



**HAL**  
open science

## Étude expérimentale du dégazage volcanique

Julien Amalberti

► **To cite this version:**

Julien Amalberti. Étude expérimentale du dégazage volcanique. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0001 . tel-01751180

**HAL Id: tel-01751180**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751180>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



---

Université de Lorraine  
Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques UMR 7358, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France  
Ecole doctorale RP2E (Ressources, Procédés, Produits et Environnement)  
Collegium INP

# THESE

Présentée pour l'obtention du titre de  
Docteur de l'Université de Lorraine (Nancy)  
en **Géosciences** par :

**Julien AMALBERTI**

## **Etude expérimentale du dégazage volcanique**

*Soutenance publique le 09 Janvier 2015*

*Membres du jury :*

Rapporteurs :	Mike TOPLIS Philippe SARDA	Chargé de recherche, OMP-CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse. Professeur, IDES, Université d'Orsay Paris sud XI - Paris
Examineurs :	François FAURE Yves MARROCCHI Kenneth KOGA	Maître de conférences, CRPG-CNRS, Université de Lorraine - Nancy Chargé de recherche CRPG-CNRS, Université de Lorraine, ENSG - Nancy Maître de conférences, LMV-CNRS, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand
Directeurs de thèse :	Pete BURNARD Didier LAPORTE	Directeur de Recherche, CRPG-CNRS, Nancy Directeur de Recherche, LMV-CNRS, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand
Invité :	Daniel NEUVILLE	Directeur de Recherche, IPGP - Paris



“La science, mon garçon, est faite d'erreurs, mais d'erreurs qu'il est bon de commettre, car elles mènent peu à peu à la vérité”

**Jules verne**, *Voyage au centre de la Terre*



## REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse, comme tous les travaux de thèse, est le fruit d'un travail d'équipe et d'une symbiose entre l'étudiant et son environnement. Il est juste ici de remercier les personnes, qui de près ou de loin ont participé à l'élaboration de ce travail et à sa bonne réussite.

Mes premiers remerciements vont tout naturellement à mes encadrants de thèse, qui m'ont donné leur confiance pour mener à bien ce projet. Merci donc à Pete Burnard du CRPG, qui m'a pris en charge et fait découvrir les joies de la spectroscopie de masse gaz rares, et merci à Didier Laporte du LMV, pour avoir porté le projet d'ensemble qui est à la base du financement de cette thèse. Ma reconnaissance va bien au-delà d'une simple initiation aux techniques d'analyses et au support financier, vous m'avez permis de m'épanouir en tant que jeune chercheur, et de prendre conscience de ce qu'implique une carrière dans la recherche scientifique. Les trois années passées auprès de vous deux ont grandement contribué à façonner ma pensée scientifique, à appréhender les problématiques et à trouver les solutions pour avancer. Cet apprentissage que vous m'avez donné, s'étend également à des domaines aussi variés que la rédaction de papiers scientifiques, le développement de nouvelles techniques et protocoles d'analyses, la découverte de nouvelles équipes de travail, la communication des résultats en conférence... En bref, tout ce qui fait et construit un vrai chercheur, je le dois à votre patience et à votre pédagogie avec moi. Pour cela un grand merci.

Je remercie également les membres de mon jury : merci à Mike Toplis et Philippe Sarda qui m'ont fait l'honneur de juger mes travaux de thèse. Merci à François Faure, Yves Marrocchi et Kenneth Koga pour avoir accepté le rôle d'examineurs, et merci à Daniel Neuville, qui a toujours marqué son intérêt pour ce travail, et qui a bien voulu participer en tant qu'invité de mon jury.

Je remercie également l'équipe des gaz rares du laboratoire de m'avoir fait une place au sein de leur équipe. Merci à Laurent Zimmerman, dont la patience a été mise à rude épreuve, d'avoir toujours été disponible en cas de pépin sur les spectromètres. Un grand merci à Bouchaib Tibari pour sa gentillesse à toute épreuve, et pour avoir été si souvent là pour me (re)montrer le bon fonctionnement du protocole d'analyse. Je tiens aussi à remercier Bernard Marty et Yves Marrocchi pour les fructueuses discussions tout au long de ma thèse. Egalement PH pour sa bonne humeur.

Egalement, je tiens à remercier l'équipe de pétrologie expérimentale du CRPG, où j'ai pu réaliser toutes mes synthèses de verres dans les meilleures conditions. Merci tout particulièrement à Laurent Tissandier, qui m'a initié à l'utilisation des fours GERO, et pour ses précieux conseils autant dans le développement expérimental que dans la rédaction des papiers scientifiques.

Merci aussi à Emilie Thomassot et Guy Libourel pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer des heures d'enseignement et une sortie de terrain magnifique à Ploumanac'h, dont je garderai un souvenir appréciable d'une balade en Bretagne avec Emilie et Laurent.

Je tiens fortement à remercier, le plus chaleureusement possible, Xavier Antoine. Je lui dois mon initiation et mon goût pour le développement du modèle numérique, qui sans lui se résumeraient toujours à un schéma sur une feuille de papier. Merci d'avoir pris la peine de t'intéresser à ma problématique et d'avoir entamé une collaboration avec moi. Je suis heureux d'avoir pu profiter de tes connaissances et de ta gentillesse.

Il est également impensable de ne pas remercier les personnes du laboratoire, tant l'ambiance et l'humeur générale sont importantes sur le bien-être du thésard (avec la bonne marche des spectromètres). En pèle mêle, je remercie pour leur bonne humeur mes co-burettes (Elodie et Précillia), François Faure pour sa constante bonne humeur, ses discussions hautement intéressantes, sa disponibilité, et le plus important sa ponctualité à rappeler l'heure de la "soupe" comme il aime à le dire. Gaston, pour qui la bonne humeur et la gentillesse sont sûrement inscrits dans son code génétique (ainsi que la capacité de cultiver un figuier de compétition). Le bureau des beaux gosses (Romain, Guillaume A., Rémi et Léo), leur bonne humeur et leurs blagues douteuses que j'apprécie tant. Merci aussi au bureau d'en face, celui des filles, Maia, Léa (tes thés sont un vrai délice !!) et Gaëlle. Dans la même veine, merci à Camille, Martin, Guillaume M., Flo et Jess, avec qui j'ai partagé de bons moments autour d'un verre ou autour d'un bon plat surgelé.

Merci à toute l'équipe administrative, qui est toujours là, prête à nous aider quand on est perdu dans l'océan de l'administration. Merci aussi à l'équipe technique du CRPG, qui fait un boulot formidable : Bruno, Pierre, Julien D., Delphine, et les autres.

Je tiens également à remercier personnellement Daniel Neuville, qui m'a encadré (avec Philippe Sarda), durant les années de master 1 et 2, car sans lui je ne serais certainement pas au CRPG aujourd'hui. Merci d'avoir toujours investi en moi et m'avoir poussé dans la bonne direction.

Je remercie également l'équipe de Clermont-Ferrand, pour mon super encadrement durant mes campagnes de hautes pressions chez eux. Didier et Manon, j'ai passé de supers moments, même si c'était dans les sous-sols du labo.

Enfin, merci à tous ceux, qui ont participé au développement de cette thèse, soit par des discussions, soit par l'envoi de documents, ou même juste pour m'avoir prêté une oreille attentive. Merci à vous.

Pour conclure, sur un plan plus personnel, je remercie ma famille, qui m'a soutenu tout au long de ma thèse, et particulièrement ma mère, qui m'a bien aidé dans la mise en page particulièrement pénible de *word* (et sans qui je serais sûrement encore en train de me débattre).

Merci à tous pour votre soutien et pour m'avoir donné la chance de faire une thèse et de m'épanouir dans le monde de la recherche. Peu importe l'avenir, si cette aventure était à refaire, rien que pour toutes les belles rencontres que j'ai pu faire, je referais le même chemin sans hésitation.





# RÉSUMÉ

La croissance de la phase vésiculée, moteur de l'éruption, est contrôlée par les processus de diffusion qui permettent la migration des gaz (et notamment des gaz rares) dans les bulles. On utilise la haute volatilité des gaz rares comme traceur géochimique de l'évolution d'une phase gazeuse sans interaction chimique. Ainsi, documenter précisément les mécanismes de diffusion des différents gaz rares (He, Ne, Ar) lors de l'éruption (c'est-à-dire en fonction de la chute de température et de pression du système), permet de quantifier les phénomènes de fractionnement de la phase gazeuse. La compréhension des processus de fractionnements cinétiques, permet dès lors de prédire le temps nécessaire pour atteindre une certaine quantité de gaz rares dans une bulle (située au sein d'un système magmatique), lors de l'éjection des laves. Pour cela, la compréhension de l'influence de la température et de la structure du réseau silicaté sur les coefficients de diffusion est nécessaire. Cependant, la compréhension physique des processus de diffusion ainsi que l'évolution des coefficients de diffusion en fonction de la température, n'est pas suffisante pour dériver des temps caractéristiques d'une éruption volcanique de type Plinian. La complexité symptomatique de tels systèmes, nécessite une résolution numérique des équations de diffusion prenant en compte la dépendance des coefficients de diffusion à la température.

Plusieurs verres synthétiques et naturels de composition basaltique ont été fabriqués dans le but de déterminer la vitesse de diffusion des gaz rares. Les données de diffusivités expérimentales mesurées sur ces systèmes, depuis l'état vitreux de basse température ( $T = 423 \text{ K}$ ) jusqu'à des températures sur-liquidus ( $T = 1823 \text{ K}$ ), documentent nos connaissances des processus physiques de diffusion dans ces milieux. Un modèle numérique intègre ces données et permet de suivre en continue la variation des coefficients de diffusion lors de la trempe d'une lave. On a pu ainsi montrer :

- La relation particulière entre la structure du milieu diffusif et les espèces diffusantes. La quantité de formateurs de réseaux ( $\text{SiO}_2$ ) et de modificateurs ( $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{etc.}$ ), joue sur la connectivité des chemins de diffusions de chaque gaz rare, avec un effet antagoniste entre l'ouverture globale du réseau et la connexion des tétraèdres de la structure.

- La présence de comportements non-arrheniens des gaz rares proches de la  $T_g$ , due à la relaxation du réseau silicate.

- L'importance des données expérimentales dans l'étude des mécanismes de dégazage des magmas basaltiques. En effet, les études précédentes utilisent des extrapolations des coefficients de diffusions, mesurés dans le verre pour extrapoler les diffusivités dans le liquide silicaté. Nos données montrent que le fractionnement cinétique des gaz rares pendant le dégazage de lave basaltique, est surestimé par ces extrapolations basées sur les vitesses de diffusions aux basses températures ( $T \ll T_g$ ).

**Mots clés:** mécanisme diffusif, gaz rares, structure des verres, processus de dégazage, dégazage cinétique, temps éruptif.



# ABSTRACT

Noble gas geochemistry is an important tool for constraining the history of the volatile phase during magmatic eruptions. Degassing processes control the gas flux from liquid to bubble, leading to solubility- or kinetic-control of the fractionation mechanisms. Noble gases have no chemical interactions at magmatic conditions and are therefore well adapted to tracing gas fractionation mechanisms during the evolution of the gas phase. Well constrained diffusion coefficients, and their dependence on temperature, of several noble gases are critical for estimating the timescale of a plinian eruption, for example. During the quench phase of the lava ejected in the plume, atmospheric noble gases will diffuse through the liquid/glass shell surrounding gas bubbles. Diffusion of these atmospheric gases determine the gas content measured in the eruption products, which are therefore a function of the timescale of the eruption, the initial and final temperatures, the glass/liquid shell thickness and the cooling rate of the magma. Therefore, it should be possible to calculate plinian eruption timescales from noble gas fractionation patterns trapped in pumice.

However, in order to perform the diffusion calculations, it is first necessary to model the diffusive system: a numerical resolution of the diffusion equations for hollow sphere geometry is required as there are no analytical solutions (for complex thermal histories such as for a plinian ash column).

In order to constrain the diffusion mechanisms (He, Ne and Ar) in silicate glasses and liquids, several synthetic basaltic glasses were produced. Diffusion coefficients were measured from low temperatures (423 K) to the  $T_g$  (glass transition temperature) of the system (1005 K). These experiments allowed us to investigate the physical processes that limit diffusion in glassy media: He, Ne and Ar diffusion in silicate glasses show non-Arrhenian behavior as the  $T_g$  is approached thought to be due to structural relaxation of the silicate network itself.

Complementary diffusion experiments (on He and Ar) at super-liquidus conditions (1673 K and 1823 K) provide important information on the temperature dependency of He/Ar fractionation in silicate *liquids*. These diffusion measurements required that a new experimental protocol was developed in order to investigate noble gas diffusivities in silicate melts. The results show that relative He and Ar diffusion (i.e.  $D_{He}/D_{Ar}$ ) decreases with temperature, from 165 at temperatures close to the  $T_g$  to 3.2 at high (>1823K) temperature.

The measured coefficient diffusions are incorporated to a numerical model of the diffusion equations for a hollow sphere geometry that were developed as a MatLab code as part of this thesis work. This enabled us to determine the likely timescales of plinian eruptions from existing noble gas measurements.

These results also have important implications for mechanisms of degassing in basaltic magmas: previous work used diffusivities measured on glasses in order to extrapolate to noble gas diffusivities at magmatic temperatures. Our measurements show that kinetic fractionation of noble gases during degassing of basaltic magmas has likely been overstated because noble gas diffusion in the glass cannot be extrapolated to the liquid state.

**Keywords:** diffusion mechanisms, noble gases, glass structure, magmatic degassing, Plinian eruption timescales.



# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE .....</b>	<b>1</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>9</b>
<b>CHAPITRE 1 – ÉTAT DE L’ART : LA DIFFUSION ET LE DÉGAZAGE .....</b>	<b>13</b>
1.1. INTRODUCTION .....	14
1.2. LE DÉGAZAGE .....	15
1.2.1. Les gaz rares : l'outil de choix .....	15
1.2.2. Dégazage à l'équilibre et hors équilibre .....	22
1.2.3. Influence de la dynamique éruptive .....	24
1.2.4. Une fenêtre sur le dégazage : les processus cinétiques .....	30
1.3. LA DIFFUSION .....	33
1.3.1. Un exemple d'expériences de diffusion : les expériences d'émanation.....	34
1.3.2. Equations générales.....	35
1.3.3. Solution à un problème de diffusion à source de gaz infinie dans un espace infini ou semi-infini (expérience dite de "thin-source").....	39
1.3.4. Equations de diffusion dans le cas des expériences d'émanation.....	40
1.3.5. Autres lois de diffusion .....	43
1.4. INFLUENCE DE L'ETAT DE LA MATIERE .....	47
1.4.1. L'état vitreux : Théorie .....	47
1.4.2. Vers le liquide : la transition vitreuse.....	51
1.4.3. L'état liquide.....	52
1.5. POSITIONNEMENT DU SUJET DE THESE.....	53
1.6. REFERENCES .....	57
<b>CHAPITRE 2: MÉTHODES EXPÉRIMENTALES .....</b>	<b>69</b>
2.1. PRÉPARATION DES ECHANTILLONS .....	70
2.1.1. Les verres : synthèse chimique.....	70
2.1.2. Développements expérimentaux .....	72
2.1.2.1. Verres de 2 <sup>ème</sup> génération de type homogène en gaz rares.....	72
2.1.2.2. Verres de 2 <sup>ème</sup> génération pour expériences hors-équilibre .....	73
2.1.2.3. Verres de 3 <sup>ème</sup> génération .....	75
2.1.2.4. Diffusion dans le liquide : premiers essais en géométrie uniaxiale .....	78
2.1.2.5. Diffusion dans le liquide : protocole expérimental retenu .....	79

2.2.	PISTON-CYLINDRE .....	81
2.2.1.	Description expérimentale.....	81
2.2.2.	Préparation des capsules.....	83
2.3.	SPECTROMETRIE DE MASSE .....	84
2.3.1.	Historique .....	84
2.3.2.	Principe.....	85
2.3.3.	Présentation des spectromètres gaz rares du CRPG.....	89
2.3.4.	Protocole d'analyse des échantillons .....	91
2.3.5.	Techniques d'extraction des gaz rares .....	100
2.4.	EXPÉRIENCE DE VISCOSIMÉTRIE .....	103
2.4.1.	Principe de la machine de fluage.....	104
2.4.2.	Calcul de la viscosité.....	105
2.5.	REFERENCES .....	107
<b>CHAPITRE 3 – COMPORTEMENT DIFFUSIF DES GAZ RARES EN SYSTEME BASALTIQUE.....</b>		<b>111</b>
3.1.	FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE ET ÉLÉMENTAIRE DES GAZ RARES DANS LES VERRES: APPLICATION AU CAS NATURELS. ....	112
3.1.1.	Résumé en français.....	112
3.1.2.	Manuscrit.....	114
1	INTRODUCTION .....	116
2.	EXPERIMENTAL SET UP .....	116
2.1	Glass synthesis.....	116
2.2	Noble gas diffusion experiments.....	117
2.3	Viscosity experiments .....	120
3.	RESULTS OF THE NOBLE GAS DIFFUSION EXPERIMENTS.....	125
3.1	Step heating experiments .....	125
3.2	Diffusion coefficients of noble gases .....	126
3.3	Diffusion coefficients of Ar isotopes .....	130
4.	DISCUSSION .....	131
4.1.	Process controlling noble gaz diffusivities in silicate glass.....	131
4.1.1.	Théoretical background .....	131
4.1.1.1.	<i>Relationship between diffusion coefficient and temperature .....</i>	<i>131</i>
4.1.1.2.	<i>Glass structure: a microscopic view.....</i>	<i>132</i>
4.2	Processes controlling noble gas diffusivities in silicate glass .....	133
4.2.1.	Silicate tetrahedra rupture: The O <sup>2-</sup> - diffusion probe.....	133
4.2.2	Noble gas diffusion regimes .....	135
4.2.3	Silicate glass structure and noble gas diffusion.....	133
4.2.4	Diffusive fractionation of Ar isotopes .....	140
4.3.	Geological Applications.....	143
4.3.1	Pumices .....	143
4.3.2	Applications to Ar diffusion in minerals. ....	144

5.SUMMARY .....	145
3.2. DIFFUSION DANS LE LIQUIDE : APPORT DES NOUVELLES DONNEES EXPERIMENTALES .....	153
3.2.1. Résumé en français .....	153
3.2.2. Manuscrit .....	154
1.INTRODUCTION .....	155
2.EXPERIMENTAL AND ANALYTICAL METHODS	155
2.1 Starting material .....	155
2.2 CMAS glass cylinder preparation .....	156
2.3 Noble gas diffusion in liquids: experimental methods. ....	156
2.3.1 Depth measurement .....	158
2.3.2 Noble gas analysis .....	158
2.3.3 Calculation of diffusivity from a diffusion profile .....	159
2.4 Estimation of errors .....	160
3.RESULTS .....	164
3.1 Diffusion coefficients for He and Ar .....	164
4.DISCUSSION .....	165
4.1 Error estimation on the diffusion coefficient .....	165
4.2 Concentration at the interface.....	165
4.2.1 Variability at $X = 0$ .....	165
4.2.2 Solubility in the melt .....	166
4.2.2.1 <i>He solubility</i> .....	166
4.2.2.2 <i>Ar solubility</i> .....	166
4.2.2.3 <i>He solubility problem</i> .....	168
4.3 Comparison with published noble gas diffusion data .....	169
4.4 He/Ar fractionation .....	170
4.5 He/Ar ratio: geological application .....	170
5.FUTURE WORKS.....	173
5.1 Further experiments before submission .....	174
5.2 Further experimental development .....	174
6.CONCLUSIONS.....	175
<b>CHAPITRE 4 – CONSTRUCTION D'UN MODELE NUMERIQUE DE DIFFUSION .....</b>	<b>181</b>
4.1. INTÉRÊT DE LA MODÉLISATION .....	182
4.2. MODELISATION NUMERIQUE PROCESSUS DE DIFFUSION DANS LE VERRE .....	183
4.2.1 Introduction .....	183
4.2.2. Construction du modèle.....	186
4.2.3 Discrétisation du système .....	188

4.3. RESULTAT DU DEVELOPPEMENT DU MODELE DE DIFFUSION .....	197
4.3.1 Résumé en français.....	197
4.3.2 Manuscrit.....	199
1.INTRODUCTION .....	200
2.STARTING EQUATION .....	202
3.MATHEMATICAL MODEL AND NUMERICAL APPROXIMATION .....	203
3.1 Mathematical modeling .....	203
3.2 Mathematical modeling.....	203
4.THE RESULTING CODE AND HOW TO USE IT.....	205
5.APPLICATION EXAMPLES .....	206
6.CONCLUSIONS.....	208
<b>CHAPITRE 5 – CONTRAINTES DE LA DIFFUSION DES GAZ RARES SUR LES PROCESSUS DE FRACTIONNEMENTS EN MILIEU ERUPTIF .....</b>	<b>213</b>
5.1. Diffusion de l'He dans les verres MORB (Mid Oceanic Ridge Basalt) naturels. 214	
5.1.1. Base de données .....	215
5.1.2. Mécanisme de diffusion dans les systèmes vitreux naturels.....	216
5.1.3. Conservation des gaz rares au sein des verres basaltiques.....	220
5.2. Utilisation du modèle numérique sur les contraintes temporelles du "re-gazage" ....	
.....	224
5.2.1. Influence des coefficients de diffusion sur les concentrations en gaz rares lors du refroidissement d'un système magmatique.....	224
5.2.2. Reconstruction de la cinétique de refroidissement d'une ponce par le fractionnement des gaz rares .....	228
5.2.2.1. <i>Influence des paramètres liés au refroidissement du magma</i> .....	229
5.2.2.2. <i>Exemple théorique</i> .....	231
5.3. REFERENCES .....	234
<b>CHAPITRE 6 – CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>237</b>





**INTRODUCTION GÉNÉRALE**

Les phénomènes de dégazages magmatiques mettent en jeu de grandes quantités de volatils. Les éléments volatils jouent un rôle essentiel dans le contrôle des paramètres physiques des magmas tels que la viscosité [Richet et al., 1996; Giordano et Dingwell, 2003] et les températures de liquidus [Holloway et Burnham, 1972], ainsi que dans le contrôle des équilibres minéraux-liquides [Yoder, 1945; Pichavant et al., 2002; Grove et al., 2003]. L'ascension et le dégazage des magmas s'accompagnent donc d'une variation systématique des propriétés rhéologiques du liquide jusqu'à l'éruption volcanique [Dixon et al., 1991; Blundy et Cashman, 2001]. La force motrice de cette remontée réside dans l'exsolution des volatils dissous dans le magma, qui se manifeste par la nucléation et la croissance de bulles [Anderson, 1975; Sparks 1978, 2003; Tait et al., 1989; Jaupart, 2000]. Dans la croissance des bulles, il y a une composante diffusive liée à la diffusion des volatils du liquide vers les bulles, et une composante liée à l'expansion de la phase gazeuse au cours de la décompression. La diffusion joue donc un rôle important dans le dégazage des magmas et dans la fragmentation magmatique qui intervient, entre autres critères, lorsque la fraction volumique de bulles atteint un seuil de rupture [Verhoogen, 1951; Sparks, 1978; Gardner et al., 1996].

Le dégazage passif et actif des couches internes de la Terre, englobe un ensemble de processus complexes et variés autant d'un point de vue physique que chimique, géologique qu'industriel, scientifique que sociétal. Devant les grandes quantités de magma émises en surface ( $\sim 1 \times 10^6$  kg/s), l'importance que représente cet ensemble de mécanismes pour notre compréhension du fonctionnement géodynamique de notre planète s'est très vite imposée. Les gaz libérés par ces volumes de magma constituent une fenêtre privilégiée d'observation sur leurs sources en profondeur et sur les mécanismes de transport jusqu'à la surface. L'activité permanente que l'on observe traduit un apport en continu de lave et de gaz, et donc, un dégazage ininterrompu de la planète. Les travaux de Lupton et Craig [1975] montrent que ce dégazage continu à l'heure actuelle, puisqu'ils ont enregistré au niveau des dorsales des concentrations primordiales en  $^3\text{He}$  résultant d'un manteau primitif ou partiellement dégazé. Pour construire des scénarios de dégazage sur la base des rapports et des concentrations de gaz mesurés en surface, il est important de connaître précisément les facteurs influant, les ratios élémentaires et isotopiques des gaz contenus dans les laves, et les bulles.

Lors de la formation d'une bulle dans un liquide silicaté, les gaz très volatiles par nature, vont très majoritairement migrer vers la phase gazeuse en fonction des paramètres intensifs (température, pression, composition) imposés par le milieu. Les gaz rares, de par leur inertie chimique importante, sont des traceurs parfaits pour étudier le fractionnement élémentaire et isotopique résultant de cette "séparation" entre deux phases (i.e. gazeuse et liquide). Une bonne connaissance du comportement des gaz rares dans les systèmes magmatiques est donc primordiale pour appréhender le fractionnement des volatils dans les conditions pré-, syn- et post-éruptives. C'est dans cette optique que nous avons mené ce travail de recherche.

### **Contexte global :**

Les phénomènes de dégazage des magmas ont joué un rôle essentiel lors de la plupart des étapes de la formation et de l'évolution terrestre, et jouent un rôle important dans le contrôle des dynamiques éruptives. Des questions, se posent aussi bien sur les mécanismes fondamentaux du dégazage magmatique que sur son impact environnemental à grande échelle :

- ◆ Quel impact l'apport en masse de volatils émis depuis l'intérieur de la Terre a eu sur l'atmosphère au cours de son histoire ?
- ◆ Quel processus contrôle la cinétique de croissance des bulles et quel est l'impact géochimique sur les laves éruptées ?
- ◆ Quelles informations peut apporter l'analyse des volatils, dans les laves ou les roches ignées en général sur les sources des magmas, et sur les processus de genèse et d'ascension ?

Ces questions générales nécessitent une compréhension des équilibres liquides silicatés phase gazeuse et des phénomènes de dégazage, en particulier du fractionnement cinétique des gaz, des lois de solubilité en fonction de la pression et des phénomènes de nucléation et de croissance de bulles.

Dans ce contexte, un projet financé par l'Agence Nationale de la Recherche a été lancé en 2011 afin de contraindre les différentes étapes du dégazage d'un magma : le projet DEGAZMAG dont le coordinateur est Didier LAPORTE. DEGAZMAG comprend trois volets principaux (<http://www.opgc.fr/degazmag/scientific.php>) :

- L'étude du comportement des composants volatils majeurs ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) au cours de l'ascension et du dégazage des magmas basaltiques.

- La caractérisation du comportement des éléments volatils en traces (Li, B, radionucléides à courte période, etc.) au cours du dégazage et leur utilisation pour étudier les mécanismes et les échelles de temps du dégazage volcanique.

- Le comportement des gaz rares au cours de l'ascension et du dégazage des magmas basaltiques.

Notre travail s'inscrit dans le troisième volet et a pour objectif d'apporter une base de données expérimentale qui va servir à interpréter les fractionnements observés en surface dans les produits volcaniques. Pour cela une analyse des coefficients de diffusion dans les verres et dans les liquides est indispensable.

L'analyse des gaz rares constitue une technique de choix pour la résolution des problématiques liées au suivi d'une phase gazeuse dissoute dans un liquide silicaté, lors de sa remontée (i.e. dégazage) vers la surface. En effet, ceux-ci constituent d'excellents traceurs de source, puisqu'ils forment un groupe chimiquement inerte, et sont à l'état de traces dans la nature. Leur inertie chimique leur confère la particularité de ne former que des liens chimiques faibles (type connexion de van-der-Waals) avec les espèces environnantes (alcalin, alcalino-terreux, formateur de réseau (Si, Al, Ti, etc...)). Ils constituent donc un outil de choix pour suivre l'évolution des espèces hautement volatiles, au sein de réseau silicaté, sans les complications liées aux interactions chimiques gaz/milieu. L'intérêt des gaz rares réside également dans deux caractéristiques: i) leurs rapports isotopiques et ii) la grande variabilité de leurs propriétés physiques (i.e. solubilités et vitesses de diffusion). Ils sont donc idéaux pour étudier le fractionnement de la phase gazeuse lors de processus cinétiques. La diffusivité de la phase gazeuse est le paramètre principal qui va déterminer la croissance des bulles et l'homogénéisation de celles-ci lors de la remontée du magma. Elle nous permet d'apporter des informations sur les vitesses des transferts de volatils depuis le liquide jusque dans les bulles, et apporter des contraintes sur les fractionnements isotopiques à basses et hautes

températures. La grande difficulté dans l'étude de la diffusion vient principalement de la grande variabilité de cette propriété en fonction de la température et de la composition.

### Contexte géochimique

Longtemps considérés comme des processus de "courte portée" (i.e. inefficaces pour le transport d'éléments sur de grandes échelles spatiales), les processus de diffusion en milieu magmatique ont souffert d'un manque d'intérêt, et sont restés peu étudiés jusque dans les années 1970. Dans les années 1970-80, les développements analytiques ont conduit les expérimentalistes et les modélisateurs à étudier les processus diffusifs et à travailler sur des problèmes tels que le temps caractéristique pour atteindre l'équilibre chimique entre deux phases, ou la distance caractéristique de diffusion. Ces travaux ont donné lieu aux premiers papiers expérimentaux sur les coefficients de diffusion, notamment dans les liquides [Watson, 1979; Hofmann, 1980; Jambon, 1983; Hofmann et Margaritz, 1977] et les verres silicatés [Jambon et Semet, 1978], pour des éléments constitutifs du réseau (Ca, Na, Sr, Ba, Li, etc..) ainsi que pour les gaz rares dans une matrice silicatée [Jambon et Shelby, 1980; Perkins et Begeal, 1971; Shelby, 1972, 1973, 1974, 1976, 1977; Shelby et Eagan, 1976]. L'impact de ces études sur la possibilité de perdre ou non l'He lors du refroidissement d'un basalte mis en place aux dorsales océaniques, a conduit à un fort intérêt scientifique sur les processus de diffusion dans les systèmes magmatiques. Shelby [1978] fut le premier à étudier la dépendance de la diffusivité de l'He sur la chimie du verre et donc à sa structure. Cependant, la connaissance des coefficients de diffusion des gaz rares dans les liquides silicatés reste très fragmentaire. Il n'existe en effet que quelques études sur les gaz rares ayant porté sur des liquides silicatés [Lux, 1987; Behrens et Zhang, 2001; Nowak et al., 2004]. De manière générale, la diffusivité des gaz rares augmente avec la teneur en SiO<sub>2</sub>. Dans un diagramme 1/T en fonction de Log(D) (diagramme d'Arrhenius), on observe également une convergence des droites de diffusion vers les hautes températures [Winchell, 1969], ce qui implique une réduction du fractionnement élémentaire avec l'augmentation de la température.

Les paramètres (solubilité et diffusion) contrôlant le fractionnement, la croissance des bulles et l'évolution des rapports isotopiques dans les verres, les liquides ou la phase vésiculée, restent encore mal compris. Le cas des gaz rares dans les ponces illustre ce manque de compréhension puisque deux théories contradictoires ont été proposées pour expliquer les mêmes observations, à savoir un fractionnement cinétique des rapports isotopiques des gaz

rare dans les bulles de ponce. Selon Pinti et al., [1999], ces fractionnements se développent postérieurement à l'éruption et sont liés à des différences de diffusivité dans le verre entre les isotopes d'Ar ou de Ne. Au contraire, Ruzié et Moreira [2010] considèrent que les diffusivités dans le verre sont trop faibles pour permettre le fractionnement des gaz rares lourds (Ar, Xe) à basse température. Ils proposent donc que le fractionnement des gaz rares est acquis directement dans des conditions magmatiques. Le manque de données expérimentales limite ici notre compréhension de ces systèmes complexes et conduit à des interprétations différentes suivant les auteurs.

### Démarche scientifique

Les phénomènes de dégazage, expliqués par des modèles à l'équilibre ou hors équilibre, en plusieurs phases d'exsolution ou par des processus cinétiques, ont depuis longtemps retenu l'attention des géochimistes gaz rares. De nombreuses études portent sur les paramètres contrôlant le comportement de la phase volatile lors de l'exsolution des gaz [voir [Carroll and Holloway, 1994](#)].

Malgré la mise en évidence des paramètres contrôlant le dégazage volcanique, ainsi que la détermination des méthodes permettant la mesure des diffusivités et des solubilités des gaz, les mécanismes physiques du fractionnement de la phase volatile restent encore mal connus. Plusieurs scénarios ont toutefois été proposés afin de rendre compte des concentrations et des rapports en gaz rares mesurés dans les produits des éruptions volcaniques (ponce, MORB, etc.). Il a été montré que certaines tendances dans les bulles de MORB pouvaient être expliquées par une distillation de type Rayleigh (voir chapitre 1.2.2) induite par une perte progressive des bulles tout au long de la remontée du magma [[Burnard, 1999](#); [Colin et al., 2013](#)]. Les tendances peuvent également résulter de successions de phases de nucléation avec exsolution partielle ou totale des gaz [[Sarda et Moreira, 2002](#)]. On note également des phénomènes d'équilibrations sur la totalité des bulles contenues dans un même échantillon (verre basaltique ND12-2 et CH98DR11 [[Colin et al., 2013](#)]) ou au contraire des fractionnements extrêmes, soit par perte diffusive de certains gaz contenus dans la bulle [[Colin et al., 2013](#)] soit par fractionnement cinétique lors de la migration des gaz vers la bulle [[Pinti, 1999](#); [Ruzié et Moreira, 2010](#); [Aubaud et al., 2004](#); [Gonnermann et Mukhopadhyay, 2007](#)].

Bien que ces modèles reproduisent les variations observées dans la phase gazeuse de certains échantillons, le manque de contraintes expérimentales, et notamment sur les diffusivités, limitent les interprétations. Ainsi, les études cinétiques des gaz rares sur les systèmes magmatiques restent encore assez restreintes, surtout pour des études de plusieurs gaz rares dans un même système [Roselieb, 1992, 1995], ou pour les températures au liquidus du système [Lux, 1987; Berhens et Zhang, 2001; Nowak et al., 2004]. Il est donc difficile de contraindre les temps d'éruption nécessaires, ou les temps de résidence d'une bulle dans le magma parent, afin d'expliquer les quantités de gaz rares mesurées post-éruptif. De plus, peu d'études rendent compte de l'influence de la chimie du verre (et donc de sa structure) sur les mécanismes de diffusion [Reynolds, 1957; Shelby and Eagan, 1976; Toplis et al., 1997a, Behrens, 2010; Webb et al., 2004], ce qui limite la compréhension de l'influence d'un processus majeur contrôlant le fractionnement gazeux.

Une étude cinétique des gaz rares, a donc été effectuée dans le domaine vitreux ( $^4\text{He}$ ,  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{40}\text{Ar}$  et  $^{36}\text{Ar}$ ) et liquide ( $^4\text{He}$  et  $^{40}\text{Ar}$ ) pour une même composition de verre basaltique synthétique. Les coefficients de diffusion ont été analysés en détail, et comparés avec les résultats d'études précédentes sur des compositions plus riches en silice. Cet ensemble de résultats, outre son apport à la compréhension fondamentale des processus cinétiques et des mécanismes diffusifs des gaz rares dans le verre et le liquide, est également utile pour quantifier les temps de trempé d'un échantillon lors d'une contamination atmosphérique, par simulation numérique du phénomène.

Le manuscrit compte cinq chapitres :

- ◆ Le contexte de cette étude est présenté en détail dans le chapitre d'introduction. Une description des phénomènes de dégazage, de fractionnement et de diffusion est fournie. Une étude bibliographique sur les différents modèles et processus proposés du dégazage introduit la description des paramètres influençant les processus de diffusion. Une description de l'état vitreux et de la structure des verres, ainsi que de l'état liquide est également donnée. A partir de cette présentation bibliographique, la stratégie expérimentale adoptée pour répondre aux objectifs fixés est expliquée.
- ◆ Les techniques utilisées dans cette étude sont décrites dans un deuxième chapitre. Ces méthodes concernent la synthèse de verres et leur dopage en gaz rares à haute pression (piston cylindre). Les protocoles d'extractions et d'analyses par spectrométrie de masse

gaz rares sont présentés. La caractérisation des propriétés du verre (viscosité) est également donnée.

- ◆ Le troisième chapitre présente les résultats obtenus sur les échantillons synthétiques, dans le verre et le liquide. Nous présentons l'analyse détaillée de l'influence de la structure du verre sur les diffusivités gaz rares, et les implications pour le fractionnement lors du refroidissement d'une lave, sous la forme d'un article en anglais qui sera soumis au journal *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Nous présentons également les résultats sur les processus de diffusion de l<sup>4</sup>He et de l<sup>40</sup>Ar dans le liquide et de l'impact sur la compréhension des mécanismes de fractionnement du rapport <sup>4</sup>He/<sup>40</sup>Ar, sous la forme d'un second article en anglais.
- ◆ Dans le quatrième chapitre, nous mettons en place un modèle numérique de résolution des équations de diffusion, afin de calculer les temps et les taux de refroidissement nécessaires pour expliquer les fractionnements des gaz rares atmosphériques enregistrés dans les bulles des verres de ponces. Le modèle est donné sous la forme d'un troisième article en anglais, qui sera soumis à *Computers and Geosciences*.
- ◆ Enfin, le cinquième chapitre constitue une application du modèle numérique, d'une part sur des données de diffusion dans des verres de MORB naturels analysés au cours de cette thèse, et d'autre part pour apporter des contraintes temporelles sur les processus de dégazage (ou de "re-gazage") du liquide/verre lors de la trempe du magma. La première partie met l'accent sur la comparaison entre les données de diffusion des MORBs naturels et synthétiques. Une discussion est donnée sur les mécanismes de diffusion dans les systèmes naturels polyphasés (verre-bulle-cristaux). Le modèle numérique permet ensuite de contraindre le temps et le taux de refroidissement d'un liquide basaltique chaud (T = 1150°C) au contact avec l'eau de mer froide (~4°C). On peut déterminer alors, via la simulation numérique, les quantités d<sup>4</sup>He et d<sup>40</sup>Ar préservées par la bulle dans le cas d'une perte par diffusion des gaz rares pendant le refroidissement de la lave. La deuxième partie du chapitre s'efforce de comparer les rapports isotopiques (<sup>38</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar) et élémentaires (<sup>84</sup>Kr/<sup>36</sup>Ar) mesurés dans des bulles de ponces avec les données fournies par le modèle numérique. L'influence du temps et du taux de refroidissement du système sur le fractionnement des gaz rares est également investiguée par les simulations numériques.

Une dernière partie, donnera la conclusion générale de l'étude, offrant ensuite les perspectives sur les mécanismes de diffusion dans les silicates vitreux et fondus.

