.94	28.37	2.16
Ni	365.26	26.87	361.17	19.40	318.07	8.83	314.24	12.28	304.56	17.73	438.37		269.48	24.18	131.16	14.70
Rb					0.02	0.00	0.05	0.02	0.08	0.00			0.09	0.05		
Sr	269.50	31.69	401.77	71.57	294.81	21.35	381.18	10.32	164.80	22.83	193.33		128.90	9.80	156.86	13.09
Y	17.30	2.59	25.16	1.51	15.76	1.56	17.79	1.58	7.01	1.43	17.47	14.89	5.09	0.38	8.37	0.85
Zr	30.11	10.41	102.34	49.83	78.29	15.39	77.66	15.71	66.47	22.33	28.07	22.36	17.46	1.62	137.33	37.06
Nb	0.61	0.07	0.82	0.02	0.50	0.15	0.83	0.06	0.30	0.04	0.45	0.16	0.08	0.00	0.37	0.08
Cs			0.01	0.00									0.08	0.03		
Ва	0.42	0.18	0.41	0.13	0.23	0.03	0.52	0.26	0.19	0.16	2.34	0.14	9.18	12.19	0.20	0.19
La	21.89	3.13	23.45	5.03	12.38	0.95	15.68	1.61	4.17	0.75	9.99	10.29	4.16	1.01	4.50	0.34
Ce	60.46	8.18	74.41	10.78	48.42	2.10	60.57	5.62	17.97	2.91	32.07	33.53	16.24	0.46	19.22	0.92
Pr	8.92	1.19	11.34	1.04	7.73	0.43	9.25	0.68	3.05	0.59	4.14	5.84	2.87	0.13	3.41	0.19
Nd	42.96	5.42	53.82	1.13	36.55	2.53	42.05	2.62	15.02	3.28	19.01	32.53	14.42	0.98	18.28	1.15
Sm	8.75	1.06	12.04	0.29	8.31	0.64	8.72	0.54	3.70	0.75	4.60	8.46	3.10	0.17	4.63	0.38
Eu	2.64	0.30	3.62	0.17	2.56	0.15	2.74	0.22	1.21	0.25	1.60	2.47	0.95	0.04	1.45	0.13
Gd	6.56	1.01	10.17	0.70	6.32	0.55	6.67	0.52	3.10	0.67	4.48	7.06	2.34	0.13	3.89	0.35
Tb	0.92	0.14	1.28	0.05	0.82	0.07	0.88	0.06	0.39	0.08	0.71	0.86	0.31	0.02	0.48	0.06
Dy	4.05	0.70	6.94	0.48	4.32	0.38	4.73	0.39	2.06	0.47	4.22	4.33	1.52	0.08	2.52	0.26
Но	0.69	0.12	1.07	0.07	0.69	0.06	0.78	0.06	0.33	0.07	0.74	0.65	0.22	0.03	0.38	0.05
Er	1.67	0.28	2.33	0.12	1.55	0.16	1.71	0.17	0.71	0.17	1.74	1.26	0.43	0.04	0.85	0.10
Yb	1.18	0.19	1.47	0.15	1.06	0.13	1.24	0.13	0.45	0.08	1.23	0.69	0.26	0.11	0.54	0.08
Lu	0.15	0.03	0.18	0.03	0.13	0.01	0.16	0.02	0.05	0.01	0.15	0.09	0.03	0.02	0.07	0.01
Hf	1.03	0.34	2.92	1.73	1.53	0.34	1.43	0.37	2.02	0.63	0.48	0.92	0.84	0.05	6.46	1.71
Та	0.04	0.00	0.06	0.02	0.07	0.02	0.05	0.01	0.05	0.02	0.05	0.01	0.04	0.02	0.06	0.01
Pb	0.13	0.02	0.38	0.15	0.18	0.06	0.15	0.02	0.16	0.04	0.19		1.09	0.56	0.18	0.02
Th	1.11	0.05	0.80	0.14	0.24	0.03	0.10	0.03	0.04	0.01	0.32		0.47	0.43	0.04	0.01
U	0.21	0.01	0.11	0.02	0.05	0.01	0.04	0.01	0.01	0.00	0.03		0.16	0.15	0.01	0.00

Table 11: (Suite)

2.4.7 Phlogopites

D'après notre classification (Fig. 10), les phlogopites ne sont présentes que dans des échantillons T3 ou T4. Les T4 discutés dans cette partie représentent les phlogopites des trois veines 11N-Veine, C9-Veine et C2-Veine (Table 1; Table 2). Les phlogopites des échantillons T3 et T4 partagent les mêmes gammes de compositions pour SiO₂ (de 38.02 à 40.14 %), MgO, FeO, Al₂O₃ et NiO. Le Mg[#] des T3 est plus variable et réfractaire (de 84.4 à 94.1) que les T4 (de 84.4 à 90) (Tables 12). De même, les compositions en Na₂O des T3 s'étendent sur une gamme plus grande (de 0.84 à 2.11 %) que les veines T4 (de 1.19 à 1.43 %). Les compositions en K₂O sont équivalentes pour les phlogopites T3 et T4 (\approx 9 %), mais les T3 à phlogopites sans clinopyroxène (11E, 11J et 16_3) ont des Mg[#] plus élevés et des teneurs plus faibles en K₂O que le reste des phlogopites (Fig. 21 c); 11E: Mg[#] = 93.7 et K₂O = 7.72 %; 11J: Mg[#] = 94 et K₂O = 7.63 %; 16_3: Mg[#] = 94.1 et K₂O = 8.2 %). Les phlogopites T4 ont des contenus extrêmement faibles en Cr₂O₃ (de 0.11 à 0.17 %), alors que les T3 ont des compositions plus élevées (de 0.87 à 2.9 %) et corrélées avec les Mg[#] (Fig. 21 b). Les teneurs en NiO des phlogopites T3 et T4

corrèlent avec l'augmentation des Mg#. Sur une même gamme de variation des Mg# (entre 84.4 et 89.5), les phlogopites T3 les moins réfractaires (C2, C9, D2, D8, 14B, 19B) présentent des compositions en NiO équivalentes aux veines T4 (de 0.1 à 0.18 %). Les phlogopites T3 plus réfractaires (symboles jaunes, bleus, verts) ont des compositions en NiO plus élevées (entre 0.17 et 0.23 %) à partir des valeurs de Mg# > 90 (Fig. 21 d).

Echantillon	Site	Classification	n	SiO ₂ Std. Dev.	Al ₂ O ₃ Std. Dev.	TiO ₂ Std. Dev.	CaO Std. Dev.	Na ₂ 0 Std. Dev.	K ₂ 0 Std. Dev.	MnO Std. Dev.	MgO Std. Dev.	FeO Std. Dev.	Cr ₂ O ₃ Std. Dev.	NiO Std. Dev.	P ₂ O ₅ Std. Dev.	Total Mg#
11E	Flanc du Lengai	Т3	2	39.68 0.37	15.05 0.15	0.04 0.01	0.04 0.03	2.11 0.03	7.72 0.04	0.02 0.01	24.02 0.19	2.88 0.02	2.87 0.07	0.23 0.00	0.01 0.01	94.7 93.7
11J	Flanc du Lengai	Т3	5	38.38 0.74	14.98 0.21	0.27 0.02	0.06 0.04	1.97 0.11	7.63 0.12	0.01 0.00	23.98 0.22	2.74 0.03	2.90 0.12	0.21 0.02	0.00 0.00	93.1 94.0
11N	Flanc du Lengai	Т3	2	40.14 0.04	13.37 0.39	1.93 0.21	0.03 0.01	1.56 0.03	8.79 0.07	0.04 0.01	23.80 0.37	3.13 0.04	1.58 0.07	0.21 0.02	0.01 0.02	94.6 93.1
14B	Pelo Hill	Т3	2	38.29 0.14	14.26 0.03	4.96 0.10	0.02 0.01	1.19 0.00	9.38 0.01	0.03 0.00	20.57 0.01	5.08 0.02	1.54 0.17	0.18 0.00		95.5 87.8
16_3	Pelo Hill	Т3	2	38.96 0.82	15.10 0.06	0.15 0.00	0.03 0.03	1.72 0.06	8.20 0.44	0.03 0.02	23.83 0.09	2.68 0.11	2.59 0.06	0.23 0.00		93.5 94.1
19B	Butte sous Pello Hill	Т3	5	38.07 0.39	14.12 0.09	4.20 0.01	0.00 0.00	0.91 0.03	9.73 0.03	0.02 0.01	20.77 0.18	5.95 0.03	1.41 0.08	0.12 0.02	0.01 0.00	95.3 86.1
19C	Butte sous Pello Hill	Т3	3	39.02 0.87	13.94 0.42	3.59 0.95	0.01 0.00	0.84 0.09	9.84 0.05	0.03 0.01	22.28 1.05	4.01 0.59	1.62 0.30	0.17 0.02	0.01 0.00	95.4 90.8
19E	Butte sous Pello Hill	Т3	3	39.31 0.30	14.86 0.25	0.72 0.47	0.01 0.00	1.50 0.10	8.79 0.08	0.02 0.02	23.40 0.39	3.19 0.38	2.41 0.09	0.21 0.04	0.01 0.00	94.4 92.9
19F	Butte sous Pello Hill	Т3	3	39.66 0.23	13.07 0.58	3.70 0.78	0.01 0.01	0.87 0.36	9.82 0.53	0.03 0.01	22.71 0.13	3.10 0.25	1.67 0.46	0.19 0.02	0.00 0.00	94.8 92.9
19J	Butte sous Pello Hill	T3	7	38.36 0.30	14.22 0.11	4.25 0.22	0.03 0.06	0.95 0.31	9.68 0.38	0.03 0.01	22.00 0.64	4.00 0.53	1.69 0.20	0.19 0.02	0.01 0.01	95.4 90.7
B2	Eledoi	T3	1	39.89	13.32	1.70	0.00	1.35	9.18	0.00	23.33	3.26	2.48	0.18		94.7 92.7
B3	Eledoi	T3	1	39.35	14.03	1.63	0.00	1.56	8.91	0.03	23.75	3.07	2.69	0.18	0.00 0.00	95.2 93.2
B4	Eledoi	Т3	1	39.85	13.56	2.87	0.03	1.31	9.13	0.03	23.06	3.21	2.31	0.22	0.00 0.00	95.6 92.7
B6	Eledoi	Т3	5	39.58 0.06	13.82 0.11	3.04 0.25	0.03 0.06	1.36 0.03	9.16 0.13	0.03 0.01	22.69 0.20	3.26 0.21	1.88 0.11	0.19 0.01	0.02 0.03	95.1 92.5
C7	Eledoi	Т3	2	38.05 0.05	14.58 0.04	3.79 0.18	0.01 0.00	1.21 0.00	9.21 0.05	0.02 0.02	20.93 0.13	5.68 0.02	1.10 0.35	0.13 0.00		94.7 86.8
C9	Eledoi	T3	3	38.02 0.54	14.32 0.06	3.83 0.16	0.01 0.01	1.23 0.05	9.26 0.07	0.04 0.00	21.00 0.28	5.70 0.51	1.31 0.13	0.16 0.03		94.9 86.8
D2	Eledoi	T3	3	38.68 0.09	13.80 0.15	3.97 0.11	0.01 0.01	1.27 0.04	9.00 0.16	0.03 0.01	20.72 0.18	6.03 0.09	1.40 0.01	0.13 0.01		95.0 86.0
D6	Eledoi	T3	2	39.88 0.04	14.27 0.02	0.64 0.05	0.00 0.00	1.60 0.05	8.84 0.05	0.02 0.01	23.59 0.38	3.00 0.00	2.86 0.03	0.21 0.01		94.9 93.3
D8	Eledoi	T3	1	37.31	14.95	3.96	0.04	1.14	9.28	0.03	20.37	6.73	0.87	0.10		94.8 84.4
11N VEINE	Flanc du Lengai	T4	5	38.82 0.30	13.50 0.05	4.60 0.05	0.02 0.01	1.43 0.08	9.02 0.03	0.02 0.01	22.42 0.17	4.70 0.13	0.11 0.02	0.16 0.02	0.01 0.02	94.8 89.5
C9 VEINE	Eledoi	T4	1	38.38	14.12	4.24	0.01	1.19	9.37	0.04	20.78	6.84	0.17	0.12		95.3 84.4
C2 VEINE	Eledoi	T4	1	38.95	14.21	4.75	0.00	1.31	9.22	0.01	21.54	4.95	0.14	0.15	0.00 0.00	95.2 88.6

Table 12: Compositions moyennes en éléments majeurs des phlogopites des xénolithes Tanzaniens. Les oxydes sont indiqués en pds %. Les types T1, T2, T3 et T4 se basent sur l'échelle métasomatique de la figure 10. n: nombre de phases analysées dans l'échantillon. Std. Dev.: ecart-type.

Les contenus en TiO₂ des phlogopites T3 montrent une grande variation (de 0.04 à 4.25 %) et sont anti-corrélées au Mg# (Fig. 21 a), tandis que les trois échantillons T4 ont des valeurs constantes entre 4.24 et 4.75 % de TiO₂. L'évolution du TiO₂ des phlogopites T3 en fonction du Mg[#] n'est cependant pas monotone. Les valeurs de TiO₂ restent > 3.8 % avec les Mg[#] les plus bas (compris entre 84.4 et 90.7) et donc pour les échantillons les moins réfractaires (symboles rouges), puis chutent avec l'augmentation des Mg[#] (sur une gamme plus restreinte de 90.8 à 94.1). Les évolutions du TiO₂, du Cr₂O₃ et du NiO des phlogopites en fonction du Mg[#] entre les différents groupes d'échantillons sont directement comparables à celles des olivines, des orthopyroxènes et des clinopyroxènes: le TiO₂ des phlogopites est plus élevé chez les échantillons les moins réfractaires C7, C9, D2, D8, 19B, 19J, 14B, puis 19F, 19C, B2, B3, B4, B6, 11N et D6, 19E, pour terminer avec les échantillons les plus réfractaires et les moins riches 11E, 11J et 16_3. A l'inverse du TiO₂, le Cr₂O₃ est corrélé aux Mg[#] de plus en plus réfractaires chez les phlogopites et les clinopyroxènes. De même, le NiO est corrélé à l'augmentation des Mg[#] chez les phlogopites et les olivines.



Fig. 21: Covariations en éléments majeurs dans les phlogopites. TiO₂ (a), Cr₂O₃ (b), K₂O (c) et NiO (d) en fonction des Mg[#]. Les couleurs de la légende ont été attribuées en fonction du classement des échantillons fait par le modèle global (Fig. 26).

Les phlogopites des échantillons T3 ont les mêmes compositions en Al₂O₃, Cr₂O₃, SiO₂, K₂O, MgO, FeO, NiO et TiO₂ que les phlogopites des péridotites de Labait, Pello Hill et Lashaine (Dawson and Smith, 1988; Lee and Rudnick, 1999; Dawson, 2002; Koornneef et al., 2009; Baudouin et al., 2020). Certains phlogopites des xénolithes de Labait peuvent cependant atteindre des compositions nettement plus riches en TiO₂ (jusqu'à 9 %) que les phlogopites de cette étude (échantillon 14B, jusqu'à 5 %) (Lee and Rudnick, 1999; Koornneef et al., 2009; Baudouin et al., 2020). Les compositions en Na₂O des phlogopites T3 sont équivalentes à celles des phlogopites des péridotites avec et sans veines de Pello Hill (Dawson and Smith, 1988) et de deux péridotites à spinelles de Labait (LB6: Lee and Rudnick, 1999; AT65: Koornneef et al., 2009), mais plus riches que celles des dunites et wehrlites de Labait et des péridotites de Lashaine qui ont entre 0.2 et 0.6 % de Na₂O (Lee and Rudnick, 1999; Dawson, 2002; Baudouin et al., 2020). Les phlogopites T4 des veines de cette étude ont un éventail de compositions en éléments majeurs similaire à celui des phlogopites des veines des péridotites de Pello Hill

(Dawson and Smith, 1988). En revanche, même si le reste des éléments majeurs sont équivalents, les compositions en Na₂O des phlogopites des veines T4 (de 1.19 à 1.43 %) sont largement supérieures à celles des phlogopites de la glimmérite (0.55 % de Na₂O) et des phlogopitites (de 0.08 à 0.74 % de Na₂O) de Labait et des pyroxénites à micas (de 0.59 à 0.73 % de Na₂O) de L'Oldoinyo Lengai (Lee and Rudnick, 1999; Dawson and Smith, 1992; Baudouin et al., 2020).

Les compositions en éléments traces des phlogopites T3 et T4 (C9-Veine) montrent des teneurs en REE inférieures à 1 ppm et très variables entre les échantillons (19C = 0.91 ppm de La; C9 = 0.002 ppm de La) (Fig. 21 a; Table 13). Les phlogopites des xénolithes les moins réfractaires (C9, D2) ont globalement les compositions les plus basses en REE (Yb: C9 = 0.001ppm, D2 = 0.006 ppm), mis à part 19J qui possède des compositions comparables à celles des échantillons moins réfractaires (Ce: 19J = 0.159 ppm, B6 = 0.123 ppm); il est toutefois notable que parmi la catégorie d'échantillons les moins réfractaires (symboles rouges), 19J est l'échantillon avec les plus forts Mg[#] (Figure Olivines). Les phlogopites de l'échantillon 16_3 font partie des échantillons avec les compositions en REE les plus élevées (Ce = 0.46 ppm, Ho = 0.016 ppm). Les phlogopites T3 et T4 présentent toutes des anomalies positives en Ba et HFSE et négatives en LILE (Th, U) (Fig. 21 b). Les phlogopites des échantillons réfractaires D2 et 19] font partie des échantillons avec des compositions en Ti plus élevées (19J = 23128 ppm; D2 = 20961 ppm; 11N = 29973 ppm). Les phlogopites du xénolithe 16_3 présentent les teneurs en Ti les plus basses (911 ppm) des T3. Les phlogopites de la veine (C9-Veine) T4 présentent, quant à eux, des compositions relativement basses en REE, LILE et HFSE par rapport aux phlogopites T3. Cette dernière observation est identique à celle réalisée pour les clinopyroxènes de C9-Veine aux compositions en REE, LILE et HFSE plus basses que les T3.

Echantillon	11N	Std. Dev.	16_3	Std. Dev.	19C	Std. Dev.	19E	Std. Dev.	19F	Std. Dev.	19J	Std. Dev.	B2	Std. Dev.
n	3		1		1		1		2		4		1	
Li	3.82	1.30			0.52		0.90		1.95	0.52	1.46	0.55	0.93	
Be	0.68	0.04	0.38		0.17		0.12		0.24	0.01	0.24	0.02	0.23	
В	9.31	0.35	11.14		7.89		7.65		5.68	0.62	7.61	0.44	6.09	
Ti	29972.53	9.96	911.22		20737.	17	2714.14		18250.95	1103.67	23127.90	2998.03	4214.68	3
Cr	540.91	255.47	15242.0	16	10408.)9	16226.1	4	11803.55	424.00	9379.14	2231.12	7346.73	3
Mn	169.71	28.86	93.97		119.47		93.53		116.82	0.60	118.72	21.71	54.29	
Со	67.07	6.82	40.33		42.88		43.84		41.38	1.52	38.83	6.25	20.67	
Ni	1233.72	108.40	1250.49)	1013.72	2	1331.76		1224.82	36.90	1102.56	191.06	593.69	
Rb	201.45	12.79	123.49		274.41		167.06		172.76	13.93	183.78	38.71	100.96	
Sr	118.30	30.14	105.79		44.91		61.82		39.14	2.57	56.25	8.80	21.71	
Y	0.49	0.23	0.27		0.46		0.06		0.53	0.11	0.18	0.09	0.02	
Zr	17.49	3.66	3.56		8.38		5.70		9.13	0.41	11.50	1.83	2.25	
Nb	28.83	1.23	47.77		9.69		16.76		13.61	0.82	11.58	1.41	23.24	
Cs	2.54	0.54	1.16		1.40		1.18		1.18	0.07	1.43	0.29	0.56	
За	2079.83	91.40	2670.46	5	925.50		630.38		1085.51	76.87	1030.58	179.56	376.63	
a	0.546	0.327	0.187		0.910		0.117		0.718	0.152	0.138	0.120	0.007	
Ce	1.658	1.815	0.460		1.840		0.223		1.628	0.452	0.160	0.135	0.024	
Pr	0.122	0.078	0.053		0.245		0.046		0.296	0.065	0.049	0.025		
Nd	0.471	0.330	0.293		0.880		0.131		1.262	0.259	0.151	0.128	0.018	
Sm	0.089	0.062			0.148		0.025		0.215	0.033	0.052	0.020	0.020	
Eu	0.045	0.013	0.064		0.061		0.026		0.075	0.004	0.035	0.011		
d	0.077	0.042	0.062		0.134		0.012		0.152	0.028	0.049	0.021	0.002	
Гb	0.013	0.008	0.005		0.016		0.001		0.019	0.002	0.006	0.002	0.013	
Dy	0.071	0.045	0.045		0.096		0.004		0.109	0.021	0.027	0.020	0.015	
ło	0.014	0.010	0.016		0.017				0.017	0.002	0.009	0.000		
Er	0.051	0.033			0.037				0.046	0.008	0.021	0.004		
⁄b	0.049	0.036			0.033		0.004		0.035	0.002	0.015	0.007		
Ju	0.010	0.005			0.004		0.001		0.004	0.001	0.006	0.001		
łf	0.500	0.036	0.098		0.247		0.138		0.240	0.006	0.324	0.054	0.048	
Га	2.637	0.110	0.920		1.020		0.970		1.865	0.155	1.395	0.173	1.168	
Pb			1.050		0.174		0.426		0.209	0.024	0.177	0.083	0.091	
Th	0.137	0.089	0.052		0.100		0.007		0.038	0.000	0.023	0.011	0.002	
U	0.022	0.012	0.074		0.048		0.017		0.029	0.006	0.021	0.010	0.005	

Table 13: Compositions moyennes en éléments traces des phlogopites (ppm) des xénolithes Tanzaniens. n: nombre de phases analysées dans l'échantillon. Std. Dev.: ecart-type.

Echantillon	B3	Std. Dev.	B6	Std. Dev.	C7	Std. Dev.	C9	Std. Dev.	D2	Std. Dev.	D6	Std. Dev.	C9-Veine	Std. Dev.
n	1		4		1		1		2		1		2	
Li	1.50		0.80	0.13	1.20		0.14		1.46	0.07	0.64		0.15	0.07
Be	0.41		0.11	0.01	0.18		0.02		0.33	0.02	0.12		0.02	0.01
В	11.94		5.16	0.56	4.30		0.72		8.06	0.07	6.77		0.97	0.70
Ti	9710.69		10877.12	1338.96	21219.24	ł	2313.95		20960.77	296.48	4201.28		2893.43	1579.68
Cr	15006.3	В	6196.67	503.84	4280.02		574.92		7860.72	298.98	18729.29)	81.89	74.23
Mn	110.83		67.27	5.49	169.36		16.53		181.94	0.90	104.69		20.67	11.53
Со	47.81		21.85	1.81	51.49		4.39		55.39	0.43	46.14		5.26	2.91
Ni	1387.22		616.58	23.01	761.04		71.24		829.81	15.57	1305.57		58.45	32.30
Rb	188.40		90.86	19.97	234.12		17.39		215.23	5.43	211.33		19.64	9.74
Sr	60.68		39.56	2.73	59.33		4.62		68.21	2.62	42.94		5.73	3.07
Y	0.06		0.06	0.02	0.10		0.01		0.07	0.00	0.04		0.01	0.01
Zr	3.79		4.03	0.74	6.27		0.95		11.55	0.06	1.55		1.05	0.54
Nb	41.73		13.66	0.44	13.56		1.18		21.50	0.71	6.59		1.43	0.77
Cs	1.57		0.40	0.08	1.53		0.13		1.53	0.05	1.84		0.14	0.07
Ba	958.44		464.49	62.31	1571.95		112.54		1130.16	29.71	522.53		139.39	73.40
La	0.035		0.054	0.031	0.016		0.002		0.012	0.001	0.022		0.002	0.001
Ce	0.045		0.150	0.095	0.016		0.003		0.028	0.018	0.031		0.001	0.000
Pr			0.015	0.009	0.001				0.003	0.000	0.004		0.001	0.000
Nd			0.061	0.047	0.005		0.001				0.017			
Sm			0.023	0.008									0.001	0.001
Eu	0.032		0.017	0.004	0.025		0.003		0.028	0.002	0.013		0.003	0.002
Gd			0.013	0.005					0.006	0.000	0.004			
Tb			0.004	0.000									0.002	0.000
Dy			0.019	0.008	0.001				0.010	0.000	0.006			
Ho														
Er			0.010	0.002	0.003				0.005	0.000	0.005			
Yb			0.009	0.000	0.004		0.001		0.006	0.000				
Lu			0.002	0.000	0.001				0.002	0.001				
Hf	0.096		0.082	0.015	0.184		0.033		0.358	0.008	0.059		0.033	0.017
Та	1.613		1.001	0.103	1.004		0.086		1.736	0.074	0.187		0.107	0.058
Pb	0.263		0.131	0.003	0.197		0.019		0.188	0.023	0.174		0.027	0.014
Th	0.012		0.009	0.006	0.001				0.004	0.000	0.005		0.000	0.000
U	0.045		0.006	0.003	0.004				0.004	0.000	0.008			

Table 13: (Suite)



Fig. 22: Compositions en REE (a) et en éléments traces (b) des phlogopites normalisées au manteau primitif (Sun and McDonough, 1989). Les couleurs de la légende ont été attribuées en fonction du classement des échantillons fait par le modèle global (Fig. 26). La couleur des traits documente la nature des échantillons, et celle des points documente leurs noms.

2.4.8 Spinelles

Toutes les péridotites appartiennent au faciès à spinelles. Les veines métasomatiques ne contiennent pas de spinelle mais des ilménites. Les Mg[#] des spinelles des xénolithes T1-T2 sont globalement plus élevés (de 58.8 à 72.6) que ceux des T3 (de 23.4 à 66.1) (Table 14). Les Mg# des spinelles (T1-T2 et T3) corrèles avec ceux des olivines (Fig. 23 a, b). Si les $Cr^{\#}$ ($Cr^{\#}$ = Cr/(Cr+Al) en valeurs molaires) des spinelles T1-T2 et T3 sont similaires, ces derniers ont une gamme de compositions plus restreinte (T1-T2: de 39.1 à 92; T3: de 62 à 92). Ceci va de pair avec les compositions différentes en Al_2O_3 et Cr_2O_3 entre les spinelles T1-T2 (Al_2O_3 : de 3.5 à 35.6 %; Cr₂O₃: de 34.7 à 65.8 %) et les T3 (Al₂O₃: de 3.6 à 18.6 %; Cr₂O₃: de 18.4 à 64.6 %). Les compositions en TiO₂ sont aussi très variables entre les spinelles T1-T2 plus pauvres (jusqu'à 1.09 %) et les T3 plus riches (jusqu'à 12%). Les spinelles qui contiennent le plus de TiO₂ (12%) appartiennent à la seule péridotite (D8: dunite à phlogopite) contenant des ilménites en plus des spinelles; c'est aussi l'échantillon le moins réfractaire de toute la série si l'on se base sur le Mg# des autres phases (Fig. 13, Fig. 21). L'enrichissement en TiO₂ des spinelles des T3 suit la même logique que les enrichissements ou appauvrissements des autres minéraux avec la série la moins réfractaire (symboles rouges) la plus enrichie, suivie des séries à symboles jaunes, puis bleus, puis verts; ces derniers étant les T3 sans Cpx avec des contenus en Ti similaires à ceux des T1-T2. Tous les types de spinelles partagent les mêmes compositions en SiO₂ (jusqu'à 0.6 %), Na₂O (jusqu'à 0.18 %), NiO (de 0.08 à 0.29 %) et ne contiennent pas de CaO.



Fig. 23: (a) et (b): Compositions en Mg# des spinelles en fonction des Mg# des olivines. (c) et (d): covariation du TiO₂ en fonction du Cr# des spinelles. (e) et (f): covariation du TiO₂ en fonction du NiO des spinelles. (g) et (h): covariation du Cr# en fonction du NiO des spinelles. (b), (d), (f) et (h) correspondent à des agrandissements des zones comprises respectivement dans (a), (c), (e) et (g). Certains échantillons contiennent des spinelles zonés (Table 14) qui sont identifiés par plusieurs points reliés à leur nom par des traits fins sur les figures. Les couleurs de la légende ont été attribuées en fonction du classement des échantillons fait par le modèle global (Fig. 26).

Echantillon Cl	lassification	n Zc	onation SiC) ₂ Std. Dev	Al ₂ 0 ₃ Std. Dev	TiO2 Std. Dev	CaO Std. Dev	Na ₂ 0 Std. Dev	K ₂ 0 Std. Dev	MnO Std. Dev	MgO Std. Dev	Fe0 Std. Dev	Cr ₂ 03 Std. Dev	NiO Std. Dev	P ₂ 0 ₅ Std. Dev	Total	Cr#	$Mg^{\#}$
11B	T1	3	h 0.0	3 0.02	11.68 0.12	0.17 0.06	0.01 0.00	0.02 0.01	0.27 0.03		14.04 0.17	15.80 0.03	57.72 0.21	0.13 0.02		99.9	76.8	61.3
	T1	2	с 0.2	21 0.16	11.17 0.18	0.40 0.01	0.03 0.01	0.11 0.06	0.29 0.00	0.02 0.00	13.71 0.05	14.45 0.26	59.19 0.40	0.11 0.01		99.7	78	63.6
111	T1	1	s 0.0	12	18.28	0.42	0.01		0.27	0.01	15.08	14.47	51.54	0.11		100.2	65.4	63.6
I	T1	2	h 0.0	0.01	24.74 0.24	0.02 0.01				0.19 0.01	17.30 0.02	11.61 0.01	45.70 0.11	0.17 0.01	0.01 0.01	99.8	55.3	72.6
116	T1	1	с 0.0	7	21.39		0.02			0.20	16.79	11.75	49.49	0.13		99.8	60.8	72.6
	T1	1	s 0.0	15	25.80	0.02		0.04	0.01	0.24	17.31	11.24	44.66	0.16		99.5	53.7	72.6
11H	T1	2	h 0.0	10.0 60	6.15 0.07	1.09 0.02	0.01 0.00	0.01 0.01	0.01 0.01	0.30 0.02	13.06 0.32	16.30 0.12	61.79 0.24	0.14 0.00		99.0	87.1	58.8
110	Τ1	e	h 0.1	3 0.08	<i>86.0</i> 60.6	0.04 0.01	0.02 0.02	0.02 0.02	0.01 0.00	0.29 0.02	13.25 0.31	15.95 0.35	60.02 1.42	0.11 0.01		98.9	81.6	59.7
19G	T1	1	h 0.0	8	3.52	0.55		0.05		0.30	13.34	15.51	65.82	0.09		99.3	92.6	60.5
C3	T1	4	h 0.1	0 0.01	35.60 0.21	0.01 0.01		0.01 0.01	0.00	0.22 0.02	16.52 0.11	12.64 0.23	34.08 0.09	0.13 0.02	0.03 0.02	99.3	39.1	70
11C	T3	1	h 0.1	6	3.64	0.61	0.02		0.01	0.37	12.43	16.19	64.58	0.09		98.1	92.3	57.8
115	T3	2	с 0.0	0. <i>0.02</i>	10.40 0.23			0.02 0.02		0.32 0.03	13.23 0.26	17.27 0.09	58.52 0.12	0.11 0.01	0.02 0.02	6.66	79.1	58.3
1	T3	2	s 0.0	5 0.00	12.98 0.05	0.01 0.01				0.29 0.02	13.89 0.09	17.33 0.01	54.93 0.09	0.11 0.01	0.01 0.01	9.66	73.9	58.3
115	T3	4	с 0.0	0.04 O.04	5.37 0.21	0.21 0.09	0.06 0.05	0.01 0.01	0.02 0.04	0.30 0.01	12.68 0.31	17.57 0.22	62.79 1.29	0.09 0.01		99.2	88.7	55.1
111	T3	3	s 0.0	14 0.02	10.81 0.24	0.09 0.07				0.30 0.02	13.46 0.12	20.70 0.41	53.89 0.87	0.14 0.01		99.4	77.0	55.1
Ţ	T3	2	с 0.0	10.01	13.93 0.07	0.05 0.00	0.01 0.00			0.27 0.02	14.56 0.02	15.89 0.02	54.18 0.14	0.13 0.02		99.1	70	62.7
[11	T3	2	s 0.0	0.01	18.59 1.01	0.07 0.00	0.01 0.00	0.01 0.01		0.24 0.02	15.40 0.14	15.87 0.09	49.11 0.79	0.14 0.01		99.5	62.3	62.7
11N	T3	1	h 0.0	15	6.83	66.0		0.02	0.08	0.35	12.78	19.61	57.89	0.12		98.7	85	53.7
12B3	T3	1	h 0.0	60	10.37	0.93	0.04	0.03		0.32	11.94	21.32	56.15	0.13		101.3	78.4	49.9
16_{-3}	T3	2	h 0.3	80 0.22	12.31 0.25	0.06 0.00	0.01 0.00	0.01 0.00		0.30 0.00	13.59 0.07	15.54 0.41	58.74 1.01	0.10 0.01		101.0	76.2	60.9
19B	T3	ŝ	h 0.0	10.01	6.44 0.03	7.85 0.41	0.01 0.00	0.03 0.02		0.37 0.03	9.73 0.14	38.97 0.61	35.44 1.27	0.22 0.01	0.01 0.01	99.1	78.7	30.8
19C	T3	2	h 0.5	57 0.48	6.04 0.03	2.54 0.46	0.08 0.04	0.13 0.02	0.10 0.09	0.32 0.02	11.56 0.28	20.43 1.60	55.19 2.63	0.16 0.04	0.05 0.02	97.2	85.9	50.3
19E	T3	1	ћ 0.0	17	12.79	0.14	0.01		0.02	0.27	14.03	16.09	54.06	0.09		97.6	73.9	60.8
19F	T3	1	h 0.0	8	6.39	1.91		0.03		0.43	14.18	14.75	06.09	0.14		98.8	86.5	63.1
19]	T3	4	ћ 0.0	18 <i>0.02</i>	7.93 0.22	5.83 0.13	0.01 0.01	0.01 0.01	0.03 0.03	0.35 0.04	13.62 0.40	25.43 0.95	46.30 0.75	0.29 0.01	0.01 0.01	99.9	79.7	48.8
19K	T3	3	h 0.0	10.01	4.34 0.15	1.00 0.11	0.01 0.00	0.04 0.03	0.02 0.02	0.33 0.02	13.30 0.10	16.36 0.40	63.36 0.50	0.10 0.01	0.01 0.01	98.9	90.7	59.2
A3	T3	1	h 0.1	0	9.11	0.07				0.33	12.93	17.83	57.69	0.11		98.2	80.9	56.4
A4	T3	1	h 0.1	1	10.16	6.25	0.02			0.38	11.74	33.89	35.57	0.25		98.4	70.1	38.2
B2	T3	2	h 0.0	18 <i>0.02</i>	5.86 0.10	0.65 0.01				0.38 0.00	11.49 0.03	19.62 0.10	63.01 0.12	0.13 0.00		101.2	87.8	51.1
B3	T3	1	ћ 0.0	15	7.60	0.48				0.36	12.45	17.93	59.36	0.08		98.3	84	55.3
B4	T3	1	h 0.0	15	6.41	1.20	0.01	0.07	0.01	0.34	12.29	18.81	59.24	0.12	0.05	98.6	86.1	53.8
B6	T3	1	h 0.0	17	8.91	1.52	0.01	0.02		0.40	12.37	20.19	55.77	0.13		99.4	80.8	52.2
C2	T3	1	h 0.0	96	8.63	1.89	0.01	0.02		0.35	12.96	20.85	53.56	0.17	0.01	98.5	80.6	52.5
C7	T3	4	h 0.1	1 0.01	8.96 0.16	6.57 0.16	0.01 0.01	0.02 0.03		0.37 0.02	10.15 0.10	37.64 1.11	36.05 1.23	0.26 0.03		100.1	73	32.5
C9	T3	5	h 0.2	0 0.14	6.93 1.42	8.33 2.79	0.01 0.01	0.01 0.01	0.01 0.01	0.37 0.02	10.00 1.50	39.60 8.23	34.43 8.67	0.25 0.02		100.1	76.7	31.8
D2	T3	2	h 0.1	4 0.01	6.14 0.10	7.42 0.31		0.02 0.01		0.39 0.01	9.30 0.09	39.67 0.22	36.94 0.54	0.21 0.01		100.2	80.1	29.5
ЯU	T3	1	s 0.3	55	8.97	0.19	0.01	0.18	0.01	0.39	12.47	17.50	61.36	0.10		101.5	82.1	56
2	T3	1	с 0.0	12	8.90	0.15				0.32	12.77	17.77	62.43	0.10		102.5	82.5	56
D8	T3	8	h 0.1	1 0.01	7.09 0.07	12.34 0.11	0.01 0.01	0.03 0.03		0.36 0.02	8.87 0.23	51.81 0.28	18.41 0.23	0.23 0.02		99.3	63.5	23.4
E1	T3	1	h 0.0	60	18.14	0.03	0.01	0.01	0.01	0.23	14.12	15.73	52.45	0.16		101.0	99	61.5
E4	T3	2	h 0.1	2 0.01	6.16 0.28	0.53 0.38	0.01 0.01	0.02 0.02	0.01 0.00	0.34 0.01	12.32 0.06	17.42 0.11	63.95 1.02	0.10 0.01		101.0	87.4	55.7

Université de Lorraine

Table 14: Compositions moyennes en éléments majeurs des spinelles. C et S correspondent aux zones claires (c) et sombres (s) visibles sur les images en électrons rétrodiffusés de la Fig. 24. (h) signifie que les spinelles analysés sont homogènes. 11G possède à la fois des spinelles zonés (c) et (s) et homogènes (h). Les oxydes sont indiqués en pds %. Les types T1, T2, T3 et T4 se basent sur l'échelle métasomatique de la figure 10. n: nombre de phases analysées dans l'échantillon. Std. Dev.: ecart-type.



Fig. 24: Images en électrons rétrodiffusés des spinelles des échantillons 11J (a), 11E (b), D6 (c), 11F (d) et 11G (e). Les couleurs de la légende ont été attribuées en fonction du classement des échantillons fait par le modèle global (Fig. 26). "C" et "S" correspondent aux parties claires (c) et sombres (s) sur les images. Les valeurs de Cr₂O₃ et d'Al₂O₃ correspondent à celles indiquées dans la Table 14.

Si la plupart des spinelles sont des phases avec des compositions homogènes, certains échantillons (T1-T2: 11G; T3: 11E, 11F, 11J, D6) présentent des spinelles avec des zonations chimiques, souvent concentriques avec des différences cœurs/bords bien distinctes (Fig; 24; Table 14). Les zonations sont surtout dues à des cœurs plus riches en Al₂O₃ et plus pauvres en Cr₂O₃ que les bords (tables 14). La Fig. 16d représente le Cr[#] des spinelles en fonction du Mg[#] des olivines d'un même échantillon. Ces résultats montrent un enrichissement en Cr[#] des spinelles T3 qui suit la même logique que les enrichissements ou appauvrissements des autres minéraux: la série la plus réfractaire (symboles verts) est la moins enrichie, suivie des séries à symboles bleus, puis jaunes la plus enrichie. Les spinelles des wehrlites (échantillons les moins réfractaires de la série) semblent atteindre un palier en Cr[#] (entre 64 et 80) avec des Mg[#] des olivines correspondantes plus bas que les autres échantillons de la série. Les xénolithes T1-T2 montrent une grande variation en Cr[#] des spinelles (avec des valeurs plus basses que les T3 pour certains échantillons) mais des valeurs de Mg[#] des olivines restreintes entre 92.4 et 93.4.

La Fig. 23 (c, d, e, f, g, h) montre que l'évolution du Cr[#] en fonction de TiO₂ et de NiO n'est pas constante. En effet, le lien entre les échantillons T3 les moins réfractaires et riches en TiO₂ (D8, C9) et les T1-T2 plus réfractaires et pauvres en TiO₂ (C3, 11G) n'est pas direct. D'abord, une baisse brutale du TiO₂ est associée à une augmentation des Cr[#] pour les échantillon T3 peu à moyennement réfractaires (C2, C7, C9, D2, D8, 19B, 19J, puis 19F, 19C, B2, B3, B4, B6, 11N). Un point d'inflexion, situé au sein de la série jaune de T3 et allant vers les spinelles T3 plus réfractaires (19E, D6, 16_3, 11E et 11J) est associé à une chute du Cr[#] tandis que le TiO₂ diminue légèrement. Les spinelles T1-T2 miment l'évolution "en coude" des T3 jusqu'à des valeurs en TiO₂ de 1.08 %. Les compositions en NiO en fonction du TiO₂ indiquent la même réaction mais dans le sens inverse du Cr[#] (Le NiO commence par diminuer lorsque les TiO₂ diminuent puis augmente après le point d'inflexion; Fig. 23 e, f, g, h). L'échantillon C3 (T1) possède le Cr# le plus pauvre (39.1). L'évolution du NiO en fonction du caractère réfractaire des spinelles est inverse à celle visibles chez les olivines (Fig. 13 a, b). En revanche, la diminution en TiO_2 en fonction du Mg[#] à travers les différents groupes d'échantillons visibles chez les spinelles T3 (C2, C9, D2, D8, **19B**, **19J**, puis 19F, 19C, B2, B3, B4, B6, 11N, puis 19E, D6 et enfin 16_3, 11E et 11J), suivis des T1-T2 (11G, C3) est corrélée à celle observée chez les olivines, les orthopyroxènes (Ti en ppm), les phlogopites et les clinopyroxènes.

Les compositions en éléments majeurs des spinelles T1-T2 sont similaires à celles des spinelles des péridotites de Pello Hill et de Labait (Dawson and Smith, 1988; Lee and Rudnick, 1999), mais sont aussi plus riches en FeO et plus pauvres en TiO₂ que les spinelles de Lashaine (Spinelles des péridotites de Lashaine: FeO: de 6.62 à 25.6 %; TiO₂ : de 0.22 à 10.4 %; Dawson, 2002). Les compositions des spinelles T3 sont directement comparables à celles des spinelles des péridotites de Lashaine, mais atteignent des contenus plus élevés en TiO₂ et en FeO que les spinelles des péridotites de Labait (Labait: TiO₂ : de 0.18 à 3.44 %; FeO: de 13.24 à 24.85 %) et de Pello Hill (TiO₂ : jusqu'à 1.57 %; FeO: de 10.5 à 16.6 %), et plus pauvres en Cr_2O_3 que les spinelles des péridotites de Pello Hill (de 46.9 à 64.0 %) (Dawson and Smith, 1988; Lee and Rudnick, 1999; Dawson, 2002). Les compositions des spinelles de cette étude sont cependant assez différentes de celles des spinelles des veines métasomatiques et pyroxénites de la région. En effet, les spinelles des veines des péridotites composites de Pello Hill (Dawson and Smith, 1988) et des pyroxénites à micas de l'Oldoinyo Lengai (Dawson and Smith, 1992) sont plus riches en TiO₂ et FeO, mais plus pauvres en Al₂O₃, Cr₂O₃ et MgO que les spinelles T1-T2 et de la plupart des T3 de cette étude (marqués en jaune, vert et bleu dans les figures). Il est cependant à noter que les spinelles des échantillons T3 les moins réfractaires de cette étude (19B, C9, D2 et D8; Fig. 23 a, b) ont, quant à eux, des compositions en Al₂O₃, TiO₂ et MgO similaires aux spinelles des veines de Pello Hill observées par Dawson and Smith, (1988).



Fig. 25: (a) compositions en REE moyennes des spinelles. (b) Compositions en REE des spinelles des échantillons 11Q et C3. (c) Compositions en éléments traces des spinelles. (d) Compositions en RRE et HFSE des spinelles. Toutes ces compositions sont normalisées au manteau primitif (Sun and McDonough, 1989).

Les spectres des REE des spinelles des T1-T2 (11Q, C3) et des T3 (11F, 19K, 19J, C2, C9, D2) sont relativement plats avec des compositions très variables (Tb: C9= 0.005 ppm; 11Q = 0.097 ppm) (Fig. 25 a; Table 15). 11Q correspond à l'échantillon avec les spinelles les plus riches en REE (La = 4.569 ppm; Lu = 0.069 ppm), tandis C3 et les T3 les moins réfractaires (19J, C2, C9, D2; Fig. 25 a, b, c, d) possèdent les compositions les plus basses (La = 0.011- 0.064 ppm; Yb = 0.001 - 0.017 ppm). Les spinelles T3 plus réfractaires (11F et 19K) ont des compositions

intermédiaires. Les spinelles T3 les moins réfractaires (19J, C2, C9, D2) possèdent des anomalies positives en HFSE avec les compositions en Ti les plus élevées (de 37912 à 89700 ppm), et des anomalies négatives en Ba et Th (Fig. 25 c). Les spinelles (T3) 11F et 19K ont seulement des anomalies positives en Nb, Ta et Ti, avec des teneurs en Ti intermédiaires (11F = 602 ppm; 19K = 5444 ppm) entre les T3 moins réfractaires et les T1. Les spinelles des deux échantillons T1-T2 (11Q et C3) ont des compositions en traces complètement différentes. 11Q ne montre pas d'anomalie en LILE, mais possède une anomalie négative en Ti et une moins marquée en Hf. Sa composition en Ti (176.71 ppm) est comprise entre celle de 11F (T3) et C3 (T1). Les spinelles de l'échantillon C3, qui montrent des anomalies positives en Nb et Zr et négative en Hf, sont les seuls à être pauvres en REE, LILE et HFSE, avec la composition en Ti la plus basse (13.157 ppm). La Fig. 25 (d) montre l'évolution conjointe des compositions des spinelles en REE et en HFSE. Il est clair que, plus les REE augmentent dans les spinelles, plus les compositions en HFSE diminuent. L'échantillon C3 possède les compositions les plus basses en REE et HFSE, tandis que 11Q montre un enrichissement en REE supérieur aux T3, malgré un appauvrissement en Ti.

	Spinelles											-	Ilménites							
Echantillon	С9	Std. Dev.	11F	Std. Dev.	C3	Std. Dev.	D2	Std. Dev.	C2	Std. Dev.	11Q	Std. Dev.	19J	Std. Dev.	19K	Std. Dev.	C9-Veine	Std. Dev.	C2-Veine	Std. Dev.
n	2		4		10		6		1		10		9		7		2		5	
Li	2.375	0.12	0.292	0.06	0.441	0.08	1.785	0.31	1.510		8.126	3.98	1.546	0.21	0.582	0.18	3.275	0.10	3.482	0.44
Ti	89701	1415	602	278	13	1	64608	9109	39678		177	118	37913	1173	5444	592	252002	9210	238908	14696
Rb	0.351	0.249	0.120	0.104	0.026	0.004	0.055	0.052	0.887		2.929	1.637	0.122	0.092	0.365	0.489	0.013	0.002	0.041	0.044
Sr	5.560	0.270	4.995	1.126	0.151	0.030	4.833	0.529	16.450		568.334	711.379	3.232	0.601	5.063	3.450	21.890	1.980	33.832	2.408
Y	0.435	0.009	0.230	0.095	0.024	0.009	0.406	0.049	0.329		3.820	4.439	0.278	0.029	0.169	0.093	2.084	0.181	3.348	0.254
Zr	62.98	1.20	9.86	0.76	4.79	0.16	45.19	4.62	23.11		18.58	6.27	22.96	0.71	14.02	2.36	667.28	53.14	633.92	27.37
Nb	14.175	0.175	8.878	0.674	4.308	0.078	12.868	1.426	7.200		15.853	5.750	7.143	0.246	9.061	1.395	480.635	22.525	518.594	21.878
Cs	0.022	0.015	0.004	0.000	0.011	0.000	0.008	0.001	0.018		0.074	0.040	0.008	0.000	0.019	0.015	0.036	0.004	0.049	0.003
Ba	0.389	0.147	4.396	3.477	0.105	0.063	0.370	0.427	2.773		81.852	73.598	0.962	0.853	2.884	2.221	0.019	0.004	0.116	0.128
La	0.020	0.001	0.639	0.316	0.011	0.008	0.064	0.055	0.139		4.569	3.319	0.040	0.035	0.518	0.592	0.004	0.002	0.048	0.042
Ce	0.078	0.001	0.857	0.414	0.015	0.015	0.068	0.077	0.246		7.863	5.793	0.078	0.097	0.705	0.708	0.018	0.005	0.151	0.116
Pr	0.005	0.002	0.113	0.023	0.006	0.003	0.012	0.017	0.029		1.190	0.981	0.011	0.011	0.085	0.084	0.003	0.000	0.015	0.010
Nd	0.027	0.005	0.460	0.143	0.039	0.014	0.049	0.037	0.107		4.946	4.255	0.049	0.050	0.342	0.334	0.047	0.002	0.134	0.080
Sm	0.010	0.000	0.096	0.035	0.038	0.025	0.023	0.008	0.019		0.797	0.654	0.019	0.011	0.062	0.052	0.024	0.006	0.065	0.041
Eu			0.037	0.007	0.008	0.003	0.008	0.005	0.006		0.219	0.176	0.006	0.003	0.016	0.009	0.011	0.004	0.034	0.026
Gd	0.007	0.000	0.070	0.041			0.006	0.000	0.011		0.613	0.520	0.021	0.011	0.049	0.035	0.026	0.004	0.073	0.019
Tb	0.000	0.000	0.016	0.008	0.006	0.003	0.007	0.007	0.003		0.097	0.087	0.004	0.003	0.008	0.006	0.009	0.002	0.036	0.025
Dy	0.005	0.001	0.044	0.027			0.010	0.002	0.012		0.563	0.577	0.011	0.005	0.030	0.017	0.062	0.009	0.133	0.012
Но	0.004	0.000	0.017	0.006	0.005	0.006	0.005	0.004	0.002		0.122	0.134	0.003	0.002	0.008	0.005	0.023	0.004	0.047	0.020
Er	0.004	0.000	0.038	0.008	0.010	0.010	0.018	0.013	0.009		0.360	0.429	0.008	0.007	0.015	0.007	0.069	0.007	0.118	0.023
Yb	0.005	0.002	0.023	0.003	0.017	0.000	0.020	0.021	0.005		0.417	0.542	0.008	0.004	0.012	0.004	0.113	0.016	0.206	0.061
Lu	0.001	0.000	0.014	0.008	0.009	0.013	0.004	0.004	0.008		0.064	0.082	0.003	0.002	0.001	0.001	0.023	0.004	0.064	0.032
Hf	1.891	0.013	0.034	0.010	0.004	0.004	1.388	0.170	0.751		0.121	0.060	0.661	0.030	0.111	0.034	17.095	1.945	20.644	1.075
Та	1.160	0.004	0.092	0.045			0.993	0.139	0.356		0.270	0.226	0.280	0.018	0.165	0.079	46.975	5.355	68.072	1.496
Pb	0.079	0.035	0.031	0.011	0.036	0.037	0.032	0.027	0.928		0.436	0.184	0.016	0.013	0.023	0.017	0.006	0.003	0.026	0.021
Th	0.004	0.000	0.125	0.092	0.008	0.009	0.018	0.018	0.027		1.810	1.590	0.008	0.006	0.122	0.150	0.003	0.001	0.020	0.029
U	0.023	0.020	0.021	0.019	0.008	0.008	0.011	0.014	0.043		0.084	0.046	0.004	0.004	0.016	0.016	0.013	0.002	0.025	0.024

Table 15: Compositions moyennes en éléments traces des spinelles et ilménites (ppm) des xénolithes Tanzaniens. n: nombre de phases analysées dans l'échantillon. Std. Dev.: ecart-type.

3 Discussion

La circulation d'agents métasomatiques (liquides, fluides) dans la lithosphère mantellique peut conduire à la cristallisation de roches magmatiques (cumulats) ainsi qu'à des réactions métasomatiques avec les roches du manteau entraînant des changements chimiques et modaux dans les péridotites environnantes (Bodinier et al., 1990; Pearson and Nowell, 2004; Fabries et al., 2001). Cependant, les phases des péridotites modifiées peuvent plus ou moins s'équilibrer avec l'agent métasomatique en fonction de plusieurs paramètres comme le volume de fluide/magma qui percole ou encore de la distance par rapport à l'intrusion métasomatique (Mundl et al., 2015, Ionov et al., 2002; Borghini et al., 2020). De ces processus résultent une lithosphère mantellique hétérogène, partiellement refertilisée et qui sera susceptible de fondre plus facilement qu'un domaine mantellique réfractaire lors d'épisodes géodynamiques facilitant la fusion mantellique (rifting, anomalie thermique...). La caractérisation de l'épisode (ou des épisodes) métasomatique(s) principal(-aux) est donc incontournable si l'on souhaite démêler les processus de genèse des magmas formés dans une région donnée.

L'approche présentée ici en suivant systématiquement la composition en majeurs et traces de toutes les phases minérales en présence (y compris les spinelles) est extrêmement rare. Celle-ci nous permettra de montrer ci-après que toutes ces phases enregistrent un même évènement métasomatique complexe dont on peut suivre l'évolution des signatures en fonction de l'intensité d'interaction avec l'agent métasomatique. Les résultats obtenus pendant cette thèse permettent de suivre précisément l'évolution chimique et modale du métasomatisme à travers toutes les phases des xénolithes. Ceci permet la mise en évidence des équilibres chimiques entre les différentes phases et l'agent métasomatique pour ainsi caractériser sa nature et pister son évolution à travers la série d'échantillons. Nous verrons que la caractérisation de l'agent métasomatique nécessite la connaissance de toute la série métasomatique puisque certains traceurs (e.g., le Ti, les REE) ont des comportements variables en fonction de l'intensité d'interaction avec l'agent métasomatique.

3.1 Evolution chimique du métasomatisme

3.1.1 Majeurs

Les modifications minéralogiques et chimiques des péridotites induites par la percolation d'un agent métasomatique, notamment dans la province magmatique du lac Natron, ont déjà été largement démontrées (e.g. Dawson and Smith, 1988). Ces épisodes de métasomatisme apportent généralement à la péridotite un enrichissement en Fe et Ti, avec des enrichissements plus forts à proximité des veines (Dawson and Smith, 1988; Irving, 1980; Wilshire et al., 1980). Les xénolithes utilisés pour cette thèse regroupent plusieurs types de lithologies allant des veines métasomatiques (T4) aux harzburgites à dunites extrêmement réfractaires (T1) censées représenter un manteau lithosphérique non modifié par le métasomatisme considéré. Ce jeu d'échantillons représente donc une opportunité exceptionnelle pour caractériser et traquer l'enrichissement par le métasomatisme des péridotites (T3 et T2) entre les lithologies T4 et T1. Dans cette première partie de discussion, j'expose différents indices pétrologiques qui suggèrent que les péridotites de cette série d'échantillons ont été chimiquement modifiées à différents degrés par un même épisode métasomatique.

3.1.1.1 Les veines T4, reliques du passage de l'agent métasomatique ?

Les veines T4 (Table 1) sont composées de minéraux sub-automorphes texturalement très différents des phases des péridotites hôtes. Ces veines sont généralement rectilignes et recoupent les fabriques globales des échantillons. Ces indices pétrographiques suggèrent une cristallisation des veines à partir d'un magma/fluide qui se propage dans des cracks formés dans des zones de moindre résistance du manteau lithosphérique (O'Reilly and Griffin, 2012). Cela suggère que les veines représentent des cumulats formés par le passage de l'agent métasomatique. Dans ces veines, les compositions élevées en TiO₂ et les valeurs relativement faibles de Mg[#] dans les clinopyroxènes et les phlogopites, ainsi que la présence d'ilménite, un oxyde de fer et de titane (FeTiO₃), documentent un agent métasomatique riche en Ti et Fe. Dans un premier temps, le Ti et le Fe peuvent donc être utilisés comme traceurs chimiques de l'interaction entre la péridotite percolée et l'agent métasomatique.

3.1.1.2 Evolution du métasomatisme dans les échantillons T3

Les compositions en éléments majeurs des olivines, des pyroxènes, des spinelles et des phlogopites des péridotites T3 mettent en évidence des anti-corrélations systématiques entre les Mg[#] et les compositions en TiO₂ sur tous les minéraux (Fig. 13, 16, 18, 21, 23) et permettent d'identifier les échantillons plus ou moins rééquilibrés avec l'agent métasomatique riche en Ti. Il est cependant crucial de savoir si toutes les phases se sont rééquilibrées de la même façon au sein d'un même échantillon. En d'autres termes, l'enrichissement progressif en Fe et Ti dû à l'augmentation de l'interaction avec l'agent métasomatique (par exemple, en fonction de la proximité par rapport à une veine) est-il visible sur tous les minéraux d'un même échantillon? Cet enrichissement devrait être nul pour tous les minéraux des harzburgites T1 et augmenter graduellement chez les péridotites T3 pour atteindre un maximum chez celles ayant le plus interagit avec l'agent métasomatique. Les codes couleurs des figures des éléments majeurs (Fig. 13, 16, 18, 21, 23) et de la Fig. 26 permettent de regrouper au sein des T3 (échantillons à métasomatisme modal), des échantillons dont les phases partagent les mêmes caractéristiques de compositions chimiques. En effet, tous les minéraux des péridotites les moins réfractaires C2,

C7, C9, D2, D8, 14B, 19B et 19J (en rouge dans la Fig. 26) présentent des Mg[#] plus bas et des compositions en TiO₂ plus élevées que toutes les autres péridotites T3. Les phases des échantillons B2, B3, B4, B6, 19C, 19F et 11N (en jaune) ont des compositions intermédiaires entre celles des péridotites les moins réfractaires (rouges) et celles des échantillons D6 et 19E (symboles bleus) qui représentent les échantillons à Cr-Cpx les plus réfractaires. Le dernier groupe d'échantillons T3 est un groupe encore plus réfractaire, qui ne contient pas de Cr-Cpx (Cpx out), et dans lequel le métasomatisme modale est mis en évidence par les phlogopites (symboles verts pour les échantillons 16_3, 11E et 11J). Ces échantillons montrent des enrichissements plus faibles en Fe et Ti que le groupe "bleu". Ces observations sont cohérentes avec le fait que les xénolithes qui contiennent une veine ou des veinules (donc proches d'une intrusion métasomatique) ont des caractéristiques chimiques les classant dans la série rouge donc la moins réfractaire.