## RÉFÉRENCES

- Aubaud**, C., Pineau, F., Jambon, A. and Javoy, M., 2004. Kinetic disequilibrium of C, He, Ar and carbon isotopes during degassing of mid-ocean ridge basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 222, 391–406.
- Anderson**, A.T., 1975. Some basaltic and Andesitic gases. *Rev. Geophys. Space Phys.* 13, 37–55.
- Behrens**, H., 2010. Noble gas diffusion in silicate glasses and melts. *Review in Mineralogy and Geochem.*, 72, 227–267.
- Behrens**, H. and Zhang, Y.X., 2001. Ar diffusion in hydrous silicic melts: implications for volatile diffusion mechanisms and fractionation. *Earth and Planetary Science Letters* 192, 363–376.
- Blundy**, J. and Cashman, K., 2001. Ascent-driven crystallization of dacite magmas at Mount St Helens, 1980–1986. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140, 631–650.
- Burnard**, P., 1999. The bubble-by-bubble volatile evolution of two mid-ocean ridge basalts. *Earth and Planetary Sci. Lett.*, 174, 199–211.
- Carroll**, M.R. and Holloway, J.R., 1994. Volatiles in magma. *Review in Mineralogy*, 30, p.517.
- Colin**, A., Faure F. and Burnard, P., 2013. Timescales of convection in magma chambers below the Mid-Atlantic ridge from melt inclusions investigations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 164, 677–691.
- Dixon**, J.E., Clague, D.A., Stolper, E.M., 1991. Degassing history of water, sulfur, and carbon in submarine lavas from Kilauea Volcano, Hawaii. *The Journal of Geology*, 99, 371 – 394.
- Gardner** J.E., Thomas, R.M.E., Jaupart, C. and Tait, S., 1996. Fragmentation of magma during Plinian volcanic eruptions. *Bulletin of Volcanology*, 58, 144–162.
- Gonnermann**, H.M. and Mukhopadhyay S., 2007. Non-equilibrium degassing and a primordial source for helium in ocean-island volcanism. *Nature*, 2007, 449, 1037–1040.
- Giordano**, D., Dingwell, D.B., 2003. Non-Arrhenian multicomponent melt viscosity: a model. *Earth and Planetary Science Letter*, 208, 337–349.
- Grove**, T.L., Elkins-Tanton, T., Parman, S.W., Chatterjee, N., Münterner, O., Gaetani, G.A., 2003. Fractional crystallization and mantle-melting controls on calc-alkaline differentiation trends. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145, 515–533.
- Hofmann**, A.W., 1980. Diffusion in natural silicate melts: a critical review. *Physics of magmatic processes*, 385.
- Hofmann**, A.W. and Margaritz, M., 1977. Diffusion of Ca, Sr, Ba, and Co in a basalt melt: implications for the geochemistry of the mantle. *J. Geophys. Res.*, 82, 5432–5440.
- Holloway**, J.R., Burnham, C.W., 1972. Melting relations of basalt with equilibrium water pressure less than total pressure. *Journal of Petrology*, 1972 – Oxford Univ Press
- Jambon** A., 1983. Diffusion dans les silicates fondus: un bilan des connaissances actuelles. *Bull. Mineral.*, 106, pp. 229–246.

- Jambon**, A. and Semet, M.P., 1978. Lithium diffusion in silicate glasses of albite orthoclase and obsidian composition. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 37, 445–450.
- Jambon** A. and Shelby, J.S., 1980. Helium diffusion and solubility in obsidians and basaltic glass in the range 200–300°C. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 51, 206–214.
- Jaupart**, C., 2000. Magma ascent at shallow levels. *Encyclopedia of Volcanoes*, 237.
- Lupton**, J. E. and Craig H., 1975. Excess  $^3\text{He}$  in oceanic basalts: Evidence for terrestrial primordial helium. *Earth and Planetary Science Letters*, 26, 133–139.
- Lux**, G., 1987. The behavior of noble gases in silicate liquids: Solution, diffusion, bubbles and surface effects, with applications to natural samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1549–1560.
- Nowak**, M., Schreen, D. and Spickenbom, K., 2004. Argon and  $\text{CO}_2$  on the race track in silicate melts: A tool for the development of a CO, speciation and diffusion model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 5127–5138.
- Perkins**, W.G. and Begeal, D.R., 1971. Diffusion and permeation of He, Ne, Ar, Kr and  $\text{D}_2$  through silicon oxide thin films. *J. Chem. Phys.*, 54, 1683–1694.
- Pichavant**, M., Mysen, B.O. and Macdonald, R., 2002. Source and  $\text{H}_2\text{O}$  content of high-MgO magmas in island arc settings: an experimental study of a primitive calc-alkaline basalt from St. Vincent, lesser antilles arc. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 2193–2209.
- Pinti**, D., Wada, N., Matsuda, J., 1999. Neon excess in pumice: volcanological implications. *J. Vol. Geotherm. Res.* 88, 279–289.
- Reynolds**, 1957. Diffusion in of argon in potassium–lime–silica glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, 395–398.
- Richet**, P., Lejeune, A. M., Holtz, F., and Roux, J., 1996. Rheology of hydrous andesite: An experimental study at high viscosity. *Chemical Geology*, 128, 185–197.
- Roselieb**, K., Rammensee, W., Büttner, H. and Rosenhauer, M., 1992. Solubility and diffusion of noble gases in vitreous albite. *Chemical Geology*, 96, 241–266.
- Roselieb**, K., Rammensee, W., Büttner, H. and Rosenhauer M., 1995. Diffusion of noble gases in melts of the system  $\text{SiO}_2\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ . *Chemical geology*, 120, 1–13.
- Ruzié**, L. and Moreira M. 2010. Magma degassing process during Plinian eruptions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 192, 142–150.
- Sarda** P. and Moreira M., 2002. Vesiculation and vesicle loss in mid-ocean ridge basalt glasses: He, Ne, Ar elemental fractionation and pressure influence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* v.66, p.1449–1458. 2002.
- Shelby**, J.E., 1972. Helium migration in glass forming oxides. *J. Appl. Phys.*, 43, 3068.
- Shelby**, J.E., 1973. Effect of phase separation on helium migration in sodium glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, 263 – 266.
- Shelby**, J.E., 1974. Helium diffusion and solubility in  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$  glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 36–263.
- Shelby**, J. E., 1976. Pressure–dependence of Helium and Neon solubility in vitreous silica. *J. App. Phys.*, 47, 135–139.
- Shelby**, J.E., 1977. Helium migration in lithium alumino silicate glasses. *J. Appl. Phys.* 48, 1497.

- Shelby**, J.E. and Eagan, R.J., 1976. Helium Migration in Sodium Aluminosilicate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 420–425.
- Sparks**, R.S., 2003. Dynamics of magma degassing. *Volcanic Degassing*. 213, 5–22.
- Sparks**, R.S., Wilson, J. and Hulme, G., 1978. Theoretical modeling of the generation, movement, and emplacement of pyroclastic flows by column collapse. *Journal of Geophysical Research*, 83, 1727–1739.
- Tait**, S., Jaupart, C., Vergnolle, S., 1989. Pressure, gas content and eruption periodicity of a shallow, crystallising magma chamber. *Earth and Planetary Science Letters*, 92, 107–123.
- Toplis**, M.J., Dingwell, D.B., Hess, K–U. and Lenci, T., 1997a. Viscosity, fragility and configurational entropy of melts along the join  $\text{SiO}_2\text{--NaAlSiO}_4$ . *Am. Mineral.* 82, 979–990.
- Verhoogen**, J., 1951. Mechanics of ash formation. *American Journal of Science*, 249, 729–739.
- Watson**, E.B., 1979. Calcium diffusion in a simple silicate melt to 30 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43, 313–322.
- Webb**, S.L., Müller, E. and Büttner, H., 2004. Anomalous rheology of peraluminous melts. *Am Mineral.*, 98, 812–818.
- Winchell** P., 1969. The compensation law for diffusion in silicates. *High Temperature Science*, 1, 200–215.
- Yoder**, H.S. and Tilley, C.E., 1962. Origin of basalt magmas: experimental study of natural and synthetic rock systems. *J. Petrology*, 3, 342–532.



# **C** HAPITRE 1 – ÉTAT DE L’ART : LA DIFFUSION ET LE DÉGAZAGE

Dans ce chapitre, nous allons exposer les notions principales nécessaires pour comprendre les problématiques abordées dans ce mémoire.

Les notions de dégazage magmatique, de fractionnement, de diffusion sont définies.

Une description de l'état des milieux étudiés est fournie.

Les paramètres influençant les processus diffusifs sont également discutés.

Enfin, en nous appuyant sur la connaissance bibliographique acquise, nous présenterons les axes de recherche choisis pour cette thèse.

## 1.1. INTRODUCTION

Il a été mis en évidence [Burnard, 1999, Raquin 2008; Colin 2011; Colin 2013] que même dans un petit volume de magma vésiculé (1 cm<sup>3</sup>), chaque bulle présente des concentrations en gaz rares très différentes. Or, il est surprenant de noter cette hétérogénéité entre les vésicules d'un même liquide volcanique résidant dans une chambre magmatique. Ces variations de concentration traduisent donc un fractionnement pendant le dégazage du magma, et les bulles enregistrent les différentes étapes de ce dégazage. On peut donc considérer que les vésicules préservent un historique de la décompression. Les mécanismes et le degré du dégazage peuvent alors être investigués par l'analyse de la composition en gaz rares d'une bulle en particulier. De plus, si le fractionnement au sein de la roche totale (qui requiert environ 10<sup>3</sup> vésicules par analyse) est bien documenté [Burnard, 1999, 2001, 2004; Burnard et al., 1997, 2002, 2003; Moreira et Sarda, 2000; Sarda et Moreira 2002; Shaw et al., 2001], la contribution relative des différents mécanismes de dégazage — dégazage à l'équilibre versus dégazage hors équilibre (effet cinétique); dégazage en système fermé ou en système ouvert — n'est toujours pas bien comprise. Ainsi, la compréhension des mécanismes de pertes diffusifs (c'est-à-dire d'échappements) des gaz rares lors de la remontée magmatique peut nous aider à résoudre de nombreuses questions géochimiques.

L'exsolution des volatils lors de la remontée du magma depuis la chambre magmatique est le paramètre principal qui va contrôler les dynamiques éruptives et les caractéristiques des magmas que l'on observe en surface. Durant cette remontée magmatique, les bulles vont apparaître en réponse à une sursaturation du liquide [Bottinga et Javoy 1989b; Bottinga et Javoy 1990] qui est la conséquence de la chute de pression. La diffusion prend alors place et contribue à la croissance des bulles au sein du liquide. L'augmentation de volume liée à l'exsolution des volatils et à la formation d'une phase gazeuse conduit à l'accélération du magma vers la surface. Il peut se produire une séparation entre la phase gazeuse et la phase liquide appauvrie en gaz. L'estimation des taux de décompression/exsolution pour des éruptions de types différents (i.e. effusive, explosive...) montre des différences de plusieurs ordres de grandeur. Cela suggère que les temps caractéristiques d'exsolution des volatils et du dégazage dans les conduits volcaniques sont critiques pour la dynamique éruptive [Eichelberger 1995; Eichelberger 1986 ; Westrich et al., 1988]. De plus, la capacité de la phase gazeuse à s'échapper du magma peut affecter de manière significative la vitesse d'ascension magmatique et conduire à la transition d'un régime explosif à un régime effusif.

Le dégazage impacte également les échanges convectifs, du fait de l'exsolution des gaz mantelliques contenus dans les systèmes magmatiques des rides médio-océaniques. Cette exsolution des volatils permet non seulement de dégazer mais contrôle aussi la cristallisation fractionnée [Blundy et al., 2006; Blundy et Cashman 2001]. En effet, lors de l'exsolution des gaz, les températures de liquidus des liquides silicatés augmentent drastiquement, forçant une cristallisation rapide du magma lors de son ascension.

Des expériences de décompression ont fourni des informations importantes sur les cinétiques d'exsolution des gaz dans un silicate fondu. Il a été montré que des liquides rhyolitiques tendent à dégazer (principalement de l'eau) hors équilibre pour des taux de décompression rapide ( $> 0.25$  MPa/s) [Mourtada-Bonnefoi et Laporte 1999, 2002, 2004; Burgisser et Gardner 2004; Gardner et al., 1999, 2000], tandis que des liquides de plus faible viscosité montrent des dégazages à l'équilibre pour les mêmes conditions de décompression [Larsen et Gardner 2004]. Comme l'ont montré Proussevitch et Sahagian [1996], un des paramètres importants contrôlant le dégazage et l'exsolution de la phase gazeuse dissoute est la diffusivité des espèces volatiles. Un autre paramètre important est la densité numérique de bulles, c'est-à-dire le nombre de bulles par unité de volume : ce paramètre détermine en effet la distance moyenne que devra parcourir une particule volatile pour atteindre la bulle la plus proche, et donc l'efficacité du processus diffusif [Toramaru 1995, 2006; Mourtada-Bonnefoi et Laporte 2004].

## 1.2. LE DÉGAZAGE

### 1.2.1. Les gaz rares : l'outil de choix

Les gaz rares, aussi appelés « gaz nobles », constituent une famille chimiquement inerte que l'on situe dans l'extrémité droite du tableau périodique des éléments. Ils sont résumés dans le tableau 1.1. Leur très forte volatilité (due à leur quasi non-réactivité chimique) leur confère une rareté (excepté pour les isotopes radiogéniques) dans les phases solides (verre ou cristaux) qui en font de très bons traceurs des phases fluides dans ces milieux. Du fait de ces deux caractéristiques, les gaz rares occupent tout un pan de la géochimie et trouvent leur utilité dans de nombreux sujets d'études : notamment en géochronologie (U-He; Ar-K;  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ ) dont ils ont été la première application, dans la quantification des échanges terre profonde/atmosphère par le biais du dégazage [Von Weizsäcker, 1937], ou dans la mise en évidence d'un manteau juvénile ou partiellement dégazé [Mamyrin et Tolstikhin, 1969; Clarke, 1969; Lupton et Craig, 1975]. Un des enjeux

actuel tente de caractériser les abondances primordiales et radiogéniques des gaz rares du fait de leur implication dans la formation de la Terre et de son histoire thermique, tectonique et chimique.

**Tableau 1.1:** Composition isotopique et élémentaire des gaz rares atmosphériques, ainsi que les masses moléculaires et les rayons pour chaque élément.

Isotope	Rapport isotopique	Abondance totale (mole/g)	Abondance (%)	masse moléculaire ( <sup>12</sup> C = 12)	Rayon (pm) (1 Å = 100 pm)
<sup>3</sup> He	1.4x10 <sup>-6</sup>		1.4x10 <sup>-4</sup>		
<sup>4</sup> He	1	1.551x10 <sup>-13</sup>	100	4.0026	32
<sup>20</sup> Ne	1	4.871x10 <sup>-13</sup>	95.5	20.179	69
<sup>21</sup> Ne	2.96±2x10 <sup>-3</sup>		0.268		
<sup>22</sup> Ne	0.102±8		9.23		
<sup>36</sup> Ar	3.378±6x10 <sup>-3</sup>	9.301x10 <sup>-13</sup>	0.336		
<sup>38</sup> Ar	6.35±1x10 <sup>-4</sup>		0.063		
<sup>40</sup> Ar	1		99.6	39.948	95
<sup>78</sup> Kr	6.084±20x10 <sup>-4</sup>		0.347		
<sup>80</sup> Kr	3.96±2x10 <sup>-2</sup>		2.257		
<sup>82</sup> Kr	0.20217±4		11.52		
<sup>83</sup> Kr	0.20136±21		11.48		
<sup>84</sup> Kr	1	1.923x10 <sup>-14</sup>	57	83.8	110
<sup>86</sup> Kr	0.30524±25		17.4		
<sup>124</sup> Xe	3..537±11x10 <sup>-3</sup>		0.095		
<sup>126</sup> Xe	3.3±17x10 <sup>-1</sup>		0.089		
<sup>128</sup> Xe	7.139±9x10 <sup>-2</sup>		1.92		
<sup>129</sup> Xe	0.9823±12		26.4		
<sup>130</sup> Xe	0.15136±12		4.1		
<sup>131</sup> Xe	0.789±11		21.2		
<sup>132</sup> Xe	1	1.088x10 <sup>-16</sup>	26.9	131.3	130
<sup>134</sup> Xe	0.3879±6		10.4		
<sup>136</sup> Xe	0.3294±4		8.86		

Du point de vue de la chimie nucléaire, les gaz rares diffèrent peu des autres éléments, mais pour les géochimistes, une attention particulière est attachée à la décroissance radioactive naturelle qui produit des quantités suffisantes d'éléments radiogéniques pour qu'ils soient observables. Dans un contexte géochimique, il y a peu de cas intéressants où le père est un gaz rare, mais une multitude de cas où le fils l'est. La raison réside dans le fait que les

petites quantités produites par la radioactivité ne sont observables que par la "fenêtre" gaz rares du fait de leur rareté dans les roches terrestres.

A l'heure actuelle, les concentrations élémentaires et isotopiques des gaz rares dans les laves sont contraintes par l'apport de matériel en provenance du manteau. On note alors des différences notables dans les rapports isotopiques entre des roches chimiquement proches, en relation avec le contexte géologique. Un exemple parmi les mieux documentés est la différence entre les verres de MORB (Mid Oceanic Ridges Basalts) et les OIB (Oceanic Island Basalts). De nombreuses études ont montré que les MORB présentaient des rapports homogènes de l'ordre de  $^3\text{He}/^4\text{He} \sim 1.1 \pm 0.15 \times 10^{-5}$  [Kurz et Jenkins, 1981; Kurz et al., 1982; Mahoney et al., 1989; Graham et al., 2001; Kurz et al., 2004] comparés aux OIB qui ont une gamme comprise entre  $5.56 \times 10^{-6}$  et  $7 \times 10^{-5}$  [Allègre et al., 1995; Class et Goldstein, 2005; Graham et al., 1993; Hilton et al., 1999; Kurz et al., 1982, 1983, 2004; Moreira et al., 1999; Parai et al., 2009; Stuart et al., 2003]. Il est admis que cette différence des rapports  $^4\text{He}/^3\text{He}$  reflète une différence entre une source mantellique partiellement dégazée (MORB) et une source peu dégazée (OIB ; [Allègre et al., 1987]). De plus, la variabilité des valeurs mesurées dans les échantillons de type OIB traduit manifestement un mélange au niveau de la source. Ce mélange peut se faire soit avec du matériel ayant des rapports  $\text{U}/^3\text{He}$  élevés (donc des rapports  $^4\text{He}/^3\text{He}$  plus élevés), soit par interaction avec une source moins dégazée (donc avec une concentration en  $^3\text{He}$  primordial plus élevée). Un enjeu majeur des mesures isotopiques des gaz rares concerne le fameux paradoxe de l'hélium, qui est un débat central en géodynamique depuis près de 20 ans [Anderson, 1998; Gonnermann et Mukhopadhyay, 2007]. Le paradoxe de l'hélium peut se résumer ainsi : *le fort rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  mantellique mesuré dans les échantillons d'Islande, d'Hawaii et des Galápagos est-il symptomatique d'une source enrichie en  $^3\text{He}$  (i.e non ou peu dégazée) ou une source avec une teneur en U faible ?*

La réponse à cette question est limitée par notre manque de connaissance des mécanismes de transfert des gaz rares depuis les sources mantelliques jusqu'à la surface via les liquides et la phase gazeuse. De plus, peu d'études sont consacrées à la diffusion des gaz rares dans les liquides silicatés [Nowak et al., 2004; Behrens et Zhang, 2001; Lux, 1987], ce qui limite les possibilités de modélisation de la cinétique de diffusion des gaz rares dans les conditions magmatiques. En sus, aucune expérience de laboratoire n'a étudié le comportement cinétique des gaz rares dans un système biphasé (gaz + liquide/verre).

### Solubilité des gaz rares à basse pression (100 Pa < P < 1 GPa)

De nombreux auteurs ont travaillé sur la solubilité des gaz rares dans les verres et les liquides silicatés à pression atmosphérique [Kirsten, 1968; Hayatsu et Waboso, 1985; Jambon et al., 1986; Lux, 1987; Broadhurst et al., 1990, 1992] ou pour des pressions supérieures ( $\leq 1$  GPa) [Shelby, 1976; Carroll et Stolper, 1991, 1993; Roselieb et al., 1992]. Ces études montrent que la solubilité des gaz rares est fortement dépendante de la composition chimique du milieu et du rayon de l'espèce considérée. Sur les données de la littérature, le comportement de la solubilité suit la loi de Henry (100 Pa < P < 0.1 GPa) et est peu dépendant de la température.

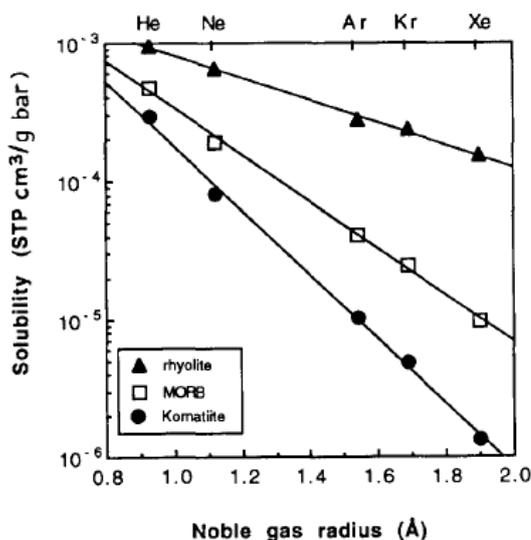
Ainsi, pour une pression et une température données, si l'on considère un atome d'He ou d'Ar, sa solubilité est fortement dépendante de la composition du liquide avec lequel il est en contact (rhyolitique, basaltique, etc.). Les grandes variations observées en fonction de la chimie peuvent être reliées à la structure moléculaire du matériau (liquide/verre). Des relations ont été mises en évidence entre les solubilités mesurées et la densité du liquide [Lux, 1987; White et al., 1989] ou son volume molaire [Broadhurst et al., 1990, 1992], mais ces corrélations n'ont pas été expliquées par un modèle physique. A la suite de Doremus [1966], Carroll et Stolper [1993] montrent qu'il existe une relation entre la porosité ionique (c'est-à-dire, l'espace disponible dans la structure de la matrice silicatée considérée) et la teneur en gaz rares dissous. La porosité ionique notée IP est définie par la relation :

$$IP = 100 \cdot (1 - (V_{CA}/V_M))$$

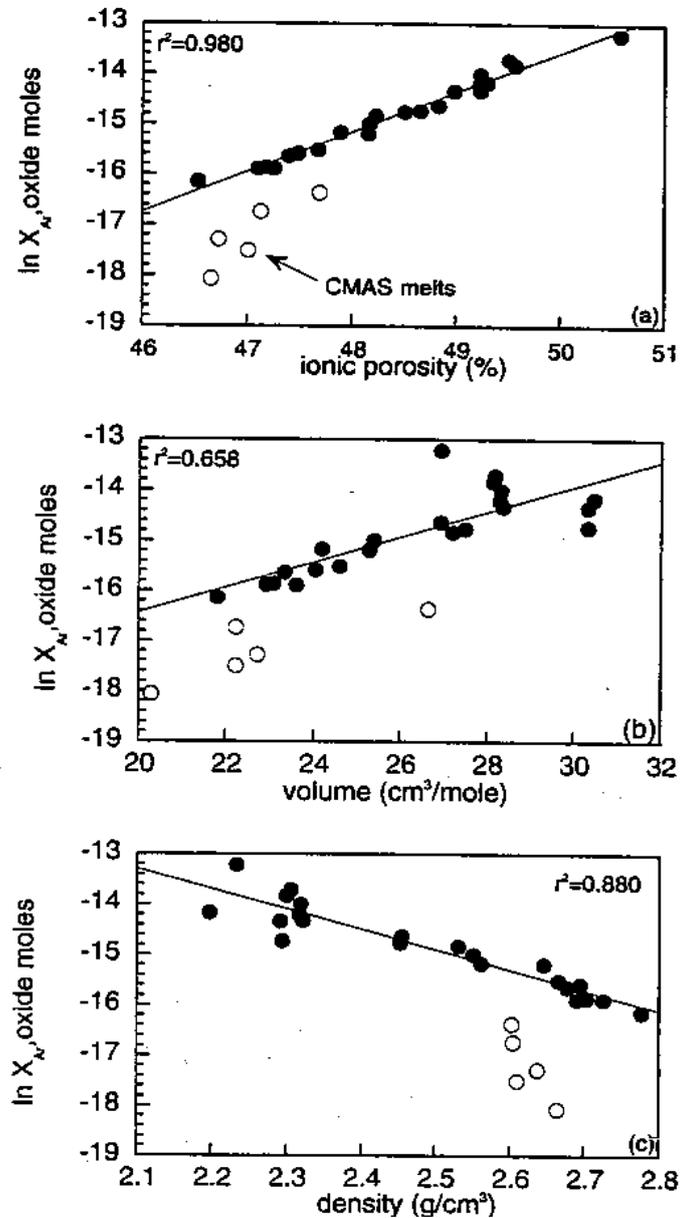
Où  $V_{CA}$  et  $V_M$  sont respectivement, le volume total des cations plus anions correspondant à un gramme de liquide (voir Shannon et Prewitt [1969]) et le volume molaire spécifique ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) du liquide, calculé sur la base du volume molaire partiel de chaque oxyde [Lange et Carmichael, 1987]. Le modèle de Carroll et Stolper [1993] est cohérent avec les données expérimentales et reproduit bien la plupart des observations (Figures 1.1, 1.2). Toutefois, leurs régressions ne semblent pas être valables pour les compositions de type CMAS (Figure 1.2) : en effet, les données de White et al. [1989] et de Broadhurst et al., [1990] sont totalement en dehors des droites de régressions calculées par Carroll et Stolper [1993]. Cette déviation des compositions CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> pourrait être liée à des erreurs expérimentales ou analytiques ou bien démontrer les limites du modèle de porosité ionique comme indicateur de la solubilité des gaz rares. Les études de Marrocchi et Toplis [2005] et

Shibata et al., [1996, 1998] ont toutefois permis de contraindre la solubilité de l'Ar dans des verres de type CMAS, grâce à des modèles basés sur les notions de solubilités molaires partielles des différentes unités tétraédriques présentes dans la structure (i.e.  $Q_4$ ,  $Q_3$ ,  $Q_2$  et  $Q_1$ ). Ils ont en effet remarqué que la solubilité de l'Ar mais aussi du Ne, Kr et Xe pour des compositions sans aluminium, dépend uniquement de la quantité de silice [Shibata et al., 1996, 1998]. Pour des compositions le long du joint tectosilicaté, Marrocchi et Toplis [2005] notent que dans un diagramme Log (solubilité) vs.  $SiO_2$  dans le système, l'Ar est décrit par une droite de régression linéaire. En d'autres termes, la solubilité de l'Ar peut être prédite par une loi linéaire grâce à la notion de solubilités molaires partielles des différentes unités tétraédriques. Le rôle de l'aluminium est alors principalement compensateur de charge pour la stabilisation des unités tétraédriques. Il propose sur cette observation, un modèle de prédiction de l'Ar qui permet de contraindre la solubilité dans des verres de type CMAS.

Les gaz rares à fort rayon atomique (Ar, Kr et Xe) sont moins solubles que ceux à faible rayon atomique (He et Ne) puisque moins adaptés à l'espace disponible dans le réseau (Figure 1.1). De plus, si l'on se trouve dans une composition riche en éléments formateurs de réseaux (Si, Al), l'organisation de la structure en tétraèdres (i.e. polymérisation) va augmenter le nombre de sites utilisables par les gaz rares dans le réseau [Shibata et al., 1998; Marrocchi et Toplis, 2005]. On a ainsi une explication physique au niveau structural des observations expérimentales sur la solubilité des gaz rares. Les travaux de Shibata et al., [1998] sur une large gamme de liquides silicatés confirment que la solubilité des gaz rares est contrôlée au premier plan par cette notion de disponibilité des sites dans le réseau, appelé volume libre.



**Figure 1.1** : Solubilité des gaz rares dans des liquides silicatés saturés (1200-1673 K pour 1 bar) en fonction de leur rayon ionique [Carroll et Stolper, 1993].



**Figure 1.2 :** Corrélations entre la quantité d'Ar dissous à 0.1 MPa (échelle Log) et (a) la porosité ionique, (b) le volume molaire du liquide, (c) la densité. Les données de solubilité sont comprises entre 1273-1673 K. Les solubilités pour les verres de type CMAS (cercles vides) ne sont pas prises en compte dans le calcul des droites de régression. Source : Carroll et Stolper [1993].

### Solubilité des gaz rares à haute pression

La fusion mantellique se produit dans une gamme de pressions typiquement comprises entre 0.1 et 3.5 GPa [Bottinga et Javoy, 1989b; Guillot et Sarda, 2006]. Quelques études expérimentales ont été menées dans les conditions  $P$ - $T$  du manteau supérieur ( $T > 1490$  K et  $P > 1$  GPa) et ont révélé des comportements de solubilité différents de ceux observés à plus basse pression [Chamorro-Perrez et al., 1996, 1998; Schmidt et Keppler, 2002; White et al., 1989]. Différents types de comportements ont été observés avec l'augmentation de pression. Chamorro-Perrez et al., [1996, 1998] ont noté une chute brutale de la solubilité de l'Ar vers 5 GPa dans une gamme variée de liquides silicatés. De leur côté, Schmidt et Keppler [2002] ont observé une déviation progressive du comportement linéaire de basse pression jusqu'à une saturation de l'Ar dans le milieu considéré vers 10 GPa de pression. Enfin White et al., [1989] ont décrit un comportement linéaire de la concentration de l'Ar dans plusieurs liquides silicatés jusqu'à 2.5 GPa.

Le modèle de porosité ionique [Doremus, 1966; Carroll et Stolper, 1993] basé sur le remplissage progressif des espaces libres dans le réseau ou sites de solubilité (« free volume »), avec l'augmentation de la pression, prédit un comportement linéaire de la solubilité jusqu'à ce que tous les sites soient saturés en gaz rares. On atteint alors un plateau qui correspond à un maximum de solubilité. Cette conception est en accord avec les données présentées par Schmidt et Keppler [2002] et White et al., [1989]. Cependant, la structure du réseau silicaté évoluant avec la pression, on peut anticiper une évolution de la distribution de la taille des espaces libres à travers le liquide silicaté avec la pression, en particulier une décroissance de la taille de ces espaces à mesure que la pression augmente. Les données expérimentales de Chamorro-Perrez et al., [1996, 1998] suggèrent que cette modification de la taille des sites survient à 5 GPa et entraîne une chute drastique de la solubilité pour l'Ar. Guillot et Sarda [2006] ont modélisé le comportement des gaz dans des liquides silicatés comprimés afin de comprendre l'impact de la pression sur les coefficients de partage. Ils montrent que la concomitance entre la compaction du liquide et de la phase gazeuse entraîne un comportement quasi-linéaire de la solubilité jusqu'à des pressions de quelques GPa. De plus, pour les très hautes pressions (>10 GPa) leur modèle prédit un plateau de solubilité dont la valeur dépend de la taille de l'atome considéré et de la chimie du liquide silicaté. Ce modèle est en accord avec les données expérimentales de Schmidt et Keppler [2002]. Les travaux de Guillot et Sarda [2006] montrent que les données de basse pression, qui suivent la loi de

Henry, ne peuvent pas être extrapolées à des pressions supérieures à 0.1 GPa (l'hypothèse des gaz parfaits n'est plus valide).

### 1.2.2. Dégazage à l'équilibre et hors équilibre

Lors de la formation des bulles au sein du magma, la croissance est assurée par la diffusion des composants volatils depuis le liquide silicaté vers la phase gazeuse. On notera que l'augmentation du volume molaire du gaz dans la bulle due à la chute de pression lors de la remontée dans le conduit volcanique est également un processus de croissance de bulle.

#### Dégazage à l'équilibre

Dans le cas du dégazage à l'équilibre, les concentrations en éléments volatils dans la phase condensée (liquide/verre) à l'équilibre avec une phase gazeuse, sont déterminées par les lois de solubilité des éléments considérés. Même si le dégazage se fait principalement à basse pression, il est possible que, dans le cas des basaltes, la phase gazeuse (principalement formée de CO<sub>2</sub>) soit générée à des profondeurs mantelliques, à proximité des zones de fusion [Bottinga et Javoy, 1990]. Les différentes études sur les lois de solubilités des gaz permettent d'estimer les concentrations en gaz rares dans le liquide silicaté et dans la phase gazeuse à l'équilibre à une pression donnée. On peut ainsi déterminer les rapports de concentrations théoriques que les bulles doivent enregistrer au cours de l'ascension et du dégazage dans le conduit, et les comparer à ceux mesurés dans les bulles. Il s'avère que les valeurs du rapport élémentaire  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$  (généralement utilisé pour investiguer le fractionnement des gaz rares) mesurées dans des bulles de MORB peuvent varier depuis des valeurs proches de 1, jusqu'à plus de 100 [Sarda et Moreira, 2002; Moreira et Allègre, 2002; Aubaud et al., 2004; Burnard et al., 2002, 2003]. Guillot et Sarda [2006] ont montré que l'on peut expliquer toute la gamme du rapport élémentaire  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ , en faisant l'hypothèse d'une succession d'épisodes de nucléation à différentes profondeurs (et donc différents coefficients de partage entre les gaz rares) suivie par une perte des volatils par échappement des bulles. Ceci suggère donc que les différentes séquences de nucléation enregistrent les conditions *P-T-Solubilité* lors leur mise en place.

Ainsi, les modèles de dégazage à l'équilibre peuvent impliquer deux voire trois phases de croissance à l'équilibre (en système fermé) suivies de phases de dégazage en système ouvert [Bottinga et Javoy, 1989; Gerlach, 1989; Pineau et Javoy, 1994; Cartigny et al., 2001; Burnard et al., 2003; Sarda et Guillot, 2005; Guillot et Sarda, 2006], ou par des modèles de type distillation de Rayleigh [Marty, 1995; Marty et Tolstikhin, 1998; Marty et Zimmermann,

1999; Nishio et al., 1999; Burnard, 2001; Burnard et al., 2002, 2003; Yamamoto et Burnard, 2005]. Le modèle de distillation de Rayleigh (équation 1.1) prédit la quantité de gaz résiduel ( $R$ ) (ici de gaz rares) se partageant entre une phase liquide et gazeuse en fonction de la quantité de gaz initiale du système ( $R_0$ ), du coefficient de partage (entre les deux phases) du gaz d'intérêt ( $\alpha$ ) et de la fraction de liquide restante ( $f$ ) :

$$R = R_0 f^{\alpha-1} \quad (1.1)$$

### Dégazage hors équilibre

Lorsque la vitesse de remontée du magma dans le conduit est rapide ou lorsque la nucléation des bulles prend place pendant l'éruption, les échelles de temps ne sont plus suffisantes pour permettre un contrôle du dégazage par les seules lois de solubilité : le dégazage se fait hors équilibre. Dans ce cas, la quantité de gaz rares entrant dans les bulles est contrôlée par leurs coefficients de diffusion au sein du liquide. Le développement des modèles de dégazage hors équilibre (« dégazage cinétique ») a été motivé par les difficultés à expliquer toute la variabilité des concentrations de  $\text{CO}_2$  par rapport à la pression hydrostatique [Dixon et al., 1988], des rapports  $\text{He}/\text{CO}_2$  et  $\text{Ar}/\text{CO}_2$  ainsi que du rapport  $^{13}\text{C}/^{14}\text{C}$  [Pineau et al., 1976; Pineau et Javoy, 1983; Exley et al., 1986; Des Marais et Moore, 1984; Matthey et al., 1984]. C'est notamment le cas dans les bulles des verres basaltiques de type MORB par des modèles à l'équilibre.

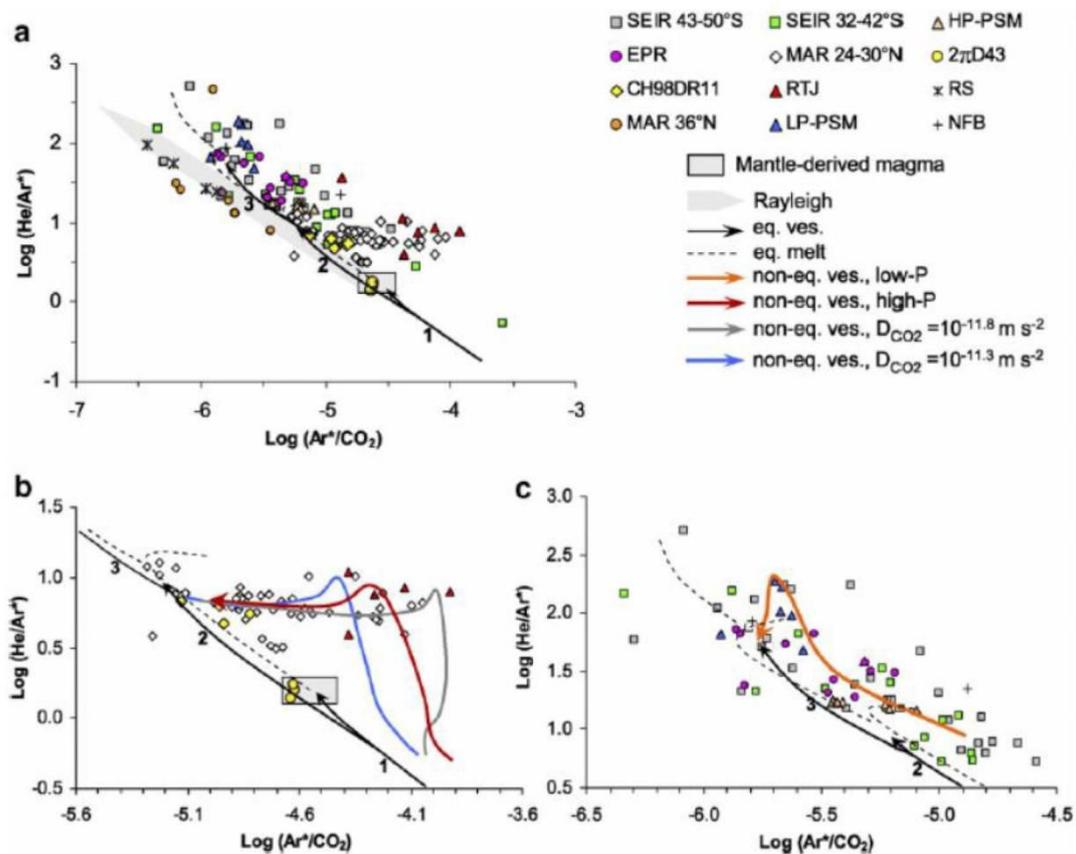
Une solution a pourtant été proposée en faisant appel à une hétérogénéité de la source mantellique (en plus du phénomène de dégazage magmatique), qui permettrait d'expliquer l'origine de la variabilité des rapports  $\text{He}/\text{CO}_2$  et  $\text{Ar}/\text{CO}_2$ , tout en restant dans le cadre d'un dégazage à l'équilibre [Marty et Tolstikhin, 1998; Marty et Zimmermann, 1999; Nishio et al., 1999; Burnard, 2004; Burnard et al., 2003]. Cependant, les études récentes sur les isotopes de l'He vont dans le sens d'un manteau en convection, et sont en faveur d'une source homogène pour les MORBs [Ballantine et al., 2002; Class et Goldstein, 2005]. Notons qu'il existe cependant des hétérogénéités dans les MORBs, mais qu'elles sont bien moins grandes que celles enregistrées dans les OIB [Graham, 2002].

C'est dans ce contexte compliqué que Paonita et Martelli [2007] proposent un modèle de dégazage cinétique prenant en compte les vitesses de diffusion de l'He, de l'Ar et du CO<sub>2</sub> pour des conditions de haute pression (> 500 MPa) et de basse pression (0.1-500 MPa) et pour des températures comprises entre 1620 et 1470 K. Les auteurs expliquent ainsi que les tendances des rapports He/Ar vs. Ar/CO<sub>2</sub> observées dans des inclusions fluides de verre de MORB (figure 1.3) sont contrôlées par les changements de pression lors de la remontée du magma. Ainsi, la profondeur de nucléation (c'est-à-dire la pression à laquelle les bulles se forment) détermine les différences des coefficients de diffusions entre l'Ar et le CO<sub>2</sub> et conduit à différents types de dégazages cinétiques. Paonita et Martelli [2007] notent que l'He, dont le coefficient de diffusion est très largement supérieur à ceux de l'Ar et du CO<sub>2</sub>, est capable de maintenir un équilibre constant entre le liquide et la phase gazeuse. Ils concluent que les effets de la pression de nucléation sur les solubilités des gaz rares, la dynamique de remontée du magma, la trempe des échantillons et la conservation des caractéristiques du dégazage cinétique, permettent d'expliquer la complexité des rapports He/CO<sub>2</sub> et Ar/CO<sub>2</sub> observée dans les MORB (Figure 1.3).

Gonnermann et Mukhopadhyay [2007] ont repris la possibilité d'un dégazage hors équilibre pour proposer une solution au paradoxe de l'hélium [Anderson, 1998]. Ils proposent que les faibles concentrations et rapports élémentaires en gaz rares mesurées dans les OIB soient le résultat d'un processus hors équilibre contrôlé par les différences de diffusivité entre les gaz, lors de dégazages successifs en système ouvert d'une source primitive en gaz rares. Leur modèle explique ainsi pourquoi les rapports élémentaires He/Ne et He/Ar et les quantités d'He sont d'un ordre de grandeur plus faible dans les OIB que dans les MORB.

### 1.2.3. Influence de la dynamique éruptive

La phase volatile joue un rôle prépondérant dans le style des éruptions volcaniques. La cinétique de dégazage va avoir un effet sur la vitesse d'ascension de la lave, et la vitesse d'ascension va à son tour influencer les processus de fractionnement entre le liquide et la phase gazeuse, et donc les abondances et les rapports élémentaires et isotopiques des gaz rares et des autres volatils dans les deux phases en présence.



**Figure 1.3:** Diagramme  $\text{He}/\text{Ar}^*$  vs.  $\text{Ar}^*/\text{CO}_2$  illustrant le modèle de Paonita et Martelli [2007] ;  $\text{Ar}^*$  est la quantité d'Ar corrigée de la contamination atmosphérique. (a) Mesures faites dans des vésicules de verre de MORB. (b) et (c) Détails des mesures et résultats du modèle de dégazage cinétique. Le rectangle grisé dans (a) et (b) représente les rapports mantelliques donnés par Sarda et Graham [1990] et Marty et Tolstikhin [1998]. La flèche grise en (a) trace l'évolution des rapports élémentaires pour un dégazage de type Rayleigh et pour une composition initiale de type "popping rock". Les flèches noires montrent l'évolution théorique d'une bulle (trait plein) et du liquide correspondant (en tirets) suivant un dégazage à l'équilibre pour une température de 1475 K, selon le modèle de Nuccio et Paonita [2001]. Le modèle suit trois chemins différents de dégazage, notés 1, 2 et 3 le long de la flèche noire. Le chemin 1 se réfère à un dégazage en système fermé d'un magma du manteau supérieur de composition en gaz rares, proche de la "popping rock" et subissant une décompression depuis 1GPa jusqu'à 37 MPa. Le chemin 2 est identique au chemin 1 jusqu'à 600 MPa, pression à laquelle survient un épisode de perte totale des bulles, suivi d'une décompression en système fermé jusqu'à 37 MPa. Le chemin 3 est identique au chemin 2 jusqu'à 120 MPa, pression à laquelle survient un deuxième épisode de perte totale des bulles, suivi d'une décompression

en système fermé jusqu'à 37 MPa. Les flèches orange, rouges, bleues et grises montrent les évolutions des rapports  $He/Ar^*$  et  $Ar^*/CO_2$  dans les bulles calculées par le modèle de croissance de bulles hors équilibre de Paonita et Martelli [2007]. Les flèches rouges ("non eq. ves., high-P") et orange ("non eq. ves., low-P") correspondent aux chemins 2 et 3 respectivement, avec des coefficients de diffusion de l'Ar et du  $CO_2$  dépendants de la pression. Les flèches bleues ("eq. ves.,  $D_{CO_2} = 10^{-11.3} m^2.s^{-1}$ ") et grises ("non eq. ves.,  $D_{CO_2} = 10^{-11.8} m^2.s^{-1}$ ") correspondent au chemin 2, avec des coefficients de diffusion indépendants de la pression (mais des coefficients à haute pression différents pour le  $CO_2$ ). Sources des données : Burnard et al., [2003]; Marty et Zimmermann [1999]; Marty et Tolstikhin [1998]; Javoy et Pineau [1991]; Pineau et Javoy [1994]; Burnard et al., [2002, 2003]; Aubaud et al., [2004] et Nishio et al., [2004].

### Contexte basaltique

Notre étude porte principalement sur des compositions de type basaltique. Ceci est largement dû au fait que la majorité du matériel volcanique en surface est de type basaltique. Le volcanisme basaltique aérien présente le plus souvent une dynamique éruptive effusive (sans éruption brutale de magma), avec des épisodes de coulées de lave fluide partiellement dégazée. Du point de vue du dégazage, ceci traduit une séparation précoce de la phase gazeuse lors de l'ascension du magma vers la surface. Cette séparation se manifeste en surface par des mécanismes bien distincts : éruptions stromboliennes et fontaines de lave. Les expériences de Jaupart et Vergnolle [1988] ont permis de montrer que les éruptions stromboliennes sont dues à la coalescence des bulles en profondeur qui donne lieu soit à des flux ascendants laminaires, soit à des écoulements pulsatoires (ou "slug flows" ; [Sparks, 1978; Jaupart et Vergnolle, 1988, 1989]). La profondeur de la séparation reste toutefois sujette à controverse. Concernant les fontaines de lave, elles sont dues aux flux purement laminaires le long du conduit (Jaupart et Vergnolle [1988]). Le premier cas (flux ascendants laminaires) est associé à un dégazage superficiel du magma, tandis que le second (écoulements pulsatoires) résulte d'un dégazage profond (toit du réservoir). Allard et al., [2005] ont analysé par spectrométrie infrarouge les gaz émis lors d'une éruption de type fontaine de lave, afin de discriminer les deux hypothèses. La composition des gaz émis et plus spécifiquement les rapports  $CO_2/S$  et  $S/Cl$ , sont en effet de bons traceurs de la profondeur du dégazage [Allard, 1986; Métrich et al., 2005; Spilliaert et al., 2006]. Durant la remontée du magma, le  $CO_2$  est exsolvé en premier, suivi par le soufre, puis par le chlore [Métrich et al., 2005; Spilliaert et al., 2006]. Les rapports  $CO_2/S$  et  $S/Cl$  sont donc élevés à haute pression, et diminuent jusqu'à atteindre des valeurs  $\sim 3$  à la pression atmosphérique [Burton et al., 2003;

Allard, 1999; Métrich et al., 2005; Spilliaert et al., 2006]. Lors de l'éruption du 14 Juin 2000 sur le mont Etna, Allard et al., [2005] ont mesuré des rapports  $\text{CO}_2/\text{S}$  et  $\text{S}/\text{Cl}$  d'environ  $\sim 10$ . Ils concluent donc que les processus éruptifs responsables de la fontaine de lave, sont une séparation des gaz d'un magma préalablement accumulés à une profondeur  $\sim 1.5\text{-}2$  km sous l'édifice.

### Cas des MORBs

Le volcanisme basaltique sous-marin des dorsales médio-océaniques, qui donne naissance aux MORB (Mid-Oceanic Ridge Basalts), représente la majorité du volcanisme à la surface terrestre. Bottinga et Javoy [1989, 1990] ont développé un modèle de dégazage des MORB qui implique deux étapes successives de nucléation et de croissance de bulles. La première s'effectuerait lors de la remontée du magma à travers le manteau, la seconde pendant l'éruption volcanique. Ils proposent également que la première phase exsolvée vienne s'accumuler dans la chambre magmatique, constituant le mécanisme déclencheur de l'éruption. La première phase de dégazage s'effectuerait donc en système fermé, alors que la seconde phase serait en système ouvert lors de la remontée du matériel volcanique dans le conduit.

Même si le modèle de Bottinga et Javoy [1989, 1990] est supporté par les travaux de Sarda et Graham [1991], la plupart des observations sur les MORB indiquent des schémas de dégazage plus complexes. Par exemple, comme le fait remarquer Colin [2013], les rapports  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$  dans les bulles de MORB montrent des valeurs jusqu'à 500 fois supérieures au rapport mantellique [Jambon et al., 1986]. Pour produire de tels rapports  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$  dans le cadre du modèle proposé par Bottinga et Javoy [1989, 1990], il faudrait non seulement extraire la majeure partie des volatils contenus dans le liquide lors de la première phase, mais également avoir plusieurs cycles de dégazage successifs [Colin, 2013]. De plus, Burnard [1999] a montré, pour deux échantillons de verre de MORB prélevés à l'aplomb de la ride médio-atlantique, que le dégazage dans ces systèmes est compatible avec une distillation de type Rayleigh (équation 1.1). L'évolution des rapports  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$  dans les bulles (en fonction de  $^{40}\text{Ar}/\text{CO}_2$ ) est concordante avec un dégazage contrôlé par la solubilité (Figure 1.4). Colin [2013] a également montré que le modèle de distillation de Rayleigh explique de manière convaincante l'évolution de la composition des bulles au sein d'un même échantillon de verre basaltique. En effet, les bulles analysées individuellement par ablation laser montrent des corrélations positives entre les rapports  $^{40}\text{Ar}/\text{CO}_2$  et  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$  (échantillons RD87DR10,

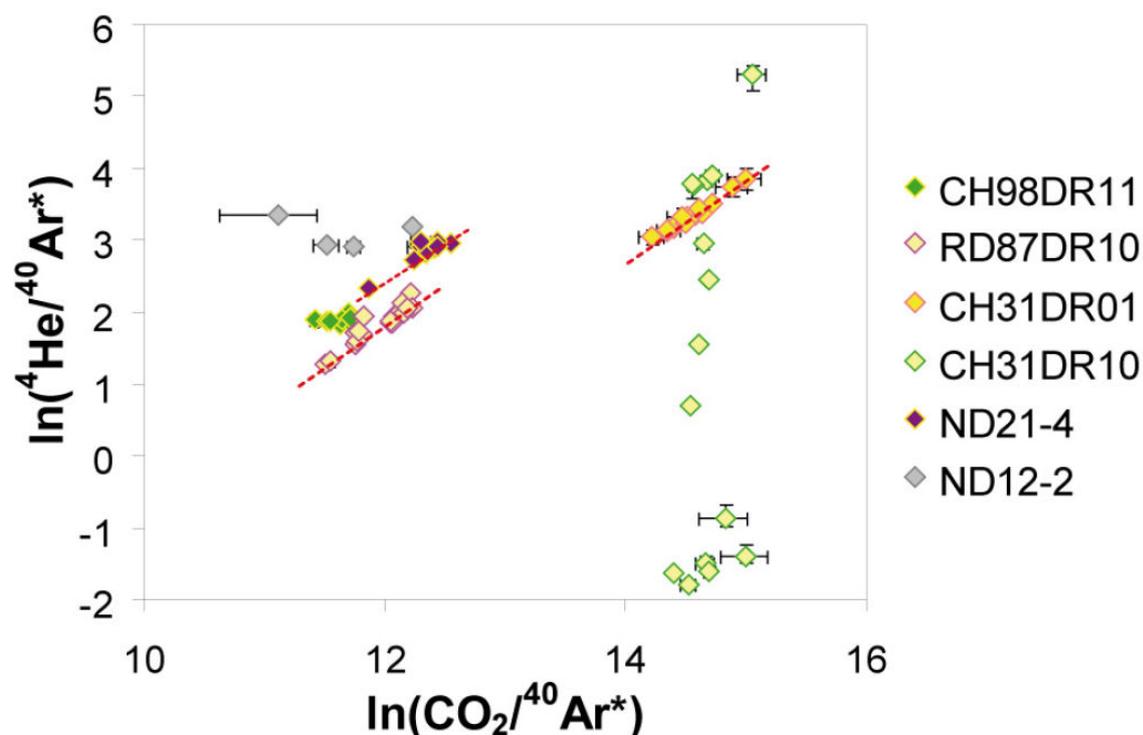
CH31DR01 et ND21-4 dans la Figure 1.4). Colin [2013] note que cette tendance de distillation de Rayleigh est induite par une perte progressive d'une partie des vésicules du magma tout au long de l'éruption. Pour Sarda et Moreira [2002], ces tendances linéaires peuvent être expliquées par une succession de phases de nucléation, suivie d'une exsolution partielle ou totale des gaz rares, contrôlée par la solubilité dans les conditions de pression propres à chaque phase de nucléation.

Certains échantillons de MORB affichent des comportements de dégazage qui s'écartent d'une distillation de Rayleigh [Colin, 2013]. Par exemple, les verres basaltiques ND12-2, CH98DR11 et CH31DR10, ne montrent pas de tendance positive entre les rapports  $\text{CO}_2/^{40}\text{Ar}$  et  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$  (Figure 1.4). Les verres ND12-2 et CH98DR11 montrent des compositions  $^4\text{He}-^{40}\text{Ar}-\text{CO}_2$  homogènes, ce qui suggère une équilibration des bulles avec le liquide/verre, et donc un temps suffisamment long lors du dégazage de la lave pour permettre cette équilibration. La "popping rock" présente également des concentrations  $^4\text{He}-^{40}\text{Ar}-\text{CO}_2$  homogènes, ce qui laisse penser que les volatils n'ont subi aucune perte post-éruptive [Burnard, 1999]. Le cas de l'échantillon CH31DR10 qui montre un très fort découplage entre les rapports He/Ar et Ar/ $\text{CO}_2$ , est plus délicat. Une partie des vésicules étudiées semble avoir perdu leur He, ce qui pourrait être dû à la vitesse de refroidissement lente de cet échantillon [Colin, 2010]. En effet, la zone analysée dans l'échantillon CH31DR10 est proche de la partie interne, cristallisée du pillow lava, où le refroidissement est plus lent qu'au contact direct de l'eau de mer. La connaissance insuffisante des coefficients de diffusion des gaz rares ne permet pas de trancher précisément sur de tels mécanismes.

### Contexte explosif

Le contexte des éruptions explosives est généralement associé à des laves de haute viscosité, bien qu'il existe des phénomènes explosifs en contexte basaltique, rares et mal compris (probablement liés à l'apport d'eau dans le système) [Williams, 1983]. Le dégazage dans de tels systèmes est fortement contrôlé par la quantité de volatils présents dans le magma. Au cours du dégazage, la perte de volatils, notamment la perte d'eau, peut conduire à une forte augmentation du degré de polymérisation du réseau et à un accroissement de plusieurs ordres de grandeur de la viscosité de la lave [Dunbar et Kyle, 1993]. Les manifestations de telles éruptions sont caractérisées par des colonnes pliniennes de gaz et de cendres, ainsi que par des coulées pyroclastiques ou des dômes de lave explosifs. Wilson et al. [1980] ont montré que la quantité de gaz exsolvée lors de l'éruption peut être un facteur important dans le contrôle du style éruptif des magmas visqueux. De plus, les vitesses

d'éjections des ponce et autres produits, mesurées au niveau des événements volcaniques sont de l'ordre de plusieurs centaines de mètres par seconde (jusqu'à ~500 m/s). Pour atteindre de telles vitesses, il faut que la lave dans le conduit subisse une forte accélération, ce qui implique une expansion rapide des bulles. Il est donc très probable que des processus hors équilibre se déroulent dans le conduit. Toutefois, ces processus restent encore mal contraints, car la mauvaise connaissance des coefficients de diffusion des espèces volatiles est un obstacle à la compréhension de ces processus hors équilibre, et à l'interprétation des quelques mesures de gaz rares qui ont été faites dans les bulles de ponce [Pinti et al., 1999; Ruzié et Moreira, 2010].



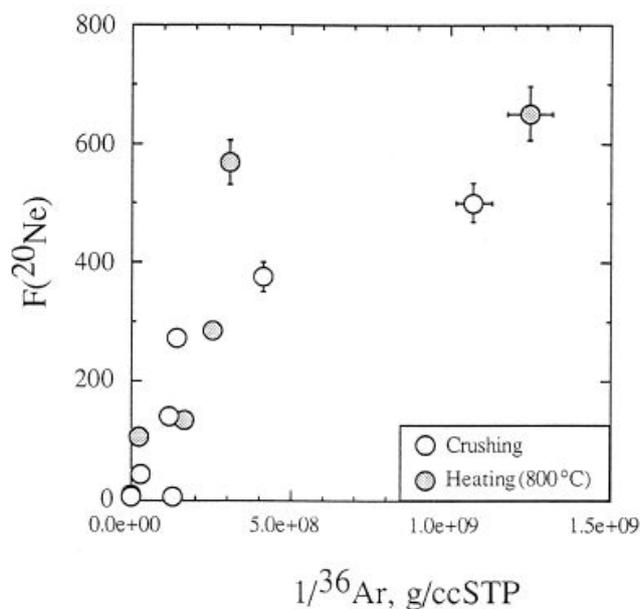
**Figure 1.4 :** Rapports  ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}^*$  et  ${}^{40}\text{Ar}^*/\text{CO}_2$  analysés dans des vésicules individuelles dans des MORB (d'après Colin, [2010]). Les corrélations linéaires observées dans les échantillons CH31DR01, RD87DR10 et ND21-4 correspondent à un processus de distillation de type Rayleigh. Les échantillons ND12-2, CH98DR11 et CH31DR10 quant à eux présentent des tendances qui reflètent probablement des processus hors équilibre (dégazage cinétique), d'équilibration avec le liquide environnant, ou de perte préférentielle de l'He

### 1.2.4. Une fenêtre sur le dégazage : les processus cinétiques

La diffusion des gaz rares a des applications importantes pour la compréhension de nombreux systèmes et processus géologiques, par exemple grâce à la datation par thermochronologie : He, Ne et Ar. Une de ces applications importantes concerne le dégazage des liquides/verres silicatés. L'interprétation des concentrations relatives et absolues des gaz rares est cependant difficile à cause du fort fractionnement qu'ils subissent pendant le dégazage, d'où l'intérêt de connaître les mécanismes cinétiques (i.e. diffusion) qui interviennent dans ces fractionnements.

Pinti [1999] a mesuré les gaz rares dans les bulles des verres de ponces, et a utilisé le fractionnement des isotopes de l'Ar et du Ne pour étudier l'incorporation d'air lors d'une éruption volcanique. Ses données montrent une large incorporation de Ne et d'Ar au sein de certaines vésicules (qui ont un rapport isotopique proche de la valeur atmosphérique), tandis que d'autres ont des rapports  $F(^{20}\text{Ne})$  jusqu'à 600 fois le rapport atmosphérique (Figure 1.5). Dans son étude, Pinti [1999] introduit un facteur de fractionnement  $F(^{20}\text{Ne})$  égal à :

$$F(^{20}\text{Ne}) = (^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar})_{\text{échantillon}} / (^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar})_{\text{air}}$$



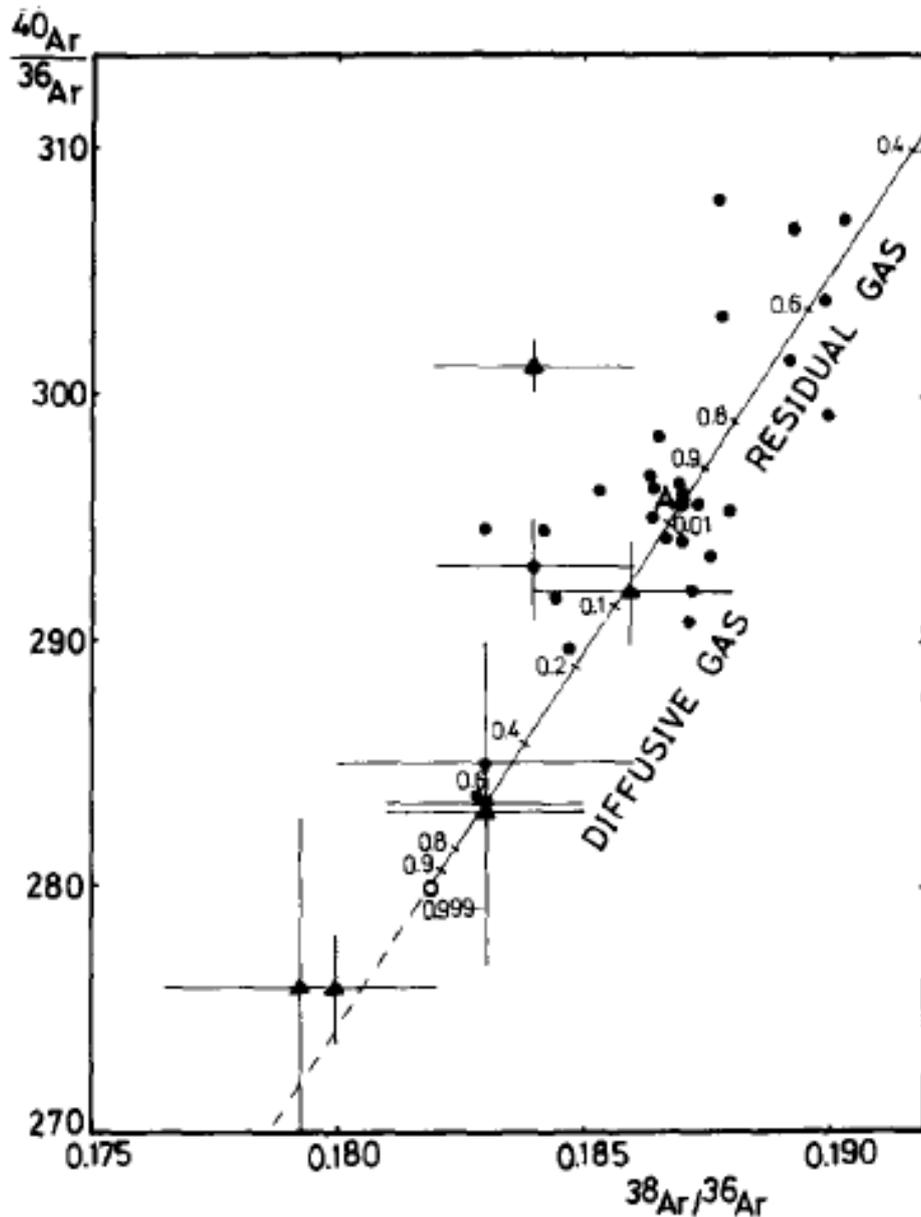
**Figure 1.5:** Facteur de fractionnement  $F$  du Ne en fonction de  $1/^{36}\text{Ar}$ . D'après Pinti et al., [1999] pour des échantillons de verres de ponces provenant du Japon et des Iles Eoliennes.

Cet excès est imputable à un fractionnement cinétique lié à la différence de diffusivité des deux espèces :  $D_{\text{Ne}} > D_{\text{Ar}}$ . L'amplitude du fractionnement doit dépendre de quatre facteurs : la température de trempe, le taux de refroidissement de la lave, l'épaisseur du verre séparant les vésicules de l'air, et les vitesses de diffusion des gaz. Pinti et al., [1999] a aussi mis l'accent sur le pourcentage de Ne magmatique préservé, qu'il a estimé à moins de 10%.

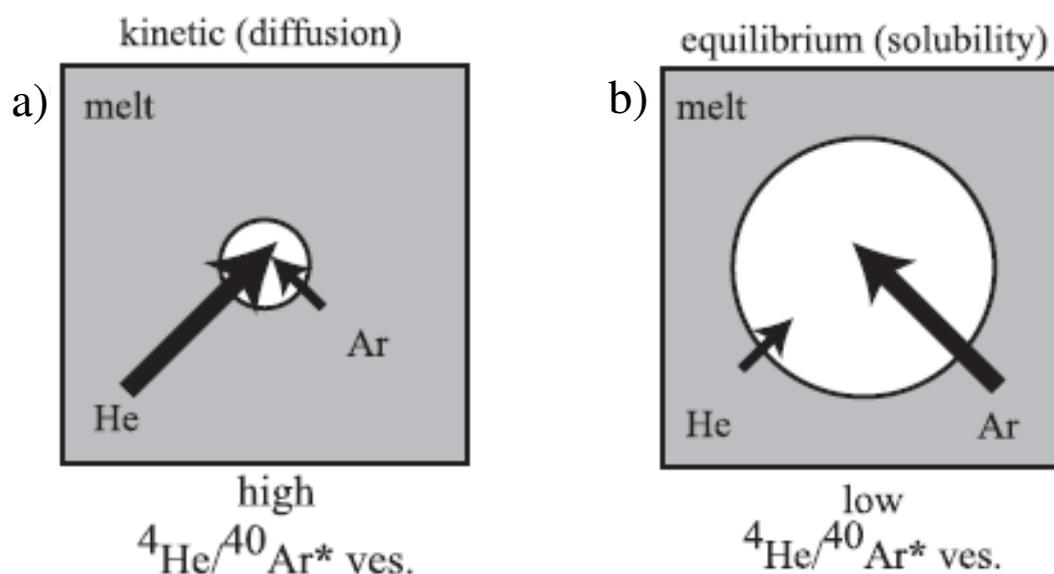
Outre l'étude de Pinti et al., [1999], deux autres études [Kaneoka, 1980 ; Ruzié et Moreira, 2010] ont reporté un fractionnement isotopique en  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{36}\text{Ar}$ ,  $^{38}\text{Ar}$  et  $^{20}\text{Ne}$  et  $^{21}\text{Ne}$  dans des ponces volcaniques (Figure 1.6). Les trois groupes d'auteurs sont d'accord sur l'origine cinétique du fractionnement isotopique, mais leurs interprétations divergent en ce qui concerne le stade durant lequel le fractionnement se développe : au stade magmatique ou au stade post-éruptif dans du matériel vitreux. Seule une étude poussée sur la diffusion des gaz rares peut apporter une réponse à cette question.

Aubaud et al., [2004] ont mesuré des fractionnements élémentaires de l'He et de l'Ar, dans les bulles de verres tholeiitiques collectées sur trois sites différents au niveau de la ride pacifique Est (microplaque de l'île de Pâques). Ils les interprètent dans le cadre d'un modèle de dégazage en deux étapes : i) une première étape en système fermé, avec une génération de bulles qui se produit entre la source et la chambre magmatique, et ii) une seconde étape qui correspond à l'ascension du magma entre la chambre magmatique et le plancher océanique. Lors de la deuxième phase, les volatils diffusent vers les bulles avec des temps plus ou moins longs qui vont induire des concentrations plus ou moins proches de l'équilibre. Dans ce schéma, les auteurs proposent que les fractionnements élémentaires de gaz rares suivent une droite de mélange entre un pôle à l'équilibre (fractionnement contrôlé par la solubilité) et un pôle hors équilibre (fractionnement cinétique contrôlé par la diffusion). Les processus cinétiques prendraient place lors du dernier stage de dégazage, juste avant l'éruption, ce qui entraîne des temps d'équilibration très courts et donc un fort fractionnement dû à la différence de diffusivité des gaz rares. Les bulles ainsi générées présentent de petites tailles (faible temps de croissance) mais une forte densité numérique (taux de nucléation élevé), et des rapports élémentaires  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$  élevés (Figure 1.7). Deux des échantillons d'Aubaud et al., [2004] montrent un comportement particulier (PI 07-05 et 07-08) : ils ont des caractéristiques proches d'un dégazage à l'équilibre (i.e. faible sursaturation en carbone) mais des rapports  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$  élevés comme dans le cas d'un dégazage hors équilibre. Les auteurs suggèrent que des étapes additionnelles de dégazage pourraient être responsables de ces forts rapports, et concluent que le rapport  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$  ne présente pas un caractère discriminant pour l'étude des

phénomènes du dégazage cinétique ou à l'équilibre. Là encore, on constate qu'une bonne connaissance des mécanismes diffusifs dans les liquides silicatés (conditions pré- et syn-éruptives) et dans les verres (conditions post-éruptives) est nécessaire pour comprendre et modéliser le comportement des gaz rares au cours du dégazage volcanique.



**Figure 1.6 :** Diagramme  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  versus  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  illustrant le fractionnement isotopique de l'Ar [Kaneoka, 1980]. Les cercles représentent les mesures faites dans les roches volcaniques (laves en coussins, ponces, etc.) et les triangles les mesures faites dans les gaz prélevés au niveau des fumeroles et des zones thermales. Le trait plein représente la ligne de fractionnement de masse pour l'Ar atmosphérique. Les valeurs numériques reportées le long de la droite de fractionnement représentent les rapports isotopiques du gaz résiduel soumis à un fractionnement de masse depuis une source atmosphérique (notée "A").



**Figure 1.7:** Modèle cinétique d'Aubaud et al., [2004] pour expliquer les concentrations et les fractionnements en gaz rares dans les bulles. a) Cas de la croissance rapide d'une bulle : l'hélium diffusant plus rapidement que l'argon, le rapport  ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}$  de la bulle est élevé. b) Si la bulle a suffisamment de temps pour s'équilibrer avec le liquide environnant, alors le contrôle diffusif laisse place au contrôle par les solubilités (i.e. coefficients de partage des gaz rares) : l'argon moins soluble que l'hélium dans le liquide va entrer dans la bulle plus facilement, d'où un rapport  ${}^4\text{He}/{}^{40}\text{Ar}$  faible.

### 1.3. LA DIFFUSION

La diffusion est due au premier ordre à l'activation thermique à l'échelle atomique du mouvement des particules (i.e. atomes, ions, molécules) dans des matériaux vitreux, cristallisés, fondus ou gazeux. Dans les solides, ce type de transport est l'unique moyen de permettre le mouvement d'une particule dans le réseau cristallin. Dans les liquides silicatés, il existe en plus du transport diffusif, un transport convectif qui permet le mouvement des masses. Ce phénomène altère non seulement la concentration d'un élément au sein de l'échantillon, mais également son rapport isotopique.

### 1.3.1. Un exemple d'expérience de diffusion : les expériences d'émanation

Il existe, dans la littérature, un grand nombre de types de diffusions possibles, suivant que l'on considère un gradient chimique ou non, un système binaire ou multi-composants, que l'on considère un ou plusieurs éléments diffusifs (isotopiques ou non), ou que ces éléments soient en très faible quantité. Pour poser le problème, on présente brièvement ici le principe des expériences d'émanation que nous avons réalisées pour mesurer les coefficients de diffusion des gaz rares dans les verres silicatés (une présentation détaillée sera donnée plus loin).

Les échantillons de départ dans les expériences d'émanation sont des fragments de verre contenant des gaz dissous. Le principe expérimental consiste à placer l'échantillon sous vide puis à le chauffer progressivement pour faire diffuser les gaz hors du verre : la mesure de la fraction de gaz émise au cours du temps permet de déduire les coefficients de diffusion. Dans nos expériences, le gaz émis est un mélange de tous les gaz rares en présence (He, Ne, Ar, Kr et Xe). Les coefficients de diffusion dérivés de ces fractions de gaz vont donc traduire la concurrence inter-espèces au sein du réseau. Cette diffusion multi-espèces a été traitée assez tôt dans la littérature [Cussler, 1976; Lasaga, 1979; Ghiorso, 1987; Trial et Spera, 1994; Kress et Ghiorso, 1993; Liang et al., 1997 ; Mungall et al., 1998], mais compte tenu de la complexité de ces systèmes (à trois, ou plus éléments diffusifs), une description mathématique simple de la diffusion est requise. Les modèles et les équations de diffusion sont discutés en détail dans la section suivante (§ 1.3.4). Dans le cas des expériences d'émanation, le calcul des coefficients de diffusion à partir des fractions de gaz émis est fondé sur des développements mathématiques faits par Fechtig et Kalbitzer [1966]. Ces développements ne sont valides que si les échantillons ont une distribution homogène des gaz d'intérêt dans le réseau. Toute déviation par rapport à cette condition initiale peut entraîner une évaluation incorrecte des coefficients de diffusion. Dans le cas d'analyses d'échantillons naturels (pour la datation ou la thermochronologie), il faut donc privilégier des échantillons avec une histoire thermique simple afin d'éviter de grandes hétérogénéités dans la structure. Les échantillons de type MORB et les échantillons de verre synthétique sont donc bien adaptés parce qu'ils ont subi une trempe rapide, ce qui limite les possibilités de développement de gradients de concentrations en gaz rares. On notera que le traitement mathématique de la diffusion est le même pour tous les gaz rares et leurs isotopes.

### 1.3.2. Equations générales

Le but de ce mémoire n'est pas de décrire la multitude de solutions possibles qui découlent des équations générales de la diffusion. On se bornera à donner ici les équations et les solutions utiles pour le lecteur. Des solutions complètes à de nombreux problèmes peuvent être trouvées dans les ouvrages de référence [Carslaw et Jaeger, 1959; Crank, 1975; Zhang et Cherniak, 2010].

Le pionnier dans la mise en équation de la diffusion est un physiologiste allemand de la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, Adolph Fick (1829-1901). En s'appuyant sur les travaux de Fourier sur la conduction de la chaleur, il a dérivé une formule que l'on appelle maintenant la 1<sup>ère</sup> loi de Fick :

$$J = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1.2)$$

Où  $J$  est le flux diffusif par unité de section,  $D$  le coefficient de diffusion,  $C$  la concentration de l'élément considéré,  $x$  la distance effective de la diffusion et  $\partial C/\partial x$  le gradient de concentration. Si la concentration est exprimée en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , le flux sera exprimé en  $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  et le coefficient de diffusion en  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . Le signe négatif indique que la direction du flux diffusif est dans le sens inverse du gradient de concentration.

Cette équation est mathématiquement correcte uniquement dans un milieu isotrope où les propriétés structurales et diffusives restent les mêmes en tout point du milieu et dans toutes les directions. La 1<sup>ère</sup> loi de Fick relie un flux à un coefficient de diffusion  $D$ . Dans les phénomènes de diffusion, il est souvent plus utile d'exprimer l'évolution d'un profil de concentration en fonction du temps en partant d'une distribution initiale homogène. Pour cela on fait appel à la seconde loi de Fick qui est une dérivée de la première loi. On obtient alors :

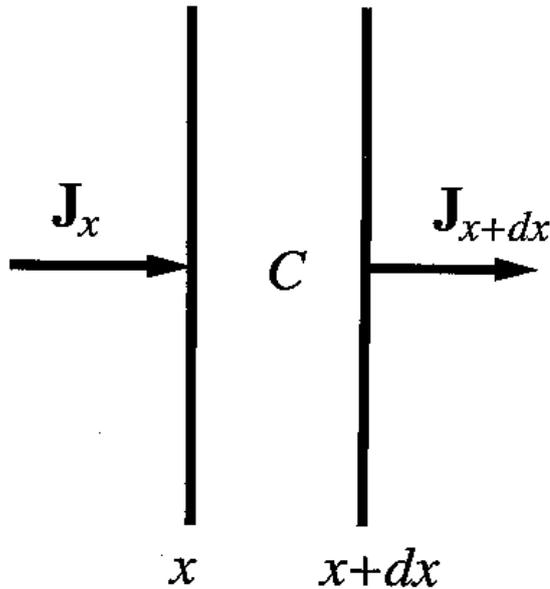
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (1.3)$$

Où  $D$  est indépendant de  $C$  et de  $x$ . Pour bien comprendre l'origine de cette équation, on peut prendre le cas simple d'un flux diffusif à travers une couche d'épaisseur  $dx$  en considérant la diffusion uniquement dans la direction  $x$  (Crank, 1975 ; Zhang et Behrens, 2000), comme illustré sur la Figure 1.8. Le flux entrant au point  $x$  est  $J_x$  et le flux sortant au point  $x+dx$  est

$J_{x+dx}$ . La variation de la concentration de l'élément diffusant dans un élément de volume  $V$ , de surface  $S$  et d'épaisseur  $dx$  est :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{J_x \cdot S - J_{x+dx} \cdot S}{V} = \frac{-\partial J(x)}{\partial x} \quad (1.4)$$

Où  $V = S \cdot dx$  est le volume.



*Figure 1.8 : Schéma des flux entrant et sortant d'un élément de volume d'épaisseur  $dx$ . Le flux suivant l'axe  $x$  est unidirectionnel. Le flux en  $x$  est noté  $J_x$  et celui en  $x+dx$  est  $J_{x+dx}$ .*

En incorporant la première loi de Fick (équation 1.2) dans l'équation (1.4), et si  $D$  est indépendant de  $C$  et de  $x$ , on obtient bien l'équation (1.3). Il est également utile d'avoir la forme en 3D de la 2<sup>ème</sup> loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (1.5)$$

La solution des équations de diffusion donne accès à la "distance caractéristique" de diffusion, une grandeur qui est très utilisée en sciences de la Terre. Cette distance (équation 1.6) est exprimée par la racine carrée du coefficient de diffusion multipliée par la durée de la diffusion  $t$  :

$$x \approx \sqrt{(D * t)} \quad (1.6)$$

### "Loi" d'Arrhenius

Les études sur la diffusivité ( $D$ ) montrent que le paramètre principal qui influence la diffusion est la température. Svante Arrhenius (1859-1927) a proposé une loi qui prend en compte cette dépendance à la température et qui est maintenant appelée "loi d'arrhénius":

$$\ln(D) = \ln(A) - (E_a/RT) \quad (1.7)$$

Dans cette expression  $E_a$  représente l'énergie d'activation ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  la température (K). Le paramètre  $A$  est appelé le facteur de choc ou de fréquence (fréquence de collision,  $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ). La loi d'Arrhenius s'écrit aussi :

$$D = D_0 \exp(-E_a/RT) \quad (1.8)$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusivité et  $D_0$  le facteur pré-exponentiel qui est équivalent à la valeur de  $D$  pour  $T \rightarrow \infty$ .

En se basant sur les travaux de Lasaga [1998], l'énergie d'activation  $E_a$  peut être interprétée comme l'enthalpie nécessaire pour activer les sauts diffusifs au sein de la structure du milieu considéré. Dans cette vision des choses, la diffusion est donc purement un processus activé thermiquement et contrôlé par la quantité d'énergie (thermique) délivrée à l'atome pour franchir un potentiel d'énergie entre deux sites diffusifs. Si l'on résume la littérature, la dépendance de la diffusion à la température semble être, de manière générale, reproduite par des relations arrheniennes autant pour les éléments alcalins et alcalino-terreux [Jambon et Semet, 1978; Jambon, 1982], que pour les formateurs de réseaux [Groove et al., 1984; Cherniak, 2003], l'oxygène [Muehlenbachs et Kushiro, 1974; Lesher et al., 1996] ou les gaz rares [Swets et al., 1961; Shackelford, 1990; Frank et al., 1961; Carroll et Stolper, 1991; Roselieb et al., 1995].

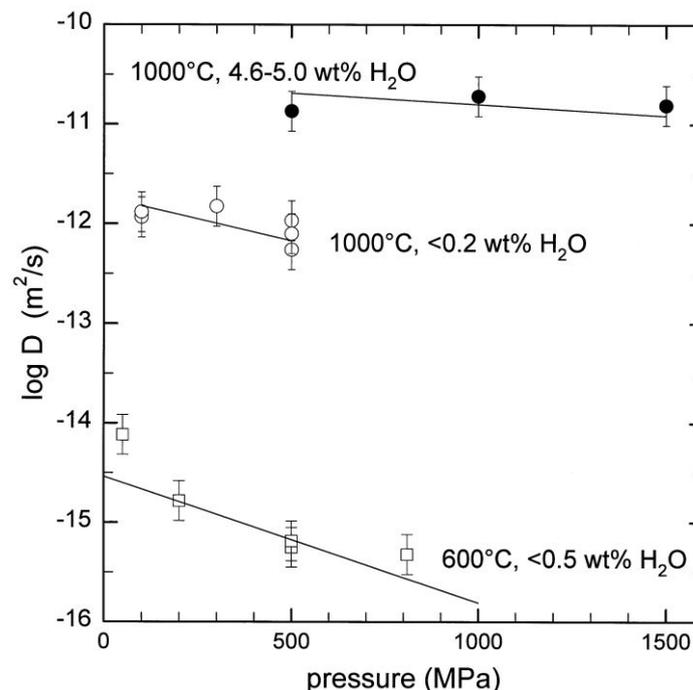
### Effet de la pression

La pression a un effet moindre que la température sur la diffusion, et son influence sur les coefficients de diffusion est encore mal connue. Lorsque l'on considère la pression, la loi d'Arrhenius (équation 1.9) devient :

$$D = D_0 \cdot \exp^{-(E_a + P\Delta V)/RT} \quad (1.9)$$

Où  $E_a$  est l'activation d'énergie à pression atmosphérique,  $\Delta V$  est le volume d'activation (interprété comme la différence de volume entre l'état de transition du système et l'état au repos) et  $E_a + P\Delta V$  est l'énergie d'activation à la pression  $P$ . Le volume d'activation peut être positif ( $D$  diminue quand la pression augmente) ou négatif ( $D$  augmente quand la pression augmente). Par rapport à la température, on voit donc que l'effet de la pression est plus complexe puisqu'elle peut soit accélérer soit ralentir la diffusion.

Dans le cas de l'Ar dans un liquide rhyolitique anhydre, Behrens et Zhang [2010] ont montré que la diffusivité décroît linéairement avec la pression (Figure 1.9). Quelques expériences ont également étudié l'influence de la pression (entre 1kbar et 14kbar) sur les diffusivités de l'Ar menées sur de cristaux de biotite [Harrison et al., 1985]. Toutefois, les données expérimentales restent limitées et ne permettent pas de connaître l'effet de la pression sur la diffusion de l'He et de l'Ar (i.e. effet de la pression d'activation (équation 1.9) vs. modification de la structure du réseau en fonction de  $P$ ) dans des verres basaltiques. Le problème est d'autant plus complexe que la pression a un effet majeur sur la solubilité de l'eau dans les liquides silicatés et que l'eau dans le système a tendance à augmenter les coefficients de diffusion.