Les observations faites sur l'ensemble des xénolithes étudiés ici sont cohérentes avec les analyses montrant l'appauvrissement en Ti et Fe des olivines ou des clinopyroxènes en fonction de leur éloignement par rapport aux veines au sein d'une même lame mince d'un xénolithe composite (Fig. 13, 18). Les analyses réalisées dans la partie péridotitique à différentes distances de la veine dans une même lame mince permettent de constater que la modification chimique d'une péridotite peut être forte sur des distances extrêmement courtes (moins d'un cm pour constater des valeurs de Mg[#] qui recouvrent une grande partie de l'ensemble des compositions des xénolithes). La "distance" d'interaction est cependant un critère délicat à considérer et est probablement dépendant de l'épaisseur des veines, et du flux de l'agent métasomatique puisqu'une phase à la même distance d'une veine ou d'une veinule ne sera pas affectée par le même volume de fluide métasomatique (Mukasa and Shervais, 1999; Kogiso and Hirschmann, 2006). Dans tous les cas, les échantillons T3 les moins réfractaires étudiés ici (symboles rouges) enregistrent des processus métasomatiques se produisant à la proximité même des veines métasomatiques, dans les premiers centimètres de la roche hôte.



*: pas d'analyse traces

Fig. 26: Schéma global du modèle de l'interaction chimique de l'agent métasomatique avec le manteau Tanzanien observée dans les xénolithes de cette étude. Les regroupements par couleurs se basent sur l'ensemble des covariations chimiques des marqueurs du métasomatisme observées dans toutes les phases des xénolithes. Les couleurs correspondent à celles utilisées dans les figures des compositions en éléments majeurs et traces. Les traits en pointillés symbolisent la place du front des REE lourdes (un échantillon placé à droite du front n'a pas d'enrichissement en REE lourdes (par exemple, les orthopyroxènes 11E)). n.a.: non analysé. Le cercle barré signifie que les phases n'existent pas dans cette zone du modèle (par exemple, les échantillons verts ne contiennent pas de clinopyroxène). Les types T1, T2, T3 et T4 se basent sur l'échelle métasomatique de la figure 10.

3.1.1.3 Un seul évènement métasomatique ?

Les résultats sur les compositions en Ti et Fe indiquent que toutes les phases d'un même échantillon partagent les mêmes caractéristiques chimiques. De plus, les Mg[#] qui corrèlent entre les olivines, les enstatites, les clinopyroxènes et les spinelles corroborent la présence d'un équilibre chimique entre les différentes phases minérales (Lee and Rudnick, 1999; Fig. 16a, b, c, d). Par ailleurs, chaque échantillon peut être replacé dans la covariation Ti-Fe entre des wehrlites peu réfractaires aux minéraux les plus riches en Ti, et des harzburgites réfractaires dont les phases sont les moins riches en Ti (Fig. 26). La modification de la composition de l'ensemble des péridotites de cette étude est clairement progressive. Il est ainsi peu probable qu'elle soit due à des épisodes métasomatiques distincts. Ces équilibres et covariations chimiques suggèrent plutôt une modification de l'ensemble des échantillons à partir d'un seul évènement métasomatique interagissant à différents degrés avec les péridotites. Les covariations observées entre (1) les phases des veines, (2) les parties péridotitiques des xénolithes composites, et (3) les péridotites sans veine suggèrent que les péridotites sans veines ont été modifiées par le même agent métasomatique que celui qui a formé les péridotites composites, même sans la présence de veine directement associée.

Parallèlement aux compositions en Fe et Ti, d'autres éléments covarient positivement ou négativement en fonction du Mg[#] et du TiO₂ des phases complétant ainsi la palette de traceurs à disposition pour suivre l'évolution du métasomatisme dans la série d'échantillons. Chez les péridotites T3, les compositions en NiO des olivines et des phlogopites corrèlent aux Mg[#] et restent inférieures à celles des harzburgites T1-T2. Les compositions en CaO des olivines, enstatites et clinopyroxènes sont anti-corrélées aux Mg[#]. Les teneurs en Cr₂O₃ des phlogopites et des clinopyroxènes corrèlent avec les Mg[#]. Il est notable que les clinopyroxènes et les phlogopites des veines métasomatiques ne contiennent pas de Cr₂O₃, ce qui suggère que l'agent métasomatique était appauvri en cet élément. Les phlogopites et les clinopyroxènes des péridotites T3 étant des phases purement métasomatiques, il semble incontournable que le Cr₂O₃ de ces phases provienne de la réaction avec les spinelles, les seules phases riches en Cr₂O₃ présentes dans les péridotites. En effet, les agrégats dans lesquels les spinelles xénomorphes se retrouvent entourés de Cr-cpx et de phlogopites observés dans cette série d'échantillons et dans les études antérieures sur le manteau de la région (Dawson and Smith, 1988; Dawson, 2002) sont les preuves texturales du remplacement des spinelles riches en Cr par les Cr-cpx et les phlogopites.

D'après les variations des compositions chimiques dans les phases, les péridotites du manteau Tanzanien étudiées ici sont le produit d'une interaction progressive entre un agent métasomatique et des harzburgites ultra-réfractaires (T1). L'interaction entre l'agent métasomatique et la péridotite percolée abouti à un enrichissement global de toutes les phases de la péridotite en Ti, Ca et Fe et un appauvrissement en Ni, avec des modifications chimiques plus intenses chez les échantillons percolés par un volume plus important d'agent métasomatique. Ces variations sont aussi cohérentes avec les évolutions chimiques des phases dans la partie péridotitique des échantillons composites en fonction de la distance aux veines (échantillons C2, C9 et 11N).

3.1.2 Traces

Chaque type de xénolithe exposé dans cette étude (T1-T2, T3, T4) présente de grandes variations en terme d'enrichissement en éléments traces. Les compositions roches totales des xénolithes montrent une corrélation forte entre les teneurs en CaO et en REE (Fig. 27 a, b). Cette corrélation est cependant directement liée au mode des échantillons et au contenu en clinopyroxènes qui sont les phases les plus enrichies en REE, et ne suit pas le sens d'enrichissement métasomatique déterminé par les marqueurs de l'agent métasomatique. Les enrichissements en REE par rapport au CaO des xénolithes ne seront donc pas utilisés pour pister l'évolution du métasomatisme.



Fig. 27: Compositions en Ce (a) et Yb (b) normalisées au manteau primitif (Sun and McDonough, 1989), en fonction de la composition en CaO des péridotites T1-T2 et T3.

Tous les Cr-cpx ont des spectres de REE concaves avec un enrichissement des REE légères par rapport aux REE lourdes qui suggère une cristallisation à l'équilibre avec un liquide silicaté (lonov et al., 2006) ou carbonatitique (Rudnick et al., 1993) enrichie en REE légères. Cependant, les Cr-cpx des wehrlites ne montrent pas d'anomalie négative en Nb, Ta, Zr et Hf. D'après les coefficients de partage des HFSE entre un liquide silicaté et un liquide immiscible carbonatitique, l'absence de ces anomalies va à l'encontre d'une cristallisation des Cr-cpx à partir d'un liquide carbonatitique (Martin et al., 2013). Les clinopyroxènes des wehrlites les moins réfractaires 19] et C9 (en rouge dans les figures) ont des compositions en Ti plus élevées mais globalement plus pauvres en REE par rapport aux xénolithes moyennement réfractaires (marqués en jaune dans les figures) (Fig. 28). Les clinopyroxènes de l'échantillon D6 (marqué en bleu dans les figures), qui représentent les échantillons à Cr-Cpx les plus réfractaires, ont les compositions en Ti les plus faibles, mais des compositions en REE qui s'apparentent à celles des wehrlites peu réfractaires (en rouge dans les figures). Les effets de l'interaction de l'agent métasomatique sur les compositions en REE des clinopyroxènes, nécessaire à connaitre pour cerner la nature du métasomatisme, seront discutés et modélisés dans la partie 3.5 de ce chapitre.



Fig. 28: Compositions en Ce (a) et Yb (b) normalisées au manteau primitif (Sun and McDonough, 1989), en fonction de la composition en TiO₂ des clinopyroxènes. Les grands carrés correspondent aux moyennes des analyses ponctuelles (petits carrés) dans les échantillons T3 gris, bleus, jaunes, rouges, gris, et T4 violet.

Les harzburgites à phlogopites 16_3 et 11E (qui ne contiennent pas de Cr-Cpx (Cpx out)) font partie des échantillons dont les enrichissements en REE légères des olivines et des enstatites sont les plus élevés de la série T3. En détail, les enstatites de 16_3 sont enrichies en REE légères et lourdes, tandis que les enstatites de 11E ne sont enrichies qu'en REE légères. Ceci est différent des olivines qui sont autant enrichies en REE légères qu'en lourdes chez les deux harzburgites à phlogopites 16_3 et 11E. Les phlogopites de l'échantillon 16_3 montrent aussi des forts enrichissements en REE légères et lourdes (les éléments traces des phlogopites de l'échantillon 11E n'ont pas été analysés). L'interaction entre un agent métasomatique et la péridotite hôte peut permettre d'expliquer la différence d'enrichissement en REE lourdes des enstatites chez 16_3 et 11E. En effet, lorsqu'il percole au sein d'une péridotite, l'agent métasomatique va imposer sa composition aux phases qu'il traverse (e.g. Bodinier et al., 1990). Cependant, les éléments moins incompatibles (REE lourdes) ou compatibles vont se rééquilibrer plus rapidement avec la péridotite que les éléments plus incompatibles (REE légères). La migration progressive de l'agent métasomatique à travers la série d'échantillons peut donc amener à fractionner les éléments traces au fur et à mesure que le fluide métasomatique percole (i.e. pendant que Ti, Fe ou Ca diminuent, ou que Cr augmente). Ces différentes vitesses de rééquilibration des éléments traces induisent la formation d'un front métasomatique différent pour les REE légères ou lourdes. Les informations fournies par les compositions des enstatites montrent que, contrairement à 16 3, l'échantillon 11E se situerait au-delà du front des REE lourdes. Les compositions des olivines et des phlogopites montrent aussi que 16_3 a bien été rééquilibré par le front de REE lourdes. Cependant, à l'inverse des enstatites, les enrichissements en REE lourdes des olivines dans 11E indiqueraient que cet échantillon aurait lui aussi été rééquilibré en REE lourdes par l'agent métasomatique. Une différence de vitesse de rééquilibration des REE lourde au sein des olivines et des enstatites pourrait potentiellement expliquer cette dichotomie.

Concernant les échantillons T1-T2 (sans métasomatisme modal), les olivines et les enstatites des harzburgites 11H et 19G sont enrichies en REE lourdes et légères, et n'auraient donc pas passé le front des REE lourdes (à l'inverse des enstatites de l'échantillon T3 11E). L'enrichissement en REE légères et lourdes des spinelles place l'échantillon 11Q (dont les compositions en traces des autres phases n'ont pas été analysées) avec 11H et 19G, dans la catégorie des harzburgites ayant subi un métasomatisme cryptique sur l'ensemble des REE (classé en T2 dans l'échelle de classification du métasomatisme utilisée dans cette étude). Concernant la harzburgite 11G: elle présente un appauvrissement des REE lourdes par rapport aux légères; ces dernières restent aussi enrichies que dans les échantillons 11H et 19G. 11G pourrait ainsi représenter un échantillon T2 qui a franchi le front des REE lourdes, mais pas celui des REE légères. 11G aurait donc été percolé par un volume d'agent métasomatique moindre par rapport à 11H, 19G et 11Q, ce qui est cohérent avec le fait que 11G est l'échantillon T2 dont les olivines et enstatites contiennent le moins de Ti. La harzburgite C3 contient des spinelles qui ne présentent pas d'enrichissement en REE (légères ou lourdes) et pourrait correspondre à une vraie harzburgite T1. Les spinelles sont les seules phases de cet échantillon dont les traces ont été analysées, mais les compositions en majeurs des olivines corroborent cette hypothèse. En effet, les olivines de C3 sont les plus riches en NiO et les plus pauvres en CaO de la série d'échantillons. Ces compositions soulignent un caractère très réfractaire par rapport à un agent métasomatique riche en Ca et pauvre en Ni. L'échantillon C3 représente donc un "minimum" dans le modèle d'interaction d'un manteau lithosphérique avec l'agent métasomatique présenté dans ce chapitre (Fig. 26).

3.2 Evolution modale du métasomatisme

Les échantillons C2, C7, C9, D2, D8, 14B, 19B et 19J (symboles rouges dans la Fig. 26) qui sont généralement au contact des veines métasomatiques T4, sont ceux qui ont le plus interagi chimiquement avec l'agent métasomatique (e.g., fort contenu en Ti dans toutes les phases). Notablement ces échantillons (classifiés comme des wehrlites) ne contiennent pas d'orthopyroxène. Par ailleurs, tous les orthopyroxènes contenus dans les lherzolites et harzburgites de cette étude sont sous forme de clastes à extinctions ondulantes. Ils sont souvent associés à des petites olivines néoformées qui suivent l'allongement des grains. Ces olivines sont aussi présentes en inclusions allongées et parallèles à l'allongement des enstatites, et présentent aussi des extinctions ondulantes. Ces microstructures ont déjà été observées dans le manteau de la région (Baptiste et al., 2015; Tommasi et al., 2016) et suggèrent une réaction syn-cinématique
avec un magma anhydre sous-saturé en silice métasomatisant les péridotites conduisant à la consommation d'orthopyroxènes et à la cristallisation d'olivines pendant une période de forte déformation. L'absence d'enstatite dans les wehrlites C2, C7, C9, D2, D8, 14B, 19B et 19J (en rouge dans la Fig. 26) peut donc être induite par la forte interaction avec un agent métasomatique sous-saturé en Si. Cette interaction s'estompe dans les xénolithes ayant subi de plus faibles interactions avec l'agent métasomatique et contenant encore des enstatites (échantillons jaunes, verts, bleus, puis T1-T2, dans la Fig. 26). Ceci supporte le modèle élaboré via les compositions en éléments majeurs et traces définissant un degré d'interaction relatif avec l'agent métasomatique à travers la série d'échantillons (des T4 représentant la cristallisation de l'agent métasomatique lui-même vers les échantillons T3 avec d'abord les séries wehrlitiques des symboles rouges, puis les échantillons légèrement plus réfractaires à symboles jaunes, puis bleus, et ensuite verts avant les T2 où le métasomatisme modale n'est plus indentifiable, et les T1 où l'effet même cryptique du métasomatisme n'est plus présent).

La déformation des phlogopites dans cette étude va cependant à l'encontre du modèle de métasomatisme en deux temps observé dans les xénolithes de Pello Hill et d'Eledoi proposé par Baptiste et al. (2015). En effet, l'absence de déformation dans les micas de leur série d'échantillons implique la percolation d'un métasomatisme hydraté post-déformation et donc postérieur au métasomatisme silicaté syn-cinématique. Les phlogopites déformés retrouvés dans certains de nos échantillons (avec extinctions ondulantes et plans de clivage arrondis; péridotites C7 et D2; Fig. 8), impliqueraient plutôt que le métasomatisme hydraté (matérialisé par les phlogopites dans les veines et dans les péridotites) soit syn-déformation.

L'absence de clinopyroxène dans les échantillons à phlogopites (11E, 11J et 16_3), illustre aussi l'amoindrissement des effets de l'agent métasomatique (riche en Ca) tout au long de la série d'échantillons. Si la disparition des clinopyroxènes, puis des phlogopites marque la fin de l'effet modal du métasomatisme, son évolution cryptique peut toujours être traquée grâce aux phases restantes des xénolithes. La co-évolution chimique entre les minéraux, l'association des phlogopites et des clinopyroxènes autour des spinelles dans les agrégats des échantillons et la déformation des phlogopites, suggèrent que le métasomatisme hydraté peut être contemporain du métasomatisme silicaté syn-déformation. L'analyse des olivines, des spinelles et des phlogopites permet donc de s'affranchir des problèmes dus au mode des pyroxènes (pas d'enstatites lors d'une interaction forte avec l'agent métasomatique; perte des clinopyroxènes en fin de métasomatisme modal) pour avoir une expertise complète des effets du métasomatisme sur toute la série d'échantillons. En se basant sur l'observation des compositions conjointes de toutes les phases des péridotites et de leurs modes, il est donc possible de classer les péridotites en fonction du degré d'interaction avec l'agent métasomatique. En suivant le code couleur de la Fig. 26: les échantillons "rouges" sont les plus métasomatisés, puis les "jaunes", suivis des "bleus" et des "verts", et enfin les xénolithes réfractaires T2. En diminuant le degré d'interaction péridotite-agent métasomatique, le métasomatisme modal (T3) disparaît pour ne laisser que du métasomatisme cryptique (T2).

Les effets du métasomatisme modal et cryptique lié à la mise en place de veines de pyroxénites à minéraux hydratés ont été largement étudiés dans le massif de Lherz, laboratoire naturel exceptionnel permettant d'étudier, en plus des échanges chimiques en éléments majeurs et traces, les relations 3D entre les intrusions de pyroxénites et la harzburgite encaissante (Bodinier et al., 1990; Zanetti et al., 1996). Les études des interactions entre les péridotites et les pyroxénites dans cette zone mettent en évidence les effets consécutifs d'un métasomatisme modal puis d'un métasomatisme cryptique dans la péridotite en fonction de la distance aux veines de pyroxénites. Proche de la veine (<20 cm), le métasomatisme modal est prédominant par migration du fluide métasomatique aux joints de grains. A une distance plus élevée (> 20cm), c'est le métasomatisme cryptique qui impose le fractionnement des REE légères par rapport aux lourdes via un effet chromatographique (les caractéristiques de l'effet chromatographique seront plus amplement détaillées dans la partie 3.5 de la discussion). Le modèle d'évolution des effets du métasomatisme dans le manteau Tanzanien est donc similaire en ces points au métasomatisme silicaté présent dans le massif de Lherz. Comme il a déjà été expliqué dans le chapitre 3.1.1, les effets du métasomatisme dépendent cependant du volume d'agent métasomatique qui s'équilibre avec les péridotites et donc de l'épaisseur des veines de pyroxénites. Ainsi, Borghini et al. (2020) ont démontré qu'une péridotite pouvait être métasomatisée sur plus de 23 cm de part et d'autre d'une veine centimétrique de pyroxénite. La taille des veines des échantillons de cette thèse pouvant atteindre plusieurs centimètres d'épaisseur, les variations chimiques mises en évidence par les analyses dans les parties péridotitiques des xénolithes composites (i.e., comprenant une veine métasomatique) sont cependant seulement mesurables sur des distances extrêmement courtes (<2 cm), car elles sont limitées par la taille des lames minces. Ces résultats informent sur l'évolution du métasomatisme dans les wehrlites (échantillons en rouge dans les figures), mais ne permettent pas de documenter l'étendue physique totale du métasomatisme qui affecte les échantillons jaunes, bleus, verts et T2.

3.3 Réactions métasomatiques

Les premiers stades du métasomatisme peuvent être résumés par l'équation de réaction (1) qui aboutit à la formation des wehrlites C2, C7, C9, D2, D8, 14B, 19B et 19J. L'agent métasomatique qui cristallise les veines de pyroxénites à phlogopites et ilménites T4, réagit avec les harzburgites T1 par un flux poreux réactif. Dans les zones où l'interaction avec l'agent métasomatique est la plus forte, les enstatites sont consommées au dépend de la formation d'olivines. L'interaction de l'agent métasomatique (pauvre en Cr) avec les spinelles permet de fournir le Cr nécessaire à la cristallisation des phlogopites et des Cr-diopsides. La réaction modifie le liquide métasomatique Liq en Liq₂ qui va continuer de s'équilibrer avec les harzburgites T1.

$$Liq + Ol_1 + Opx_1 + Sp_1 -> Ol_1 + Sp_1 + Ol_2 + Cr-Cpx_2 + Phl_2 + Liq_2$$
 eq (1)

L'équation (1) consomme donc tout l'Opx₁, et consomme du Sp₁ (source du Cr des Cr-Cpx₂), le liquide Liq est très sous-saturé en Si, et hydraté.

L'équation de réaction (2) illustre les régions du manteau où les harzburgites ont interagi avec un volume d'agent métasomatique plus faible qu'en (1) et forment les lherzolites B2, B3, B4, B6, 19C, 19F, 11N, D6 et 19E. Les spinelles sont toujours consommés au profit des Cr-Cpx et des phlogopites. La consommation des enstatites est moins forte à cause d'un volume plus faible d'agent métasomatique. La réaction modifie le liquide métasomatique Liq₂ en Liq₃ qui va continuer de s'équilibrer avec les harzburgites T1 aux étapes successives.

$$Liq_2 + Ol_1 + Opx_1 + Sp_1 -> Ol_1 + Sp_1 + Opx_1 + Ol_3 + Cr-Cpx_3 + Phl_3 + Liq_3$$
 eq (2)

L'équation (2) consomme donc de l'Opx₁ et du Sp₁ (source du Cr des Cr-Cpx₂).

Les derniers stades du métasomatisme modal (eq (3)) sont illustrés par la disparition des Cr-Cpx dans un premier temps (16_3, 11E et 11J), puis des phlogopites par la suite.

$$Liq_3 + Ol_1 + Opx_1 + Sp_1 -> Ol_1 + Opx_1 + Sp_1 + Ol_4 + Phl_4 + Liq_4$$
 eq (3)

Tout au long de ces réactions, le Ti, le Fe et le Ca s'enrichissent dans toutes les phases des xénolithes métasomatisés, mais de moins en moins avec l'avancée du processus depuis eq (1) jusqu'à eq (3).

3.4 Modélisation de l'agent métasomatique

Les deux types de métasomatismes (modal et cryptique) observés dans les xénolithes de ce projet, impliquent une histoire complexe de l'enrichissement du manteau lithosphérique Tanzanien. Dans la suite de ce chapitre, les différentes expressions pétrographiques et géochimiques du métasomatisme sont discutées de sorte à caractériser la nature de l'agent métasomatique.

3.4.1 Caractérisation chimique

La matérialisation pétrographique du métasomatisme dans la lithosphère Tanzanienne correspond à la présence de veines, généralement permise par la propagation d'un magma à travers un réseau de fractures dans le manteau. Ces veines permettent un transport efficace de grands volumes de liquides à travers le manteau lithosphérique (O'Reilly and Griffin, 2012).

Les veines de clinopyroxénites à phlogopites et ilménites de cette série d'échantillon (par exemple C9-Veine) représentent des cumulats résiduels du passage de l'agent métasomatique et ont permis l'apparition d'un métasomatisme modal et cryptique dans la péridotite hôte. Ainsi, l'utilisation de coefficients de partage permet de modéliser la composition de l'agent métasomatique en équilibre avec les veines T4, et plus particulièrement avec les clinopyroxènes qui sont les phases les plus riches en éléments traces par rapport aux phlogopites ou aux ilménites. Par rapport aux autres HFSE dans les clinopyroxènes, le Ti ne sera pas modélisé car, en tant qu'élément majeur dans cette veine, il ne suit pas la loi de dilution de Henry, et les coefficients de partage ne sont pas utilisables. La Fig. 29 correspond au spectre d'éléments traces normalisé au manteau primitif (Sun and McDonough, 1989) de l'agent métasomatique en équilibre avec les clinopyroxènes de la veine T4 "C9-Veine". La composition est calculée à partir des coefficients de partages expérimentaux entre des clinopyroxènes et un magma alcalin (Hart and Dunn, 1993). Le spectre présente une forme concave avec des REE légère plus enrichies que les REE lourdes ((La/Lu)n = 52) avec des compositions en REE allant de deux fois ((Lu)n = 2.5) à plus de cent fois ((Ce)n = 133.4) les valeurs du manteau primitif. Les contenus en REE sont similaires à ceux des laves carbonatitiques ou silicatés alcalines du rift est Africain (Nelson et al., 1988). Le Nb n'est pas enrichi par rapport aux REE (Nb/La = 0.58), tandis que le rapport Zr/Hf est relativement faible (Zr/Hf = 32.7) par rapport aux Zr/Hf élevés représentatifs d'un liquide métasomatique carbonatitique ((de 40 à plus de 100), Rudnick et al., (1993). Globalement, le spectre de l'agent métasomatique ne présente pas d'anomalie en HFSE (Nb, Ta, Zr et Hf) ou en LILE (Th, U) par rapport aux REE. D'après les études expérimentales déterminant les coefficients de partage entre des liquides silicatés hydratés ou anhydres et des liquides immiscibles carbonatitiques, Martin et al., (2013) et les références dont ils font la synthèse ont montré que

de fortes anomalies négatives en HFSE (Nb, Ta, Zr et Hf) par rapport aux REE sont pourtant la signature des magmas carbonatitiques.



Fig. 29: Composition normalisée au manteau primitif (Sun and McDonough, 1989) de l'agent métasomatique en équilibre avec les clinopyroxènes de la veine T4 "C9-Veine".

Dans la mesure où (1) un liquide métasomatique silicaté alcalin peut aussi enrichir les REE légères par rapport aux REE lourdes par métasomatisme modal et/ ou cryptique (Bodinier et al., 1990; Ionov et al., 2006), (2) le rapport Zr/Hf (32.69) n'est pas aussi élevé que dans les liquides carbonatitiques (de 40 à plus de 100), (3) les veines T4 de cette étude présentent des minéraux silicatés (clinopyroxènes, phlogopites), et (4) l'agent métasomatique ne montre pas d'anomalie en HFSE par rapport aux REE, il est possible d'affirmer que l'agent métasomatique qui a percolé dans les péridotites de cette étude est de nature silicatée et non carbonatitique. Les rapports CaO/Al₂O₃ élevés des péridotites de cette étude (de 0.43 à 9.39), utilisés comme indicateur de métasomatisme carbonatitique dans la lithosphère (Rudnick et al., 1993; Yaxley et al., 1998; Aulbach et al., 2011), peuvent eux aussi dériver d'un métasomatisme silicaté riche en Ca (Irving, 1980; Wilshire et al., 1980). Par ailleurs, les rapports CaO/Al₂O₃ des péridotites de cette étude sont plus élevés que ceux observés dans les xénolithes cratoniques et non-cratoniques du reste du monde (Pearson et al., 2007; Fig. 30) et peuvent correspondre à un enrichissement en Ca (possible lors d'un métasomatisme silicaté associé aux intrusions de pyroxénites (Irving, 1980; Wilshire et al., 1980)) et/ou un appauvrissement en Al.



Fig. 30: Covariations du CaO et de Al₂O₃ dans les xénolithes sur ("on-craton") et en dehors ("off-craton") des cratons (modifié d'après Pearson et al., 2007), ainsi que les xénolithes de cette étude (en gris, rouge, jaune et vert) (Table 3).

Conclusion sur la nature de l'agent métasomatique:

Les modes et les compositions des phases des xénolithes de cette étude documentent un agent métasomatique silicaté, riche en Ti, Fe, Ca et appauvri en Ni et Cr, avec des enrichissements plus importants en REE légères qu'en REE lourdes et sans anomalie négative en HFSE. Ceci est en accord avec le métasomatisme silicaté généralement associé à la mise en place de veines de pyroxénites dans le manteau lithosphérique (Irving, 1980; Wilshire et al., 1980). Le modèle élaboré via les compositions en éléments majeurs et traces définis un degré d'interaction relatif avec l'agent métasomatique (i.e. d'une zone qui s'est rééquilibrée avec un volume important d'agent métasomatique vers une zone qui a été peu modifiée), observable dans toutes les phases (olivine, enstatite, spinelle, clinopyroxène et phlogopite) et à travers la série complète d'échantillons à disposition.

Le métasomatisme modal se manifeste par des phlogopites et des clinopyroxènes chromifères disséminés dans les péridotites et dans les parties péridotitiques des xénolithes composites. L'agent métasomatique n'étant pas enrichi en Cr (les Cpx des veines sont pauvres en Cr), les Cr-cpx se forment par réaction entre l'agent métasomatique et les spinelles riches en Cr. La présence de phlogopites dans les veines et dans les péridotites souligne le caractère hydraté de l'agent métasomatique. Par ailleurs, la consommation des enstatites dans les xénolithes ayant le plus été métasomatisés documente un agent métasomatique sous-saturé en Si. Enfin, les inclusions fluides riches en CO₂ de la veine "C9-Veine" démontrent que l'agent métasomatique silicaté est riche en carbone (voir Chapitre 3 pour plus de détails sur ces inclusions fluides). Le métasomatisme cryptique agit au-delà du front du métasomatisme modal. En effet, lorsque les indices du métasomatisme modal disparaissent (disparition des clinopyroxènes, puis des phlogopites), le métasomatisme cryptique devient le moteur exclusif du métasomatisme dans les péridotites. Il est possible de suivre l'évolution du métasomatisme cryptique via les compositions en éléments traces dans les olivines, les enstatites et les spinelles. Les éléments moins incompatibles vont se rééquilibrer plus rapidement avec la péridotite percolée que les plus incompatibles, ce qui induit la formation de fronts métasomatiques différents entre les REE légères et lourdes. Certaines péridotites n'ont été modifiées que par le front des REE légères (11G).

3.4.2 Comparaison aux indices du métasomatisme carbonatitique

Les péridotites métasomatisées par un magma carbonatitique montrent des enrichissements plus grands en REE et des appauvrissements plus forts en Ti et Zr que celles métasomatisées par un magma silicaté alcalin (Coltorti et al., 1999; Rudnick et al., 1993). La comparaison des rapports Ti/Eu en fonction des rapports (La/Yb)n (normalisé aux chondrites) est donc utilisée comme indicateur d'un équilibre entre une péridotite et un liquide métasomatique carbonatitique, avec des rapports caractéristiques chez les clinopyroxènes de Ti/Eu < 1500 et (La/Yb)n > 4 (Rudnick et al., 1993; Klemme et al., 1995; Coltorti et al., 1999). La Fig. 31 représente les rapports Ti/Eu et (La/Yb)n des clinopyroxènes des échantillons (T3 -T4) de cette étude. Les zones représentent les champs généraux du métasomatisme carbonatitique (vert) et silicaté (rouge) utilisés dans la littérature. D'après ces résultats, il serait possible d'interpréter que les wehrlites C9, D2, 14B et 19J aient été métasomatisées par un métasomatisme silicaté, alors que les échantillons 11C, 17_1, E4, 19C, 19F, B2, B3, B4, B6, B8 et D6 auraient plutôt subi un métasomatisme carbonatitique. Les conclusions précédentes sur les équilibres des phases et les covariations chimiques ont clairement démontré que les échantillons de cette thèse ont été affectés à différents degrés par un même épisode de métasomatisme purement silicaté. L'utilisation isolée des traceurs Ti/Eu et (La/Yb)n sur cette série d'échantillons peut donc amener à des interprétations fausses sur la nature de l'agent métasomatique pour les échantillons modérément (marqués en jaune dans les figures) et très réfractaires (marqués en bleu dans les figures).



Fig. 31: Rapports (La/Yb)_N vs Ti/Eu des clinopyroxènes des xénolithes T3 et T4 de cette étude. La zone rouge correspond au champ des compositions du métasomatisme silicaté, tandis que la zone verte correspond au champ des compositions du métasomatisme carbonatitique. D'après Coltorti et al. (1999) et Rudnick et al. (1993).

De la même manière, puisque les clinopyroxènes sont généralement les phases les plus riches en REE par rapport aux autres phases des péridotites, il serait possible de calculer la composition des liquides en équilibre avec les Cr-Cpx métasomatiques pour déterminer la nature de l'agent métasomatique. La Fig. 32 regroupe les compositions des liquides en équilibres avec les Cr-Cpx des échantillons T3. Les liquides en équilibres avec les Cr-Cpx des échantillons 19C, 19F, B2, B3, B4, B6, B8 et D6 présentent des anomalies négatives en HFSE par rapport aux REE légères qui n'existent pas dans le liquide en équilibre avec les clinopyroxènes de C9-Veine. C9-Veine est interprété ici comme un cumulat formé suite au passage de l'agent métasomatique. La composition du liquide en équilibre avec ce cumulat, même si forcément différente de la composition exacte de l'agent métasomatique, représente donc la meilleure approximation de l'agent métasomatique au sein du jeu d'échantillon. Ici aussi, si la discussion de la composition de ces liquides est isolée des autres résultats de cette thèse, elle peut amener à mal interpréter l'agent métasomatique comme étant de nature carbonatitique. D'après le liquide en équilibre avec les clinopyroxènes de la veine C9-Veine, l'agent métasomatique n'a pas d'anomalies en HFSE. Cependant, si les liquides en équilibre avec les Cr-Cpx des wehrlites C9, D2, 14B et 19J n'ont pas d'anomalies en HFSE, des anomalies de plus en plus fortes s'observent dans les échantillons 19C, 19F, B2, B3, B4, B6, B8 et D6. Les résultats de cette thèse ont démontré que les compositions des échantillons C9, D2, 14B et 19J puis 19C, 19F, B2, B3, B4, B6, B8 et enfin D6 représentent des degrés d'interaction relatifs avec l'agent métasomatique à travers la série d'échantillons. Ainsi, suite à la percolation de l'agent métasomatique silicaté dans la péridotite, les anomalies en HFSE se créent progressivement dans les Cr-Cpx, phases purement métasomatiques dans notre série d'échantillons. Cependant, les spectres d'éléments traces des clinopyroxènes (Fig. 19) indiquent que les clinopyroxènes n'ont pas une forte influence sur le fractionnement global des HFSE pour modifier la composition de l'agent métasomatique au fur et à mesure de sa percolation. En revanche, les spinelles et les phlogopites (Fig. 22, 25), présents dans la totalité des échantillons T3, montrent des spectres d'éléments traces avec des fortes anomalies positives en HFSE qui pourraient impacter (et donc diminuer) la composition de l'agent métasomatique en ces éléments au fur et à mesure de sa percolation.



Fig. 32: Compositions en éléments traces normalisées au manteau primitif (Sun and McDonough, 1989) des liquides en équilibres avec les Cr-Cpx des échantillons T3.

3.5 Températures d'équilibres

Plusieurs géothermomètres existent pour déterminer les températures d'équilibre des échantillons mantelliques. Ces géothermomètres peuvent se baser sur la composition en Ca des orthopyroxènes (Brey and Kohler II, 1990) ou du coefficient de partage du Ca entre les olivines et les clinopyroxènes (D_{Ca}) supposés en équilibre dans un échantillon (Kohler and Brey, 1990). La figure 16 montre que les différentes phases de la série d'échantillons de cette étude sont proches ou ont atteint un équilibre chimique. Ce dernier est surtout visible par l'ensemble des covariations entre tous les indicateurs en éléments majeurs et traces du métasomatisme, qui a graduellement modifié les xénolithes de cette étude. Le Ca est un élément qui covarie avec les différents faciès plus ou moins réfractaires (wehrlites, lherzolites, harzburgites) des échantillons, et avec tous les autres indicateurs du métasomatisme (Fig. 13, 15, 18). Il peut donc permettre de caractériser et de comparer, grâce aux géothermomètres, les températures d'équilibres des phases des péridotites avec l'agent métasomatique pendant les différents stades

métasomatiques (symbolisés tout au long de ce chapitre par le code couleur rouge, jaune, bleu, vert et noir).

Les températures des échantillons de cette étude comprenant du clinopyroxènes et de l'olivine (rouges, jaunes et bleus dans les figures) ont été calculées via l'équation (4), d'après Kohler and Brey, (1990).

$$T = (P*42.5+5792)/(-LnD_{Ca}+1.25)$$
 eq (4)

Le D_{Ca} correspond au rapport des compositions en Ca^{olivine}/Ca^{clinopyroxène}, où Ca^{olivine} et Ca^{clinopyroxène} correspondent aux proportions atomiques du Ca dans les formules structurales de l'olivine et du clinopyroxène. P correspond à la pression en kbar, fixée ici dans le champ des péridotites à spinelles à 2 GPa.

Pour compléter ces résultats, les températures des échantillons contenant des orthopyroxènes, mais pas de clinopyroxènes (jaunes, bleus et verts pour les T3 et noirs pour les T1-T2 dans les figures) ont été calculées via l'équation (5), d'après Brey and Kohler II, (1990).

$$T (K) = (6425 + 26.4*P)/(-LnCa^{0px} + 1.843)$$
eq (5)

Ca^{Opx} correspond à la proportion atomique du Ca dans la formule structurale de l'orthopyroxène. P correspond à la pression en kbar, fixée ici dans le champ des péridotites à spinelles à 2 GPa.

La Fig. 33 indique les températures d'équilibre calculées dans les xénolithes à l'aide des deux modèles: Ca dans Clinopyroxène-Olivine (Fig. 33 a et b) et Ca dans l'Orthopyroxène (Fig. 33 c) (Table 16). Ces températures sont comparées aux indicateurs du métasomatisme dans les olivines, les clinopyroxènes et les orthopyroxènes. La Fig. 33a montre les variations des températures calculées via l'équation (4) (D_{Ca} Ol-Cpx) en fonction du Mg[#] des olivines, tandis que la Fig. 33b indique ces variations de températures en fonction du TiO₂ des clinopyroxènes. L'évolution des températures en fonction de ces deux marqueurs du métasomatisme montre qu'une refertilisation (i.e. interaction avec l'agent métasomatique) plus forte, marquée par les échantillons rouges, correspond à des températures plus élevées (672 - 715°C) que pour les autres échantillons. Moins un échantillon a interagi avec l'agent métasomatique (jaune, puis bleu), moins les températures sont élevées : jaunes (621 - 661°C), bleu (609°C). Ceci est cohérent avec une interaction graduelle de la lithosphère avec un liquide métasomatique plus chaud (en interagissant plus fortement avec les échantillons rouges, puis jaunes et enfin bleus), qui correspond à la refertilisation graduelle mise en évidence par les covariations chimiques dans les parties précédentes de ce chapitre. La Fig. 33c, qui indique les températures calculées via les orthopyroxènes seuls (eq [5]), montre que la diminution des températures d'équilibre, cohérente avec une diminution de la refertilisation, s'observe aussi dans les échantillons sans clinopyroxènes (T3 verts et T1-T2). Les échantillons jaunes (830 - 1064°C) ont globalement des températures d'équilibres supérieures aux bleus (1005°C), qui ont des températures d'équilibres supérieures aux verts (736 - 924°C), qui ont eux-mêmes des températures d'équilibres plus hautes que les noirs (639 - 1039°C).



Fig. 33: Variations des températures d'équilibre des phases des péridotites avec l'agent métasomatique calculées via les équations (4) et (5). Les températures calculées via le modèle basé sur le D_{Ca} des olivines et les clinopyroxènes (eq [4]) sont comparées au $Mg^{\#}$ des olivines (a), et au TiO₂ des clinopyroxènes (b). Les températures calculées via le modèle basé sur le Ca des orthopyroxènes (eq [5]) sont comparées au Ca des orthopyroxènes. Les couleurs ont été attribuées en fonction du classement des échantillons fait par le modèle global (T3: rouge, jaune, bleu, vert; T1: noir; Fig. 26).

Cependant, les deux modèles ne donnent pas des gammes de température comparables ou qui s'inscrivent dans une continuité (températures des jaune: T°C Ca Ol-Cpx = $621 - 661^{\circ}$ C; T°C Ca Opx = $830 - 1064^{\circ}$ C). Le modèle n'utilisant que le Ca de l'orthopyroxène peut, en ce sens, paraître moins robuste puisqu'il n'utilise qu'une seule phase, par rapport au modèle utilisant un équilibre entre deux phases (olivines et clinopyroxènes). Ce dernier modèle propose, quant à lui, des températures qui sont d'autant plus précises que les phases sont en équilibre. Même si les olivines et les clinopyroxènes de cette étude montrent un certain équilibre chimique, une imprécision demeure sur la valeur absolue des températures proposées ici avec le modèle basé sur le Ca dans ces minéraux. Si les températures absolues fournies par les modèles sont donc discutables, l'intérêt de les utiliser dans cette étude est de montrer que les évolutions relatives des températures d'équilibre indiquent une cohérence avec le modèle chimique global de l'empreinte graduelle et continue du métasomatisme sur les péridotites T3 et T1-T2.

Noms	Classification	Ca (Ol)	Ca (Cpx)	D ^{Ca}	T Ol-Cpx (°C)	Ca (Opx)	T Opx (°C)
14B	T3 (Rouge)	0.0030	0.87	0.00340	684.6		
C2	T3 (Rouge)	0.0027	0.88	0.00311	672.4		
C7	T3 (Rouge)	0.0038	0.90	0.00421	715.2		
C9	T3 (Rouge)	0.0036	0.88	0.00409	711.1		
D2	T3 (Rouge)	0.0032	0.86	0.00373	697.9		
11F	T3 (jaune)	0.0017	0.79	0.00215	625.6	0.012	831.2
19C	T3 (jaune)	0.0022	0.78	0.00284	660.7	0.035	1064.2
19F	T3 (jaune)	0.0018	0.79	0.00222	629.3	0.031	1032.7
19K	T3 (jaune)	0.0018	0.77	0.00240	639.1		
B2	T3 (jaune)	0.0016	0.75	0.00210	622.4	0.032	1042.7
B3	T3 (jaune)	0.0017	0.75	0.00221	628.6	0.028	1013.8
B4	T3 (jaune)	0.0017	0.78	0.00219	627.3	0.029	1020.8
B6	T3 (jaune)	0.0020	0.80	0.00248	642.9		
B8	T3 (jaune)	0.0016	0.78	0.00208	621.5		
D6	T3 (Bleu)	0.0014	0.75	0.00187	608.6		
11E	T3 (Vert)					0.006	739.0
11J	T3 (Vert)					0.007	923.7
16_3	T3 (Vert)					0.019	
11G	T2					0.003	639.0
11H	T2					0.018	909.2
11Q	T2					0.008	766.7
19G	T2					0.032	1039.0
C3	T1					0.015	879.4
11B	Т3					0.010	806.8
11C	Т3	0.0023	0.77	0.00298	666.8		
11D	Т3					0.011	825.6
17_1	Т3	0.0018	0.78	0.00236	636.8	0.026	994.7
19J	T3	0.0034	0.87	0.00387	703.1		
A3	Т3	0.0013	0.76	0.00173	599.4	0.023	968.7
B1	T3					0.019	927.5
E1	T3					0.021	940.4
E4	T3	0.0018	0.79	0.00223	629.9	0.030	736.1
19I	T4	0.0022	0.81	0.00272	654.7	0.034	

Table 16: Températures d'équilibre des phases des péridotites avec l'agent métasomatique calculées via les équations (4) et (5). "T Ol-Cpx" températures calculées via le modèle basé sur les D_{Ca} des olivines et les clinopyroxènes. "T Opx" températures calculées via le modèle basé sur la composition en Ca des orthopyroxènes (Ca (opx)).

3.6 Modélisation de l'évolution des REE dans les péridotites modifiées par l'agent métasomatique: utilisation de "Plate Model"

Pour contraindre les mécanismes contrôlant l'évolution des éléments traces liée à la percolation d'un liquide métasomatique dans la péridotite adjacente, nous avons utilisé le modèle géochimique "Plate Model" d'après Vernières et al. (1997), basé sur la simulation numérique du comportement des éléments traces. Ce modèle reproduit, le long d'une colonne de percolation où la porosité et les compositions modales évoluent, les équilibres chimiques successifs entre l'agent métasomatique qui s'infiltre et la péridotite percolée. La colonne de

péridotite est fractionnée en plusieurs cellules adimensionnelles dans lesquelles va s'infiltrer le liquide métasomatique qui a formé les veines de clinopyroxénites à phlogopites et ilménites. La première cellule est considérée directement adjacente à la source d'infiltration. Les paramètres utilisés dans le modèle présenté ici sont basés sur les observations pétro-géochimiques de la série d'échantillons.

Les variations en REE dans la colonne d'interaction sont modélisées à partir du liquide métasomatique en équilibre avec les diopsides (cpx) de la veine "C9-Veine" (T4) qui percole à travers une matrice harzburgitique (olivines (Ol) + enstatites (Opx) + spinelles (Sp)) équivalente en composition et en mode à l'échantillon 19G (Ol:Opx:Sp = 0.60:0.30:0.10). L'échantillon C3, censé représenter une matrice harzburgitique T1 complètement isolée du métasomatisme n'a pas été analysé en roche totale. 19G est classé en tant que harzburgite T2 mais possède les compositions les moins enrichies en REE par rapport à l'autre échantillon T2 analysé en roche totale (11D). L'agent métasomatique en équilibre avec les diopsides de la veine T4 "C9-Veine" correspond à celui présenté dans la partie 3.4.1 (Fig. 29). Les coefficients de partage utilisés dans le modèle entre un liquide silicaté et les olivines (D^{01/liquide}), les spinelles (D^{Sp/liquide}) et les phlogopites (D^{Phl/liquide}) ont été recalculés à partir des D^{cpx/liquide} de Ionov et al. (2002) combinés avec les valeurs des D^{Cpx/Ol}, D^{Cpx/Sp} et D^{Cpx/Phl} de la wehrlite C9 qui contient la veine C9-Veine. Le choix de cet échantillon pour calculer les coefficients de partition valides pour notre étude se justifie par le fait qu'il s'agit d'un des échantillons ayant été le plus percolé et donc pour lequel les phases ont le plus de chances d'avoir atteint un équilibre. De la même manière, D^{Cpx/Opx} a été obtenu via les enstatite de la lherzolite 19F. Quelques valeurs de D^{minéral/liquide} ont été arrondies pour fournir une série cohérente de coefficients de partages péridotite-liquide.

Dans le cadre de cette thèse, l'utilisation de "Plate Model" a pour but principal de modéliser l'évolution des REE et du Ti dans les clinopyroxènes des péridotites percolée par l'agent métasomatique pour suivre leur évolution et mieux la comprendre. Le modèle est donc basé principalement sur la partie modale du métasomatisme, avant la disparition des clinopyroxènes (dans les harzburgite à phlogopites 11E, 11J et 16_3), en respectant les réactions de fusion énoncées dans la partie 3.3. La colonne de percolation est composée de 15 cellules divisées en 3 zones de 5 cellules chacune. Chaque zone représente une réaction détaillée cidessous. Le modèle considère une porosité de départ assez élevée (0.3; valeur de départ aussi utilisée par Borghini et al., 2020) à l'interface péridotite-pyroxénite. Ceci est cohérent avec l'idée d'un volume conséquent d'agent métasomatique qui va permettre, dans les premiers stades d'interaction, la déstabilisation totale des enstatites, ainsi que de favoriser la formation des veinules au joints de grains (Borghini et al., 2020). La première zone, qui représente le

métasomatisme modal le plus virulent aux abords de la veine via les wehrlites C2, C7, C9, D2, D8, 14B, 19B et 19J, considère que la réaction consomme à 90% des enstatites et que les 10% restant consomment de façon égale les olivines et les spinelles. Dans cette première réaction, 2% du processus de cristallisation produit des olivines secondaires et les 98% restant cristallisent autant de clinopyroxènes que de phlogopites. Les produits et réactants dans la deuxième réaction sont similaires à ceux de la première, mais dans des proportions différentes pour souligner la présence d'enstatites résiduelles dans les échantillons B2, B3, B4, B6, 19C, 19F, 11N. La réaction consomme à 20% les enstatites, à 20% les olivines et à 60% les spinelles. 10% de la cristallisation produit des olivines secondaires, 35% des clinopyroxènes et 55% des phlogopites. La troisième réaction consomme exclusivement des spinelles et les proportions de cristallisation sont de 90% pour les phlogopites et 10% pour les clinopyroxènes.

L'évolution des REE normalisées au manteau primitif dans les clinopyroxènes de la péridotite métasomatisée dans la colonne de percolation est illustrée par la Fig. 34. Les spectres modélisés des clinopyroxènes sont similaires en forme et en compositions aux Cr-cpx naturels et montrent un enrichissement plus fort en REE légères qu'en lourdes, avec un léger appauvrissement du (La)n par rapport au (Ce)n. L'enrichissement progressif des REE dans les Cr-cpx est visiblement bien reproduit en fonction de la distance à la veine (i.e. en diminuant le volume d'agent métasomatique qui réagit avec la péridotite). Le modèle permet cependant de remarquer que l'évolution des REE des Cr-cpx pendant le métasomatisme se passe en deux temps. Premièrement, les REE s'enrichissent à partir d'une valeur basse (Ce = 92 ppm, Yb = 1.4 ppm) vers un maximum de compositions (Ce = 661 ppm, Yb = 3.1 ppm) de la cellule 1 à la cellule 9. Par la suite, de la cellule 10 à la cellule 15, les compositions vont s'appauvrir, tout en restant dans les gammes naturelles de compositions des Cr-cpx.



Fig. 34: Résultats de la simulation numérique du comportement des éléments traces basée sur le modèle géochimique "Plate Model" d'après Vernières et al. (1997). (a) et (b): Compositions en REE normalisées au manteau primitif (Sun and McDonough, 1989) des clinopyroxènes des xénolithes T3 et T4 (lignes violettes, rouges, jaunes et bleues), et des compositions des clinopyroxènes modélisés dans la colonne de percolation dans les cellules 1 à 9 (a) et 10 à 15 (b). Les flèches indiquent le sens d'évolution des REE des clinopyroxènes du modèle (enrichissement dans les cellules 1 à 9, puis appauvrissement dans les cellules 10 à 15).

L'enrichissement en "aller-retour" des Cr-cpx est compatible avec l'évolution des REE en fonction du Ti dans les Cr-cpx (Fig. 35). Les compositions des wehrlites 19J et C9 correspondent aux premières cellules du modèle avec une baisse rapide du Ti et un enrichissement lent des REE. Les compositions des péridotites 19C, 19F, B2, B3, B4, B6 et B8 sont reproduites après une phase d'enrichissement plus brutale des REE jusqu'à un plateau correspondant aux compositions les plus élevées, avant de s'appauvrir et de rejoindre les compositions des clinopyroxènes D6 les plus pauvres en Ti, qui marquent dans la série d'échantillons et dans ce modèle les derniers stades du métasomatisme modal formant les Cr-Cpx.



Fig. 35: Compositions en Ce (a) et Yb (b) normalisées au manteau primitif (Sun and McDonough, 1989), en fonction de la composition en TiO₂ des clinopyroxènes des xénolithes T3 et T4 (carrés gris, violets, rouges, jaunes et bleues), et des compositions des clinopyroxènes modélisés dans la colonne de percolation via Plate Model (diamants noirs). Les grands carrés correspondent aux moyennes des analyses ponctuelles (petits carrés) dans les échantillons T3 bleus, jaunes, rouges, gris, et T4 violet.

L'utilisation de Plate Model pour cette étude permet de caractériser l'évolution en éléments traces du métasomatisme à travers la série d'échantillons jusqu'à la disparition des clinopyroxènes. Cependant, la dynamique de l'évolution chimique de l'agent métasomatique peut être discutée au-delà du modèle, notamment grâce aux autres phases qui enregistrent le métasomatisme modal (phlogopites) et cryptique (olivines, orthopyroxènes et spinelles). En effet, les olivines, les orthopyroxènes et les phlogopites des échantillons 16_3 et 11E (qui ne contiennent pas de Cr-Cpx (Cpx out)), montrent des compositions en traces plus élevées que les échantillons D6 et 19E (Fig. 14, 17, 22). Pendant le processus de métasomatisme modal (i.e. en suivant une diminution globale du Ti dans les phases), les xénolithes enregistrent donc un premier enrichissement chromatographique entre les wehrlites (en rouge dans les figures) et les échantillons marqués en jaune, suivit d'un appauvrissement vers les xénolithes plus réfractaires

bleus, ainsi qu'un deuxième épisode d'enrichissement dans les xénolithes à phlogopites mais sans clinopyroxènes (en vert dans les figures). Ce deuxième enrichissement peut être dû à la disparition des clinopyroxènes qui sont des phases extrêmement riches en REE par rapport aux autres phases. En l'absence de clinopyroxènes, l'agent métasomatique résiduel va alors relativement s'enrichir, puisque le coefficient de partage global entre les phases restantes et l'agent métasomatique (D^{global}) devient théoriquement bas. Les phases restantes percolées par ce métasomatisme ré-enrichit vont donc elles aussi se ré-enrichir en REE. Une fois les phlogopites épuisées (phlogopite-out) dans les échantillons T2, les phases réfractaires restantes vont elles aussi continuer de s'enrichir suite à la disparition de toutes les phases plus fortement porteuses de REE (clinopyroxènes et phlogopites). Cet enrichissement tardif est illustré par la composition élevée en REE (et faible en Ti) des spinelles de l'échantillon T2 11Q extrêmement réfractaire (Fig. 25 d). Les spinelles de cet échantillon (C3) sont les plus enrichis en REE de tous les spinelles analysés dans la série d'échantillons.

3.7 Indices d'une fusion partielle ancienne dans le manteau tanzanien

D'après l'abondance de péridotites extrêmement réfractaires (e.g. Lee and Rudnick, 1999; Dawson 2002) et les faibles valeurs des ratios Ir/Pd dans les péridotites de Lashaine (Rehkämper et al., 1997), l'histoire complexe du métasomatisme du manteau lithosphérique Tanzanien est précédée par un ou plusieurs épisodes d'appauvrissement par fusion partielle (Kaeser, 2006; Dawson, 2002; Dawson 2012). Les datations isotopiques de l'Os dans les sulfures des péridotites de Lashaine permettent d'estimer un âge initial Archéen de la fusion partielle du manteau lithosphérique Tanzanien à 3.4 Ga (Burton et al., 2000), tandis que les chromites dans les péridotites de Labait donnent un âge plus récent à 2.7 Ga (Chelsey et al., 1999). Si la datation des épisodes magmatiques se base grandement sur les compositions isotopiques des éléments comme les PGE (de l'anglais «Platinum Group Elements»), Sr, Nd, Ar... (Burton et al., 2000; Chelsey et al., 1999; Rudnick et al., 1993; Koornneef et al., 2009), l'estimation des taux de fusion enregistrés par les péridotites du manteau utilisent plutôt les compositions en REE et HFSE. Les modélisations basées sur les éléments traces utilisent généralement les données en roches totales et les clinopyroxènes, qui sont les phases des péridotites les plus riches en ces éléments (e.g., lonov et al., 2002). Les résultats sur la série d'échantillons présentés durant cette thèse démontrent que les données roches totales ont enregistré du métasomatisme qui modifie leurs compositions initiales en éléments traces. Les clinopyroxènes ont même été interprétés comme étant le produit d'un évènement métasomatique syn-rift Est Africain, qui s'est passé plusieurs milliards d'années après l'épisode de fusion estimé à l'Archéen. Les données des échantillons T3 et T2 ne peuvent donc pas être utilisées pour caractériser la fusion partielle ancienne du manteau. L'approche multi-minérale de cette thèse a cependant mis en évidence des échantillons (T1) qui contiennent des phases réfractaires supposées peu ou pas modifiées par un évènement métasomatique. L'échantillon le plus réfractaire de notre série correspond à la harzburgite T1 C3, dont les compositions en éléments traces des orthopyroxènes et des spinelles ne montrent pas d'enrichissement par rapport aux autres échantillons (Fig. 17, 25). Pour caractériser l'histoire magmatique pré-métasomatisme du manteau du REA, les compositions des phases de C3 sont donc les plus à même de fournir des informations plus justes que les autres xénolithes de cette série d'échantillons, modifiés par la percolation d'un agent métasomatique.

Dans la suite de ce chapitre, je présente des estimations des taux de fusions prémétasomatisme enregistrés par le manteau tanzanien, en comparant les modèles obtenus avec l'échantillon C3 et ceux obtenus avec les autres échantillons (T3 - T2).

Pour estimer les taux de fusion des péridotites de cette étude, nous avons calculé les abondances des REE dans les résidus de la fusion partielle incrémentale (pas de 1%) non modale d'une lherzolite à spinelles primitive d'après les modes et équations de réactions de Takazawa et al. (2000). Les coefficients de réaction utilisés sont les suivants : Cpx-out (Olivine: - 0.30; Orthopyroxène: 0.40; Clinopyroxène: 0.82; Spinelle: 0.08), Opx-out (Olivine: -0.10; Orthopyroxène: 1.06; Clinopyroxène: 0.00; Spinelle: 0.04). La composition de départ correspond au manteau primitif estimé par Sun and McDonough, (1989). Les coefficients de partage D^{Clinopyroxène}, D^{Olthopyroxène}, D^{Oltvine} et D^{Spinelle} utilisés correspondent à ceux cités dans Ionov et al. (2002). Après la disparition du clinopyroxène, à partir de 25% de fusion partielle, la nouvelle équation de fusion Opx-out est utilisée. L'orthopyroxène disparaît à 51 % de fusion partielle. Les compositions des roches totales, des clinopyroxènes, des olivines et des enstatites sont comparées aux résultats des modèles de fusions dans la Fig. 36.