**Figure 1.9:** Effet de la pression sur les coefficients de diffusion de l'Ar dans un liquide/verre rhyolitique [Zhang et Behrens 2001]. On note une influence négative de la pression sur les coefficients de diffusion de l'Ar. La gamme des pressions étudiées est relativement réduite (< 1 GPa).

### Diffusivité et viscosité

Les mécanismes diffusifs s'illustrent par une forte dépendance vis-à-vis de la température comme le montrent les relations linéaires entre  $\text{Log}(D)$  et  $1/T$  dans les diagrammes d'Arrhenius. La viscosité du matériau, qui mesure la résistance à l'écoulement d'un liquide (ou d'un verre à haute température), est une autre propriété fortement dépendante de la température. Bien que le coefficient de diffusion et la viscosité matérialisent des processus distincts, ces propriétés macroscopiques sont toutes deux contrôlées par la structure du verre/liquide et le mouvement des atomes à l'échelle microscopique. De fait, il existe une relation entre ces deux propriétés qui a été établie par Einstein en 1905 et qui est donnée par la loi de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta} \quad (1.10)$$

Où  $k$  est la constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),  $T$  la température (K),  $\eta$  la viscosité (Pa.s) et  $r$  le rayon de la particule diffusante. En assimilant le rayon  $r$  à la distance entre deux oxygènes ( $1.485 \times 10^{-9} \text{ m}$ ; [Strausser et al., 2007]), on peut ainsi remonter à la diffusivité d'un verre ou d'un liquide silicaté en déterminant expérimentalement sa viscosité.

On notera que la validité de ce modèle est très discutée pour des degrés de surfusion élevés du liquide [Tarjus et Kivelson, 1995; Geyer et al., 1996]. Ainsi, dès que l'on atteint la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et les basses températures ( $\ll T_g$ ), les mouvements des alcalins et des alcalino-terreux se découplent des phénomènes de relaxation du réseau (liés à la viscosité), ce qui limite l'hypothèse d'une relation directe entre diffusion et viscosité dans le verre.

#### 1.3.3. Solution à un problème de diffusion à source de gaz infinie dans un espace infini ou semi-infini (expérience dite de "thin-source").

La résolution de ce problème de diffusion a été à la base des expériences de diffusion de type "thin-source", qui nécessitent de dériver d'un profil de concentration des valeurs de coefficients de diffusion [Jambon et Carron, 1976; Hofmann et Magaritz, 1977; Behrens, 1992]. Le principe classique des expériences fonctionnant sur ce modèle est de mettre en contact une surface plane d'un matériau avec une source infinie de gaz ou de solides, et de mesurer en fonction du temps la pénétration du gaz (dans le cas de l'étude d'un gaz) dans le

milieu. Le profil ainsi généré donne des informations sur le coefficient de diffusion du gaz dans le matériau considéré à la température appliquée. Mathématiquement, ce système se résout avec l'équation suivante :

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{(\pi Dt)}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} = C_0 e^{-\frac{x^2}{4Dt}}, \quad (1.11)$$

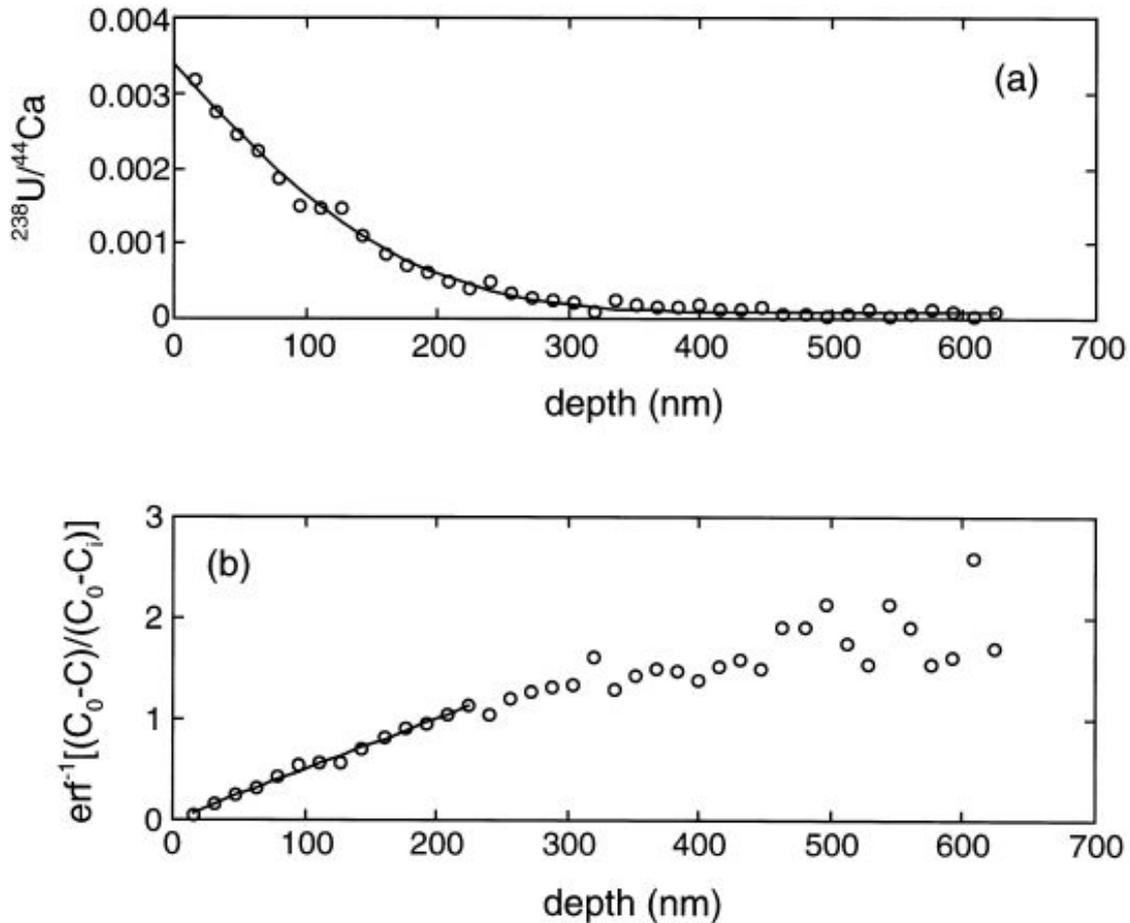
Où  $x$  est la distance mesurée depuis la surface de diffusion,  $M$  et  $C$  sont respectivement la quantité et la concentration de l'atome diffusant initial,  $D$  le coefficient de diffusion et  $t$  le temps écoulé. La solution d'un tel problème dans le cas d'un milieu semi-infini, avec une surface maintenue à concentration constante  $C_0$  (concentration à  $x = 0$ ), avec  $C_i$  la concentration initiale dans le matériau, est obtenue en utilisant la méthode des transformées de Laplace [Crank, 1975] :

$$\frac{C(x, t) - C_0}{C_i - C_0} = \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (1.12)$$

Où  $C(x, t)$  est le profil de concentration au temps  $t$ . Projeté dans un diagramme  $\operatorname{erf}^{-1}[(C(x, t) - C_0)/(C_i - C_0)]$  en fonction de  $x$ , le profil de concentration dessine une droite dont la pente est égale à  $(4Dt)^{-1/2}$  (Figure 1.10).

### 1.3.4. Equations de diffusion dans le cas des expériences d'émanation

Les expériences d'émanation permettent la quantification des deux paramètres caractérisant une équation de diffusion de type Arrhenius : l'énergie d'activation  $E_a$  et le coefficient pré-exponentiel  $D_0$ . Strictement, les équations de Fechtig et Kalbitzer [1966] (équations 1.17a - 1.17b - 1.17c) donnent accès au rapport  $D/a^2$ , où  $D$  est le coefficient de diffusion et  $a$  la taille du domaine de diffusion: il faut connaître  $a$  pour calculer le coefficient de diffusion. L'approche la plus simple consiste à estimer le diamètre de l'échantillon en l'approximant à une sphère. L'erreur commise lors de la détermination de ce paramètre a un effet non négligeable sur les valeurs de  $D$  (chapitre §3.1). Dans le cas d'expériences multi-grains, une moyenne entre tous les morceaux de verre est choisie.



**Figure 1.10.** *En haut:* profil de concentration obtenu par diffusion d'atomes d'U dans un cristal de diopside. *En bas:* le même profil projeté dans un diagramme  $\text{erf}^{-1}[(C_0-C)/(C_0-C_i)]$  en fonction de  $x$ . Source : Van Orman et al., [1998].

Comme le discute Baxter [2010], cette caractérisation de  $a$  suppose que la longueur caractéristique de diffusion de l'atome considéré est bien représentée par le diamètre de l'échantillon. En présence de craquelures ou de fissures, les domaines réels de diffusion ont une taille inférieure à  $a$  et les valeurs de  $D$  dérivées de  $D/a^2$  seront surestimées et variables en fonction de la taille des grains utilisés (pour une structure du réseau constante). L'utilisation de verres naturels de type MORB et de verres de synthèse en laboratoire tend à réduire ces effets. Dans nos expériences, nous considérons donc que la structure du verre est homogène et qu'il n'y a pas de zones macroscopiques de diffusion préférentielle.

Les expériences de type émanation de gaz ont souvent été utilisées en géochimie et en thermochronologie pour mesurer les coefficients de diffusion. Elles permettent de remonter au coefficient de diffusion du milieu, en mesurant les quantités de gaz sortant d'un échantillon lorsqu'il est soumis à des paliers de température de durée connue. Pour résoudre ce problème

de diffusion dans le cas d'un échantillon sphérique de rayon  $a$ , on considère une géométrie à symétrie sphérique avec l'origine au centre de l'échantillon (donc le flux est radial), et l'on admet que le milieu est isotrope et que  $D$  est indépendant de la concentration  $C$  et de  $x$  (la distance mesurée depuis le centre). Dans ces conditions, la solution de la seconde loi de Fick (équation 1.3) s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (1.13)$$

En posant les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Pour } t = 0 : \quad & C = C_0 \quad 0 \leq r \leq a \\ & C = 0, \quad r > a \\ \text{Pour } t > 0 : \quad & C = C(r, t), \quad 0 \leq r \leq a \\ & C = 0, \quad r > a \end{aligned}$$

Où  $C_0$  est la concentration initiale d'un élément volatil donné dans la sphère, la solution prend la même forme que les équations de diffusion dans un plan d'épaisseur  $a$  (entre  $r = 0$  et  $r = a$  ; [Crank, 1975]):

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = 1 + \frac{2a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \exp\left(-Dn^2\pi^2 \frac{t}{a^2}\right) \quad (1.14)$$

Avec  $C_1$  la concentration à l'interface ( $a$ ) et  $n$ , un nombre de "pas" ( $1 \leq n \leq \infty$ ) associé à chaque pas de temps. Dans les expériences d'émanation, on ne mesure pas les concentrations de gaz résiduels dans l'échantillon, mais la fraction de gaz émis au cours d'une série de paliers de température croissante et de durée  $t$ . La fraction de gaz est exprimée par le paramètre  $F$  qui est défini par la quantité de gaz  $C_i$  extraite pour le palier de température  $i$  normalisé à la quantité de gaz totale  $C_{tot}$  contenue dans l'échantillon:

$$F = \frac{C_i}{C_{tot}} \quad (1.15)$$

La relation entre  $F$  et  $D$  a été dérivée par Fechtig et Kalbitzer [1966] :

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) e^{-n^2 Bt}, \quad B = \left(\frac{\pi^2}{a^2}\right) D \quad (1.16)$$

Cette formulation ne s'applique que pour le cas d'une fraction  $F$  élevée ( $F \geq 90\%$ ), cas pour lequel la convergence du terme infini est robuste. Reichenberg [1953] a proposé des équations permettant de résoudre les cas des valeurs de  $F$  faibles ou modérées. On entend par faibles et par modérées des fractions  $F$  inférieures à 10% et 90%, respectivement, de la quantité totale en gaz présente dans l'échantillon. On obtient ainsi trois équations qui permettent de traiter tous les cas de figure :

$$F \leq 0.1 \quad F = \frac{6}{\pi^{3/2}} \sqrt{Bt} \quad ; \quad D = \frac{F^2 \pi a^2}{36t} \quad (1.17a)$$

$$0.1 < F < 0.9 \quad F = \frac{6}{\pi^{3/2}} \sqrt{Bt} - \left(\frac{3}{\pi^2}\right) Bt \quad ; \quad D = \frac{a^2}{\pi t} \left(2\pi - \frac{\pi}{3} F - 2\pi \sqrt{1 - \frac{\pi}{3} F}\right) \quad (1.17b)$$

$$F \geq 0.9 \quad F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) e^{-Bt} \quad ; \quad D = -\frac{a^2}{\pi^2 t} \ln\left(\frac{\pi^2}{6} (1 - F)\right) \quad (1.17c)$$

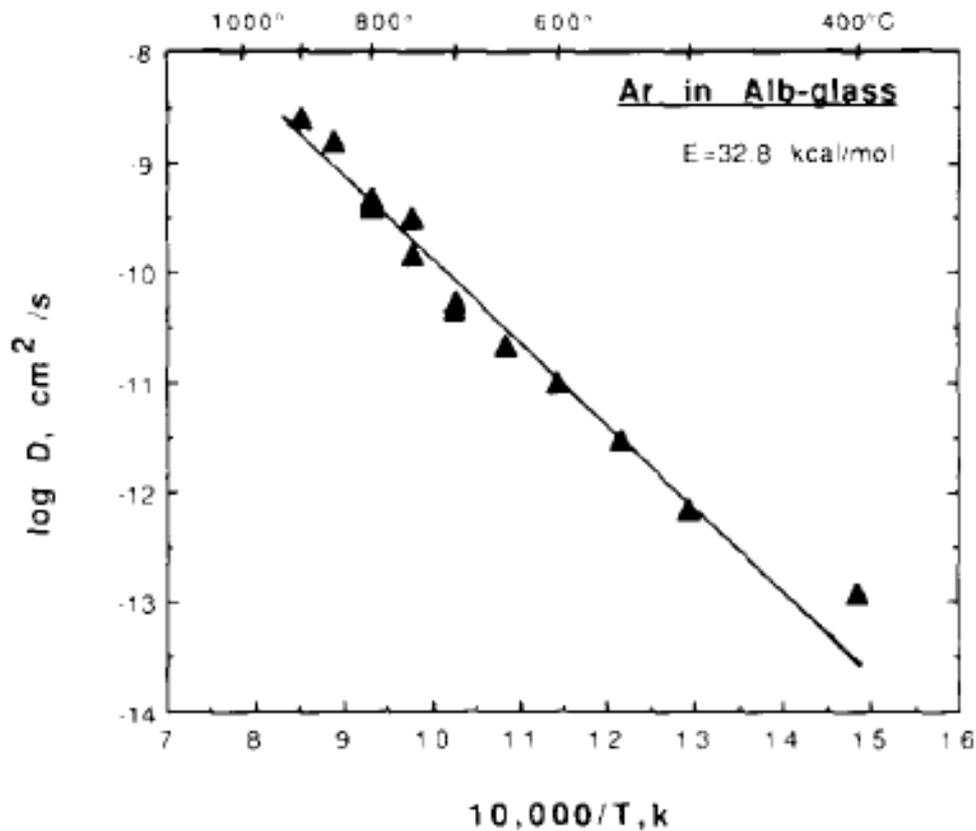
Ainsi, connaissant la taille de l'échantillon (son rayon  $a$ ), nous pouvons extraire le coefficient de diffusion  $D$  de la fraction de gaz mesurée par spectrométrie pour une température et un temps d'extraction donnés. Comme les fractions de gaz émis sont mesurées pour une suite de paliers de température croissante, on a directement accès à la relation entre  $D$  et  $T$ . Les résultats d'une expérience d'émanation sont illustrés sur la Figure 1.11.

### 1.3.5. Autres lois de diffusion

#### Loi de Graham

La loi de Graham stipule que les vitesses de diffusion de deux gaz aux mêmes conditions de température et de pression sont inversement proportionnelles à la racine carrée de leurs masses molaires ou de leurs masses volumiques :

$$\frac{D_A}{D_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}} \tag{1.18}$$



**Figure 1.11** : Diagramme montrant la variation du coefficient de diffusion de l'Ar en fonction de la température dans un verre d'albite [Carroll et Stople, 1991]. Les coefficients de diffusion ont été calculés à partir des fractions de gaz extraites pour des paliers de température croissante.

La loi de Graham peut être dérivée des équations de la théorie cinétique moléculaire :

$$E_{cA} = E_{cB}$$

$$0.5 * m_A * D_A^2 = 0.5 * m_B * D_B^2$$

$$m_A * D_A^2 = m_B * D_B^2$$

Où  $E_c$  est l'énergie cinétique du gaz,  $m$  les masses et  $D$  les diffusivités. Implicitement, la loi de Graham a pour conséquence que le rapport des coefficients de diffusion de deux espèces est indépendant de la température.

### Loi de compensation

La loi dite « de compensation » est une loi empirique proposée par Winchell [1969] qui avait remarqué que les coefficients  $D_0$  et les énergies d'activation  $E_a$  calculés à partir des droites d'Arrhenius de plusieurs espèces diffusant dans le même milieu n'étaient pas indépendants (Figures 1.12 et 1.13). Il a donc proposé qu'il existe une relation linéaire entre les pentes des droites d'Arrhenius,  $E_a$ , et leurs ordonnées à l'origine,  $\text{Log}_{10}(D_0)$  (Figure 1.12b ; voir aussi : [Hofmann, 1980; Hart, 1981]) :

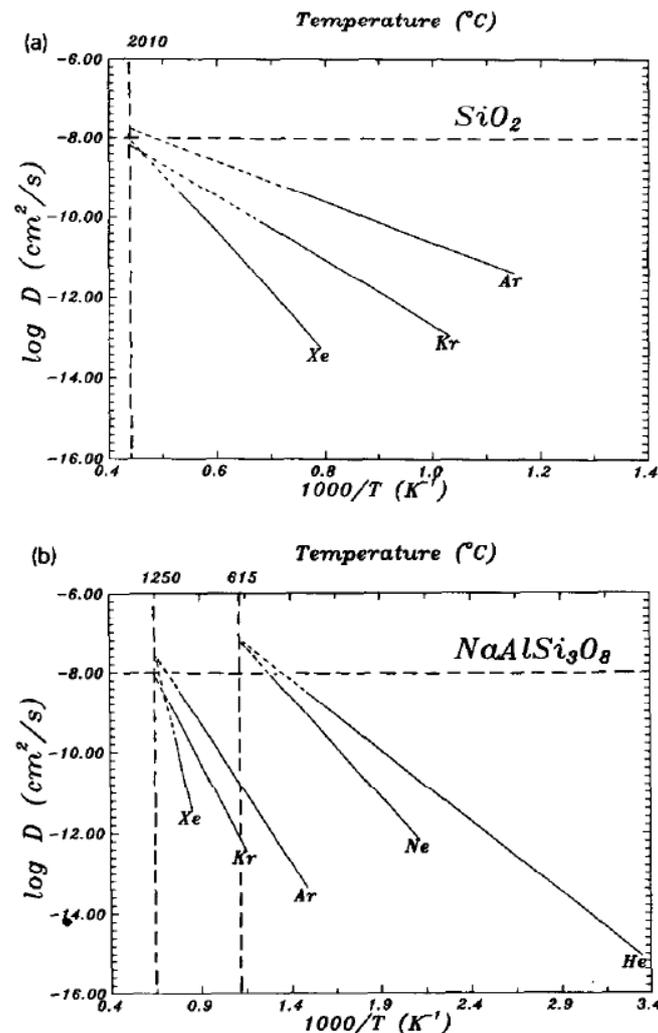
$$\text{Log}_{10}(D_0) = b + a * E_a \quad (1.19)$$

avec une pente  $a$  positive (plus  $E_a$  est élevée, plus  $D_0$  est élevé). Si cette relation linéaire existe, cela implique que les droites d'Arrhenius dans un milieu donné ont un point d'intersection commun (Figure 1.12a) : ce point de convergence permet de définir une température  $T_{\text{iso}}$  (pour *isocinétique*) où toutes les diffusivités sont égales et donc ont compensé leur écart. A partir de la loi d'Arrhenius (équation 1.8), on peut déduire facilement l'expression pour la température  $T_{\text{iso}}$ :

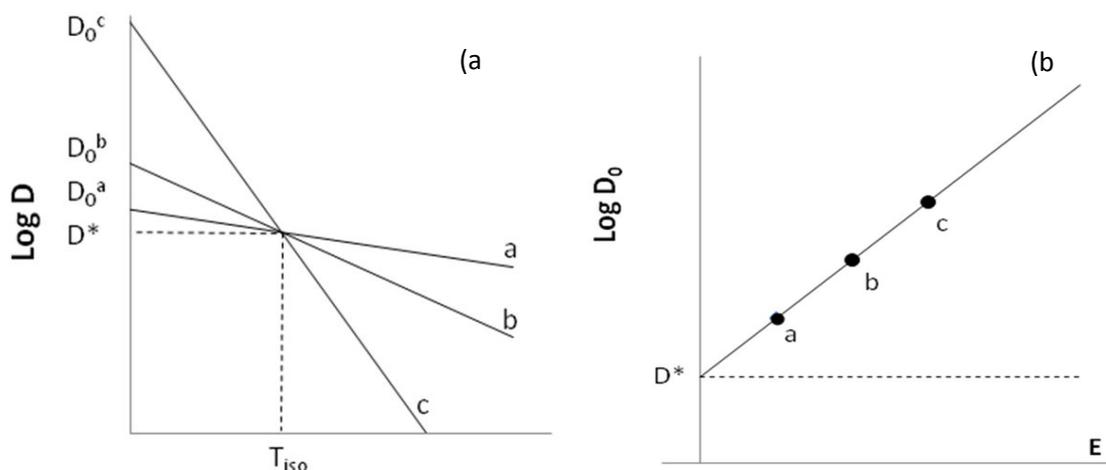
$$\frac{[(Ea^a) - (Ea^b)]}{[\text{Log}(D_0^a) - \text{Log}(D_0^b)] * R} \quad (1.20)$$

Plusieurs études ont mis en évidence une convergence des coefficients de diffusion. Notamment Roselieb et al., [1995] ont montré que la diffusivité des gaz rares dans un verre de silice pure et dans un verre d'albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) tendait à converger vers une même température (Figure 1.13). Zhao et Zheng [2007] trouvent un comportement similaire pour un élément (Ar, H, Pb et Sr), dans plusieurs matrices différentes (quartz, perthite, hornblende, etc.). Cependant, on notera que la loi de compensation reste très empirique et qu'il y a de larges incertitudes dans le calcul de  $T_{\text{iso}}$ . Dans la Figure 1.13b, par exemple, on remarque que les points de convergence des gaz rares lourds et des gaz rares légers sont très nettement

séparés. De plus les croisements des droites de diffusivité sont situés à haute température, voire à très haute température, alors que les données expérimentales sont mesurées à relativement basses températures, généralement dans le verre. Il n'y a pas encore eu d'observation directe (c.-à-d. non extrapolée) de la convergence à haute température des coefficients de diffusion de plusieurs espèces dans un même milieu.



**Figure 1.13** : Coefficients de diffusion des gaz rares dans deux verres (silice pure et albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  ; [Roselieb et al., 1995]). Dans le verre de silice, les droites d'Arrhenius de l'Ar, du Kr et du Xe convergent vers 2280 K. La même tendance est observée pour le verre  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  avec un comportement découplé entre gaz rares lourds et légers. L'origine de ce découplage n'est pas bien comprise.



**Figure 1.12 :** a) Diagramme d'Arrhenius théorique montrant les droites de diffusion de trois éléments a, b et c dans un même milieu. Le point de convergence de ces trois droites définit la température  $T_{iso}$  (isokinetic). b) Relation linéaire entre  $E_a$  (énergie d'activation) et  $\text{Log}(D_0)$  : l'ordonnée à l'origine est  $\text{Log}(D^*)$ , où  $D^*$  est la diffusivité des trois espèces à la température  $T_{iso}$ .

#### 1.4. INFLUENCE DE L'ETAT DE LA MATIERE

La structure des milieux traversés joue un rôle dans les processus physiques contrôlant la diffusion des gaz. Ainsi, un atome d'He est soumis à des contraintes différentes de la part du réseau silicaté selon que le système est à l'état liquide, vitreux ou dans un état transitionnel entre le verre et le liquide. De plus, les comportements entre les différents atomes de gaz rares étudiés (He, Ne et Ar) vont également être distincts. Il est donc primordial de bien comprendre les différents milieux rencontrés et leur impact sur les processus diffusifs.

##### 1.4.1. L'état vitreux : Théorie

Une définition communément admise d'un verre est celle de Doremus [1994] : un verre est un solide amorphe présentant une transition réversible entre un état liquide et un état cristallin. Cette définition prend en compte deux paramètres : la viscosité et l'organisation du réseau atomique. Un verre est donc caractérisé par une résistance à l'écoulement très élevée, au minimum de l'ordre de  $10^{12}$  Pa/s, ce qui l'apparente à un solide, mais il présente également

la caractéristique d'être désordonné au niveau de son réseau. Il ne présente ainsi pas d'ordre à grande distance. L'arrangement des atomes observés en rayons X confirme cet état désordonné [Barton et Guillemet, 2005]. Il est donc légitime d'assimiler le verre à un liquide figé dont tous les mouvements seraient bloqués. Une bonne illustration se trouve dans la comparaison entre les formes cristallines et amorphes de la silice. Dans le cas de la cristobalite (forme cristalline), les tétraèdres formant le réseau sont tous liés entre eux par les quatre oxygènes situés aux sommets de la structure tétraédrique. Le motif de base est répété sur de grandes distances et génère ainsi la structure ordonnée et la symétrie que l'on attribue aux cristaux. Si l'on considère maintenant la forme amorphe, on va retrouver les mêmes assemblages de tétraèdres mais sans ordre à moyennes et grandes distances (donc sans symétrie reconnaissable). Toutefois, si le verre et le liquide partagent certaines propriétés communes, la différence entre ces deux états est claire. Comme l'expriment Parks et Huffmann [1927], "Le verre tel qu'il existe au-dessous de cet intervalle de ramollissement diffère de manière si marquante du liquide qui existe au-dessus, qu'il pourrait bien être considéré comme un état différent de la substance". L'intervalle de ramollissement, mentionné par Parks et Huffmann correspond à la transition vitreuse.

La méthode classique de fabrication d'un verre est par refroidissement rapide d'un liquide. Lors de la chute de température, la viscosité augmente suivant une loi d'Arrhenius puis passe l'intervalle de transition vitreuse. Si le taux de refroidissement est suffisamment élevé, le liquide traverse cet intervalle sans cristalliser et se transforme en verre. On remarque alors que l'obtention de l'état vitreux n'est pas conditionnée par la composition chimique, mais que c'est une caractéristique de la matière condensée. On remarque également que la formation d'un verre est un processus dépendant de la cinétique de refroidissement. Il existe des verres quel que soit le type de liaison chimique et quelle que soit la nature de la substance (minérale ou organique). Les verres peuvent être fabriqués à partir d'une phase liquide comme on l'a expliqué plus haut, mais aussi à partir d'une phase gazeuse ou par amorphisation d'une phase cristalline.

Concernant nos échantillons vitreux, qu'ils soient synthétiques ou naturels, ils proviennent du refroidissement rapide d'un liquide silicaté. Les verres de MORB provenant des rides médio-océaniques ont été trempés par contact avec l'eau de mer. Les verres synthétiques préparés en laboratoire à pression atmosphérique ont été obtenus par refroidissement rapide d'un liquide soit en le versant sur une plaque de cuivre ou en le

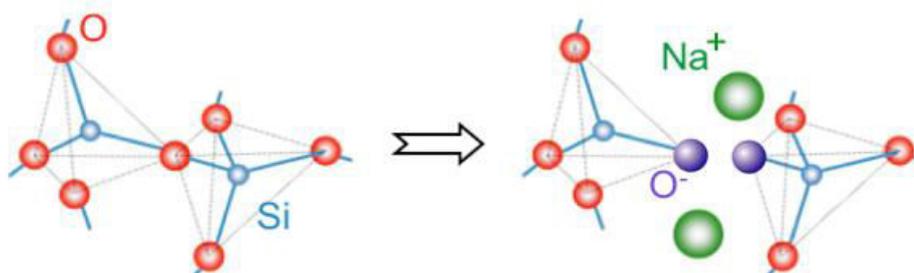
plongeant dans l'eau. Dans le cas des verres synthétisés à haute pression, la transformation de l'état liquide à l'état vitreux se fait lors de la trempe rapide (50-100°C/s) à la fin de l'expérience.

### Structure des verres silicatés

Le modèle proposé par Zachariasen [1932] et Warren [1933], dit modèle continu, rend parfaitement compte de la vision que l'on a de la structure d'un verre silicaté : à savoir, un enchaînement de tétraèdres ou de polyèdres liés par leurs atomes d'oxygène et formant un réseau vitreux silicaté. Dans ce schéma, on peut distinguer deux catégories de cations : ceux qui vont constituer le réseau vitreux et ceux qui vont altérer ce réseau. Les premiers sont dits "formateurs de réseau" et présentent des liaisons covalentes. Ils s'ordonnent généralement en tétraèdres (cas du silicium ou de l'aluminium) ou en triangles (cas du bore) et forment des structures polyédriques à une dimension (chaînes), deux dimensions (feuillet) ou trois dimensions (charpentes). Les cations de la deuxième catégorie ont l'effet inverse et sont appelés « modificateurs de réseaux » : ces cations cassent les liaisons covalentes et provoquent une dépolymérisation du réseau. Les liaisons ioniques qui caractérisent ces éléments sont responsables de cette dépolymérisation. Parmi les modificateurs de réseau, on trouve principalement les alcalins et les alcalino-terreux. Pour compléter le tour des éléments constituant la structure vitreuse, il faut inclure les anions qui constituent la moitié du réseau. Dans ce sous réseau, l'élément majoritaire est l'oxygène qui peut occuper trois positions différentes : i) les oxygènes dits « pontants » effectuent les liaisons entre les tétraèdres et n'ont donc pas de charge effective ; ii) les oxygènes « non pontants » sont associés à un seul tétraèdre et possèdent une charge résiduelle ; et iii) les oxygènes « libres » ne sont associés à aucun tétraèdre.

Cette classification nous permet de voir l'effet de l'ajout d'éléments dépolymérisants dans la structure. Si l'on considère le cas le plus simple, celui de la silice pure, on a un réseau complètement polymérisé avec des oxygènes pontants pour tous les tétraèdres de silicium. L'incorporation de  $\text{Na}_2\text{O}$  dans le réseau de la silice provoque la rupture des liaisons covalentes et la fragmentation du réseau (Figure 1.14). Ceci a pour conséquence directe une chute de la viscosité de plusieurs ordres de grandeur quand on passe du système  $\text{SiO}_2$  au système  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  [Richet et Neuville, 1992].

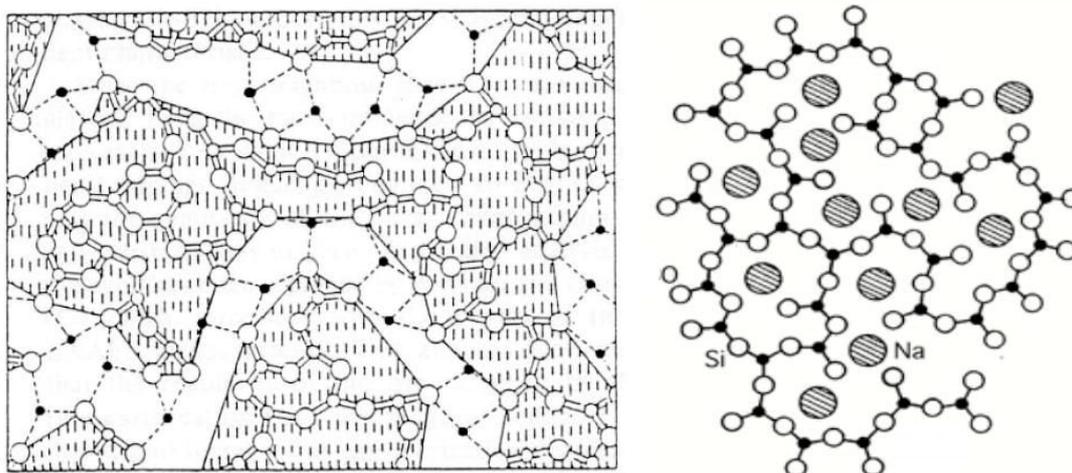
La structure vitreuse proposée par Zachariasen [1932] et Warren [1933] permet de décrire les régimes diffusifs en termes de probabilités de sauts par rapport un nombre de sites disponibles fixes et séparés par un potentiel d'énergie constant. Les processus de diffusion sont alors uniquement des processus thermiquement activés qui permettent à l'atome de gaz rare de franchir la barrière de potentiel séparant deux sites diffusifs (Figure 1.15).



**Figure 1.14** : Rupture d'une liaison Si-O-Si par introduction d'une molécule  $\text{Na}_2\text{O}$  dans le réseau de silice. Rouge = O pontant ; violet = O non pontant.

Greaves [1985] a proposé un second modèle de réseau vitreux appelé "Modified Random-Network" (MRN). Dans ce modèle, les cations modificateurs de réseaux ne sont pas distribués aléatoirement, contrairement au modèle de Zachariasen [1932], et ils obéissent à des distances atomiques cation-cation et cation-oxygène bien spécifiques.

Neuville [2006] a confirmé, par des mesures de viscosité dans des verres de composition  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ , que les distributions de Na et de Ca ne sont pas aléatoires dans le réseau. Selon ce nouveau modèle, le réseau vitreux silicaté serait constitué de régions dominées par les cations formateurs de réseaux et présentant des ordres à faibles et moyennes distances, séparés par des "canaux" formés de cations modificateurs de réseaux (alcalins et alcalino-terreux). D'un point de vue diffusif, il est évident que cette structure présente des propriétés particulières et qu'elle doit faciliter le déplacement des alcalins et alcalino-terreux, et également des volatils, notamment des gaz rares (Figure 1.15). On peut donc anticiper que les expériences de diffusion apportent une meilleure compréhension de la structure des verres silicatés. Doremus (1994) avait déjà suggéré que l'étude des phénomènes de diffusion et de solubilité apporte des informations importantes sur la structure interne des verres.



**Figure 1.15:** Comparaison de deux modèles de verre silicaté. A droite, modèle de réseau vitreux proposé par Zachariasen [1932] : le silicium est représenté par les petits cercles noirs, l'oxygène par les cercles blancs et le sodium par les grands cercles barrés. A gauche, modèle de réseau vitreux proposé par Greaves [1985] : le silicium est représenté par les petits cercles blancs, l'oxygène par les grands cercles blancs et le sodium par les petits cercles noirs.

#### 1.4.2. Vers le liquide : la transition vitreuse

Le passage d'un matériel de l'état vitreux à l'état liquide se fait sur un intervalle de température bien particulier que l'on nomme la transition vitreuse. On parle souvent de température de transition vitreuse,  $T_g$ , qui est définie comme la température à laquelle la viscosité du matériel est égale à  $10^{12}$  Pa.s. Cependant il faut garder en mémoire que la transition verre  $\leftrightarrow$  liquide se fait sur un intervalle de température et non pas à une température fixe, et que cet intervalle varie avec la cinétique de refroidissement ou de chauffe [Askarpour et al., 1993]. Cet intervalle est marqué par une continuité des paramètres thermodynamiques de premier ordre tels que le volume ou l'enthalpie, et des variations rapides, dépendant des conditions cinétiques de la transition, d'autres paramètres tels que la capacité calorifique. Dans le cas d'une transition verre  $\rightarrow$  liquide, l'augmentation de la température provoque une augmentation du volume du verre. Le nombre d'arrangements possibles des unités tétraédriques augmente avec la température. Les atomes constituant le verre se libèrent des puits de potentiel dans lesquels ils étaient figés, ce qui permet des phénomènes de relaxation impliquant de nouvelles configurations structurales du réseau silicaté [Moynihan, 1996, Dingwell et Webb, 1990].

### 1.4.3. L'état liquide

L'état liquide est caractérisé par des temps de relaxation rapides. Pour bien comprendre les propriétés structurales du liquide silicaté, il est important d'introduire la notion de relaxation structurale. Si l'on soumet un liquide silicaté à un changement fort de température, les réarrangements structuraux résultant de ce changement ne vont pas se faire instantanément : le temps nécessaire pour atteindre la nouvelle configuration est appelé le temps de relaxation ( $\tau$ ). Il peut être défini de la façon suivante: un liquide possède un grand nombre d'états configurationnels différents [Goldstein, 1969, 1976]. Quand la température du système chute, le temps de relaxation ( $\tau$ ) augmente jusqu'à ce que le liquide ne puisse plus procéder à des réarrangements structuraux. Si ce refroidissement est assez rapide, alors le liquide se fige et donne le verre.

Le refroidissement peut être assimilé à des sauts instantanés de température  $\Delta T$ , ( $= T_{fi} - T_i$ , où  $T_{fi}$  et  $T_i$  sont les températures finales et initiales respectivement) suivis d'une période  $\Delta t$  pendant laquelle la température du système reste égale à  $T_{fi}$ . Or, la viscosité du liquide ( $\eta$ ) du nouvel état ( $T_{fi}$ ) vaut encore celle de la température ( $T_i$ ) soit  $\eta_i$ . Le processus de relaxation va alors permettre au système d'adapter la viscosité de l'état initial ( $\eta_i$ ) au nouvel état associé à la température finale ( $\eta_{T_{fi}}$ ). Pour caractériser la cinétique de cette évolution, on définit des temps de relaxation viscosimétrique ( $\tau_n$ ) qui correspondent aux temps nécessaires pour que la viscosité du liquide s'équilibre [Neuville, 1992]:

$$\tau_n = \frac{\eta - \eta_{T_{fi}}}{\frac{\partial \eta}{\partial T}} \quad (1.21)$$

On remarque dès lors que si  $\tau_n \ll \Delta t$  alors le système a le temps d'équilibrer sa structure avec la nouvelle température, ce qui caractérise l'état liquide (ou du verre à l'équilibre thermodynamique).

## 1.5. POSITIONNEMENT DU SUJET DE THESE

### Conclusion de l'étude bibliographique :

- La diffusivité joue un rôle de première importance dans la cinétique du dégazage magmatique et dans l'évolution des rapports élémentaires et isotopiques au sein de la phase gazeuse des échantillons volcaniques.
- Les modèles de dégazage à l'équilibre et hors équilibre mettent en jeu des phénomènes complexes, faisant intervenir la solubilité, la diffusivité, les vitesses de remontée des laves, etc. Une meilleure compréhension du comportement de la phase gazeuse, depuis la nucléation des bulles en profondeur jusqu'à l'éruption de la lave et son refroidissement en surface, est nécessaire.
- Les phénomènes de contamination atmosphérique lors de l'éruption et du refroidissement des produits volcaniques sont mal contraints. Ils peuvent entraîner des fractionnements élémentaires et isotopiques au sein de l'échantillon. Le manque de données expérimentales sur les coefficients de diffusion ne permet pas de déterminer à quel stade (syn- ou post-éruptif) et dans quelles conditions (à chaud ou à froid) se fait la contamination atmosphérique.
- La structure du réseau silicaté subit des évolutions complexes avec l'augmentation de la température, *a fortiori* dans l'intervalle de température de la transition vitreuse. L'impact de ces évolutions sur la diffusivité est encore mal compris, et les relations entre la viscosité du réseau et les coefficients de diffusion des gaz rares peu étudiées.