Fig. 36: Compositions en REE normalisées au manteau primitif (Sun and McDonough, 1989) des orthopyroxènes (a), xénolithes (b), Olivines (c) et clinopyroxènes (d). Les lignes en pointillés représentent les compositions des orthopyroxènes (a), xénolithes (b), olivines (c) et clinopyroxènes (d) d'après les modèles de fusion (entre 1 et 30%) d'un manteau primitif (voir le texte pour le détail du modèle). La nature métasomatique des clinopyroxènes et le métasomatisme subi par les xénolithes impliquent que les valeurs données par le modèle ne peuvent pas représenter des taux de fusion pré-métasomatisme.

Les enstatites ont enregistré le taux de fusion le plus élevé avec les compositions en Er, Yb et Lu des échantillons C3 (T1) et 11G (T2) qui indiquent entre 25% et 30% de fusion (Fig. 36a). Cependant, les REE légères et moyennes des enstatites de l'échantillon C3, censé représenter le xénolithe le moins métasomatisé de la série, ne reproduisent pas le modèle de fusion. Même si les REE lourdes de cet échantillon semblent ne pas être modifiées par le métasomatisme, les REE légères et moyennes le sont certainement. L'échantillon C3 serait donc plutôt à considérer en tant que T1 pour les REE lourdes, mais T2 pour les légères. Les REE lourdes des enstatites de C3 et 11G permettent de donner un minimum de composition en REE et de taux de fusion pré-métasomatisme subi par les xénolithes. Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par les autres phases (clinopyroxènes, olivines) et roches totales T2 et T3 qui documentent un manteau modifié par l'agent métasomatique. Les REE lourdes (Yb et Lu) des clinopyroxènes correspondent à des taux de fusions compris entre 15% et 20% pour les wehrlites C9, D2 et 19J, et entre 5% et 15% pour le reste des péridotites T3 (Fig. 36d). Les clinopyroxènes de la webstérite à amphibole T4 19L correspondent aux taux de fusion les plus élevés (≈25%). Le fractionnement élevé des REE légères par rapport aux lourdes des clinopyroxènes dû au métasomatisme et l'estimation du taux de fusion le plus élevé par un xénolithe T4, démontrent que l'utilisation des clinopyroxènes du manteau tanzanien n'est pas adaptée pour estimer les taux de fusion partielle des xénolithes pré-métasomatisme. Les compositions en Yb et Lu des olivines de l'échantillon 11G (T2) donnent un taux de fusion compris entre 15% et 20%, tandis que les données roches totales de 19G (T2) donnent un taux de fusion compris entre 20% et 25% (Fig. 36b,c). Des vitesses différentes de ré-équilibration des éléments traces dans les orthopyroxènes et les olivines pourraient être à l'origine des différences d'estimation des taux de fusion. Les données roches totales des xénolithes ont indiqué, tout au long de ce chapitre, qu'elles dépendaient du mode des phases métasomatiques (Fig. 27). Si les données roches totales montrent une évolution cohérente avec les échantillons les plus réfractaires (T1-T2) qui indiquent les taux de fusion les plus élevés (20 - 25%), l'empreinte inhérente du métasomatisme sur ces compositions ne permet pas de les utiliser pour l'estimation des taux de fusions partielles des xénolithes pré-métasomatisme.

3.8 Intégration du modèle de métasomatisme mantellique dans le contexte de la lithosphère N-Tanzanienne

Les précédentes études sur la lithosphère Tanzanienne décrivent un manteau lithosphérique Archéen refertilisé par différents épisodes métasomatiques. Ce métasomatisme s'exprime par la présence de péridotites ayant interagi avec des liquides ou fluides carbonatitiques, silicatés et saturés ou non en silice, avant, pendant et après la propagation du rift Cénozoïque (e.g., Aulbach et al., 2011; Rooney et al., 2020). Une partie de la littérature propose que l'histoire métasomatique du manteau Tanzanien s'organise autour de trois épisodes majeurs: à environ ≈ 2 Ga, ≈ 0.6 Ga et ≈ 30 Ma, correspondant à trois évènements tectoniques d'envergure (respectivement l'orogenèse Usagaran, l'orogenèse Est Africaine et l'initiation du Rift Est Africain). D'après la littérature (e.g., Dawson and Smith, 1988; Koornneef et al., 2009; Aulbach et al. 2008, 2011), chacun de ces évènements métasomatiques laisse sa propre empreinte chimique, isotopique et minéralogique sur le manteau péridotitique environnant (Fig. 9 et Fig. 10 de l'introduction de cette thèse). En effet, si la formation de clinopyroxènes chromifères au Paléo-protérozoïque est associée à des magmas hydratés riches en LILE et en REE légères, mais appauvris en HFSE, l'épisode métasomatique Néo-protérozoïque est plutôt illustré par des minéraux hydratés (phlogopites, amphiboles) et des clinopyroxènes néoformés via un agent métasomatique riche en Ca, K, Ti, Fe, Zr et REE (Koornneef et al., 2009). Le métasomatisme syn-rift s'exprime par des modifications chimiques dues à des liquides carbonatitiques ou silicatés plus ou moins saturés en silice, et la cristallisation de veines de pyroxénites à minéraux hydratés (phlogopites, amphiboles) (Rudnick et al., 1993; Lee and Rudnick, 1999; Chesley et al., 1999; Dawson and Smith, 1988; Dawson, 2002; Aulbach et al.,

2008; Koornneef et al., 2009). Enfin, un évènement tardif est mis en évidence par la cristallisation d'orthopyroxènes aux dépens des clinopyroxènes métasomatiques.

Les différentes expressions d'un épisode métasomatisme interprété comme unique dans ce chapitre de thèse grâce à l'étude d'une très large série d'échantillons provenant de différents édifices de la province magmatique du Lac Natron, semblent partager des points communs pétro-géochimiques avec ces différents épisodes métasomatiques identifiés dans les différentes séries d'enclaves mantelliques de la région. Pour tenter d'établir un modèle global du métasomatisme Tanzanien, il est donc crucial de replacer la dynamique du métasomatisme silicaté caractérisé dans le jeu d'échantillons de cette thèse, par rapport aux épisodes métasomatiques de la région décrits dans la littérature.



Fig. 37: Comparaison des compositions en éléments traces des clinopyroxènes (a) et des phlogopites (b) des échantillons de cette thèse (this study) à ceux de la littérature (89 672: Rudnick et al., 1993; Aulbach et al., 2011; AT41, AT57, AT65: Koornneef et al., 2009)

Dans le modèle élaboré dans ce chapitre, la composition de l'agent métasomatique évolue au fur et à mesure qu'il percole et interagit avec la péridotite environnante (partie 3.4.2). Ainsi, les compositions des phases les moins réfractaires, marquées en rouge dans les figures, correspondent aux échantillons les plus proches des intrusions des veines métasomatiques, et ayant le plus interagi avec l'agent métasomatique. Les compositions de ces échantillons sont donc plus proches de la composition de l'agent métasomatique initial, que les compositions fractionnées des échantillons jaunes ou bleus. C'est pourquoi, les compositions des échantillons rouges seront utilisées pour comparer la nature de l'agent métasomatique de cette étude, par rapport à celles des études antérieures. La Fig. 37 regroupe les spectres d'éléments traces des clinopyroxènes et des phlogopites T3 (C9 et 19J) de cette thèse, avec les spectres des clinopyroxènes et des phlogopites de plusieurs échantillon de la littérature (89-672, AT41, AT57 et AT65) sont censées représenter les différents épisodes métasomatiques Paléoprotérozoïque (AT65, 89-672) et Néo-protérozoïque (AT41, AT57) (Lee and Rudnick, 1999;

Koornneef et al., 2009; Aulbach et al., 2011). Il est cependant possible d'observer (1) que les différences chimiques entre les phases des différents épisodes métasomatiques sont minimes, et que (2) les compositions des minéraux de cette thèse sont similaires (en concentrations et formes de spectres) aux différentes phases métasomatiques décrites par la littérature.

En effet, la comparaison entre les clinopyroxènes C9 et 19] et les clinopyroxènes 89-672 et AT65 qui expriment le métasomatisme daté à ≈2 Ga, indique que ces quatre échantillons partagent les mêmes compositions en Ba, Zr, Hf, Nb, Ta, Sr et REE. Ils montrent aussi une anomalie négative en Th, U par rapport aux REE légères. Par ailleurs, cet évènement métasomatique, daté à environ 2 Ga, implique la formation de clinopyroxènes chromifères (Koornneef et al., 2009) similaires pétrographiquement au Cr-Cpx T3 de cette étude. L'évènement métasomatique daté à \approx 0.6 Ga, sur les clinopyroxènes d'AT41 et AT57, entraîne plutôt la formation d'agrégats à clinopyroxènes-phlogopites-spinelles dans la matrice péridotitique des xénolithes de Labait (Koornneef et al., 2009), qui sont similaires aux agrégats retrouvés dans les échantillons de notre étude. De plus, la comparaison entre les clinopyroxènes et phlogopites C9 et 19J et les minéraux d'AT41 et AT57, indique qu'ils partagent des similitudes de compositions chimiques. Les compositions des clinopyroxènes partagent les mêmes ordres de grandeur pour les compositions en REE, Zr, Hf, Ta, Nb, Th, U, Ba, Rb et Sr. Les phlogopites ont des compositions similaires pour en REE, Th, U, Rb, Ba, Sr, et présentent des anomalies positives comparables en Nb, Ta, Zr et Hf. Koornneef et al., (2009) ajoutent que ces phases se sont formées via un agent métasomatique riche en Ca, K, Ti, Fe, Zr et REE, ce qui est similaire aux caractéristiques chimiques de l'agent métasomatique mis en évidence dans ce chapitre de thèse.

Les compositions des phases métasomatiques de cette thèse partagent donc les empreintes chimiques et minéralogiques représentatives des deux épisodes métasomatiques pré-rift datés à ≈ 2 Ga et ≈ 0.6 Ga. Le modèle élaboré dans ce chapitre de thèse, impliquant un seul évènement métasomatique, est donc en contradiction avec les modèles de la littérature qui attribuent les modifications pétro-géochimiques du manteau Tanzanien à différents épisodes métasomatiques séparés temporellement. Pour améliorer la comparaison de ces deux modèles, les données chimiques sur les échantillons de cette thèse doivent être complétées par des analyses isotopiques (Sr, Nd, Pb), abondamment documentées dans les études précédemment citées, et aussi utilisées pour consolider le modèle du métasomatisme Tanzanien en différents épisodes. Cependant, les datations sur lesquelles reposent en grande partie les différents épisodes métasomatiques de la littérature, sont estimées par des âges-modèles basés sur les compositions Sm-Nd des phases métasomatiques par rapport au manteau appauvri de plusieurs lherzolites de Labait et Lashaine (BD-738: Cohen et al., 1984; AT65: Koornneef et al., 2009; LB-31: Aulbach et al., 2011). Or, il est clair pour la série d'échantillons étudiée ici, que les différentes

120

signatures géochimiques sont liées à un seul et même épisode métasomatique, et que ce métasomatisme a introduit de nouvelles phases, et peut avoir causé des rééquilibrations partielles des minéraux existants avec l'agent métasomatique. Nos résultats amènent donc à considérer les âges modèles variés apportés par des échantillons similaires avec grande précaution, et en tous cas à ne pas s'en servir pour établir des contraintes fortes sur l'évolution du domaine lithosphérique considéré.

La présence de veines de pyroxénites à minéraux hydratés, ainsi que les remplacements des orthopyroxènes par des olivines secondaires dans les échantillons de cette thèse, corroborent les observations pétrographiques du métasomatisme syn-rift (≈ 30 Ma) (Dawson and Smith, 1988; Aulbach et al., 2011; Baptiste et al., 2015, Tommasi et al., 2016). Les déformations dans les phlogopites et les orthopyroxènes (ainsi que les olivines secondaires qui remplacent les orthopyroxènes) (partie 3.2), suggèrent que les agents métasomatiques, l'un hydraté et l'autre silicaté sous-saturé en silice, respectivement responsables de la cristallisation des phlogopites et de la déstabilisation des orthopyroxènes dans la littérature, correspondent à un même épisode unique de métasomatisme syn-déformation. Le modèle soutenu par les résultats de cette thèse implique que ces phases se soient donc formées par un même agent métasomatique. Par ailleurs, le fractionnement chimique de cet agent métasomatique silicaté (possiblement dû aux phlogopites et aux spinelles dont les spectres d'éléments traces indiquent de fortes anomalies positives en HFSE) peut faire évoluer sa composition depuis des compositions caractéristiques d'un agent silicaté vers des compositions caractéristiques d'une signature de métasomatisme carbonatitique, bien qu'un tel agent ne soit en fait pas impliqué (partie 3.4.2) (i.e. un enrichissement en REE, des rapports La/Yb élevés et un appauvrissement en HFSE; Rudnick et al., 1993; Yaxley et al., 1998; Aulbach et al., 2011). Seule une observation clé rapportée dans la littérature n'est pas retrouvée dans notre série d'échantillons. Il s'agit de la formation des orthopyroxènes aux dépens des clinopyroxènes observés par Koornneef et al., (2009), et considérée comme un évènement métasomatique tardif, qui n'est pas observée dans les échantillons de cette thèse. Cet épisode métasomatique, supposé sur-saturé en silice, pourrait donc être postérieur à et/ou découplé de l'épisode métasomatique sous-saturé en silice présenté dans cette thèse.

Ainsi, l'approche multi-minérale de cette thèse caractérise un agent métasomatique silicaté et hydraté qui a la possibilité de reproduire les signatures pétro-géochimiques préalablement attribuées à plusieurs évènements métasomatiques supposés pré et syn-rift de la région décrits dans la littérature. Le modèle global de métasomatisme présenté dans ce chapitre propose donc de regrouper ces différents épisodes en un unique évènement métasomatique silicaté et hydraté, dont la composition chimique évolue pendant qu'il percole progressivement le manteau lithosphérique Tanzanien. Cependant, il semble indispensable de compléter ce modèle avec des analyses isotopiques (Sr, Nd, Pb, O) des phases métasomatiques des échantillons de cette étude, et de les comparer aux nombreuses données disponibles dans la littérature, sur lesquelles sont basés les modèles du métasomatisme Tanzanien opérant en différents épisodes pré et syn-rift.

4 Conclusion

L'étude pétrographique et géochimique des xénolithes de la province magmatique du Lac Natron présentée dans ce chapitre documente un manteau lithosphérique Tanzanien affecté par un épisode métasomatique qui est, en fonction du degré d'interaction avec l'agent métasomatique, enregistré par du métasomatisme modal, sous forme de phases métasomatiques disséminées dans la matrice péridotitique, ou cryptique. Des covariations chimiques et pétrographiques ont été mises en évidence entre les phases des veines (T4), les parties péridotitiques des xénolithes composites (T3) et les péridotites sans veine (T3). Ces observations suggèrent que les péridotites sans veine ont été refertilisées par le même agent métasomatique que celui qui a formé les péridotites composites, même sans la présence de veine directement associée.

Ces résultats ont été obtenus grâce à une approche multi-minérale qui considère les informations chimiques de toutes les phases de chaque échantillon, même les compositions des phases peu utilisées généralement (olivines, spinelles, phlogopites), car assez pauvres en éléments traces par rapport aux pyroxènes. Cette approche multi-minérale a permis de mettre en évidence les équilibres et les covariations chimiques entre les différentes phases des péridotites métasomatisées, et de proposer un modèle où tous les échantillons ont été refertilisés par un unique épisode métasomatique. Ce modèle considère un liquide métasomatique plus chaud que la péridotite encaissante, qui forme des cumulats lors de sa percolation dans la lithosphère (veine T4) et interagit avec la péridotite réfractaire (T1) pour former des péridotites refertilisées (T3 par métasomatisme modal et T2 par métasomatisme cryptique). Les covariations chimiques en éléments majeurs et traces entre les phases des échantillons T3 et T2 montrent que la composition de l'agent métasomatique évolue au fur et à mesure de la percolation. Cette percolation progressive dans la péridotite environnante, associée à la formation de phlogopites, induit un fractionnement chimique qui appauvrit l'agent métasomatique en HFSE (Nb, Ta, Zr, Hf et Ti).

122

Les résultats de cette étude documentent un agent métasomatique silicaté et sous-saturé en silice, riche en Ti, Fe, Ca, OH, CO₂ et appauvri en Ni et Cr, avec des enrichissements plus importants en REE légères qu'en REE lourdes et sans anomalie négative initiale en HFSE. L'interaction progressive de cet agent métasomatique avec la péridotite réfractaire environnante (T1) va d'abord former des wehrlites (suppression de l'Opx), puis des péridotites (T3) de moins en moins riches en Ti, Fe, Ca. Cette séquence métasomatique débute par du métasomatisme modal (T3), pour finalement s'exprimer par du métasomatisme cryptique dans des lithologies harzburgitiques et dunitiques (T2). L'agent métasomatique n'étant pas enrichi en Cr, il est fort probable que la formation des phlogopites et des clinopyroxènes riches en Cr ot liée à la déstabilisation des spinelles de la péridotite percolée, les seules phases riches en Cr de l'assemblage minéralogique.

L'utilisation de Plate Model pour cette étude a permis de caractériser l'évolution en éléments traces du métasomatisme à travers la série d'échantillons jusqu'à la disparition des clinopyroxènes. Suivant une diminution constante du Ti au fur et à mesure de l'avancée de la réaction (qui modélise la percolation progressive et l'appauvrissement en Ti de l'agent métasomatique dans la péridotite environnante), les Cr-cpx modélisés commencent par s'enrichir progressivement, puis s'appauvrissent en REE. Cet "aller-retour" des compositions en REE est cohérent avec les covariations des REE et du Ti observées dans les Cr-cpx naturels des échantillons T3.

Ce modèle de percolation et de modification chimique progressive de l'agent métasomatique a aussi mis en évidence des faiblesses dans l'utilisation de certains outils géochimiques utilisés dans la littérature pour déterminer la nature des agents métasomatiques. En effet, l'utilisation isolée des traceurs Ti/Eu et (La/Yb)n pourrait amener à des interprétations fausses sur la nature de l'agent métasomatique pour les échantillons T3 modérément (marqués en jaune dans les figures) et très réfractaires (marqués en bleu dans les figures), qui montreraient plutôt une signature du passage d'un métasomatisme carbonatitique. Cependant, les fractionnements progressifs en HFSE, mis en évidence par les covariations chimiques dans les échantillons T3 (rouges, puis jaunes, et enfin bleus), peuvent fractionner la composition initiale de l'agent métasomatique silicaté pendant sa percolation dans la péridotite environnante. Les résultats de ce chapitre montrent que c'est ce fractionnement chimique progressif qui modifie l'agent métasomatique silicaté jusqu'à obtenir une signature comparable à celle du métasomatisme carbonatitique dans les diagrammes Ti/Eu vs (La/Yb)n, qui proposent pourtant de différencier les signatures des métasomatismes silicaté et carbonatitique.

Enfin, la modélisation de l'agent métasomatique et les observations des lithologies des xénolithes de cette thèse, caractérisent un métasomatisme silicaté et hydraté qui a la possibilité

123

de reproduire les signatures pétro-géochimiques de ce qui avait été dans le passé interprété comme de multiples évènements métasomatiques, supposés pré et syn-rift dans le manteau Tanzanien. Le modèle global de métasomatisme présenté dans ce chapitre propose plutôt de regrouper ces différents épisodes en un unique évènement métasomatique silicaté et hydraté. La composition chimique de cet agent métasomatique, qui évolue pendant qu'il percole progressivement le manteau Tanzanien, contient tous les marqueurs chimiques qui correspondes aux différents épisodes métasomatiques pré et syn-rift exposés dans les modèles de la littérature. Cependant, l'analyse isotopique (Sr, Nd, Pb, O) des phases métasomatiques des échantillons de cette étude représente la prochaine étape cruciale permettant de comparer plus précisément ce modèle avec celui du métasomatisme Tanzanien opérant en différents épisodes pré et syn-rift de la littérature.

Chapitre 2: Carbonates mantelliques ?

Le deuxième chapitre de cette partie consacrée à l'étude pétro-géochimique des xénolithes mantelliques recueillis pour cette thèse, s'intéresse à l'origine (mantellique ou non) des carbonates observés dans des veines recoupant les échantillons ou en inclusions dans des olivines. Suivant les modèles de formation des carbonatites, si les carbonates inclus dans les péridotites Tanzaniennes sont d'origine magmatique, ils pourraient être la preuve d'un enrichissement en carbone du manteau sous le Rift Est Africain, dont la fusion partielle serait susceptible de former directement des magmas carbonatitiques.

Les résultats de ce chapitre se basent sur de nouvelles analyses isotopiques C et O des carbonates des échantillons de cette thèse, mais aussi de deux péridotites à carbonates dont les compositions isotopiques ont déjà été déterminées dans des études antérieures. La présence de carbonates dans ces échantillons de la littérature est la base de plusieurs modèles définissant le manteau Tanzanien comme un manteau riche en carbone. Ce chapitre a fait l'objet d'un article scientifique publié dans la revue *Geology* en mai 2020.

GEOLOGY

© 2020 The Authors. Gold Open Access: This paper is published under the terms of the CC-BY license

https://doi.org/10.1130/G47629.1

Manuscript received 17 May 2019 Revised manuscript received 30 April 2020 Manuscript accepted 7 May 2020

No evidence for carbon enrichment in the mantle source of carbonatites in eastern Africa

THE GEOLOGICAL SOCIETY

OF AMERICA®

Valentin Casola*, Lydéric France, Albert Galy, Nordine Bouden and Johan Villeneuve

Université de Lorraine, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), F-54000 Nancy, France

ABSTRACT

Carbonatites are unusual, carbon-rich magmas thought to form either by the melting of a carbon-rich mantle source or by low-degree partial melting of a carbon-poor (<80 ppm C) mantle followed by protracted differentiation and/or immiscibility. Carbonate-bearing mantle xenoliths from Oldoinyo Lengai (East African Rift), the only active volcano erupting carbonatites, have provided key support for a C-rich mantle source. Here, we report unique microscale O and C isotopic analyses of those carbonates, which are present as interstitial grains in the silicate host lava, veins in the xenoliths, and pseudo-inclusions in olivine xenoliths. The $\delta^{_{18}}\mathrm{O}$ values vary little, from 19% to 29%, whereas $\delta^{_{13}}\mathrm{C}$ values are more variable, ranging from -23% to +0.5%. We show that such carbonate δ^{18} O values result from the low-temperature precipitation of carbonate in equilibrium with meteoric water, rather than under mantle conditions. In this framework, the observed δ^{13} C values can be reproduced by Rayleigh distillation driven by carbonate precipitation and associated degassing. Together with petrological evidence of a physical connection between the three types of carbonates, our isotopic data support the pedogenic formation of carbonates in the studied xenoliths by soil-water percolation and protracted crystallization along xenolith cracks. Our results refute a mechanism of C enrichment in the form of mantle carbonates in the mantle beneath the Natron Lake magmatic province and instead support carbonatite formation by low-degree partial melting of a C-poor mantle and subsequent protracted differentiation of alkaline magmas.

INTRODUCTION

Carbonatites, which are unusual magmas containing 50% magmatic carbonate and less than 20% SiO₂ (Le Maitre, 2002), have been emitted throughout Earth's history and on all continents (Woolley and Kjarsgaard, 2008), but they are generally observed in rift zones and associated with a metasomatized mantle. As carbonatites are enriched in volatile and incompatible elements, generally interpreted as evidence of low degrees of melting, they have been associated with restricted geodynamic conditions (e.g., Kogarko and Veselovskiy, 2019). The carbon content of their parental metasomatized mantle has important implications for Earth's carbon cycle, yet it remains unconstrained (Kjarsgaard and Hamilton, 1989; Ling et al., 2013). Carbonatites and associated alkaline magmas also represent the world's main rare earth element (REE)

deposits (e.g., Verplanck et al., 2014). Despite their scientific and economic importance, the processes generating carbonatitic melts and the possible C enrichment of their mantle source remain debated. The melting of a C-rich mantle source was experimentally shown to directly produce magmas of carbonatitic nature (e.g., Hammouda et al., 2014). Alternatively, a C-poor mantle source would require the silicate parental melts to either be affected by crustal contamination or undergo extreme differentiation to eventually obtain immiscible silicate and carbonatite melts (Peterson, 1989; Dawson, 2012). Indeed, the strongly incompatible nature of CO2 implies that the very first partial melts produced from a C-poor source should be enriched in C (e.g., Hirschmann, 2010; Stamm and Schmidt, 2017).

Oldoinyo Lengai (OL), in the East African Rift (EAR), is the only active volcano erupting carbonatites, thus representing an invaluable natural laboratory for studying the genesis and evolution of carbonatitic melts. The amount of

carbon in the OL mantle source remains controversial. As an example, CO2 is present as a volatile phase in mantle xenoliths from Ethiopia (Frezzotti et al., 2010), suggesting, at least locally, the mobilization of significant amounts of C in the EAR lithosphere. Nevertheless, similar observations are lacking in Tanzania. A striking observation is that mantle xenoliths collected around OL bear carbonate inclusions and veins, apparently suggesting strong C enrichment in the local mantle (Lee et al., 2000). This is a remarkable feature because carbonates have only rarely been reported in mantle materials (e.g., Ionov et al., 1996; Lee et al., 2000), although this may in part be due to decomposition of carbonates during entrainment, as experimentally demonstrated (Canil, 1990). The presence of solid carbonates in a spinel-bearing peridotite field is also remarkable. At such mantle conditions, Mg-rich carbonates are unstable, and C is rather expected as a fluid phase (Wallace and Green, 1988). However, this may not be suitable in the EAR, where calcites are reported (Lee et al., 2000; Mattsson et al., 2013). For those various reasons, carbonatite formation from a carbonateor C-rich source is still seriously discussed. On the other hand, modeling of the volatile contents in the mantle source, based on the noble gas and CO2 contents of OL summit fumaroles, suggests that the mantle C content is low (<80 ppm C; as reassessed from Fischer et al., 2009). Moreover, the ³He/⁴He ratios of igneous minerals imply that the parental melts of the OL carbonatites were derived from the depleted convective mantle and interacted with the subcontinental lithospheric mantle without any crustal contamination (Mollex et al., 2018). These results suggest that OL carbonatites form by low-degree partial melting of a C-poor mantle, associated with protracted differentiation and liquid immiscibility.

In light of these contradictory results, and because outcrops containing mantle xenoliths generally show posteruption pedogenic

*E-mail: valentin.casola@univ-lorraine.fr

CITATION: Casola, V., et al., 2020, No evidence for carbon enrichment in the mantle source of carbonatites in eastern Africa: Geology, v. 48, p. https://doi.org/10.1130/G47629.1

Geological Society of America | GEOLOGY | Volume XX | Number XX | www.gsapubs.org

Downloaded from https://pubs.geoscienceworld.org/gsa/geology/article-pdf/doi/10.1130/G47629.1/5077928/g47629.pdf bv quest



Figure 1. Regional geological map of the Natron Lake magmatic province (from Kervyn et al., 2008). Stars—sampling locations. Inset: Location of study area (blue box) in Africa; red lines—main structures of the East African Rift.

carbonates (Fig. S1 in the Supplemental Material¹), the mantle origin of carbonate inclusions and veins hosted in northern Tanzanian mantle xenoliths is questionable. Here, we employed petrological and in situ geochemical and isotopic analyses of carbonates in five Tanzanian mantle xenoliths to determine the origin(s)

¹Supplemental Material. Additional information on sample location, sample description, carbon and oxygen analytical methods, and the Rayleigh distillation model. Please visit https://doi.org/10.1130/ GEOL.S.12417671 to access the supplemental material, and contact editing@geosociety.org with any questions. of the carbonates and whether they could be present in the mantle source of OL carbonatites.

METHODS AND RESULTS Xenolith Samples

Among 110 peridotites that we collected in the Natron Lake magmatic province (<10 km from OL; northern Tanzania, EAR; Fig. 1), 10 hosted carbonate phases. Clinopyroxene grains in protogranular and porphyroclastic peridotites were anhedral diopside containing up to 4.5 wt% Cr_2O_3 , indicating their metasomatic origin (O'Reilly and Griffin, 1988; Table S3). A marked hydrous metasomatic stage was recorded by both intergranular grains and veins of phlogopite \pm amphibole, consistent with previous studies of the regional mantle (e.g., Dawson and Smith, 1988). Hydrous minerals were free of textural deformation. We focused on three representative samples and two samples from Lee et al. (2000), collected in the same area. Detailed sample petrography is presented in the Supplemental Material.

Carbonate Petrography

Carbonates were observed in all mantle lithologies (lherzolite, wehrlite, harzburgite, and dunite), whether strongly metasomatized or free of metasomatic evidence. Carbonates were mostly present as inclusions in olivine, but also as veins crosscutting the xenolith, and locally as patches in the host silicate lava (Fig. 2). The latter were linked to external pedogenic carbonates locally invading the outcrops (Fig. S1). Round carbonate inclusions commonly occurred in large olivines, previously interpreted as evidence for C-rich melt percolation at mantle levels (Lee et al., 2000). Carbonate inclusions were observed to be monocrystalline to polycrystalline, and single grains reached up to 200 µm. Numerous cracks and fractures extending to the exteriors of host olivines imply that none of the observed carbonate inclusions were isolated from external grain boundaries. The analyzed carbonates were calcite in composition (see Supplemental Material for further details).

Carbonate Isotopic Geochemistry

Carbonate C and O isotopic compositions were determined in situ using a Cameca IMS-1270 E7 at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (Nancy, France). Typical internal errors for C and O isotopes measurements were ~0.30% and ~0.15%(2σ), respectively; see Supplemental Material for analytical details. We performed 76 analyses across the five xenoliths: 8 on carbonates in the



Figure 2. Cross-polarized light microphotographs showing three types of carbonates (Carb). (A) Carbonate vein crosscutting olivines in dunite 19B. (B) Patches of microcrystalline carbonate grains in host lava of wehrlite 24C4. (C) Monomineralic carbonate pseudo-inclusions in olivine in Iherzolite 24A4. Note the multitude of cracks connecting pseudo-inclusion to grain boundaries.

www.gsapubs.org | Volume XX | Number XX | GEOLOGY | Geological Society of America

Downloaded from https://pubs.geoscienceworld.org/gsa/geology/article-pdf/doi/10.1130/G47629.1/5077928/g47629.pdf bv auest



Figure 3. Carbon and oxygen isotopic compositions of carbonates in mantle xenoliths (typical uncertainties shown by cross). OL-fresh natrocarbonatites from Oldoinyo Lengai; alt.OL altered Oldoinyo Lengai natrocarbonatites; blue and red shaded areas correspond to Ravleigh distillation model (RDM) presented herein (see related references in the Supplemental Material [see footnote 1]). PDB—Peedee belemnite; SMOW-standard mean ocean water.

host lava (one sample, four zones; δ^{18} O, n = 4; δ^{13} C, n = 4), 13 on carbonate veins (one sample, two veins; δ^{18} O, n = 5; δ^{13} C, n = 8), and 55 on carbonate inclusions in olivine (five samples, seven inclusions; δ^{18} O, n = 16; δ^{13} C, n = 39) (Fig. 3; Fig. S2; Tables S1 and S2). Carbonates in the host lava were analyzed to compare the isotopic compositions of surface carbonates with veins and inclusions inside the xenoliths.

Overall, carbonate δ^{18} O values varied little, from 19% to 29%. Veins and inclusions had δ^{18} O values between 22% and 29%, i.e., clearly higher than the mantle O isotopic signature $(5.5\% \pm 0.4\%; e.g., Mattey et al., 1994)$ and the primary carbonatite field (Fig. 3). Carbonate $\delta^{13}C$ values were more variable, ranging from -23% to +0.5%. Samples EL14 and 24A4 showed large variations from $-22.3\% \pm 0.4\%$ to $-9.1\% \pm 0.3\%$ and from $-9.3\% \pm 0.5\%$ to $0.1\% \pm 0.5\%$, respectively. The two carbonate inclusions analyzed by Lee et al. (2000) had O and C isotopic compositions consistent with our measurements, and these were included in the general trend, which displays a strong $\delta^{\scriptscriptstyle 13} C$ variation over relatively restricted δ^{18} O values (24‰±4‰; Fig. 3).

DISCUSSION Origin of the Carbonate Isotopic Compositions

The C isotopic signature of the mantle is recognized as $\delta^{13}C \approx -5\%$, although $\delta^{13}C$ values as low as -38.5% have been observed in mantellic diamonds (e.g., Cartigny, 2005). Nevertheless, $\delta^{13}C$ values as low as -23% (e.g., samples EL14, MON5; Fig. 3) have only been observed in reduced mantle C (diamonds, graphite, and C dissolved in mantle minerals; Deines, 2002) and have never been reported in mantellic carbonates.

Although the presence of round carbonate inclusions in primary minerals strongly suggests a mantle origin (e.g., Lee et al., 2000), their C and O isotopic compositions are radically different from any known carbonate mantle signature, possibly suggesting a surficial origin. Below 100 °C, O diffuses too slowly in calcite (Cherniak, 2010) to explain such high δ^{18} O values (~25‰) by the re-equilibration of mantle carbonates with surface fluids. In addition, the presence of pedogenic carbonates locally invading the volcanic outcrops (Fig. S1) opens the possibility of carbonate precipitation from fluids percolating throughout fractures in the mantle xenoliths after their eruption at the surface. Next, we modeled surficial carbonate formation from groundwater-rock interaction and compared our model with the measured compositions.

The carbonate O isotopic compositions reported herein $(24\% \pm 4\%)$; Fig. 3) can be reproduced by low-temperature equilibrium carbonate precipitation from groundwater. Given the average δ^{18} O value of rainfall in Tanzania (-4‰ to 0‰; e.g., Bowen, 2010) and temperatures of 15–35 °C, modeled carbonate δ^{18} O compositions vary between 22‰ and 30‰, perfectly matching the compositions of the carbonates analyzed herein.

In volcanic settings, the source of C in groundwater is generally buffered by organic matter (OM) degradation during its path to shallow soil layers within the volcano slope, where the xenoliths were sampled (e.g., Lloret et al., 2011). C3 and C4 plants (average $\delta^{13}C \approx -25\%$ and -15%, respectively) dominate the African ground surface (Fig. 4; e.g., Cerling et al., 2011), and their degradation in soils is the 13 C-depleted source responsible for the low δ^{13} C value of groundwater. However, near-surface groundwaters rapidly saturate in dissolved inorganic

Geological Society of America | GEOLOGY | Volume XX | Number XX | www.gsapubs.org





carbon (DIC), reaching calcite saturation. Carbonate precipitation from low-C fluids in soils can sustain OM degradation, buffering the C isotopic composition of the fluid, but once the fluid moves out of the soil layers, protracted carbonate crystallization will lower the DIC concentration of the fluid. We thus modeled the concurrent C isotopic evolution of the fluids and carbonates using a Rayleigh distillation model (RDM), with the O isotopic composition of the fluid buffered by the water molecule (typical groundwater O/C ratio $>5 \times 10^3$). Our distillation model considered the reaction $Ca^{2+} + 2HCO_3^- \leftrightarrow CaCO_3 + H_2O$ + CO₂, accounting for the precipitation of calcite associated with CO2 degassing, and it used a temperature-dependent isotopic fractionation factor of 0.9946 at 15 °C and 0.9955 at 35 °C (see the Supplemental Material for details on RDM).

Carbonate Formation Model

Our model considered that meteoric water (with no significant C content) infiltrates the soil and then is stored in shallow groundwater tables where xenoliths are present; the $\delta^{13}C$ value of DIC in the infiltrating water is buffered by OM. Groundwater circulation can therefore precipitate carbonate throughout the outcrops, and thus within cracks and other pathways in the mantle xenoliths. The percolating fluids progressively precipitate carbonate, and Rayleigh distillation triggers the strong C isotopic variability observed in the carbonates (Fig. 3). This model eventually reproduces the isotopic compositions of the carbonates present in the mantle xenoliths. The amount of DIC remaining in the fluid after carbonate precipitation is nevertheless rather small, since the highest observed carbonate $\delta^{13}C$ value

would require that >99% of the DIC is removed by the combined effects of carbonate precipitation and degassing in the case of C3 plants ("RDM" in Fig. 3). C-rich surface continental waters in exchange with the atmosphere tend to be undersaturated with respect to carbonate at DIC concentrations $<10^{-3}$ mol/L (e.g., Appelo et al., 2014). A 99% distillation induced by precipitation of carbonate and associated degassing would require a DIC concentration in excess of 10-1 mol/L in the soil aquifer prior to precipitation. Such high values have never been reported when DIC is sourced from the degradation of C3 OM, and 90% distillation (Fig. 3) is likely a maximum value. However, if the OM is dominated by C4 plants, the extreme carbonate δ^{13} C values can be achieved with ~90% distillation (Fig. 3). Our model thus shows that the carbonates formed following several episodes of soil-water percolation (with periods dominated alternatively by C3 or C4 plants) associated with protracted crystallization along cracks and in successive pseudo-inclusions within a given xenolith. Therefore, the observed carbonates do not require any primary mantle carbonate in the Natron Lake magmatic province.

Origin of Carbonatites

The origin of the C enrichment in carbonatite magmas, either from the melting of a C-rich source (e.g., Hammouda et al., 2014) or from low-degree partial melting of a C-poor mantle followed by protracted differentiation and/or immiscibility (e.g., Fischer et al., 2009), if not crustal contamination (Jyotiranjan et al., 1999), remains controversial. Crustal contamination at OL has been examined and recently rejected based on the He isotopic compositions of fumaroles, crustal cumulates, and mantle xenoliths (Mollex et al., 2018). Our results find no evidence for C enrichment in the form of mantle carbonates in the mantle beneath the Natron Lake magmatic province. Although the mantle domain is carbonate free, C-rich melts may alternatively form by carbonation during redox melting if graphite or diamond is present in the mantle (Stagno et al., 2013). However, as only one unique report of diamond exists in the EAR area (Stachel et al., 1998), it seems very unlikely that abundant carbonatite volcanism could have been generated by redox melting. Consequently, and because carbonates in mantle xenoliths at OL (previously a key argument for a C-rich source) formed after xenolith emplacement at surface conditions, and thus do not require a C-rich mantle, we can now, and for the first time, rule out both C enrichment of the mantle source and crustal contamination at the single active carbonatite province on Earth.

Although C poor, the mantle domain beneath the EAR, and therefore the mantle source of OL carbonatite magmas, is strongly metasomatized by silicate, hydrous, and carbonatite melts, giving it its fertile character (e.g., Dawson and Smith, 1988; Aulbach et al., 2011; Baptiste et al., 2015; Mollex et al., 2018). After their production by low-degree partial melting of a metasomatized (i.e., fertile) mantle domain, carbonatite parental silicate melts undergo protracted differentiation, enriching the magmas in C and other incompatible elements (e.g., Dawson and Smith, 1988; Kjarsgaard and Hamilton, 1989). This enrichment stage is also likely at least partly responsible for the high REE concentrations of carbonatites, the world's main REE deposits.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank E. Deloule for constructive discussions, R. Rudnick for providing samples from Lee et al. (2000), and S. Aulbach and two anonymous reviewers. We thank the Tanzania Commission for Science and Technology (COSTECH) for field permits. This work was supported by the Région Grand-Est and the French National Research Agency through the national program "Investissements d'Avenir" (ANR-10-LABX-21-01/LABEX RESSOURCES21) and project GECO-REE, "Genesis and evolution of carbonatites, the main rare earth element deposits: Quantification of the concentration processes from source to metal-rich magma" (ANR-16-CE01-0003-01). This is Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques contribution 2996, and GECO-REE contribution 4.

REFERENCES CITED

- Appelo, C.A.J., Parkhurst, D.L., and Post, V.E.A., 2014, Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO₂ at high pressures and temperatures: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 125, p. 49–67, https:// doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.003.
- Aulbach, S., Rudnick, R.L., and McDonough, W.F., 2011, Evolution of the lithospheric mantle beneath the East African Rift in Tanzania and its potential signatures in rift magmas, in Beccaluva, L.,

www.gsapubs.org | Volume XX | Number XX | GEOLOGY | Geological Society of America

Downloaded from https://pubs.geoscienceworld.org/gsa/geology/article-pdf/doi/10.1130/G47629.1/5077928/g47629.pdf by quest

Bianchini, G., and Wilson, M., eds., Volcanism and Evolution of the African Lithosphere: Geological Society of America Special Paper 478, p. 105–125, https://doi.org/10.1130/2011.2478(06).

- Baptiste, V., Tommasi, A., Vauchez, A., Demouchy, S., and Rudnick, R L., 2015. Deformation, hydration. and anisotropy of the lithospheric mantle in an active rift: Constraints from mantle xenoliths from the North Tanzanian Divergence of the East African Rift: Tectonophysics, v. 639, p. 34–55, https://doi.org/10.1016/j.tecto.2014.11.011.
- Bowen, G.J., 2010, Isoscapes: Spatial Pattern in Isotopic Biogeochemistry. Annual Review of Earth and Planctary Sciences, v. 38, p. 161–187, https:// doi.org/10.1146/annurev-earth-040809-152429.
- Canil. D., 1990, Experimental study bearing on the absence of earbonate in mantle-derived xenoliths: Geology, v. 18, p. 1011–1013, https://doi .org/10.1130/00901-7613(1990)018<1011:ESB OTA>2.3.CO;2.
- Cartigny, P., 2005, Stable isotopes and the origin of diamond: Elements, v. 1, p. 79–84, https://doi .org/10.2113/gselements.1.2.79.
- Cerling, T.E., Wynn, J.G., Andanje, S.A., Bird, M.I., Korir, D.K., Levin, N.E., Mace, W., Macharia, A.N., Quade, J., and Remien, C.H., 2011, Woody cover and hominin environments in the past 6 million years: Nature, v. 476, p. 51–56, https:// doi.org/10.1038/nature10306.
- Cherniak, D.J., 2010, Diffusion in carbonates, fluorite, sulfide minerals, and diamond: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 72, p. 871–897, https://doi.org/10.2138/rmg.2010.72.19.
- https://doi.org/10.2138/rmg.2010.72.19. Dawson, J.B., 2012, Nephelinite-melilitite-carbonatite relationships. Evidence from Pleistocene-recent volcanism in northern Tanzania: Lithos, v. 152, p. 3-10. https://doi.org/10.1016/ j.lithos.2012.01.008.
- Dawson, J.B., and Smith, J.V., 1988, Metasomatised and veined upper-mantle xenoliths from Pello Hill, Tanzania: Evidence for anomalously light mantle beneath the East African Rift Valley Tanzanian sector: Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 100, p. 510–527, https://doi .org/10.1007/BF00371380.
- Deines, P., 2002. The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths: Earth-Science Reviews. v. 58, p. 247–278. https://doi.org/10.1016/S0012-8252(02)00064-8.
- Fischer, T.P., Burnard, P., Marty, B., Hilton, D.R., Füri, E., Palhol, F., Sharp, Z.D., and Mangasini, F., 2009, Upper-mantle volatile chemistry at Oldoinyo Lengai volcano and the origin of carbonatites: Nature, v. 459, p. 77-80, https://doi .org/10.1038/nature07977.
- Frezzotti, M.L., Ferrando, S., Peccerillo, A., Petrelli, M., Tecce, F., and Perucchi, A., 2010, Chlorinerich metasomatic H₂O-CO₂ fluids in amphibole-bearing peridotites from Injibara (Lake Tana region, Ethiopian Plateau): Nature and evolution of volatiles in the mantle of a region of continental flood basalts: Geochimica et Cos-

mochimica Acta, v. 74, p. 3023–3039, https://doi .org/10.1016/j.gca.2010.02.007.

- Hammouda, T., Chantel, J., Manthilake, G., Guignard, J., and Crichton, W., 2014, Hot mantle geotherms stabilize calcic carbonate magmas up to the surface: Geology. v. 42. p. 911–914, https://doi .org/10.1130/G35778.1.
- Hirschmann, M.M., 2010, Partial melt in the oceanic low velocity zone: Physics of the Earth and Planetary Interiors. v. 179, p. 60–71, https://doi .org/10.1016/j.pepi.2009.12.003.Ionov, D.A., O'Reilly, S.Y., Genshaft, Y.S., and Kopy-
- Ionov, D.A., O'Reilly, S.Y., Genshaft, Y.S., and Kopy-Iova, M.G., 1996, Carbonate-bearing mantle peridotite xenoliths from Spitsbergen: Phase relationships, mineral compositions and traceelement residence: Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 125, p. 375–392. https://doi .org/10.1007/s004100050229.
- Jyotiranjan, S.R., Ramesh, R., and Pande, K., 1999. Carbon isotopes in Kerguelen plume-derived carbonatites: Evidence for recycled inorganic carbon: Earth and Planetary Science Letters, v. 170, p. 205-214, https://doi.org/10.1016/ S0012-821X(99)(0112-0.
- Kervyn, M., Emst, 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, v. 29. p. 6565–6595, https:// doi.org/10.1080/01431160802168137.
- Kjarsgaard, B., and Hamilton, D.L., 1989, Carbonatite origin and diversity: Nature. v. 338. p. 547–548, https://doi.org/10.1038/338547d0.
- Kogarko, L.N., and Veselovskiy, R.V., 2019, Geodynamic origin of carbonatites from the absolute paleotectonic reconstructions: Journal of Geodynamics, v. 125, p. 13–21, https://doi.org/10.1016/ j.jog.2019.01.017.
- Lee, C. T., Rudnick, R.L., McDonough, W.F., and Horn, I. 2000, Petrologic and geochemical investigation of carbonates in peridotite xenoliths from northeastem Tanzania: Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 139, p. 470–484, https://doi .org/10.1007/s004100000144.
- LeMaitre, R.W.. 2002, Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms: Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks: Cambridge, UK, Cambridge University Press, 193 p., https://doi.org/10.1017/CBO9780511535581.
- p., https://doi.org/10.1017/CBO9780511535581.
 Ling, M.X., Liu, Y.L., Williams, I.S., Teng, F.Z., Yang, X.Y., Ding, X., Wei, G.J., Xie, L.H., Deng, W.F., and Sun, W.D. 2013, Formation of the world's largest REE deposit through protracted fluxing of carbonatite by subduction-derived fluids: Scientific Reports, v. 3, p. 1776, https://doi.org/10.1038/srep01776.
 Lloret, E., Dessert, C., Gaillardet, J., Alberic, P.,
- Lloret, E., Dessert, C., Gaillardet, J., Alberic, P., Crispi, O., Chaduteau, C., and Benedetti, M.F., 2011, Comparison of dissolved inorganic and organic carbon yields and fluxes in the watersheds

of tropical volcanic islands, examples from Guadeloupe (French West Indies): Chemical Geology, v. 280, p. 65–78, https://doi.org/10.1016/ j.chemgeo.2010.10.016.

- Mattey, D., Lowry, D., and Macphenson, C., 1994, Oxygen isotope composition of mantle peridotite: Earth and Planetary Science Letters, v. 128, p. 231–241.
- Mattsson, H.B., Nandedkar, R.H., and Ulmer, P. 2013, Petrogenesis of the melilititic and nephelinitic rock suites in the Lake Natron-Engaruka monogenetic volcanic field, northern Tanzania: Lithos, v. 179, p. 175–192, https://doi.org/10.1016/ j.lithos.2013.07.012.
- Mollex, G., Füri, E., Burnard, P., Zimmermann, L., Chazot, G., Kazimoto. E.O., Marty. B., and France, L., 2018, Tracing helium isotope compositions from mantle source to fumaroles at Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania: Chemical Geology, v. 480, p. 66–74, https://doi.org/10.1016/ j.chemgeo.2017.08.015.
- O'Reilly, S.Y., and Griffin, W.L., 1988, Mantle metasomatism beneath western Victoria, Australia: 1. Metasomatic processes in Cr-diopside lherzolites: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 52. p. 433-447, https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90099-3.
- Peterson, T.D., 1989, Peralkaline nephelinites II. Low pressure fractionation and the hypersodic lavas of Oldoinyo Lengai: Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 102, p. 336–346, https://doi .org/10.1007/BF00375727.
- Stachel, T., Viljoen, K.S., Brey, G., and Harris, J.W., 1998. Metasomatic processes in lherzolitic and harzburgitic domains of diamondiferous lithospheric mantle. REE in garnets from xenoliths and inclusions in diamonds: Earth and Planetary Science Letters, v. 159, p. 1–12. https://doi .org/10.1016/S0012-821X(98)00064-8.
- Stagno, V., Ojwang, D.O., McCammon, C.A., and Frost. D.J., 2013, The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior: Nature, v. 493, p. 84–88, https://doi .org/10.1038/nature11679.
- Stamm, N., and Schmidt, M.W., 2017, Asthenospheric kimberlites: Volatile contents and bulk compositions at 7 GPa: Earth and Planetary Science Letters, v. 474, p. 309–321. https://doi.org/10.1016/ j.epsl.2017.06.037.
- 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: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070-J, 58 p.
- Wallace, M.E., and Green, D.H., 1988. An experimental determination of primary carbonatite magma composition. Nature, v. 335, p. 343–346.
- Woolley, A.R., and Kjarsgaard, B.A., 2008, Carbonatite Occurrences of the World: Map and Database: Geological Survey of Canada Open-File Report 5796, https://doi.org/10.4095/225115.

Printed in USA

Geological Society of America | GEOLOGY | Volume XX | Number XX | www.gsapubs.org

Elownloaced from https://pubs.geoscienceworld.org/gsa/geology/article-pdf/doi/10.1130/G47629.1/5077928/g47629.pdf by quest

5 Supplementary material

110 peridotites have been collected from three sites within the Natron lake magmatic province (<10 km from OL; N-Tanzania) in the East African Rift: Pelo Hill, Eledoi, and Oldoinyo Lengai. Xenoliths correspond to round to subangular blocks of spinel lherzolites, harzburgites, wehrlites and dunites. Xenoliths are embedded in silicate host lavas that do not typically contain carbonates. Following the classification of Mercier and Nicolas (1975), textures vary from protogranular to porphyroclastic. In protogranular-textured rocks, the grain-size of olivine is bimodal with fine-grained domains (<1 mm), and coarse-grained domains (20 mm); 120° triple junctions are common. Unlike the small olivines, large olivine grains and orthopyroxenes often show undulated extinctions. Clinopyroxenes are anhedral diopside, and contain up to 4.5 % wt Cr₂O₃ (acquired by EPMA at SCMEM, Nancy) casting for a metasomatic origin (O'Reilly and Griffin, 1988). A marked hydrous metasomatic stage is also recorded by both intergranular grains and veins of amphibole and/or phlogopite, consistent with previous studies of the regional mantle (e.g. Dawson and Smith, 1988). Distinctive diopsidespinel-amphibole and/or phlogopite porphyroclastic aggregates are up to 6 mm. Hydrous minerals are free of any kind of textural deformation. Among the samples studied here, ten host carbonate phases. The present study focuses on three of those samples selected for their representativity, as well as on two samples from the study of Lee et al. (2000), collected in the same area at Eledoi and Monduli.

Carbonates were observed in all mantle lithologies (lherzolite, wehrlite, harzburgite, and dunite), whether the samples were strongly metasomatized or free of any metasomatic evidence. Carbonates were analysed in xenoliths: EL14: a spinel dunite (Eledoi), 24A4: a spinel lherzolite (Eledoi), 24C4: a phlogopite spinel wehrlite (Eledoi), 19B: a phlogopite spinel dunite (Pelo Hill), and MON5: a spinel harzburgite (Monduli). EL14 and MON5 were also studied by Lee et al. (2000).

Thin sections are scattered with round holes that may have been occupied by carbonates or other inclusion types before preparation. Carbonate veins contain microcrystalline carbonates following grain boundaries and filling fractures. They are generally connected to the external surface of the xenolith. Carbonates in the host lava are typically present as patches of microcrystalline and discrete sub-euhedral grains (<1mm).

The analysed carbonates are calcite, ranging from #Ca=Ca/(Ca + Mg + Fe) in molar proportion of 0.85 to pure calcite (Table S2). This range encompasses the calcite chemistry previously observed at these sites (from 0.93 to pure calcite, Lee et al., 2000).




Typical maar related pyroclastic deposit in the Natron Lake magmatic province displaying melilitite juvenile material (light grey ash and lapilli), mantle xenoliths (green to yellow material), free phlogopite crystals, and pedogenic carbonates invading the area of the outcrop (white background). Picture is taken at Embalulu Oltatwa maar on Oldoinyo Lengai Estern flank.





Several carbonates inclusion in this study contain two δ^{18} O analysis spots to which are associated several δ^{13} C analyses (Fig. S2, Table S1). The letters correspond to the inclusion name and the associated last number refers to the SIMS spots in the inclusion. For example EL14 A 4 and EL14 A 5 means that the inclusion A in EL14 contain two spots (named 4 and 5) to which several δ^{13} C analyses are associated.

Site	Sample	Petrography	Sample zone	Туре	$\delta^{18}O_{\rm SMOW}$	2σ	$\delta^{13}C_{PDB}$	2σ
Eledoi	EL14	Dunite	EL14 A 4	Inclusion	27.11	0.22	-16.75 -19.66 -21.80	0.47 0.49 0.48
			EL14 A 5	Inclusion	28.83	0.23	-13.77 -16.30 -16.75	0.49 0.48 0.41
			EL14 B 4	Inclusion	26.65	0.24	-20.28 -19.97 -20.31	0.45 0.46 0.46
			EL14 B 5	Inclusion	27.29	0.24	-7.99 -8.62 -9.74	0.44 0.47 0.47
			EL14 C 4	Inclusion	24.22	0.26	-4.90 -6.74 -8.82	0.46 0.47 0.48
			EL14 C 5	Inclusion	26.21	0.25	-5.17 -6.44 -8.44 -6.72 -8.07	$\begin{array}{c} 0.44 \\ 0.44 \\ 0.43 \\ 0.46 \\ 0.48 \end{array}$
	24A4	Lherzolite	24A4 B 3	Inclusion	24.83	0.52	0.55 -0.95 -4.06 -2.95	0.56 0.61 0.66 0.56
			24A4 B 4	Inclusion	25.12	0.55	-6.24 -3.26 -1.93 -2.96	0.56 0.58 0.60 0.57
			24A4 D 3	Vein	25.18	0.24	-7.22	0.60
			24A4 D 4	Vein	26.13	0.25	-7.41 -8.72	0.55 0.55

			24A4 D 5	Vein	24.69	0.25	-4.74	0.57
			24A4 E 1	Vein	26.69	0.25	-0.62 -0.95	0.56 0.59
			24A4 E 2	Vein	25.98	0.24	-0.79 1.30	0.53 0.57
	24C4	Wehrlite	24C4 A 1	Host lava	20.91	0.26	-12.77	0.52
			24C4 A 2	Host lava	20.55	0.27	-9.97	0.46
			24C4 A 3	Host lava	22.56	0.36	-22.26	0.45
			24C4 A 4	Host lava	19.76	0.24	-8.04	0.45
			24C4 B 1	Inclusion	23.63	0.23	-7.26	0.43
			24C4 B 2	Inclusion	23.42	0.25	-9.43	0.44
Pelo Hill	19B	Dunite	19B D 1	Inclusion	25.65	0.24	- -0.18 -1.98	0.62 0.57 0.55
			19B D 2	Inclusion	26.86	0.24	-0.12 -0.98	0.55 0.56
Monduli	Mon5	Harzburgite	Mon5 A	Inclusion	22.08	0.25	-21.37	0.47
			Mon5 B	Inclusion	22.50	0.24	-19.47	0.48
			Mon5 C	Inclusion	23.27	0.24	-18.68	0.49
			Mon5 D	Inclusion	23.59	0.25	-19.55	0.49

Table S1

Carbon and oxygen isotopes compositions of carbonates in N-Tanzania mantle xenoliths.

Carbon isotopes measurements:

The carbon coating of the sample was removed by polishing after SEM and EPMA analysis to avoid carbon contamination during the C-isotope measurements. Moreover, a presputtering of 90s with a raster of 20x20 µm was included in the routine of analysis in order to remove remaining traces of the carbon coating. Then, the sample was coated by a gold film of \approx 30 nm thick. Carbon isotopes analyses were performed using a CAMECA IMS 1270 E7 ion microprobe at the CRPG-CNRS (Nancy, France). A Cs⁺ primary Gaussian beam of 4 nA accelerated at 10 kV was focused to a 15 µm wide spot. A normal-incidence electron gun was used for charge compensation. Entrance and exit slits were set to obtain a mass resolving power (MRP, $M/\Delta M$) of 5000 in order to eliminate the ¹²CH⁻ contribution to ¹³C (slit 2; Rollion-Bard *et al.*, 2007). Measurements of carbon isotopes were conducted in multicollection mode using one off-axis faraday cups (L'2) with 10¹¹ ohm resistors for ¹²C and one electron multiplier (EM) for ¹³C. A pure calcite (Table S2) was used as standard to compensate the matrix effects caused by the samples chemistry and to correct the instrumental mass fractionation (IMF). The typical counting rate of ${}^{12}C$ was 2 × 10⁷ cps, and 2 × 10⁵ cps for ${}^{13}C$. The acquisition times were 5 sec repeated over 40 cycles. Automatic centering of the transfer deflectors and mass was implemented in the analysis routine to minimize IMF variations. Doing this, the typical internal error for each measurement was $\approx 0.30\%$ (2 σ), and the external reproducibility on the calcite standard was around 0.30%. Results are expressed in the usual per mil notation relative to the Pee Dee Belemnite (PDB) marine carbonate reference material.

Oxygen isotopes measurements:

The carbon coating of the sample was removed after SEM and EPMA analysis. Moreover, a presputtering of 90s with a raster of 20x20 μ m was included in the routine of analysis in order to remove remaining traces of the carbon coating. We measured oxygen isotopic compositions with a CAMECA IMS 1270 E7 at CRPG-CNRS (Nancy, France). A Cs⁺ primary Gaussian beam of 4 nA accelerated at 10 kV was focused to produce a spot of 15 μ m wide. Charge accumulations on the sample surface were neutralized by the use of a normal-incidence electron gun. The mass spectrometer entrance slit was 150 mm, the field aperture was 2000 μ m and the multicollection slit was 500 mm (slit 1). This tuning results in a mass resolving power (M/ Δ M) of 2500. Under these conditions, the interferences of ¹⁶OH₂⁻, ¹⁷OH⁻ and ¹⁶OD⁻ peaks are completely resolved from the corresponding oxygen isotopes. Automatic centering of the transfer deflectors and mass was implemented in the analysis routine. Ions were measured in multicollection mode using three faraday cups L'2 (¹⁶O-) and H1 (¹⁸O-). A pure calcite and an ankerite were used as standards to determine the instrumental mass fractionation (IMF) due to matrix effects. The typical counting rate of ¹⁶O- was 3 × 10⁹ cps, and 7 × 10⁶ cps for ¹⁸O- on the

calcite and ankerite standards. The acquisition times were 5 sec repeated over 30 cycles. Doing this, the typical internal error for each measurement was $\approx 0.15\%$ (2 σ) on δ^{18} O and the external reproducibility was around 0.20‰ on both standards. Results are expressed in the usual per mil notation relative to the Standard Mean Ocean Water (SMOW) marine carbonate reference material. δ^{18} O values were corrected using Carb CRB calcite standard but, because of the presence of MgO in the samples, Rollion-Bard et al. (2011) showed that an error of $\approx 2\%$ on the IMF could occur. However, these uncertainties do not affect the established discussion on the data.

	MgO	CaO	FeO	MnO
Carb CRB	0.47	51.89	0.24	0.12
DPA	14.69	29.37	8.88	0.21
24A4_A	1.98	62.32	0.17	0.02
24A4_B	1.75	62.91	0.18	0.04
24A4_C	3.90	60.32	0.04	0.02
24A4_D	2.04	61.56	0.19	0.00
24A4_E	3.85	60.67	0.08	0.00
24A4_F	3.30	60.84	0.07	0.06
EL14_A	1.14	61.32	0.17	0.00
EL14_B	1.06	61.48	0.32	0.00
EL14_C	1.87	61.59	0.10	0.00
19B_A	6.74	56.59	0.03	0.03
19B_B	0.63	61.14	0.04	0.00
19B_C	1.79	58.69	0.66	0.02
19B_D	4.30	60.15	0.34	0.04
24C4_A	0.00	62.30	0.07	0.01
24C4_B	5.27	59.13	0.42	0.01
24C4_E	0.39	60.60	0.03	0.02
MON_5	3.13	60.53	0.07	0.02

Table S2

Chemical composition measured by electron microprobe (wt%) of the studied samples (mean values), and the standards (DPA from Rollion-Bard and Marin-Carbonne, 2011).







Carbon and oxygen isotope compositions of carbonates in N-Tanzania mantle xenoliths. Carbon isotopic ratios are relative to PDB standard and oxygen ratios are relative to SMOW. Mantle isotopic domain is taken from Mattey et al. (1994), and primary carbonatite field from Keller and Hoefs (1995). Carbon Rayleigh distillation model (RDM) between 15°C and 35°C is indicated by the red area. The RDM here start at $\delta^{13}C = -15 \%$ in order to model the fractionation of C in the fluid from a C4 source. The oxygen isotopic signature of carbonates is governed by the rainfall isotopic composition (δ^{18} O varying from -4 to 0 %), and by the temperature of the precipitating process (15-35°C) that governs the Δ calcite-water value producing carbonates with δ^{18} O = 22 %0 to 30%.

References

- Rollion-Bard, C., Mangin, D. and Champenois, M., 2007, Development and application of oxygen and carbon isotopic measurements of biogenic carbonates by ion microprobe: Geostand. Geoanal. Res., 31, p. 39-50.
- Rollion-Bard, C. and Marin-Carbonne, J., 2011, Determination of SIMS matrix effects on oxygen isotopic compositions in carbonates: J. Anal. At. Spectrom., 26, p. 1285-128.

Partie 2:

Approche expérimentale

Caractérisation des magmas issus de la fusion partielle des veines métasomatiques naturelles Chapitre 3: Les veines métasomatiques à l'origine de magmas riches en éléments volatils La première partie de cette thèse a montré que les péridotites représentatives du manteau lithosphérique tanzanien sont métasomatisées, et ne contiennent pas d'enrichissement particulier en carbone sous forme de carbonates mantelliques. D'après les différents modèles proposés par la littérature, ces résultats suggèrent que, plutôt que de dériver directement d'un manteau globalement riche en carbone, les carbonatites pourraient se former par cristallisation fractionnée d'un magma parent silicaté.

En outre, les magmas silicatés alcalins de type mélilitite et/ou Mg-néphélinite sont considérés comme les potentiels magmas parents des carbonatites actuellement produites par l'Oldoinyo Lengai (Tanzanie, Rift Est Africain), le seul volcan actif émettant des carbonatites. Les études expérimentales et naturalistes sur ces magmas alcalins ont montré qu'ils peuvent être générés par des très faibles taux de fusion partielle de péridotites, ou bien par la fusion de lithologies métasomatiques pyroxénitiques porteuses de phases riches en éléments volatils (CO₂, H₂O). La littérature et le premier chapitre de cette thèse montrent que la présence de ces lithologies métasomatiques est généralisée dans le manteau lithosphérique sous l'Oldoinyo Lengai. Le premier chapitre de cette partie expérimentale cherche à déterminer le lien entre la fusion partielle de ces veines métasomatiques et la genèse des magmas primaires de la région, et quantifie leurs enrichissements en éléments volatils.

Ce chapitre propose une caractérisation de la composition en éléments volatils (CO_2 , H_2O) des magmas alcalins primaires issus de la fusion partielle d'une veine métasomatique naturelle d'un xénolithe représentatif de la série d'échantillons (pyroxénite à phlogopite et ilménite). Ces données ont été obtenues via une approche expérimentale en piston-cylindre à des conditions représentant celles du manteau lithosphérique sous le Rift Est Africain (2 GPa; entre 1140°C et 1280°C). Ces résultats ont été rédigés sous forme d'un article soumis à *Nature Geoscience*.

Metasomatized lithosphere produces extremely volatile-rich magmas

Valentin Casola¹, Lydéric France¹, Pierre Condamine¹, Etienne Deloule¹, Guillaume Boudoire², Didier Laporte²

¹Université de Lorraine, CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France

²Université Clermont-Auvergne, CNRS, IRD, OPGC, Laboratoire Magmas et Volcans, F-63000 Clermont-Ferrand, France

1 Summary

The genesis of carbonatite magmas and other CO_2 -rich melts is crucial to the Earth's global carbon cycle¹, yet remains highly controversial. In the only area where carbonatite magmas are currently erupted (Oldoinyo Lengai, East African Rift), parental magmas are alkaline silicate melts (melilitite and/or Mg-nephelinite) thought to form by very low degrees of melting of a C-poor peridotite mantle rather than by melting of a C-rich mantle source^{2,3}. These alkaline magmas could alternatively be produced by higher degrees of melting of exotic metasomatic lithologies that usually represent <5% of the lithosphere^{4,5}, although the initial C content of the resultant magma in that case remains a key unknown. Such 'fertile' (low melting temperature) metasomatic lithologies are widespread in the lithospheric mantle beneath the Oldoinyo Lengai magmatic province, and their influence on C-rich magma production must be tested. Here we show that melting of metasomatic veins produces the most volatile-rich silicate melts ever produced experimentally from a natural mantle protolith (up to 7.2% CO₂ and 5.8%H₂O). The early crystallization of such melts and their interactions with the host mantle have the potential to form magmas similar to the alkaline primitive melts parental to carbonatites. These results support the implication of metasomatic lithologies in the genesis of volatile-rich alkaline magmas, and thus that the production of carbonatite magmas does not require a carbon-rich mantle source or extremely low degrees of melting. Instead, our results suggest that carbonatites form by liquid immiscibility in alkaline silicate melts derived from highly metasomatized mantle sources.

2 Introduction

Oldoinyo Lengai (OL, in the East African Rift, EAR), is the only active volcano erupting carbonatites, and thus represents an invaluable natural laboratory for studying the genesis and evolution of carbonatitic melts and associated alkaline silicate magmas^{2,6,7}. The underlying mantle source is not particularly enriched in C, and there is no evidence of mantle carbonates in the Tanzanian lithospheric mantle, raising the question of the source of carbon in carbonatites^{2,3}. Liquid immiscibility experiments show that alkaline carbonatites are not derived directly from the mantle, but are rather produced by the differentiation of Ca-carbonatites⁸ and associated with immiscible, strongly evolved silicate magmas⁹. Furthermore, silicate-carbonate liquid immiscibility is unlikely to develop at mantle pressures, but rather at shallower depths in the crust¹⁰. Thus, carbonatite magmas at OL should form from mantle-derived C-rich silicate parental melts through protracted differentiation and immiscibility at crustal conditions². Volatile-rich primitive alkaline melts likely similar to those parental melts (melilitite, Mgnephelinite) are also widespread in alkaline provinces, but their origins remain highly controversial^{4,5,11}. Therefore, to understand the genesis of carbonatites and related alkaline melts, it is key to understand the formation of their parental C-rich silicate magmas.

Due to the strongly incompatible behaviour of C during partial melting, the very first melts produced from a C-poor source are expected to be C-rich silicate melts^{12,13}. Accordingly, carbonatites' parental C-rich melts could form by very low degrees of partial melting of a typical lithospheric mantle lithology^{2,3}. Alternatively, they could result from larger degrees of melting of sources previously enriched in carbon by metasomatism. Several studies suggest that the source of OL magmas is rooted in the sub-continental lithospheric mantle, which is continually metasomatized by asthenospheric melts^{2,7,14–16}, as indicated by ubiquitous Cr-clinopyroxene/spinel/phlogopite aggregates (mm-scale) or veins (mm- to cm-scale) in mantle xenoliths of the Natron Lake magmatic province^{14,17} (Fig. 1). Due to their lower solidus temperature, metasomatic pyroxenite veins containing phlogopite (and/or amphibole) are likely to play an important role in the total melt production of a heterogeneous mantle source^{4,18}.



Fig. 1: Metasomatic veins in mantle peridotite. Representative photograph and microphotograph of the starting material. (A) Peridotite C9 crosscut by metasomatic C9-Veins. (B) Plane-polarized micrograph of C9-Vein comprising clinopyroxene (Cpx), phlogopite (Phl), and ilmenite (Ilm).

The melting of volatile-rich peridotite^{19,20}, metasomatized peridotite²¹, or metasomatic mantle veins^{4,5} has a strong potential to produce alkaline magmas. However, most previous experiments have yielded liquids with relatively high SiO_2 (>40 wt%) and low Fe-Ti contents compared to the most silica-undersaturated magmas of the EAR, which are interpreted to be primitive melts^{6,22,23} (see Dasgupta et al.¹⁹ and references therein). Although a common metasomatic vein assemblage in mantle xenolith suites from alkaline provinces (clinopyroxene (Cpx) + phlogopite (Phl) + ilmenite (Ilm)) corresponds to a Si-poor and Fe-Ti-rich composition, its melting behaviour has never been investigated. Because the CO₂-H₂O contents of experimental melts derived from metasomatized protholiths are rarely documented, it is challenging to directly compare experimental results to natural data. Here, we combine direct observations of mantle xenoliths from the OL magmatic province with experimental petrology to obtain key information on the nature and composition (including H₂O-CO₂ contents) of primary melts produced from a Cpx-Phl-Ilm metasomatic vein representing a typical metasomatic lithology beneath the North Tanzanian sector of the EAR. Based on our results, we propose that the resulting extremely volatile-rich magmas likely contribute to the genesis of CO₂-rich alkaline magmas in rift settings, and ultimately to carbonatite genesis.

3 Results

Mantle xenoliths in the Natron Lake igneous province are round to subangular blocks of spinel lherzolites, harzburgites, wehrlites, and dunites³ (Fig. 1A). They show evidence of a hydrous metasomatic event that resulted in the formation of mm-scale aggregates or mm- to cmscale veins comprising Cr-clinopyroxene, spinel, phlogopite, and rarely amphibole, without any evidence of deformation; spinel is replaced by ilmenite (FeTiO₃) in veins. We separated a metasomatic vein comprising clinopyroxene (50%), phlogopite (35%), and ilmenite (15%) from its host peridotite xenolith and crushed it for use as the starting material in a series of melting experiments (Fig. 1B; Supplementary Material Table 1). The bulk composition of the vein is rich in alkaline and volatile elements (0.8 wt% Na₂O, 2.2 wt% K₂O, 0.23 wt% CO₂, 0.95 wt% H₂O) and TiO₂ (9.6 wt%, accounting for the presence of ilmenite; Extended Data Table 1). Although carbonates of superficial origin have been observed in other peridotites from this region³, none are observed in this vein, and its high carbon content cannot be due to pedogenic processes. The high volatile content of the vein is rather explained by the presence of phlogopite (OH-rich) and the abundance of viewable CO_2 -rich fluid inclusions in the pyroxenes (Extended Data Figs. 1 and 2). Pyroxenes in the host peridotite are devoid of such fluid inclusions, which are thus restricted to and characteristic of the metasomatic veins. The starting powder was loaded into thick $Au_{80}Pd_{20}$ capsules, and equilibrated at a pressure of 2 GPa and temperatures between 1140 and 1280 °C using a 1/2" piston-cylinder apparatus (LMV, Clermont-Ferrand, France). During the experiments, the partial melts were extracted from the solid matrix and collected in traps (see Methods and Extended Data Fig. 3) mainly due to the temperature gradient between the bottom and top of the capsule^{20,24}. To document the differentiation paths of these melts at lower pressure, we performed crystallization experiments at 1 GPa using the melt produced at 2 GPa and 1150 °C as the starting material (see details in Supplementary Material).

In the partial melting experiments, the melt fraction increases from 4 wt% at 1150 °C to >50 wt% at 1280 °C (Fig. 2). No properly quenched glass was observed at 1140 °C, although we observed dendritic crystals suggesting the presence of a melt pool (<10 μ m) in the trap, which fully crystallized during the quench. The concentrations of phlogopite and ilmenite continuously decrease with increasing run temperature, and both phases are absent at 1280°C. Clinopyroxene is present and its composition stable at all investigated temperatures. The melting reaction is incongruent and produces olivine (OI): 0.60 Phl + 0.35 Ilm + 0.29 Cpx = 1.00 melt + 0.24 Ol.



Fig. 2: Volatile contents in experimental melts produced from metasomatic veins. The evolutions of CO2 and H20 contents are shown as a function of temperature. The "TiO2 (wt%)" colour scales indicates the Ti content of the melt as determined by electron microprobe, and the "Microprobe Total (%)" colour scale indicates the microprobe analytical totals, which are consistent with the volatile contents of the melts. At bottom, grey (white) squares indicate the presence (absence) of a given phase at each temperature, and percentages indicate melt fractions.

Major element concentrations were determined by electron microprobe at the LMV. FeO, Al_2O_3 , K_2O , MgO, CaO, and MnO contents in the melt are stable from 1150 to 1280 °C, whereas SiO_2 and TiO_2 contents increase from 28.6 to 34.1 wt% and 9.9 wt% to 16.2 wt%, respectively, and Na_2O content decreases from 2.2 to 1.1 wt% (Extended Data Table 1). The TiO_2 contents of the experimental melts are higher than those of natural primitive melilitites (5.6 wt% TiO_2 , on $average^{23}$), whereas $CaO + Na_2O + K_2O$ and $SiO_2 + Al_2O_3$ in the melts range from 16.2 to 18.8 wt% and from 40.1 and 43.3 wt%, respectively (Fig. 3), similar to primitive melilitite rock suites.

 CO_2 and H_2O concentrations in the melts were determined *in situ* using a Cameca IMS-1280 HR2 at the CRPG-CNRS (Nancy, France). Analytical settings and calibration procedures are presented in the Methods. We performed 31 glass analyses in the five samples containing properly quenched melt (Supplementary Table 5). Overall, melt CO_2 and H_2O contents gradually decrease with increasing temperature (i.e. with increasing melt fraction). On average, CO_2 contents range from 7.2 wt% at 1150 °C to 0.8 wt% at 1280 °C, and H_2O from 5.8 wt% at 1150 °C to 2.8 wt% at 1280 °C (Fig. 2). The low microprobe analytical totals at 1150 and 1180 °C (85.9 and 88.5 wt%, respectively) are in good agreement with the very high CO_2 and H_2O contents.



Fig. 3: Major element compositions of experimental melts compared to natural samples. Melts from our melting experiments at 2 GPa are coloured as a function of temperature. The target symbol indicates the composition of the 1150 °C melt after crystallization at 1 GPa. The blue arrow thus indicates the compositional evolution of the 1150 °C melt during crystallization. Triangles represent mixing of the fractionated melt (the target symbol) with melt from a hydrated peridotite25; the percentage shown for each symbol indicates the percentage of fractionated, volatile-rich melt. Nephelinites and melilitites corresponding to natural alkaline lavas from the EAR are from23.

4 Discussion

4.1 The production of volatile-rich melts

Our experimental results show that the partial melting of metasomatic mantle lithologies beneath the only active volcano erupting carbonatites can produce the most volatile-rich melts ever produced experimentally by melting a natural mantle rock. Therefore, these lithologies are good candidates for the sources of volatile-rich melilitites and Mg-nephelinites. These results also highlight that volatile-rich magmas deriving from metasomatized mantle domains can be produced at relatively high degrees of melting (about 4%, compared to <<1% partial melting required for a C-poor peridotite source¹²), making their extraction from mantle domains more plausible. Even if, globally, the mantle is C-poor, such volatile-rich melts derive from C-rich lithospheric heterogeneities, consistent with Foley and Fischer¹¹, who suggested that subcontinental lithospheric mantle domains below rifts are enriched in C. Furthermore, because the bulk metasomatic vein/melt partition coefficients of CO₂ and H₂O decrease with decreasing temperature (from 0.29 at 1280 °C to 0.03 at 1150 °C for CO₂, and from 0.39 to 0.16 for H₂O), these species remain highly incompatible during cooling and have the potential to be greatly concentrated in residual melts at lower melt fractions.

4.2 The fate of volatile-rich melts

The major element compositions of the melts formed by melting a metasomatic vein herein are Ti-melilitites with Ti and K contents above those of local and worldwide primitive melilitite rock suites²³ (Fig. 3). Therefore, these experimental melts do not represent the direct parental melts of the alkaline igneous series. However, melts with such high Ti and volatile contents are likely to be highly reactive while percolating through mantle lithologies, and may experience both crystallization and interactions with either the peridotitic mantle itself or melts extracted from it. Therefore, we here assess the fate of incipient volatile-rich melts based on the results of our lower pressure crystallization experiments and experimental melts derived from hydrous peridotite at similar temperatures²⁵. The solid phases produced in our 1-GPa crystallization experiments are geikielite (Mg-ilmenite, MgTiO₃), phlogopite, olivine, clinopyroxene, and apatite; perovskite and titanite are present as accessory minerals in one sample. These phases are also observed as euhedral to sub-euhedral phenocrysts in natural melilitites of the EAR²³. Crystallization of these phases depletes the melt in Ti, Fe, and Mg and enriches it in Si, Al, Mn, K, Na, and Ca relative to the parental melt at 1150 °C (Fig. 3), thus producing a composition rather comparable to melilitites and Mg-nephelinites, the primitive endmembers of the undersaturated alkaline series. However, the K content of our experimentally crystallized melt (4.3 wt%) is higher than that in natural melilitites and nephelinites (0.2–3 wt%). This discrepancy can be resolved if the volatile-rich melts, whether derived from metasomatic veins at high pressure or their daughter melts produced by fractional crystallization at lower pressure, interact with the host peridotite during their migration to shallower depths ²⁶. For instance, a 75:25 mixture of volatile-rich melt (the composition from the 1 GPa crystallization experiment) with partial melt from the host peridotite²⁵ matches the K₂O compositions of natural melilitites from the EAR, and a 50:50 mixture matches those of EAR Mg-nephelinites (Fig. 3).

Volatile-rich melts are thus likely to crystallize Ti-rich phases and mix with Ti-poor mantle melts during their transfer to shallower depths, eventually attaining compositions corresponding to natural primitive alkaline melts (Fig. 3). Therefore, we can assess the evolution of the volatile contents of the melts during these processes. Despite the presence of phlogopite in the 1 GPa crystallization experiments, H₂O remains highly incompatible, and the H₂O and CO₂ contents in the residual melt increase with increasing degree of crystallization. Mixing the volatile-rich melts with melts from the host peridotite will dilute these volatile concentrations, but only to a limited extent; for example, the residual melt contains 7.8 wt% CO₂ and 7 wt% H₂O in a 75:25 mixture of volatile-rich melt with partial melt from host peridotite²⁵.

Metasomatic veins can therefore eventually produce alkaline silicate melts similar to the most primitive melts of the alkaline series, which are parental to carbonatites, and we have shown for the first time that these melts are extremely volatile-rich. Therefore, extremely low degrees of melting are not required to produce carbonatites. Furthermore, the evolution of such volatile-rich magmas in crustal-scale plumbing systems would likely result in protracted differentiation, thereby generating compositions with even higher volatile contents and thus capable of reaching the immiscibility solvus of carbonatite melts. Our results thus suggest that metasomatic veins play an essential role in the genesis of CO_2 -rich silicate alkaline magmas, despite their low proportion in the lithospheric mantle (2–5%²⁷).

The genesis of such extremely volatile-rich magmas in areas associated with metasomatized lithospheric domains should also receive focus in terms of volcanic hazard assessment because such magmas may trigger highly explosive eruptions²⁸. In such areas, highly explosive eruptions might not exclusively involve evolved magmas extracted from mid-crustal reservoirs, but also volatile-rich mafic magmas migrating from deep crustal or shallow mantle reservoirs within a few hours in a mode of emplacement similar to that of kimberlites²⁹.

154

5 References

- 1. Muirhead, J. D. *et al.* Displaced cratonic mantle concentrates deep carbon during continental rifting. *Nature* **582**, 67–72 (2020).
- 2. Fischer, T. P. *et al.* Upper-mantle volatile chemistry at Oldoinyo Lengai volcano and the origin of carbonatites. *Nature* **459**, 77–80 (2009).
- Casola, V., France, L., Galy, A., Bouden, N. & Villeneuve, J. No evidence for carbon enrichment in the mantle source of carbonatites in eastern Africa. *Geology* 48, 971–975 (2020).
- 4. Pilet, S., Baker, M. B. & Stolper, E. M. Metasomatized lithosphere and the origin of alkaline lavas. *Science (80-.).* **320**, 916–919 (2008).
- 5. Rooney, T. O. The Cenozoic magmatism of East Africa: Part V Magma sources and processes in the East African Rift. *Lithos* **360–361**, 105296 (2020).
- 6. Dawson, J. B. The geology of Oldoinyo Lengai. *Bull. Volcanol.* **24**, 349–387 (1962).
- Mollex, G. *et al.* Tracing helium isotope compositions from mantle source to fumaroles at Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania. *Chem. Geol.* 480, 66–74 (2018).
- 8. Weidendorfer, D., Schmidt, M. W. & Mattsson, H. B. A common origin of carbonatite magmas. *Geology* **45**, 507–510 (2017).
- 9. Woolley, A. R. & Kjarsgaard, B. A. Paragenetic types of carbonatite as indicated by the diversity and relative abundances of associated silicate rocks: Evidence from a global database. *Can. Mineral.* **46**, 741–752 (2008).
- Brooker, R. A. & Kjarsgaard, B. A. 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. *J. Petrol.* 52, 1281–1305 (2011).
- 11. Foley, S. F. & Fischer, T. P. An essential role for continental rifts and lithosphere in the deep carbon cycle. *Nat. Geosci.* **10**, 897–902 (2017).
- Hirschmann, M. M. Partial melt in the oceanic low velocity zone. *Phys. Earth Planet. Inter.* **179**, 60–71 (2010).
- 13. Stamm, N. & Schmidt, M. W. Asthenospheric kimberlites: Volatile contents and bulk compositions at 7 GPa. *Earth Planet. Sci. Lett.* **474**, 309–321 (2017).
- 14. Dawson, J. B. & Smith, J. V. Metasomatised 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. to Mineral. Petrol.* **100**, 510–527 (1988).

- 15. Rudnick, R. L., McDonough, W. F. & Chappell, B. W. Carbonatite metasomatism in the northern Tanzanian mantle: petrographic and geochemical characteristics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **114**, 463–475 (1993).
- Aulbach, S., Rudnick, R. L. & McDonough, W. F. Li-Sr-Nd isotope signatures of the plume and cratonic lithospheric mantle beneath the margin of the rifted Tanzanian craton (Labait). *Contrib. to Mineral. Petrol.* 155, 79–92 (2008).
- Griffin, W. L., O'Reilly, S. Y. & A., S. Mantle metasomatism beneath western Victoria, Australia: II. Isotopic geochemistry of Cr-diopside lherzolites and Al-augite pyroxenites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 449–459 (1988).
- 18. Lloyd, F. E., Arima, M. & Edgar, A. D. Partial melting of a phlogopite-clinopyroxenite nodule from south-west Uganda: an experimental study bearing on the origin of highly potassic continental rift volcanics. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **91**, 321–329 (1985).
- Dasgupta, R., Hirschmann, M. M. & Smith, N. D. Partial melting experiments of peridotite +
 CO₂ at 3 GPa and genesis of alkalic ocean island basalts. *J. Petrol.* 48, 2093–2124 (2007).
- 20. Baasner, A., Médard, E., Laporte, D. & Hoffer, G. Partial melting of garnet lherzolite with water and carbon dioxide at 3 GPa using a new melt extraction technique: implications for intraplate magmatism. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **171**, (2016).
- Condamine, P. & Médard, E. Experimental melting of phlogopite-bearing mantle at 1 GPa: Implications for potassic magmatism. *Earth Planet. Sci. Lett.* **397**, 80–92 (2014).
- 22. Mana, S. *et al.* Geochronology and geochemistry of the Essimingor volcano: Melting of metasomatized lithospheric mantle beneath the North Tanzanian Divergence zone (East African Rift). *Lithos* **155**, 310–325 (2012).
- Mattsson, H. B., Nandedkar, R. H. & Ulmer, P. Petrogenesis of the melilititic and nephelinitic rock suites in the Lake Natron-Engaruka monogenetic volcanic field, northern Tanzania. *Lithos* 179, 175–192 (2013).
- 24. Sorbadere, F., Médard, E., Laporte, D. & Schiano, P. Experimental melting of hydrous peridotite-pyroxenite mixed sources: Constraints on the genesis of silica-undersaturated magmas beneath volcanic arcs. *Earth Planet. Sci. Lett.* **384**, 42–56 (2013).
- Hirose, K. & Kawamoto, T. Hydrous partial melting of lherzolite at 1 GPa: The effect of H₂O on the genesis of basaltic magmas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **133**, 463–473 (1995).
- 26. Vlastélic, I. et al. Control of source fertility on the eruptive activity of Piton de la Fournaise

volcano, La Réunion. *Sci. Rep.* 8, 1–7 (2018).

- 27. Hirschmann, M. M. & Stolper, E. M. A possible role for garnet pyroxenite in the origin of the 'garnet signature' in MORB. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **124**, 185–208 (1996).
- 28. Burnham, C. W. Energy release in subvolcanic environments; implications for breccia formation. *Econ. Geol.* **80**, 1515–1522 (1985).
- Berghuijs, J. F. & Mattsson, H. B. Magma ascent, Fragmentation and depositional characteristics of 'dry' maar volcanoes: Similarities with vent-facies kimberlite deposits. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 252, 53–72 (2013).

6 Methods

6.1 Characterization of the starting material

6.1.1 Major element compositions

The starting material (C9-Vein) is a natural phlogopite clinopyroxenite (50% clinopyroxene, 35% phlogopite, and 15% ilmenite by volume) vein 1 cm wide crosscutting its host peridotite (C9). Clinopyroxenes are euhedral millimetric grains, whereas phlogopite and ilmenite are present as millimetric intergranular anhedral grains. Clinopyroxenes contain numerous CO₂-rich fluid inclusions (Extended Data Figs. 1 and 2). The host peridotite C9 is a protogranular wehrlite³⁰ collected around Eledoi, Tanzania, comprising olivine, green clinopyroxene, phlogopite, and spinel. Bulk-rock and mineral compositions of C9 and C9-Vein are reported in Extended Data Table 1. Compared to the host peridotite, clinopyroxenite C9-Vein contains lower concentrations of MgO, Cr₂O₃, and NiO, and higher concentrations of Al₂O₃, TiO₂, CaO, Na₂O, and K₂O. In both samples, K₂O is more abundant than Na₂O (K₂O/Na₂O = 1.3 in C9 and 2.64 in C9-Vein). The strong difference in TiO_2 content between the peridotite (0.1 wt%) TiO_2) and the vein (9.8 wt% TiO_2) is due to the presence of ilmenite (FeTiO_3) exclusively in the vein. C9 and C9-Vein have similar respective bulk SiO₂ (40.1 and 40.6 wt%), MnO (0.16 and 0.12 wt%), and Fe_2O_3 contents (11.2 and 11.6 wt% Fe_2O_3). Unlike clinopyroxenes in the vein (0.03 wt% Cr₂O₃), those in the host peridotite are Cr-rich (2.1 wt% Cr₂O₃). Phlogopites in both lithologies are K_2 O-rich (9.3 wt% in C9, 9.4 wt% in C9-Vein, K_2 O/Na₂O = 7.60 in C9 and 7.85 in C9-Vein) and display the same major element concentrations, except for Cr_2O_3 (1.02 wt% in C9, 0.17 wt% in C9-Vein). The major element composition of C9 is comparable to those of peridotite xenoliths from the nearby Lashaine volcano, Tanzania (89-669 wehrlite³⁰), but has higher Fe_2O_3 and MgO contents (10.51 wt% and 43.7 wt%, respectively, at Lashaine), and lower Al₂O₃, CaO, and Na₂O contents (0.55 wt%, 1.75 wt%, and 0.24 wt%, respectively at Lashaine). The CaO/Al_2O_3 ratio (1.7) and SiO_2 content (40.09 wt%) of sample C9 are similar to those of garnetfree peridotites from Lashaine and Labait volcanoes^{31,32}.

6.1.2 Raman analysis

Raman analysis of fluid inclusions in the clinopyroxene crystals of C9-Vein were performed at the LMV using an InVia confocal Raman micro-spectrometer manufactured by Renishaw and equipped with a 532 nm diode laser, a 1024×256 -pixel Peltier-cooled CDD detector, a motorized *x-y* stage, and a Leica DM 2500 M optical microscope. Laser power was

reduced to 10% of the nominal output power (200 mW) using filters. A 2,400 grooves/mm grating was used analyses, resulting in a spectral resolution better than 1 cm⁻¹. Calibration of the spectrometer was performed on a Si 520.5 cm⁻¹ standard. Band assignments are from Frezzotti et al.³³.

Fluid inclusion spectra show the main spectral features of CO₂ fluids, with the ¹²CO₂ bands of the Fermi doublet bounded by the 'hot' bands (Extended Data Figure 2). 'Hot' bands are the result of the combined effect of (i) the anharmonicity of the vibrational levels and (ii) the increase of populations of excited vibrational levels with temperature³⁴. No other gaseous species were detected. Other peaks in the 100–4000 cm⁻¹ spectral windows are related to the host clinopyroxene. In some fluid inclusions, a weak peak at 1094 cm⁻¹ is present, potentially indicating the precipitation of carbonates (magnesite) within the CO₂-rich fluid inclusions.

6.2 Experimental techniques

6.2.1 Melting experiments

Fragments of sample C9-Vein were separated and crushed to <50 μm in an agate mortar to produce the starting material for the experiments. The resulting powder was stored in an oven at 125 °C to limit adsorption of atmospheric water. Partial melting experiments were performed in a 1/2" end-loaded piston-cylinder apparatus (LMV) at a nominal pressure of 2.2 GPa corresponding to a true pressure of ~ 2 GPa (10% friction correction) and at temperatures between 1140 °C and 1280 °C. Run durations ranged from 48 to 72 hours. We used NaCl-Pyrexgraphite furnace assemblies and thick-walled (~0.75 mm) Au₈₀Pd₂₀ capsules ~4 mm tall and 4 mm in diameter^{20,24} (see schematic in Baasner et al.²⁰). Capsules were first loaded with \sim 16 mg of starting material, then a thin Au₈₀Pd₂₀ disc was placed on top of the powder. After loading, the container was dried in a furnace overnight at 125 °C. A thick Au₈₀Pd₂₀ cap was then pushed into the bore hole of the container using a bench vise, and the cap and container were welded together. The capsules were designed such that the liquid phase produced by partial melting of the starting material was extracted and trapped in the empty space between the disc and the capsule wall³⁵ (Extended Data Figure 3). This technique exploits the thermal gradient inside the piston-cylinder assembly; the temperature at the level of the melt trap was 30 °C cooler than the thermocouple temperature²⁴. At the end of the experiments, the capsule was sectioned lengthwise, mounted in epoxy, and polished on nylon pads without diamond paste to avoid contaminating the samples.

6.2.2 Crystallization experiments

To document the differentiation path at lower pressures of the experimentally derived melts, we performed crystallization experiments at 1 GPa using the melt composition obtained from the melting experiment at 2 GPa and 1150 °C as the starting material: 32.9 wt% SiO₂, 14.3 wt% Fe₂O₃, 6.7 wt% Al₂O₃, 12.2 wt% CaO, 12.7 wt% MgO, 2.6 wt% Na₂O, 3.8 wt% K₂O, 11.3 wt% TiO₂, and 3.5 wt% P₂O₅. The starting material was prepared from a mixture of reagent-grade oxides and carbonates, decarbonated in a platinum capsule at 1000 °C for 1 h, melted at 1400 °C for 3 h, and finally quenched in water. The obtained glass was ground in an agate mortar. Experiments were performed in a 3/4" non-end-loaded piston-cylinder apparatus (LMV). The capsules were loaded with approximately 40 mg of powder plus distilled water or oxalic acid dihydrate. The composition of the starting material, the final phase assemblages, and some phase compositions are documented in Extended Data Fig. 4 and Supplementary Tables 2 and 3.

To account for the crystallization process (Fig. 3), we modelled the 30% fractional crystallization of a cumulate composition of 40% geikielite, 30% phlogopite, 20% clinopyroxene, and 10% olivine using clinopyroxene and phlogopite compositions from²³.

6.3 Analytical techniques

In-situ chemical analyses of C9-Vein and C9 have performed on polished thin sections (30 µm thickness). Bulk C9-Vein and C9 major compositions were obtained National Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (Nancy, France).

6.3.1 Major elements

Major elements in the run products were analysed using the CAMECA SXFive-Tactis electron microprobe at the LMV (Extended Data Table 1). Analyses of clinopyroxene, olivine, and ilmenite were performed using a focused beam operating at 15 kV and 15 nA beam current. A defocused 10- μ m-diameter electron beam was used for phlogopite analyses. The beam current was reduced to 2 nA and the beam size to 5 μ m for glass analyses.

*6.3.2 Quantifying CO*² *and H*²*O contents*

CO₂ and H₂O contents were quantified by secondary ion mass spectrometry (SIMS). To avoid carbon contamination from the carbon coating used for microprobe analyses, the samples were cleaned and re-polished before gold coating. We stress that although contamination from

the carbon coating may persist after re-polishing, this should only impact analyses of very Cpoor materials, and our analyses of materials containing several wt% CO₂ should be unaffected. SIMS analyses were performed using the CAMECA 1280 HR2 SIMS at the CRPG-CNRS. A Cs⁺ primary Gaussian beam of 0.8 nA accelerated at 10 kV was focused to a 15-µm-wide spot size. A normal-incidence electron gun was used for charge compensation. Pre-sputtering was performed for 90 s over a 15 × 15 µm area to remove any remaining carbon contamination. Negative secondary ions ¹²C, ¹⁷O, ¹⁶O¹H, ¹⁸O, ¹⁹F, ²⁷Al, ³⁰Si, ³²S, and ³⁵Cl were measured in monocollection mode at a mass resolution of 7,500 in order to separate ¹⁷O from ¹⁶O¹H, and an energy slit of 30 eV was used without energy offset. The sample chamber vacuum was kept below 2×10^{-9} torr using a liquid nitrogen trap. Measurements were conducted by ion counting on electron multipliers (EM) for ¹²C, ¹⁷O, ¹⁹F, ³²S, and ³⁵Cl, and on faraday cups (FC2) with 10¹² ohm resistors for ¹⁶O¹H, ¹⁸O, ¹⁹F, and ³⁰Si. Each analysis consisted of 8 scans, with counting times of 4 s per scan on each peak, and waiting times of 1 s for EM measurements and 5 s for FC2 measurements.

Because instrumental mass fractionation (IMF) depends on Si and alkaline contents³⁶, analyses of volatile contents by SIMS must use suitable standards. We synthesized new reference materials as standards to compensate for the matrix effects caused by sample chemistry and to correct for IMF. The composition of the starting material for these standards was that of the glass in the sample with the smallest melt fraction (C9V1, 1150 °C, Extended Data Table 1). The starting material was prepared by mixing reagent-grade oxides that were finely ground for 1 hour in an agate mortar. The mixed powder was decarbonated at 1000 °C for 1 h, fused in a platinum crucible at 1400 °C for 3 h, and quenched in water. Fe₂O₃ was reduced to FeO in a furnace at atmospheric pressure (6% H₂, 94% CO₂) for 24 h at 800 °C. Standards CLV4 and CLV5 were synthetized at the LMV using a 1/2" end-loaded piston cylinder apparatus (CLV4, 1 GPa and 1175 °C; CLV5, 2.2 GPa and 1375 °C). The H₂O and CO₂ contents of these standards were determined using a Flash 2000 CHNS analyser (Supplementary Table 4). CLV4 and CLV5 were then used as reference materials for analyses of the experimental samples. CLV4 was enriched in H₂O and CLV5 in CO₂; quenching issues prevented the enrichment of both samples in both species. Because the CO₂ content of CLV4 and the H_2O content of CLV5 are low, the ¹⁶OH⁻ signal of the partial melting experiments was standardized using synthetic glass CLV4, and ¹²C⁻ signal of the partial melting experiments was standardized using synthetic glass CLV5 (Extended Data Figs. 5 and 6).

For H_2O measurements, IMF is strong for basalts (M40, M43, M48³⁷), dacites (IO182, IO184, IO186³⁸), and phonolites (in-house CRPG standards Std0, Std1, Std2, Std3, Std6, Std7,

Std8, Std9) (Supplementary Table 4). The new standard CLV4 developed for H₂O shows a relatively similar IMF to that of Mg-nephelinite standards (Meli4, Meli7, Meli8; Extended Data Fig. 5), which contain very little Si. Given that, among these standards, Mg-nephelinites are the closest in composition to CLV4, this result supports the reliability of our new standard. It is also striking that IMF continuously evolves from basalts, through Mg-nephelinites, to CLV4, matching the progressive decrease in Si at a relatively constant alkaline content (as compared to phonolites, for example).

For CO₂ measurements, IMF is strong for basalts (M40, M43, M48³⁷), dacites (IO182, IO184, IO186³⁸), and phonolites (Std0, Std1, Std2, Std3, Std6, Std7, Std8, Std9) (Supplementary Table 4). Mg-Nephelinites display relatively similar IMFs as basalts at higher carbon contents. The IMF of CLV5 is slightly lower, even at higher carbon content, than Mg-Nephelinites, likely due to the lower Si content or higher Ti content of CLV5. This demonstrates the importance of this new standard for carbon analyses (Extended Data Fig. 6). The stability of the ¹⁶OH⁻ and ¹²C⁻ signals (Extended Data Fig. 7) demonstrates the reliability of our volatile analyses.

7 Methods references

- 30. Mercier, J. C. C. & Nicolas, A. Textures and fabrics of upper-mantle peridotites as illustrated by xenoliths from basalts. *J. Petrol.* **16**, 454–487 (1975).
- Aulbach, S., Rudnick, R. L. & McDonough, W. F. Evolution of the lithospheric mantle beneath the East African Rift in Tanzania and its potential signatures in rift magmas. *Spec. Pap. Geol. Soc. Am.* **478**, 105–125 (2011).
- 32. Lee, C.-T. & Rudnick, R. L. Compositionally stratified cratonic lithosphere: petrology and geochemistry of peridotite xenoliths from the Labait tuff cone, Tanzania. *Int. Kimberl. Conf.* 503–521 (1999).
- Frezzotti, M. L., Tecce, F. & Casagli, A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. J. *Geochemical Explor*. 112, 1–20 (2012).
- Rosso, K. M., and R. J. Bodnar. Microthermometric and Raman spectroscopic detection limits of C02 in fluid inclusions and the Raman spectroscopic characterization of C02. Geochim. Cosmochim. Acta 59.19, 3961-3975 (1995).
- 35. Hoffer, G. Fusion partielle d'un manteau métasomatisé par un liquide adakitique: approches géochimique et expérimentale de la gense et de l'évolution des magmas de l'arriere-arc équatorien. *PhD. Thesis. Université Blaise Pascal* (2008).

- 36. Hauri, E. *et al.* SIMS analysis of volatiles in silicate glasses 1. Calibration, matrix effects and comparisons with FTIR. *Chem. Geol.* **183**, 99–114 (2002).
- 37. Shishkina, T. A., Botcharnikov, R. E., Holtz, F., Almeev, R. R. & Portnyagin, M. V. Solubility of H₂O- and CO₂-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500 MPa. *Chem. Geol.* **277**, 115–125 (2010).
- Behrens, H., Ohlhorst, S., Holtz, F. & Champenois, M. CO₂ solubility in dacitic melts equilibrated with H2O-CO2 fluids: Implications for modeling the solubility of CO₂ in silicic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 4687–4703 (2004).

Acknowledgments:

The authors warmly thank Jean-Luc Devidal (electron microprobe), Emmy Voyer (scanning electron microscopy), Claire Fonquernie (CHNS microanalyses), Federica Schiavi (Raman spectroscopy), Franck Pointud (piston-cylinder assemblies) for technical assistance at the LMV, and Nordine Bouden and Johan Villeneuve (SIMS analyses) at the CRPG. We thank the Tanzania Commission for Science and Technology (COSTECH) for field permits. This work was supported by the Région Grand-Est, and the French National Research Agency through the national program "Investissements d'Avenir" (ANR-10-LABX-21–01/LABEX RESSOURCES21) and the project GECO-REE (ANR-16-CE01–0003–01) through grants to P.I. L. France. This is CRPG contribution number XXXX, and GECO-REE contribution XX.

Contributions

LF and DL have designed the project. LF collected the sample corresponding to the starting material. V.C. and L.F. coordinated the project, wrote the manuscript, and performed petrographic observations. D.L. conceived the experimental design. V.C. and D.L. performed the melting experiments. G.B. performed the Raman analysis. V.C. and E.D. performed the SIMS analysis. All authors discussed the results and reviewed the manuscript.

The authors declare no competing interests.

Reprints and permissions information is available at <u>www.nature.com/reprints</u>.

8 Extended Data



Extended Data Figure 1 | Thin section microphotographs of C9-Vein and its host peridotite (C9) (plane-polarized light). a, Clinopyroxene containing numerous CO₂-rich fluid inclusions in the C9-Vein. b, Enlargement of the area in the clinopyroxene in a showing the C-rich fluid inclusions.
c, Clinopyroxene without fluid inclusion in the host peridotite C9. d, Enlargement of the area in the clinopyroxene, Ilm: ilmenite, Phl: phlogopite, Ol: olivine, C-Incl: CO₂-rich fluid inclusion.



Extended Data Figure 2 Typical Raman spectra obtained in fluid inclusions hosted in clinopyroxene crystals of the C9-Vein.



Extended Data Figure 3 Backscattered electron image of the 1280°C (a) and 1150°C (b) experiments. OI: olivine, G: glass, Cpx: clinopyroxene, D: dendrites.



Extended Data Figure 4 Backscattered electron photograph of the sample C3 containing geikielite, olivine crystals and glass.



Extended Data Figure 5 SIMS calibration for H_2O abundances. Coloured curves indicate the bestfit regression for each standard.



Extended Data Figure 6 SIMS calibration for CO₂ abundances. **b**, is an enlargement for dacites, phonolites and basalts standards in **a**. Coloured curves indicate the best-fit regression for each standard.



Extended Data Figure 7 SIMS signal stability during the analysis of the samples.

Sample		Phase	Mode		FeO	SiO ₂	Na ₂ O	Al_2O_3	K_2O	MgO	CaO	TiO ₂	MnO	Cr_2O_3	NiO	P_2O_5	Total	Mg [#]	$\rm CO_2$	H ₂ O
C9 Vein (bulk)					10.4	39.7	0.8	4.8	2.2	15.8	13.2	9.6	0.11				96.6	70.9	0.23	0.95
		Срх	0.60		4.5	52.3	1.0	1.8	0.1	15.6	22.6	0.9	0.10	0.03	0.0		98.9	83.0		
		Phl	0.24		6.2	38.4	12	14.1	9.4	20.8	0.0	4.2	0.04	0.17	0.1		94.6	84.4		
		llm	0.16		32.2	0.2	0.0	0.3	0.0	10.2	0.1	52.6	0.36	0.12	0.1		96.2	33.6		
C9 Perid. (bulk)					10.1	40.1	0.0	0.2	0.0	48.6	0.3	0.1	0.16				99.5	88.5	0.05	
		OI	0.80		11.6	40.1	0.0	0.0	0.0	46.3	0.1	0.0	0.20	0.03	0.3		98.7	86.5		
		Срх	0.05		2.8	52.3	1.2	1.7	0.0	15.5	22.3	0.7	0.06	2.12	0.0		98.7	90.0		
		Phl	0.10		5.4	38.1	12	14.3	9.3	20.9	0.0	3.9	0.04	1.02	0.1		94.4	86.2		
		Sp	0.05		35.6	0.2	0.0	6.9	0.0	10.0	0.0	8.3	0.37	34.43	0.3		96.2	31.0		
Sample	T (°C)	Phase	Mode	n	FeO	SiO ₂	Na ₂ O	Al_2O_3	K_2O	MgO	CaO	TiO ₂	MnO	Cr_2O_3	NiO	P_2O_5	Total	Mg [#]	$\rm CO_2$	H ₂ O
V5	1280	OL	0.08	9	10.1	40.8	0.0	0.1		48.5	0.3	0.1	0.12		0.1		99.9	89.6		
		Срх	0.35	6	3.9	52.4	0.5	3.0	0.0	17.6	21.0	1.7	0.06	0.08			100.3	88.8		
		Phl	0.00		х	х	х	х	х	х	х	х	х	х	х	х				
		llm	0.00		х	х	x	х	х	х	х	х	х	x	х	х				
		Melt	0.57	10	10.9	34.1	1.1	6.4	3.8	11.1	10.5	16.2	0.16	0.02		0.8	95.1		0.79	2.45
V3	1250	OL	0.03	6	12.1	40.1	0.0	0.0		46.8	0.3	0.1	0.16		0.1		99.8	87.3		
		Срх	0.55	6	4.8	52.2	0.9	2.4	0.0	15.8	22.0	1.2	0.08	0.02			99.4	85.4		
		Phl	0.17	2	6.6	37.3	0.1	13.8	10.3	17.7	0.1	9.1	0.05	0.03			95.0	82.7		
		llm	0.11	4	31.1	0.1	0.0	1.1	0.0	13.3	0.3	52.7	0.27	0.12			99.0			
		Melt	0.13	8	12.0	33.0	1.8	6.6	4.2	10.6	9.5	13.1	0.19	0.05		1.4	92.2		1.74	2.92
V2	1200	OL	0.02	5	10.2	40.6	0.0	0.0		48.5	0.3	0.2	0.16		0.1		100.1	89.4		
		Срх	0.57	5	4.8	52.8	0.9	2.2	0.0	15.8	22.0	1.1	0.08	0.02			99.8	85.5		
		Phl	0.20	3	6.3	38.6	0.2	13.9	10.2	19.1	0.1	8.1	0.03	0.03			96.5	84.4		
		llm	0.14	4	35.3	0.1	0.0	1.3	0.0	12.6	0.2	48.1	0.22	0.17			98.0			
		Melt	0.07	5	11.3	33.4	2.1	6.2	4.1	10.8	9.8	12.7	0.18	0.02		0.9	91.5		3.04	3.65
V4	1180	OL	0.02	3	12.9	40.4	0.0	0.0		46.9	0.2	0.1	0.14		0.1		100.8	85.2		
		Срх	0.57	4	4.8	53.1	0.9	2.0	0.0	15.6	22.3	0.9	0.10	0.01			99.7	85.2		
		Phl	0.21	3	6.5	39.3	0.3	14.2	9.8	19.5	0.3	7.5	0.04	0.05			97.6	84.2		
		llm	0.14	2	32.5	0.1	0.0	0.9	0.0	12.5	0.2	52.4	0.23	0.13			98.9			
		Melt	0.06	7	11.9	29.7	2.2	5.9	3.2	11.4	10.5	10.9	0.20	0.05		2.6	88.5		4.99	4.19
V1	1150	OL	0.02	5	12.7	40.0	0.0	0.1		46.2	0.3	0.2	0.16		0.1		99.8	86.6		
		Срх	0.58	2	4.6	53.4	0.9	2.0	0.0	15.7	22.6	1.1	0.09	0.01			100.4	85.8		
		Phl	0.22	2	6.5	38.4	0.3	13.8	10.1	18.9	0.1	6.7	0.04	0.02			94.9	83.8		
		llm	0.14	1	33.0	0.1	0.0	0.9	0.0	12.4	0.2	51.8	0.22	0.10			98.9			
		Melt	0.04	7	11.2	28.6	2.2	5.8	3.3	11.1	10.6	9.9	0.17	0.00		3.0	85.9		7.19	5.77
V6	1140	OL	0.00		х	х	х	x	х	х	х	х	х	х	х	х				
		Срх	0.59	5	4.6	53.4	0.9	1.9	0.0	15.8	22.7	1.0	0.08	0.02			100.3	86.0		
		Phl	0.25	5	6.4	38.9	0.3	13.6	10.1	19.7	0.2	6.3	0.03	0.06			95.7	84.6		
		llm	0.16	6	35.6	0.1	0.0	1.0	0.0	11.6	0.2	49.3	0.23	0.10			98.2			
		Melt	0.00		x	х	х	х	х	x	х	х	х	х	х	x			х	x

Extended Data Table 1 Major element compositions of the starting material and run products between 1280°C and 1140°C at 2 GPa. Oxydes are in wt.%. n is the number of EPMA analysis.
"Mode" refers to the percentage of each phase in the samples. Perid: peridotite, Olivine, Cpx: clinopyroxene, Phl: phlogopite, Ilm: ilmenite. "x" means that the phase was absent in the sample.

Sample	Analysis name	Masse (mg)	C (wt.%)	H (wt.%)	CO ₂ (wt.%)	H ₂ O (wt.%)
C9-Vein	1	5.2	0.067	0.116	0.25	1.04
	2	22.2	0.062	0.104	0.23	0.93
	3	17.3	0.063	0.108	0.23	0.97
	4	989.3	0.062	-	0.23	-
	5	931.2	0.062	-	0.23	-
C9	6	1019.9	0.011	-	0.04	-
	7	1077.5	0.017	-	0.06	-
	8	1029.3	0.017	-	0.06	-

9 Supplementary Material

Supplementary Material Table 1 | CO₂ and H₂O bulk compositions of C9 and C9-Vein. CO₂ and H₂O bulk compositions of C9 and C9-Vein are reported in table S2. Analyses 1,2 and 3 have been acquired with a FLASH 2000 CHNS analyzer (LMV, Clermont-Ferrand, France) and analyses 4 to 8 by EMIA 320V analyzer(Institut Jean Lamour, Nancy, France).

	P (GPa)	T (°C)	% H ₂ O	% CO ₂	Phase assembly
C1	1	1125	4.0 %		Ol, Gei, Phlo, Cpx, Ap, Gl
C2	1	1125	8.0 %		Ol, Gei, Phlo, Cpx, Ap, Gl
C3	1	1125	2.5 %	6.1 %	Ol, Gei, Gl
C4	1	1175	3.9 %		Ol, Gei, Phlo, Cpx, Ap, Gl accessory phase: Perov
C5	1	1175	8.05 %		Ol, Gei, Gl

Supplementary Material Table 2 Composition of starting material and final phase assemblages contents in each crystallization experiment. OI: Olivine, Geikielite (Mg-rich ilmenite), Phlo: phlogopite, Cpx: clinopyroxene, Ap: apatite, Perov: perovskite GI: glass. H2O and CO2 contents refer to the starting material contents in each crystallization experiment.

	SiO ₂	TiO ₂	AI_2O_3	Cr ₂ O ₃	FeOt	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
Gei	0.08	55.19	0.35	0.02	28.36	0.01	15.19	0.08	0.06		99.35
OI	40.43	0.10	0.01	0.02	10.34		48.36	0.24			99.51

Supplementary Material Table 3 Representative analyses of Olivine (Ol) and Geikielite (Gei) in sample C3 determined by EPMA (oxide wt%).

Sample	Na ₂ O	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Cr_2O_3	MnO	FeO	NiO	SiO ₂	AI_2O_3	P_2O_5	CO_2	H_2O
CLV4	4.47	8.28	12.66	3.75	10.25	0.01	0.04	10.03	0.03	35.48	8.05	4.01		2.95
CLV5	2.89	12.05	11.97	3.44	10.33	0.00	0.03	12.43	0.09	33.25	7.33	3.27	2.93	
M40	2.24	6.66	10.59	0.22	0.92		0.17	8.93		47.51	17.27		0.22	3.07
M43	2.17	6.65	10.59	0.23	0.88		0.22	8.82		47.46	17.21		0.32	2.62
M48													0.02	0.77
Std-0	10.69	0.4	1.98	8.24	1.01			7.89		54.34	15.26		0.01	0.00
Std-1	10.69	0.4	1.98	8.24	1.01			7.89		54.34	15.26		0.06	1.00
Std-2	10.69	0.4	1.98	8.24	1.01			7.89		54.34	15.26		1.29	1.78
Std-3	10.69	0.4	1.98	8.24	1.01			7.89		54.34	15.26		0.84	4.62
Std-6	10.69	0.4	1.98	8.24	1.01			7.89		54.34	15.26		0.37	6.70
Std-7	10.69	0.4	1.98	8.24	1.01			7.89		54.34	15.26		0.15	4.03
Std-8	10.69	0.4	1.98	8.24	1.01			7.89		54.34	15.26		0.37	3.69
Std-9	10.69	0.4	1.98	8.24	1.01			7.89		54.34	15.26		0.71	1.63
MELI-4	2.39	17.7	12.17	1.33	4.19		0.01	7.8		43.13	10.42		0.98	1.45
MELI-7	2.39	17.7	12.17	1.33	4.19		0.01	7.8		43.13	10.42		2.09	1.77
MELI-8	2.39	17.7	12.17	1.33	4.19		0.01	7.8		43.13	10.42		1.57	2.69
MELI-10	2.39	17.7	12.17	1.33	4.19		0.01	7.8		43.13	10.42		1.33	0.32
1820	3.68	2.14	4.89	2.55	0.66		0.07	4.73		65.84	15.44		0.14	2.38
184u	3.68	2.14	4.89	2.55	0.66		0.07	4.73		65.84	15.44		0.13	6.94
1860	3.68	2.14	4.89	2.55	0.66		0.07	4.73		65.84	15.44		0.26	0.55

Supplementary Material Table 4 Major and volatile compositions of standards. Oxydes are in wt.%.Basaltes M40, M43 and M48 are from Shishkina et al. (2010). Dacites IO182, IO184 and IO186 are from Begrens et al. (2004). Phonolites (Std0, Std1, Std2, Std3, Std6, Std7, Std8, Std9) and Mg-nephelinites (Meli4, Meli7, Meli8, Meli10) are in house CRPG standards.
T(°C)	Sample name	CO ₂ (wt%)	H ₂ O (wt%)
1280	V5B_1	0.79	2.04
	V5B_2	0.72	1.94
	V5B_3	0.77	1.97
	V5B_4	0.82	1.97
	V5B_5	0.81	1.96
	V5B_6	0.84	1.96
	V5B_7	0.79	1.92
	V5B_8	0.76	1.90
	Average	0.79	1.96
1250	V3A_1	2.07	2.97
	V3A_2	1.66	2.80
	V3A_3	1.65	2.73
	V3A_4	1.67	2.78
	V3A_5	1.63	2.73
	Average	1.74	2.80
1200	V2A_1	3.05	3.46
	V2A_2	2.82	3.62
	V2A_4	3.06	3.35
	V2A_5	3.22	3.34
	Average	3.04	3.44
1180	V4B_1	4.80	4.03
	V4B_2	5.43	4.07
	V4B_3	4.60	3.72
	V4B_4	4.59	3.88
	V4B_5	5.07	4.00
	V4B_6	5.67	3.96
	V4A_1	4.60	4.53
	V4A_2	5.16	4.99
	Average	4.99	4.15
1150	V1A_1	7.20	5.62
	V1A_2	8.25	7.22
	V1B_1	6.37	6.49
	V1B_2	6.95	8.16
	Average	7.19	6.88

Supplementary Material Table 5 | CO₂ and H₂O compositions of the melts in the run products.A and B refer to the two sides of the lengthwise sectioned capsules.