### Stratégie expérimentale

Le choix des compositions de notre étude est clairement orienté vers des basaltes simplifiés de composition CMAS (CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) dopés en gaz rares. L'objet de cette thèse est d'étudier les mécanismes de diffusion des gaz rares dans des compositions basaltiques ou analogues, dans l'état vitreux et liquide. Les applications portent d'une part sur le comportement de la phase gazeuse lors des phénomènes de dégazage, et d'autre part sur le "regazage" des échantillons volcaniques par diffusion des composants atmosphériques pendant ou après la trempe. Ce phénomène non négligeable (au vu de l'importance de la contamination atmosphérique observée dans les verres mis en place près de la surface) est

source de nombreux fractionnements cinétiques qui peuvent influencer les rapports isotopiques et élémentaires au sein des verres basaltiques ou rhyolitiques et au sein des bulles.

Les questions posées au cours de cette thèse sont donc :

Les processus cinétiques se produisant à l'état vitreux ou lors de la transition vitreuse peuvent-ils être responsables des fractionnements cinétiques observés dans les bulles ?

Les coefficients de diffusion peuvent-ils contraindre les temps éruptifs nécessaires pour expliquer les fractionnements mesurés dans les bulles des laves éruptées ?

### **Choix des gaz rares He-Ne-Ar.**

Afin de suivre les comportements des gaz dissous dans le milieu, nous avons choisi des traceurs parmi la gamme des gaz rares et de leurs isotopes. Pour des raisons expérimentales et analytiques, nous avons opté pour une étude limitée à l' $^4\text{He}$ , le  $^{20}\text{Ne}$  et les isotopes 36 et 40 de l'Ar. En effet, la gamme des températures d'intérêt s'étend depuis l'état vitreux (400 K) jusque dans l'état liquide (1650 K). Afin de réduire la durée des expériences, on a opté pour des gaz diffusant relativement vite tels que l'He et le Ne (et dans une moindre mesure Ar) plutôt que le Kr ou le Xe qui ont des rayons atomiques beaucoup plus grands et donc des coefficients de diffusion plus faibles. Ce choix a une importance cruciale dans l'état vitreux à basse température, où nous avons observé que, même pour des durées supérieures à plusieurs heures, les quantités d'argon extraites ne sont pas suffisantes pour effectuer des mesures correctes.

De plus, il était difficile de réaliser, dans la durée d'une thèse, une étude de tous les gaz rares compte tenu du temps requis pour effectuer les analyses au spectromètre de masse. En effet, ceci nous aurait obligé à découpler les analyses des gaz rares afin de mesurer précisément les isotopes de chaque élément. Les conditions de source du spectromètre sont en effet réglées pour un élément en particulier. Il est possible, toutefois, de les faire varier au cours de l'analyse d'un seul échantillon, mais les phénomènes d'hystérèse de l'aimant empêche tout saut brutal entre des masses éloignées (par exemple, de la masse 132 [Xe] à la masse 20 [Ne]). Le problème est d'autant plus sensible que les largeurs des pics se réduisent avec la masse de l'élément. Afin de tenir les délais, nous avons donc choisi de nous limiter au triplet He-Ne-Ar. En plus des isotopes  $^{36}\text{Ar}$  et  $^{40}\text{Ar}$ , l'analyse de l'isotope 38 était prévue initialement, mais des anomalies ont été observées au cours des mesures. Ces anomalies

étaient soit dues à la combinaison des quantités très faibles à analyser et des phénomènes d'hystérèse de l'aimant, soit à des contaminations par un hydrocarbure ( $C_3H_2$ ) lors de l'analyse. Nous avons également effectué quelques analyses des teneurs en Xe sans résultat probant, probablement à cause des très faibles coefficients de diffusion de ce gaz dans nos gammes de températures (400-1200 K).

### **Simplification des verres.**

Les compositions des verres étudiés sont des compositions simplifiées réduites aux oxydes majeurs qui constituent les MORB et autres verres naturels : CaO, MgO,  $Al_2O_3$  et  $SiO_2$  (FeO a été exclu car il complique singulièrement l'étude expérimentale). La complexité compositionnelle des verres naturels rend difficile i) leur synthèse en laboratoire et ii) l'interprétation des données de diffusion et de leurs relations avec la structure du verre. Nous avons donc travaillé sur des verres représentatifs mais simplifiés des verres basaltiques de type MORB. Par rapport aux verres naturels, les verres fabriqués en laboratoire sont homogènes et purement vitreux, et sont donc en bonne adéquation avec le modèle mathématique utilisé pour résoudre des équations de diffusion. Pour comparaison, nous avons également analysé des verres dans des systèmes naturels biphasés (verre + bulles), voire triphasés (verre + bulles + cristaux). Nous avons au total synthétisé 6 verres CMAS, avec une variabilité de la silice comprise entre 46 et 65 mol% de silice. Certains des verres ont été fabriqués à pression atmosphérique, d'autres sous pression (12 kbar).

### **Mécanismes de diffusion dans le verre et le liquide.**

Afin d'obtenir une compréhension globale des processus diffusifs sur la gamme de température allant des conditions magmatiques jusqu'à la trempe des produits volcaniques, les coefficients de diffusion des gaz rares ont été déterminés expérimentalement à la fois dans l'état vitreux et dans l'état liquide. Pour des raisons de cohérence, nous avons utilisé les mêmes compositions pour les mesures dans les verres et dans les liquides.

Pour l'étude de la diffusion dans les verres, on a utilisé la technique des expériences d'émanation basée sur les travaux de McDougall et Harrison (1988) et de Farley (1999). Le dispositif était déjà en place, notamment pour des extractions séquentielles lors des analyses thermo-chronologiques, ce qui a permis un gain de temps précieux. Pour les mesures des coefficients de diffusion dans le liquide, le choix de la configuration expérimentale a fait

l'objet d'une longue phase de test. Le protocole finalement retenu est basé sur la diffusion uniaxiale des gaz rares dans un cylindre de liquide contenu dans un tube de platine, le tout suspendu dans un four à atmosphère contrôlée.

L'ensemble des techniques expérimentales et analytiques est présenté dans le chapitre 2. Les résultats expérimentaux et les applications aux systèmes naturels font l'objet du chapitre 3.

### **Vers un modèle de diffusion.**

Pour pouvoir pleinement exploiter nos nouvelles données expérimentales, nous avons décidé de construire un modèle de diffusion des gaz rares considérés dans cette étude. La simulation est basée sur la résolution numérique des équations aux dérivées partielles et est focalisée sur les processus diffusifs qui opèrent pendant la trempe des produits volcaniques. Ces développements et leurs résultats font l'objet des chapitres 4 et 5.

## 1.6. REFERENCES

- Allard, P.**, 1986. Géochimie isotopique et origine de l'eau, du carbone et du soufre dans les gaz volcaniques: zones de rift, marges continentales et arcs insulaires. Travaux Universitaires – Thèse d'Etat, 415.
- Allard, P.**, Burton, M., Muré, F., 2005. Spectroscopic evidence for a lava fountain driven by previously accumulated magmatic gas. *Nature*, 433, 407–410.
- Allègre, C.J.**, Staudacher, T. and Sarda, P., 1987. Rare gas systematics: formation of the atmosphere, evolution and structure of the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 81, 127–150.
- Allegre, C.J.**, Moreira, M., Staudacher, T., 1995.  $^4\text{He}/^3\text{He}$  dispersion and mantle convection. *Geophysical Research Letters*, 22, 2325–2328.
- Anderson, D.L.**, 1998. The helium paradoxes. *Prod. Natl. Acad. Sci. USA*, 95, 4822–4827.
- Askarpour, V.**, Manghnani, M. H. and Richet, P., 1993. Elastic properties of diopside, anorthite, and grossular glasses and liquids: a Brillouin scattering study up to 1400 K. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 98, 17683–17689.
- Aubaud, C.**, Pineau, F., Jambon, A. and Javoy, M., 2004. Kinetic disequilibrium of C, He, Ar and carbon isotopes during degassing of mid–ocean ridge basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 222, 391–406.
- Ballentine, C.J.**, Van Keken, P.E., Porcelli, D. and Hauri, E.H., 2002. Numerical models, geochemistry and the zero–paradox noble–gas mantle. *Philosophical transactions of the royal society A*, 360, 2611–2631.
- Barton, J.** and Guillemet, C., 2005. Le verre. *Science et Technologie*, p464.
- Baxter, E.F.**, 2010. Diffusion of noble gases in minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 72, 509–557.
- Behrens H.**, 1992. Na and Ca tracer diffusion in plagioclase glasses and supercooled melts. *Chemical geology*, 96, 267–275.
- Behrens, H.** and Zhang Y, 2001. Ar diffusion in hydrous silicic melts: implications for volatile diffusion mechanisms and fractionation. *Earth and Planetary Science Letters*, 192, 363–376.
- Blundy, J.** and Cashman, K., 2001. Ascent–driven crystallization of dacite magmas at Mount St Helens, 1980–1986. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 140, 631–650.
- Blundy, J.**, Cashman, K. and Humphreys, M., 2006. Magma heating by decompression–driven crystallization beneath andesite volcanoes. *Nature*, 443, 76–80.
- Bottinga, Y.** and Javoy, M., 1989b. MORB degassing – evolution of  $\text{CO}_2$ . *Earth and Planetary Science Letters*, 95, 215–225.
- Bottinga, Y.** and Javoy, M., 1990. MORB degassing – bubble growth and ascent. *Chemical Geology*, 81, 255–270.
- Broadhurst, C.L.**, Drake M.J., Hagee, B.E. and Bernatowicz, T.J., 1990. Solubility and partitioning of Ar in anorthite, diopside, forsterite, spinel, and synthetic basaltic liquids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 299–309.

- Broadhurst**, C.L., Drake M.J., Hagee, B.E. and Bernatowicz, T.J., 1992. Solubility and partitioning of Ne, Ar, Kr and Xe in minerals and synthetic basaltic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 709–723.
- Burgisser** A. and Gardner J.E., 2004. Experimental constraints on degassing and permeability in volcanic conduit flow. *Bulletin of volcanology*, 67, 42–56.
- Burnard**, P., 1999. The bubble-by-bubble volatile evolution of two mid-ocean ridge basalts. *Earth and Planetary Sci. Lett.*, 174, 199–211.
- Burnard**, P., 2001. Correction for volatile fractionation in ascending magmas: noble gas abundances in primary mantle melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 2605–2614.
- Burnard**, P., 2004. Diffusive fractionation of noble gases and helium isotopes during mantle melting. *Earth and Planetary Science Letters*, 220, 287–295.
- Burnard**, P., Graham, D., and Turner, G., 1997. Vesicle-Specific Noble Gas Analyses of Popping Rock: Implications for Primordial Noble Gases. *Earth Science*, 276, 568–571.
- Burnard**, P. G., Graham, D. W., and Farley, K. A., 2002. Mechanisms of magmatic gas loss along the Southeast Indian Ridge and the Amsterdam –St. Paul Plateau. *Earth and Planetary Science Letters*, 203, 131–148.
- Burnard**, P., Harrison, D., Turner, G., and Nesbitt, R., 2003. Degassing and contamination of noble gases in Mid-Atlantic Ridge basalts. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4, 1–20.
- Burton**, M., Allard, P., Murè, F., 2003. FTIR remote sensing of fractional magma degassing at Mount Etna, Sicily. *Geological Society of London*, 213, 281–293.
- Carroll** M.R., and Stolper E.M., 1991. Argon solubility and diffusion in silica glass: Implications for the solution behavior of molecular gases. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 55, 211–225.
- Carroll** M.R., and Stolper E.M., 1993. Noble gas solubilities in silicate melts and glasses: New experimental results for argon and the relationship between solubility and ionic porosity. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 57, 5039–5051.
- Carslaw**, H.S. and Jaeger, J.C., 1959. *Conduction of heat in solids* Second edition Oxford, Clarendon Press, 510.
- Cartigny** P., Jendrzewski, N., Pineau, F., Petit, E. and Javoy, M., 2001. Volatile (C, N, Ar) variability in MORB and the respective roles of mantle source heterogeneity and degassing: the case of the Southwest Indian Ridge. *Earth and Planetary Science Letter*, 194, 241–257.
- Chamorro-Perez**, E.M., Gillet, P. and Jambon, A., 1996. Argon solubility in silicate melts at very high pressures: experimental set-up and preliminary results for silica and anorthite melts, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 145, 97.
- Chamorro-Perez**, E.M., Gillet, P., Jambon, A., MacMillan, P.F. and Badro J., 1998. Low argon solubility in silicate melts at high pressure, *Nature*, 393, 352.
- Cherniak**, D.J., 2003. REE diffusion in feldspar. *Chemical Geology*, 193, 25–41.
- Clarke** W.B., Marty, B., Craig H., 1969. Excess  $^3\text{He}$  in the sea: Evidence for terrestrial primordial helium. *Earth and Planetary Science Letters*, 6, 498.
- Class**, C. and Goldstein, S.L., 2005. Evolution of helium isotopes in the Earth's mantle. *Nature*, 436, 1107–1112.

- Colin**, A., 2010. Contraintes sur les processus de dégazage des dorsales océaniques par la géochimie des volatils et la pétrologie des laves basaltiques. Travaux Universitaires – Thèse d'Etat, 247.
- Colin**, A., Burnard, P., Graham, D.W. and Marrocchi, Y., 2011. Plume–ridge interaction along the Galapagos spreading center: discerning between gas loss and source effects using neon isotopic compositions and  $^4\text{He}$ – $^{40}\text{Ar}^*$ – $\text{CO}_2$  relative abundances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 1145–1160.
- Colin**, A., Faure F. and Burnard, P., 2013. Timescales of convection in magma chambers below the Mid–Atlantic ridge from melt inclusions investigations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 164, 677–691.
- Crank** J., 1975/ The Mathematics of Diffusion, second ed. Clarendon Press, Oxford, p413.
- Cussler**, E.L., 1976. Multicomponent diffusion. Elsevier, Amsterdam, 176.
- Des Marais**, D.J and Moore, J.G., 1984. Carbon and its isotopes in mid–oceanic basaltic glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 69, 43–57.
- Dingwell**, D.B. and Webb, S.L., 1990. Relaxation in silicate melts. *European Journal of Mineralogy*, 4, 427–449.
- Dixon**, J.E., Stople, E. and Delaney, J.R., 1988. Infrared spectroscopic measurements of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in Juan de Fuca Ridge basaltic glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 90, 87–104.
- Doremus**, R.H., 1966. Physical solubility of gases in fused silica. *Journal of the American Ceramic Society*, 49, 461–462.
- Doremus** R.H., 1994. Glass science, second edition, Wiley and Sons Inc., New York, 349.
- Dunbar**, N.W. and Kyle, P.R., 1993. Lack of volatile gradient in the Taupo plinian–ignimbrite transition; evidence from melt inclusion analysis. *American Mineralogist*, 78, 612–618.
- Eichelberger**, Carrigan, C.R., Westrich, H.R., Price R.H., 1986. Non–explosive silicic volcanism. *Nature*, 323, 598–602.
- Eichelberger**, J.C., 1995. Silicic volcanism: ascent of viscous magmas from crustal reservoirs. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 23, 41–63.
- Exley**, R.A., Mathey, D.P., Clague, D.A. and Pillinger, C.T., 1986. Carbon isotope systematics of a mantle hotspot – a comparison of Loihi seamount and MORB glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 78, 189–199.
- Farley**, K.A., Reiners, P. and Neno, V., 1999. An apparatus for high–precision helium diffusion on (U–Th)/He ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 4223–4229.
- Fechtig**, H. and Kalbitzer, S., 1966. The diffusion of Ar in potassium bearing solids. In *Potassium Argon Dating*, Ed. Schaeffer, O.E. and Zähringer, J., Springer–Verlag, 68–107.
- Frank**, R.C., Swets, D.E. and Lee, R.W., 1961. Diffusion of neon isotopes in fused quartz. *The Journal of Chemical Physics*, 35, 1451.
- Gardner**, J.E., Hilton, M. and Carroll, M.R., 1999. Experimental constraints on degassing of magma: isothermal bubble growth during continuous decompression from high pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 168, 201–218.

- Gardner**, J.E., Hilton, M. and Carroll, M.R., 2000 Bubble growth in highly viscous silicate melts during continuous decompression from high pressure. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 64, 473–483.
- Gerlach**, T.M., 1989. Degassing of carbon dioxide from basaltic magma at spreading centers: II. Mid–oceanic ridge basalts. *Journal of volcanology and geothermal research*, 39, 221–232.
- Geyer**, U., Johnson, W.L., Schneider, S., Qiu, Y., 1996. Small atom diffusion and breakdown of the Stokes–Einstein relation in the supercooled liquid state of the  $Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  alloy. *Applied Physics Letters*, 69, 2492.
- Ghiorso**, M.S., 1987. Chemical mass transfer in magmatic processes III. Crystal growth, chemical diffusion and thermal diffusion in multicomponent silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 96, 291–313.
- Goldstein**, M., 1969. Viscous liquids and the glass transition: a potential energy barrier picture. *J. Chem. Phys.*, 51, 3728.
- Goldstein**, M., 1976. Viscous liquids and the glass transition. V. Sources of the excess specific heat of the liquid. *J. Chem. Phys.*, 64, 7467.
- Gonnermann**, H.M. and Mukhopadhyay S., 2007. Non–equilibrium degassing and a primordial source for helium in ocean–island volcanism. *Nature*, 2007, 449, 1037–1040.
- Graham**, D.W., 2002. Noble gas isotope geochemistry of Mid–oceanic Ridge and Ocean Island Basalts: characterization of mantle source reservoir. *Review in mineralogy and geochemistry*, 47, 247–317.
- Graham**, D.W., Christie D.M., Harpp, K.S. and Lupton, J.E., 1993. Mantle plume helium in submarine basalts from the Galápagos platform. *Science*, 262, 2023–2026.
- Graham**, D.W., Lupton, J.E., Spera, F.J. and Christie, D.M., 2001. Upper–mantle dynamics revealed by helium isotope variations along the southeast Indian ridge. *Nature*, 409, 701–703.
- Greaves**, G. N., 1985. Exafs and the structure of glass. *Journal of Non–Crystalline Solids* 71, 203–217.
- Grove**, T.L., Baker, M.B. and Kinzler, R.J., 1984. Coupled CaAl–NaSi diffusion in plagioclase feldspar: Experiments and applications to cooling rate speedometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2113–2121.
- Guillot**, B. and Sarda, P., 2006. The effect of compression on noble gas solubility in silicate melts and consequences for degassing at mid–ocean ridges. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 70, 1215–1230.
- Harrison**, T.M., Duncan, I. and McDougall, I., 1985. Diffusion of  $^{40}Ar$  in biotite: Temperature, pressure and compositional effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2461–2468.
- Hart**, S.R., 1981. Diffusion compensation in natural silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 279–291.
- Hayatsu** A. and Waboso C.E., 1985. The solubility of rare gases in silicate melts and implications for K–Ar dating. *Chemical Geology: Isotope Geosciences section*, 52, 97–102.

- Hofmann**, A.W., 1980. Diffusion in natural silicate melts: a critical review. *Physics of magmatic processes*, Bowen volume II. Princeton University Press, 385–417.
- Hofmann**, A.W. and Magaritz, M., 1977. Diffusion of Ca, Sr, Ba, and Co in a basalt melt: implications for the geochemistry of the mantle. *Journal of Geophysical Research*, 82, 5432–5440.
- Hilton**, D.R., Grönvold, K., Macpherson, C.G. and Castillo, P.R., 1999. Extreme  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios in northwest Iceland: constraining the common component in mantle plumes. *Earth and Planetary Science Letters*, 173, 53–60.
- Jambon**, A., 1982. Tracer diffusion in granitic melts: A critical review. In: Hargraves, R.B., Ed., *Physics of Magma Processes*. Princeton University Press, Princeton, 385–417.
- Jambon**, A. and Carron J.P., 1976. Diffusion of Na, K, Rb and Cs in glasses of albite and orthoclase composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 897–903.
- Jambon**, A., and Semet, M.P., 1978. Lithium diffusion in silicate glasses of albite, orthoclase, and obsidian composition: an ion-microprobe determination. *Earth and Planetary Science Letters*, 37, 445–450.
- Jambon** A., Weber, H., Braun, O., 1986. Solubility of He, Ne, Ar, Kr, Xe in a basalt melt in the range of 1250–1600°C : Geochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 401–408.
- Jaupart**, C and Vergnolle, S., 1988. Laboratory models of Hawaiian and Strombolian eruptions. *Nature*, 331, 58 – 60.
- Jaupart**, C and Vergnolle, S., 1989. The generation and collapse of a foam layer at the roof of a basaltic magma chamber. *Journal of Fluid Mechanics*, 203, 347–380.
- Kaneoka**, I., 1980. Rare gas isotopes and mass fractionation: an indicator of gas transport into or from a magma. *Earth and Planetary Science Letters*, 49, 284–292.
- Kirsten**, T., 1968. Incorporation of rare gases in solidifying enstatite melts. *Journal of Geophysical Research*, 73, 2807–2810.
- Kress**, V.C. and Ghiorso, M.S., 1993. Multicomponent diffusion in  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  and  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 4453–4466.
- Kress**, V.C. and Ghiorso, M.S., 1995. Multicomponent diffusion in basaltic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 313–324.
- Kurz**, M.D. and Jenkins W.J., 1981. The distribution of helium in oceanic basalt glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 53, 41–54.
- Kurz**, M.D., Jenkins, W.J., Schilling, J.G. and Hart, S.R., 1982. Helium isotopic variations in the mantle beneath the central North Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 58, 1–14.
- Kurz** M.D., Jenkins, W.J., Hart S.R. and Clague, D., 1983. Helium isotopic variations in volcanic rocks from Loihi Seamount and the Island of Hawaii. *Earth and Planetary Science*, 66, 388–406.
- Kurz**, M.D., Curtice, J., Lott, D.E. and Solow, A., 2004. Rapid helium isotopic variability in Mauna Kea shield lavas from the Hawaiian Scientific Drilling Project. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5, 35.
- Lange**, R.A. and Carmichael, I.S., 1987. Densities of  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-MgO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  liquids: New measurements and derived partial molar properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2931–2946.

- Larsen**, J.F. and Gardner J.E., 2004. Experimental study of water degassing from phonolite melts: implications for volatile oversaturation during magmatic ascent. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 134, 109–124.
- Lasaga**, A.C., 1979. Multicomponent exchange and diffusion in silicates. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 43, 455–469.
- Lasaga** A.C., 1998. *Kinetic Theory in the earth science*. Princeton series in geochemistry. Princeton University pressed, 817.
- Leshner**, C.E., Hervig, R.L. and Tinker, D., 1996. Self diffusion of network formers (silicon and oxygen) in naturally occurring basaltic liquid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 405–413.
- Liang**, Y., Richter, F.M. and Chamberlin, L., 1997. Diffusion in silicate melts: III. Empirical models for multicomponent diffusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 5295–5312.
- Lupton**, J.E. and Craig, H., 1975. Excess  $^3\text{He}$  in oceanic basalts: Evidence for terrestrial primordial helium. *Earth and Planetary Science Letters*, 26, 133–139.
- Lux**, G., 1987. The behavior of noble gases in silicate liquids: Solution, diffusion, bubbles and surface effects, with applications to natural samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1549–1560.
- Mahoney** J.J., Natland, J.H., White, W.M., Poreda, R., Bloomer, S.H., Fisher, R.L. and Baxter, A.N., 1989. Isotopic and geochemical provinces of the western Indian Ocean Spreading Centers. *Journal of Geophysical Research–Solid Earth*, 94, 4033–4052.
- Mamyrin**, B.A. and Tolstikhin I.N., 1969. Anomalous isotopic composition of helium in volcanic gases. *Doklady Akademii Nauk, SSSR*, 184, 1197.
- Marrocchi**, Y. and Toplis, M.J., 2005. Experimental determination of Argon solubility in silicate melts: an assessment of the effects of liquid composition and temperature. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 69, 5765 – 5776.
- Marty**, B., 1995. Nitrogen content of the mantle inferred from  $\text{N}_2$ –Ar correlation in oceanic basalts. *Nature*, 377, 326 – 329.
- Marty**, B. and Tolstikhin, I.N., 1998.  $\text{CO}_2$  fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes. *Chemical Geology*, 145, 233–248.
- Marty**, B. and Zimmermann, L., 1999. Volatiles (He, C, N, Ar) in mid–ocean ridge basalts: Assessment of shallow–level fractionation and characterization of source composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3619–3633.
- Mattey**, D.P., Carr, R.H., Wright, I.P. and Pillinger, C.T., 1984. Carbon isotopes in submarine basalts. *Earth and planetary science letters*, 70, 196–206.
- McDougall**, and Harrison, T.M., 1988. *Geochronology and thermochronology by the method*. Oxford Univ. Press, 212.
- Métrich**, N., Bertagnini, A., Landi, P., 2005. Triggering mechanism at the origin of paroxysms at Stromboli (Aeolian Archipelago, Italy): the 5 April 2003 eruption. *Geophysical research Letters*, 32, 1–4.
- Moreira**, M., Doucelance, R., Kurz, M.D., Dupré, B. and Allègre, J.C., 1999. Helium and lead isotope geochemistry of the Azores Archipelago. *Earth and Planetary Science Letters*, 169, 189–205.

- Moreira, M.** and Sarda, P., 2000. Noble gas constraints on degassing processes. *Earth and Planetary Science Letters* 176, 375–386
- Moreira, M.** and Allègre, J.C., 2002. Rare gas systematics on Mid Atlantic ridge (37–40 N). *Earth and Planetary Science Letters*, 198, 401–416.
- Mourtada-Bonnefoi, C.C.** and Laporte, D., 1999. Experimental study of homogeneous bubble nucleation in rhyolitic magmas. *Geophysical research Letters*, 26, 3505–3508.
- Mourtada-Bonnefoi, C.C.** and Laporte, D., 2002. Homogeneous bubble nucleation in rhyolitic magmas: an experimental study of the effect of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. *Journal of Geophysical Research*, 107, 1–19.
- Mourtada-Bonnefoi, C.C.** and Laporte, D., 2004. Kinetics of bubble nucleation in a rhyolitic melt: an experimental study of the effect of ascent rate. *Earth and Planetary Science Letters*, 218, 521–537.
- Moynihan, C.T.,** Lee, S.K., Tatsumisago, M. and Minami, T., 1996. Estimation of activation energies for structural relaxation and viscous flow from DTA and DSC experiments. *Thermochimica Acta*, 280, 153–162.
- Muehlenbachs, K.** and Kurisho, I., 1974. Oxygen isotope exchange and equilibration of silicates with CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *Carnegie Institution of Washington Yearbook*, 73, 232–236.
- Mungall, J.E.,** Romano, C. and Dingwell, D.B., 1998. Multicomponent diffusion in the molten system K<sub>2</sub>O–Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O. *American Mineralogist*, 83, 685–699.
- Neuvill, D. R.,** 1992. Etude des propriétés thermodynamiques et rhéologique des silicates fondus. *Travaux Universitaires – Thèse d'Etat*, 220.
- Neuvill, D. R.,** 2006. Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. *Chemical Geology* 229, 28–41.
- Nishio, Y.,** Ishii, T., Gamo, T. and Sano Y., 1999. Volatile element isotopic systematics of the Rodrigues Triple Junction Indian Ocean MORB: implications for mantle heterogeneity. *Earth and Planetary Science Letters*, 170, 241–253.
- Nowak, M.,** Schreen, D. and Spickenbom, K., 2004. Argon and CO<sub>2</sub> on the race track in silicate melts: A tool for the development of a CO, speciation and diffusion model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 5127–5138.
- Nuccio, P.M.** and Paonita, A., 2001. Magmatic degassing of multicomponent vapors and assessment of magma depth: application to Vulcano Island (Italy). *Earth and Planetary Science Letters*, 193, 467–481.
- Paonita, A.,** Martelli, M., 2007. A new view of the He–Ar–CO<sub>2</sub> degassing at mid–ocean ridges: Homogeneous composition of magmas from the upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 1747–1763.
- Parai, R.,** Mukhopadhyay, S. and Lassiter J.C., 2009. New constraints on the HIMU mantle from neon and helium isotopic compositions of basalts from the Cook–Austral Islands. *Earth and Planetary Science Letters*, 277, 253–261.
- Parks G.S.** and Huffman H.M., 1927. Studies of glass. I. The transition between the glassy and liquid states in the case of some simple organic compound. *Journal of Physics Chemistry*, 31, 1842.

- Pineau**, F., Javoy, M. and Bottinga, Y., 1976.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios of rocks and inclusions in popping rocks of the Mid–Atlantic Ridge and their bearing on the problem of isotopic composition of deep– seated carbon. *Earth and Planetary Science Letters*, 29, 413–421.
- Pineau**, F. and Javoy, M., 1983. Carbon isotopes and concentrations in mid–oceanic ridge basalts. *Earth and planetary science letters*, 62, 239–257.
- Pineau**, F. and Javoy, M., 1994. Strong degassing at ridge crests: the behaviour of dissolved carbon and water in basalt glasses at 14 N, Mid–Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 123, 179–198.
- Pinti**, D., Wada, N., Matsuda, J., 1999. Neon excess in pumice: volcanological implications. *J. Vol. Geotherm. Res.* 88, 279–289.
- Proussevitch** A. and Sahagian D., 1996. Dynamics of coupled diffusive and decompressive bubble growth in magmatic systems. *Journal of Geophysical Research–Solid Earth*, 101, 17447–17455.
- Raquin**, A., Moreira, M. A., and Guillon, F., 2008. He, Ne and Ar systematic in single vesicles: Mantle isotopic ratios and origin of the air component in basaltic glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 274, 142–150.
- Reichenberg** D.1 1953. Properties of ion–exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. *American Chemical Society*, 75, 589–897.
- Richet** P. and Neuville D.R., 1992. Thermodynamics of silicate melts: Configurational properties. *Advances in physics geochemistry*, 10, 132–161.
- Roselieb**, K., Rammensee, W., Büttner, H. and Rosenhauer, M., 1992. Solubility and diffusion of noble gases in vitreous albite. *Chemical Geology*, 96, 241–266.
- Roselieb**, K., Rammensee, W., Büttner, H. and Rosenhauer M., 1995. Diffusion of noble gases in melts of the system  $\text{SiO}_2\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ . *Chemical geology*, 120, 1–13.
- Ruzié**, L. and Moreira M. 2010. Magma degassing process during Plinian eruptions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 192, 142–150.
- Sarda**, P. and Graham, G., 1990. Mid–ocean ridge popping rocks: implications for degassing at ridge crests. *Earth and Planetary Science Letters*, 97, 268–289.
- Sarda** P. and Moreira M., 2002. Vesiculation and vesicle loss in mid–ocean ridge basalt glasses: He, Ne, Ar elemental fractionation and pressure influence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 1449–1458.
- Sarda**, P., Guillot, B., 2005. Breaking of Henry's law for noble gas and  $\text{CO}_2$  solubility in silicate melt under pressure. *Nature*, 436, 95–98.
- Schmidt**, B.C. and Keppler, H., 2002. Experimental evidence for high noble gas solubilities in silicate melts under mantle pressures. *Earth and Planetary Science Letters*, 195, 277–290.
- Shannon**, R.T. and Prewitt, C.T., 1969. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 25, 925–946.
- Shaw**, A. M., Hilton, D. R., Macpherson, C. G. and Sinton, J. M., 2001. Nucleogenic neon in high  $^3\text{He}/^4\text{He}$  lavas from the Manus back–arc basin: a new perspective on He–Ne decoupling. *Earth and Planetary Science Letters*, 194, 53–66.
- Shackelford**, J.F., 1999. Gas solubility in glasses–principles and structural implications *Journal of non–crystalline solids*, 253, 231–241.

- Shelby**, J. E., 1976. Pressure–dependence of Helium and Neon solubility in vitreous silica. *J. App. Phys.*, 47, 135–139.
- Shibata**, T., Takahashi, E., and Matsuda, J. I., 1996. Noble gas solubility in binary CaO-SiO<sub>2</sub> System. *Geophysical research letters*, 23), 3139–3142.
- Shibata**, T., Takahashi, E., Matsuda, J., 1998. Solubility of neon, argon, krypton, and xenon in binary and ternary silicate systems: A new view on noble gas solubility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1241–1253.
- Sparks**, R.S.J., Wilson, L. and Hulme, G., 1978. Theoretical modeling of the generation, movement, and emplacement of pyroclastic flows by column collapse. *Journal of Geophysical Research*, 83, 1727–1739.
- Spilliaert**, N., Métrich, N. and Allard, P., 2006. S–Cl–F degassing pattern of water–rich alkali basalt: modelling and relationship with eruption styles on Mount Etna volcano. *Earth and Planetary Science Letters*, 248, 772–786.
- Strausser**, C.A., Thomsen, M.W., Yoder, C.H. and Schaeffer, C.D., 2007. Data Tables for General, Organic and Physical Chemistry. 2nd ed. (a sixty–page pamphlet of data tables for use in chemistry courses).
- Stuart**, F.M., Lass–Evans, S., Fitton, J. G., and Ellam, R. M., 2003. High <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ratios in picritic basalts from Baffin Island and the role of a mixed reservoir in mantle plumes. *Nature*, 424, 57–59.
- Swets**, D.E., Lee, R.W. and Frank, R.C., 1961. Diffusion coefficients of helium in fused quartz. *The Journal of Chemical Physics*, 34, 17–22.
- Tarjus**, G. and Kivelson, D., 1995. Breakdown of the Stokes–Einstein relation in supercooled liquids. *The Journal of chemical physics*, 103, 3071.
- Tolstikhin**, I.N. and Marty, B., 1998. The evolution of terrestrial volatiles: a view from helium, neon, argon and nitrogen isotope modeling. *Chemical Geology*, 147, 27–52.
- Toramaru** A., 1995. Numerical study of nucleation and growth of bubbles in viscous magmas. *J. Geophys. Res.*, 100, 1913–1931.
- Toramaru** A., 2006. BND (bubble number density) decompression rate meter for explosive volcanic eruptions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 154, 303–316.
- Trial**, A.F. and Spera, F.J., 1994. Measuring the multicomponent diffusion matrix: Experimental design and data analysis for silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 3769–3783.
- Von Orman**, J.A., Grove, T.L. and Shimizu, N., 1998. Uranium and thorium diffusion in diopside. *Earth and Planetary Science Letters*, 160, 505–519.
- Von Weizsäcker**, 1937. Über die Möglichkeit eines dualen β–Zerfalls von Kalium. *Physikalische Zeitschrift*, 38, 623–624.
- Warren**, B.E., 1934. The diffraction of X–rays in glass. *Physical Review*, 45, 657.
- Westrich**, H.R., Stockman, H.W. and Eichelberger, J., 1988. Degassing of rhyolitic magma during ascent and emplacement. *Journal of Geophysical Research*, 93, 6503–6511.
- White**, B.S., Brearley, M., Montana, A., 1989. Solubility of argon in silicate liquids at high pressures. *American Mineralogist*, 74, 513–529
- Williams**, S.N., 1983. Plinian airfall deposits of basaltic composition. *Geology*, 11, 211–214.

- Wilson, L., Spark, R.S.J., 1980.** Explosive volcanic eruptions IV. The control of magma properties and conduit geometry on eruption column behaviour. *Geophysical Journal International*, 63, 117–148.
- Winchell P., 1969.** The compensation law for diffusion in silicates. *High Temperature science*, 1, 200–215.
- Yamamoto, J. and Burnard, P., 2005.** Solubility controlled noble gas fractionation during magmatic degassing: implications for noble gas compositions of primary melts of OIB and MORB. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 727–734.
- Zachariasen, W.H., 1932.** The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54, 3841–3851.
- Zhang, Y. and Cherniak, D.J., 2010.** Diffusion in minerals and melts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 72, 1038.
- Zhao, Z.F. and Zheng, Y.F., 2007.** Diffusion compensation for Argon, hydrogen, lead, and strontium in minerals: empirical relationships to crystal chemistry. *American Mineralogist*, 92, 289–308.





# C

## HAPITRE 2 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Dans ce chapitre, nous allons exposer la stratégie expérimentale suivie au cours de cette thèse.

Nous donnerons les procédés de fabrication des différents types de verres, à basse pression (0.1 MPa) et à haute pression (1.2 GPa) ainsi que la méthode d'analyse de leurs viscosités.

Une description de la spectrométrie de masse gaz rares et des protocoles d'extractions des gaz rares est fournie

## 2.1. PRÉPARATION DES ECHANTILLONS

### 2.1.1. Les verres : synthèse chimique

La fabrication des verres en laboratoire suit un protocole qui permet d'obtenir un matériel de base le plus fiable possible. Lorsque l'on s'intéresse aux propriétés cinétiques de gaz dissous dans le verre, il importe que la matrice d'étude soit le plus homogène possible pour que nos hypothèses de travail soient valides. Nous avons donc suivi le protocole mis en place par Schairer et Bowen [1955, 1956]. Ils insistent fortement sur la nécessité de répéter plusieurs fois le cycle de broyage-fusion, en particulier dans le cas de verres visqueux. Ces cycles permettent une homogénéisation accrue des différents composants de l'assemblage, en particulier l'alumine qui est un réfractaire. Dans notre cas, nous avons synthétisé uniquement des produits de type basaltique, donc relativement peu visqueux, ce qui nous a permis de réduire le nombre de cycles de quatre (la valeur préconisée pour les compositions visqueuses) à deux ou trois selon les cas.

Nous avons donc synthétisé 6 produits; G1, G2, G3, etc. (résumé dans le tableau 2.1), tous à partir du même système d'oxyde et de carbonate, soit le système CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

**Tableau 2.1:** Résumé des compositions synthétiques réalisées pendant cette étude. On notera que toutes les compositions n'ont pas fait l'étude d'analyse, et que seuls les verres G1 et G2 ont été traités en profondeur.

mol %	G1	G2	G3	G4	G5	G6
SiO <sub>2</sub>	50	64.6	46	60	60	46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	15.9	5	25	6	5
MgO	16	8	28	5	11	28
CaO	25	11.5	21	10	23	21

Pour nos synthèses, nous avons effectué un mélange entre des oxydes purs (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO) et un carbonate (CaCO<sub>3</sub>); on utilise le carbonate de calcium car l'oxyde de calcium est très hygroscopique. Les poudres sont au préalable séchées dans un four à moufle, pendant 12 heures à 1373 K pour les oxydes et à 823 K pour le CaCO<sub>3</sub>. Cette étape est primordiale si l'on veut éviter une contamination importante en eau dans nos échantillons. Les

pertes en eau des poudres au cours du séchage ont été de l'ordre de quelques pourcents pour MgO et CaCO<sub>3</sub>, et près de ~10% pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La poudre de silice n'a pratiquement pas perdu d'eau. Les pertes en eau ci-dessus s'expliquent par un effet hygroscopique, qui peut être amplifié dans le cas d'une taille de grains très faible.

L'étape suivante consiste à peser les poudres dans les proportions requises pour la réalisation du verre. Pour cela nous utilisons une balance Mettler-Toledo de type AG204 de portée 210 g et de précision 0.1 mg. Les quatre composants sont ensuite broyés et homogénéisés dans un broyeur automatique, composé d'un mortier et d'un pilon en agate. Le broyage est effectué sous éthanol pendant une heure, puis la poudre finement broyée est placée dans un creuset de platine et brûlée afin d'éliminer le surplus d'alcool.

La fusion peut alors prendre place. On porte le creuset de platine dans un four à moufle qui permet de chauffer jusqu'à la température de 1920 K maximum. On a mis en place un protocole simple de fusion qui prend en compte la décarbonatation du mélange. On démarre à 1170 K, puis on augmente la température graduellement jusqu'à 1473 K. Après un palier d'une heure à 1473 K, on lance une seconde rampe jusqu'à 1920 K pour la nuit entière. Les deux rampes sont rapides et correspondent à une montée en température de l'ordre de 10 K/min. La mise en place et l'extraction du creuset se font à l'aide d'une pince en nickel.