Le chapitre précédent a permis d'explorer la capacité de la veine métasomatique naturelle C9-Veine à former par fusion partielle, dans les conditions pressions - températures du manteau lithosphérique, des magmas primaires extrêmement riches en CO₂ et H₂O. En plus de leurs compositions exceptionnelles en éléments volatils, ces magmas ont des compositions similaires aux magmas les plus primitifs de la série des magmas alcalins (mélilitites et Mg-néphélinites), considérés comme magmas parents des carbonatites.

Le deuxième chapitre de cette partie centrée sur les résultats expérimentaux s'intéresse plus particulièrement à la nature alcaline de ces magmas primaires. Ce chapitre présente et discute les analyses en éléments majeurs et traces des magmas et des phases associées obtenus dans les expériences en piston-cylindre. Les magmas alcalins obtenus dans ce chapitre sont comparés avec les résultats des études précédentes s'intéressant notamment à la formation des magmas alcalins par la fusion partielle de veines métasomatiques de pyroxénites à micas ou amphiboles, et par les effets des éléments volatils sur la fusion partielle des péridotites.

Ce chapitre intitulé "*Extremely silica-undersaturated alkaline melts deriving from the most fertile lithospheric lithologies*", est rédigé en anglais et représente une version préliminaire d'un article qui sera soumis à *Contributions to Mineralogy & Petrology*.

Extremely silica-undersaturated alkaline melts deriving from the most fertile lithospheric lithologies

Valentin CASOLA, Didier LAPORTE, Pierre CONDAMINE, Lydéric FRANCE

1 Introduction

Silica-undersaturated alkaline magmas are ubiquitous in intraplate volcanism settings, like oceanic islands and continental rifts. Since alkaline magmas are often volatile-rich and spatially associated with carbonatites, it has been proposed that they could be at the origin of the formation of carbonatites by liquid-liquid demixing after protracted differentiation (e.g. Woolley and Kjarsgaard, 2008; Fischer et al., 2009). Alkaline mafic lavas such as melilitites and nephelinites represent the more primitive magma erupting in intracontinental settings. Based on the chemical classification of LeBas (1989), melilitites are rich in CaO and low in SiO₂. Alkali basalts and basanites have much lower CaO and higher SiO₂, and nephelinites are intermediate between melilitites and basanites.

Previous works on alkaline magmas formation highlighted that the high incompatible element contents and strong fractionation of LREE and HREE of melilitite and nephelinite magmas (Dautria et al., 1992; Keller et al., 2006) could result from very low-degree partial melting of CO₂-bearing lherzolite (Green and Falloon, 1998; Herzberg and O'Hara, 1998; Foley et al., 2009), or H₂O and CO₂-bearing lherzolite at pressure above 2.7 GPa (Brey and Green, 1977; Brey, 1978). Experimental studies in the garnet stability field (\geq 3 GPa) demonstrated that low-degree partial melting of a volatile-rich (CO₂; Dasgupta et al., 2007; CO₂ + H₂O: Baasner et al., 2016) peridotite could produce melilitite and nephelinite type melts or even carbonatitic melts for near-liquidus melting (Gudfinnsson & Presnall, 2005; Dasgupta et al., 2007). These experiments show clear evidence that CO₂ in the protolith plays a major role in the silica-undersaturation of the partial melts (Kushiro, 1975; Hirose, 1997; Dasgupta et al., 2007; Baasner et al., 2016).

However, partial melts deriving from a volatile-rich mantle peridotite are generally too poor in TiO_2 compared to the natural alkaline magmas (Pilet et al., 2008 and references herein), suggesting the presence of additional components in the mantle source to produce these magmas.

Although still debated, alkaline magmatism can also be due to the destabilization of hydrous phases (e.g. phlogopite, amphibole) in the lithospheric mantle (Rosenthal et al., 2009; Foley et al., 2012; Rooney et al., 2020). Such fertile metasomatic phases are commonly present in

the lithosphere and are due to upward migration of volatile-rich fluids or melts from the underlying mantle (Rooney et al., 2020 and references herein). Amphibole is stable down to a depth of approximately 90 km whereas phlogopite can persist down to 200 km (Sato et al., 1997; Frost, 2006), suggesting a lithospheric origin of alkaline magmas. McDonald et al. (2001) showed that a phlogopite-rich metasomatized mantle is the source of the highly potassic lavas emitted in East Africa. Pilet et al. (2008) demonstrated that melting of metasomatized lithosphere containing amphibole-rich veins (hornblendites, clinopyroxene hornblendites) can produce a range of silica-undersaturated compositions going from nephelinites to alkali basalts. Volatile-bearing metasomatic veins in the lithospheric mantle show a large range of parageneses, modes, and chemical compositions (Dawson and Smith, 1988, 1992; Pilet et al., 2008; Rooney et al., 2020). The variety of liquids that may be produced by melting these veins is largely unexplored. In particular, more work has to be done on the role of metasomatic veins and the rock-types involved in the generation of the most silica-undersaturated alkaline magmas (melilitites; e.g., Mattsson et al., 2013).

The East African Rift (EAR) and its metasomatized mantle (Dawson and Smith, 1988; Rudnick et al., 1993; Mattsson et al., 2013) is an area of prime interest to study alkaline magma genesis. The rifting event produced abundant xenolith-bearing silica-undersaturated alkaline lavas (melilitites, nephelinites) and carbonatites. The degree of silica-undersaturation in erupted lavas across the EAR varies, and there is a greater alkalinity and degree of silicaundersaturation in lavas associated with the Tanzania craton (McDonald et al., 2001).

Prior work on Tanzanian xenoliths showed that the lithospheric mantle underwent Cenozoic metasomatism through interaction with plume-derived sub-lithospheric melts and fluids (Lee and Rudnick, 1999; Koornneef et al., 2009; Aulbach et al., 2011; Rooney et al., 2020). Along with the presence of carbonatitic metasomatism (e.g., Rudnick et al., 1993), manifestations of this rift-related metasomatism in the EAR are the ubiquitous presence of micapyroxenite veins in peridotite xenoliths (e.g., Dawson and Smith, 1988, 1992; Lee and Rudnick, 1999) both in the eastern and western branches of the East African Rift. Furthermore, Cenozoic carbonatites and associated alkaline lavas share similar isotopic Sr-Nd signatures with these mica-pyroxenite lithologies, arguing for a petrogenetic link between alkaline magmas formation and recent rift-related metasomatic veins (Dawson and Smith, 1988; Aulbach et al., 2008; Koornneef et al., 2009).

Oldoinyo Lengai (OL) is located in the North Tanzanian Divergence (NTD) crosscutting the Tanzania craton. It is the only active volcano erupting carbonatites, thus representing an invaluable natural laboratory for studying the genesis and evolution of carbonatitic melts and associated alkaline silicate magmas.

In order to understand the role of metasomatic rock-types in the generation of strongly silica-undersaturated alkaline melts, a natural metasomatic vein crosscutting a peridotite xenolith from the OL magmatic province was used as starting material in a series of partial melting experiments at lithospheric conditions (2 GPa; 1140°C - 1280°C). To obtain glass pools sufficiently large to analyze major and trace elements even at low melt fractions, we chose an experimental configuration specially designed to extract the liquid phase from the solid residue (see below; Sorbadere et al., 2013; Baasner et al., 2016). Our experiments make it possible to characterize the composition of the melting products of a rock-type representative of the metasomatic assemblages encountered in the OL magmatic province. We compare the melt compositions in our experiments with the compositions reported in previous partial melting studies of metasomatized mantle, and with natural silica-undersaturated alkaline magmas.

2 Methods

2.1 Starting material

Starting material (C9-Vein) is a natural phlogopite clinopyroxenite vein (1 cm thick) crosscutting a peridotite xenolith (C9) collected near Eledoi (Fig. 1, Table 1). It is composed of euhedral grains of diopside (50% in volume), and anhedral, intergranular grains of phlogopite (35%) and magnesian ilmenite (15%). The grain size is millimetric. Diopsides show abundance of viewable CO₂-rich fluid inclusions (Fig. 1; More details on these inclusions in Casola et al., (in prep)² Extended Data Figs. 1 and 2). Pyroxenes in the host peridotite are devoid of such fluid inclusions, which are thus restricted to and characteristic of the metasomatic veins. The host peridotite C9 is a protogranular wehrlite (texture terminology of Mercier and Nicolas, 1975) composed of olivine, green clinopyroxene, phlogopite and spinel. The main phase in the sample is olivine (>70% in volume), which occurs as millimetric grains showing common 120° triple junctions. Clinopyroxene, phlogopite, and spinel occupy 10% of the volume each. Phlogopite and clinopyroxene occur either as sub-millimetric intergranular grains or as aggregates of clinopyroxene / phlogopite with a core of irregular spinel grains. The clinopyroxene is a chromium diopside that contains in average 2.1 wt% Cr₂O₃, pointing to a metasomatic origin (O'Reilly and Griffin, 1988). This sample is interpreted as a refractory dunite strongly metasomatized by hydrous agents. Bulk-rock and mineral compositions of wehrlite C9 are given in table 1.

² Casola et al., (in prep.) fait ici référence au chapitre 3 de la deuxième partie de cette thèse.



Fig. 1: Representative microphotographs of the starting material. (a) Peridotite C9 crosscut by the metasomatic C9-Vein. (b) Magnification of C9-Vein composed of clinopyroxene (Cpx), phlogopite (Phl) and ilmenite (Ilm). Cpx in C9-Vein are filled with oxydes (black minerals) and C02-rich inclusions (red circle).

In comparison to peridotite, clinopyroxenite C9-Vein is strongly enriched in Al₂O₃ (4.8 wt%), TiO₂ (9.6 wt%), CaO (13.2 wt%), Na₂O (0.8 wt%), and K₂O (2.2 wt%), and depleted in MgO (15.8 wt%). Its SiO₂ and FeO contents (40.6 wt% and 10.4 wt%, respectively) are similar to those of the host peridotite. It is characterized by a low value of the molar ratio MgO/(MgO+FeO): Mg[#] = 70.9 % (Table 1). The large TiO₂ content in C9-Vein is due to the abundance of ilmenite and, to a lesser extent, of titaniferous phlogopite. The large Al₂O₃ and CaO contents are due to the high proportion of clinopyroxene (50 vol% in the vein). Unlike diopsides from the host peridotite, diopsides from C9-Vein are poor in Cr₂O₃ (0.03 wt%); they have a Mg[#] of 83.0 %. The phlogopites have a Mg[#] of 84.4 % and contain 4.2 wt% TiO₂; their fluorine content is estimated to be \approx 0.4 wt% (from the measurements of F in phlogopites in the run products). The Fe-Ti oxide mineral in C9-Vein contains \approx 10 wt% MgO and corresponds to a magnesian ilmenite.

Partie 2, chapitre 4 : les veines métasomatiques à l'origine de magmas alcalins sous-saturés en silice

Sample	Phase	Mode	FeO	SiO ₂	Na ₂ 0	Al_2O_3	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	MnO	Cr_2O_3	NiO P ₂ O ₅	Total	Mg [#]	CO_2 H_2O
C9 Vein (bulk)			10.4	39.7	0.8	4.8	2.2	15.8	13.2	9.6	0.11			96.6	70.9	0.23 0.95
	Срх	0.60	4.5	52.3	1.0	1.8	0.1	15.6	22.6	0.9	0.10	0.03	0.0	98.9	83.0	
	Phl	0.24	6.2	38.4	1.2	14.1	9.4	20.8	0.0	4.2	0.04	0.17	0.1	94.6	84.4	
	Ilm	0.16	32.2	0.2	0.0	0.3	0.0	10.2	0.1	52.6	0.36	0.12	0.1	96.2	33.6	
C9 Wehrlite (bulk)			10.1	40.1	0.0	0.2	0.0	48.6	0.3	0.1	0.16			99.5	88.5	0.05
	ol	0.80	11.6	40.1	0.0	0.0	0.0	46.3	0.1	0.0	0.20	0.03	0.3	98.7	86.5	
	Срх	0.05	2.8	52.3	1.2	1.7	0.0	15.5	22.3	0.7	0.06	2.12	0.0	98.7	90.0	
	Phl	0.10	5.4	38.1	1.2	14.3	9.3	20.9	0.0	3.9	0.04	1.02	0.1	94.4	86.2	
	Sp	0.05	35.6	0.2	0.0	6.9	0.0	10.0	0.0	8.3	0.37	34.43	0.3	96.2	31.0	

Table 1: Bulk and in-situ major elements analyses of starting material C9-Vein and host wehrlite C9. Bulk analyses were obtained at the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM, Nancy). In-situ chemical analyses were made on polished thin sections. Oxides are in wt%.

2.2 Experimental techniques

Fragments of clinopyroxenite C9-Vein were separated and crushed in an agate mortar to prepare the starting powder. The powder was stored in an oven at 125°C to limit the amount of adsorbed water. Partial melting experiments were performed in a 1/2" end-loaded piston-cylinder apparatus (Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand). From outside to inside, the assemblies consisted of NaCl, Pyrex, graphite furnace, crushable MgO, fired pyrophyllite, and thick-walled (≈ 0.75 mm) Au₈₀Pd₂₀ capsules (≈ 4 mm high, 4 mm outer diameter) (Sorbadere et al. 2013; Baasner et al., 2016; see Baasner et al., 2016 for a sketch of the capsules). The container was first loaded with ≈ 16 mg of starting material, then a thin Au₈₀Pd₂₀ disc (0.8 mm high, 2.5 mm \emptyset) was placed on top of the powder. After loading, the container was dried in an oven overnight at 125 °C. Afterwards, a thick Au₈₀Pd₂₀ cap was pushed into the bore hole of the container using a bench vise. Finally, the cap and the container were welded together. The capsules were designed such that the liquid phase produced by partial melting of the starting material is extracted and trapped into the empty space between the disc above the powder and the capsule wall (Hoffer, 2008).

Experiments were performed at a nominal pressure of 2.2 GPa; taking in account a 10% pressure correction for such NaCl-Pyrex assemblies, this corresponds to a true pressure of \approx 2 GPa. We performed six partial melting experiments with temperatures between 1140 °C and 1280 °C, and durations ranging from 48 to 72 hours. The thermocouple was located at the hot spot of the furnace, and the thermal gradient inside the piston-cylinder assembly was such that temperature at the level of the melt trap was 30°C lower than the thermocouple temperature (see Sorbadere et al. 2013). The experiments were terminated by shutting off the power of the apparatus, resulting in a quench rate > 100°C/s. After each experiment, the capsule was

Run	T (°C)	T(h)	Run produc	t modes (%))				
			Ol	Срх	Phl	Ilm	Melt	Fe loss (%)	∑R²
V5	1280	48	0.08	0.35	-	-	0.57	22	0.27
V3	1250	72	0.03	0.55	0.17	0.11	0.13	13	0.07
V2	1200	72	0.02	0.57	0.20	0.14	0.07	8	0.14
V4	1180	72	0.02	0.57	0.21	0.14	0.06	12	0.14
V1	1150	72	0.02	0.58	0.22	0.14	0.04	12	0.19
V6	1140	72	-	0.59	0.25	0.16	-	7	0.30

sectioned lengthwise, mounted in epoxy, polished on nylon pads with a final diamond powder of $0.25\mu m$.

Table 2: Run conditions and experimental modes. Fe loss was determined by mass balance calculations and expressed in %. ΣR^2 is the sum of weighted squared residuals from mass balance calculations.

Thick-walled Au-Pd containers were used in order to minimize iron and H₂O losses (Table 2). Using the same experimental configuration as in our study and similar run parameters (temperature, duration), Sorbadere et al. (2013) calculated relative iron losses ranging from 2 % to 21 %, with an average value of 8 % relative to starting composition. In our experiments, mass balance calculations yield relative FeO losses of about 10 % (7 and 13 %; Table 2), except in the 1280 °C experiment in which Fe loss reaches 22 %. In comparison, H₂O and CO₂ variations relative to the starting bulk values are negligible and within analytical and mass balance calculation errors. The possibility of a slight carbon contamination during the experiments cannot be excluded, but less than 7% relative: \approx 170 ppm CO₂ as compared to 2300 ppm in the starting composition (Table 1).

2.3 Analytical techniques

2.3.1 Major elements

Major element compositions of both minerals and glasses in the run products were analyzed using the Cameca SX Five Tactis electron microprobe of Laboratoire Magmas et Volcans. For clinopyroxene, olivine and ilmenite, a 15 kV voltage, a 15 nA current and a focused electron beam were employed. A 10 μ m diameter electron beam was used for phlogopites. The

beam current was reduced to 2 nA for glass analyses and the beam size increased to 5 μ m. Proportions of glass and mineral phases in the experiments were determined by mass balance calculations, accounting for H₂O and CO₂ content in glasses and phlogopites (Table 2). The water content of phlogopites was estimated on the basis of structural formulas (Rieder et al., 1998).

2.3.2 *Trace elements*

Trace elements in clinopyroxene and phlogopite of clinopyroxenite C9-Vein were obtained by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), using a ThermoFischer Scientific Element XR at the Institut Universitaire Européen de la Mer (Brest). A 90 µm diameter laser beam was used, with a laser frequency of 10 Hz and a laser power of 15 J/cm². Concentrations were calibrated with glass standard NIST612 and CaO concentrations previously determined by electron microprobe. The BIR-1 and BCR-2 standards were used as external standards.

Trace elements in ilmenite from C9-Vein and in clinopyroxene and glasses from the piston-cylinder experiments were obtained by LA-ICP-MS using a ThermoFischer Scientific Element XR in Laboratoire Magmas et Volcans. A 133 µm diameter laser beam was used for ilmenite analysis, with a laser frequency of 3 Hz. In the experimental samples, a laser beam of 12 µm and 30 µm was used for glasses and clinopyroxenes, respectively, with a laser frequency of 2 Hz and a laser power of 2.8 J/cm². The spot size was chosen as a compromise between signal intensity, the size of the minerals of interest and the size of the melt traps in the samples. Concentrations were calibrated with glass standard NIST612 and FeO and CaO concentrations previously determined by electron microprobe. The GSD and BCR-2 standards were used as external standards. Glitter software (Griffin et al., 2008) was used to process the raw data files into elemental concentrations.

3 Results

3.1 Experimental textures and parageneses

A total of six experiments were performed at 2 GPa between 1140°C and 1280°C (Tables 2-3). Typical textures of experiments are shown in Figure 2. Clinopyroxene (Cpx) is present in all experiments. Widespread subhedral grains of phlogopite (Phl) and ilmenite (Ilm) are observed in all the experiments from 1140°C to 1250°C, but not at 1280°C. Melt (quenched to glass) and olivine (Ol) are present at 1150°C and above. Olivine, which was not present in the

starting material, is a newly formed phase of the incongruent melting reaction. It has not been detected in the experiment at 1140°C. Melt pockets are bordered by dendrites and large, euhedral crystals of Cpx and Ol (Fig. 2b).



Fig. 2: Backscattered electron images illustrating the textures and phase assemblages at 1280°C (a), 1250°C (b), 1150°C (c) and 1140°C (d). G: glass, OI: olivine, Cpx: clinopyroxene, Ilm: ilmenite, PhI: phlogopite, D: dendrites. Images (c) and (d) contain a magnification of a melt trap.

No glass was found at 1140°C but pockets of dendrites were observed throughout the sample. They are interpreted as remnants of former melt pockets, so the solidus temperature is estimated to be slightly lower than 1140°C. From 1150 to 1200°C, the melt fraction is low (from 4 wt% at 1150°C up to 7 wt% at 1200 °C; Table 2) and the melt is only observed as thin films trapped between the Au-Pd disc and the capsule wall at the top of the sample chamber (Fig. 2c-d). At 1250°C, the melt fraction is 13 wt%, and the melt forms a \approx 250 µm thick layer at the top of the capsule (Fig. 2b). At 1280°C, the melt fraction is 57 wt% and the upper half of the sample chamber is filled with glass (Fig. 2a). At 1250 and 1280°C, a modal gradient is visible throughout the length of the capsule, with a higher concentration of Cpx in contact with the melt at the top of the capsule (Fig. 2a). However, no difference in Cpx composition is noticeable between the top and the bottom of the capsule, within analytical error.

3.2 Attainment of equilibrium

Crystals in all six of the run products are unzoned and each phase is homogeneous in composition. Glass analyses were performed farther than 10 μ m from any crystal to avoid chemical diffusion next to the crystals during quench.

Whereas the equilibrium constant for Fe/Mg partitioning between olivine and silicate melts is usually close to 0.3 (Roeder & Emslie, 1970), variations in melt composition can give different values (Toplis, 2005; Dasgupta et al., 2007; Filiberto et al., (2012) demonstrated that increasing fluorine concentrations in basaltic magmas increases the Fe/Mg exchange coefficients for both pyroxene and olivine). The Fe/Mg exchange coefficients between olivine and liquid in this study are comprised between 0.24 and 0.25, matching within error the equilibrium model of Toplis, 2005. Furthermore, the low sum of squared residuals from mass balance calculations, ranging between 0.07 and 0.30 including volatile elements, demonstrate that analyzed compositions are close to equilibrium (Table 2).

3.3 Melt compositions: major and volatile elements

Melt compositions are given in Table 3 and plotted as a function of temperature in Figure 3. Due to the presence of dissolved H_2O and CO_2 , the analytical totals of the glasses are low. They are strongly sensitive to melt fraction, ranging from 85.9 wt% at 1150°C (4 wt% melt) to 95.1 wt% at 1280°C (57 wt% melt). The differences from 100 wt% of the analytical totals are in good agreement with the CO_2 and H_2O concentrations determined *in-situ* using a Cameca IMS-1280 HR2 ion microprobe at CRPG-CNRS (Nancy, France; see Casola et al., (in prep), for further information on volatile analyses). Among the five explored temperatures, CO_2 is ranging from 0.8 wt% at 1280°C to 7.2 wt% at 1150°C, and H_2O is ranging from 2.5 wt% at 1280°C to 5.8 wt% at 1150°C.

The melt compositions are silica-poor, nepheline and leucite normative (CIPW Nph = 5 - 7 wt%; CIPW Lct = 6 - 19 wt%), and correspond to melilitites. With temperature increasing from 1150°C to 1280°C, the SiO₂ content increases from 28.6 wt% to 34.1 wt% (33.3 to 35.9 wt% when normalized to 100 wt% on a volatile-free basis). The melt compositions are characterized by high TiO₂ concentrations, which increase from 9.9 wt% at 1150°C to 16.2 wt% at 1280°C. The Na₂O content decreases from 2.2 wt% at 1150°C to 1.1 wt% at 1280°C. The K₂O content first increases from 3.2 wt% at 1150°C to 4.2 wt% at 1250°C, and then decreases to 3.8 wt% at 1280°C after the disappearance of Phl. The total Na₂O + K₂O is between 4.9 wt% and 6.2 wt%. The CaO contents decrease from 10.6 wt% at 1150°C to 9.5 wt% at 1250°C, and then increases to 10.5 wt% at 1280°C. The Al₂O₃ contents are relatively low: between 5.2 wt% and 6.6

wt%, with a maximum at 1250°C. The FeO and MgO concentrations (from 10.9 to 12.0 wt% and from 10.6 to 11.4 wt%, respectively) show no systematic variations with temperature. The phosphorus content of melt decreases with increasing melt fraction: from $3.0 \text{ wt}\% \text{ P}_2\text{O}_5$ at 1150°C to 0.8 wt% at 1280°C.



Fig. 3: Plots of average oxide concentrations in melts as a function of temperature (after normalization to 100 wt% of the electron probe analytical totals).

Sample	T (°C) Pha	ase Mod	le n	FeO	SiO ₂	Na ₂ O	Al2O3	K20	MgO	CaO	Ti02	MnO	Cr203	NiO	P205	۵	s	To	tal M	g# NBO/	T CO2	H ₂ 0	Dcoz	DH20
V5	1280 OL	0.08	6	10.1 (0.28)	40.76 (0.33)	0.02 (0.02)	0.05 (0.01)		8.50 (0.39)	0.27 (0.04)	0.08 (0.03)	0.12 (0.03)		0.06 (0.04)				66	98	9.6				
	Cpx	0.35	9	3.94 (0.24)	52.39 (0.24)	0.50 (0.10)	3.00 (0.21)	0.03 (0.02) 1	(96:0) 22:21	20.99 (0.53)	1.74 (0.10)	0.06 (0.05)	0.08 (0.08)					10	0.3 81	8				
	Phi			×	×	x	x	×	×	×	×	×	×	×	×									
	IIm			×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×									
	Mel	t 0.57	10	10.90 (0.32)	34.11 (0.77)	1.08 (0.07)	6.42 (0.18)	3.76 (0.23) 1	1.12 (0.25)	10.55 (0.39)	l6.17 (0.29)	0.16 (0.07)	0.02 (0.03)		0.81 (0.20)	61.1	17.7 174	7.2 95	1.3	1.43	0.8	2.5	0.29	0.39
V3	1250 OL	0.03	9	12.15 (0.16)	40.08 (0.30)	0.02 (0.01)	0.04 (0.02)	4	6.82 (0.31)	0.29 (0.12)	0.13 (0.10)	0.16 (0.05)		0.10 (0.02)				66	8.0	7.3				
	Cpx	0.55	9	4.81 (0.44)	52.20 (0.91)	0.86 (0.21)	2.43 (0.94)	0.01 (0.03) 1	(20.1) 62.23	(09.1) 66.12	1.20 (0.47)	0.08 (0.04)	0.02 (0.03)					66	.4 8:	5.4				
	Phl	0.17	2	6.6 (0.26)	37.31 (0.62)	0.12 (0.00)	13.82 (0.40) 1	0.26 (0.31) 1	(1.68 (0.64)	0.11 (0.06)	9.05 (0.43)	0.05 (0.02)	0.03 (0.01)			49.0	20.6 391	1.3 95	5.0 82	2.7				
	IIm	0.11	4	31.1 (0.10)	0.05 (0.03)	0.03 (0.02)	1.12 (0.01)	0.01 (0.01) 1	3.31 (0.27)	0.30 (0.13)	52.67 (0.31)	0.27 (0.01)	0.12 (0.10)					66	0.0					
	Mel	t 0.13	00	12.0 (1.22)	32.97 (0.72)	1.76 (0.25)	6.56 (0.34)	4.20 (0.50) 1	.0.59 (0.48)	9.51 (0.43)	13.06 (0.73)	0.19 (0.15)	0.05 (0.18)		1.38 (0.29)	146.2	11.4 235	1.3 92	2.2	1.57	1.7	2.9	0.13	0.33
V2	1200 OL	0.02	ŝ	10.2 (0.24)	40.57 (0.63)	0.03 (0.03)	0.04 (0.01)	4	8.51 (0.42)	0.28 (0.07)	0.15 (0.11)	0.16 (0.03)		0.12 (0.05)				10	0.1 89	9.4				
	Cpx	0.57	S	4.8 (0.34)	52.85 (1.34)	0.92 (0.07)	2.19 (1.07)	0.02 (0.02) 1	5.82 (0.99) 2	(08.1) 86.12	1.12 (0.60)	0.08 (0.03)	0.02 (0.04)					66	8.	5.5				
	Phl	0.20	3	6.3 (0.15)	38.57 (0.28)	0.20 (0.03)	13.93 (0.14) 1	0.18 (0.14) 1	(9.10 (0.33)	0.11 (0.07)	8.12 (0.35)	0.03 (0.03)	0.03 (0.04)			68.9	22.6 415	3.3 96	5.5	44				
	IIm	0.14	4	35.3 (0.30)	0.06 (0.01)	0.01 (0.04)	1.30 (0.02)	0.02 (0.03) 1	.2.64 (0.32)	0.22 (0.19)	1 8.14 (0.67)	0.22 (0.02)	0.17 (0.04)					86	3.0					
	Mel	t 0.07	ŝ	11.3 (0.62)	33.41 (0.64)	2.11 (0.14)	6.21 (0.19)	4.05 (0.40) 1	.0.78 (0.56)	9.85 (0.82)	12.73 (0.91)	0.18 (0.12)	0.02 (0.19)		0.90 (0.44)	203.2	183.8 251	0.0 91	5	1.55	3.0	3.6	0.08	0.26
V4	1180 OL	0.02	ŝ	12.9 (0.24)	40.36 (0.15)	0.01 (0.00)	0.04 (0.01)	4	6.88 (0.24)	0.25 (0.06)	0.07 (0.01)	0.14 (0.02)		0.12 (0.01)				10	0.8	5.2				
	Cpx	0.57	4	4.8 (0.33)	53.06 (0.62)	0.93 (0.08)	1.99 (0.34)	0.01 (0.01) 1	5.57 (0.31)	22.26 (0.32)	0.94 (0.15)	0.10 (0.04)	0.01 (0.05)					66	0.7 85	5.2				
	Phl	0.21	3	6.5 (0.13)	39.33 (1.02)	0.27 (0.06)	14.24 (0.26)	9.79 (0.35) 1	(90.1) 64.6)	0.34 (0.27)	7.50 (0.07)	0.04 (0.04)	0.05 (0.04)			57.6	25.0 408	1.1 97	.6 8	4.2				
	IIm	0.14	2	32.5 (0.15)	0.06 (0.02)	0.01 (0.01)	0.92 (0.02)	0.01 (0.04) 1	2.51 (0.00)	0.21 (0.18)	52.36 (0.40)	0.23 (0.06)	0.13 (0.02)					86	6:0					
	Mel	t 0.06	2	11.9 (0.69)	29.71 (0.78)	2.25 (0.18)	5.94 (0.19)	3.17 (0.42) 1	1.36 (0.35)	10.48 (0.87)	10.87 (0.63)	0.20 (0.19)	0.05 (0.07)		2.60 (0.51)	265.9	28.7 269	1.3 88	S	1.98	5.0	4.2	0.05	0.23
ΙΛ	1150 OL	0.02	ŝ	12.7 (0.11)	40.02 (0.53)	0.02 (0.02)	0.05 (0.00)	4	6.20 (0.57)	0.29 (0.17)	0.24 (0.14)	0.16 (0.06)		0.12 (0.05)				66	8.0	5.6				
	Cpx	0.58	2	4.6 (0.23)	53.41 (0.65)	0.87 (0.05)	2.00 (0.22)	0.02 (0.03) 1	5.74 (0.31)	22.56 (0.37)	1.06 (0.14)	0.09 (0.04)	0.01 (0.03)					10	0.4 8	8.9				
	Phi	0.22	2	6.5 (0.33)	38.41 (1.01)	0.27 (0.06)	13.83 (0.33) 1	0.06 (0.35) 1	(69.0) 06.83	0.15 (0.13)	6.73 (0.81)	0.04 (0.07)	0.02 (0.01)			177.0	34.6 447	0.8 94	.9 8	8.8				
	Ilm	0.14	-	33.0 (0.39)	0.08 (0.04)	0.02 (0.02)	0.92 (0.03)	0.04 (0.03) 1	2.41 (0.27)	0.24 (0.18)	51.80 (0.79)	0.22 (0.03)	0.10 (0.05)					86	6:0					
	Mel	t 0.04	2	11.2 (0.74)	28.60 (0.83)	2.24 (0.38)	5.83 (0.44)	3.29 (0.72) 1	1.07 (0.86)	10.64 (0.93)	9.85 (1.08)	0.17 (0.20)	0.00 (0.14)		3.02 (0.66)	192.1	21.5 264	4.2 85	6.9	2.08	7.2	5.8	0.03	0.16
9A	1140 OL			×	×	x	×	×	×	x	×	×	×	x	x									
	Cpx	0.59	S	4.6 (0.08)	53.39 (0.43)	0.88 (0.05)	1.90 (0.08)	0.01 (0.02) 1	5.81 (0.25)	22.67 (0.14)	0.99 (0.19)	0.08 (0.05)	0.02 (0.02)					10	0.3 8(5.0				
	Phi	0.25	2	6.4 (0.25)	38.95 (0.53)	0.30 (0.11)	13.64 (1.02) 1	0.12 (0.27) 1	.9.72 (0.56)	0.20 (0.38)	6.29 (0.49)	0.03 (0.06)	0.06 (0.05)					95	5.7 84	4.6				
	Ilm	0.16	9	35.6 (0.65)	0.08 (0.05)	0.02 (0.02)	0.96 (0.06)	0.02 (0.02) 1	1.61 (0.26)	0.25 (0.20)	1 9.26 (0.63)	0.23 (0.06)	0.10 (0.05)					86	3.2					
	Mel			×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×					×	×	×		

Table 3: Compositions of melts and phases major elements compositions in experiments, determined by EPMA (oxide wt%). The numbers in parenthesis are the 2σ standard deviations. CO_2 and H_2O compositions were determined by SIMS analyses (see Casola et al., (in prep.) for more details). $Mg^{\#}$: molar ratio MgO/(MgO+FeO).

3.4 Solid phase compositions: major elements

Olivine major elements compositions do not show visible variations between 1150° C and 1250° C. TiO₂ compositions are increasing with decreasing temperature (from 0.08 wt% at 1250° C to 0.24 wt% at 1150° C), except for the olivines from the 1180° C experiment which have surprising low TiO₂ compositions (0.07 wt%) (Table 3). With decreasing temperature, ilmenite MgO and TiO₂ are globally decreasing (from 13.3 wt% to 11.6 wt% and from 52.7 wt% to 49.3 wt%, respectively) whereas FeO increases from 31.1 wt% to 35.6 wt% (Fig. 4). Clinopyroxene major elements compositions do not show visible variations between 1140° C and 1250° C, but the Mg[#] increases to 89 % at 1280° C (vs. Mg[#] \approx 86 % from 1140 to 1250° C). Similar gaps in clinopyroxenes compositions between 1250° C and 1280° C are also visible with CaO compositions (decreasing to 20.9 wt% at 1280° C vs ≈ 22 wt% from 1140 to 1250° C), Na₂O (decreasing to 0.5 wt% at 1280° C vs ≈ 1.0 wt% from 1140 to 1250° C), and TiO₂ (increasing to 1.8 wt% at 1280° C vs $\approx 1.0 \text{ wt\%}$ from 1140 to 1250° C), and TiO₂ (increasing to 1.4 wt% at 1280° C vs $\approx 1.0 \text{ wt\%}$ from 1140 to 1250° C), and TiO₂ (increasing to 1.4 wt% at 1280° C vs $\approx 1.0 \text{ wt\%}$ from $1140 \text{ to } 1250^{\circ}$ C), and TiO₂ (increasing to 1.4 wt% at 1280° C vs $\approx 1.0 \text{ wt\%}$ from $1140 \text{ to } 1250^{\circ}$ C), and TiO₂ (increasing to 1.4 wt% at 1280° C vs $\approx 1.0 \text{ wt\%}$ from $1140 \text{ to } 1250^{\circ}$ C), and TiO₂ (increasing to 1.4 wt% at 1280° C vs $\approx 1.0 \text{ wt\%}$ from $1140 \text{ to } 1250^{\circ}$ C), and TiO₂ (increasing to 1.4 wt% at 1280° C vs $\approx 1.0 \text{ wt\%}$, respectively), whereas TiO₂ gradually decreases from 9.5 wt% to 6.6 wt% (Table 3).



Fig. 4: Molar ratio Mg# of minerals and melts in the experiments as a function of temperature and melt fractions. Bulk and mineral Mg# of the host peridotite C9 and of the vein C9-Vein are reported in the shaded band on the right.

3.5 Modal evolution and melting reactions

The modal percentages of the solid phases and melt are plotted as a function of temperature and degree of melting in Figure 5. The modes of Cpx, Phl, and Ilm decrease with increasing temperature while the modes of Ol and melt increase. There is a distinct break in the evolutionary trends between 1250 and 1280°C, marked by the disappearance of Phl and Ilm, a major increase in the quantity of liquid and, to a lesser extent, of Ol, and a significant decrease in the quantity of Cpx. Between 1150 and 1250°C, the melting reaction is:

0.58 (3) Phl + 0.35 (3) llm + 0.27 (2) Cpx = 0.20 (3) Ol + 1.00 (4) melt (eq. 1)

where the reaction coefficients correspond to the slopes in a plot of the solid phase proportions as a function of degree of melting between 1150 and 1250°C (Fig. S1; e.g., Baker and Stolper, 1994), and the errors (in parentheses) are given in terms of the least unit cited, that is, 0.58 (3) stands for 0.58 \pm 0.03. By extrapolating to 0 wt% the best fit line of the melt percentages (Fig. S2), we obtain a solidus temperature equal to 1113 \pm 23°C, which is in agreement with the observation of remnants of melt pockets in the experiment at 1140°C.



Fig. 5: Phase proportions (wt %) in the run products plotted as a function of temperature and degree of melting. Error bars are 2σ standard deviations of mass balance calculations. The dashed lines are the best fit lines of the experimental data in the stability domain of Phl and Ilm.

Melting reaction (1) is responsible for relatively slow decreases of Phl and Ilm modes with increasing temperature (Fig. 5), and there are still 17 wt% Phl and 11 wt% Ilm at 1250°C. Accordingly, the disappearance of Phl and Ilm over a temperature interval of less than 30°C (between 1250 and 1280°C) cannot be due to this melting reaction. Presumably, the temperature stability limit of phlogopite in the present system is slightly below 1280°C, and the major increase of melt fraction between 1250 and 1280°C is due to Phl breakdown. In the pressure range 1-3 GPa, phlogopite melts incongruently to forsterite + melt (Yoder and Kushiro, 1969), so the significant increase of Ol percentage between 1250 and 1280°C is in agreement with Phl breakdown. After the disappearance of Phl, another melting reaction must take over. With only one experiment in this melting regime, we cannot estimate the reaction coefficients. Pyroxene is expected to be the main phase consumed by this reaction; we do not know if olivine is a reactant or a product.

3.6 Trace elements and partition coefficients

Trace elements in melts and Cpx are shown in Figure 6a-b. Melts are characterized by a preferential enrichment in LREE relative to HREE (Fig. 6a), high HFSE contents (Nb, Ta, Zr, Hf, Ti), high LILE contents (Ba), and negative Th and U anomalies (Fig. 6b). The high Ti, Nb, Ta, Zr and Hf contents derive from the abundance of Ilm in the starting material, whereas Ba mainly comes from Phl (Table 4). The trace-element patterns of the five experimental glasses are similar in shape to that of the starting material C9-Vein, but are progressively enriched relative to it with decreasing melt fraction. The Cpx have the same REE patterns as the melts and starting material, with REE concentrations nearly independent of run temperature and intermediate between the melts and the starting material. They show negative U and positive Hf anomalies. The Cpx have high Ba contents but remain overall less enriched than the melts (from 877 ppm to 1058 ppm in the melts; from 1.4 ppm to 151 ppm in the cpx).



Fig. 6: Patterns of rare earth elements (a) normalized to the depleted MORB mantle (Workman and Hart, 2005; indicated by the tilted values above the X-axis) and trace elements (b) for Cpx, melts and starting material C9-Vein. Patterns of partition coefficients of REE (c) and trace elements (d) between Cpx and melts (Dcpx-melt) in each experiment; the thick dashed line corresponds to the bulk partition coefficients (Dbulk) between C9-Vein bulk composition and the melt obtained at 1150°C. The one dot-dashed line refers to the bulk partition coefficients between Cpx hornblendite AG7 and melt AG7-1 obtained at 1.5 GPa-1250°C (Pilet et al., 2008). The two dot-dashed line refers to the bulk partition coefficients between hornblendite AG4 and melt AG4-13 obtained at 1.5 GPa-1165°C (Pilet et al., 2008). Thin, continuous black to grey lines correspond to Cpx-melt partition coefficients of REE calculated using the model of Sun and Liang (2013).

Trace element concentrations in Cpx and melts allow to determine a partition coefficient D^{Cpx-melt} for each temperature (Fig. 6c-d) following the equation:

$$D^{Cpx-melt} = X_{Cpx} / X_{melt}$$
 (eq. 2)

where X_{Cpx} and X_{melt} are the concentrations of a trace element in Cpx and melt, respectively.

As a first-order observation, the partition coefficients patterns of all the calculated $D^{Cpx-melt}$ display a relatively flat shape for the MREE and HREE, whereas the LREE (La, Ce, Pr, Nd) show lower $D^{Cpx-melt}$. With the temperature decreasing between 1250°C and 1150°C, the overall REE partition more into the melt. Compared to the REE, Ba and the high field strength elements Zr, Ti, Nb and Ta are more incompatible with the cpx, Nb and Ta having the lowest partition coefficients (D^{Nb} = 0.002 - 0.01, D^{Ta} = 0.004 - 0.02).

Trace elements in the melt at 1150° C and in the starting material C9-Vein allow to determine a bulk partition coefficient D^{bulk} using the equation:

$$D^{\text{bulk}} = X_{\text{Vein}} / X_{\text{melt}}$$
 (eq. 3)

where X_{Vein} and X_{melt} are the concentrations of a trace element in the starting material and in the melt obtained at 1150°C, respectively. The REE partition coefficient pattern of D^{bulk} is similar with those of the D^{Cpx-melt}, but remain globally lower (D^{La} = 0.13, D^{Lu} = 0.25) than the lowest D^{Cpx-melt} obtained at 1150°C (D^{La} = 0.18, D^{Lu} = 0.36 at 1150°C; Fig. 6c). However, the D^{bulk} values for Ba, Ta and Ti are higher than the overall REE partition coefficients values, which is the opposite of what is observed for the D^{Cpx-melt} patterns. According to the D^{bulk} values, Zr, Hf, Ta and the REE partition similarly between the vein and the melt obtained at 1150°C (D^{bulk} = 0.15 - 0.25 for these elements). Eventually, Ti is the only element compatible in the vein (D^{Ti} = 1.05).

Partie 2, chapitre 4 : les veines métasomatiques à l'origine de magmas alcalins sous-saturés en silice

Sample	24C9 V	ein			V5 (1280	0°C)	V3 (125	0°C)	V2 (120	0°C)	V4 (118	0°C)	V1 (115	0°C)	V6 (1140°C)
Phases	Bulk	Срх	Phlogo	Ilm	Melt	Срх	Melt	Срх	Melt	Срх	Melt	Срх	Melt	Срх	Срх
Li		0.5	0.2	4.1	1.4	-	2.9		4.9	-	6.7			-	-
Be	0.6	10.7	0.0	-	0.9	0.2	2.0	0.6	2.9	0.7	3.4	0.7	3.9	0.6	0.7
Ti	57480	6.2	2893.4	203395.7	88363.5	9692.3	65258.3	5729.3	65227.2	9161.5	53517.2	5429.3	54796.6	7562.4	5502.3
Ni	434.2	0.1	58.5	12	-	-	-	-	-		1	1	2	2	
Rb	57.8	-	19.6	0.0	104.0	0.1	78.6	4.8	73.1	0.3	51.9		47.3	40.3	-
Sr	176.0	7.9	5.7	26.2	283.5	52.5	531.0	158.3	670.6	152.3	815.2	160.3	875.7	157.0	160.8
Y	5.5	1.9	0.0	2.3	8.8	1.8	14.5	9.2	18.3	8.2	21.6	10.0	24.6	9.2	9.6
Zr	209.1	13.1	1.1	710.4	350.6	9.5	743.9	173.5	937.5	152.0	1166.6	193.3	1245.3	138.3	159.5
Nb	64.9	0.6	1.4	473.0	122.3	0.2	254.6	0.6	321.0	3.9	346.8	1.0	374.1	1.9	0.8
Cs	0.5	-	0.1	0.0	0.9	-	1.1	0.1	1.1	-	0.9		0.7	0.3	-
Ba	482.7	0.0	139.4	-	876.7	1.4	946.6	12.8	1044.7	3.3	1011.4	4.7	1057.9	151.2	2.5
La	3.1	6.9	0.0	0.0	6.4	0.3	11.8	4.4	18.9	4.2	22.5	4.9	24.4	4.3	5.4
Ce	11.3	11.5	0.0	0.0	19.7	1.4	40.3	18.9	56.0	17.9	70.5	20.4	80.9	17.7	21.1
Pr	2.0	13.4	0.0	0.0	3.4	0.3	6.8	3.5	9.2	3.3	11.6	3.9	12.7	3.3	4.0
Nd	10.4	14.6	-	0.1	18.0	2.1	33.8	18.9	44.9	17.9	57.7	20.6	62.7	17.7	20.9
Sm	2.7	11.4	0.0	0.0	4.7	0.7	8.2	4.9	10.2	4.6	12.8	5.3	13.9	4.6	5.3
Eu	0.9	9.4	0.0	0.0	1.4	0.3	2.4	1.6	3.1	1.4	3.8	1.6	4.1	1.5	1.7
Gd	2.2	7.2	-	0.0	4.1	0.7	6.6	4.5	8.4	3.8	10.7	5.0	11.5	4.2	4.9
Tb	0.3	4.8	0.0	0.0	0.5	0.1	0.8	0.5	1.0	0.5	1.2	0.5	1.3	0.5	0.6
Dy	1.5	3.7	-	0.1	2.4	0.5	4.1	2.7	4.9	2.5	5.9	2.8	7.1	2.6	2.8
Но	0.2	2.6		0.0	0.4	0.1	0.6	0.4	0.8	0.4	1.0	0.5	1.0	0.4	0.4
Er	0.5	1.9	-	0.1	0.9	0.2	1.4	0.9	1.8	0.9	2.1	1.0	2.5	0.9	1.0
Yb	0.3	1.2	-	0.1	0.5	0.1	0.9	0.5	1.2	0.5	1.4	0.6	1.5	0.5	0.6
Lu	0.0	1.1	1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
Hf	6.8	22.8	0.0	18.2	11.6	0.6	21.0	7.0	24.2	6.6	31.2	7.8	34.7	5.9	6.7
Та	8.5	1.7	0.1	46.1	13.0	0.0	22.1	0.1	25.9	0.5	26.6	0.1	29.2	0.2	0.1
Pb	1.1	1.2	0.0	0.0	0.3	0.0	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2		0.1	0.2
Th	0.1	0.6	0.0	0.0	0.1	0.0	0.4	0.0	0.5	0.0	0.7	0.0	0.9	0.0	0.1
U	0.0	-	-	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.2	0.0	0.2	0.0	0.2	0.0	0.0

Table 4: Starting material C9-Vein and run products trace elements compositions (in ppm). Bulk C9-Vein compositions obtained at the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM, Nancy). In-situ analyses were obtained by LA-ICP-MS.

4 Discussion

4.1 Major elements

4.1.1 *Comparison with former experimental studies*

Volatiles (H₂O, CO₂) are expected to play a crucial role in the production of silicaundersaturated alkaline melts (Rooney et al., 2020 and references herein). Accordingly, a number of experimental studies have focused on partial melting of metasomatic hydrous veins in the lithospheric mantle (e.g., hornblendite or Cpx-hornblendite, Pilet et al., 2008; Phlpyroxenite, Lloyd et al., 1985), and on the effect of volatiles or hydrous phases on partial melting of peridotites: H₂O (e.g. Tenner et al., 2012; Laporte et al., 2014), CO₂ (e.g. Dasgupta et al., 2007), H₂O + CO₂ (e.g. Baasner et al., 2016), phlogopite (e.g. Condamine et al., 2016), etc. In the section below, we compare the melt compositions reported in the studies above with the compositions produced by partial melting of metasomatic vein C9-Vein.

Experimental melt compositions from this study have SiO_2 contents decreasing with decreasing temperature (a feature also present in the samples from Pilet et al. (2008) and Lloyd

et al. (1985) (Fig. 7)) and always < 37 wt.% SiO₂, unlike the other compared experimental studies on volatile-rich peridotites in the spinel stability field between 1 and 2 GPa (Hirose and Kawamoto, 1995; Gaetani and Grove, 1998). To a certain extent, the extreme silicaundersaturation of C9-Vein derived melts could simply be explained by using an already undersaturated metasomatic source. However, how to explain that similar phlogopite-rich pyroxenite (Lloyd et al., 1985; same SiO₂ contents in the starting source \approx 40 wt.%) do not lead to the same low SiO_2 contents in partial melts? It has already been demonstrated that CO_2 diminishes the SiO₂ content of peridotite derived melts (Eggler, 1978; Dasgupta et al., 2007). Our results follow this concept with SiO_2 contents gradually decreasing with increasing CO_2 (Table 3), the incompatible behavior of the C ensuring its increase in the melts with lowering melt fraction. Compared to melting experiments from an almost similar protolith (Lloyd et al., 1985), the lower melting degrees in this study allow to greatly increase the volatile contents in the melts (7.2 wt% CO₂ and 5.8 wt% H₂O at 1150°C and ≈ 4 % of melting), in turn dramatically decreasing their SiO_2 content. Similarly, volatile-rich lherzolite derived partial melts in the garnet stability field (Dasgupta et al., 2007; Baasner et al., 2016; Fig 7) also showed that increasing CO₂ in the starting material decreases more strongly the SiO₂ concentration as a function of melt fraction.

Partie 2, chapitre 4 : les veines métasomatiques à l'origine de magmas alcalins sous-saturés en silice





Fig. 7: Left column (a, c, e, g, i, k, m, o): major element compositions of experimental melts from this study (blue stars) compared with the melts produced by different hydrous metasomatic rock-types and volatile-bearing peridotites; all compositions are normalized to a total of 100 wt%. Symbols: red diamonds, hornblendite AG4 (Pilet et al., 2008); green diamonds, Cpx-hornblendite AG7 (Pilet et al., 2008); black diamonds, Phl-pyroxenite (Lloyd et al., 1985); yellow diamonds, hydrous peridotite partial melts at 1-2 GPa (Hirose and Kawamoto, 1995; Gaetani and Grove, 1998); blue

empty diamonds, phl-peridotite (Condamine et al., 2016); blue crosses, peridotite + CO₂ partial melts at 3 GPa (Dasgupta et al., 2007); green crosses, peridotite + H₂O partial melts at 3.5 GPa (Tenner et al., 2012); red crosses, peridotite + CO₂ + H₂O partial melts at 3 GPa (Baasner et al., 2016). The target symbol is the melt composition resulting from crystallization of the 1150°C partial melt of C9-Vein (see Casola et al., in prep.). Right column (b, d, f, h, j, l, n, p): same diagrams as in the left column with the compositions of natural silica-undersaturated alkaline magmas superimposed on the experimental melt compositions. Symbols: purple squares, potassic lavas (Rosenthal et al., 2009; Muravyeva and Senin, 2018; Fan et al., 2021); empty squares, melt inclusions from the East African Rift (Brouillet et al., in prep.); small black and grey squares, melilitites and nephelinites, respectively, from GEOROC database (http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc). The "protolith" section above the left column illustrates the SiO2 compositions of the experimental melts as a function of the protolith nature (peridotite, amphibole-rich veins, and phlogopite-rich veins).

The presence and participation of a silica-free phase such as ilmenite during partial melting of the C9-Vein (eq. 1) (absent from the protolith from Lloyd et al., 1985) likely plays a role in the silica-undersaturation of the melts. Hence, as well as the melting processes, the protolith composition clearly influences the melt compositions. The abundance of magnesian ilmenite and the high bulk TiO₂ content of C9-Vein (9.6 wt%) leads to extremely enriched TiO₂ melts compositions (9.9 to 16.2 wt%; Fig. 7a). In comparison, the starting materials in the experiments of Pilet et al. (2008) and Lloyd et al. (1985) contain ≈ 5 wt% TiO₂ and generate lower TiO₂ content in the melts. Likewise, starting materials rich in phlogopite, like C9-Vein, the Phl-pyroxenite of Lloyd et al. (1985), and the Phl-rich peridotite of Condamine et al. (2016) yield partial melts with high K₂O concentrations. The amphibole-rich protoliths of Pilet et al. (2008), which have lower K_{20} contents (AG4 = 1.2 wt%; AG7 = 0.8 wt%), generate less K_{20} enriched melts. The volatile-rich peridotites (Hirose and Kawamoto, 1995; Gaetani and Grove, 1998; Dasgupta et al., 2007; Tenner et al., 2012; Baasner et al., 2016) being free of Ti or K-rich phase produce the less enriched melts in those elements. The same melts compositions reliance to the protoliths is also observed with Al₂O₃. The phlogopite-rich starting material being less enriched in Al₂O₃ than the amphibole-rich protoliths, which are themselves less enriched than the more Al₂O₃-rich peridotites (Hirose and Kawamoto, 1995; Gaetani and Grove, 1998) produce melts that share the same dispositions in relative compositions.

In the spinel stability field, our results add up to the trend of metasomatic melts in which SiO₂ contents decrease as a function of the protolith nature. The fusion of metasomatized peridotites, amphibole-rich then phlogopite-rich veins produce metasomatic melts which are more and more SiO₂-poor. The melting of a volatile-rich phlogopite-bearing pyroxenite produce melts extending the compositional range of the metasomatic derived melts compositions with extremely silica-undersaturated melts.

4.1.2 *Comparison with natural compositions*

In the variation diagrams of the right column in Fig. 7, we superimposed on the experimental melt compositions the compositions of natural silica-undersaturated alkaline

magmas: potassic lavas (Rosenthal et al., 2009; Muravyeva and Senin, 2018; Fan et al., 2021), melilitites and nephelinites from GEOROC database, and melt inclusions from the East African Rift (Brouillet et al., in prep.). The latter are olivine-hosted nephelinitic melt inclusions in a primitive Mg-nephelinite from the East flank of Oldoinyo Lengai.

Some potassic and ultrapotassic lavas ($K_2O > 2$ wt.%; $K_2O/Na_2O > 1$ and $K_2O/Na_2O > 2$, respectively, following the classification of Foley et al., 1987), e.g. kamafugites and lamprophyres, are often considered to be derived from a metasomatized lithospheric mantle source and are present in a wide variety of geological settings like post-collisional (Prelević et al., (2012), subduction related (Schiano et al., 2004) or rift related settings (EAR, Ouganda; Holmes, 1937, 1950). Whereas the large range of FeO (3-23 wt%) and MgO (1-24 wt%) compositions of natural potassic lavas are reproduced by the overall experimental data set covered in this study (Fig. 7), the lowest Al₂O₃ (3-10 wt%) and Na₂O (\approx 1 wt%) contents are only replicated by phlogopite-bearing pyroxenite derived melts, or by the volatile-rich peridotites derived partial melts at 3-3.5 GPa. However, the high K₂O contents (>2 wt%) and K₂O/Na₂O ratios of potassic and ultrapotassic natural magmas appear to be directly comparable to melts from phlogopite-bearing source (this study; Lloyd et al., 1985, Condamine et al., 2016; Fig. 7) rather than volatile-rich peridotite or amphibole-rich protoliths. Still, amphibole-rich protoliths from Pilet et al. (2008) compare favorably to nephelinite lavas and olivine-hosted nephelinitic melt inclusions with K₂O/Na₂O ratios < 1. However, the melts from phlogopite-free, volatile-rich peridotites (Hirose and Kawamoto, 1995; Gaetani and Grove, 1998; Dasgupta et al., 2007; Tenner et al., 2012; Baasner et al., 2016) present extremely low TiO₂ compositions and K₂O/Na₂O ratios, not matching the alkaline melts fields for these elements (Fig. 7). The melts obtained from K₂O-enriched, anhydrous peridotite (e.g. Laporte et al., 2014) showed that, no matter how high the K enrichment in the protolith is, high K_2O/Na_2O ratios cannot be obtained without the presence of a K₂O/Na₂O fractionating phase (Wang et al., 2017). Potassic to ultrapotassic compositions can only be obtained with the presence of a K₂O/Na₂O fractionating phase like phlogopite (for high fractionation) or amphibole (for weaker K₂O/Na₂O ratios) (Condamine et al., 2016). Even with the presence of phlogopite in the protolith, peridotite derived melts have high SiO₂ contents (> 45 wt%; Condamine et al., 2016). On the other hand, C9-Vein derived melts are the only one in the metasomatic array to match the most silicaundersaturated potassic and ultrapotassic lavas, namely kamafugites.

Still, C9-Vein produces melts that are higher in TiO_2 and lower in CaO compositions than natural lavas (Fig. 7b, l). A lower amount of ilmenite in the source could decrease the Ti in melts, but it is not excluded that these reactive alkaline Ti-rich melts could also interact with the surrounding mantle before their ascent to produce less TiO_2 -enriched melts. Likewise, the

compositions of the melts from the C9-Vein source appear to be directly comparable to natural melilitites lavas (classification from Le Bas, 1989) for SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, MgO and FeO. In the range of SiO_2 of the experiments (from 33.2 to 36.4 wt%), the CaO content is lower but TiO_2 contents are higher than the primitive melilitite rock suite. In other words, the primitive melt compositions are likely involved in mixing and interaction processes to form melts comparable with natural primitive alkaline melts. It is likely that the produced experimental melts do not represent the direct parental melts of the alkaline igneous series. However, melts with such high TiO_2 and volatile contents are likely highly reactive while percolating through mantle lithologies, and may experience both crystallization and interactions with either the peridotite mantle itself or melts extracted from this peridotite mantle. The volatile-rich melts are thus likely to experience crystallization of Ti-rich phases and mixing with Ti-poor mantle melts during their transfer to shallower depths to eventually acquire the composition of natural primitive alkaline melts. The fate of incipient volatile-rich melts has been addressed in Casola et al. (in prep.) using additional crystallization experiments forming phases depleting the melts in Ti, Fe and Mg, while enriching them in Al, Mn, K, Na and Ca in comparison to the 1150°C parental melt (Fig. 7; see Casola et al., in prep., for details). Thus, the new fractionated melts become directly comparable to the natural melilitites alkaline series. The K₂O/Na₂O ratios of melts from this study, Lloyd et al. (1985) and Condamine et al. (2016) overlap the potassic and ultrapotassic compositional field of natural melilitites (Fig. 7).

Alike the assessments on kamafugites and lamprophyres, pyroxenite derived melts seem to best match the potassic and ultrapotassic natural melilitites compositions, but the most extreme silica-undersaturated melilitites can only be obtained by melts from the volatile-rich phlogopite-bearing C9-Vein. Concerning the Mg-nephelinites and melilitites rock suite from the EAR (Mattsson et al., 2013), the rarity of amphibole-rich veins in the EAR lithospheric mantle makes it difficult to imagine these phases as the source of melilitie lavas, even if the melts which derive from them may correspond to the natural compositions. On the other hand, phlogopite-pyroxenites being ubiquitous in the EAR mantle (Mattsson et al., 2013), they represent good candidates for forming the natural silica-undersaturated EAR alkaline magmas.

4.2 Trace elements

4.2.1 Cpx and bulk Partition coefficients

D^{cpx-melts} determined from our data differ from the calculation made with the model from Sun and Liang (2012) (Fig. 6c). Results obtained with the model from Sun and Liang (2012) show lower values in LREE and HREE compared to MREE which is not observed in this study. The partition coefficients obtained in C9-Vein derived melts are globally higher and progressively decrease with temperature. The cpx REE composition do not vary (Fig. 6a), but the melt compositions are increasing with temperature. Thus, the D^{cpx-melts} are exclusively varying because of the melt compositions. One factor possibly impacting the evolution of the D_{REE} cpx-melts along with the temperature is the degree of polymerization of the melts. With decreasing temperature, the NBO/T ("nonbridging oxygens per tetrahedrally-coordinated cation") of the melts are increasing (from 1.4 at 1280°C to 2.1 at 1150°C) while the D_{REE} cpx-melts are globally decreasing. The NBO/T values of this study are higher than the approximate value of \approx 0.49 at which melt structure could impact the mineral/melt partitioning (Gaetani, 2004), but this is consistent with the conclusion of Gaetani (2004) and Schmidt et al. (2006), showing that decreasing melt polymerization is associated with decreasing REE partition coefficients values. However, the effect of volatiles (CO₂, H₂O) remains debated and should likely play a role in partitioning, especially in melts where volatiles are present as major elements (In this study, the melt obtained at 1150°C contains 7.2 wt% H₂O and 5.8 wt% CO₂).

D^{bulk} (Fig. 6c-d) have been determined with the composition of the melt obtained at 1150°C where ilmenite and phlogopite are still present in the residue. At higher melting degrees, where those phases are absent, Ti, Nb and Ta anomalies do not exist anymore. Dcpx-melts patterns show lower D^{Nb}, D^{Ta}, D^{Ti} values than D^{REE}, which is the opposite of the D^{bulk} pattern. Furthermore, $D^{cpx-melts}$ show that Zr is more incompatible with cpx than Hf ($D^{Zr} < D^{Hf}$), but these elements seem to be equally incompatible between the melts and the vein (D^{bulk} : $D^{Zr} \approx D^{Hf}$) (Fig. 6d). Even if the D^{cpx-melts} patterns explain most parts of the experimental melts traces contents (Fig. 6a-b), Cpx trace element partition coefficients have indeed a small influence on the D^{bulk} pattern. Because Nb, Ta and Ti are enriched (i.e. compatible) in ilmenite (Table 4), the D^{bulk} shows high partition coefficients values for these elements (i.e. the melts should be depleted in these elements). However, the extreme enrichment of ilmenite in Nb, Ta and Ti, along with the strong incompatibility of these elements with the cpx (Fig. 6d), lead to high melts enrichment in Nb, Ta and Ti at relatively low melting degrees. In the same way, Ba positive anomaly in the D^{bulk} pattern cannot be explained by Cpx or Ilm but rather by the presence of Phl, the only phases enriched in Ba in the starting material. Hornblendite or Cpx-hornblendite D^{bulk} patterns (Pilet et al., 2008; Fig. 6c-d), show a relatively flat pattern but with a small positive anomaly in Ba. Thus, the presence of amphibole or Phlogopite during partial melting can both significantly fractionate Ba (LaTourette et al. 1995). However, the hornblendite or Cpx-hornblendite D^{bulk} patterns cannot reproduce the high positive Ti anomaly.

This study provides new partition coefficients between cpx and alkaline-rich melts from metasomatic veins partial melting. These new D^{cpx-melts} and the partition coefficients between the bulk natural vein and its partial melting-derived melt (D^{bulk}) are choice tools to study magma differentiation processes of metasomatic-derived alkaline-rich magmas at lithospheric conditions.

4.2.2 Trace elements contents

Even if it is known that the destabilization of metasomatic assemblages within the lithospheric mantle can generate alkaline silica-undersaturated magmas (e.g. Rooney et al., 2020), the compositions of the melts from the run products show specific fractionated patterns that have to be compared to natural alkaline melts from the study area. We chose nephelinite-types melt inclusions (MI) from Brouillet et al., (in prep) in order to free the trace compositions from enriched xenocrysts (perovskite, melilite...e.g. Mattsson et al., 2013) in the lavas that can distort the overall trace analyses (the influence of such xenocrysts is however reduced on the major elements compositions).



Fig. 8: Patterns of rare earth elements (a) normalized to the depleted MORB mantle (Workman and Hart, 2005) and trace elements (b) for melts from C9-Vein (colored lines; this study), melts from hornblendite AG4 (light grey field) and Cpx-hornblendite AG7 (dark grey field) from Pilet et al. (2008), and melt inclusions from the East African Rift (dashed line; Brouillet et al., in prep.). Black triangles correspond to the mixing of the melt from C9-Vein at 1150°C (40 %) with partial melt obtained from the non-modal batch melting of the host peridotite C9 (60 %). D^{Cpx} are from lonov et al., (2002) and D^{PhI} are from Pilet et al., (2011).

The MI DMM-normalized REE plots (Fig. 8 a) show a preferential enrichment of LREE (average Ce = 42.1 ppm) relative to HREE (average Lu = 0.06 ppm). Yet, La (average 13.3 ppm) is slightly depleted compared to Ce. These melts have high Nb, Ta, Ti and Ba but low Th and U contents (Fig. 8 b). A slight negative anomaly in Zr relative to Hf is present. Aside from Zr and Hf, the whole set of REE, LILE and HFSE patterns and anomalies in the natural MI are reproduced by the melts derived from the Phl-bearing pyroxenite C9-Vein. The HREE contents, though, remain still higher than in natural MI. However, as volatile-rich, Ti-rich alkaline melts (derived from C9-Vein) may interact with the host peridotite while percolating through mantle lithologies to shallower depths, we applied an interaction model to the REE compositions to determine their behavior during the mixing of the experimental alkaline melts with the surrounding peridotite. The mixture model uses the partial melt obtained from the melting of the host peridotite C9 (this study). For instance, a mixture of 60 wt% partial melt from host peridotite and 40 wt% alkaline melt (the composition from the 1150°C run) better matches the REE composition of the natural primitive melts of the EAR (Fig. 8a) than the unmixed alkaline melts.

In regard to the overall trace element compositions, although the Zr and Hf behavior in the MI is mimicked by the melting of amphibole-rich sources (hornblendite AG4), REE, LILE and HFSE anomalies cannot be reproduced. To some extent, Cpx-hornblendite produces melts with LREE, Zr, Hf and Ti that matches the compositions of the MI, but the Th, U and HREE contents remain clearly too high to compare to the natural compositions. Phlogopite-bearing pyroxenite sources can produce melts that better match the natural compositions.

5 Conclusion

Partial melting of natural lithospheric metasomatic vein at lithospheric mantle conditions generates volatile-rich silica-undersaturated alkaline magmas. This study highlights that phlogopite-bearing pyroxenites produce even more silica-undersaturated melts than amphibole-rich sources.

Moreover, unlike amphibole-rich or phlogopite-rich peridotite sources, phlogopite-bearing pyroxenite generate melts with alkali and Al_2O_3 contents directly matching the natural potassic and ultrapotassic lavas compositions in the EAR and represent a likely source to replicate both their high K_2O/Na_2O ratios and low silica-undersaturation.

Those highly reactive volatile-rich alkaline melts are thus likely to experience interaction processes with the surrounding lithospheric mantle during their ascent to eventually acquire the composition of natural primitive (melilitite) alkaline melts.

The capsule design allowed to collect sufficient melt volumes in the traps to analyze trace elements concentrations, and to determine new partition coefficients between the solid phases of metasomatic veins and natural alkaline melts. REE, LILE and HFSE composition of the metasomatic C9-vein derived melts reproduce the natural primitive alkaline melts composition of the EAR.

The omnipresence of these metasomatic phlogopite veins in the EAR lithospheric mantle and the similarity of their derived melts to natural lavas make them good candidates to be precursors of the region's silica-undersaturated alkaline magmas.

6 Supplementary material



Fig. S1: Plot of the solid phase proportions as a function of degree of melting between 1150 and 1250°C. Phl: phlogopite, Cpx: clinopyroxene, Ilm: ilmenite, OI: olivine.



Fig. S2: Plot of the solid phase proportions as a function of temperature. The dashed lines are the best fit lines of the experimental data in the stability domain of PhI and Ilm. PhI: phlogopite, Cpx: clinopyroxene, Ilm: ilmenite, OI: olivine.

Conclusion générale

1 Réponses aux problématiques de la thèse

Les principaux objectifs de cette thèse étaient de caractériser le manteau lithosphérique sous le seul volcan actif émettant des carbonatites, ainsi que les produits de fusion de ses lithologies métasomatiques. Pour ce faire, cette étude a utilisé deux approches complémentaires, une naturaliste et une expérimentale, pour répondre aux problématiques générales sur le manteau de la province magmatique du lac Natron. Les deux chapitres de la partie naturaliste documentent la nature du manteau lithosphérique Tanzanien par une étude pétrographique détaillée et des analyses géochimiques des xénolithes mantelliques recueillis autour de l'Oldoinyo Lengai, Pello Hill et Eledoi. Ces résultats ont permis de répondre aux problématiques suivantes:

Quelle est la composition du manteau lithosphérique sous le seul volcan actif actuel émettant des carbonatites ?

Grâce à une approche unique multi-minérale intégrant l'ensemble des données chimiques en éléments majeurs et traces de toutes les phases minérale des xénolithes, les résultats pétrogéochimiques du premier chapitre montrent que le manteau lithosphérique Tanzanien est hétérogène, avec une histoire métasomatique complexe. Les xénolithes mantelliques recueillis pour cette étude regroupent tout le spectre des péridotites à spinelles (wehrlites, lherzolites, harzburgites et dunites), ainsi que des pyroxénites et de quelques enclaves constituées essentiellement de phlogopites. Tandis que la plupart des péridotites présentent des phases métasomatiques (clinopyroxènes chromifères "Cr-cpx", phlogopites, amphiboles) dans leurs assemblages minéralogiques, certaines contiennent des veines cumulatives formées à partir de l'agent métasomatiques; ces veines sont des pyroxénites à phlogopites et/ou amphiboles. Les covariations chimiques entre les phases des péridotites plus ou moins métasomatisées ont permis d'établir un modèle géochimique où tous les échantillons ont été refertilisés par un unique épisode métasomatique. Les résultats de cette étude documentent un agent métasomatique silicaté et sous-saturé en silice, riche en Ti, Fe, Ca, OH, CO₂, REE et sans anomalie négative initiale en HFSE. L'interaction progressive de cet agent métasomatique avec le manteau harzburgitique réfractaire qu'il percole, va produire l'ensemble des lithologies des xénolithes observés, allant des wehrlites pour les péridotites les plus modifiées, jusqu'aux harzburgites et dunites. Cet agent métasomatique va d'abord produire un métasomatisme modal (Cr-cpx et phlogopites, puis seulement phlogopites), avant de ne s'exprimer que par du métasomatisme cryptique dans les phases des harzburgites et dunites (olivines, orthopyroxènes et spinelles).
Alors que les veines de pyroxénites sont interprétées comme des cumulats résultants du passage de cet agent métasomatique, une harzburgite extrêmement réfractaires est interprétée comme étant les vestiges du manteau Tanzanien non refertilisé. Ces résultats permettent d'élaborer un modèle unique de métasomatisme silicaté qui affecte l'ensemble des échantillons, et qui simplifie finalement les modèles de la littérature sur le manteau de la région, qui proposaient jusqu'alors plusieurs épisodes métasomatiques distincts pour former les mêmes lithologies et signatures géochimiques que celles observées dans cette thèse.

Les carbonates des xénolithes sont-ils la preuve d'un enrichissement en carbone du manteau sous forme de carbonates mantelliques ?

Le deuxième chapitre de la partie naturaliste de cette thèse a permis d'étudier la signature isotopique (C et 0) des carbonates contenus dans les xénolithes de la région. Ces carbonates sont présents dans la lave hôte qui contient les xénolithes, mais aussi en veines qui recoupent les xénolithes, et en inclusions dans les olivines. Si les deux premiers types correspondent pétrologiquement à des carbonates d'altération de surface, les carbonates en inclusions dans les olivines pourraient documenter un enrichissement du manteau sous forme de carbonates mantelliques formés pendant la cristallisation (ou recristallisation) des olivines. Cependant, les compositions isotopiques des carbonates de cette étude et de deux échantillons de la littérature (analysés de nouveau dans cette étude) documentent des δ^{18} O \approx +25‰, et δ^{13} C \approx de -23 à +0.5‰ similaires pour tous les types de carbonates (en veines, dans la lave hôte et en inclusions dans les olivines). Ces valeurs de δ^{18} O correspondent bien à la signature isotopique de carbonates pédogéniques, mais pas à celle généralement observées dans les carbonates mantelliques ou au carbonatites fraiches dont les compositions sont plutôt comprises aux alentours de +5%. Par ailleurs, la gamme des compositions de δ^{13} C observées peuvent être reproduites par un modèle simple de distillation de Rayleigh lors de la précipitation des carbonates en surface à partir d'une eau de pluie chargée en carbone, grâce à la dégradation des plantes présentes dans le sol où les xénolithes ont été échantillonnés. De plus, les olivines contenant les inclusions de carbonates présentent des cracks qui relient physiquement ces carbonates à ceux des veines et de la lave hôte. Avec des preuves physiques et géochimiques d'un lien entre le trois types de carbonates, ces données soutiennent donc la formation pédogénique de ces carbonates via la percolation et la cristallisation d'eau de surface dans les xénolithes, qui s'infiltre le long des cracks jusque dans les olivines. Ces résultats réfutent donc un enrichissement global en carbone, sous forme de carbonates mantelliques, du manteau sous la province magmatique du lac Natron. Ils soutiennent plutôt une formation des carbonatites de la

région par une différenciation extrême de magmas alcalins produits par la fusion partielle d'un manteau relativement pauvre en carbone.

La partie naturaliste a donc mis en avant que le manteau Tanzanien était fortement métasomatisé (et donc refertilisé), et qu'il n'était globalement pas enrichi en C sous forme de carbonates mantelliques. Si les carbonatites ne sont pas formées directement par fusion partielle d'un manteau riche en C, les modèles de formations des carbonatites de la littérature proposent plutôt une pétrogenèse associée à des magmas alcalins primaires de types mélilitique ou néphélinitique. Or, les études précédentes sur la formation de ces types de magmas alcalins ont montrées qu'ils pouvaient dériver de la fusion partielle de veines pyroxénitiques métasomatiques. Ces veines de pyroxénites, plus fertiles qu'un assemblage péridotitique, ont la particularité de fondre à plus basse température que le manteau péridotitique environnant. Le chapitre 1 a démontré que la présence de ces veines est généralisée dans le manteau Tanzanien. L'influence de la fusion de ces veines se devait donc d'être testée. La partie expérimentale de cette thèse a donc proposé une étude de la fusion partielle d'une veine métasomatique naturelle du jeu d'échantillons représentant le manteau sous le seul volcan actif émettant des carbonatites. Ces résultats ont permis de déterminer (1) si la fusion de ces veines produisait des magmas comparables aux magmas alcalins primaires, et (2) si ces magmas pouvaient être des précurseurs de magmas carbonatitiques de la région. Ces résultats ont permis de répondre à la problématique suivante:

Quel est le rôle des veines métasomatiques dans la formation des magmas alcalins et ces derniers peuvent-ils être parents des carbonatites ?

Les chapitres 3 et 4 de cette thèse exposent les résultats d'expériences de fusion partielle en piston-cylindre d'une veine métasomatique naturelle provenant de notre jeu d'échantillons dans les conditions pression-température du manteau lithosphérique (2 GPa, entre 1140 et 1280°C). Cette veine contient des clinopyroxènes avec des inclusions fluides riches en CO₂, des phlogopites et des ilménites. Les analyses SIMS des magmas expérimentaux dans le chapitre 3 montrent que la fusion partielle de cette veine a ainsi formé les magmas alcalins silicatés les plus riches en CO₂ (jusqu'à 7.2%) et H₂O (jusqu'à 5.8%) expérimentalement produits depuis un protolith naturel. Les analyses en éléments majeurs et en éléments traces de ces magmas expérimentaux, fournies dans le chapitre 4, montrent que la fusion des veines de pyroxénites à phlogopites forme des magmas sous-saturés en silice avec des compositions qui suggèrent fortement leur implication dans la genèse des magmas primitifs de la région. La présence d'ilménite implique la formation de magmas plus enrichis en TiO₂ que les magmas alcalins primaires naturels observés dans la région de l'Oldoinyo Lengai. Cependant, un modèle simple de fractionnement des ces magmas pendant leur remontée à la surface, et un mélange avec les liquides issus de la péridotite encaissante à des températures similaires, permet de retrouver facilement des compositions similaires aux mélilitites naturelles de la région. Ces résultats montrent que la fusion partielle des veines métasomatiques a le potentiel pour former des magmas alcalins primaires riches en éléments volatils similaires à ceux associés au seul volcan actif émettant des carbonatites. Ainsi, ces résultats suggèrent que la fusion partielle des veines fertiles d'un manteau métasomatisé participe à la formation des magmas parents des carbonatites. Les analyses des contenus en éléments majeurs, traces et en volatils des magmas expérimentaux ont été rendues possibles grâce à un assemblage expérimental utilisant des capsules épaisses en Au/Pd, comprenant des pièges qui permettent de collecter des volumes suffisants de liquide pour les analyses SIMS, EPMA et LA ICPMS. Ceci a de plus permis de déterminer de nouveaux coefficients de partages entre les phases des veines métasomatiques et les magmas alcalins naturels qui en sont issus.

2 Controverses générales sur la formation des carbonatites

La résolution des questions précédentes, posées dans le cadre de cette thèse, fournissent des réponses pour les controverses majeures sur la formation générales des carbonatites:

La formation des carbonatites provient-elle directement de la fusion du manteau ou d'une immiscibilité pendant la séquence de différenciation ?

EΤ

Les magmas primaires sont-ils silicatés de compositions néphélinitiques, mélilitiques ou directement carbonatitiques ?

En écartant une possible nature mantellique des carbonates des xénolithes de cette étude, et de plusieurs xénolithes d'études antérieures dans le chapitre 2, les résultats de cette thèse sont favorables à la formation des carbonatites Tanzaniennes par immiscibilité pendant la séquence de différenciation d'un magma silicaté alcalin. Les résultats des chapitres 3 et 4 suggèrent que les veines métasomatiques d'un manteau lithosphérique refertilisé participent à la genèse du magma parent des carbonatites. Cependant, même si la formation de magmas carbonatitiques peut dériver de la déstabilisation d'autres phases mantelliques carbonées (diamants, graphite), le volume extrêmement faible des occurrences de ces phases dans les xénolithes du manteau sous-jacent du REA, pourraient difficilement expliquer l'abondance de magmatisme carbonatitique dans cette région. Ces observations et les résultats sur la fusion des veines métasomatiques de cette thèse, s'opposent à la nécessité d'un manteau globalement riche Conclusion

en carbone pour former des carbonatites. Le modèle défendu dans cette thèse suggère que les magmas parents des carbonatites ne sont pas directement carbonatitiques. Ils sont silicatés et riches en volatils, de type mélilitiques ou néphélinitiques, et ont donc le potentiel chimique pour évoluer vers des carbonatites après des processus de différenciation extrême et d'immiscibilité.

Le manteau source des carbonatites est-il enrichi en carbone ? Si oui, sous quelle forme ?

Les clinopyroxènes de la veine métasomatique naturelle étudiée dans cette thèse contiennent des inclusions fluides riches en CO₂. Ces observations, et la faible proportion des pyroxénites (2 à 5%) par rapport au matériel péridotitique généralement observé dans le manteau terrestre, suggèrent que le manteau source des carbonatites n'est enrichi que localement en carbone. Cet enrichissement n'est pas généralisé à tout le manteau lithosphérique, mais pourrait bien être localisé dans des lithologies métasomatiques, dont la nature fertile par rapport aux péridotites encaissantes, fait qu'elles participent forcément à la production des magmas lors d'épisodes de fusion partielle en domaine lithosphérique.

3 Perspectives

Les différents modèles de la littérature, proposant de diviser le métasomatisme syn-rift (carbonatitique, silicaté et hydraté), en deux épisodes différents de refertilisation Protérozoïques, sont en parties basés sur les compositions isotopiques en Sr, Nd, Pb, et O des phases des xénolithes du REA. Dans le but de conforter le modèle d'un épisode de métasomatisme silicaté unique percolant dans le manteau Tanzanien élaboré dans le premier chapitre de ce manuscrit, ces analyses isotopiques doivent aussi être réalisées sur les échantillons de cette thèse. Les compositions en éléments majeurs et traces des Cr-cpx et des phlogopites de cette étude sont similaires à celles des Cr-cpx et des phlogopites des deux évènements Protérozoïques et syn rift. Il serait donc intéressant de comparer leurs compositions isotopiques en Sr-Nd, sur lesquelles se base la littérature pour proposer les âges modèles des différents épisodes métasomatiques séparées dans le temps.

Parce que la présence de carbonates dans les xénolithes est longtemps restée un argument clef dans la littérature pour supposer la présence d'un manteau Tanzanien riche en carbone, il serait intéressant de comparer les compositions isotopiques d'autres carbonates en inclusions dans des xénolithes associés, ou non, à des zones riches en carbonatites.

Par ailleurs, si cette thèse a développé les interprétations sur les compositions chimiques des phases des xénolithes, les déformations observées dans les fabriques et les enstatites méritent d'être investiguées plus précisément. Le chapitre 1 décrit des enstatites et des olivines déformées qui permettent de situer le métasomatisme silicaté en tant que syn-rift, mais des analyses plus poussées des microstructures et des possibles recristallisations pourraient préciser les relations entre la déformation et le métasomatisme.

Enfin, les résultats des expériences de fusions partielles des chapitres 3 et 4 offrent la possibilité de continuer à renseigner les comportements des éléments majeurs et traces entre les magmas alcalins et les veines pyroxénitiques. De nouvelles analyses sur ces données peuvent permettre de renseigner de nouveaux coefficients de partages qui seront directement adaptés aux études concernant la différenciation des magmas alcalins issus de lithologies métasomatiques aux conditions pression-température du manteau lithosphérique.

Références

- Adams, A., Nyblade, A. & Weeraratne, D. (2012). Upper mantle shear wave velocity structure beneath the East African plateau: Evidence for a deep, plateauwide low velocity anomaly. *Geophysical Journal International* **189**, 123–142.
- Albaric, J. (2009). Relations entre déformation active , rhéologie et magmatisme dans un rift continental: Étude sismologique de la Divergence Nord-Tanzanienne, Rift Est-Africain. Géophysique [physics.geo-ph]. Université de Bretagne occidentale Brest. Français. tel-00495984v1.
- 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). *Contributions to Mineralogy and Petrology* **155**, 79–92.
- Aulbach, S., Rudnick, R. L. & McDonough, W. F. (2011). Evolution of the lithospheric mantle beneath the East African Rift in Tanzania and its potential signatures in rift magmas. *Geological Society of America Special Paper* **478**, 105–125.
- Ayalew, D., Barbey, P., Marty, B., Reisberg, L., Yirgu, G. & Pik, R. (2002). Source, genesis, and timing of giant ignimbrite deposits associated with Ethiopian continental flood basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 1429–1448.

B

- Baasner, A., Médard, E., Laporte, D. & Hoffer, G. (2016). Partial melting of garnet lherzolite with water and carbon dioxide at 3 GPa using a new melt extraction technique: implications for intraplate magmatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **171**, 1–23.
- Baker, M. B. & Stolper, E. M. (1994). Determining the composition of high-pressure mantle melts using diamond aggregates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 2811–2827.
- Baker, M. B. & Wyllie, P. J. (1990). Liquid immiscibility in a nephelinite-carbonate system at 25 kbar and implications for carbonatite origin. *Nature* 346, 168–170.
- Baptiste, V., Tommasi, A., Vauchez, A., Demouchy, S. & Rudnick, R. L. (2015). Deformation, hydration, and anisotropy of the lithospheric mantle in an active rift: Constraints from mantle xenoliths from the North Tanzanian Divergence of the East African Rift. *Tectonophysics. Elsevier B.V.* 639, 34–55.

- 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. *Chemical Geology. Elsevier B.V.* 339, 141–156.
- Baudouin, C. (2016). Volcanisme alcalin à l'initiation de la rupture continentale Rift Est Africain, Nord Tanzanie, bassin de Manyara. Géochimie. Université de Montpellier. Français. tel-01563231.
- Baudouin, C. & Parat, F. (2020). Phlogopite-olivine nephelinites erupted during early stage rifting, north tanzanian divergence. *Frontiers in Earth Science* **8**:277, 1–22.
- Bell, K. (1998). Radiogenic isotope constraints on relationships between carbonatites and associated silicate rocks A brief review. *Journal of Petrology* **39**, 1987–1996.
- Bell, K. & Blenkinsop, J. (1989). Neodymium and strontium isotope geochemistry of carbonatites. *Carbonatites: Genesis and Evolution*, 278–300.
- Bell, K. & Simonetti, A. (1996). Carbonatite magmatism and plume activity: Implications from the Nd, Pb and Sr isotope systematics of oldoinyo lengai. *Journal of Petrology* 37, 1321–1339.
- Bodinier, J. L., Vasseur, G., Vernieres, J., Dupuy, C., & Fabries, J. (1990). Mechanisms of mantle metasomatism: geochemical evidence from the Lherz orogenic peridotite. *Journal of Petrology* **31**, 597-628.
- Borghini, G., Rampone, E., Zanetti, A., Class, C., Fumagalli, P. & Godard, M. (2020). Ligurian pyroxenite-peridotite sequences (Italy) and the role of melt-rock reaction in creating enriched-MORB mantle sources. *Chemical Geology* **532**, 1–15.
- Brey, G. (1978). Origin of olivine melilitites—chemical and experimental constraints. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **3**, 61-88.
- Brey, G. P., Bulatov, V. K., Girnis, A. V. & Lahaye, Y. (2008). Experimental melting of carbonated peridotite at 6-10 GPa. *Journal of Petrology* **49**, 797–821.
- Brey, G., & Green, D. H. (1977). Systematic study of liquidas phase relations in olivine melilitite+
 H 2 O+ CO 2 at high pressures and petrogenesis of an olivine melilitite magma. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 61, 141–162.
- Brey, G. P. & Köhler, T. (1990). Geothermobarometry in four-phase lherzolites I. Experimental results from 10 to 60 kb. *Journal of Petrology* **31**, 1313–1352.
- Brey, G. P. & Köhler, T. (1990). Geothermobarometry in four-phase lherzolites II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers. *Journal of*

Petrology 31, 1353–1378.

- Brooker, R. A. & 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**, 1281–1305.
- Burton, K. W., Schiano, P., Birck, J. L., Allègre, C. J., Rehkämper, M., Halliday, A. N. & Dawson, J. B. (2000). The distribution and behaviour of rhenium and osmium amongst mantle minerals and the age of the lithospheric mantle beneath Tanzania. *Earth and Planetary Science Letters* **183**, 93–106.

С

- Cartigny, P., Pineau, F., Aubaud, C. & Javoy, M. (2008). Towards a consistent mantle carbon flux estimate: Insights from volatile systematics (H₂0/Ce, δD, CO₂/Nb) in the North Atlantic mantle (14° N and 34° N). *Earth and Planetary Science Letters* **265**, 672–685.
- Chesley, J. T., Rudnick, R. L. & Lee, C. T. (1999). Re-Os systematics of mantle xenoliths from the East African Rift: Age, structure, and history of the Tanzanian craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 1203–1217.
- Chorowicz, J. (2005). The East African rift system. Journal of African Earth Sciences 43, 379-410.
- Church, A. A. & Jones, A. P. (1995). Silicate-carbonate immiscibility at Oldoinyo Lengai. *Journal of Petrology* **36**, 869–889.
- Clutier, A., Gautier, S. & Tiberi, C. (2020). Hybrid local and teleseismic P-wave tomography in North Tanzania: Role of inherited structures and magmatism on continental rifting. *Geophysical Journal International* 224, 1588–1606.
- Cohen, R. S., O'Nions, R. K. & Dawson, J. B. (1984). Isotope geochemistry of xenoliths from East Africa: Implications for development of mantle reservoirs and their interaction. *Earth and Planetary Science Letters* **68**, 209–220.
- Coltorti, M., Bonadiman, C., Hinton, R. W., Siena, F. & Upton B. G. J. (1999). Carbonatite metasomatism of the oceanic upper mantle: Evidence from clinopyroxenes and glasses in ultramafic xenoliths of Grande Comore, Indian Ocean. *Journal of Petrology* **40**, 133–165.
- Condamine, P., Médard, E. & Devidal, J-L. (2016). Experimental melting of phlogopite-peridotite in the garnet stability field. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **171**, 1–26.

D

- Dalton, J. A. & Wood, B. J. (1993). The partitioning of Fe and Mg between olivine and carbonate and the stability of carbonate under mantle conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **114**, 501–509.
- Dasgupta, R. & Hirschmann, M. (2010). The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth and Planetary Science Letters* **298**, 1–13.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M. M. & Smith, N. D. (2007). Partial melting experiments of peridotite
 + CO₂ at 3 GPa and genesis of alkalic ocean island basalts. *Journal of Petrology* 48, 2093–2124.
- Dautria, J. M., Dupuy, C., Takherist, D., & Dostal, J. (1992). Carbonate metasomatism in the lithospheric mantle: peridotitic xenoliths from a melilititic district of the Sahara basin. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **111**, 37-52.
- Dawson, J. B. (1984). Contrasting types of upper-mantle metasomatism?. Developments in *petrology* **11**, 289–294.
- Dawson, J. B. (1992). Neogene tectonics and volcanicity in the North Tanzania sector of the Gregory Rift Valley: contrasts with the Kenya sector. *Tectonophysics. Elsevier B.V.* **204**, 81–92.
- Dawson, J. B. (2002). Metasomatism and partial melting in upper-mantle peridotite xenoliths from the Lashaine volcano, northern Tanzania. *Journal of Petrology* **43**, 1749–1777.
- Dawson, J. B. (2012). Nephelinite-melilitite-carbonatite relationships: Evidence from Pleistocene-recent volcanism in northern Tanzania. *Lithos. Elsevier B.V.* **152**, 3–10.
- Dawson, J. B. & Smith, J. V. (1988). Metasomatised and veined upper-mantle xenoliths from Pello
 Hill, Tanzania: evidence for anomalously-light mantle beneath the Tanzanian sector of the
 East African Rift Valley. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 100, 510–527.
- Dawson, J. B. & Smith, J. V. (1992). Olivine-mica pyroxenite xenoliths from northern Tanzania: metasomatic products of upper-mantle peridotite. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 50, 131–142.
- Dobson, D. P., Jones, A. P., Rabe, R., Sekine, T., Kurita, K., Taniguchi, T., Kondo, T., Kato, T., Shimomura, O. & Urakawa, S. (1996). In-situ measurement of viscosity and density of carbonate melts at high pressure. *Earth and Planetary Science Letters* 143, 207–215.

- Dugda, M. T., Nyblade, A. A., Julia, J., Langston, C. A., Ammon, C. J. & Simiyu, S. (2005). Crustal structure in Ethiopia and Kenya from receiver function analysis: Implications for rift development in eastern Africa. *Journal of Geophysical Research* **110**, 1–15.
- Dupuy, C., Liotard, J. M., & Dostal, J. (1992). Zr/Hf fractionation in intraplate basaltic rocks: carbonate metasomatism in the mantle source. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 2417–2423.

E

- Ebinger, C. J., Bechtel, T. D., Forsyth, D. W. & Bowin, C. O. (1989). Effective elastic plate thickness beneath the East African and Afar plateaus and dynamic compensation of the uplifts. *Journal of Geophysical Research* **94**, 2883–2901.
- Ebinger, C. J. & Sleep, N. H. (1998). Cenozoic magmatism throughout east Africa resulting from impact of a single plume. *Nature* **395**, 788–791.
- Eggler, D. H. & Rosenhauer, M. (1978). Carbon dioxide in silicate melts: II. Solubilities of CO₂ and H₂O in CaMgSi₂O₆ (diopside) liquids and vapors at pressures to 40 kb. *American Journal of Science* **278**, 64–94.
- Eggler, D. H. & Bell, K. (1989). Carbonatites, primary melts, and mantle dynamics. *Carbonatites: Genesis and Evolution*, 561–579.
- ERECON, 2014. European rare earths competency network report, 102.

F

- Fabries, J., Lorand, J. P., & Guiraud, M. (2001). Petrogenesis of the amphibole-rich veins from the Lherz orogenic lherzolite massif (Eastern Pyrenees, France): a case study for the origin of orthopyroxene-bearing amphibole pyroxenites in the lithospheric mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 140, 383-403.
- Fan, W., Jiang, N., Hu, J., Liu, D., Zhao, L. & Li, T. (2021). A metasomatized ¹⁸O-rich veined lithospheric mantle source for ultrapotassic magmas. *Lithos. Elsevier B. V.* **382–383**, 1–13.
- Filiberto, J., Wood, J., Dasgupta, R., Shimizu, N., Le, L. & Treiman, A. H. (2012). Effect of fluorine on near-liquidus phase equilibria of an Fe-Mg rich Basalt. *Chemical Geology* **312–313**, 118– 126.

- 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.
- Foley, S. F., Venturelli, G., Green, D. H. & Toscani, L. (1987). The ultrapotassic rocks: Characteristics, classification, and constraints for petrogenetic models. *Earth-Science Reviews* 24, 81–134.
- Foley, S. F., Link, K., Tiberindwa, J. V. & Barifaijo, E. (2012). Patterns and origin of igneous activity around the Tanzanian craton. *Journal of African Earth Sciences* **62**, 1–18.
- Foley, S. F., Yaxley, G. M., Rosenthal, A., Buhre, S., Kiseeva, E. S., Rapp, R. P. & Jacob, D. E. (2009).
 The composition of near-solidus melts of peridotite in the presence of CO₂ and H₂O between 40 and 60kbar. *Lithos. Elsevier B. V.* **112**, 274–283.
- Foster, A., Ebinger, C., Mbede, E. & Rex, D. (1997). Tectonic development of the northern Tanzanian sector of the East African Rift System. *Journal of the Geological Society* **154**, 689– 700.
- Freestone, I. C. & Hamilton, D. L. (1980). The role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatites - An experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 73, 105– 117.
- Frost, D. J. (2006). The stability of hydrous mantle phases. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **62**, 243–271.
- Furman, T., Bryce, J. G., Karson, J. & Iotti, A. (2004). East African Rift System (EARS) plume structure: Insights from Quaternary mafic lavas of Turkana, Kenya. *Journal of Petrology* 45, 1069–1088.

G

- Gaetani, G. A. (2004). The influence of melt structure on trace element partitioning near the peridotite solidus. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **147**, 511–527.
- Gaetani, G. A. & Grove, T. L. (1998). The influence of water on melting of the mantle peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **131**, 323–346.
- Genge, M. J., Price, G. D. & Jones, A. P. (1995). Molecular dynamics simulations of CaCO₃ melts to mantle pressures and temperatures: implications for carbonatite magmas. *Earth and Planetary Science Letters* **131**, 225–238.

- George, R., Rogers, N. & Kelley, S. (1998). Earliest magmatism in Ethiopia: Evidence for two mantle plumes in one flood basalt province. *Geology* **26**, 923–926.
- Gittins, J. (1988). The origin of carbonatites. *Nature* **335**, 295–296.
- Green, D. H. & Falloon, T. J. (1998). Pyrolite: A ringwood concept and its current expression. *The Earth's Mantle: Composition, Structure, and Evolution,* 311–378.
- Griffin, W. L. (2008). GLITTER: data reduction software for laser ablation ICP-MS. *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current practices and outstanding issues*, 308-311.
- Gudfinnsson, G. H. & Presnall, D. C. (2005). Continuous gradations among primary carbonatitic, kimberlitic, melilititic, basaltic, picritic, and komatiitic melts in equilibrium with garnet lherzolite at 3-8 GPa. *Journal of Petrology* **46**, 1645–1659.

Η

- Hammouda, T., Moine, B. N., Devidal, J. L. & Vincent, C. (2009). Trace element partitioning during partial melting of carbonated eclogites. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **174**, 60–69.
- Hammouda, T., Chantel, J., Manthilake, G., Guignard, J. & Crichton, W. (2014). Hot mantle geotherms stabilize calcic carbonatite magmas up to the surface. *Geology* **42**, 911–914.
- Harmer, R. E. (1999). The petrogenetic association of carbonatite and alkaline magmatism: Constraints from the spitskop complex, South Africa. *Journal of Petrology* **40**, 525–548.
- Harmer, R. E. & Gittins, J. (1998). The case for primary, mantle-derived carbonatite magma. *Journal of Petrology* **39**, 1895–1903.
- Hart, S. R. (1984). A large-scale isotope anomaly in the Southern Hemisphere mantle. *Nature* **309**, 753-757.
- Hart, W. K., Woldegabriel, G., Walter, R. C. & Mertzman, S. A. (1989). Basaltic volcanism in Ethiopia: constraints on continental rifting and mantle interactions. *Journal of Geophysical Research* 94, 7731–7748.
- Hart, S. R. & Duun, T. (1993). Experimental cpx/melt partitioning of 24 trace elements. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **113**, 1–8.
- Harte, B. (1983). Mantle peridotites and processes—the kimberlite sample. In *UK volcanic studies group meeting*, 46-91.
- Henjes-kunst, F. & Altherr, R. (1992). Metamorphic petrology of xenoliths from Kenya and

Northern Tanzania and implications for geotherms and lithospheric structures. *Journal of Petrology* **33**, 1125–1156.

- Herzberg, D. & O'Hara, M. J. (1998). Phase equilibrium constraints on the origin of basalts, picrites, and komatiites. *Earth-Science Reviews. Elsevier B. V.* **44**, 39-79.
- Hilton, D. R., Grönvold, K., Macpherson, C. G. & Castillo, P. R. (1999). Extreme ³He/⁴He ratios in northwest Iceland: Constraining the common component in mantle plumes. *Earth and Planetary Science Letters*. Elsevier **173**, 53–60.
- Hirose, K. (1997). Melting experiments on lherzolite KLB-1 under hydrous conditions and generation of high-magnesian and esitic melts. *Geology* **25**, 42-44.
- Hirose, K. & Kawamoto, T. (1995). Hydrous partial melting of lherzolite at 1 GPa: The effect of H₂O on the genesis of basaltic magmas. *Earth and Planetary Science Letters* **133**, 463–473.
- Hoffer, G. (2008). Fusion partielle d'un manteau métasomatisé par un liquide adakitique : approches géochimique et expérimentale de la genèse et de l'évolution des magmas de l'arrière-arc équatorien. Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand I. tel-00728340.

Holmes, A. (1937). The petrology of katungite. *Geological Magazine* **74**, 200-219.

Holmes, A. (1950). Petrogenesis of katungite and its associates. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* **35**, 772-792.

I

- Ionov, D. A., Chazot, G., Chauvel, C., Merlet, C., & Bodinier, J. L. (2006). Trace element distribution in peridotite xenoliths from Tok, SE Siberian craton: a record of pervasive, multi-stage metasomatism in shallow refractory mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 1231-1260.
- Ionov, D. A., Bodinier, J. L., Mukasa, S. B. & Zanetti, A. (2002). Mechanisms and sources of mantle metasomatism: Major and trace element compositions of peridotite xenoliths from Spitsbergen in the context of numerical modelling. *Journal of Petrology* 43, 2219–2259.
- Irving, A. J. (1980). Petrology and geochemistry of composite ultramafic xenoliths in alkalic basalts and implications for magmatic processes within the mantle. *American Journal of Science* **280**, 389-426.

- Janney, P. E., Le Roex, A. P., Carlson, R. W., & Viljoen, K. S. (2002). A chemical and multi-isotope study of the Western Cape olivine melilitite province, South Africa: implications for the sources of kimberlites and the origin of the HIMU signature in Africa. *Journal of Petrology* **43**, 2339–2370.
- Jones, C. D. (1983). On the structure of instantaneous plumes in the atmosphere. *Journal of Hazardous Materials (Netherlands)*, **7**.
- Jones, A. P., Genge, M. & Carmody, L. (2013). Carbonate melts and carbonatites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **75**, 289–322.

K

- Kaeser, B. (2006). Mantle Xenoliths from the Marsabit Volcanic Field : A Case Study on the Evolution of the Lithospheric Mantle in a Continental Rift Environment. Université de Neuchâtel.
- Keller, J., Zaitsev, A. N., & Wiedenmann, D. (2006). Primary magmas at Oldoinyo Lengai: the role of olivine melilitites. *Lithos* 91, 150–172.
- Kjarsgaard, B., & Hamilton, D. L. (1989). Carbonatite origin and diversity. *Nature* **338**, 547–548.
- Klemme, S., Van der Laan, S. R., Foley, S. F., & Günther, D. (1995). Experimentally determined trace and minor element partitioning between clinopyroxene and carbonatite melt under upper mantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters* 133, 439–448.
- Kogiso, T., & Hirschmann, M. M. (2006). Partial melting experiments of bimineralic eclogite and the role of recycled mafic oceanic crust in the genesis of ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters* **249**, 188–199.
- Köhler, T. P., & Brey, G. (1990). Calcium exchange between olivine and clinopyroxene calibrated as a geothermobarometer for natural peridotites from 2 to 60 kb with applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 2375–2388.
- Koornneef, J. M., Davies, G. R., Döpp, S. P., Vukmanovic, Z., Nikogosian, I. K. & Mason, P. R. D. (2009). Nature and timing of multiple metasomatic events in the sub-cratonic lithosphere beneath Labait, Tanzania. *Lithos* **112**, 896–912.

Kushiro, I. (1975). Carbonate-silicate reactions at high presures and possible presence of dolomite and magnesite in the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **28**, 116-120.

L

- Laporte, D., Lambart, S., Schiano, P., & Ottolini, L. (2014). Experimental derivation of nepheline syenite and phonolite liquids by partial melting of upper mantle peridotites. *Earth and Planetary Science Letters* **404**, 319–331.
- LaTourrette, T., Hervig, R. L., & Holloway, J. R. (1995). Trace element partitioning between amphibole, phlogopite, and basanite melt. *Earth and Planetary Science Letters* **135**, 13–30.
- Le Bas, M. J. (1989). Nephelinitic and basanitic rocks. *Journal of Petrology* **30**, 1299–1312.
- Le Gall, B., Nonnotte, P., Rolet, J., Benoit, M., Guillou, H., Mousseau-Nonnotte, M., Albaric, J. & Deverchère, J. (2008). Rift propagation at craton margin. Distribution of faulting and volcanism in the North Tanzanian Divergence (East Africa) during Neogene times. *Tectonophysics. Elsevier B. V.* **448**, 1–19.
- Le Roex, A. P., Späth, A. & Zartman, R. E. (2001). Lithospheric thickness beneath the southern Kenya Rift: implications from basalt geochemistry. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **142**, 89–106.
- Lee, C.-T. & Rudnick, R. L. (1999). Compositionally stratified cratonic lithosphere: petrology and geochemistry of peridotite xenoliths from the Labait tuff cone, Tanzania. *Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference* 503–521.
- Lee, C. T., Rudnick, R. L., McDonough, W. F. & Horn, I. (2000). Petrologic and geochemical investigation of carbonates in peridotite xenoliths from northeastern Tanzania. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **139**, 470–484.
- LeMaitre, R. W., Streckeisen, A., Zanettin, B., Le Bas, M., Bonin, B. & Bateman, P. (2002). Igneous Rocks: A classification and glossary of terms. *Recommandations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. Cambridge University Press, Cambridge*.
- Lloyd, F. E. (1985). Experimental melting and crystallisation of glassy olivine melilitites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **90**, 236–243.
- Long, K. R., Van Gosen, B. S., Foley, N. K., & Cordier, D. (2012). The principal rare earth elements

deposits of the United States: A summary of domestic deposits and a global perspective. *Non-renewable ressource issues*, 131-155.

Loubet, M., Bernat, M., Javoy, M., & Allegre, C. J. (1972). Rare earth contents in carbonatites. *Earth and Planetary Science Letters* **14**, 226–232.

M

- Mana, S., Furman, T., Carr, M. J., Mollel, G. F., Mortlock, R. A., Feigenson, M. D., Turrin, B. D. & Swisher III, C. C. (2012). Geochronology and geochemistry of the Essimingor volcano: Melting of metasomatized lithospheric mantle beneath the North Tanzanian Divergence zone (East African Rift). *Lithos* 155, 310–325.
- Manya, S., Kobayashi, K., Maboko, M. A. H. & Nakamura, E. (2006). Ion microprobe zircon U-Pb dating of the late Archaean metavolcanics and associated granites of the Musoma-Mara Greenstone Belt, Northeast Tanzania: Implications for the geological evolution of the Tanzania Craton. *Journal of African Earth Sciences* **45**, 355–366.
- 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 1-3gpa. *Journal of Petrology* **54**, 2301–2338.
- Marty, B. & Tolstikhin, I. N. (1998). CO₂ fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes. *Chemical Geology* **145**, 233–248.
- 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.
- McConnel, R. B. (1972). Geological development of the rift system of Eastern Africa. *Geological Society of America Bulletin* **83**, 2549–2572.
- MacDonald, R., Rogers, N. W., Fitton, J. G., Black, S., & Smith, M. (2001). Plume-lithosphere in the generation of the basalts of the Kenya rift, East Africa. *Journal of Petrology* **42**, 877–900.
- McDonough, W. F., & Sun, S. S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical geology* **120**, 223–253.
- Mechie, J., Keller, G. R., Prodehl, C., Khan, M. A. & Gaciri, S. J. (1997). A model for the structure, composition and evolution of the Kenya rift. *Tectonophysics. Elsevier B. V.* **278**, 95–119.

- Mercier, J. C., & Nicolas, A. (1975). Textures and fabrics of upper-mantle peridotites as illustrated by xenoliths from basalts. *Journal of Petrology* **16**, 454-487.
- Mitchell, R. H. (2005). Carbonatites and carbonatites and carbonatites. *The Canadian Mineralogist* **43**, 2049–2068.
- Mitchell, R. H. (2009). Peralkaline nephelinite-natrocarbonatite immiscibility and carbonatite assimilation at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **158**, 589–598.
- Mohr, P. & Zanettin, B. (1988). The Ethiopian flood basalt province. *Continental flood basalts* 63–110.
- Möller, A., Mezger, K. & Schenk, V. (1998). Crustal Age Domains and the Evolution of the Continental Crust in the Mozambique Belt of Tanzania: Combined Sm-Nd, Rb-Sr, and Pb-Pb Isotopic Evidence. *Journal of Petrology* **39**, 749–783.
- Mollel, G. F., Swisher III, C. C., McHenry, L. J., Feigenson, M. D., & Carr, M. J. (2009). Petrogenesis of basalt-trachyte lavas from Olmoti Crater, Tanzania. *Journal of African Earth Sciences* 54, 127–143.
- Mollel, G. F., Swisher, C. C., Feigenson, M. D., & Carr, M. J. (2011). Petrology, geochemistry and age of Satiman, Lemagurut and Oldeani: Sources of the volcanic deposits of the Laetoli area. *Paleontology and geology of Laetoli: Human evolution in context*, 99–119.
- Mollex, G., Füri, E., Burnard, P., Zimmermann, L., Chazot, G., Kazimoto, E. O., Marty, B. & France, L. (2018). Tracing helium isotope compositions from mantle source to fumaroles at Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania. *Chemical Geology. Elsevier B. V.* 480, 66–74.
- Mukasa, S. B., & Shervais, J. W. (1999). Growth of subcontinental lithosphere: evidence from repeated dike injections in the Balmuccia lherzolite massif, Italian Alps. *Developments in Geotectonics* 24, 287–316. Elsevier.
- Mundl, A., Ntaflos, T., Ackerman, L., Bizimis, M., Bjerg, E. A., Wegner, W., & Hauzenberger, C. A. (2016). Geochemical and Os–Hf–Nd–Sr isotopic characterization of North Patagonian mantle xenoliths: Implications for extensive melt extraction and percolation processes. *Journal of Petrology* 57, 685–715.
- Muravyeva, N. S., & Senin, V. G. (2018). Xenoliths from Bunyaruguru volcanic field: some insights into lithology of East African Rift upper mantle. *Lithos* **296**, 17-36.

- Nelson, D. R., Chivas, A. R., Chappell, B. W. & McCulloch, M. T. (1988). Geochemical and isotopic systematics in carbonatites and implications for the evolution of ocean-island sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1–17.
- Nonnotte, P. (2007). Etude volcano-tectonique de la zone de Divergence Nord Tanzanienne (Terminaison Sud du Rift Kenyan). Caractérisation pétrologique et géochimique du volcanisme récent (8 Ma – Actuel) et du manteau source. Contrainte de mise en place. Université de Bretagne Occidentale.
- Nyblade, A. A. & Brazier, R. A. (2002). Precambrian lithospheric controls on the development of the East African rift system. *Geology* **30**, 755–758.
- Nyblade, A. A., Owens, T. J., Gurrola, H., Ritsema, J. & Langston, C. A. (2000). Seismic evidence for a deep upper mantle thermal anomaly beneath East Africa. *Geology* **28**, 599–602.

0

- O'Reilly, S. Y., & Griffin, W. L. (1988). Mantle metasomatism beneath western Victoria, Australia: I. Metasomatic processes in Cr-diopside lherzolites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 433–447.
- O'Reilly, S. Y. & Griffin, W. L. (2012). Mantle metasomatism. *Lecture Notes in Earth System Sciences* 471–533.

P

- Pearson, D. G., Canil, D., & Shirey, S. B. (2003). Mantle samples included in volcanic rocks: xenoliths and diamonds. *Treatise on geochemistry* **2**, 568.
- Pearson, D. G., & Nowell, G. M. (2004). Re–Os and Lu–Hf isotope constraints on the origin and age of pyroxenites from the Beni Bousera peridotite massif: implications for mixed peridotite– pyroxenite mantle sources. *Journal of Petrology* 45, 439–455.
- Pik, R., Marty, B. & Hilton, D. R. (2006). How many mantle plumes in Africa? The geochemical point of view. *Chemical Geology* **226**, 100–114.

- Pilet, S., Baker, M. B. & Stolper, E. M. (2008). Metasomatized lithosphere and the origin of alkaline lavas. *Science* **320**, 916–919.
- Pinna, P., Jourde, G., Calvez, J. Y., Mroz, J. M., & Marques, J. M. (1993). The Mozambique Belt in northern Mozambique: Neoproterozoic (1100–850 Ma) crustal growth and tectogenesis, and superimposed Pan-African (800–550 Ma) tectonism. *Precambrian Research* 62, 1–59.
- Plasman, M. (2017). Rupture lithosphérique continentale dans le rift est africain: apport de l'inversion conjointe. Université de Bretagne Occidentale. tel-01590496.
- Prelević, D., Akal, C., Foley, S. F., Romer, R. L., Stracke, A., & Van Den Bogaard, P. (2012). Ultrapotassic mafic rocks as geochemical proxies for post-collisional dynamics of orogenic lithospheric mantle: the case of southwestern Anatolia, Turkey. *Journal of Petrology* 53, 1019–1055.

R

- Rehkämper, M., Halliday, A. N., Barfod, D., Fitton, J. G., & Dawson, J. B. (1997). Platinum-group element abundance patterns in different mantle environments. *Science* **278**, 1595–1598.
- Reid, A. M., Donaldson, C. H., Brown, R. W., Ridley, W. I., & Dawson, J. B. (1975). Mineral chemistry of peridotite xenoliths from the Lashaine volcano, Tanzania. *Physics and Chemistry of the Earth* 525–543
- Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Y. S., Frank-Kamenetskii, V. A., Gottardi, G., Guggenheim, S., ... & Wones, D. R. (1998). Nomenclature of the micas. *Clays and clay minerals* **46**, 586–595.
- Ritsema, J., van Heijst, H. J. & Woodhouse, J. H. (1999). Complex shear wave velocity structure imaged beneath Africa and Iceland. *Science* **286**, 1925–1928.
- Roeder, P. L., & Emslie, R. (1970). Olivine-liquid equilibrium. *Contributions to mineralogy and petrology* **29**, 275–289.
- Rogers, N., Macdonald, R., Fitton, J. G., George, R., Smith, M. & Barreiro, B. (2000). Two mantle plumes beneath the East African rift system: Sr, Nd and Pb isotope evidence from Kenya Rift basalts. *Earth and Planetary Science Letters* **176**, 387–400.
- Rooney, T. O., Nelson, W. R., Dosso, L., Furman, T., & Hanan, B. (2014). The role of continental lithosphere metasomes in the production of HIMU-like magmatism on the northeast African and Arabian plates. *Geology* **42**, 419-422.

- Rooney, T. O. (2020). The Cenozoic magmatism of East Africa: Part V Magma sources and processes in the East African Rift. *Lithos. Elsevier B. V.* **360–361**.
- Rosenthal, A., Foley, S. F., Pearson, D. G., Nowell, G. M., & Tappe, S. (2009). Petrogenesis of strongly alkaline primitive volcanic rocks at the propagating tip of the western branch of the East African Rift. *Earth and Planetary Science Letters* **284**, 236–248.
- Rehkämper, M., Halliday, A. N., Barfod, D., Fitton, J. G., & Dawson, J. B. (1997). Platinum-group element abundance patterns in different mantle environments. *Science* **278**, 1595–1598.
- Rudnick, R. L., McDonough, W. F. & Chappell, B. W. (1993). Carbonatite metasomatism in the northern Tanzanian mantle: petrographic and geochemical characteristics. *Earth and Planetary Science Letters* **114**, 463–475.

S

- Saal, A. E., Hauri, E. H., Langmuir, C. H. & Perfit, M. R. (2001). Vapour undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of Earth's upper mantle. *Nature* 419, 451–455.
- Sato, K., Katsura, T., & Ito, E. (1997). Phase relations of natural phlogopite with and without enstatite up to 8 GPa: implication for mantle metasomatism. *Earth and Planetary Science Letters* **146**, 511–526.
- Schmidt, M. W., Connolly, J. A. D., Günther, D., & Bogaerts, M. (2006). Element partitioning: the role of melt structure and composition. *Science* **312**, 1646–1650.
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Boivin, P., & Medard, E. (2004). The nature of melt inclusions inside minerals in an ultramafic cumulate from Adak volcanic center, Aleutian arc: implications for the origin of high-Al basalts. *Chemical Geology* 203, 169–179.
- Simiyu, S. M. & Keller, G. R. (1997). An integrated analysis of lithospheric structure across the East African plateau based on gravity anomalies and recent seismic studies. *Tectonophysics. Elsevier B. V.* **278**, 291–313.
- Sorbadere, F. Apport des inclusions magmatiques et de la fusion expérimentale d'une source mixte péridotite - pyroxénite à l'étude des mécanismes de genèse des magmas d'arc soussaturés en silice. Sciences de la Terre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2013. Français. tel-00814866v1
- Späth, A., Le Roex, A. P., & Opiyo-Akech, N. (2001). Plume-lithosphere interaction and the origin

of continental rift-related alkaline volcanism—the Chyulu Hills volcanic province, southern Kenya. *Journal of Petrology* **42**, 765-787.

- Streckeisen, A. (1979). Classification and nomenclature of volcanic rocks, lamprophyres, carbonatites, and melilitic rocks: Recommendations and suggestions of the IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. *Geology* 7, 331–335.
- Sun, C., & Liang, Y. (2012). Distribution of REE between clinopyroxene and basaltic melt along a mantle adiabat: effects of major element composition, water, and temperature. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **163**, 807–823.
- Sun, S. S., & McDonough, W. F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London, Special Publications* 42, 313–345.

Т

- Takazawa, E., Frey, F. A., Shimizu, N., & Obata, M. (2000). Whole rock compositional variations in an upper mantle peridotite (Horoman, Hokkaido, Japan): are they consistent with a partial melting process?. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 695–716.
- Tenner, T. J., Hirschmann, M. M., & Humayun, M. (2012). The effect of H₂O on partial melting of garnet peridotite at 3.5 GPa. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **13**.
- Tommasi, A., Baptiste, V., Vauchez, A. & Holtzman, B. (2016). Deformation, annealing, reactive melt percolation, and seismic anisotropy in the lithospheric mantle beneath the southeastern Ethiopian rift: Constraints from mantle xenoliths from Mega. *Tectonophysics* **682**, 186–205.
- Toplis, M. J. (2005). The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **149**, 22–39.

V

Vauchez, A., Dineur, F. & Rudnick, R. (2005). Microstructure, texture and seismic anisotropy of the lithospheric mantle above a mantle plume: Insights from the Labait volcano xenoliths (Tanzania). *Earth and Planetary Science Letters* 232, 295–314.

- 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. & McCafferty, A. E. (2014). A Deposit Model for Carbonatite and Peralkaline Intrusion-Related Rare Earth Element Deposits. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070–J, 58 p.
- Vernières, J., Godard, M., & Bodinier, J. L. (1997). A plate model for the simulation of trace element fractionation during partial melting and magma transport in the Earth's upper mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **102**, 24771–24784.
- Versfelt, J., & Rosendahl, B. R. (1989). Relationships between pre-rift structure and rift architecture in Lakes Tanganyika and Malawi, East Africa. *Nature* **337**, 354–357.