La fin du cycle est marquée par la trempe de l'échantillon, qui correspond à un figeage du liquide. La vitrification est avant tout un phénomène cinétique, qui est obtenu en refroidissant suffisamment vite le liquide pour interdire la nucléation de cristaux. Les taux caractéristiques de trempe sont de l'ordre de quelques centaines de degrés par seconde. Il existe deux façons d'obtenir de tels taux de refroidissement : soit en mouillant le fond du creuset dans un bassin d'eau froide, en faisant toutefois attention à ne pas mouiller l'échantillon, soit en coulant le verre sur une plaque de cuivre. Après la fusion, le verre est broyé, puis fondu de nouveau, et ainsi de suite. Nous avons au minimum effectué deux cycles de fusion-broyage afin de maximiser l'homogénéité du verre. Les verres de 1<sup>ère</sup> génération ainsi obtenus, ont été utilisés pour fabriquer des verres de 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> générations dopés en gaz rares. Les caractéristiques des trois générations de verre sont les suivantes (les choix expérimentaux et les détails techniques sont présentés plus loin) :

1<sup>ère</sup> génération: verre de base, sans dopage en gaz rares.

2<sup>ème</sup> génération: verre de la première génération dopé sous flux constant (300cc/min) d'un mélange de 50% He et 50% Ar, dans un four vertical GERO à pression atmosphérique.

3<sup>ème</sup> génération: verre de la première génération dopé avec un mélange tous gaz rares (2% Xénon, 3% Krypton, 5% Argon, 15% Néon et 75% Hélium) à haute pression (12 kbar) en piston-cylindre.

### 2.1.2. Développements expérimentaux

La synthèse d'échantillons tout au long de cette thèse a nécessité une adaptation continue des techniques expérimentales, afin de faire face aux différents problèmes rencontrés. Afin d'étudier les comportements diffusifs des gaz rares dans le verre et dans le liquide, il a fallu modifier les techniques de synthèse des échantillons dopés en gaz rares en fonction des applications visées. Les verres de première génération présentés ci-dessus ont servi de point de départ à la fabrication de verres de seconde génération (dopés en gaz rares à pression atmosphérique) puis de troisième génération (dopés en gaz rares à haute pression). Deux types de verres de 2<sup>ème</sup> génération ont été préparés : des verres homogènes en gaz rares pour la mesure des coefficients de diffusion des gaz rares dans une matrice à l'état vitreux, et des verres hétérogènes en gaz rares (expérience hors-équilibre) pour la mesure des coefficients de diffusion des gaz rares dans une matrice à l'état liquide. Malgré nos efforts, ni les verres de 2<sup>ème</sup> génération ni ceux de 3<sup>ème</sup> génération n'ont permis de mesurer les coefficients de diffusion des gaz rares dans une matrice silicatée liquide. Nous avons donc dû développer un protocole spécifique pour atteindre cet objectif.

#### 2.1.2.1. Verres de 2<sup>ème</sup> génération de type homogène en gaz rares

Pour la mesure de la diffusivité des gaz rares dans un verre, la condition requise est une concentration initiale homogène du gaz d'intérêt au sein de la matrice vitreuse. Pour cela, nous introduisons du verre de 1<sup>ère</sup> génération, sous forme de poudre, dans un four à atmosphère contrôlée de type GERO (Figure 2.1). Ce type de four est orienté verticalement, ce qui permet (1) d'injecter un gaz de composition contrôlée (ici un mélange de 50% He et 50% Ar avec un flux de 300 cc/min), et (2) de tremper rapidement l'échantillon à la fin de la synthèse en le faisant chuter dans la partie froide sous le four. Le but de ces synthèses est donc de saturer l'échantillon en He et Ar à pression atmosphérique ; la température expérimentale (1723 K) est telle que le système est à l'état liquide lors de la synthèse.

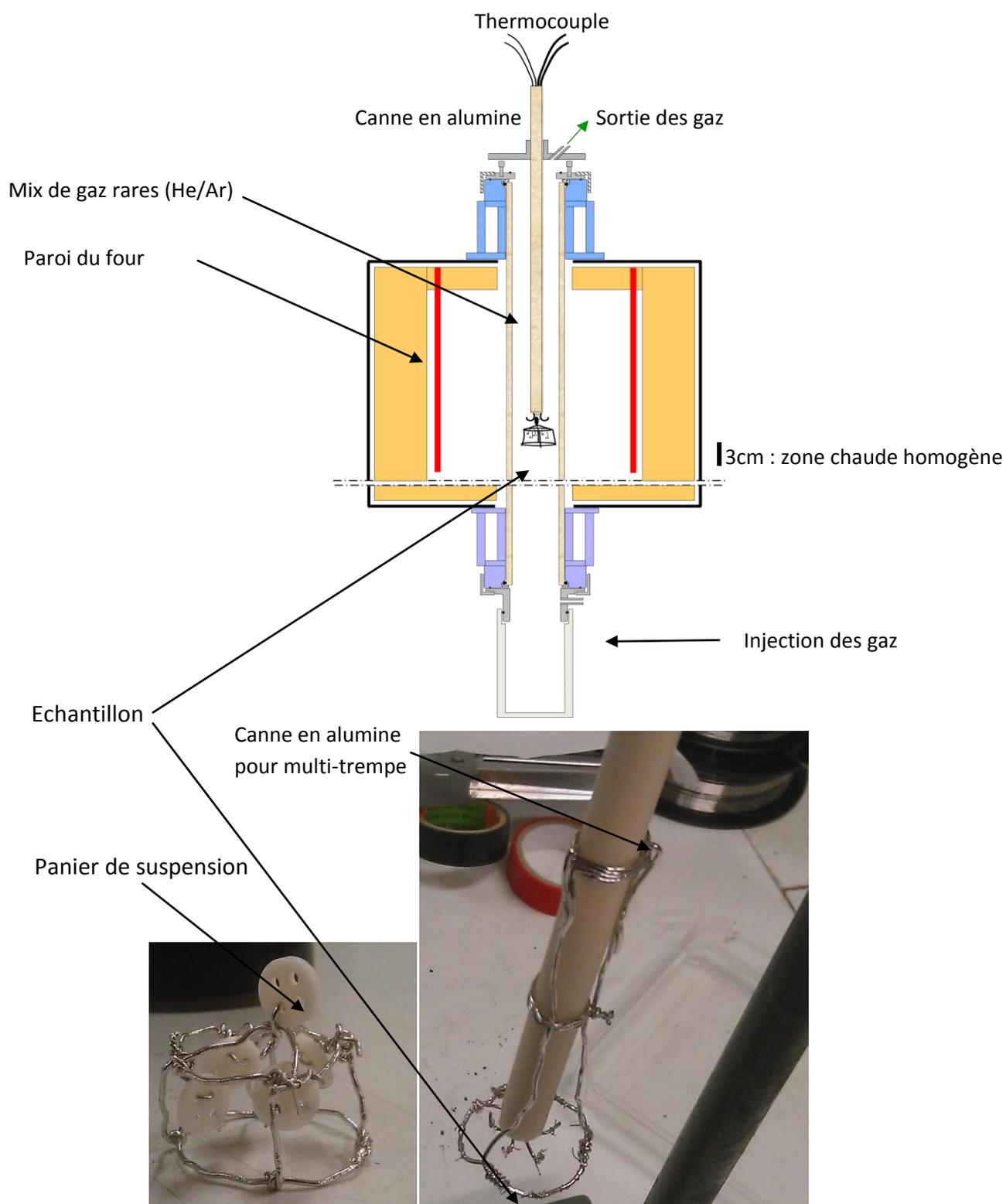
Les échantillons vitreux sont placés à l'intérieur d'un panier en platine suspendu à l'extrémité d'une canne en alumine. Le panier est accroché à la canne par un petit fil en platine que l'on fait fondre à la fin de l'expérience en appliquant un courant électrique de forte intensité, ce

qui provoque la chute du panier et la trempe des échantillons. L'injection du gaz est effectuée par le bas du four, en système dynamique. La hauteur du panier à l'intérieur du four est un paramètre crucial qui détermine la température réelle des échantillons. Une calibration est effectuée pour chaque canne en utilisant les températures de fusion de l'or et du palladium comme références (1337 K et 1827 K, respectivement). Notons que pour ces expériences, seuls l'Ar et l'He ont été incorporés au verre. Les conditions expérimentales (température et durée) ont été fixées de telle sorte, qu'au moment de la trempe les liquides silicatés soient saturés en Ar et He, avec des teneurs homogènes en ces deux gaz rares. Comme la trempe est très rapide et effectuée sous atmosphère gaz rares, les verres finaux sont également homogènes en gaz rares.

Pour atteindre un état d'équilibre et une homogénéisation complète des échantillons, nous avons opté pour une durée de 12h, soit une nuit d'équilibration sous flux constant d'Ar et d'He. La taille des échantillons est légèrement variable, avec une valeur moyenne proche de 2 mm de diamètre. Les coefficients de diffusion sont de  $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $T = 1623 \text{ K}$  pour l'He [Lux, 1987] et de  $1.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $T = 1773 \text{ K}$  pour l'Ar [Nowak et al., 2004]. Avec ces valeurs, on estime que les durées pour lesquelles un atome d'He et un atome d'Ar vont atteindre le centre de la bille depuis la surface, sont égales à  $\sim 30$  minutes et  $\sim 9$  heures, respectivement. La durée de 12 heures est donc suffisante pour une homogénéisation des échantillons.

#### **2.1.2.2. Verres de 2<sup>ème</sup> génération pour expériences hors-équilibre**

Pour la synthèse des verres destinés aux expériences de diffusion des gaz rares dans un liquide silicaté, nous avons utilisé le même dispositif expérimental, mais les synthèses ont été réalisées en conditions hors équilibre. Le but cette fois est de déterminer les coefficients de diffusion en analysant les profils de concentration des gaz rares dans le liquide au moment de la trempe. Ces profils se développent au cours de la synthèse par incorporation des gaz rares depuis l'extérieur vers le centre de la bille. Dans le cas de ces échantillons hors équilibre, il est utile de rappeler les conditions requises :



**Figure 2.1 :** Schéma du four GERO à atmosphère contrôlée plus photo du panier de suspension. Les échantillons situés au centre sont localisés dans la zone de chauffe (3cm). Les gaz sont injectés par le bas et récupérés au sommet du tube d'alumine composant le four. Le système fonctionne en dynamique (i.e. flux en continu du gaz injecté dans le système)

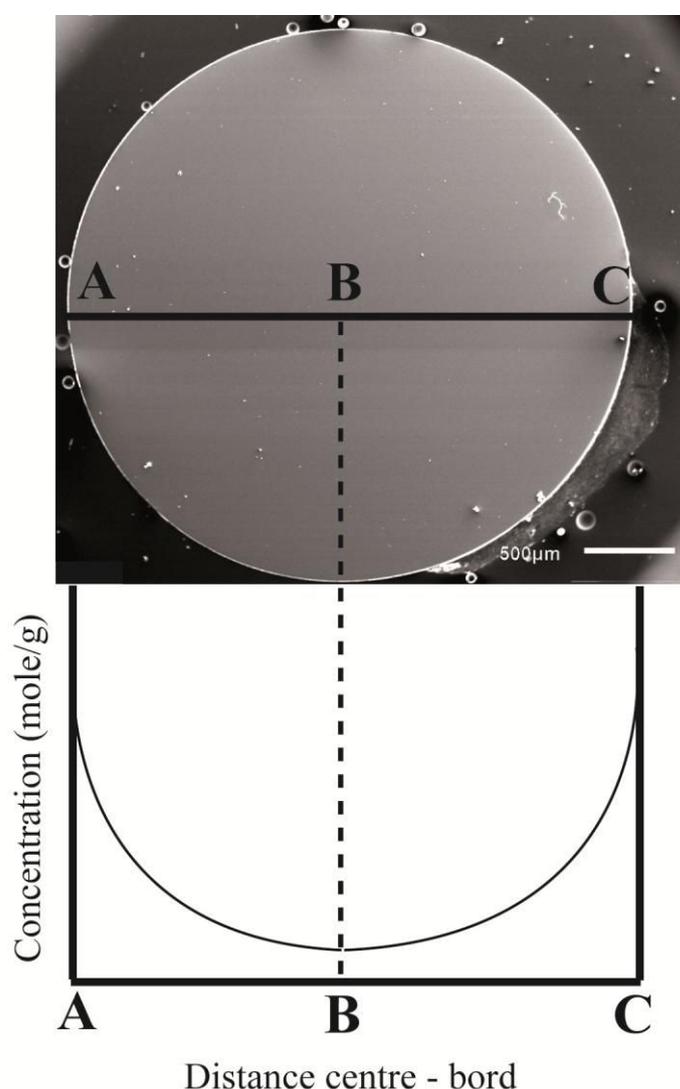
- ◆ Echantillons riches en gaz rares mais présentant des profils de concentration du bord vers le centre (voir Figure 2.2).
- ◆ Préparation de séries d'échantillons de la même composition, mais avec différents temps d'expériences (et des temps suffisamment courts pour rester en conditions hors équilibre). Ceci a pour but de créer différents profils de concentrations qui permettent d'étudier statistiquement le coefficient de diffusion et de vérifier qu'il est indépendant de la durée d'expérience.
- ◆ Echantillons de forme sphérique.

L'utilisation de cannes multi-trempe permet de satisfaire la condition 2. Une canne multi-trempe permet de charger 5 échantillons et de les tremper de manière séquentielle, ce qui nous donne la possibilité de synthétiser 5 verres dans la même expérience. Les temps de trempes choisis sont de 15 minutes, 30 minutes, 1 heure, 2 heures et 5 heures : les durées sont donc beaucoup plus courtes que pour les synthèses précédentes à l'équilibre. Les synthèses ont été réalisées à des températures comprises entre 1673 K et 1823 K. Après la trempes, les échantillons ont une forme assez proche d'une bille (Figure 2.2). Ils doivent être coupés et polis pour l'analyse, le plan de polissage devant passer au plus près du centre de la bille. La découpe est effectuée à l'aide d'une scie à fil d'épaisseur 0.3 mm. Afin d'analyser les profils de concentration, nous avons utilisé un laser Excimer (§ 2.3.3) qui permet d'ablater une petite quantité de verre sur une surface polie pour analyser les concentrations en gaz dans le verre. La taille du spot laser (150  $\mu\text{m}$ ) permet de caractériser le profil de concentration avec une bonne résolution. Notons que plusieurs spots laser sont nécessaires pour une bonne analyse.

### 2.1.2.3. Verres de 3<sup>ème</sup> génération

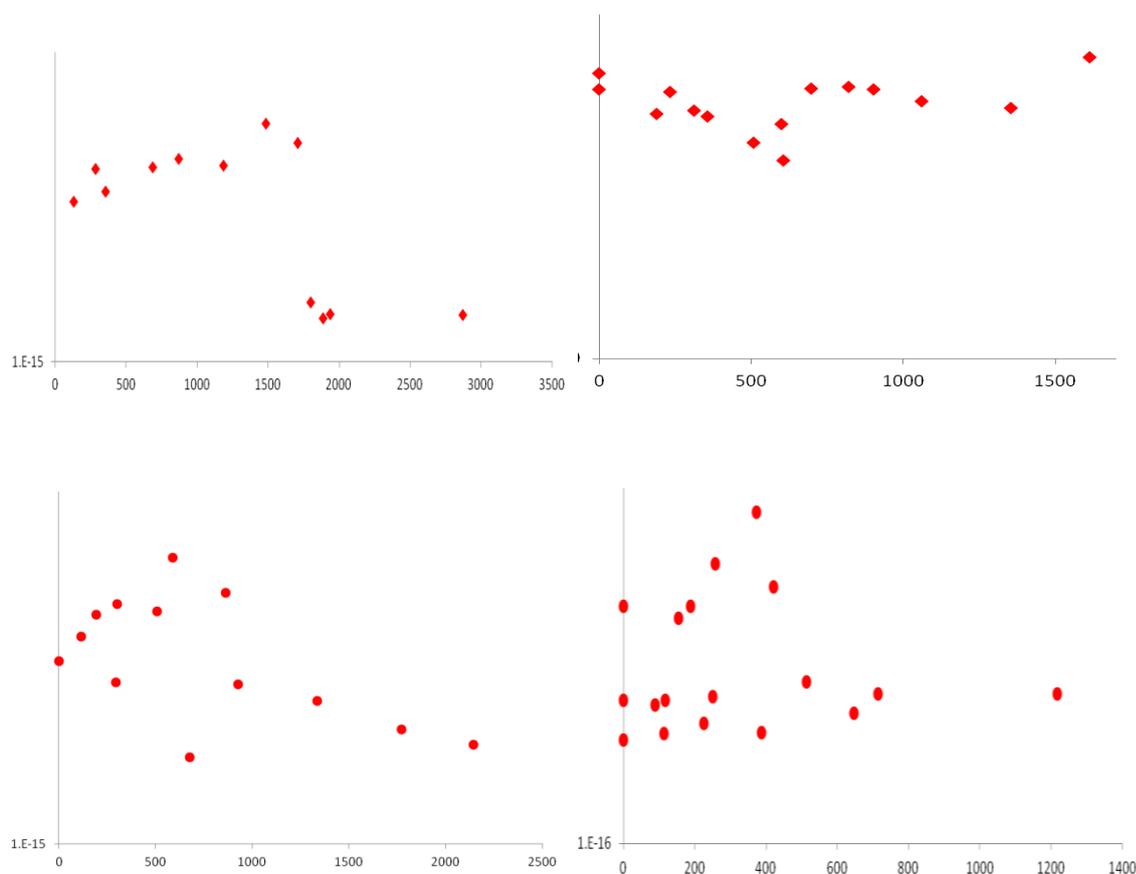
Les verres de 2<sup>ème</sup> génération synthétisés à pression atmosphérique n'ont pas permis d'atteindre les objectifs visés : d'une part, les concentrations en gaz rares obtenues à basse pression (1 bar) sont insuffisantes pour mesurer l'argon dans nos conditions d'analyse ; d'autre part, on a relevé des anomalies de concentrations en gaz rares qui sont probablement associées à des zones de convection au sein de l'échantillon, ou à l'influence d'une bulle formée pendant l'expérience (voir figure 2.3). Dans le cas des verres de 2<sup>ème</sup> génération de type homogène, le dopage à 1 bar s'est révélé insuffisant pour dépasser les blancs d'argon analytiques lors des

expériences de diffusion en "step heating" (§ 2.3.3). Nous n'avons donc aucune donnée exploitable pour les diffusivités d'Ar dans les verres dopés à basse pression (ou dans des verres naturels qui sont aussi très pauvres en Ar). Concernant les verres de 2<sup>ème</sup> génération de type hétérogène, nous avons eu les mêmes difficultés à dépasser le bruit de fond spectrométrique pour l'Ar, et les profils de concentration en He montrent de nombreuses incohérences. Un seul échantillon semble montrer un profil similaire (non représenté ici) aux profils attendus illustrés dans la Figure 2.2. Tous les autres profils mesurés montrent des anomalies (augmentation de l'hélium vers l'intérieur, sauts de concentration, etc. ; voir Figure 2.3) et ne permettent pas d'extraire des coefficients de diffusion.



**Figure 2.2:** Photographie d'une section d'échantillon sphérique dopé en gaz rares avec le profil théorique de concentration (mole/g) en gaz rares attendu lors d'une analyse du bord vers le centre par ablation laser.

Afin d'augmenter les teneurs en gaz dissous, on a donc décidé de préparer une 3<sup>ème</sup> génération de verres dopés en gaz rares à haute pression (HP). Ces synthèses ont été réalisées en presse piston-cylindre à 12 kbar : la technique de préparation est présentée en détail dans la section 2.2. Les résultats ont été bien plus satisfaisants : les quantités de gaz rares incorporées à haute pression ont permis d'effectuer des analyses précises des quantités d'Ar, élémentaire et isotopique (voir chapitre 3). Les verres de 3<sup>ème</sup> génération ont permis de mesurer avec succès les coefficients de diffusion à l'état vitreux grâce à des expériences de « step heating ». Des tests ont été également réalisés avec ces verres pour mesurer les coefficients de diffusion à l'état liquide : des morceaux de verre dopés en gaz rares à haute pression ont été refondus à pression atmosphérique pour faire diffuser les gaz de l'intérieur vers l'extérieur et pour mesurer les profils de concentration résultants. Cependant, dès qu'ils sont remis dans les conditions du liquidus, l'abondance des gaz rares provoque un processus de nucléation et de vésiculation qui rend impossible l'analyse des profils de concentration.



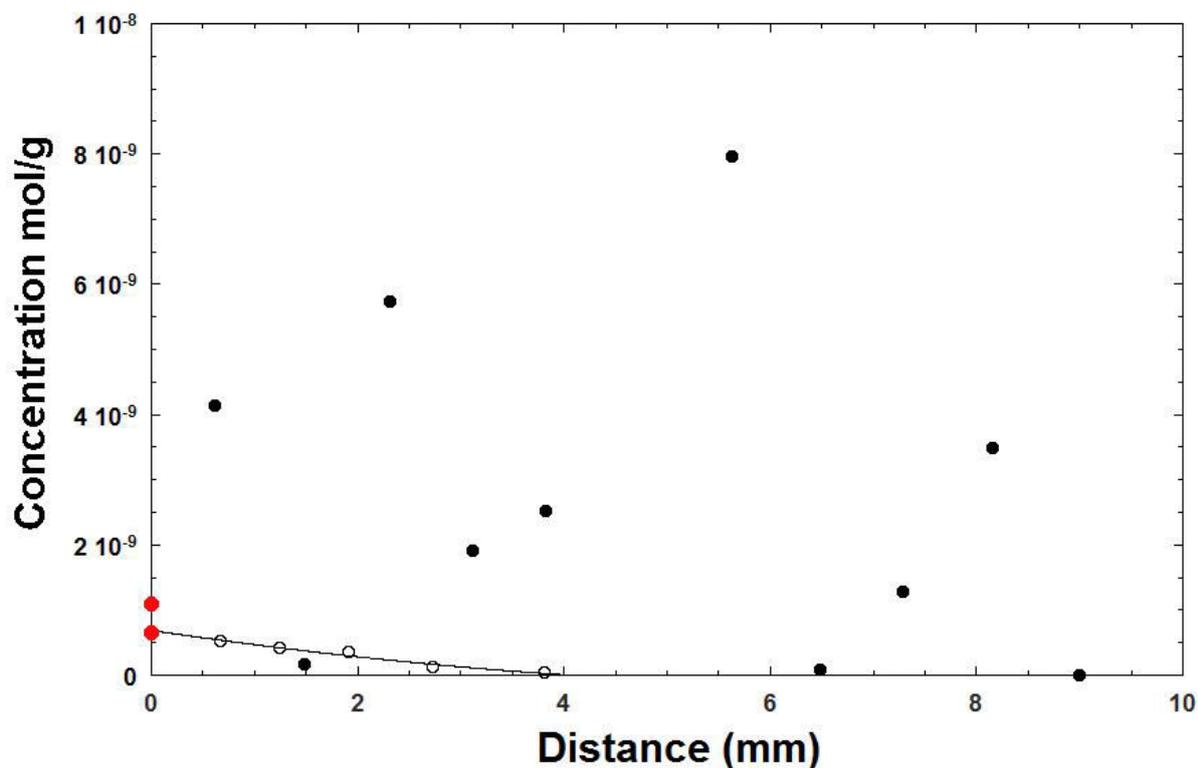
**Figure 2.3:** Profils de concentration en hélium dans les verres de 2<sup>ème</sup> génération de type hétérogène (en abscisses, la distance en  $\mu\text{m}$  du bord vers le centre de la bille, et en ordonnées, les concentrations d'He en mol). a) Profil mesuré après 30 min à 1773 K : on observe d'abord une augmentation de la concentration en He dans les premiers 1.5 mm, au lieu de la diminution théoriquement attendue, puis une chute assez brutale inexpliquée. b)

*Profil après 1 h à 1773 K : on observe d'abord une diminution de l'hélium, puis un rebond vers 0.5 mm qui pourrait être lié à la présence de bulles ou bien à une convection au sein de la bille. c) Profil après 1h à 1623 K. d) Profil après 30 min à 1623 K. En c et d, les données ne montrent aucune tendance claire et pourraient être affectées par une homogénéisation partielle en cours d'expérience.*

#### **2.1.2.4. Diffusion dans le liquide : premiers essais en géométrie uniaxiale**

Pour mesurer la diffusion dans le liquide, nous avons développé un protocole spécifique basé sur la diffusion en géométrie uniaxiale. La solution retenue consiste à faire diffuser les gaz rares dans un cylindre de liquide (lui-même contenu dans un tube de Pt) dont seule la partie supérieure est exposée à un mélange de gaz à pression atmosphérique. Le liquide silicaté est trempé avant l'équilibration des gaz rares dans le cylindre, puis découpé en tranches de 1 mm d'épaisseur. Le principe est donc le même que pour les verres de 2<sup>ème</sup> génération de type hétérogène mais les volumes analysés (les tranches de verre) sont beaucoup plus grands que les volumes de verre ablatés par laser Excimer. Ceci permet de dépasser les blancs analytiques simplement en augmentant la quantité de verre mesurée.

Les premiers tests de ce type ont été réalisés avec les verres de 1<sup>ère</sup> génération chargés dans des tubes en graphite. La porosité du graphique est cependant trop importante pour maintenir une étanchéité suffisante pour que les gaz rares du milieu extérieur ne diffusent que dans l'axe du cylindre. Ainsi l'analyse par spectrométrie de masse a montré que les tranches de verre avaient des teneurs homogènes en gaz rares sur toute l'épaisseur de la charge expérimentale. De plus, ces tests préliminaires ont révélé que les verres de 1<sup>ère</sup> génération avaient incorporé des quantités de gaz rares atmosphériques non négligeables lors des étapes de fusion dans l'air : le problème est particulièrement sérieux pour Ar qui compose 1% de l'atmosphère [Ozima and Podosek, 2002]. Les larges contaminations en Ar atmosphérique peuvent venir brouiller le signal diffusif que l'on induit dans le cylindre liquide. Pour résoudre ce problème, on a ajouté une étape supplémentaire lors de la synthèse des cylindres de verre. Cette étape consiste à fondre de nouveau le cylindre verre ( $T = 1723 \text{ K}$ ), juste avant les expériences hors-équilibre, dans un four vertical sous pompage primaire ( $1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ ) pour minimiser la contamination par les gaz rares atmosphériques. Une illustration de cette contamination est montrée figure 2.4 avant et après la séquence de pompage sous vide du verre.



**Figure 2.4:** Profil de concentration de deux expériences de diffusion de l'Ar à haute température ( $T = 1673$  K) dans le cylindre de Pt. Les cercles noirs et blancs représentent les données respectives des expériences sans et avec une étape de pompage sous vide primaire. Les deux cercles rouges représentent les solubilités données par Iacono et al. [2010] pour une pression partielle de 0.5 bar d'Ar (cercle inférieur) et par Marrocchi et Toplis [2005] pour une pression partielle de 1 bar d'Ar (cercle supérieur). Les variabilités et les concentrations plus importantes observées pour l'étape sans pompage sous vide peuvent être expliquées par la présence de micro-bulles d'air lors du chargement de la poudre de verre dans le cylindre. L'étape de pompage sous vide est donc primordiale pour éliminer ces micro-bulles du système.

#### 2.1.2.5. Diffusion dans le liquide : protocole expérimental retenu

Dans le protocole finalement retenu, on a remplacé le conteneur en graphite par un tube de platine de longueur d'environ 1 cm, de telle sorte que la diffusion ne puisse se faire que par la face supérieure du cylindre, la seule en contact avec le mélange de gaz rares. Le fond du tube de platine a préalablement été soudé en tricorne, par une soudure à l'arc. Son étanchéité est testée par immersion dans un bain d'acétone pendant 10 min, puis vérification d'aucune trace de pénétration de l'acétone dans le tube lui-même sous une loupe binoculaire. Le chargement du tube se fait par étapes : on charge une petite quantité de poudre de verre

(quelques grammes), puis on la fond, et ainsi de suite jusqu'à atteindre le sommet du cylindre. Cette méthode de chargement permet d'éviter la création de bulles lors du remplissage de la capsule. De plus, afin d'éviter au maximum la contamination atmosphérique, les séquences de fusion ont été effectuées dans un four à moufle sous flux d'azote constant (~3 l/min).

Le tube de platine chargé est suspendu à l'extrémité de la canne d'alumine à l'intérieur du four GERO. A cause des tensions de surface, il se peut que la face supérieure du cylindre de liquide prenne la forme d'un ménisque (concave vers le haut). Toutefois, le ménisque a une faible amplitude et ne concerne au maximum que le premier millimètre. L'importance des effets capillaires peut être réduite en augmentant le diamètre interne du cylindre de platine, ou en remplaçant le platine pur par un alliage de moindre mouillabilité. Nous avons opté pour des tubes de diamètre externe 3 mm, avec une épaisseur de paroi de 0.2 mm. Selman et al. [1966] ont montré qu'un alliage Au/Pt avec 5% d'or a une mouillabilité beaucoup plus faible que le platine pur. Cependant nous avons conduit une série d'expériences avec ce type d'alliage et nous n'avons pas noté d'effet sensible sur la hauteur du ménisque. Au cours de nos essais, nous avons constaté par contre que la soudure en tricorne à la base du tube permettait de réduire significativement la remontée capillaire. En effet, dans des expériences faites avec des capsules à fond plat, nous avons observé une remontée extrême du liquide, ce dernier pouvant alors sortir complètement de la capsule. Pour une raison inconnue, la forme du fond du creuset joue un rôle sur l'importance des effets capillaires.

Les tubes de Pt (1 cm de long) sont donc introduits dans la zone (~3 cm) isotherme ( $\leq 1$  K de variation de température) du four GERO, calibrée par des mesures du gradient thermique le long du tube de céramique (i.e. pas de convection attendue dans l'échantillon). Avant d'injecter les gaz rares, le verre CMAS est porté à 1673 K pendant une nuit sous un flux d'azote afin d'équilibrer le liquide. Le flux d'azote est ensuite remplacé par un mélange He/Ar en quantité volumique 50:50 pour des durées de 5 à 8 h, et des températures entre 1673 K et 1823 K. Ces temps d'expériences sont suffisamment courts pour permettre un profil de concentration dans le cylindre. La pression est ~0.1 MPa dans le four, le flux de gaz rares (50%He + 50%Ar) est de 300 cc/min. La température est précisément ( $\leq 1$  K) contrôlée par un thermocouple de type S, situé à moins de 1 cm du tube de platine. La trempe est effectuée par une immersion du tube de platine (lâché depuis la zone chaude) dans un vase de trempe rempli d'eau froide situé en base du four. Les vitesses de refroidissement sont estimées à plusieurs centaines de degrés par seconde.

A la fin d'une expérience, le cylindre de verre doit être scié très précautionneusement. Pour cela, le tube de platine est inclus dans du Crystalbond<sup>TM</sup> (une cire d'imprégnation à

chaud soluble dans l'acétone) pour assurer un bon maintien pendant la coupe. Il est alors coupé en tranches de 0.6 à 1 mm d'épaisseur suivant la précision de la coupe. L'utilisation du Crystalbond™ permet un nettoyage parfait des tranches par immersion dans un bain d'acétone chaud pendant 24h. Cette étape est cruciale, parce que la moindre trace de produit d'imprégnation résiduel serait susceptible de relâcher dans la ligne de purification de grandes quantités de gaz, et compromettrait ainsi l'intégrité du spectromètre de masse et de la ligne de purification. Comme la présence d'un ménisque risque de fausser la mesure de la concentration en gaz rares à proximité de la surface, nous avons choisi de ne pas utiliser la première tranche pour la caractérisation des profils de diffusion. On corrigera toutefois la profondeur du profil mesurée par l'épaisseur de cette première tranche soustraite. Il en résulte que les concentrations dans les premières centaines de  $\mu\text{m}$  sont inconnues, ce qui induit que le point de départ de nos profils n'est pas toujours établi.

## 2.2. PISTON-CYLINDRE

### 2.2.1. Description expérimentale

Pour les expériences à 12 kbar, nous avons utilisé un piston-cylindre sans contre-pression avec un diamètre interne de trois quarts de pouce (Figure 2.5 ; [Holloway, 1998]. L'assemblage utilisé est inspiré de celui décrit par Vielzeuf et Clemens [1992] et utilisé par Vielzeuf et Montel [1994]. Il est constitué d'une cellule de NaCl externe entourant un tube de pyrex, lui-même entourant un four en graphite. L'intérieur du four est rempli par des pièces en MgO qui permettent de maintenir les capsules en place (deux capsules par assemblage). Le four mesure 34.3 mm de hauteur et les capsules sont placées au point chaud, c'est-à-dire à mi-hauteur du four. La partie interne du four est ainsi constituée de cinq pièces, de bas en haut : (1) une gaine de MgO dans laquelle se loge le thermocouple ; (2) une fine rondelle de MgO (0.7 mm d'épaisseur) qui sépare la pointe du thermocouple des deux capsules ; (3) un manchon de MgO percé de deux trous pour loger les deux capsules (les interstices entre les capsules et le manchon de MgO sont comblés par de la poudre de MgO) ; (4) un bouchon de MgO ; et (5) une mince rondelle de graphite (1.3 mm d'épaisseur). La température est mesurée au plus près des capsules à l'aide d'un thermocouple de type C (W95Re5-W74Re26), protégé par une gaine de mullite. Afin de minimiser les frictions, la cellule de sel est recouverte d'une feuille de plomb et le cœur du piston-cylindre est enduit de lubrifiant à base de  $\text{MoS}_2$  (Molykote).



*Figure 2.5: Piston-cylindre sans contre-pression  
du Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand.*

La procédure de mise en pression et de chauffage est la suivante : (1) on applique une pression à froid égale à 3 kbar ; (2) on augmente la température jusqu'à 923 K à un taux de 50 K/min ; (3) on augmente la pression jusqu'à la valeur visée (ici 12 kbar) pendant un palier de 5 minutes à 923 K ; (4) on augmente la température jusqu'à la valeur visée (ici 1743 ou 1773 K selon les expériences) à un taux de 50 K/min. Vers 800-900 K, l'assemblage commence à se ramollir : c'est pour cette raison que la phase principale de mise en pression (de 3 à 12 kbar) se fait pendant un palier de température à 923 K (étape 3). Durant toute la durée de l'expérience (entre 9 et 12h), la température est régulée automatiquement tandis que la pression est régulièrement ajustée manuellement. En fin d'expérience, le circuit de chauffage est coupé, ce qui provoque une chute rapide de la température (70 K/s). Durant la trempe, la pression expérimentale est maintenue, puis l'expérience est lentement décomprimée à température ambiante. Aucune correction de pression n'a été faite. Mc Dade et al. [2002] ont montré que les frictions dans les montages NaCl-pyrex sont très faibles, l'erreur relative maximale sur la pression étant de ~3%. L'imprécision sur la température est de  $\pm 8$  K [Vielzeuf et Montel, 1994].

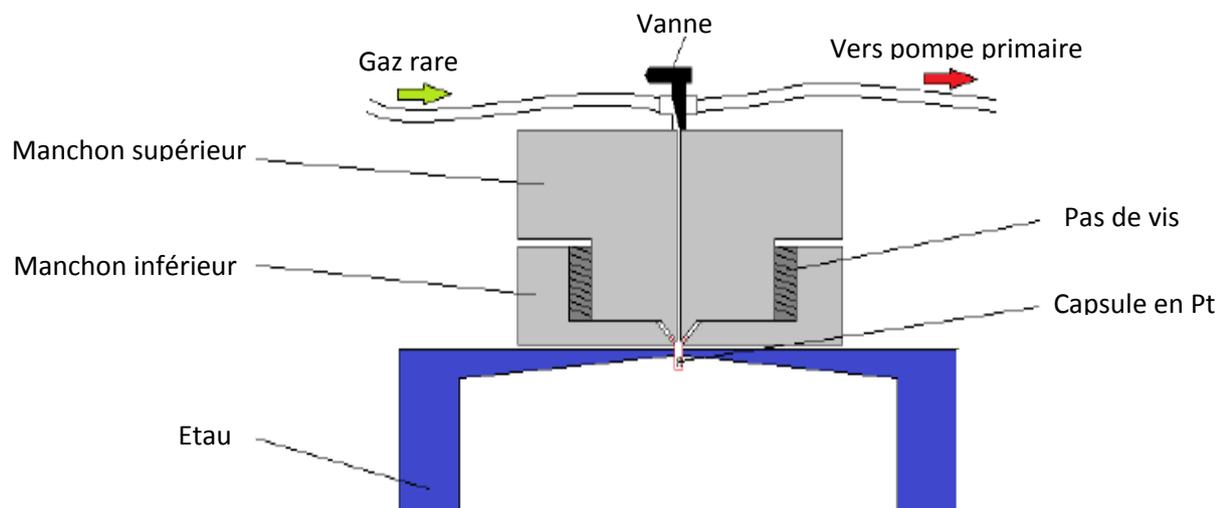
### 2.2.2. Préparation des capsules

Le but de nos expériences en piston-cylindre est de préparer des verres silicatés riches en gaz rares dissous par fusion à haute pression. Pour cela, nous avons dû préparer des capsules étanches, contenant à la fois de la poudre de verre silicaté et un mélange de gaz rares. Les capsules ont été fabriquées à partir d'un tube en platine. Dans les assemblages 3/4" (c'est-à-dire, de diamètre externe 19.05 mm) utilisés au Laboratoire Magmas et Volcans, le four de graphite a un diamètre interne de 9.4 mm, ce qui permet d'utiliser des capsules de grands diamètres externes : 5 mm en routine et jusqu'à 7-8 mm si besoin. Ces grandes capsules sont très intéressantes lorsque l'on veut synthétiser des quantités importantes de produit (plusieurs centaines de mg). Malheureusement, nous avons été obligés d'utiliser des capsules de plus petit diamètre externe (3 mm) parce que le système de chargement des gaz rares décrit plus bas n'est pas compatible avec des capsules plus grandes.

Le tube de platine de diamètre externe 3 mm et de diamètre interne 2.6 mm a été coupé en tronçons de 12.4 mm de longueur. Les tronçons ont été nettoyés dans de l'alcool puis passés au chalumeau afin de vaporiser les impuretés et de rendre le métal plus malléable. Ensuite, une de leurs extrémités a été pincée (en tricorne) et soudée à l'arc à l'aide d'un poste à souder LAMPERT PUK U3. Après la soudure, les fonds sont aplatis à l'aide d'une tige en acier à bout plat introduite dans les capsules puis martelés. Enfin, les capsules sont nettoyées dans de l'acide chlorhydrique fumant, puis rincées dans de l'eau déionisée.

La première étape du chargement consiste à introduire la poudre de verre silicaté, préalablement séchée, dans la capsule et à la tasser. La quantité de poudre chargée est de l'ordre d'une vingtaine de mg. La deuxième étape consiste à ajouter les gaz rares dans la capsule de platine en utilisant comme source une bouteille contenant un mélange « tous gaz rares » composé de 2% xénon, 3% krypton, 5% argon, 15% néon et 75% hélium sous pression (3 bar). Pour le chargement des gaz rares dans la capsule, on utilise un système de chargement similaire au système décrit par Boettcher et al. [1989]. La bouteille de gaz rares et une pompe primaire ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) sont connectées au système de chargement, à l'intérieur duquel on a monté la capsule de platine. Une vanne manuelle permet de contrôler la connexion entre la capsule, la pompe primaire et la bouteille. Pour éliminer l'air présent dans la capsule, on commence par un pompage suivi d'une injection de gaz rares sous pression (3 bars). Ce cycle est répété trois fois pour réduire au maximum la contamination atmosphérique. A la fin du 3<sup>ème</sup> cycle, la partie supérieure de la capsule est pincée dans un étau pour piéger les gaz rares jusqu'à la soudure, puis l'étau est séparé du système de chargement des gaz rares. La capsule

est finalement soudée à l'arc, puis démontée de l'étau. La qualité des soudures est vérifiée à la loupe binoculaire. Un schéma du système de chargement et la photo d'une capsule soudée sont montrés ci-dessous (Figure 2.6).



**Figure 2.6** : schéma du système de chargement des gaz rares dans la capsule. L'entrée du tube est directement connectée à la capsule par emboîtement, le tout relié à une vanne manuelle qui permet, soit de pomper dans la capsule, soit d'injecter les gaz rares depuis un réservoir. La photo à gauche montre la capsule finale prête pour une expérience de HP/HT.

## 2.3. SPECTROMETRIE DE MASSE

### 2.3.1. Historique

Apparue au début du XX<sup>e</sup> siècle, la spectrométrie de masse a apporté des informations clés pour la compréhension du noyau atomique. Elle est issue de la découverte par Eugen Goldstein en 1886 des rayons canaux dus aux ions positifs, et de leur analyse par un champ magnétique, par Wilhelm Wien en 1898. En 1912, Joseph John Thomson obtient des spectres de masse de plusieurs composés gazeux : N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, etc. Il met en évidence les ions négatifs et les ions multichargés. L'année suivante, il découvre les isotopes A = 20 et A = 22 du néon. Les innovations qui suivent tentent principalement d'augmenter la sensibilité du dispositif. En 1918, A. J. Dempster construit un spectromètre à focalisation en direction.

L'année suivante, Francis William Aston introduit le tri des ions en fonction de leur vitesse, ce qui lui permet de déterminer les abondances isotopiques du néon et de mettre en évidence les écarts entre les masses atomiques réelles et les nombres entiers. En 1932, K. T. Bainbridge, en associant au dispositif un filtre de vitesse de Wien, vérifie expérimentalement l'équivalence entre masse et énergie. Il propose alors la double focalisation en direction et en vitesse, principe qui sera mis en œuvre par E. B. Jordan, J. M. Mattauch et L. F. Herzog. En 1936, F. M. Penning propose de combiner un champ électrique et un champ magnétique pour piéger les ions dans un très faible volume : c'est le piège de Penning. En 1940, A. O. Nier perfectionne la source d'ions à impact électronique. Ensuite, en 1948, A. E. Cameron invente le spectromètre de masse à temps de vol. Puis, entre 1953 et 1960, W. Paul et H. S. Steinwedel mettent au point l'analyseur quadripolaire, puis le piège ionique quadripolaire qui diffère de celui de Penning par l'absence de champ magnétique. Le piège quadripolaire aura un tel retentissement en physique fondamentale que le prix Nobel sera attribué en 1989 à W. Paul et à H. Dehmelt. Pendant les années 1960, L. G. Smith met au point le spectromètre de masse à radiofréquence. Pour ce qui est des applications, depuis 1950, les techniques d'ionisation se diversifient de façon à s'adapter à la diversité des échantillons à analyser, particulièrement pour la chimie organique. Cette technique d'analyse bénéficie alors du couplage avec un chromatographe en phase gazeuse puis liquide. Les progrès de l'informatique ont permis l'automatisation des réglages de l'appareil, ainsi que la mise en œuvre des analyseurs à quadripôles et des pièges ioniques, dans de nombreuses applications de la spectrométrie de masse.

### 2.3.2. Principe

Nous allons détailler ici le principe et le protocole d'acquisition de mesures pour un spectromètre de type gaz rares. Tout au long de cette thèse au sein du CRPG, nous avons en effet exclusivement eu recours à la spectrométrie gaz rares qui, comme on va le voir, est un type de spectrométrie particulier.

Si l'on se place dans un cadre chronologique, l'étape initiale pour une analyse spectrométrique gaz rares consiste à ioniser le gaz introduit dans la zone du filament. Les gaz rares, même s'ils sont connus pour être inertes par principe, peuvent être ionisés par impact électronique entre un rayon d'électrons et l'atome considéré. On se place ici dans le cadre d'une ionisation par impact car c'est la méthode la plus couramment utilisée, et celle qui est installée sur les spectromètres utilisés au laboratoire gaz rares du CRPG. Le principe de ce

type d'ionisation réside dans l'arrachement d'un ou plusieurs électrons de la cible, suite à la collision entre un électron et l'atome cible. Dans le détail, il peut arriver que l'ionisation soit simple ou double, directe ou indirecte : ici nous allons nous focaliser uniquement sur le principe de l'ionisation, en considérant le cas de l'ionisation simple, bien que l'ionisation double ait des conséquences lors de l'analyse de certains gaz rares (par ex.,  $^{20}\text{Ne}^+$  et  $^{40}\text{Ar}^{++}$ ). Le processus le plus probable durant une collision est celui de la simple ionisation directe de la cible. Le processus d'ionisation est ainsi représenté par une transition en énergie. Le processus de plus faible énergie qui peut se produire correspond à la perte d'un électron de l'orbitale occupée la plus élevée. Dans ce cas, cela correspond au "potentiel d'ionisation", qui correspond à l'énergie perdue par l'électron de bombardement. Connaissant les potentiels d'ionisation des éléments et l'énergie du faisceau électronique incident, on a ainsi la possibilité de prédire le degré d'ionisation d'une particule.

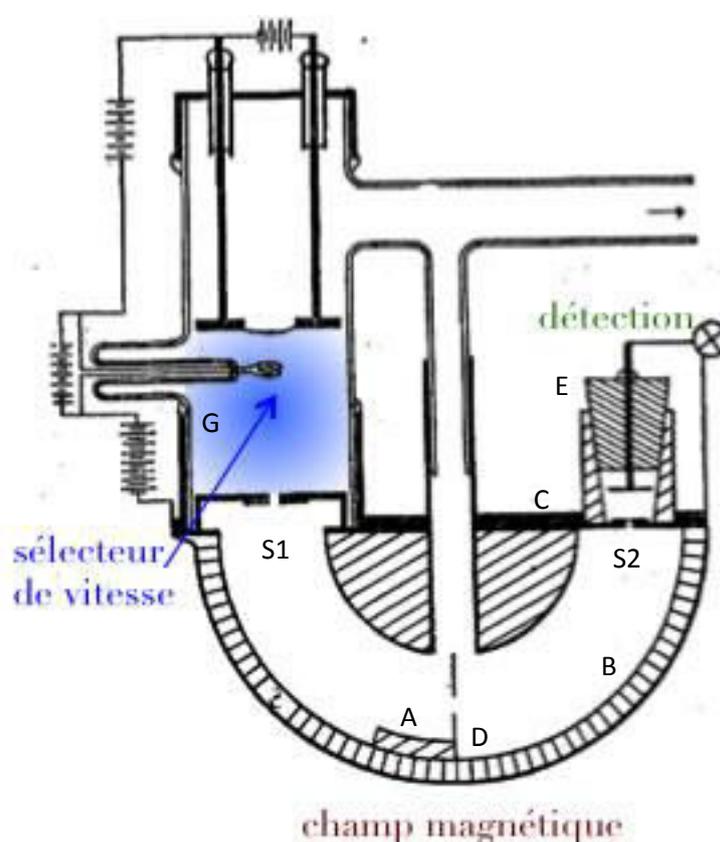
Les gaz ainsi ionisés vont être dirigés vers la zone d'extraction, généralement grâce à un repoussoir, puis focalisés et accélérés via des déflecteurs qui permettent d'obtenir un faisceau ionique étroit, intense et stable à l'entrée de l'analyseur [Botter and Bouchoux, 1995]. La déviation est assurée par un champ magnétique  $B$ , qui va courber la trajectoire de la particule chargée. L'architecture des spectromètres à analyseur magnétique permet donc de remonter au rapport  $m/q$ , où  $m$  et  $q$  sont respectivement la masse et la charge de l'élément considéré. Ce rapport ( $m/q$ ) désigne le cœur même du principe d'analyse (de masse), et est donc à prendre dans son sens premier, à savoir au sens de séparation. L'analyse du faisceau ionique, consiste en effet à séparer les ions les uns des autres selon leur rapport  $m/q$ . Ainsi, si on connaît le champ  $B$ , le rayon de courbure  $r$  et le potentiel d'accélération (vitesse initiale) des atomes ionisés  $V_0$ , alors on peut remonter directement à l'information souhaitée, via la relation suivante :

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 r^2}{2V_0}, \quad (2.1)$$

Par conséquent, en faisant varier le seul potentiel d'accélération  $V_0$ , Dempster était en mesure de détecter sélectivement des espèces de différents rapports  $m/q$  (voir Figure 2.7). Cette expérience lui a permis, entre autres, de caractériser les isotopes des ions lithium, potassium, magnésium, calcium, cadmium et uranium.

L'intérêt évident de disposer d'un faisceau mono-énergétique provient donc de la capacité à mesurer des valeurs de  $m/q$  non plus par la position d'une raie sur une plaque

photosensible (dispersions en vitesse et en énergie cinétique), mais à partir d'une valeur de potentiel variable ( $B$  ou  $V_0$ ) qui correspond à la réception du signal. D'une certaine façon, on peut considérer que Dempster a introduit l'idée de réaliser des spectres en balayant des tensions. Qu'il s'agisse de balayages de  $V_0$  ou de  $B$ , la résolution du signal dépendra du degré de constance des autres paramètres de l'équation (2.1). C'est la raison pour laquelle on applique des champs électrostatiques sur la trajectoire des particules chargées, afin de filtrer les énergies cinétiques en sortie d'accélération indépendamment de leur masse. Dans notre cas, il ne reste plus qu'à faire varier le champ magnétique, pour permettre un balayage en masse au niveau des détecteurs.



**Figure 2.7:** Premier spectrographe de masse de Dempster. a): zone analytique (aimant); b), c): paroi de la chambre à vide; d): diaphragme destiné à l'élimination des ions réfléchis; e): unité de détection; g): source d'ions; S1 et S2 sont respectivement les fentes de la source et du collecteur.

Un aspect analytique important concerne la résolution en masse du spectromètre. En effet, lors de l'analyse des gaz rares, il est très important de savoir si notre machine est capable de séparer deux isotopes d'un même élément, ou un élément d'intérêt ( $^3\text{He}$ ) d'éléments proches (H-D). En spectrométrie de masse, on peut définir la résolution par le rapport  $m/\Delta m$  où  $m$  est la masse d'un ion considéré et  $\Delta m$  la différence de masse entre le pic considéré et son

voisin le plus proche dont il peut être distingué. Selon cette définition, un instrument qui est en mesure de distinguer des ions de masses 100 et 100.1 possède une résolution de  $100/(100.1-100) = 1000$ .

La détection est la zone où l'on va physiquement mesurer les ions. La plupart des spectromètres actuels possèdent deux types de détecteurs, la cage de Faraday et les multiplicateurs d'électrons. Le choix de l'un ou l'autre type dépend des besoins de l'utilisateur. J'ai été amené au cours de mes trois ans de thèse à utiliser les deux types. Le principe de fonctionnement est simple : transformer le courant ionique en courant électrique mesurable. Dans le cas d'une cage de Faraday, les ions sont détectés lorsqu'ils entrent en collision avec une plaque métallique, reliée à la masse par une résistance ohmique qui peut varier entre  $10^{11}$  et  $10^{12}$   $\Omega$  suivant les spectromètres gaz rares. On a ainsi pu analyser des gaz comme  $^{40-36}\text{Ar}$  et  $^4\text{He}$  qui sont généralement en grande quantité dans nos échantillons. Toutefois, et très souvent en géochimie des gaz rares, les quantités à détecter sont très faibles (et correspondent à des courants jusqu'à  $10^{-16}$  A) : c'est le cas des isotopes du Xe et de l'isotope  $^3\text{He}$ , et c'est le cas aussi pour certains échantillons naturels qui sont très peu concentrés en argon et hélium. Dans ces cas, il est nécessaire d'augmenter artificiellement le courant électrique reçu grâce à un multiplicateur d'électrons, composé par des jeux de dynodes qui vont multiplier les électrons formant le signal. Ainsi, le faisceau d'ions vient heurter une surface métallique (alliage cuivre/béryllium) formant la dynode de conversion (ion  $\rightarrow$  électron), et provoque l'émission d'électrons qui vont impacter à leur tour une série de dynodes secondaires qui vont amplifier le faisceau électronique. Cependant, cette amplification va permettre le comptage, ion par ion, ce qui amplifie le rapport signal/bruit. La valeur en termes d'amplification de signal varie de  $10^3$  à  $10^7$  suivant le nombre de dynodes que le multiplicateur comprend. La limite de détection est ainsi abaissée considérablement, ce qui permet la mesure de signaux correspondant à  $10^{-20}$  moles de gaz (comparée à  $10^{-14}$  moles pour une cage de Faraday). Le choix du collecteur repose donc sur l'intensité du signal arrivant sur le détecteur. Il est à noter cependant, que la réponse du multiplicateur d'électrons se détériore au cours du temps à cause de l'altération de la surface réfléchissante des dynodes. Une raison possible serait des dommages répétés de la surface par l'envoi de fort courants ( $>1 \times 10^{-13}$  A). Il est donc important de vérifier périodiquement la stabilité du collecteur.

Les analyses par spectromètre de masse se font dans des conditions d'ultravide ( $\sim 10^{-9}$  mbar). Pour rappel, 1 mbar = 0.75 Torr = 100 Pa. Le vide est réalisé à l'aide de pompes turbo-moléculaires et de pompes ioniques. Une description détaillée du fonctionnement de ces

pompes est donnée par Zimmerman et Marty [2014]. Ces conditions d'ultravide sont nécessaires pour diverses raisons :

- ◆ Au niveau de la source, pour éliminer le risque de formation d'arcs électriques entre le bloc source et les plaques de focalisation.
- ◆ Pour minimiser la présence d'autres éléments dans le système, qui viendraient polluer le signal au niveau des détecteurs.
- ◆ Pour éviter une perte du signal par des collisions entre les atomes/molécules d'intérêt et des éléments résiduels.
- ◆ Pour baisser le niveau du blanc analytique en réduisant la contamination par les gaz rares d'origine atmosphérique. La contribution en gaz rares atmosphériques équivaut à la pression résiduelle (i.e. atmosphère résiduelle)

### **2.3.3. Présentation des spectromètres gaz rares du CRPG**

Le CRPG possède six spectromètres destinés à l'analyse des gaz rares. Nous n'en présentons que trois; ceux utilisés pendant cette thèse : Argus VI, Helix MC et VG5400. Nous avons dit plus haut, que les sources des différents spectromètres présents au laboratoire sont basées sur le même système (i.e. ionisation par impact). La différence entre un spectromètre de type Argus VI, Helix MC et VG5400 réside dans le rayon de courbure du tube de vol et dans les détecteurs installés. Un tableau récapitulatif des spectromètres est donné dans le tableau 2.2 ci-dessous.

**Tableau 2.2:** Résumé des spectromètres de masse du CRPG.

Nom	VG 5400		Helix MC		Argus VI
Eléments analysés	He – Xe		He – Xe		He - Xe
Source	ionisation par impact (Nier)		ionisation par impact (Nier)		ionisation par impact (Nier)
Rayon de courbure (cm)	27		35		13
Voltage de la source (kV)	4.5		9.9		4.5
Sensibilité (A/Torr)	He < 3*10-4	Ar <4*10-4	He > 2*10 <sup>-4</sup>	Ar < 1*10 <sup>-3</sup>	Ar < 1*10 <sup>-3</sup>
Stabilité	50 ppm/30min				< 50 ppm/30min



Julien AMALBERTI - Etude expérimentale du dégazage volcanique

### 2.3.4. Protocole d'analyse des échantillons

Le protocole d'analyse d'un échantillon de gaz rares, dans l'ordre chronologique d'extraction du gaz jusqu'à l'analyse spectrométrique peut se résumer globalement à :

- ◆ extraction du gaz : expérience de step heating ou de fusion totale des échantillons.
- ◆ purification (séparation) des gaz rares et des gaz réactifs par piégeage sur des getters (mousse de titane) à chaud (~550-600°C).
- ◆ séparation des gaz rares entre eux (si nécessaire) par piégeage sélectif (chaque gaz rare à sa propre température de condensation) par charbon actif avec azote liquide (T = 77 K) ou par pompe cryogénique (jusqu'à 6 K).
- ◆ envoi du gaz sélectionné dans la chambre d'ionisation du spectromètre, et analyse du signal reçu sur les détecteurs.

Les principales étapes sont présentées ci-dessous ; les différentes techniques utilisées pour extraire les gaz rares des échantillons sont présentées dans la section suivante (§2.3.5).

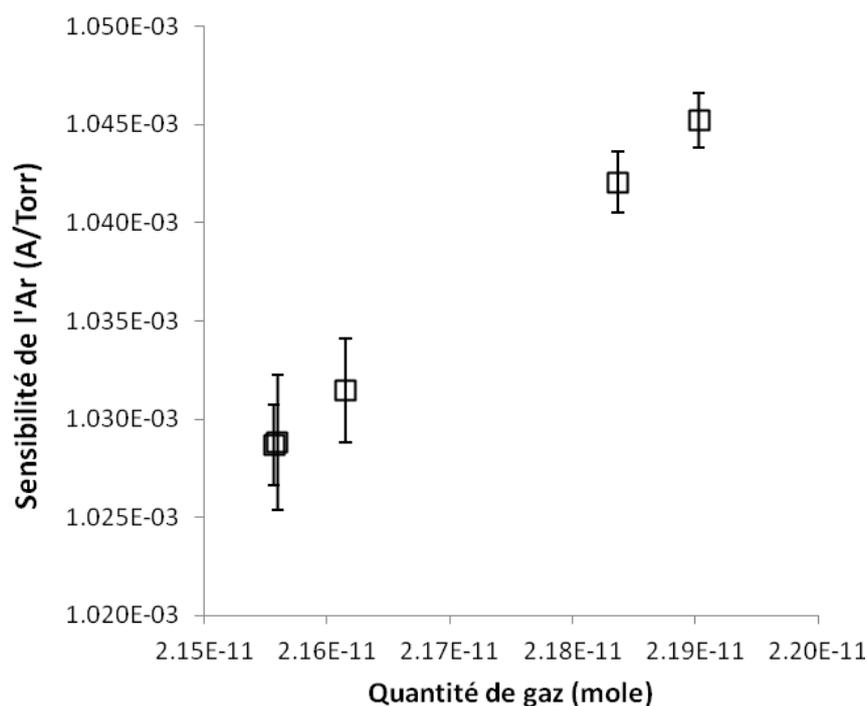
#### *Préparation du spectromètre pour l'analyse des gaz rares.*

Une des premières choses à effectuer avant toute action sur l'échantillon même, est de vérifier ou de régler le spectromètre avec des mesures de standards. Les standards mesurent la sensibilité de l'appareil, ce qui nous donne une idée de la capacité de celui-ci à analyser une quantité au préalable connue. Elle se définit comme le rapport du courant mesuré sur la pression partielle de gaz injectés dans le spectromètre. Elle correspond donc à la capacité du spectromètre de masse à pouvoir donner un signal électrique (A), en fonction d'une pression de gaz (Torr). Pour cela, on injecte dans la ligne une pipette de standard dont on connaît la teneur exacte du gaz d'intérêt. On purifie alors l'aliquote, et on note avec soin les volumes dans lesquels on dilue le gaz. Ceci a pour but de connaître d'une part la pression partielle du gaz (Torr) lors de l'entrée dans le spectromètre, et d'autre part la quantité de gaz ayant subi la dilution. La sensibilité  $S$  s'écrit :

$$S = \frac{I [A]}{\text{Pression [Torr]} * d} \quad (2.2)$$

où la sensibilité  $S$  est exprimée en A/Torr et  $d$  est le coefficient de dilution. On applique de simples coefficients de conversion pour convertir les pressions de mbar en Torr et standardiser dans les conditions "normales" de pression et de température, soit 1 bar et 273.15 K par rapport à celles du gaz dans le spectromètre ( $P$  du standard après dilution avant l'entrée dans la chambre d'ionisation et à la température de la pièce : 294.15K). Cette normalisation est un choix du laboratoire gaz rares pour une comparaison simplifiée entre les différentes machines et avec les laboratoires extérieurs.

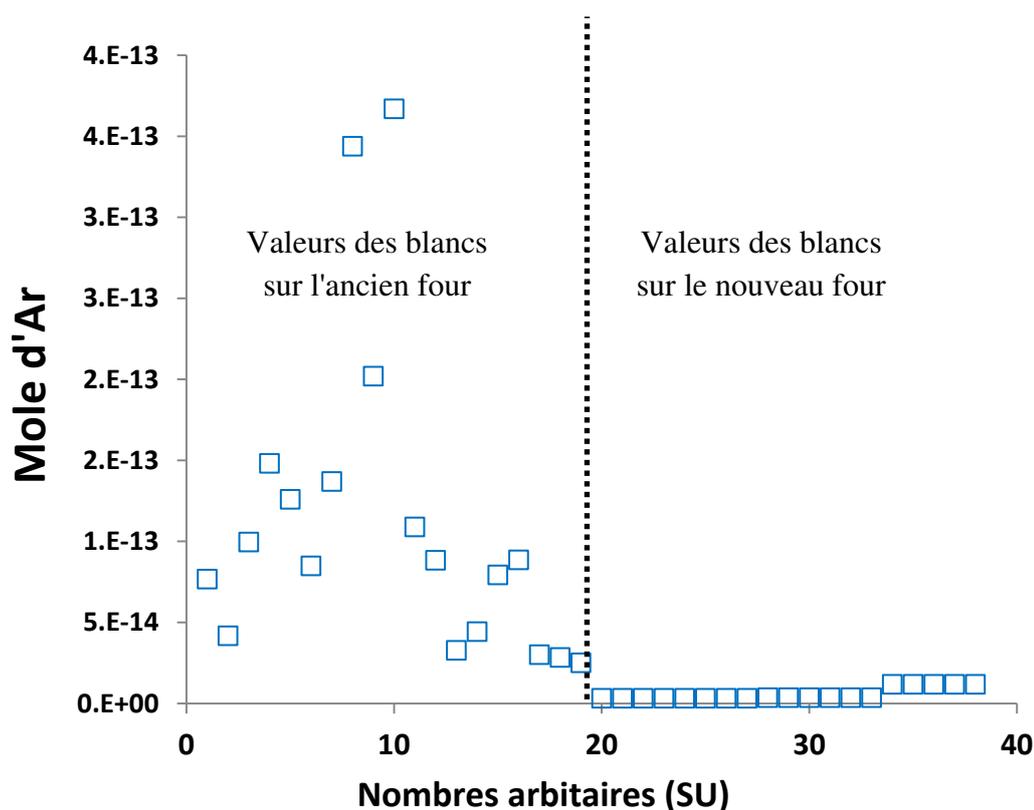
La seconde étape préliminaire consiste à effectuer ce qu'on appelle un « blanc » de la ligne et du système d'extraction. Ce blanc consiste à lancer le protocole d'analyse d'un échantillon, sans toutefois lancer réellement le processus d'extraction des gaz. Cette étape permet deux choses : (1) vérifier le niveau de bruit de fond du système, et (2) corriger les signaux analysés de la part du signal lié aux gaz résiduels présents dans la ligne avant l'extraction.



**Figure 2.8** : Suivi de la sensibilité de l'isotope  $^{40}\text{Ar}$  sur le spectromètre Helix MC au cours d'une expérience de diffusion. La variabilité de la sensibilité en fonction de la quantité de gaz (c'est-à-dire de la pression du gaz) est due à une inhomogénéité de la répartition des charges électriques au niveau de la source d'ionisation [Burnard et Farley, 2000]. L'extraction des ions en direction des collecteurs n'est donc pas optimale pour de faibles quantités de gaz introduites dans la source.

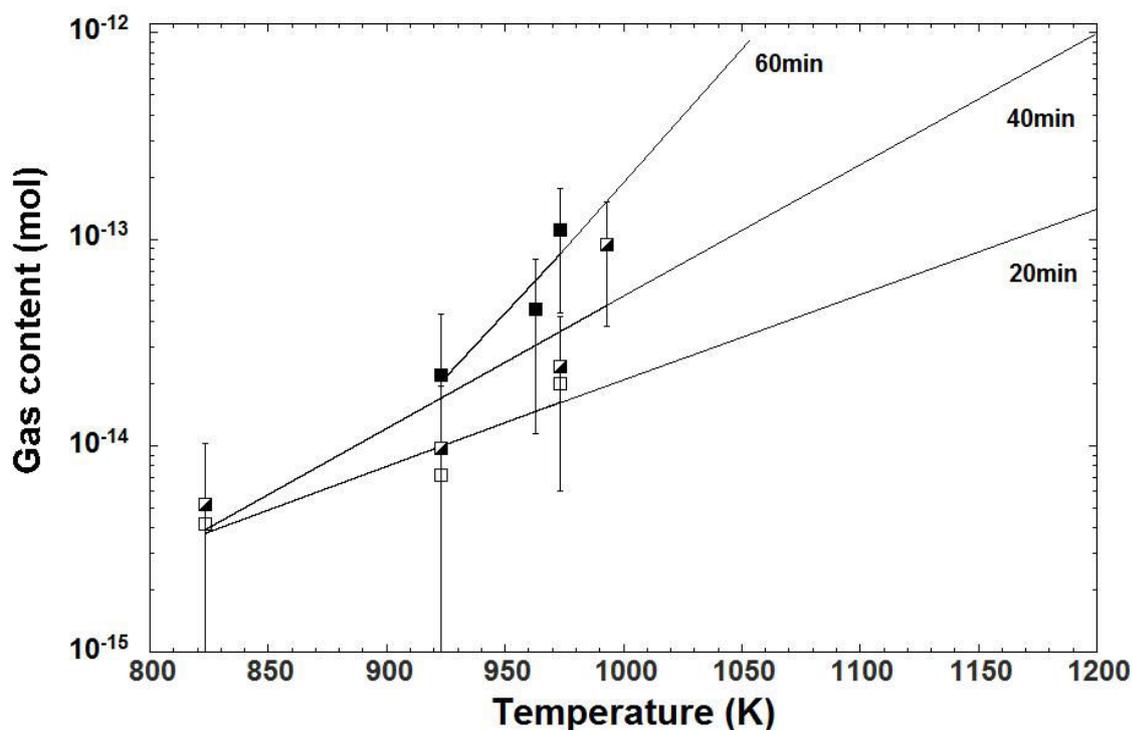
Ces deux étapes doivent être réalisées au moins une fois par jour, et des statistiques sur la reproductibilité des blancs et des standards doivent être effectués pour garantir des conditions stables et reproductibles lors de l'analyse des échantillons. La variabilité de la sensibilité doit être également vérifiée en fonction de la pression (voir Figure 2.8) et du temps.

Au cours de cette thèse, le suivi des blancs a été un sujet délicat, et souvent source de nombreux problèmes. Nous avons vu plus haut que les difficultés rencontrées au cours de cette étude étaient liées d'une part aux faibles concentrations de gaz rares dans certains de nos échantillons (dues aux solubilités basses des gaz rares à pression ambiante), et d'autre part à des blancs d'argon élevés. Afin de pallier ces deux difficultés, nous avons choisi de doper les verres à haute pression (voir §2.2), mais aussi de baisser les blancs expérimentaux dans la chambre d'extraction. Pour cela, après plusieurs essais, nous avons opté pour un changement complet des pièces constituant le four (voir Figure 2.13 §2.3.5), ce qui a permis d'abaisser de manière non négligeable les blancs d'Ar (Figure 2.9).



**Figure 2.9 :** Comparaison entre les valeurs de blancs avant et après acquisition du nouveau four. On notera une amélioration importante des blancs et de leur stabilité après le remplacement des pièces constituant le système d'extraction (droite verticale en tiretés).

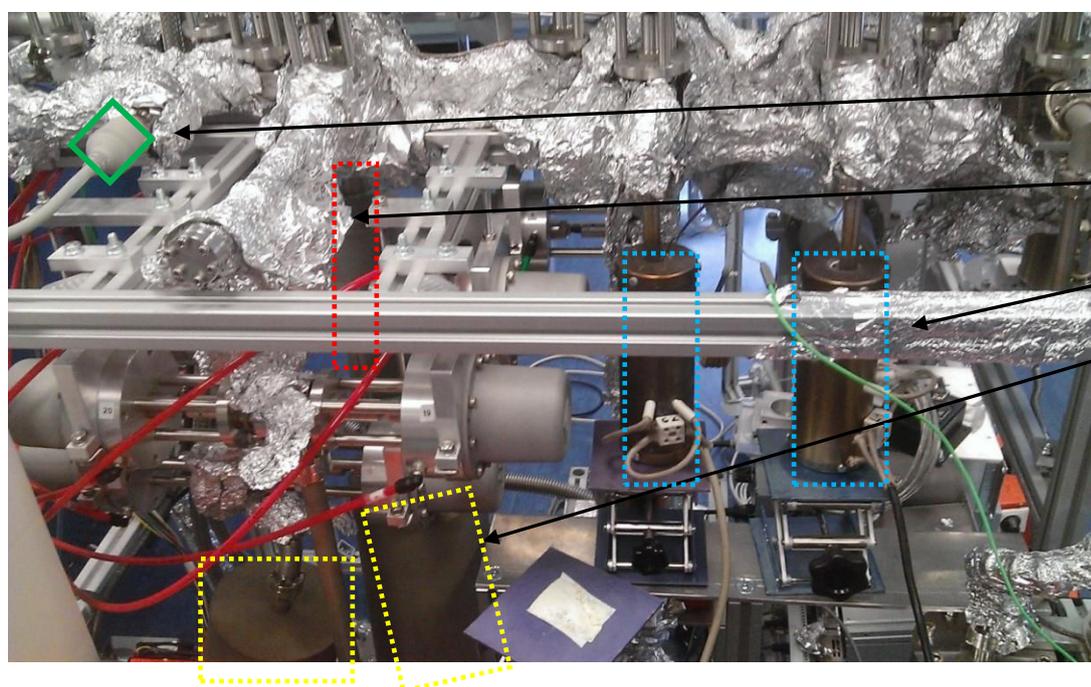
L'amélioration sensible des blancs illustrée par la Figure 2.10 correspond à des mesures à température ambiante. Afin d'évaluer le niveau des blancs dans nos conditions expérimentales, nous avons réalisé des expériences de step heating à vide (c'est-à-dire sans échantillon avec des températures comprises entre 700 et 1000 K et des paliers de températures de 20, 40 et 60 min. Les résultats sont illustrés dans la Figure 2.4 : pour une température donnée, plus la durée des paliers est longue, plus le blanc est élevé ; pour une durée de palier donnée, le niveau des blancs augmente avec la température, en particulier au-delà de 950 K. Les fortes teneurs en Ar enregistrées pour des températures élevées ( $\approx 10^{-13}$  mol pour  $T = 950-1000$  K) constituent un risque potentiel élevé de contamination lors des analyses à ces températures. Cependant, les expériences conduites avec la combinaison du nouveau four et des échantillons dopés à haute pression (1.2 GPa) nous ont permis de toujours travailler dans de bonnes conditions de mesure, avec des blancs toujours inférieurs à 5% de la fraction de gaz extraite.



**Figure 2.10** : Blancs d'Ar en fonction de la température dans les expériences de step heating à vide. Les blancs ont été mesurés pour des paliers de températures de 20, 40 et 60 minutes. De hauts niveaux de blancs ( $> 1 \times 10^{-13}$  mol) sont enregistrés pour les températures supérieures à 950 K. Les blancs d'He (non montrés ici) restent négligeables à haute température.

*Système de purification (séparation) des gaz rares.* Les lignes de purification sont généralement composées de plusieurs pièges de types chimisorption (getter) et/ou physisorption (charbon actif) branchés le long de la ligne. La ligne en elle-même est un assemblage de pièces métalliques connectées via des brides et des joints de cuivre qui maintiennent l'étanchéité de la ligne sous vide. Le vide intérieur est assuré par des séries de pompes primaires et turbo-moléculaires, et la pression est vérifiée via une jauge à cathode chaude (jauge ionique). Chaque volume des pièces constituant la ligne est calibré et connu au pourcent près. Des ballons contenant les standards d'He, d'Ar, de Xe et de Kr (gaz de référence, généralement de l'atmosphère à basse pression hautement purifié) sont également connectés à la ligne. Ils ont un volume moyen de 3.5 l précisément connu pour chaque ballon. La séparation entre les éléments de la ligne est assurée par des vannes, soit manuelles soit contrôlées automatiquement. La Figure 2.11 montre une photo et un plan de la ligne de purification et récapitule les volumes des différents composants

**Vers le spectromètre de masse**



Jauge ionique

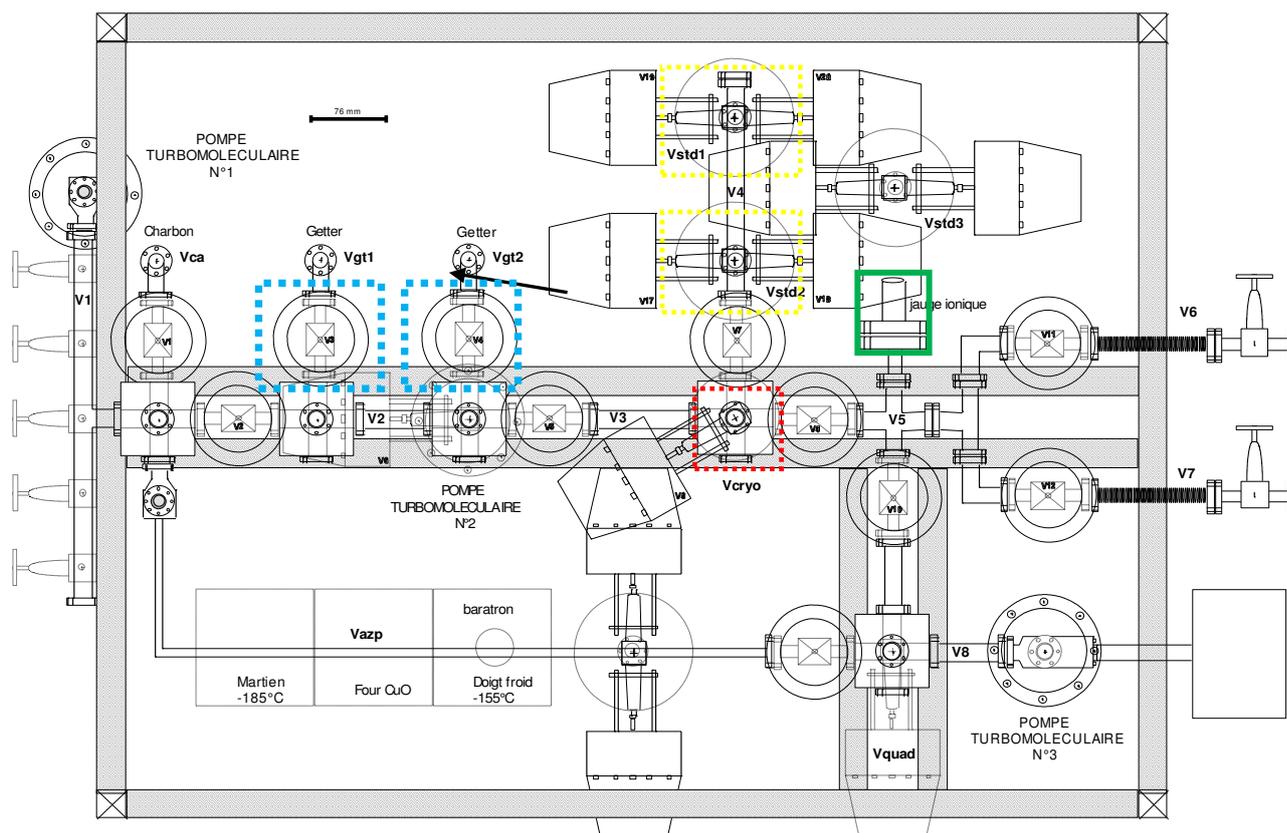
Tête cryogénique

Getter

Ballon de  
standard

**Vers le spectromètre de masse**





**Ligne ADN : Nom des volumes**

**en cc**

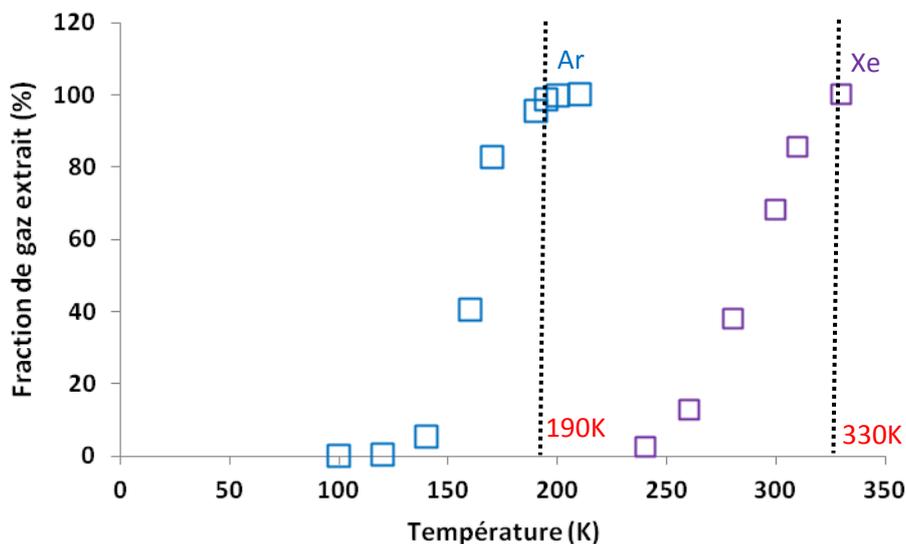
<b>v1.</b>	231.93	<b>vms</b>	700.00
<b>v2.</b>	123.42	<b>vgtms1</b>	115.00
<b>v3.</b>	82.63	<b>vgtms2</b>	101.00
<b>v4.</b>	111.57	<b>vmstot</b>	916.00
<b>v5.</b>	134.39	<b>v1_4</b>	549.5500
<b>v6.</b>	157.33	<b>Vstd1</b>	3717.22
<b>v7.</b>	183.30	<b>Vstd2</b>	3670.23
<b>v8.</b>	108.94	<b>vstd3</b>	3683.36
<b>vquad</b>	-	<b>Vstd4</b>	-
<b>vazp</b>	-	<b>v1pip</b>	0.19602
<b>vca</b>	38.05	<b>v2pip</b>	0.19813
<b>vgt1</b>	38.04	<b>v3pip</b>	0.19937
<b>vgt2</b>	38.06	<b>v4pip</b>	0.19878
<b>vgt1_2</b>	76.10	<b>v1_5</b>	683.9400
<b>vfgt</b>	17.86	<b>v2_5</b>	452.0100
<b>vspir</b>	38.02	<b>vflexi</b>	20.2291
<b>vgt</b>	16.69	<b>vfgt2</b>	19.6751
<b>vcl20</b>	22.97	<b>vamp</b>	215.4469

**Figure 2.11:** Photo et schéma de la ligne de purification avec le tableau des volumes des différents composants de la ligne et du four (vamp).

La purification passe par un phénomène physico-chimique bien connu qui est l'adsorption. On peut définir l'adsorption comme la concentration des molécules d'une phase gazeuse sur la surface d'un solide. Il existe deux types d'adsorptions, une physique et une chimique. L'adsorption chimique, ou chimisorption, est un processus réversible qui permet de capter les molécules telles que l'eau, le CO<sub>2</sub>, les hydrocarbures, etc..., sur la surface du solide formant le piège (on appelle ce solide le « getter »). Le solide formant le piège chimique doit donc nécessairement avoir des caractéristiques bien particulières, permettant l'adsorption des molécules. Au laboratoire, nous utilisons de la mousse de titane : une mousse à une grande surface spécifique, ce qui permet de maximiser la surface disponible pour l'adsorption des molécules. De plus, pour effectuer le craquage des hydrocarbures, les pièges chimiques nécessitent de fortes températures (> 873 K), bien supportées par le titane. La chimisorption est efficace jusqu'à ce que tous les sites disponibles soient occupés. Le getter fonctionne donc sur ce principe de base, avec en plus un phénomène de diffusion qui va entraîner la migration des molécules piégées sur les sites d'adsorption en surface vers l'intérieur de la mousse de titane. Au cours d'une utilisation intensive et prolongée d'un getter, il est souvent observé une diminution de ses capacités de chimisorption. Une réactivation du getter à haute température (1073 K) est recommandée de manière à retrouver une surface adsorbante propre et active.