W

- Wallace, M. E. & Green, D. H. (1988). An experimental determination of primary carbonatite magma composition. *Nature* **335**, 343–346.
- Wang, Y., Foley, S. F., & Prelević, D. (2017). Potassium-rich magmatism from a phlogopite-free source. *Geology* **45**, 467–470.
- Wasch, L. J., van der Zwan, F. M., Davies, G. R., Nebel, O., Morel, M. L. A., & Hellebrand, E. W. G. (2008). Timing and nature of silica enrichment in the Kaapvaal lithospheric mantle. *International Kimberlite Conference: Extended Abstracts* 9.
- Weeraratne, D. S., Forsyth, D. W., Fischer, K. M. & Nyblade, A. A. (2003). Evidence for an upper mantle plume beneath the Tanzanian craton from Rayleigh wave tomography. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **108**, 1–14.
- Wilshire, H. G., Pike, J. N., Meyer, C. E., & Schwarzman, E. C. (1980). Amphibole-rich veins in lherzolite xenoliths, Dish Hill and Deadman Lake, California. *American Journal of Science* 280, 576–593.
- Wölbern, I., Rümpker, G., Link, K. & Sodoudi, F. (2012). Melt infiltration of the lower lithosphere beneath the Tanzania craton and the Albertine rift inferred from S receiver functions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 13, 1–20.

Woolley, A. R. & Church, A. A. (2005). Extrusive carbonatites: A brief review. *Lithos. Elsevier B. V.* **85**, 1–14.

Woolley, A. R. & Kjarsgaard, B. A. (2008). Paragenetic types of carbonatite as indicated by the diversity and relative abundances of associated silicate rocks: Evidence from a global database. The *Canadian Mineralogist* **46**, 741–752.

Y

- Yaxley, G. M., Green, D. H. & Kamenetsky, V. (1998). Carbonatite metasomatism in the southeastern Australian lithosphere. *Journal of Petrology* **39**, 1917–1930.
- Yoder, H. S., & Kushiro, I. (1969). Melting of a hydrous phase: phlogopite. *American Journal of Science* **267**, 558–582.

Ζ

Zanetti, A., Vannucci, R., Bottazzi, P., Oberti, R., & Ottolini, L. (1996). Infiltration metasomatism at Lherz as monitored by systematic ion-microprobe investigations close to a hornblendite vein. *Chemical Geology* **134**, 113–133.

Annexes

Annexe 1

Mantle heterogeneity homogenization through transcrustal magma plumbing system

Florian Brouillet^{1*}, Lydéric France¹, Adrien Mourey³, Valentin Casola¹, Janne Koornneef²

1. Université de Lorraine, CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France

- 2. Vrije Universiteit, Faculty of Science, Amsterdam, The Netherlands
- 3. Department of Earth Sciences, University of Hawai'i at Manoa, Honolulu, HI, United States

Dans le cadre de cette publication (appelée Brouillet et al., (in prep) dans le chapitre 4 de cette thèse), j'ai participé à la réalisation des modèles de fusion non-modale à l'équilibre, ainsi qu'à la caractérisation pétrographique du materiel de départ.

1	Homogenisation of heterogeneous mantle melts in volcano
2	transcrustal plumbing systems
3	
4	Florian Brouillet ^{1,2} , Lydéric France ^{1*} , Adrien J. Mourey ³ , Valentin Casola ¹ , Janne M.
5	Koornneef ⁴
6	
7	1. Université de Lorraine, CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France
8	2. School of Earth and Environmental Sciences, University of St Andrews, St Andrews KY16 9AL, UK.
9	3. Department of Earth Sciences, University of Hawai'i at Manoa, Honolulu, HI, United States
10	4. Vrije Universiteit, Faculty of Science, Amsterdam, The Netherlands
11	
12	*corresponding author: lyderic.france@univ-lorraine.fr
13 14	
15	Keywords: Melt inclusions, Oldoinyo Lengai, Isotopes, TIMS, Mantle, Magma plumbing
16	system.

17 Radiogenic isotope signatures of lavas have been used for decades to characterise their 18 mantle sources, and the heterogeneity of the mantle domain. It has nevertheless been 19 shown recently that the homogeneous signatures of lavas do not record the small-scale 20 mantle heterogeneity that is documented by primitive melt inclusions (MI). The 21 homogenisation process occurring through the magma plumbing system remains, however, 22 unconstrained. Here, we present isotopic data (Sr, Nd and Pb) of single MI documenting 23 both primitive and evolved compositions from the alkaline Oldoinyo Lengai stratovolcano. 24 We show for the first time that the isotopic variability of the mantle that is recorded in 25 primitive MI is skewed through the magma plumbing system as evolved MI populations are 26 rather isotopically homogeneous. We propose that this homogenisation proceeds 27 progressively by melt hybridisation upon mixing through the transcrustal plumbing system 28 and is ultimately recorded by evolved samples. The data imply that serious care needs to be 29 taken when bulk lavas are used to infer the composition and variability of the mantle source. 30

237

31 The Earth's upper mantle, the main source of terrestrial magmas, is probed by primitive 32 lavas and shown to be heterogeneous at all scales. Oceanic basalts isotopic variability 33 account for the largest scale of heterogeneity suggesting the presence of mantle domains 34 that are either depleted at mid-ocean ridges (DMM), rather primitive (PM) or enriched in recycled material at oceanic islands (HIMU, EM1, EM2)¹. Smaller scales of heterogeneity 35 36 have been reported at the spatial scale of an oceanic ridge segment² or a volcanic island³. 37 The magmas feeding the deep plutonic section of transcrustal oceanic plumbing systems also document the mixing of melts derived from various mantle domains⁴⁻⁶. At an even 38 39 smaller scale, the isotopic composition of primitive mineral hosted MI has been used to track the complex origin of melts accreting to form single eruptions of OIBs (oceanic island 40 41 basalts)^{7,9}; the first pioneering study using MI lead isotopes from Polynesia magmas showed 42 that 50 % of the variation in lead isotopes worldwide can be recorded in a single sample¹⁰. 43 This variability likely reflects isotopic heterogeneities of the mantle source on a meter spatial scale like those documented in exhumed mantle sections¹¹. The dichotomy between the 44 45 apparent homogeneity of bulk lava samples and the variable compositions of single MI likely highlights the dynamic transfer and aggregation of heterogeneous mantle melts¹². 46 47 Nevertheless, the preservation or homogenisation of mantle heterogeneities by transfer 48 through crustal plumbing systems and concurrent magma differentiation have not been 49 explored yet and has to be addressed to interpret the isotopic signal brought by magmas 50 emitted at the surface.

Large silica-rich explosive eruptions have been shown to be related to the mobilisation of several magma batches that are characterised by different chemical and isotopic compositions¹³⁻¹⁵. The compositional variability has been interpreted in terms of evolution by fractional crystallisation and mixing of magma batches stored in reservoirs at different

238

pressures and temperatures, and by interactions with the host continental crust¹⁶. Erupted 55 56 magmas can thus be isotopically heterogeneous but the transfer of mantle heterogeneity in 57 evolved magmas is hard to decipher because of potential magma mixing and crustal 58 interactions on route to the surface. Disentangling the integrated isotopic signatures of the 59 mantle source and the crustal plumbing system components is therefore challenging and 60 requires quantifying the effectiveness of transfer of mantle heterogeneities through the 61 crust. Such an approach must be carried out using melt inclusions since, as opposed to bulk-62 lava measurements, this approach makes it possible to track the heterogeneities of the magma on the scale of single eruptions^{10, 12}. To address this we have selected a well 63 characterised igneous system, in which crustal contamination has been indicated to be 64 65 ineffective¹⁷, and where MI are available for both primitive mantle melts and evolved 66 components. The Oldoinyo Lengai magmatic province is located in the East African rift and 67 allows us to document, for the first time, the isotopic variability of mantle melts that are 68 extracted in a continental rift setting as a function of magma evolution. To track primitive 69 melt isotopic heterogeneity, and the efficiency of transfer of this heterogeneity through the 70 transcrustal plumbing system, we provide Sr, Nd, and Pb isotope data on single MI in mineral 71 populations from primitive and evolved magmas.

72

73 Involvement of enriched and depleted mantle sources

The mantle source of the Oldoinyo Lengai igneous province involves both asthenospheric and lithospheric domains^{17,18} that melt owing to rifting and mantle upwelling. The lithospheric mantle domain, as documented by xenoliths, is highly metasomatised containing fertile clinopyroxene-phlogopite assemblages^{19,20} and displaying enriched isotopic

239

compositions²¹⁻²⁴. Magmatic products of the Oldoinyo Lengai stratovolcano are characterised by peralkaline magma series with primitive melilitite and Mg-nephelinite evolving to alkaline-nephelinite (Alk-nephelinite) and phonolite²⁵⁻²⁹ (see *Methods* section for further details on the liquid line of descent). The latter are associated with Alkcalciocarbonatite and eventually natrocarbonatite (Figure 1a)²⁸⁻³⁰. There is no evidence for crustal contamination based on the geochemistry of both the fumaroles and of evolved magmas from Oldoinyo Lengai volcano¹⁷.

85 To place further constraints on the heterogeneous source domain, its record in primitive MI, 86 and the potential homogenisation through crustal processing, we analysed MI in minerals 87 from a primitive Mg-nephelinite and an evolved phonolite. In addition to major and trace elemental compositions, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd were analysed for all studied MI, and 88 ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb and ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb were determined for phonolite MI (see *Methods* 89 90 section; Supplementary Tables S1-S2). The mineral phases hosting the MI are olivine in the 91 Mg-nephelinite and nepheline in the phonolite cumulate rocks (details on samples in 92 Methods). The MI are glassy and spherical with an average diameter of 70 μ m when hosted 93 in olivine, or oval with average dimensions of 50 x 100 μ m when hosted in nepheline.

94 The major and trace element compositions of MI are presented in Figure 1 (supplementary 95 Tables S3-S6). Major element compositions of primitive and evolved MI are representative of 96 the lavas emitted in Oldoinyo Lengai province although evolved lavas are slightly depleted in alkaline elements relative to MI, likely related to surface leaching³¹ (Figure 1a). The Mg-97 98 nephelinite MI display decreasing La/Y at increasing Y content that cannot be reproduced by 99 fractional crystallisation (Figure 1b). Rather, the melting of a heterogeneous mantle source 100 involving partial melts from an enriched phlogopite-pyroxenite fertile vein (16% partial 101 melting) and a peridotite assemblage (3 % partial melting) can reproduce the trace element range of primitive MI (Figure 1b). Note that the incompatible trace element variability of
 primitive MI highlights a striking source heterogeneity (Figure 1b) that is supported by the
 isotopic variability.

105 Sr, Nd, and Pb isotopic compositions of the primitive and evolved MI populations fall in the range of the regional data obtained on bulk-rock from Oldoinyo Lengai volcano^{21,32-36} and 106 related primitive flank edifices^{21,27} (Figure 2b, d). ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vary from 0.704175 to 0.705341, 107 and 143 Nd/ 144 Nd from 0.51235 to 0.51258 in primitive MI population, and from 0.704131 to 108 0.704348, and from 0.51252 to 0.51269 in evolved MI population. In evolved MI 206 Pb/ 204 Pb 109 varies from 18.97 to 19.18, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb from 15.50 to 15.65, and ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb from 38.8 to 11011139.3. All data thus record enriched compositions that range between EM1 and HIMU mantle 112 components (Figure 2a, c) with a slight DMM influence (Figure 3).

113

114 Astenospheric melt percolating enriched fertile lithospheric mantle

115 The mantle source of Oldoinyo Lengai igneous province has been shown to be mostly lithospheric¹⁷, isotopically enriched (EM1 and HIMU)^{21,22,33}, but depleted in volatiles alike the 116 convective upper mantle (asthenosphere)¹⁸. Sr-Nd isotopes of MI highlight that both EM1 117 118 and HIMU mantle components are involved in magma genesis (Figure 2a); Pb isotopes allow 119 us to better constrain the multicomponent source as they imply a significant involvement of 120 a depleted mantle component (DMM-like; Figure 3). In detail, the trend formed by the MI in 121 lead-lead space (e.g., Figure 3) suggests a multi-step mixing process involving a DMM-like 122 component, and an enriched component "Ec" that represents a mix between EM1 and HIMU. 123 The precise quantification of the relative contribution of those components is elusive as 124 endmembers are not known and we would need to develop more sophisticated mixing

125 models if we did. We suggest that the degassed convective upper mantle identified based on $CO_2/^{3}$ He ratio and He isotopes^{17,18} likely represents the depleted component implied by Pb 126 isotopes. The lithospheric mantle as identified by He isotopes 17 likely accounts for the 127 128 enriched mantle domains inferred from Sr-Nd-Pb isotopes here (Ec), and in previous studies^{21,22,33}. The involvement of this lithospheric component is also consistent with the 129 130 presence of fertile lithologies (clinopyroxene- and phlogopite-rich) in the lithospheric mantle, 131 which likely produce primitive melts similar to melilitite and Mg-nephelinite upon melting^{37,38}. We thus interpret the results as expressing the interaction of percolating 132 133 asthenospheric DMM-type melts with highly fertile metasomatised lithospheric mantle 134 (EM1-HIMU component; pyroxenite-peridotite mélange; Ec).

135

136 Mantle heterogeneity skewing through the magma plumbing system

Literature data based on mantle xenoliths²¹⁻²⁴ document lithospheric mantle isotopic 137 heterogeneity and imply a highly variable mantle domain with ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr varying from 0.70294 138 to 0.83604 (median value med_{Sr}= 0.70361; variability v_{Sr} =57.3), and ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd varying from 139 0.51127 to 0.51284 (med_{Nd}=0.51274; v_{Nd} =0.99) (Figure 4). This heterogeneity is partly 140 141 sampled by primitive magmas that record among the highest variability of the magmas 142 considered herein (v_{sr} =0.5; Figure 4). Our results related to the primitive MI population 143 therefore highlight that primitive melts feeding alkaline igneous systems in rift settings are 144 isotopically heterogeneous and likely record the involvement of small-scale mantle heterogeneities in magma genesis (Figures 1, 2, 4). Such isotopic heterogeneity in single 145 phenocrysts or MI populations from single magma batches have been reported in OIB^{3,4,7,10}, 146 MORB³⁹ and subduction settings^{12,40} but the data presented here are the first of this kind for 147

an intracontinental rift setting, allowing us to generalise the model in which heterogeneous mantle melts are accreted to feed igneous systems^{4,6,10}. The higher med_{5r} of magmas in comparison to the corresponding mantle value, together with the lower v_{Sr} of magma compositions relative to mantle also strongly suggest that enriched components are particularly well recorded in the magma isotopic record (Figure 4). This may document the higher preservation potential of enriched components upon magma genesis and evolution⁴ or the effective larger contribution of enriched lithologies to the melting process⁵.

155 Now that we have evaluated the mantle source heterogeneity of the Oldoinyo Lengai 156 magmatic system, we can assess how the isotopic variability survives magma mixing and 157 differentiation processes in the transcrustal plumbing system. To this end we compare the 158 variability of melt inclusions of single lavas to the variability of bulk rock data on several lava 159 flows. We assume that due to the low number of analyses for olivine melilitite (2), the 160 corresponding WR isotopic data are not representative of their variability and thus do not 161 consider them in the following discussion related to isotopic variability. Despite the scarcity 162 of data for Alk-nephelinite, bulk rock data from literature (one isotope data point per 163 eruption) record larger isotopic variability than that of more evolved phonolite and natrocarbonatite^{21,27,32-36} (Figure 4). This remarkable observation suggests progressive 164 165 mixing of various magma batches throughout the plumbing system during differentiation, 166 but does not document potential homogenisation at the scale of a single magma batch. 167 However, this process can be deciphered using MI populations from single samples (several 168 isotope data per eruption). The variability recorded by the primitive MI population (v_{sr} =0.50) 169 is significantly larger when compared to the evolved MI population (v_{sr}=0.096; Figure 4). This 170 striking larger heterogeneity recorded in the primitive MI population (Figure 4), is consistent 171 with the homogenisation reported for the first stages of differentiation in basaltic systems⁴¹⁻
172 ⁴⁴, and highlights for the first time the course of the mixing process upon protracted 173 differentiation. The progressive homogenisation process during magma evolution is further 174 supported by the isotopic signatures of natrocarbonatite lavas that are interpreted to be 175 formed by immiscibility with melts similar to the phonolites studied here (immiscibility with phonolite-like C-, Ca- and alkaline-rich melts^{29,30,45}). Natrocarbonatites record an isotopic 176 177 composition and low isotopic variability (v_{sr} =0.035), similar to the phonolite (Figure 4). 178 Although the homogenisation process is clearly expressed by Sr and Nd isotopes, it is clear 179 from Pb isotopes of the evolved MI population that an isotopic variability is preserved at this 180 evolution stage (Figure 3). Melt homogenisation throughout the plumbing system therefore 181 ultimately proceeds at the scale of a single magma batch and likely results from continued 182 melt mixing, accumulation and hybridisation that occurs during magma transfer and 183 differentiation. It is expected that the Pb isotopic variability in the more mafic cumulates 184 would be larger compared to the evolved sample as we see for Sr, however, given the low Pb 185 contents this currently cannot be confirmed.

186 Given the characteristics of the studied cumulate assemblages (e.g., dissolution-like textures 187 of olivine; see Methods section), homogenisation likely occurred through a mushy plumbing 188 system where magma differentiation may be governed by reactive melt percolation processes ⁴⁶⁻⁴⁸. Our results do not show an evolution towards a more enriched component 189 190 upon the protracted differentiation process neither for bulk rock data, nor for MI 191 populations (Figure 4). These new results are therefore at odds with recent results from 192 Iceland or the Azores where a progressive preferential record of enriched components is reported within basaltic systems^{49,50}, potentially suggesting a different process acts in the 193 194 more evolved Oldoinyo Lengai system. This difference may be related to the variable kinetics

of magma extraction between basaltic systems (with relatively rapid transfers) and
 transcrustal evolved systems for which transfer times are longer⁵¹.

197

198 Acknowledgments

- 199 We thank the Tanzania Commission for Science and Technology (COSTECH) for field permits.
- 200 This work was supported by the Région Grand-Est, and the French National Research Agency
- 201 through the national program "Investissements d'Avenir" (ANR-10-LABX-21-01/LABEX
- 202 RESSOURCES21) and the project GECO-REE (ANR-16-CE01–0003–01); Grants P.I.: L. France.
- 203 J.M.K. received funding from the European Research Council (ERC) under the European
- 204 Union's Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement no. 759563.
- 205 This is CRPG contribution number XXXX, and GECO-REE contribution XX.

207	REFERENCES:
208	1. Stracke, A., Hofmann, A. W., and Hart, S. R. FOZO, HIMU, and the Rest of the Mantle Zoo: The mantle zoo.
209	Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 6, (2005).
210	2. Cordier, C., Benoit, M., Hémond, C., Dyment, J., Le Gall, B., Bri, A., and Kitazawa, M. Time Scales of Melt
211	Extraction Revealed by Distribution of Lava Composition across a Ridge Axis: Time scales of melt extraction.
212	Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 11, (2010).
213	3. Reinhard, A. A., Jackson, M. G., Koornneef, J. M., Rose-Koga, E. F., Blusztajn, J., Konter, J. G., Koga, K. T.,
214	Wallace, P. J., and Harvey, J. Sr and Nd Isotopic Compositions of Individual Olivine-Hosted Melt Inclusions
215	from Hawai'i and Samoa: Implications for the Origin of Isotopic Heterogeneity in Melt Inclusions from OIB
216	Lavas. Chemical Geology. 495 , 36–49 (2018).
217	4. Stracke, A., Genske, F., Berndt, J., and Koornneef, J. M. Ubiquitous ultra-depleted domains in Earth's mantle.
218	Nat. Geosci. 12, 851-855 (2019).
219	5. Lambart, S., Koornneef, J. M., Millet, M. A., Davies, G. R., Cook, M., and Lissenberg, C. J. Highly heterogeneous
220	depleted mantle recorded in the lower oceanic crust. Nat. Geosci. 12, 482–486 (2019).
221	6. Jansen, M. N., Lissenberg, C. J., Klaver, M., de Graaff, S. J., Koornneef, J. M., Smeets, R. J., MacLeod, C. J., and
222	Davies, G. R. Isotopic Variation in Semail Ophiolite Lower Crust Reveals Crustal-Level Melt Aggregation,
223	Geochemical Perspectives Letters. 8 , 37–42 (2018).
224	7. Rose-Koga, E. F., Koga, K. T., Moreira, M., Vlastelic, I., Jackson, M. G., Whitehouse, M. J., Shimizu, N., and Habib,
225	N. Geochemical Systematics of Pb Isotopes, Fluorine, and Sulfur in Melt Inclusions from São Miguel, Azores.
226	Chemical Geology. 458 , 22–37 (2017).
227	8. Reinhard, A. A., Jackson, M. G., Harvey, J., Brown, C. R., and Koornneef, J. M. Extreme Differences in ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
228	between Samoan Lavas and the Magmatic Olivines They Host: Evidence for Highly Heterogeneous ^{8/} Sr/ ⁸⁶ Sr in
229	the Magmatic Plumbing System Sourcing a Single Lava. Chemical Geology. 439 , 120-31 (2016).
230	9. Borisova, A. Y., Faure, F., Deloule, E., Grégoire, M., Béjina, F., De Parseval, P., Devidal, J.L. Lead Isotope
231	Signatures of Kerguelen Plume-Derived Olivine-Hosted Melt Inclusions: Constraints on the Ocean Island
232	Basalt Petrogenesis. <i>Lithos</i> . 198–199 ,153–71 (2014).
233	10. Saal, A. E. Pb Isotopic Variability in Melt Inclusions from Oceanic Island Basalts, Polynesia. Science. 282, 1481–
234	1484 (1998).
235	11. Borghini, G., Rampone, E., Zanetti, Class, A. C., Cipriani, A. Hofmann, A. W., Goldstein, S. L. Meter-scale Nd
236	isotopic heterogeneity in pyroxenite-bearing Ligurian peridotites encompasses global-scale upper mantle
237	variability. Geology. 41 , 1055-1058 (2013)
238	12. Koornneet, J.M., Nikogosian, I., van Bergen, M.J., Vroon, P.Z., Davies, G.R. Ancient recycled lower crust in the
239	mantle source of recent Italian magmatism. Nat Commun. 10, 3237 (2019).
240	13. Cashman, K. V., Giordano, G. Calderas and magma reservoirs. J. Volcanol. Geotherm. Res. 288, 28–45. (2014).
241	14. Brown, S. J. A., Burr, K. M., Cole, J. W., Krippner, S. J. P., Price, R.C., Cartwright, I. Plutonic lithics in ignimbrites
242	of Taupo Volcanic Zone, New Zealand; sources and conditions of crystallisation. <i>Chem. Geol.</i> 148, 21–41
243	(1998).
244	15. cooper, G.F., Wilson, C.J.N., Miller, MA., Baker, J.A., Smith, E.G.C. Systematic tapping or independent
245	magma chambers during the 1 Ma Kidnappers supereruption. Earth Planet. Sci. Lett. 313–314 , 23–33 (2012).
240	16. Conticelli, S., Boari, E., Avanzinelli, K., De Benedetti, A. A., Giordano, G., Mattel, M., Melluso, L., Morra, V.
247	Geochemistry, sotopes and mineral chemistry of the Colli Albani volcanic rocks: constraints on magma
240	genesis and evolution. The contrabutin volcando, spectrum, INVCE 15, 107–159 (2010).
249	17. Molex, G., Full, E., Burhard, F., Zimmermann, E., Chazot, G., Nazimoto, E. O., Marty, B., Flance, L. Hacing bolium icotone compositions from months course to fumerological Oldenzo Longal velocity.
251	Chamical Goolagy (19, 65, 74 (2019)
252	chemical Geology - 446,00-74 (2016). 19 Siccher T. D. Burnard, D. Marty, B. Hilton, D. R. Eüri, E. Palhol, E. Sharn, 7.D. and Mangasin, E. Unner-
253	manthe volatile chemistry at Oldonizo Lengai volaziona and the origin of carbonatice. Nature 459 , 77–80
254	(2000)
255	19 Casola V. France I. Galv. A. Rouden, N. Villeneuve, I. No evidence for carbon enrichment in the mantel
256	source of carbon attest in eastern Africa, Gendary 48, 971-975 (2020)
257	20. Dawson, J. B., and Smith, J. V. Metasomatised and veined upper-mantle xenoliths from Pello Hill Tanzania
258	evidence for anomalously-light mantle beneath the Tanzanian sector of the Fast African Riff Valley
259	Contributions to Mineraloay and Petroloay. 100, 510-527 (1988).
260	21. Bell, K. Dawson, J.B. Nd and Sr Isotope Systematics of the Active Carbonatite Volcano. Oldoinvo Lengai
261	In: Bell K., Keller J. (eds) Carbonatite Volcanism. IAVCEI Proceedinas in Volcanology, vol 4. Springer.
262	Berlin, Heidelberg (1995).

263 264 265	22. Aulbach, S.,Rudnick, R. L., McDonough, W. F. Li-Sr-Nd isotope signatures of the plume and cratonic lithospheric mantle beneath the margin of the rifted Tanzanian craton (Labait). <i>Contrib. Mineral. Petrol.</i> 155 , 70 or (2000).
265	/9-92 (2008).
266	23. Cohen, R. S., Onions, R. K., Dawson, J. B. Isotope geochemistry of xenoliths from East Africa: Implications for
267	the development of mantie reservoirs and their interaction. Earth Planet. Sci. Lett. 68, 209-220 (1984).
268	24. Rudnick, R. L., McDonough, W. F., Chappel, B.W. Carbonatite metasomatism in the Northern Tanzanian
269	mantle: Petrographic and geochemical characteristics. <i>Earth planet.Sci.Lett.</i> 114 , 463-475 (1993).
270	25. Donaldson, C. H., Dawson, J. B., Kanaris-Sotirou, I., Batchelor, R. A., Walsh, J. N. The silicate lavas of OlDoinyo
271	Lenga, Ianzania. JahrB. Mineral. ABH. 156, 247-279 (1987).
272	26. Klaudius, J., and Keller, J. Peralkaline Silicate Lavas at Oldoinyo Lengai, Tanzania. <i>Lithos</i> . 91, 173–90 (2006).
273	27. Keller, J. Zaitsev, A., and Wiedenmann, D. Primary Magmas at Oldoinyo Lengai: The Role of Olivine Melilitites.
274	Litnos. 91, 150–72 (2006).
213	28. Dawson, J.B. Nepnelinite-mellite-carbonatite relationships: evidence from Pleistocene-recent volcanism in
270	nortnern Janzania, Litros. 152, 3-10 (2012).
211	29. Mitchell, K. H. Perakaline nephelinite-natrocarbonatite immiscibility and carbonatite assimilation at
270	Oldoinyo Lengal, Tanzania. Contributions to ivineralogy and Petrology. 156 , 589 (2009).
219	30. Church, A. A., Jones, A. P. Silicate–carbonate immiscibility at Oldonyo Lengal, Journal of Petrology. 30, 869-
280	889 (1995).
201	5. busshard-stadiiri, S.A., Mattsudi, h.B., Keller, J. Magma mixing and forced exsolution of CO2 during the
282	explosive 2007–2008 et uption of Otomiyo Lengal (Talizania). J. Volcuno, Geotinemi, nes. 263, 223–246 (2014).
285	Sc. Bell, K., Petersoli, I. 194 and Si isotope systematics of similable volcand, East Africa, and the Links between Nenhalinites (Phonolitics and Carbonatics Geology 19, 522 (1901).
285	Repletimes, Findings, and Carbonattes. Geology, 13, 302 (1991).
286	Solution Systematics of Aldeinya Lengai Journal of Petrolagy 37 1321–39 (1996)
287	34 Dawson, I. B. Pinkerton, H., Norton, G.F., Pyle, D.M. Browning, P., Jackson, D., Fallick, A.F. Petrology and
288	Geochemistry of Oldonyo Lengai Lavas Extruded in November 1988: Magma Source, Ascent and
289	Crystallization In: Bell K., Keller J. (eds) Carbonatite Volcanism. (AVCEI Proceedings in Volcanology, vol 4.
290	Springer, Berlin, Heidelberg (1995).
291	35. Williams, R. W., Gill, J. B., Bruland, K.W. Ra-Th Disequilibria Systematics: Timescale of Carbonatite Magma
292	Formation at Oldoinyo Lengai Volcano, Tanzania. Geochimica et Cosmochimica. Acta50, 1249–59 (1986).
293	36. Zaitsev, A. N., Keller, J., Billström, K. Isotopic Composition of Sr, Nd, and Pb in Pirssonite, Shortite and Calcite
294	Carbonatites from Oldoinyo Lengai Volcano, Tanzania. Doklady Earth Sciences. 425, 302–6 (2009).
295	37. Lloyd, F.E., Arima, M. and Edgar, A.D., Partial melting of a phlogopite-clinopyroxenite nodule from south-
296	west Uganda: an experimental study bearing on the origin of highly potassic continental rift volcanics. A.D.
297	Contr. Mineral. and Petrol. 91 , 321 (1985).
298	38. Pilet, S., Baker, M.B., Stolper, E.M. Metasomatized lithosphere and the origin of alkaline lavas. Science. 20,
299	916–919 (2008).
300	39. Lange, A.E., Nielsen, R.L., Tepley III, F.J., Kent, A.J.R. Diverse Sr isotope signatures preserved in mid-oceanic-
301	ridge basalt plagioclase. <i>Geology</i> . 41 , 279–282 (2013).
302	40. Koornneef, J. M., Nikogosian, I., van Bergen, M. J., Smeets, R., Bouman, C., and Davies, G. R. TIMS Analysis of
303	Sr and Nd Isotopes in Melt Inclusions from Italian Potassium-Rich Lavas Using Prototype 10 $^{13}\Omega$ Amplifiers.
304	Chemical Geology. 397 , 14–23 (2015).
305	41. Neave, D. A., Passmore, E., Maclennan, J., Fitton, G., and Thordarson, T. Crystal-melt relationships and the
306	record of deep mixing and crystallization in the ad 1783 Laki Eruption, Iceland. <i>Journal of Petrology</i> . 54, 1661-
307	1690 (2013).
308	42. Neave, D. A., Maclennan, J., Hartley, M. E., Edmonds, M., and Thordarson, T. Crystal storage and transfer in
309	basaltic systems: the Skuggatjöll eruption, Iceland. Journal of Petrology. 55, 2311-2346 (2014).
310	43. Maclennan, J. Concurrent mixing and cooling of melts under Iceland. <i>Journal of Petrology</i> . 49 , 1931-1953
212	(2008). 44 Sharttila O. Dudga I. E. Maalannan I. and Dubin K. II. A statistical description of example to bind and
312	44. Shortue, O., Rudge, J. F., Maciennan, J., and Rubin, K. H. A statistical description of concurrent mixing and
313	Crystalization during worke unterentiation: implications for trace element enrichment. Journal of Petrology.
315	51, 2127-2102 (2010). 15 Jonas A. D. Ganga M. Carmody, J. Carbonate malts and carbonatitos. <i>Poviews in Mineralasus and</i>
316	Geochemistry 75 289-322 (2013)
317	46 Leuthold L Rlundy LD Holness M.R. Sides R Successive enicodes of reactive liquid flow through a lavered
011	-or reaction, sty brandy, stor, noness, with, blaces, it bacessive episodes or reactive right now through a layered

318 intrusion (Unit 9, Rum Eastern Layered Intrusion, Scotland). Contrib Mineral Petrol. 168, 1021 (2014).

- 319 47. Cooper, G.F., Davidson, J.P. & Blundy, J.D. Plutonic xenoliths from Martinique, Lesser Antilles: evidence for
- 320 open system processes and reactive melt flow in island arc crust. *Contrib Mineral Petrol.* **171**, 87 (2016).
- 48. Sanfilippo, A., Tribuzio, R., Tiepolo, M., Berno, D. Reactive flow as dominant evolution process in the
 lowermost oceanic crust: evidence from olivine of the Pineto ophiolite (Corsica). *Contrib Mineral Petrol.* 170, 38 (2015).
- 49. Neave, D.A., Namur, O., Shorttle, O., Holtz, F. Magmatic evolution biases basaltic records of mantle chemistry
 towards melts from recycled sources. *Earth Planet. Sci. Lett.* 520, 199-211 (2019).
- 326 50. Rudge, J. F., Maclennan, J., and Stracke, A. The geochemical consequences of mixing melts from a 327 heterogeneous mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **114**, 112-143 (2013).
- 328 51. Mutch, E. J. F., Maclennan, J., Holland, T. J. B., Buisman, I. Millennial storage of near-Moho 329 magma. *Science*. **365**, 260–264 (2019).
- 52. Mattsson, H. B., Nandedkar, R. H., Ulme, P. Petrogenesis of the Melilititic and Nephelinitic Rock Suites in the
 Lake Natron–Engaruka Monogenetic Volcanic Field, Northern Tanzania. *Lithos.* 179, 175–192 (2013).
- 332 53. Cashman, K. V., Sparks, R. S. J., and Blundy, J. D. Vertically Extensive and Unstable Magmatic Systems: A
- 333 Unified View of Igneous Processes. Science. 355, 6331 (2017).



Figure 1: Major and trace element compositions of the studied melt inclusions. a) Total Alkali vs. Silica diagram of Oldoinyo Lengai magmatic system whole-rock ^{25-27,52} and melt inclusion data studied herein. Primitive samples are olivine melilitite and Mg-nephelinite whereas evolved samples are represented by alkaline nephelinite and phonolite. b) Melting model of a heterogeneous metasomatized mantle domain. The red circles represent the melt composition obtained by mixing the products of non-modal batch melting of peridotite (green circles) and of phlogopite-rich pyroxenite (orange circle). The mixing model matches the composition and the fractioning between light and heavy Rare Earth elements of the MI (yellow diamonds). Details on the corresponding samples and melting models are presented in *Methods* section. Numbers indicate the melting degree of each source in percent. Natural data require a mixing of melts formed after 16 % melting of pyroxenite, and after 3 % of peridotite.



347 348 Figure 2: Sr-Nd-Pb isotopic compositions of the studied melt inclusions (all panels), and related whole-rock data from the
 348 Oldoinyo Lengai igneous province from literature^{21, 27,32-36} (b, d). In a) & c) mantle components (DMM, EM1, EM2, HIMU) are shown for comparison¹. Melt inclusions with only Sr isotopic composition are presented in a grey box on the
 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr axis. Diamond symbols highlighted with a central dot document MI analysis of two joint crystals of olivine (and thus of two melt inclusions). a-b) Sr-Nd data from both MI and whole rock literature data highlight the influence of two mantle components similar to EM1 and HIMU.

41 🛆 німи 50 % 40 ²⁰⁸ 204 Pb/ Pb 39 38 \times wr **MI** phonolites DMM-melt 37 17 19 21 23 ²⁰⁶ Pb/ Pb

356

357 Figure 3: Mantle source characterisation: 208Pb/204Pb versus 206Pb/204Pb diagram for the evolved MI population, and 358 corresponding mantle components¹. The violet field corresponds to whole-rock literature data for lavas from the studied 359 area^{21,27,32-36} highlighting the heterogeneity of the lithospheric mantle, which is likely to be skewed by differentiation and 360 mixing in the crust. The observed Pb isotopic variability of MI in the evolved phonolite cumulate suggest a much larger 361 variability to be recorded by more primitive samples deep within the plumbing system. Results highlight that in addition to 362 the enriched mantle components a depleted component (DMM-like) is involved in the genesis of the phonolite MI, and of 363 lavas from the studied area. Very simplified ternary mixing model are presented to document theoretical mixing 364 proportions. Mixing proportions are documented for an enriched component (Ec) resulting from the mixing between EM1 365 & HIMU, and for a mixing process that can account for the MI population signature; this latter mixes various proportions of 366 Ec with a melt derived from a DMM reservoir. In this simplified model, the Ec may represent the lithospheric mantle 367 (composed of metasomatic veins and peridotites), and the depleted component may represent melts extracted from the 368 asthenosphere. This simplified mixing model aims at highlighting that a depleted component is involved in the genesis of 369 the studied magmas, but not to reproduce the complexity of polybaric melt genesis and extraction (see e.g., ref. 50). Mixing 370 models and related references are presented in the Methods section.



Figure 4 Sr isotopic composition and corresponding variability for the MI and whole-rocks of the Oldoinyo Lengal igneous province. a) evolution of the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio and corresponding median value (black triangles) through the plumbing system from mantle rocks (green), through primitive magmas (yellow), to evolved magmas (orange-red), and eventually natrocarbonatites (blue). Whole-rock data are from literature^{21-24,27,32-36}. Modified from Cashman et al.⁵⁹. b) Variability of the Sr isotopic data presented in a) for each rock type, and for single MI populations. Variability of the olivine mellilities is not considered as it is obtained from two measurements only. The striking decrease of the isotopic variability upon magma transfer through the plumbing system highlights magma homogenisation. See supplementary Figure 3 for the corresponding Nd isotopic system. The considered liquid line of descent, and the depth location of each sample suite is discussed in the *Methods* section.

Homogenisation of heterogeneous mantle melts in volcano

transcrustal plumbing systems

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Florian Brouillet^{1,2}, Lydéric France^{1*}, Adrien J. Mourey³, Valentin Casola¹, Janne M.

Koornneef⁴

1. Université de Lorraine, CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France

2. School of Earth and Environmental Sciences, University of St Andrews, St Andrews KY16 9AL, UK.

3. Department of Earth Sciences, University of Hawai'i at Manoa, Honolulu, HI, United States

4. Vrije Universiteit, Faculty of Science, Amsterdam, The Netherlands

*corresponding author: lyderic.france@univ-lorraine.fr

Methods:

Petrography of the studied samples

The studied samples are xenoliths of cumulative samples. 14TG22e was sampled at Embalulu Oltatwa melilitic maar on the East flank of Oldoinyo Lengai stratovolcano. It erupted 353± 65 ka⁵⁴. It is holocrystalline and presents an adcumulate texture with olivine, clinopyroxene, and phlogopite as main mineral phases (Figure S1a). Several roundish olivine chadacrysts are present in poikilitic clinopyroxene and phlogopite grains. Olivine contains rare brownish glassy melt inclusions that are free of shrinkage bubble (Figure S2a). 10TL01 was sampled at Oldoinyo Lengai summit (southern rim of the Northern crater) in 2010 following the 2007-2008 sub-Plinian eruption. Given its stratigraphic position it was emitted during the last stages of this eruption. It is a cognate ijolitic plutonic rock with a mesocumulate hypocrystalline texture. It contains clinopyroxene, Ti-garnet (melanite), apatite, nephelinite, wollastonite, and ~10% of quenched interstitial glass (Figure S1b). It likely sampled a mushy reservoir^{17,55,56}. Almost all minerals contain greenish glassy melt inclusions that contain a shrinkage bubble (Figure S2b).



Supplementary figure 1 Cross-polarized light microphotographs of samples 14TL22e and 10TL01. A) sample 14TL22e presents an adcumulate holocrystalline texture with olivine, clinopyroxene, and phlogopite. This sample represents a primitive mineral assemblage for the Oldoinyo Lengai magmatic system. B) sample 10TL01 presents a mesocumulate hypocrystalline texture with crystals of nepheline, clinopyroxene, garnet and wollastonite. Wollastonite crystals are associated with the melt pockets. This sample represents an evolved mineral assemblage for the Oldoinyo Lengai magmatic system. (OI: olivine, Cpx: clinopyroxene, Phlg: phlogopite, Neph: nepheline)



Supplementary figure 2 Cross-polarized light microphotographs of an olivine hosted melt inclusion (a) in sample 14TL22e, and of a nepheline hosted melt inclusion in sample 10TL01.

Liquid line of descent in the Oldoinyo Lengai igneous province, and plumbing system architecture

The highly alkaline igneous series emitted in the Oldoinyo Lengai magmatic province has been studied for decades^{17,26,28,29,33,57-64}. There is currently consensus on the nature and composition of the parental magmas of this system varying from melilitite to Mg-Nephelinite^{27,28,59,62}. These alkaline silicate primitive magmas likely differentiate to form alkaline nephelinites that are progressively enriched in alkali and silica upon crystal fractionation, with the most evolved products being phonolite magmas and combeite-wollastonite-nephelinite²⁶. Immiscible natrocarbonatites are eventually associated with the latter highly alkaline products^{29,30,60,65-67}. This suite therefore represents the classical liquid line of descent at Oldoinyo Lengai (e.g., 28). The cumulate samples studied here document both the most primitive and most evolved products of this liquid line of descent (Mg-nephelinite, and phonolite). They have not been extracted during the same eruptive event but they are highly likely to document a single igneous system (erupted in << 1 Myr).

The depth positions considered in Figures 4 and S3 for the various samples considered are a rough estimate of their position in the plumbing system based on petrological and geophysical constraints. We infer 1) mantle xenoliths to be located in the mantle lithospheric domain with no specification of the selected depth; 2) primitive products (olivine-melilitite and Mg-nephelinite) at deep crustal levels (no signification of the depth difference between olivine-melilitite and Mg-nephelinite, which we used for ease of reading); 3) intermediate products at mid-crustal levels; and 4) the most evolved products at shallower depths (no signification of the depth difference between the phonolites studied herein and the ones from literature, which we used for ease of reading). The indicated depths are schematic and used to highlight the progressive differentiation along the liquid line of descent within the Oldoinyo Lengai magmatic system. Some important petrological and geophysical constraints nevertheless support this transcrustal plumbing system architecture. First, the existence of upper crustal reservoir(s) fed by evolved phonolite magmas during recharge episodes has been highlighted by seismic results⁶⁸, and associated petrological data³¹ related to the 2007-2008 eruption (sample 10TL01 studied herein documents this eruption). Second, receiver function analysis have allowed⁶⁹ to identify a low velocity zone interpreted as a melt-rich domain between 15 and 35 km depth, and recent tomographic models are consistent with those results⁷⁰. We consider here that those deep crustal reservoirs are filled with the least evolved end of the liquid line of descent studied herein (melilitite and / or Mg-nephelinite). Given its primitive character, and its crystallization sequence with olivine-clinopyroxene-phlogopite with no plagioclase or nepheline, sample 14TL22e likely documents this deep crustal level. The intermediate compositions presented in Figures 4 and S3 (orange points, alkaline nephelinite) are located in between those two deep and shallow sections of the plumbing system. The transcrustal magmatic system has been drawn based on the general view of igneous systems of Cashman⁵³.

Mineral preparation and micromilling

Olivine and nepheline crystals were handpicked under a binocular microscope. Crystals containing large melt inclusions (85 μ m for olivine and 70 μ m for nepheline) were bond with thermo-glue on glass plates (one plate for each crystal type). Minerals were polished on alumina disks (9 μ m 3 μ m and 1 μ m) with ethanol as lubricant. Mineral polishing ended just before melt inclusions emerged. Melt inclusions in 10 nepheline and 15 olivine grains were suitable for analysis. Olivine and nepheline were micro-milled circularly around the melt inclusions at CRPG (Nancy, France) in order to separate the melt inclusions from the host crystals.

Column chemistry

Chemical purification of Sr and Nd for olivine melt inclusions, and s Sr, Nd and Pb for nepheline melt inclusions was performed at the Vrije Universiteit Amsterdam. Samples were spiked with ¹⁵⁰Nd and ⁸⁴Sr spikes for ID purposes and dissolved in Teflon vials in a 4:1 mix of HF and HNO₃ on a hotplate at 140 °C for 3 days. Pb was separated from matrix for nepheline samples only as the contents were too low in olivine hosted melt inclusions. Pb was the first element to be extracted from the matrix via Pb resin columns (Eichrom. 100 μ l resin)¹². Sr and rare earth elements (REEs) were then separated from the matrix in a setup whereby Sr resin columns (Eichrom. 50 µl resin) are placed directly above TRU resin columns (Eichrom. 150 μ l resin)⁴⁰. By placing the Sr resin column above the TRU resin column during loading and washing, the pre-fraction from the Sr column (in 3 M HNO₃) was directly eluted onto the TRU column after which the two column sets were separated and Sr and REEs were eluted. Finally, the Nd was further separated from the other REEs in a Ln resin column procedure (see Fig. 5 of Koornneef et al.⁴⁰ for further details). Total procedural blanks varied from 26 pg of Sr, and 0.007 pg of Nd for primitive sample to 18.3 pg of Sr, 2.61 pg of Nd and 2.64 pg of Pb. The blanks were determined by isotope dilution using an ⁸⁴Sr spike, a ¹⁵⁰Nd spike, and a ²⁰⁸Pb spike respectively. The Pb analyses were performed using a ²⁰⁴Pb-²⁰⁷Pb double spike method⁷¹ optimised to also obtain the Pb content by isotope dilution

Mass spectrometry

Sr, Nd and Pb analyses of olivine and nepheline melt inclusions were performed on a Thermo Scientific TRITON *Plus* TIMS at the Vrije Universiteit Amsterdam. Samples and standards were loaded on outgassed Re filaments in a clean air flow unit. Strontium and lead analyses were performed using annealed Re filaments in a single-filament setup, whereas for Nd analyses annealed and zone-refined Re filaments were used in a double-filament configuration for the evaporation and ionisation positions. Isotope analyses were performed using $10^{11} \Omega$ amplifiers in the feedback loop of the Faraday detectors. Six of the current amplifiers installed in the TRITON *Plus* at VU Amsterdam have the conventional $10^{11} \Omega$ resistors, whereas the other four amplifiers are equipped with $10^{13} \Omega$ resistors. The Sr, Nd collection measurements reported here were carried out with the same static analytical approach as used by Koornneef et al.⁴⁰. The Pb analyses were performed using double spike method⁷¹ and a $10^{13} \Omega$ amplifier on the ²⁰⁴Pb mass⁷².

The calculated amounts of Nd, Pb and Sr analysed, as well as the number of cycles for each analysis, are reported in Table S1. An 11 min baseline was measured during heating of the sample and subtracted online from the raw intensity values. In most cases, analyses were run to exhaustion. On average, we acquired 119 and 190 cycles for Sr isotopic analyses of olivine and nepheline MI, respectively, and 105 and 115 cycles for Nd isotopic analyses of olivine and nepheline MI, respectively. For lead, 118 cycles of isotopic analyses were acquired for nepheline MI. For Sr analyses, the intensity on the 87 mass was corrected for minor ⁸⁷Rb contributions using the canonical ⁸⁷Rb/⁸⁵Rb of 0.3857. During Nd analyses, Sm was not detected, and Nd and Sr measurements are subsequently corrected for instrumental mass fractionation using the exponential law and ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd = 0.7219 and ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr = 0.1194, respectively.

Melting model (trace elements)

The lithospheric mantle domain beneath the East African Rift, and more specifically beneath the Oldoinyo Lengai igneous province is known to be strongly metasomatized by silicate and carbonatite melts (e.g., ^{73,74,17}). Petrographic, textural, and geochemical evidences of metasomatism by hydrous melts have also been reported in many peridotite xenoliths from this magmatic province (e.g., ^{20,75}). Those mantle xenoliths exhibit distinctive diopside-spinel-amphibole and/or phlogopite porphyroclastic aggregates (up to 6 mm), and veins of the same mineral assembly (up to several centimeters wide) crosscutting the xenoliths. Here, to select representative samples of the lithospheric domain that is likely to be involved in melt genesis, we have studied a dataset of 110 mantle xenoliths with petrographic characteristics of modal metasomatism typical for the Oldoinyo Lengai igneous Province. We selected two samples to represent 1) the metasomatized peridotite assemblages (sample 24C9), and 2) the metasomatic veins (sample 24C9-Vein). The metasomatic veins represent the most fertile lithologies recovered from the lithospheric domain.

24C9 is a protogranular textured wehrlite (terminology of ⁷⁶) collected around Eledoi and composed of olivine, green clinopyroxene, phlogopite and spinel grains. Millimetric olivine with common 120° triple junctions are the main phase in the sample (>70% in volume; clinopyroxene, phlogopite and spinel are present as 10% of the volume each). Clinopyroxenes are anhedral sub-millimetric chrome diopside that contains in average 2.1 wt% Cr_2O_3 casting for a metasomatic origin (Table S8, ⁷⁷). Phlogopite and Cr-diopside are present as sub-millimetric intergranular grains or in aggregates of Cr-diopside / phlogopite that comprise a core of irregular spinel grains. This sample is interpreted as being a refractory dunite strongly metasomatized by hydrous agents.

24C9-Vein is a phlogopite clinopyroxenite vein (1 cm wide) crosscutting 24C9, composed of clinopyroxene (50% in volume), phlogopite (35%) and ilmenite (15%). Here,

clinopyroxenes are euhedral millimetric diopside grains, whereas phlogopite and ilmenite are present as millimetric intergranular anhedral grains.

Bulk-rock and mineral compositions of 24C9 and 24C9-Vein are reported in Tables S7-S8. Whereas both samples display similar bulk SiO2, MnO and FeO compositions (40.1 wt% SiO₂, 0.16 wt% MnO and 11.2 wt% Fe₂O₃ for 24C9; 40.6 wt% SiO₂, 0.12 wt% MnO and 11.6 wt% Fe₂O₃ for 24C9-Vein), the clinopyroxenite 24C9-Vein have higher contents of Al₂O₃, TiO₂, CaO, Na₂O and K₂O than the metasomatized peridotite 24C9. However, 24C9 peridotite contains higher contents in MgO, Cr_2O_3 and NiO than 24C9-Vein. In both samples, $K_2O >$ Na₂O (with $K_2O/Na_2O = 1.3$ in 24C9 and 2.64 in 24C9-Vein). The strong difference in TiO₂ (0.1 wt% TiO₂ for 24C9; 9.8 wt% TiO₂ for 24C9-Vein) is due to the exclusive presence of ilmenite (FeTiO₃) in the vein. Low Al₂O₃ and CaO composition in 24C9 could be caused by the high amount of olivine (70% in volume; CaO and Al_2O_3 poor) diluting the 10% in volume of diopside (CaO = 22.26 wt% and Al₂O₃ =1.73 wt%). Unlike diopside from the vein, diopsides from the metasomatized peridotite are Cr-rich (2.1 wt% in 24C9; 0.03 wt% in 24C9-Vein). Phlogopites in both lithologies are K2O rich (9.3 wt% in 24C9; 9.4 wt% in 24C9-Vein; K₂O/Na₂O = 7.60 in 24C9 and 7.85 in 24C9-Vein) and display the same major elements compositions except in Cr₂O₃ (1.02 wt% for 24C9; 0.17 wt% for 24C9-Vein). 24C9 major elements compositions are comparable with peridotite xenoliths from Lashaine (78, 89-669 Wehrlite) but show higher Fe₂O₃ and MgO contents (respectively 10.51 wt% and 43.7 wt% in Lashaine) and lower Al₂O₃, CaO and Na₂O contents (respectively 0.55 wt%, 1.75 wt% and 0.24 wt% in Lashaine). 24C9 CaO/Al₂O₃ (1.7 wt%) and SiO₂ (40.1 wt%) values are correlated with Lashaine and Labait garnet-free peridotites 78,79.

In order to reproduce the primitive Mg-nephelinite melt composition of the MI studied herein, we have modeled the composition of melts that form from melting both lithologies presented above: metasomatized peridotites, and metasomatic veins.

We assumed that 1) the melt and solids stay intermingled as a closed system until melting ceases for both lithologies; 2) The weight proportions in which minerals dissolve into the melt is different from that in which these minerals occur in the starting rock. Thus, we modeled a *non-modal batch melting* following equation (1).

Non-modal batch melting:

 $C_L = C_0 / D + F (1-P) \tag{1}$ In which: $C_L = \text{concentration of the trace element in the liquid}$ $C_0 = \text{original concentration in the parental rock before the melting}$ D = bulk distribution coefficient

P = weight fraction contribution of the minerals to the melt

F= melt fraction

The La/Y vs Y Mg-nephelinite melt composition of the MI reported in Figure 1b can be reproduced by a mixing between melts produced by 3% of batch melting of the

metasomatized peridotite, and 16% of batch melting of the metasomatic vein. We used melt/crystal partition coefficient from Pilet⁸⁰ for La (Olivine: 0.0004; Clinopyroxene: 0.0536; Phlogopite: 0.05; Ilmenite: 0.01) and Y (Olivine: 0.005; Clinopyroxene: 0.35; Phlogopite: 0.02; Ilmenite: 0.14).

Given the natural MI values between 0.66 and 2.7 for La/Y, and 5.95 ppm and 15.22 ppm for Y, modeled mixing compositions with 20% to 99% of pyroxenite vary between 2.1 and 1.0 for La/Y and 6.5 ppm to 15.6 ppm for Y, perfectly matching the compositions of the MI analyzed herein.

Mixing model (Pb isotopes)

Here we present the rationale behind the Pb mantle source simple mixing models reported in Figure 3. The considered mantle components EM1, HIMU and MORB isotopic composition are taken from Stracke et al.¹, MORB component Pb concentration from Gale et al.⁸¹, EM1 Pb concentration from Willbold and Stracke⁸² and HIMU Pb concentration from Chauvel⁸³. The mixing model considers a two-step mixing with Ec component obtained by the involvement of both EM1 & HIMU mantle poles, and Ec component that interacts with DMM-like melts to reproduce the measured melt inclusions lead isotope signature. We expressed EM1-HIMU and DMM-melt inclusions trends as affine functions and intersection point "Ec" of these functions was mathematically obtained.

References

- Sherrod, D. R., Magigita, M. M., Kwelwa, S. Geologic map of Oldonyo Lengai (Oldoinyo Lengai) and surroundings, Arusha Region, United Republic of Tanzania, U.S. Geol. Surv. Rep. 2013-1306, 65 (2013).
- Baudouin, C., France, L. Trace element partitioning between wollastonite and alkaline silicate magmas. Chemical Geology. 523, 88–94, (2019).
- Baudouin, C., France, L., Boulanger, M., Dalou, C., Devidal, JL. Trace element partitioning between clinopyroxene and alkaline magmas: parametrization and role of M1 site on HREE enrichment in clinopyroxenes. *Contributions* to Mineralogy and Petrology. **175**, 42, (2020).
- 57. Peterson, T.D. Peralkaline nephelinites II. Low pressure fractionation and the hypersodic lavas of Oldoinyo Lengai. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **102**, 336–346 (1989).
- Pyle, D. M., Dawson, J. B., Ivanovich, M. Short-lived decay series disequilibria in the natrocarbonatite lavas of Oldoinyo Lengai, Tanzania: constraints on the timing of magma genesis. *Earth and Planetary Science Letters*. 105, 378–396 (1991).
- Kjarsgaard, B.A., Hamilton, D.L., Peterson, T.D. 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. *IAVCEI Proceedings in Volcanology*, vol 4. Springer, Berlin, Heidelberg (1995).
- Dawson, J. B., Pyle, D. M., Pinkerton, H. Evolution of Natrocarbonatite from a Wollastonite Nephelinite Parent: Evidence from the June, 1993 Eruption of Oldoinyo Lengai, Tanzania. *The Journal of Geology*. 104, 41–54 (1996).
- Simonetti, A., Bell, K., Shrady, C. Trace- and rare-earth-element geochemistry of the June 1993 natrocarbonatite lavas, Oldoinyo Lengai, Tanzania : Implications for the origin of carbonatite magmas. *Journal of volcanology and Geothermal Research.* 75, 89-106 (1997).
- Dawson, J. B. Peralkaline Nephelinite–Natrocarbonatite Relationships at Oldoinyo Lengai, Tanzania. Journal of Petrology. 39, 2077-2094 (1998).
- Mitchell, R. H., Dawson, J. B. Carbonate-silicate immiscibility and extremely peralkaline silicate glasses from Nasira cone and recent eruptions at Oldoinyo Lengai Volcano, Tanzania. *Lithos*. 152, 40-46 (2012).

- 64. 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. Volatile-rich silicate melts from Oldoinyo Lengai volcano (Tanzania) Implications for carbonatite genesis and eruptive behavior. *Earth and Planetary Science Letters*. **361**, 379-390 (2013).
- Petibon, C. M., Kjarsgaard, B. A., Jenner, G. A., Jackson, S. E. Phase Relationships of a Silicate-bearing Natrocarbonatite from Oldoinyo Lengai at 20 and 100 MPa. *Journal of Petrology*. 39, 2137-2151 (1998).
- Sharygin, V. V., Kamenetsky, V. S., Zaitsev, A. N. & Kamenetsky, M. B. Silicate-natrocarbonatite liquid immiscibility in 1917 eruption combeite-wollastonite nephelinite, Oldoinyo Lengai Volcano, Tanzania: Melt inclusion study. *Lithos.* 152, 23-39 (2012).
- Potter, N. J. Different types of liquid immiscibility in carbonatite magmas: A case study of the Oldoinyo Lengai 1993 lava and melt inclusions. *Chemical Geology*. 455, 376-384 (2017).
- 68. Albaric, J., Perrot, J., Déverchère, J., Deschamps, A., Le Gall, B., Ferdinand, R. W., Petit, C., Tiberi, C., Sue, C., Songo, M. Contrasted seismogenic and rheological behaviours from shallow and deep earthquake sequences in the North Tanzanian Divergence, East Africa. *Journal of African Earth Sciences.* 58, 799–811, (2010).
- Plasman, M., Tiberi, C., Ebinger, C., Gautier, S., Albaric, J. et al. Lithospheric low-velocity zones associated with a magmatic segment of the Tanzanian Rift, East Africa. *Geophysical Journal International* 210, 465–481 (2017).
- 70. Albaric, J., Déverchère, J., Perrot, J., Jakovlev, A., Deschamps, A. Deep crustal earthquakes in North Tanzania, East Africa: Interplay between tectonic and magmatic processes in an incipient rift: deep crustal earthquakes in tanzania. *Geochemistry Geophysics. Geosystems.* 15, 374–394, (2014).
- Dodson, M H. A Theoretical Study of the Use of Internal Standards for Precise Isotopic Analysis by the Surface Ionization Technique: Part I - General First-Order Algebraic Solutions. *Journal of Scientific Instruments*. 40, 289– 95 (1963).
- Koornneef, J.M., Bouman, C., Schwieters, J.B. and Davies, G.R. Measurement of Small Ion Beams by Thermal Ionisation Mass Spectrometry Using New 10¹³Ohm Resistors. *Analytica Chimica* Acta. 819, 49–55 (2014).
- Aulbach, S., and Rudnick, R. L. Origins of non-equilibrium lithium isotopic fractionation in xenolithic peridotite minerals: examples from Tanzania. *Chemical Geology*, 258, 17-27 (2009).
- 74. Tommasi, A., Baptiste, V., Vauchez, A., and Holtzman, B. Deformation, annealing, reactive melt percolation, and seismic anisotropy in the lithospheric mantle beneath the southeastern Ethiopian rift: constraints from mantle xenoliths from Mega. *Tectonophysics*, **682**, 186-205 (2016).
- 75. Baptiste, V., Tommasi, A., Vauchez, A., Demouchy, S., and Rudnick, R. L. Deformation, hydration, and anisotropy of the lithospheric mantle in an active rift: constraints from mantle xenoliths from the North Tanzanian Divergence of the East African Rift. *Tectonophysics*, **639**, 34-55 (2015).
- Mercier, J. C., and Nicolas, A. Textures and fabrics of upper-mantle peridotites as illustrated by xenoliths from basalts. *Journal of Petrology*, 16, 454-487 (1975).
- O'Reilly, S. Y., and Griffin, W. L. Mantle metasomatism beneath western Victoria, Australia: I. Metasomatic processes in Cr-diopside Iherzolites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 433-447 (1988).
- Aulbach, S., Rudnick, R. L., and McDonough, W. F. Evolution of the lithospheric mantle beneath the East African Rift in Tanzania and its potential signatures in rift magmas. *Geological Society of America Bulletin*, **478**, 105-125 (2011).
- 79. Lee, C. T., and Rudnick, R. L. Compositionally stratified cratonic lithosphere: petrology and geochemistry of peridotite xenoliths from the Labait tuff cone, Tanzania. In *Proceedings of the 7th international Kimberlite conference* (pp. 503-521). Cape Town: Red Roof Design (1999).
- Pilet, S., Baker, M. B., Müntener, O., and Stolper, E. M. Monte Carlo simulations of metasomatic enrichment in the lithosphere and implications for the source of alkaline basalts. *Journal of Petrology*, 52, 1415-1442 (2011).
- Gale, A., Dalton, C. A., Langmuir, C. H., Su, Y. and Schilling, J.-G. The mean composition of ocean ridge basalts. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 14, 489–518 (2013)
- Willbold, M., Stracke, A.Trace element composition of mantle end-members: implications for recycling of oceanic and upper and lower continental crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems*. 7 (2006).
- Chauvel, C., Hofmann, A. W., Vidal, P. HIMU-EM: The French Polynesian connection. *Earth Planet. Sci. Lett.* 110, 99-119 (1992).
- 84. Schiano, P., Allègre, C.J., Dupre, B. Lewin, E., Joron, J-L. Variability of trace elements in basaltic suites. Earth Planet Science Letter. 119,37-51 (1993)
- Danyushevsky, L. V., Plechov, P. Petrolog3: Integrated software for modeling crystallization processes. Geochemistry Geophysics Geosystems. 12-7, Q07021 (2011)



Supplementary figure 3 Isotopic diagram of Lengai magmatic system modified from Cashman et al.⁵³ diagram of the whole Evolution of A) ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd, B) ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb C)²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb D) ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb signature and median through the plumbing system from mantle rocks (green), through primitive magmas (yellow), to evolved magmas (orange-red), and eventually natrocarbonatites (blue). Whole rock data from litterature^{21-24,27,32-36} were added to melt inclusions (red squares and yellow diamond). Lead isotopes from literature are not used to discuss melt evolution and variability as data are too scarce.

Table S1: Nd and Sr Isotopic composition of olivine and nepheline hosted melt inclusions.

	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	2 SE	N	mNd	Mean	Median	Variability	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2 SE	N	mSr	Mean	Median	Variability
Olivine					0.512467	0.512448	0.166					0.704649	0.704610	0.501
1	0.512463	63	145	0.21				0.704570	35	137	3.72			
2	0.512580	58	121	0.05				0.704420	39	210	10.41			
3	0.512432	134	88	0.19				0.704773	31	60	4.17			
4								0.704175	15	123	2.25			
5								0.704281	21	99	2.78			
6								0.704773	452	74	0.57			
7	0.512424	70	105	0.02				0.705045	5.9	75	3.18			
8	0.512353	111	79	0.14				0.704650	9.4	122	2.20			
9								0.705342	7.5	179	1.27			
10	0.512553	147	89	0.01				0.704458	5.4	111	1.42			
Nepheline					0.512596	0.512606	0.130					0.704274	0.704289	0.096
2	0.512618	37	200	0.88				0.704269	10	206	51.68			
3	0.512606	72	119	2.92				0.704131	10	211	103.12			
4								0.704289	10	192	16.71			
7								0.704349	11	194	5.53			
8	0.512690	214	56	0.25				0.704283	16	80	23.45			
9	0.512520	83	114	0.14				0.704292	12	237	19.95			
10	0.512547	158	87	0.10				0.704304	11	207	11.97			

2 SE are given relative to the last decimal documented: e.g., 0.512462 63 accounts for 0.512462 \pm 0.000063 N = number of cycles for each measurement mNd and mSr are the calculated masses of analyzed Nd and Sr (in ng). Variability is calculated with variability formula⁵⁶ multiplied by 1000.

Table S2: Pb Isotopic composition of nepheline hosted melt inclusions.

	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2 SE	Mean	Median	Variability	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2 SE	Mean	Median	Variability
Nepheline			19.0782	19.0813	3.750			15.5763	15.5877	3.235
2	19.1132	0.0314				15.5405	0.0369			
3	19.0419	0.0326				15.5020	0.0344			
4	19.1823	0.0289				15.6501	0.0241			
7	19.0681	0.0482				15.5893	0.0515			
8	18.9694	0.0194				15.5896	0.0228			
10	19.0945	0.0118				15.5861	0.0116			
	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2 SE	Mean	Median	Variability	Ν	mPb			
Nepheline			39.0405	39.0312	3.686					
2	39.0124	0.1216				112	0.104			
3	38.8377	0.1065				115	0.060			
4	39.2597	0.0670				132	0.110			
7	39.0501	0.1674				60	0.042			
8	38.9592	0.0744				138	0.075			
10	39.1236	0.0346				149	0.093			

N = number of cycles for each analysis mPb is the calculated mass of analyzed Pb (in ng). Variability is calculated with variability formula⁸⁵ multiplied by 1000.

 Table S3: Olivine hosted melt inclusion major element compositions before correction for post-entrapment crystallisation (sample 14Tl22e).

	SiO ₂	TiO ₂	Al_2O_3	FeOt	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cr_2O_3	NiO	SO_3	CI	Total
22e.1	42.8	3.63	10.9	7.55	0.02	16.1	12.0	2.29	1.81	0.26	0.42	0.02	b.1.d.	0.09	97.9
22e.2	42.3	4.21	10.9	7.80	b.1.d.	15.7	11.7	2.43	1.74	0.19	0.62	0.24	0.03	0.11	98.0
22e.3	42.5	3.04	10.6	7.38	b.1.d.	16.2	12.1	2.46	1.06	0.00	0.50	0.11	b.1.d.	0.02	95.9
22e.4	43.0	4.71	10.5	7.27	0.08	16.3	11.9	2.39	0.63	0.21	0.43	0.09	b.1.d.	0.36	97.9
22e.5	41.7	4.06	10.4	8.18	0.04	16.0	12.0	2.51	2.12	0.26	0.58	0.02	b.1.d.	0.02	97.9
22e.6.1	40.4	3.37	10.4	7.62	0.18	15.2	11.7	2.46	1.43	0.17	0.72	0.06	b.1.d.	0.04	93.7
22e.6.2	41.0	3.40	10.5	6.81	0.12	15.5	11.9	2.39	1.47	0.17	0.67	0.15	b.1.d.	0.03	94.1
22e.7.1	41.5	4.25	10.7	7.98	0.11	14.9	11.7	2.03	2.00	0.21	0.49	0.18	b.1.d.	0.01	96.0
22e.7.2	38.8	4.34	10.3	7.82	0.14	16.4	11.6	2.20	2.09	0.22	0.46	0.14	b.1.d.	0.01	94.5
22e.7.3	40.0	4.22	10.4	7.80	0.04	15.3	12.0	2.13	1.96	0.18	0.51	0.03	0.09	0.01	94.7
22e.8.1	42.6	3.86	10.1	7.95	0.10	16.4	12.0	2.49	1.53	0.04	0.57	b.1.d.	0.06	0.01	97.7
22e.8.2	42.4	3.85	10.3	7.56	0.06	16.2	11.7	2.59	1.49	0.24	0.41	0.03	b.1.d.	0.01	96.8
22e.9.1	40.9	3.17	10.4	8.06	0.13	15.9	11.7	1.75	3.06	0.28	0.43	0.00	0.08	b.1.d.	95.9
22e.9.2	41.1	3.26	10.4	7.69	0.09	15.9	11.9	1.68	3.17	0.25	0.48	0.08	0.05	0.02	96.1
22e.10.1	42.9	3.74	10.3	7.57	0.10	15.8	11.9	2.35	1.57	0.24	0.45	0.04	0.07	0.05	97.1
22e.10.2	42.8	3.69	10.3	6.93	b.1.d.	15.0	11.8	2.25	1.60	0.34	0.53	b.1.d.	0.01	0.02	95.3
22e.11.1	41.4	4.20	11.0	8.14	b.1.d.	14.7	12.2	2.07	1.94	0.16	0.44	0.10	b.1.d.	b.1.d.	96.3
22e.11.2	41.2	4.23	11.0	7.65	0.02	14.6	11.7	2.07	1.97	0.15	0.48	b.1.d.	b.1.d.	0.02	95.1
22e.12.1	41.5	3.87	10.7	7.34	0.12	15.4	11.8	2.12	2.07	0.28	0.72	0.05	0.01	b.1.d.	96.0
22e.12.2	41.5	3.87	10.7	7.34	0.12	15.4	11.8	2.12	2.07	0.28	0.72	0.05	0.01	b.1.d.	96.0
22e.13.1	42.2	4.02	10.3	6.96	0.16	15.3	12.0	2.28	1.87	0.27	0.40	b.1.d.	b.1.d.	0.02	95.8
22e.13.2	43.1	4.09	10.3	7.42	0.00	15.1	12.0	2.26	1.85	0.22	0.43	0.08	0.01	b.1.d.	96.8
22e.14.1	41.8	3.79	10.7	7.32	0.02	15.0	11.8	2.32	1.62	0.18	0.58	b.1.d.	b.1.d.	0.03	95.2
22e.14.2	41.8	3.79	10.7	7.32	0.02	15.0	11.8	2.32	1.62	0.18	0.58	b.1.d.	b.1.d.	0.03	95.2
22e.15	40.9	3.23	11.5	7.80	0.09	15.8	12.3	2.33	2.08	0.24	0.64	0.07	0.11	0.02	97.1
22e.16.1	41.5	4.01	10.7	7.67	0.10	15.6	11.7	2.20	1.79	0.19	0.50	0.20	b.1.d.	0.02	96.2
22e.16.2	41.4	3.90	10.6	7.95	0.08	15.4	12.3	2.23	1.81	0.18	0.48	b.1.d.	0.04	b.1.d.	96.4
22e.17.1	41.3	4.02	9.8	7.18	0.11	15.2	12.1	2.15	1.82	0.19	0.48	0.04	0.12	b.1.d.	94.5
22e.17.2	41.3	4.02	9.8	7.18	0.11	15.2	12.1	2.15	1.82	0.19	0.48	0.04	0.12	b.1.d.	94.5
22e.17.3	41.3	4.02	9.8	7.18	0.11	15.2	12.1	2.15	1.82	0.19	0.48	0.04	0.12	b.1.d.	94.5
22e.18.1	42.9	3.60	10.6	7.30	0.17	15.0	11.7	2.12	1.58	0.28	0.48	0.12	b.1.d.	0.01	95.8
22e.18.2	42.9	3.60	10.6	7.30	0.17	15.0	11.7	2.12	1.58	0.28	0.48	0.12	b.1.d.	0.01	95.8
22e.18.3	42.9	3.60	10.6	7.30	0.17	15.0	11.7	2.12	1.58	0.28	0.48	0.12	b.1.d.	0.01	95.8
22e.19.1	41.8	3.89	10.0	7.28	0.17	16.1	11.7	2.24	1.86	0.22	0.49	0.11	b.1.d.	b.1.d.	95.8
22e.19.2	41.8	3.89	10.0	7.28	0.17	16.1	11.7	2.24	1.86	0.22	0.49	0.11	b.1.d.	b.1.d.	95.8
22e.20	41.8	3.52	10.1	7.04	0.02	15.5	12.0	2.09	2.20	0.13	0.47	0.05	b.1.d.	0.02	94.9
22e.21.1	42.8	3.24	10.8	7.33	0.14	15.7	11.8	2.93	1.19	0.28	0.63	b.1.d.	b.1.d.	0.02	96.9
22e.21.2	42.9	3.16	10.7	7.53	b.1.d.	15.7	11.6	2.62	1.23	0.22	0.67	b.1.d.	0.10	b.1.d.	96.4
22e.22.1	41.8	3.42	10.1	7.97	0.15	15.1	11.6	2.67	1.34	0.16	0.53	0.12	b.1.d.	0.01	94.9
22e.22.2	41.8	3.42	10.1	7.97	0.15	15.1	11.6	2.67	1.34	0.16	0.53	0.12	b.1.d.	0.01	94.9
22e.23	42.9	3.56	10.5	7.36	0.07	14.6	11.4	2.60	0.95	0.20	0.43	0.21	0.02	0.04	94.9
22e.24.1	41.3	4.25	10.8	7.63	b.1.d.	13.5	11.6	2.02	1.95	0.19	0.53	0.02	b.1.d.	0.03	93.9
22e.24.2	41.3	4.25	10.8	7.63	b.1.d.	13.5	11.6	2.02	1.95	0.19	0.53	0.02	b.1.d.	0.03	93.9
22e.25.1	43.1	3.99	10.0	7.18	0.03	14.9	12.1	2.28	1.57	0.22	0.48	b.1.d.	0.04	0.02	95.9
22e.25.2	42.5	4.01	9.8	6.50	0.06	15.4	11.8	2.32	1.61	0.15	0.45	b.1.d.	b.1.d.	b.1.d.	94.6
22e.26	41.8	3.94	10.0	7.03	0.01	16.4	12.0	2.70	1.44	0.21	0.53	b.1.d.	0.14	0.01	96.2
22e.27.1	41.1	4.25	10.9	7.74	b.1.d.	15.7	11.9	2.38	1.87	0.18	0.52	b.1.d.	0.02	0.02	96.6
22e.27.2	40.9	4.22	11.0	7.54	0.13	15.5	11.9	2.24	1.93	0.23	0.46	0.01	0.06	b.1.d.	96.2
22e.28.1	41.6	3.85	10.5	7.57	0.14	15.9	11.4	2.50	1.64	0.21	0.61	0.08	0.09	b.1.d.	96.1
22e.28.2	41.5	3.95	10.3	7.40	0.12	16.4	12.1	2.47	1.68	0.19	0.62	0.09	b.1.d.	0.02	96.8
22e.29.1	41.3	3.60	10.1	7.61	b.1.d.	16.3	11.8	2.50	1.46	0.15	0.57	0.01	0.01	0.01	95.4
22e.29.2	41.5	3.70	10.5	7.80	0.07	16.1	11.8	2.51	1.52	0.18	0.52	0.15	b.1.d.	0.01	96.4
22e.30.1	42.7	4.03	11.2	7.60	0.14	16.1	11.7	2.78	1.42	0.16	0.46	b.1.d.	0.05	0.04	98.4
22e.30.2	43.9	3.99	10.2	7.09	0.02	16.2	11.9	2.68	1.51	0.14	0.56	0.12	b.1.d	0.03	98.4
22e.31	42.8	4.02	11.1	7.36	0.01	16.0	11.5	2.60	1.68	0.17	0.49	0.05	b.].d	0.04	97.8
22e.32.1	42.7	3.61	12.3	7.38	0.09	16.5	11.9	2.89	1.44	0.16	0.63	0.19	b.1 d	0.02	99.8
22e.32.2	41.6	3.71	10.3	8.00	0.08	16.5	11.8	2.75	1.42	0.21	0.80	b.1 d	0.05	0.03	97 3
22e.32.3	41.2	3.58	10.3	7.21	0.10	16.4	11.0	2.83	1.52	0.17	0.60	b1d	0.01	0.01	95.8
22e 33 1	43.1	3.84	11.7	8.28	0.02	16.2	12.1	2.35	1 36	0.10	0.48	h1d	0.07	0.04	100.1
220.33.1	42.4	3.04	12.7	7 2 2	0.02	16.2	12.1	2.05	1.30	0.10	0.40	0.1.0	b14	0.04	90.1
220.33.2	42.4	3.62	11.7	6.90	0.21	15.4	11.3	2.11	1.50	0.24	0.39	b14	0.1.0.	0.03	99.1
<i></i>	44.4	5.04	11.4	0.90	0.07	13.4	11.4	4.30	1.07	V.14	0.30	0.1.U.	0.00	0.02	23.1

Table S3: Continued

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeOt	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cr_2O_3	NiO	SO_3	Cl	Total
22e.34.2	42.1	3.75	10.2	7.16	0.13	16.0	11.6	2.63	1.70	0.11	0.50	0.05	0.14	0.01	96.1
22e.35.1	41.6	3.91	10.9	7.26	b.1.d.	14.9	11.7	2.22	2.02	0.13	0.56	0.01	0.02	b.1.d.	95.2
22e.35.2	40.7	3.93	10.4	7.93	0.08	15.0	12.1	2.15	2.12	0.15	0.54	0.06	0.01	b.1.d.	95.2
22e.36.1	40.3	4.14	11.1	7.58	b.1.d.	15.6	11.9	2.39	2.08	0.07	0.58	0.00	0.06	0.01	95.8
22e.36.2	40.8	4.15	10.6	7.97	b.1.d.	16.0	12.1	2.34	2.13	0.19	0.58	0.08	0.02	b.1.d.	96.9
22e.37	41.7	3.98	10.3	7.32	b.1.d.	16.8	12.1	2.29	2.01	0.22	0.36	0.11	0.01	b.1.d.	97.2
22e.38.1	42.0	4.20	10.1	7.24	b.1.d.	15.8	11.5	2.43	1.66	0.17	0.56	0.05	0.12	0.02	95.9
22e.38.2	42.0	4.20	10.1	7.24	b.1.d.	15.8	11.5	2.43	1.66	0.17	0.56	0.05	0.12	0.02	95.9
22e.38.3	42.0	4.20	10.1	7.24	b.1.d.	15.8	11.5	2.43	1.66	0.17	0.56	0.05	0.12	0.02	95.9
22e.39.1	42.0	3.57	9.9	7.51	0.06	16.2	11.6	2.44	1.68	0.26	0.36	b.1.d.	b.1.d.	0.01	95.6
22e.39.2	41.9	3.65	10.2	7.41	0.12	16.5	11.7	2.51	1.70	0.11	0.38	b.1.d.	b.1.d.	0.01	96.2
22e.39.3	41.7	3.59	9.8	7.33	0.10	16.2	11.6	2.52	1.65	0.21	0.37	0.01	0.01	b.1.d.	95.0
22e.40.1	41.5	4.03	10.8	8.11	0.17	16.0	12.1	2.94	1.21	0.21	0.47	b.1.d.	0.06	0.01	97.6
22e.40.2	42.2	3.77	10.6	7.81	0.23	16.2	11.8	2.97	1.30	0.18	0.53	0.01	0.06	b.1.d.	97.6
22e.40.3	42.1	3.87	10.3	7.80	0.13	15.8	11.9	2.89	1.20	0.11	0.52	0.06	0.06	0.02	96.8
22e.40.4	42.5	3.84	10.3	7.29	0.12	15.8	12.1	2.77	1.23	0.24	0.41	b.1.d.	b.1.d.	b.1.d.	96.6
22e.40.5	41.8	4.08	10.8	8.16	0.15	16.2	12.0	2.69	1.31	0.19	0.55	b.1.d.	0.08	0.02	98.0
22e.41.1	41.8	3.86	10.4	7.57	0.10	15.8	11.7	2.56	1.55	0.18	0.43	0.09	b.1.d.	b.1.d.	96.0
22e.41.2	41.7	3.77	10.3	7.39	0.07	16.0	11.8	2.69	1.51	0.18	0.49	b.1.d.	0.06	0.01	96.0
22e.41.3	41.5	3.69	9.8	7.44	0.00	15.8	12.0	2.69	1.49	0.13	0.48	0.02	b.1.d.	b.1.d.	95.0
22e.41.4	42.1	3.81	10.0	7.77	0.16	15.9	11.8	2.67	1.50	0.20	0.58	0.01	b.1.d.	b.1.d.	96.5
22e.42.1	41.5	3.93	10.9	7.73	0.09	14.9	11.5	2.05	2.24	0.18	0.44	0.03	b.1.d.	b.1.d.	95.5
22e.42.2	40.3	3.99	10.7	7.60	b.1.d.	15.8	11.9	2.21	2.16	0.06	0.47	0.16	0.06	b.1.d.	95.4
22e.42.3	40.3	3.99	10.7	7.60	b.1.d.	15.8	11.9	2.21	2.16	0.06	0.47	0.16	0.06	b.1.d.	95.4
22e.43.1	42.5	3.89	11.7	7.54	0.04	13.0	11.9	1.86	2.10	0.21	0.53	b.1.d.	0.06	b.1.d.	95.3
22e.43.2	42.5	3.89	11.7	7.54	0.04	13.0	11.9	1.86	2.10	0.21	0.53	b.1.d.	0.06	b.1.d.	95.3
22e.43.3	42.5	3.89	11.7	7.54	0.04	13.0	11.9	1.86	2.10	0.21	0.53	b.1.d.	0.06	b.1.d.	95.3
22e.44.1	43.4	3.96	10.2	6.75	0.13	15.9	11.7	2.69	1.46	0.14	0.46	b.1.d.	0.01	0.02	96.8
22e.44.2	43.4	3.96	10.2	6.75	0.13	15.9	11.7	2.69	1.46	0.14	0.46	b.1.d.	0.01	0.02	96.8
22e.44.3	43.4	3.96	10.2	6.75	0.13	15.9	11.7	2.69	1.46	0.14	0.46	b.1.d.	0.01	0.02	96.8
22e.44.4	43.4	3.96	10.2	6.75	0.13	15.9	11.7	2.69	1.46	0.14	0.46	b.1.d.	0.01	0.02	96.8
22e.45.1	41.7	4.20	10.1	7.46	0.07	16.0	11.8	2.53	1.53	0.10	0.39	0.03	b.1.d.	0.02	95.9
22e.45.2	40.7	4.27	9.6	7.67	b.1.d.	16.6	11.7	2.72	1.56	0.15	0.46	0.15	b.1.d.	0.03	95.6

 Table S4: Olivine hosted melt inclusion major element compositions corrected for post-entrapment crystallisation (10 % of post-entrapment crystallisation in average; calculations performed by using Petrolog3⁸⁵; sample 14Tl22e).

1		are. ap	, c, ca,		ono pe	i i oi i iii		. a	cuore	, 69	sampi			
		SiO2	TIO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cr_2O_3	Total
	22e.1	42.47	4.06	12.13	3.53	11.99	0.02	7.03	13.42	2.56	2.02	0.29	0.47	100
	22e.2	41.99	4.82	12.47	4.75	10.90	b.1.d.	5.94	13.41	2.78	1.99	0.22	0.71	100
	22e.3	43.14	3.44	12.03	2.89	12.58	b.1.d.	7.71	13.65	2.79	1.20	b.1.d.	0.57	100
	22e.4	42.79	5.21	11.56	3.36	12.15	0.09	7.58	13.20	2.64	0.70	0.23	0.48	100
	22e.5	41.38	4.62	11.78	4.28	11.35	0.05	6.70	13.62	2.86	2.41	0.30	0.66	100
	22e.6.1	41.81	3.80	11.69	2.89	12.63	0.20	8.43	13.16	2.77	1.61	0.19	0.81	100
	22e.6.2	42.17	3.75	11.60	2.78	12.72	0.13	8.60	13.07	2.64	1.62	0.19	0.74	100
	22e.7.1	41.93	4.61	11.64	3.06	12.45	0.12	8.33	12.73	2.20	2.17	0.23	0.53	100
	22e.7.2	39.61	5.25	12.47	4.68	11.03	0.17	6.75	14.03	2.66	2.53	0.27	0.56	100
	22e.7.3	40.91	4.80	11.84	3.55	12.03	0.05	7.76	13.64	2.42	2.23	0.21	0.58	100
	22e.8.1	42.34	4.25	11.09	3.02	12.50	0.11	8.39	13.22	2.74	1.68	0.04	0.63	100
	22e.8.2	42.43	4.22	11.29	2.95	12.56	0.07	8.46	12.84	2.84	1.63	0.26	0.45	100
	22e.9.1	41.42	3.63	11.87	3.32	12.18	0.15	7.72	13.39	2.00	3.50	0.32	0.49	100
	22e.9.2	41.49	3.68	11.72	3.34	12.16	0.10	7.73	13.48	1.90	3.58	0.28	0.54	100
	22e.10.1	42.87	3.98	10.97	2.62	12.82	0.11	9.11	12.62	2.50	1.67	0.26	0.48	100
	22e.10.2	43.34	3.86	10.76	2.52	12.90	b.1.d.	9.31	12.37	2.36	1.68	0.36	0.55	100
	22e.11.1	41.70	4.48	11.76	2.87	12.63	b.1.d.	8.69	12.95	2.21	2.07	0.17	0.47	100
	22e.11.2	41.90	4.51	11.78	2.82	12.68	0.02	8.78	12.52	2.21	2.10	0.16	0.51	100
	22e.12.1	41.73	4.17	11.59	2.94	12.56	0.13	8.52	12.75	2.29	2.23	0.30	0.78	100
	22e.12.2	41.73	4.17	11.59	2.94	12.56	0.13	8.52	12.75	2.29	2.23	0.30	0.78	100
	22e.13.1	42.56	4.27	10.91	2.85	12.64	0.17	8.79	12.69	2.42	1.98	0.29	0.42	100
	22e.13.2	43.04	4.27	10.70	2.75	12.72	b.1.d.	8.98	12.57	2.36	1.93	0.23	0.45	100
	22e.14.1	42.44	4.09	11.55	2.80	12.69	0.02	8.60	12.73	2.50	1.75	0.19	0.63	100
	22e.14.2	42.44	4.09	11.55	2.80	12.69	0.02	8.60	12.73	2.50	1.75	0.19	0.63	100
	22e.15	40.78	3.56	12.64	3.05	12.47	0.10	8.00	13.57	2.57	2.29	0.26	0.71	100
	22e.16.1	41.82	4.38	11.72	2.88	12.58	0.11	8.58	12.82	2.40	1.95	0.21	0.55	100
	22e.16.2	41.64	4.25	11.59	2.95	12.51	0.09	8.46	13.39	2.43	1.97	0.20	0.52	100
	22e.17.1	42.30	4.44	10.85	3.11	12.38	0.12	8.30	13.38	2.37	2.01	0.21	0.53	100
	22e.17.2	42.30	4.44	10.85	3.11	12.38	0.12	8.30	13.38	2.37	2.01	0.21	0.53	100
	22e.17.3	42.30	4.44	10.85	3.11	12.38	0.12	8.30	13.38	2.37	2.01	0.21	0.53	100
	22e.18.1	43.28	3.74	11.04	2.40	13.02	0.18	9.53	12.18	2.20	1.64	0.29	0.50	100
	22e.18.2	43.28	3.74	11.04	2.40	13.02	0.18	9.53	12.18	2.20	1.64	0.29	0.50	100
	22e.18.3	43.28	3.74	11.04	2.40	13.02	0.18	9.53	12.18	2.20	1.64	0.29	0.50	100
	22e.19.1	42.26	4.29	11.05	2.95	12.52	0.19	8.55	12.89	2.47	2.05	0.24	0.54	100
	22e.19.2	42.26	4.29	11.05	2.95	12.52	0.19	8.55	12.89	2.47	2.05	0.24	0.54	100
	22e.20	42.61	3.84	11.01	2.91	12.59	0.02	8.55	13.12	2.28	2.40	0.14	0.51	100
	22e.21.1	42.76	3.51	11.71	2.86	12.61	0.15	8.12	12.82	3.17	1.29	0.30	0.68	100
	22e.21.2	43.25	3.45	11.64	2.69	12.78	b.1.d.	8.38	12.63	2.86	1.34	0.24	0.73	100
	22e.22.1	42.90	3.83	11.36	2.97	12.48	0.17	8.05	12.97	2.99	1.50	0.18	0.59	100
	22e.22.2	42.90	3.83	11.36	2.97	12.48	0.17	8.05	12.97	2.99	1.50	0.18	0.59	100
	22e.23	43.96	3.84	11.31	2.61	12.80	0.08	8.54	12.34	2.81	1.03	0.22	0.46	100
	22e.24.1	42.54	4.44	11.33	2.61	12.83	b.1.d.	9.22	12.13	2.11	2.04	0.20	0.55	100
	22e.24.2	42.54	4.44	11.33	2.61	12.83	b.1.d.	9.22	12.13	2.11	2.04	0.20	0.55	100
	22e.25.1	43.43	4.13	10.37	2.55	12.88	0.03	9.43	12.48	2.36	1.62	0.23	0.50	100
	22e.25.2	43.32	4.24	10.33	2.63	12.81	0.06	9.34	12.48	2.45	1.70	0.16	0.48	100
	22e.26	42.02	4.30	10.94	2.85	12.62	0.01	8.88	13.04	2.95	1.57	0.23	0.58	100
	22e.27.1	41.17	4.63	11.86	3.03	12.46	b.l.d.	8.48	12.98	2.59	2.04	0.20	0.57	100
	22e.27.2	41.09	4.58	11.99	3.00	12.49	0.14	8.50	12.93	2.43	2.10	0.25	0.50	100
	22e.28.1	41.92	4.21	11.49	2.80	12.67	0.15	8.82	12.51	2.73	1.79	0.23	0.67	100
	22e.28.2	41.49	4.34	11.26	3.02	12.47	0.13	8.54	13.30	2.71	1.85	0.21	0.68	100
	22e.29.1	42.05	4.11	11.49	3.10	12.41	0.00	8.09	13.41	2.85	1.67	0.17	0.65	100
	22e.29.2	41.81	4.17	11.78	3.13	12.39	0.08	8.02	13.30	2.83	1.71	0.20	0.59	100
	22e.30.1	42.01	4.35	12.10	3.07	12.42	0.15	8.04	12.65	3.00	1.53	0.17	0.50	100
	22e.30.2	43.22	4.24	10.81	2.95	12.52	0.02	8.38	12.66	2.85	1.60	0.15	0.59	100
	22e.31	42.36	4.37	12.06	3.14	12.36	0.01	7.86	12.46	2.83	1.82	0.18	0.54	100
	22e.32.1	41.33	3.81	12.98	2.78	12.68	0.10	8.33	12.60	3.05	1.52	0.17	0.66	100
	22e.32.2	41.51	4.16	11.55	3.15	12.37	0.09	8.12	13.23	3.09	1.59	0.24	0.90	100
	22e.32.3	41.53	4.03	11.57	3.17	12.34	0.11	8.06	13.43	3.18	1.71	0.19	0.67	100
	22e.33.1	41.81	4.15	12.67	3.17	12.34	0.02	7.64	13.05	3.06	1.47	0.11	0.52	100
	22e.33.2	41.36	4.00	13.63	2.98	12.51	0.22	7.71	12.33	2.97	1.39	0.26	0.63	100
	22e 34 1	42.63	3 93	12 37	2.83	12.64	0.08	817	12.40	2.58	1.81	0.15	0.41	100

Table S4: Continued

		SiO_2	$\mathrm{Ti}\mathrm{O}_2$	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cr_2O_3	Total
1	22 e.3 4.2	42.49	4.19	11.38	3.26	12.26	0.14	7.81	12.94	2.94	1.90	0.12	0.56	100
:	22 e.3 5.1	42.23	4.16	11.59	2.71	12.73	b.1.d.	8.90	12.44	2.36	2.15	0.14	0.60	100
:	22e.35.2	41.47	4.33	11.43	3.03	12.45	0.09	8.47	13.27	2.37	2.33	0.16	0.59	100
1	22e.36.1	40.64	4.58	12.30	3.19	12.30	b.1.d.	8.14	13.18	2.64	2.30	0.08	0.64	100
:	22e.36.2	40.73	4.61	11.81	3.30	12.19	b.1.d.	8.08	13.45	2.60	2.36	0.21	0.64	100
	22e.37	41.57	4.49	11.58	3.39	12.11	b.1.d.	7.76	13.66	2.51	2.27	0.25	0.41	100
1	22 e.38.1	42.51	4.58	10.96	2.90	12.58	b.1.d.	8.73	12.49	2.65	1.81	0.19	0.61	100
:	22 e.38.2	42.51	4.58	10.96	2.90	12.58	b.1.d.	8.73	12.49	2.65	1.81	0.19	0.61	100
1	22 e.38.3	42.51	4.58	10.96	2.90	12.58	b.1.d.	8.73	12.49	2.65	1.81	0.19	0.61	100
2	22e.39.1	42.63	4.01	11.07	2.99	12.50	0.07	8.32	13.07	2.74	1.89	0.29	0.41	100
1	22e.39.2	42.18	4.10	11.49	3.08	12.42	0.13	8.15	13.16	2.82	1.91	0.12	0.43	100
2	22e.39.3	42.51	4.06	11.05	3.07	12.43	0.11	8.24	13.16	2.85	1.87	0.24	0.42	100
2	22 e.40.1	41.24	4.49	11.98	3.36	12.15	0.19	7.72	13.49	3.27	1.35	0.23	0.52	100
1	22e.40.2	41.91	4.16	11.68	3.12	12.37	0.25	8.03	13.00	3.27	1.43	0.20	0.58	100
:	22e.40.3	42.25	4.27	11.36	3.08	12.42	0.14	8.16	13.11	3.19	1.32	0.12	0.57	100
1	22e.40.4	42.51	4.17	11.22	2.98	12.50	0.13	8.29	13.15	3.01	1.34	0.26	0.44	100
2	22e.40.5	41.43	4.52	11.91	3.26	12.25	0.17	7.89	13.32	2.98	1.45	0.21	0.61	100
:	22e.41.1	42.20	4.28	11.55	3.05	12.43	0.11	8.19	12.96	2.84	1.72	0.20	0.48	100
2	22 e.41.2	42.06	4.20	11.50	3.12	12.37	0.08	8.09	13.16	3.00	1.68	0.20	0.55	100
:	22e.41.3	42.34	4.15	11.00	3.15	12.37	0.00	8.13	13.47	3.03	1.68	0.15	0.54	100
:	22e.41.4	42.32	4.22	11.10	3.12	12.39	0.18	8.17	13.02	2.96	1.66	0.22	0.64	100
1	22e.42.1	42.12	4.29	11.87	3.04	12.45	0.10	8.19	12.57	2.24	2.45	0.20	0.48	100
1	22e.42.2	40.97	4.56	12.17	3.58	11.97	0.00	7.55	13.61	2.52	2.47	0.07	0.54	100
:	22e.42.3	40.97	4.56	12.17	3.58	11.97	0.00	7.55	13.61	2.52	2.47	0.07	0.54	100
2	22e.43.1	43.06	3.96	11.87	2.61	12.83	0.04	8.73	12.10	1.89	2.14	0.21	0.54	100
2	22e.43.2	43.06	3.96	11.87	2.61	12.83	0.04	8.73	12.10	1.89	2.14	0.21	0.54	100
:	22e.43.3	43.06	3.96	11.87	2.61	12.83	0.04	8.73	12.10	1.89	2.14	0.21	0.54	100
2	22e.44.1	43.29	4.25	10.96	2.97	12.50	0.14	8.28	12.51	2.89	1.57	0.15	0.49	100
2	22e.44.2	43.29	4.25	10.96	2.97	12.50	0.14	8.28	12.51	2.89	1.57	0.15	0.49	100
:	22e.44.3	43.29	4.25	10.96	2.97	12.50	0.14	8.28	12.51	2.89	1.57	0.15	0.49	100
:	22e.44.4	43.29	4.25	10.96	2.97	12.50	0.14	8.28	12.51	2.89	1.57	0.15	0.49	100
2	22 e.45.1	42.17	4.67	11.17	3.12	12.36	0.08	8.27	13.12	2.81	1.70	0.11	0.43	100
1	22e.45.2	41.30	4.97	11.20	3.65	11.88	0.00	7.67	13.64	3.17	1.82	0.18	0.54	100

Table S5	able S5: Trace element contents in olivine hosted melt inclusions (sample 14TL22e).																															
	Rb	Li	Ba	Ca	Th	U	Nb	Ta	La	Ce	Pr	Sr	Nd	Sm	Zr	Hſ	Eu	п	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	V	Cr	Co	Ni
22e.6.1	11.8	5.7	194	83424	0.182	0.014	54.6	3.90	14.4	43.7	6.10	398	28.6	6.32	176	6.05	2.00	23695	5.48	0.703	3.99	0.626	15.2	1.33	0.115	0.686	0.071	67.7	216	3877	53	458
22e.7.1	10.5	7.2	267	87079	0.089	0.010	66.7	6.27	13.7	42.1	6.36	536	31.0	5.99	151	6.44	1.73	28689	4.74	0.576	2.72	0.380	8.7	0.92	0.087	0.462	0.073	75.4	211	3052	80	636
22e.7.3	10.5	7.2	267	87079	0.089	0.010	67.0	6.27	13.7	42.0	6.36	536	31.0	5.99	151	6.44	1.73	28689	4.74	0.576	2.72	0.380	8.7	0.92	0.087	0.462	0.073	75.4	211	3052	80	636
22e.8.1	6.2	6.5	195	88412	0.115	0.000	56.7	4.03	15.8	49.5	7.19	431	32.8	7.39	114	4.53	2.12	25863	6.15	0.760	4.01	0.609	14.6	1.17	0.127	0.495	0.070	68.4	200	3625	53	444
22e.10.1	6.8	5.2	210	85122	0.146	0.008	55.2	2.85	16.7	50.6	7.16	446	33.4	6.76	172	5.63	2.00	24679	5.90	0.690	3.50	0.420	10.1	1.01	0.087	0.551	0.049	67.6	199	3262	52	460
22e.11.1	7.0	7.3	235	89278	0.068	0.014	25.9	2.12	9.1	31.1	4.85	471	25.0	5.94	144	5.69	1.77	26588	4.44	0.534	2.57	0.398	9.4	0.89	0.079	0.585	0.058	76.4	227	3135	52	473
22e.12.1	6.8	7.4	183	89871	0.102	0.007	33.8	3.10	13.1	40.6	6.07	463	27.7	6.20	134	4.91	1.78	25301	4.54	0.590	3.33	0.546	12.2	1.07	0.102	0.485	0.072	79.9	229	3895	56	542
22e.13.1	4.8	6.0	157	86029	0.125	0.003	50.3	3.63	15.5	47.8	6.86	421	31.8	7.00	126	4.81	2.05	25519	5.52	0.676	3.51	0.473	10.7	0.84	0.063	0.323	0.038	76.2	198	2533	52	385
22e.14.1	5.9	7.1	168	90120	0.088	0.006	36.3	3.05	12.5	37.9	6.01	424	27.8	6.53	126	4.98	1.79	23900	5.07	0.641	3.48	0.521	11.8	1.18	0.096	0.610	0.040	75.4	224	3643	52	484
22e.16.1	6.7	6.3	174	86575	0.077	0.008	42.4	3.40	13.0	41.1	6.14	435	29.5	6.45	119	4.27	1.79	23825	4.98	0.565	3.09	0.478	11.2	1.01	0.093	0.524	0.063	70.7	210	3331	52	443
22e.17.1	13.3	6.7	302	88142	0.141	0.004	43.7	5.23	12.0	38.3	5.80	402	30.1	6.47	163	7.40	1.79	25881	4.71	0.508	2.35	0.294	7.3	0.55	0.064	0.281	0.036	94.7	183	2513	83	533
22e.18.1	6.7	6.3	188	87083	0.259	0.009	44.3	2.35	18.3	55.3	7.74	375	36.6	8.34	149	5.33	2.28	23035	6.32	0.839	4.44	0.592	13.5	1.13	0.108	0.549	0.048	71.8	213	3397	52	472
22e.19.1	9.9	8.9	256	88017	0.167	0.038	76.0	6.97	19.1	59.3	8.21	570	37.2	6.90	164	5.84	1.83	24972	4.83	0.505	2.27	0.340	7.9	0.70	0.090	0.473	0.049	63.2	199	2899	80	709
22e.20	13.1	6.9	228	88230	0.153	0.009	32.0	1.39	15.7	51.4	7.55	382	36.4	7.81	156	5.56	1.99	21921	5.86	0.662	3.03	0.448	8.7	0.78	0.071	0.348	0.048	71.1	206	2821	52	416
22e.22.1	6.3	6.2	203	88129	0.139	0.015	79.8	5.99	17.3	53.3	7.71	490	37.0	8.34	165	5.67	2.19	23321	5.89	0.728	3.60	0.462	10.9	0.93	0.071	0.503	0.063	69.5	213	3092	53	416
22e.23	4.0	6.1	180	87438	0.109	0.016	57.1	4.62	15.4	48.9	7.37	440	34.3	7.57	118	4.21	2.09	22243	6.25	0.719	3.95	0.572	12.8	1.07	0.104	0.401	0.066	71.2	218	3249	52	409
22e.24.1	8.6	8.5	243	89373	0.092	0.011	53.1	2.98	14.9	47.2	6.71	477	30.7	6.38	152	5.60	1.95	24573	5.10	0.591	2.62	0.444	8.7	0.85	0.105	0.446	0.067	73.5	209	3396	97	833
22e.25.1	6.5	7.3	184	87817	0.090	0.010	68.1	4.43	15.7	51.3	7.44	485	34.5	7.29	144	5.22	1.93	25644	5.30	0.574	2.61	0.375	8.8	0.74	0.082	0.467	0.057	66.8	193	2972	56	487
22e.26	6.0	6.5	200	90145	0.104	0.005	84.0	6.40	16.0	50.9	7.51	519	34.3	7.26	161	6.05	1.96	24990	5.19	0.542	2.59	0.395	8.1	0.66	0.064	0.388	0.062	65.1	194	2736	55	438
22e.27.1	5.8	5.8	198	86356	0.077	0.004	50.5	4.75	14.0	45.5	6.51	450	32.5	6.90	127	4.98	1.96	23618	5.35	0.645	3.31	0.516	11.3	0.99	0.082	0.579	0.064	72.7	217	3950	52	439
22e.28.1	6.3	4.7	222	87181	0.059	0.001	22.4	1.90	8.8	29.7	4.60	456	24.5	5.90	122	5.04	1.60	26636	4.40	0.548	2.66	0.403	9.1	0.90	0.095	0.542	0.058	78.0	220	3086	51	431
22e.29.1	6.9	6.9	203	86971	0.080	0.009	54.5	4.80	14.7	47.2	7.07	483	35.0	7.22	121	4.46	2.15	23055	4.88	0.629	3.09	0.448	9.6	0.80	0.080	0.363	0.056	71.2	216	3110	51	400
22e.29.2	5.9	6.1	202	88633	0.084	0.010	53.3	5.06	15.0	46.8	7.14	462	33.0	7.31	120	4.30	2.07	22565	5.44	0.664	3.24	0.469	10.1	0.82	0.071	0.358	0.046	71.0	214	3151	51	410
22e.30.1	4.9	5.9	193	86474	0.153	0.004	74.2	4.81	15.4	48.8	6.89	448	33.6	7.42	181	6.17	2.19	22087	5.80	0.716	3.59	0.545	11.0	0.89	0.086	0.454	0.053	64.1	191	3637	52	475
22e.31	6.8	10.8	201	84354	0.069	0.014	67.2	5.79	16.0	49.5	6.94	497	33.2	6.13	134	5.30	1.80	21121	4.66	0.480	2.23	0.319	7.4	0.69	0.073	0.305	0.070	66.5	194	3181	164	1246
22e.32.1	4.7	7.1	223	85638	0.099	0.008	57.8	4.08	15.3	47.3	6.96	420	33.1	6.90	139	4.75	1.88	19683	5.54	0.746	3.66	0.583	12.6	1.26	0.115	0.427	0.058	70.9	213	4755	51	466
22e.32.2	4.9	5.6	199	85932	0.103	0.005	56.3	3.77	14.5	43.8	6.50	418	30.3	6.64	140	4.74	1.97	19790	5.28	0.663	3.40	0.538	12.6	1.22	0.091	0.596	0.059	68.9	207	4550	51	469
22e.33.1	5.0	6.5	182	85770	0.106	0.004	71.2	4.71	15.8	47.9	7.11	501	34.9	7.60	160	5.43	1.97	21799	5.95	0.683	3.40	0.461	10.9	0.96	0.074	0.389	0.051	66.0	203	3790	53	418
22e.34.1	10.8	7.9	235	85550	0.611	0.082	52.8	5.27	18.5	52.8	7.72	541	36.7	6.92	164	5.24	1.79	19814	5.42	0.528	2.44	0.352	7.9	0.62	0.062	0.527	0.053	64.3	182	3089	99	715
22e.35.1	6.7	7.0	189	89160	0.060	0.009	20.9	1.88	8.5	29.1	4.79	485	24.7	5.65	125	5.81	1.78	23844	4.34	0.492	2.51	0.389	9.4	0.83	0.090	0.601	0.079	81.0	240	4031	53	470
22e.36.1	6.6	10.0	230	86741	0.073	0.005	41.0	3.47	13.3	43.0	6.54	528	31.8	6.75	155	5.66	2.02	22110	4.56	0.547	2.66	0.373	8.7	0.81	0.101	0.599	0.069	74.4	215	3766	141	1237
22e.37	11.5	11.8	189	87527	0.118	0.007	50.5	2.64	16.1	48.2	6.79	531	31.9	6.30	162	5.23	1.73	25023	4.61	0.457	2.22	0.252	6.0	0.43	0.057	0.302	0.029	70.8	185	2271	52	347
22e.38.1	6.6	8.2	172	86587	0.093	0.004	90.0	7.20	14.0	44.2	6.54	502	31.8	6.16	179	7.98	1.86	25075	4.94	0.583	2.44	0.343	8.3	0.68	0.085	0.401	0.041	62.6	188	2959	59	513
22e.39.1	5.7	6.4	170	85862	0.074	0.000	42.2	3.76	16.1	52.0	7.59	455	36.8	7.99	159	6.18	2.22	23109	6.08	0.681	3.02	0.444	9.3	0.72	0.060	0.312	0.040	75.3	203	2703	52	323
22e.40.1	5.9	6.5	197	85562	0.078	0.008	55.5	4.84	15.5	48.1	6.97	448	35.2	7.50	136	4.71	2.11	23898	5.56	0.705	3.59	0.486	11.3	0.92	0.072	0.278	0.047	77.6	207	3070	51	331
22e.41.1	6.0	7.3	231	86176	0.088	0.005	72.1	6.21	15.6	48.2	7.25	487	34.4	7.80	151	5.40	2.16	24197	6.05	0.677	3.39	0.521	11.0	0.90	0.081	0.293	0.055	76.9	207	3478	51	329
22e.42.1	7.4	5.8	215	83856	0.056	0.002	26.4	2.47	10.3	33.6	5.14	434	26.1	5.58	124	4.77	1.70	24541	4.77	0.526	2.74	0.421	9.5	0.85	0.101	0.513	0.058	74.2	217	3446	51	442
22e.43.1	6.7	6.9	232	85287	0.072	0.013	28.6	2.86	11.1	34.4	5.26	438	25.1	5.78	125	5.15	1.72	24701	4.64	0.593	2.79	0.368	9.1	0.84	0.080	0.491	0.055	73.9	213	3445	66	563
22e.45.1	8.9	6.0	276	87775	0.055	0.004	93.9	9.39	13.4	44.4	6.52	612	29.5	6.52	202	8.53	1.72	25763	4.77	0.453	2.06	0.328	7.6	0.62	0.079	0.319	0.051	63.9	187	2995	172	1477
22e.46	6.3	6.7	223	86614	0.061	0.010	31.4	2.90	9.9	33.8	5.34	474	27.5	6.24	124	4.85	1.69	25372	4.53	0.546	2.81	0.389	9.3	0.94	0.101	0.471	0.055	75.5	222	3277	52	387
22e.47	7.8	10.6	290	89382	0.092	0.005	83.7	6.98	16.2	52.1	7.53	552	34.8	6.67	157	6.47	2.02	24256	5.09	0.562	2.72	0.433	8.4	0.75	0.098	0.380	0.059	67.6	195	3084	131	951
22e.48	12.9	8.0	267	86632	0.194	0.014	76.2	6.19	16.4	48.1	6.81	571	30.9	6.30	183	6.89	1.63	24054	4.52	0.519	2.30	0.337	7.9	0.82	0.093	0.499	0.048	71.6	198	2761	151	1252
22e.49.1	13.2	7.5	206	86663	0.101	0.005	54.5	3.63	13.2	41.1	6.05	496	28.8	5.81	163	6.17	1.61	24459	3.98	0.493	2.11	0.342	7.6	0.80	0.052	0.354	0.059	67.5	194	2762	114	1030

	SiO_2	TiO ₂	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	TOTAL
35/1	45.2	2.14	4.6	0.097	13.1	0.68	0.94	4.9	11.4	5.7	0.50	89.2
50/1	44.7	0.56	5.7	0.000	13.8	0.60	1.04	6.3	11.7	4.9	0.61	90.0
41/1	44.7	2.21	4.8	0.000	13.0	0.69	0.84	5.0	12.0	5.6	0.41	89.2
56/1 + 57/1	47.2	2.03	8.0	0.000	10.4	0.74	1.32	4.5	11.3	6.1	0.66	92.2
47/1	46.4	1.21	5.7	0.007	13.2	0.60	0.97	4.1	11.1	5.9	0.44	89.6
6/1	47.9	1.26	9.2	0.000	10.3	0.31	0.73	4.1	11.9	6.6	0.17	92.5
14/1	47.3	1.89	6.4	0.000	12.1	0.54	1.24	4.3	11.0	5.9	0.59	91.2
17/1 + 18/1	46.9	0.96	5.6	0.035	12.6	0.70	0.83	5.2	12.1	5.7	0.51	91.1
21/1	41.1	1.44	11.1	0.028	11.3	0.37	0.82	4.6	11.8	5.2	0.31	88.1
38/1	46.5	0.73	4.5	0.021	12.4	0.58	0.84	6.7	12.1	4.2	0.77	89.3
44/1	49.1	0.67	7.9	0.077	11.4	0.49	0.77	4.6	10.5	5.9	0.45	92.0
52/1	46.0	1.62	5.2	0.000	12.3	0.50	1.19	5.6	12.0	5.3	0.42	90.2
60/1 + 61/1	49.6	0.71	8.5	0.000	11.0	0.49	0.83	3.9	11.4	6.0	0.17	92.7
23/1	46.8	1.55	5.2	0.000	12.0	0.64	0.92	5.6	12.8	5.7	0.53	91.8
32/1	47.2	1.03	6.4	0.000	13.0	0.49	0.97	4.0	12.6	5.0	0.74	91.6
80/1	50.3	0.34	9.2	0.000	10.3	0.45	0.72	3.8	11.1	6.5	0.11	92.9
4/1	48.7	0.45	7.2	0.000	11.4	0.34	0.97	5.2	12.6	5.6	0.51	92.9
18/1	50.0	0.77	8.1	0.000	11.2	0.43	1.17	3.6	11.9	5.9	0.49	93.6
37/1	46.1	0.34	7.6	0.007	11.7	0.61	0.77	4.6	9.6	6.2	0.48	88.0
42/1	46.5	1.37	8.9	0.000	10.3	0.45	0.85	5.1	11.3	6.3	0.42	91.5
47/1	45.8	1.01	6.3	0.000	14.2	0.49	0.91	5.9	13.4	3.9	0.40	92.3
56/1	44.1	1.59	3.9	0.000	10.6	0.59	0.77	4.4	11.5	4.7	0.43	82.5

Table S6: Nepheline hosted melt inclusions major element composition (sample 10TL01).

	24C9	
	peridotite	24C9-Vein
SiO ₂	40.1	40.6
$A _2O_3$	0.18	4.86
$\top iO_2$	0.09	9.79
CaO	0.31	13.47
Na ₂ O	0.02	0.84
K ₂ O	0.03	2.22
MnO	0.16	0.12
MgO	48.6	16.2
Fe_2O_3	11.2	11.6
Cr_2O_3	0.33	0.03
NiO	0.32	0.06
LOI	-0.83	0.65
Total	100	100
Li	-	-
Be	-	0.56
В	-	-
Со	126.5	61.0
Ni	2521	434
Rb	1.12	57.79
Sr	13.1	176.0
Y	0.27	5.46
Zr	4.0	209.1
Nb	0.66	64.95
Cs	-	0.49
Ba	8.3	482.7
La	0.50	3.11
Ce	0.97	11.34
Pr	0.13	2.03
Nd	0.50	10.37
Sm	0.10	2.70
Eu	0.03	0.87
Gu Th	0.07	0.30
Dv	0.01	1.53
Ho	0.00	0.24
Fr	0.03	0.52
Yb	0.03	0.35
Lu	0.01	0.04
Hf	0.11	6.80
Та	0.06	8.52
Pb	1.52	1.05
Th	0.06	0.08
U	0.02	0.02

Table S7: Major and trace element whole-rock compositions of the two samples considered in the melting model:

		24C9 pe	ridotit e				24C9-Vein	
-	Olivine	Cr-Diopside	Phlogopite	Spinel	-	Diopside	Phlogopite	Ilmenite
SiO ₂	39.9	52.31	38.11	0.20	SiOz	52.31	38.38	0.15
$A _2O_3$	0.0	1.73	14.27	6.93	AI_2O_3	1.78	14.12	0.35
TiO ₂	0.0	0.72	3.93	8.33	TiO ₂	0.91	4.24	52.65
CaO	0.1	22.26	0.01	0.01	CaO	22.57	0.01	0.09
Na ₂ O	0.0	1.21	1.22	0.01	Na ₂ O	0.96	1.19	0.04
K ₂ O	0.0	0.00	9.29	0.01	K₂O	0.14	9.37	0.00
MnO	0.2	0.06	0.04	0.37	MnO	0.10	0.04	0.36
MgO	45.7	15.52	20.95	10.00	MgO	15.60	20.78	10.17
FeO	13.7	3.07	5.99	39.60	FeO	4.98	6.84	35.80
Cr_2O_3	0.0	2.12	1.02	34.43	Cr_2O_3	0.03	0.17	0.12
NiO	0.3	0.04	0.15	0.25	NiO	0.02	0.12	0.10
Total	100	99	95	100	Total	99	95	100
Mg#	86.4	88.1	86.2	31.0	Mg#	84.8	84.4	33.6
n	11	3	2	5		5	2	1

Table S8: Mineral major element compositions in the two samples considered in the melting model

Annexe 2

Goldschmidt2019 Abstract

No C enrichment in the mantle source of carbonatites in Eastern Africa

VALENTIN CASOLA*, LYDERIC FRANCE, NORDINE BOUDEN, ALBERT GALY, JOHAN VILLENEUVE

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

*Correspondence: valentin.casola@univ-lorraine.fr

Carbonatites are rare magmas, rich in carbon. They can be formed by the melting of a C-rich source or by low melting degrees of a C-poor mantle followed by protracted differentiation and/or immiscibility. Carbonates bearing xenoliths collected around Oldoinyo Lengai (East African Rift – EAR), the only active volcano erupting carbonatites, have been key arguments to support a C-rich source. Here we report micro-scale (SIMS) δ^{18} O and δ^{13} C analyses of the three types of carbonates found in these xenoliths: carbonates in the host lava, carbonates forming veins and carbonates as inclusion in olivines. $\delta^{18}O$ show limited variations that range from 19 % and 29 %. δ^{13} C values are more variable and range from -23 ‰ to 0.5 ‰. We show that the δ^{18} O and the δ^{13} C of any type of carbonates in this study can be reproduced by modelling the precipitation of carbonate at low temperature in equilibrium with meteoric water. Petrological evidences for a physical connection between the three types of carbonates and isotopic data support a pedogenic formation of carbonates in the studied xenoliths by percolation of soil water associated with protracted precipitation along xenolith cracks. Our results disclaim any C enrichment in the form of carbonates in the mantle beneath Natron lake magmatic province, and support a carbonatite formation by low partial melting degrees of a C-poor mantle associated with protracted differentiation of alkaline magmas.

Annexe 3

Annexe numérique.

Tableau récapitulatif des observations et annotations supplémentaires sur les phases des xénolithes.