Etant donné leur inertie chimique, les gaz rares, après leur purification par des getters, doivent être séparés et/ou piégés en fonction de leurs caractéristiques physiques (différentes températures de condensation pour chaque gaz rare). L'adsorption physique, contrairement à l'adsorption chimique, est une adsorption multicouche : chaque molécule ou atome qui s'adsorbe sur la surface du piège, devient à son tour un site potentiel d'adsorption pour une nouvelle série d'atomes et/ou de molécules. Cette réaction est rendue possible lorsque la température du système est suffisamment froide. L'interaction qui lie alors le gaz à la surface est de type Van der Waals et est possible pour tous types de molécules ou d'atomes. Il est donc possible de piéger des gaz rares avec ce procédé. Plusieurs pièges cryogéniques refroidis à l'azote liquide (77 K ; doigts en pyrex ou charbon actif) ou à l'hélium (10 K ; tête froide régulée) sont connectés aux lignes de purification des gaz rares. Nous ne parlerons pas des « doigts froids » ou des autres composants de la ligne en verre, car ils sont poreux à l'hélium et donc inutilisables pour nos expériences. Pour nos analyses, nous avons utilisé des pièges à charbon actif refroidi à 77K pour l'adsorption de l'argon, du Kr et du Xe. L'adsorption des gaz rares lourds est due à la microstructure spécifique du charbon qui présente un empilement de feuillets de carbone désordonnés créant une large porosité. Il est possible de désorber de manière sélective les atomes d'Ar, Kr et Xe afin d'effectuer des analyses séparées de ces

différents gaz. Il suffit pour cela de chauffer progressivement le charbon actif pour libérer les différents gaz. La Figure 2.12 montre les températures de largage de l'Ar (~190 K) et du Xe (~330 K).



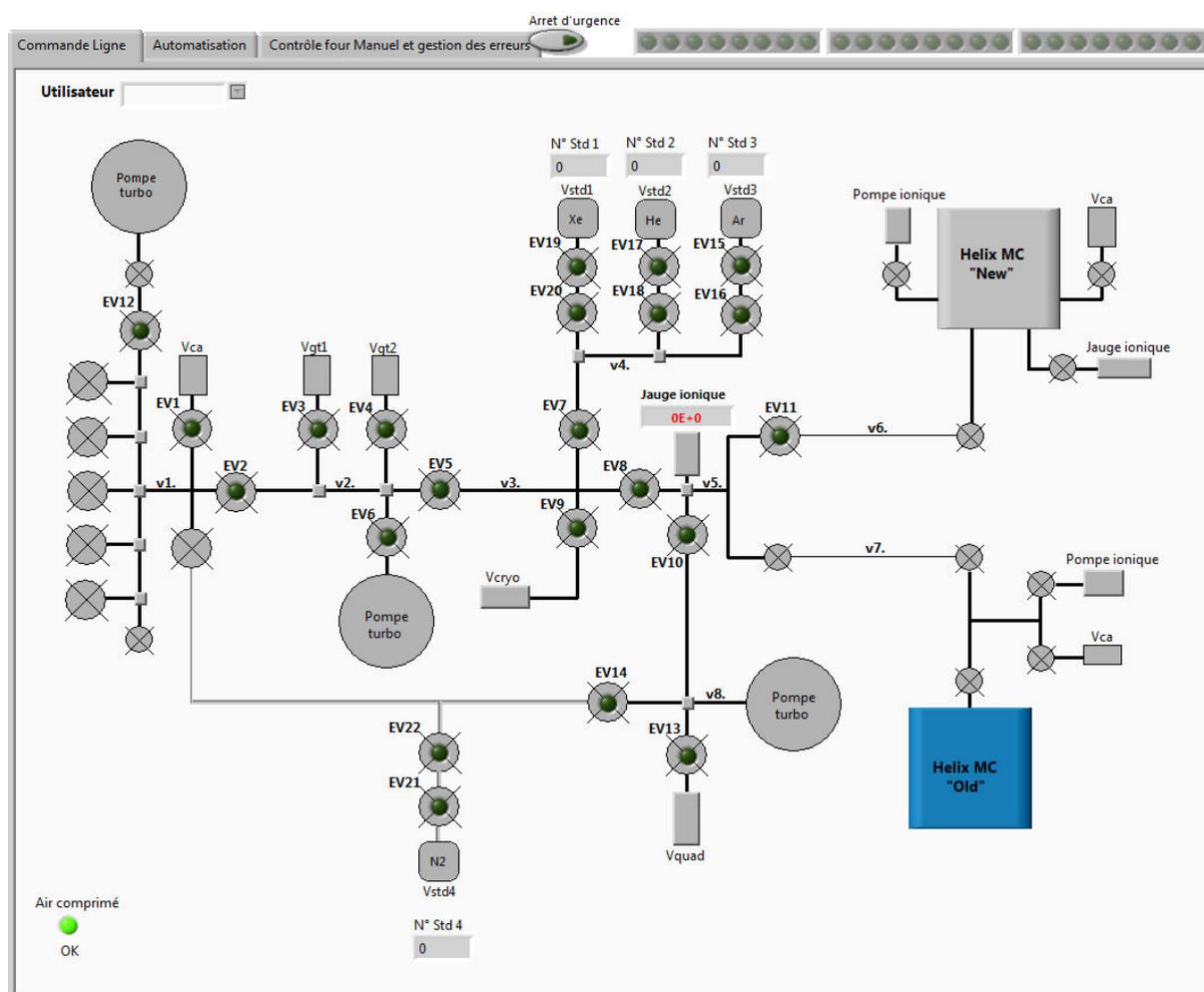
**Figure 2.12 :** Températures de désorption de l'Ar et du Xe dans une tête cryogénique.

Les pièges à charbon actif ne peuvent pas être refroidis en-dessous de la température de l'azote liquide, ce qui limite le piégeage des gaz rares légers tels que l'He et le Ne. Pour adsorber ces gaz, l'utilisation d'une tête froide, ou tête cryogénique, est requise. Le principe d'une tête froide consiste à générer des compressions et des détentes successives d'hélium sur une paroi sur laquelle un adsorbant est fixé. Une résistance thermique couplée à un thermocouple permet de réguler la température de l'adsorbant entre 10 et 200 K.

#### *Automatisation de la ligne de purification.*

Parallèlement à mes travaux expérimentaux et analytiques, j'ai contribué à l'amélioration des instruments de mesure du laboratoire en développant un programme informatique LabView® afin de contrôler à distance la ligne de purification. La ligne de purification utilisée comprend des séries de vannes et de pièges qui sont contrôlés directement par l'utilisateur. L'ouverture d'une vanne, par exemple, passe donc par une opération de déclenchement manuel sur un tableau de contrôle. Pour des raisons pratiques de sécurité, de gain de temps et également pour augmenter les possibilités d'analyses de la ligne, il a été décidé de développer un programme permettant de contrôler à distance la ligne. Le but est de

réaliser une automatisation complète de la ligne afin de pouvoir passer des standards, voire des échantillons en continu. Le contrôle à distance de la ligne ainsi qu'un contrôle automatique des vannes (voir Figure 2.13) a été mis en place. Il reste à mettre en œuvre la communication entre le programme LabView® et le cœur du système, le programme de pilotage du spectromètre Helix MC.



**Figure 2.13:** Face-avant du logiciel LabView développé pour automatiser la ligne de purification. Le logiciel gère 24 électrovannes à distance et contrôle le régulateur Eurotherm qui pilote le chauffage par lampe halogène dans les expériences de chauffage par paliers (step heating). Il est également possible de lancer des séquences d'activation de vannes et de paliers de chauffage en automatique.

### 2.3.5. Techniques d'extraction des gaz rares

L'étape préalable, avant toute analyse consiste à extraire les gaz rares de leur matrice. Dans notre étude, nous avons utilisé trois techniques différentes :

- ◆ les expériences de chauffage par palier pour extraire progressivement les gaz rares dans des matrices vitreuses, et mesurer les coefficients de diffusion en fonction de la température ;
- ◆ l'extraction de la totalité des gaz rares dissous dans des fragments de verre par fusion avec un laser CO<sub>2</sub> ;
- ◆ l'extraction ponctuelle des gaz rares dans des échantillons zonés par ablation avec un laser Excimer.

Ces différentes techniques sont présentées ci-dessous.

#### Les expériences de chauffage par palier (step heating)

Pour mesurer les coefficients de diffusion des gaz rares dans les verres, nous avons utilisé la technique des expériences de chauffage par palier ou « step heating ». La technique consiste à soumettre une bille de verre dopé en gaz rares à un chauffage par palier sous vide, et à mesurer la fraction de gaz relâchée par l'échantillon durant chaque palier [McDougall and Harrison, 1988]. Connaissant la durée des paliers et la taille de la bille, les équations dérivées par Fechtig et Kalbitzer [1966] et Reichenberg [1953] permettent de calculer les coefficients de diffusion aux températures des paliers, à partir des fractions de gaz relâchées (cf. § 1.3.1). La montée en température par palier se fait sous ultravide, et est effectuée grâce à un système de chauffage par lampe halogène [Farley, 1999]. La Figure 2.14 montre des photos du système de chauffage. Le verre est contenu dans une feuille de molybdène repliée sur un thermocouple de type K (Chromel-Alumel). Ce dispositif permet de contrôler la température au plus près du verre, et donc de minimiser les écarts entre la température réelle de l'échantillon et celle indiquée par le thermocouple. Une ampoule de forte puissance (250 W) est placée au-dessus du dispositif, et chauffe l'échantillon à travers une vitre de saphir. Ce système permet une montée en température très rapide de l'ordre de 50 K/s. Les paliers de température peuvent varier de 2 à 50 K ou plus, dans une gamme comprise entre 450 et 1270 K. L'erreur sur la mesure de température est ~1 K.

Dans les équations dérivées par Fechtig et Kalbitzer [1966] et Reichenberg [1953], le gaz relâché à chaque palier, est exprimé sous la forme d'une fraction par rapport à la totalité

du gaz présent : il faut donc diviser les quantités de gaz relâchées aux différents paliers, par la quantité totale de gaz présente dans l'échantillon. Or la totalité du gaz de l'échantillon n'est pas nécessairement relâchée à la fin de la procédure de step heating. A la fin de l'expérience, nous utilisons donc un laser CO<sub>2</sub> (cf. section suivante) pour fondre entièrement le verre et extraire la fraction de gaz non relâchée au cours du chauffage par palier.

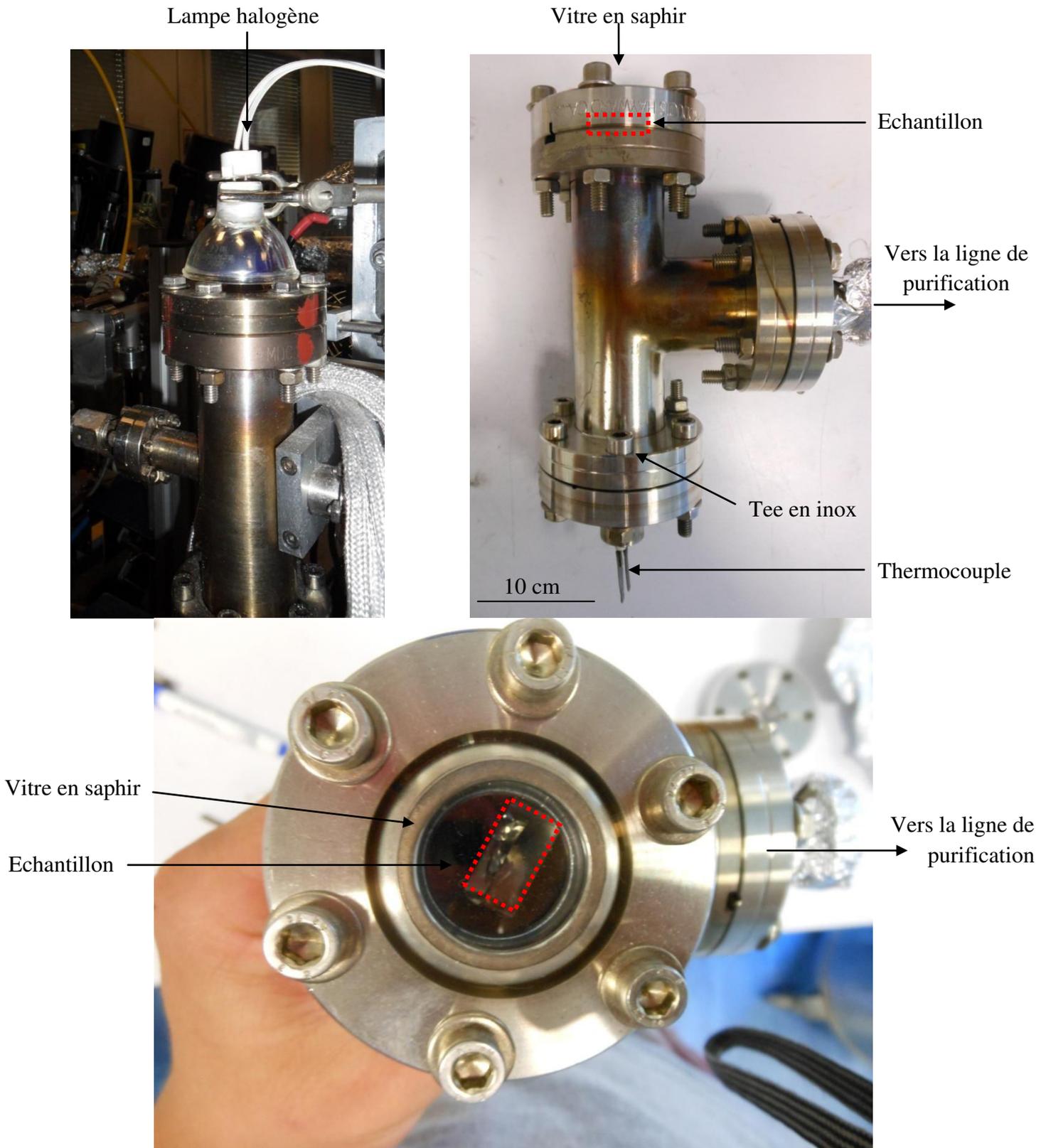
### **Extraction des gaz rares par fusion avec un laser CO<sub>2</sub>**

Ce type de laser, de longueur d'onde de 10.6 micron, atteignant des températures de l'ordre de 1773-1873 K, a été utilisé pour la fusion totale des résidus des expériences de step heating, ainsi que pour la fusion des tranches de verres à la fin des expériences de diffusion dans le liquide (§2.1.2). Nous utilisons au laboratoire un laser de puissance 30 W de la marque Melles Griot dont la zone de focalisation est comprise entre 100 et 200 µm. Une description complète est fournie par Zimmerman et Marty [2014].

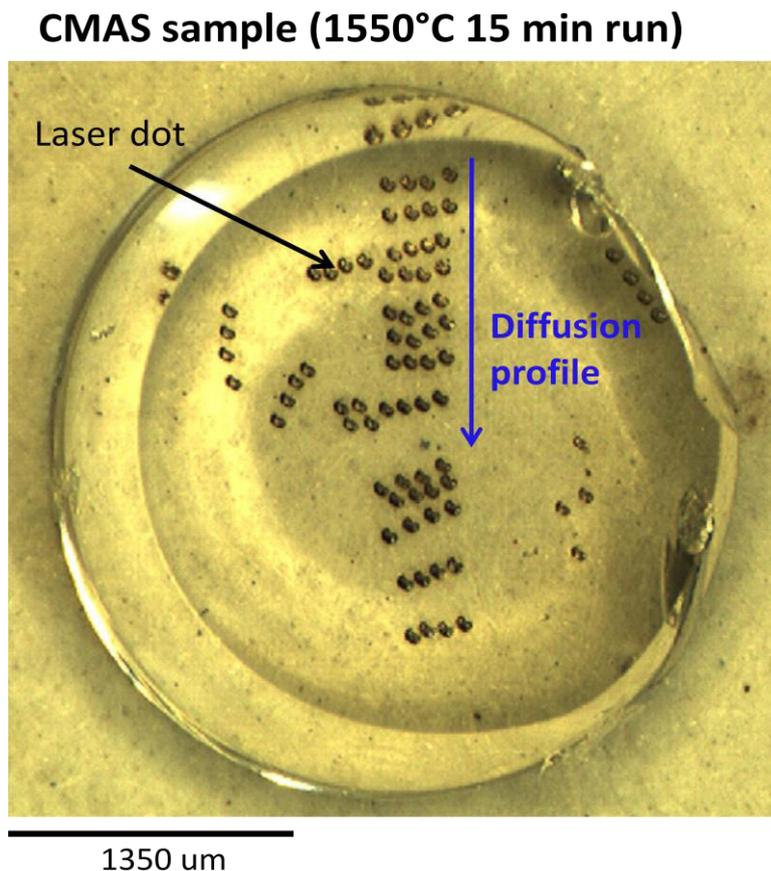
### **Extraction ponctuelle des gaz rares par ablation avec un Laser Excimer**

Dans les échantillons avec une zonation concentrique des gaz rares (Figure 2.15), on a déterminé les profils de concentration du bord vers le centre par ablation laser. Pour cette application, les billes de verre zonées produites dans les expériences hors-équilibre ont été sciées en leur centre, polies et analysées par ablation de petites quantités de verre le long de profils radiaux (Figure 2.15). Le laser Excimer utilisé au laboratoire est un laser ultraviolet de longueur d'onde de 193 nm avec une énergie maximum de 100 mJ/pulse et un spot d'ablation de 140 µm. L'efficacité de l'ablation chute à des valeurs de 55 et 40% pour des fréquences plus importantes comprises entre 25 et 40 Hz et jusqu'à 50 Hz, respectivement. Il est toutefois possible de réduire la perte de puissance du faisceau laser par injection d'un flux d'azote de l'ordre de 15 l.min<sup>-1</sup> dans le système de guidage du laser.

Le principe du laser Excimer repose sur l'excitation d'un complexe gazeux formé d'atomes de fluor et d'argon, qui émet un rayonnement à 193 nm en retombant à son état fondamental. Cette technique permet de procéder à une ablation jusqu'à ~400 µm de profondeur (pour une énergie d'ablation de 66 mJ.mm<sup>-2</sup>) en cassant les liaisons moléculaires [Zimmermann et Marty, 2014]. Cet effet peut entraîner une fonte partielle de la matrice environnant le cratère d'impact, ce qui dans notre cas peut conduire à une surestimation des concentrations en gaz rares.



**Figure 2.14** : Le four est constitué d'un té avec, au sommet, la chambre où est placé l'échantillon qui est sous ultravide ( $10^{-8}$  -  $10^{-9}$  mbar). A la base du té, on voit sortir les fils de chromel et alumel du thermocouple K. La chambre de l'échantillon est fermée par une vitre en saphir hermétique à l'hélium et laissant passer le rayonnement de l'ampoule. Le chauffage se fait par une ampoule placée au-dessus de la vitre en saphir et est contrôlé par un régulateur Eurotherm.



**Figure 2.15:** Pour déterminer les profils de diffusion dans des échantillons de verre synthétique avec une zonation concentrique en gaz rares, nous avons fait des séries d'ablation au laser Excimer le long de profils radiaux. Chaque cratère est un tir laser. Des séries de quatre tirs laser ont été réalisées en même temps afin d'augmenter les quantités de gaz analysées.

#### 2.4. EXPÉRIENCE DE VISCOSIMÉTRIE

Au cours de cette thèse, nous avons effectué des expériences de fluage pour mesurer la viscosité de notre verre G1. Il existe deux types de dispositifs expérimentaux pour mesurer la viscosité des systèmes silicatés selon que l'on s'intéresse à l'état vitreux ou à l'état liquide : la machine dite de fluage [Neuvville et Richet, 1991] qui permet de travailler sur des éprouvettes en verre (hautes viscosités et températures relativement faibles), et le dispositif de Couette qui est adapté à l'étude des liquides à proprement parler (faibles viscosités et températures élevées ; Neuvville [1992, 2006]. Nous décrivons ci-dessous la machine de fluage que nous avons utilisée pour mesurer la viscosité du verre G1 à proximité de la transition vitreuse.

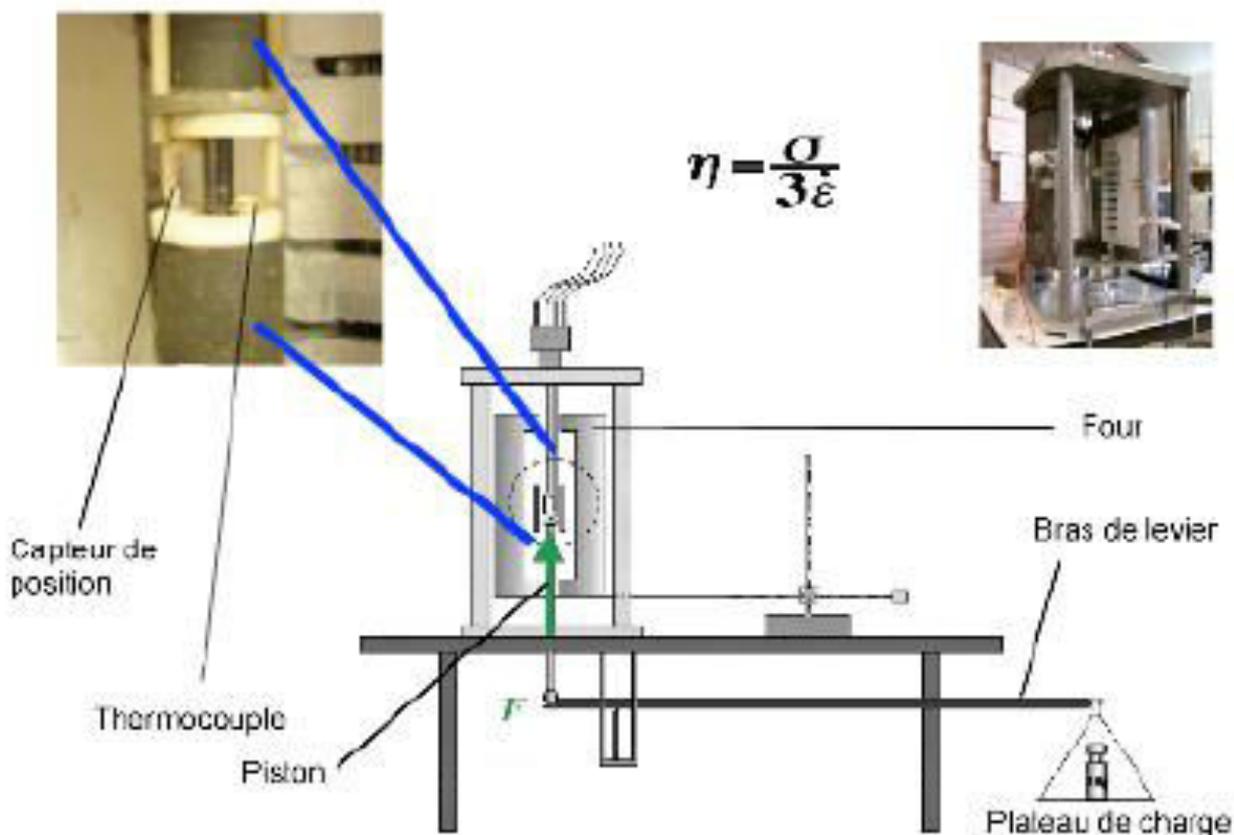
### 2.4.1. Principe de la machine de fluage

Le principe de la machine de fluage, décrite par Neuville et Richet [1991], est de mesurer le taux de déformation d'une éprouvette de verre soumise à une contrainte  $\sigma$ , dans des conditions de températures bien contrôlées. Sa gamme de travail s'étend de  $10^6$  à  $10^{13}$  Pa.s pour la viscosité, et de 570 à 1270 K pour la température. Cette gamme de viscosité est idéale pour mesurer la température de transition vitreuse d'un verre  $T_g$  qui est, par définition, située à  $10^{12}$  Pa.s. Pour permettre la détermination des viscosités, l'étape première est de fabriquer une éprouvette de verre de 9 mm de hauteur et 5 mm de largeur. Dans notre cas, les faibles viscosités dues à la nature basaltique de nos échantillons permettent de couler le liquide silicaté directement dans un cylindre de graphite aux dimensions voulues. Un recuit du verre (à  $T = 700^\circ\text{C}$  pour ~12 heures) est effectué afin de relâcher les contraintes accumulées lors de la trempe. Ceci a pour but d'éviter l'éclatement du verre lors de son maniement pour les expériences de viscosimétrie. Finalement, les deux faces opposées du cylindre de verre sont polies afin de présenter des surfaces les plus propres possibles lors de l'application des contraintes de pression.

L'éprouvette ainsi préparée est placée entre deux pistons ; deux rondelles d'alumine et une feuille de platine placées entre les faces de l'éprouvette et les pistons, permettent d'éviter toute réaction chimique. La viscosité étant très dépendante de la température, il est primordial que le contrôle de la température soit très précis ( $< 1$  K). Ce contrôle est permis grâce à deux thermocouples placés au sommet et à la base du cylindre de verre. La température n'étant pas uniforme sur l'ensemble de la zone de chauffage (Figure 2.16), un système de réglage par crémaillère permet de positionner l'échantillon dans une zone homogène en température. De plus, nous avons placé un barreau d'argent autour de la zone de l'échantillon pour garantir une répartition bien homogène de la température.

L'application de la contrainte est assurée par un système de bras de levier, dans lequel des poids répartis sur un plateau transmettent la pression au piston inférieur du système. Le piston supérieur quant à lui est fixe. L'application des forces se fait donc en régime uniaxial, et les paramètres mesurés sont le temps entre deux points de mesures ( $dt$ ), le raccourcissement ( $dL$ ), la masse appliquée ( $m$ ) et la température du système ( $T$ ). La mesure de la déformation en fonction du temps est le paramètre central qui va nous permettre le calcul de la viscosité. Pour cela, un capteur de déplacement micrométrique

est installé et permet de suivre le raccourcissement du cylindre de verre. On arrête l'expérience quand le raccourcissement atteint 40% environ, car au-delà de 50% le rapport longueur sur diamètre de l'éprouvette n'évolue plus de manière uniforme (comportement non-newtonien), ce qui invalide l'équation utilisée pour calculer la viscosité [Neuville, 1992].



**Figure 2.16:** Représentation schématique du dispositif expérimental pour les expériences de fluage. D'après Cochain [2009].

#### 2.4.2. Calcul de la viscosité

Pour un comportement newtonien et un régime de raccourcissement uniaxial, la viscosité ( $\eta$ ), en Pa.s, est donnée par la relation:

$$\eta = \sigma / 3\dot{\epsilon}, \quad (2.3)$$

où  $\sigma$  est la contrainte normale exercée (en Pa) et  $\dot{\epsilon}$  est le taux de raccourcissement (en  $s^{-1}$ ). La contrainte  $\sigma$  est égale à la force appliquée (donc un poids) divisée par l'aire des faces de l'éprouvette sur laquelle la force s'exerce :

$$\sigma = M \cdot g / S_{ech} \quad (2.4)$$

où  $M$  est la masse réelle qui exerce la contrainte (en kg),  $S_{ech}$  l'aire des faces de l'éprouvette (en  $m^2$ ) et  $g$  l'accélération de la pesanteur ( $9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ ). Notons que la masse  $M$  est différente de la masse  $m$  des poids sur le plateau de charge (voir figure 2.15), mais qu'il existe une relation linéaire entre ces deux masses qui a été déterminée par Neuville [1992] pour le dispositif utilisé :  $M = 4.3071 m - 717.96$ . De plus, il faut retrancher à  $M$ , le poids des rondelles d'alumine (15g) qui servent uniquement à l'isolation de l'échantillon et ne doivent donc pas être prises en compte.

L'aire  $S_{ech}$  doit être déterminée pour chaque température considérée, tout au long de l'expérience de viscosimétrie. En d'autres termes, on mesure la déformation au cours du temps de l'éprouvette (dont on aura atteint au préalable l'équilibre thermodynamique) pour plusieurs masses  $m$  différentes et une température donnée, puis une fois les mesures faites, on passe à une autre température. Le calcul de  $S_{ech}$  se fait pour chaque mesure de la déformation. Pour cela, on utilise la formule (2.5) en faisant l'hypothèse que le volume reste constant pendant toute la durée de l'expérience:

$$S_{ech} = S_0 L_0 / (L_0 - dL) \quad (2.5)$$

où  $S_0$  est la surface initiale de l'éprouvette et  $L_0$  la longueur initiale et  $dL$  la variation relative de l'éprouvette (mesurée avec les capteurs de position). La vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  est définie comme le rapport de la différence de longueur entre deux points de mesures  $(L_i - L_m) / [(L_i + L_m) / 2]$  et le temps entre deux points de mesures ( $dt$ ):

$$\dot{\epsilon} = (L_i - L_m) / [(L_i + L_m) / 2] / dt \quad (2.6)$$

## 2.5. REFERENCES

- Boettcher**, A.L., Guo, Q., Bohlen, S.R. and Hanson, B., 1989. A simple device for loading gases in high–pressure experiments. *American Mineralogist*, 74, 1383–1384.
- Botter**, B. and Bouchoux, G., 1995. Spectrométrie de masse. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 4.
- Burnard**, P. and Farley, K.A., 2000. Calibration of pressure–dependent sensitivity and discrimination in nier–type noble gas ion sources. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 1.
- Cochain** B., 2009. Cinétique et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus. Etudes expérimentales de verre nucléaires simplifiés et d'échantillons naturels. Thèse de Doctorat, Université Pierre et marie Curie, 332.
- Farley**, K.A., Reiners, P. and Neno, V., 1999. An apparatus for high–precision helium diffusion on (U–Th)/He ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 4223–4229.
- Fechtig**, H. and Kalbitzer, S., 1966. The diffusion of Ar in potassium bearing solids. In *Potassium Argon Dating*, Ed. Schaeffer, O.E. and Zähringer, J., Springer–Verlag, 68–107.
- Holloway** J.R. and Wood, B.J., 1998. *Simulating the earth: Experimental geochemistry*. Boston: Unwin Hyman.
- Iacono**, M.G., Paonita, A., Rizzo, A., Scaillet, B., Gaillard, F., 2010. Noble gas solubilities in silicate melts: new experimental results and a comprehensive model of the effects of liquid composition, temperature and pressure. *Chem. Geol.* 3-4, 145–157.
- Lux**, G., 1987. The behavior of noble gases in silicate liquids: Solution, diffusion, bubbles and surface effects, with applications to natural samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1549–1560.
- Marrocchi**, Y. and Toplis, M.J., 2005. Experimental determination of Argon solubility in silicate melts: an assessment of the effects of liquid composition and temperature. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 69, 5765–5776.
- McDade**, P., Wood, B.J., Van Westrenen, W., Brooker, R., Gudmundsson, G., Soulard, H., Najorka, J. and Blundy, J., 2002. Pressure corrections for a selection of piston–cylinder cell assemblies. *Mineralogical Magazine*, 66, 1021–1028.
- McDougall**, and Harrison, T.M., 1988. *Geochronology and thermochronology by the method*. Oxford Univ. Press, 212.
- Neuvile** D.R., 1992. Etude des propriétés thermodynamiques et rhéologiques des silicates fondus. Thèse de Doctorat, Université Paris 7, 241.
- Neuvile**, D. R., 2006. Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. *Chemical Geology* 229, 28–41.
- Neuvile**, D.R. and Richet, P., 1991. Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1011–1019.
- Nowak**, M., Schreen, D. and Spickenbom, K., 2004. Argon and CO<sub>2</sub> on the race track in silicate melts: A tool for the development of a CO, speciation and diffusion model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 5127–5138.

- Ozima** M. and Podosek, F.A., 2002. Noble gas geochemistry, second edition, Cambridge University Press, 286.
- Reichenberg** D.1 1953. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. American Chemical Society, 75, 589–897.
- Selman**, G.L., Spender, M.R. and Darling, A.S., 1966. The Wetting of Platinum and Its Alloys by Glass. Platinum Metals Review, 10, 54–59.
- Schairer**, F.J. and Bowen, N.L., 1955. The system  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . Am. J. Sci., 253, 681–746.
- Schairer**, F.J. and Bowen, N.L., 1956. The system  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . Am. J. Sci., 254, 129–195.
- Vielzeuf**, D. and Clemens, J.D., 1992. The fluid-absent melting of phlogopite quartz: Experiments and models American Mineralogist, 77, 1206–1222.
- Vielzeuf** D. and Montel, J.M., 1994. Partial melting of metagreywackes. Part I. Fluid-absente experiments and phase relationships. Contributions to Mineralogy and Petrology, 117, 375–393.
- Zimmermann**, L., and Marty, B., 2014. Méthode d'extraction des gaz rares sous ultravide. Technique de l'ingénieur, 6632, 1–16.





# **C** HAPITRE 3 – COMPORTEMENT DIFFUSIF DES GAZ RARES EN SYSTEME BASALTIQUE

Ce chapitre est consacré aux résultats sur les coefficients de diffusion mesurés dans les échantillons synthétiques (G1 et G2) dans l'état liquide et vitreux.

La première partie est consacrée aux comportements des gaz rares dans le verre. Les processus physiques des mécanismes diffusifs y sont discutés. Les implications sur les systèmes naturels de ponces sont traitées. L'exposé est sous forme d'un article en anglais.

La seconde partie traite plus en détail des coefficients de diffusion dans le liquide. Une corrélation avec ceux dans le verre sont discutés. Les résultats sont donnés sous forme d'article en anglais.

### 3.1. FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE ET ÉLÉMENTAIRE DES GAZ RARES DANS LES VERRES: APPLICATION AU CAS NATURELS.

#### 3.1.1. Résumé en français

Les mécanismes de diffusion dans le verre sont nécessaires afin de comprendre et de modéliser les processus de fractionnement des gaz rares dans les systèmes magmatiques. Dans le but de documenter le comportement diffusif de la phase gazeuse, nous avons donc mesuré les diffusivités de trois gaz rares ( $^4\text{He}$ ,  $^{20}\text{Ne}$  et  $^{40}\text{Ar}$ ) et de deux isotopes de l'Ar ( $^{36}\text{Ar}$  et  $^{40}\text{Ar}$ ), dans deux verres CMAS ( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) de composition basaltique (le verre G1 et G2; le  $^{20}\text{Ne}$  et le  $^{36}\text{Ar}$  n'étant mesurés que dans le verre G1). Les gaz rares constituent un outil de choix pour la caractérisation de la structure vitreuse, du fait de leur inertie chimique qui limite les interactions entre les gaz rares et la matrice silicatée. De plus, ils présentent des variations systématiques de leurs tailles atomiques et différents isotopes qui permettent de définir l'influence du réseau silicaté sur la diffusion elle-même.

Les verres de base (G1 et G2) ont été dopés en gaz rares à haute pression (1.2 GPa) et haute température (1500 °C) dans un piston cylindre, afin de maximiser les quantités analysées au spectromètre de masse gaz rares une fois les trempes réalisées. Les coefficients de diffusion ont été analysés grâce à des expériences de "step heating" entre 150 et 925°C avec des paliers de températures compris entre 2 et 50°C. Le principe consiste à mesurer la fraction de gaz extraite à chaque palier de température, ce qui nous permet de calculer (voir [Carslaw and Jaeger, 1959] aussi [McDougall and Harrison 1999]) les diffusivités pour chaque palier. On a également mesuré la viscosité du verre G1 entre 723 et 799°C afin de déterminer avec précision la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) ainsi que les temps caractéristiques de relaxation vitreuse du verre.

Les résultats indiquent que les atomes de gaz rares légers diffusent plus rapidement que les atomes de gaz rares lourds ( $D(\text{He}) > D(\text{Ne}) > D(\text{Ar})$ ), pour une température donnée. On remarque, lorsque l'on regarde en détail les données de diffusion dans un diagramme d'Arrhenius ( $\text{Log}(D)$  vs.  $1/T$ ), que les tendances des points ne présentent pas une simple droite de régression linéaire (comportement Arrhenien), mais montrent des déviations significatives vers les températures proches de la  $T_g$  du verre. Ce changement de comportement (Arrhenien en non-Arrhenien) est dépendent de la taille de l'atome de gaz rares considérée : on observe ce comportement non-Arrhenien pour l'He à des températures plus basses que pour le Ne ou l'Ar. On propose que ce changement de comportement diffusif des gaz rares, traduise des

variations structurales des assemblages tétraédriques au sein de la structure, à mesure de l'élévation de la température du système. Ces réarrangements structuraux sont alors responsables de la variation des sites de diffusion disponibles pour accueillir les atomes de gaz rares. Cette création ou destruction de sites (volume libre) impacte directement les mécanismes de diffusion, qui ne sont donc plus uniquement régis par l'énergie thermique de l'atome lui-même, mais également par cette variation du volume libre à travers le réseau. On propose afin de quantifier cet effet, une équation modifiée de l'équation VTF:

$$\frac{D}{a^2} = A_1 * \exp\left(\frac{-B_1}{R(T - T_2)} - \frac{C}{RT}\right)$$

avec,  $D$  le coefficient de diffusion,  $a$  la taille de l'échantillon,  $A_1$  et  $C$ , respectivement, le coefficient pré-exponentiel ( $= D \rightarrow T = \infty$ ) et l'énergie d'activation ( $E_a$  en  $J \cdot mol^{-1}$ ) de l'équation d'Arrhenius,  $B_1$  étant la "pseudo énergie d'activation" interprété comme l'énergie liée à la relaxation du réseau silicaté sur la diffusivité,  $T_2$  est la température où le changement de régime intervient et  $R$  la constante des gaz parfaits ( $= 8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ). Cette équation reproduit bien les déviations des diffusivités des gaz rares observées à  $T_g$ .

Cette approche a été appliquée à la description des comportements de  $^{40}Ar$  dans un cristal de clinopyroxene à haute température. La bonne reproductibilité des mesures des coefficients de diffusion par l'équation "VTF modifiée" suggère de possibles réarrangements structuraux au sein même de la structure cristalline du clinopyroxene (et notamment proche des zones hétérogènes du cristal), qui seraient corrélés aux déviations non-Arrheniennes enregistrées.

Les résultats sur les mesures des deux isotopes de l'Ar ( $^{40}Ar$  et  $^{36}Ar$ ) montrent que le rapport des diffusivité ( $D^{40}Ar/D^{36}Ar$ ) ne suit pas la traditionnelle loi de Graham, qui prédit que :  $D_1/D_2 = \sqrt{m_2/m_1}$ . Ainsi, au lieu de mesurer une diffusivité du  $^{36}Ar$  1.054 fois plus rapide que  $^{40}Ar$  (comme prédit par Graham), on mesure un rapport  $D^{40}Ar/D^{36}Ar = 0.976 \pm 0.14$  (soit une vitesse du  $^{36}Ar$  1.025 fois plus rapide que  $^{40}Ar$ ). De plus il apparait que ce rapport pourrait être dépendant de la température (et augmenter rapidement vers les basses températures).

Les données de diffusion (élémentaires et isotopiques) sont alors utilisées pour réinterpréter les temps d'acquisition du fractionnement des gaz rares dans les signatures des verres de ponces.

**3.1.2. Manuscrit**

---

MULTIFIDUSION MECHANISMS FOR NOBLE GASES (He Ne, Ar) IN SILICATE  
GLASSES AND MELTS IN THE TRANSITION TEMPERATURE DOMAIN:  
IMPLICATION FOR THE GLASS POLYMERIZATION

---

Julien AMALBERTI<sup>1\*</sup>, Pete BURNARD<sup>1</sup>, Didier LAPORTE<sup>2</sup>, Laurent TISSANDIER<sup>1</sup>,  
Daniel R. NEUVILLE<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique, 15 Rue Notre-Dame des Pauvres, B.P.20,  
54001 Vandoeuvre Cedex, France.

<sup>2</sup> Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal - CNRS - IRD, OPGC, 5 rue Kessler,  
63038 Clermont-Ferrand

<sup>3</sup> Institut de Physique du Globe de paris, 1 rue Jussieu, 75005 Paris Cedex 05, France

\* Author to whom correspondence should be addressed ([amalbert@crpg.cnrs-nancy.fr](mailto:amalbert@crpg.cnrs-nancy.fr))

**Abstract**

In order to document noble gas diffusion behavior in silicate glass, we measured the diffusivities of three noble gases (<sup>4</sup>He, <sup>20</sup>Ne and <sup>40</sup>Ar) and the isotopic diffusivities of two Ar isotopes (<sup>36</sup>Ar and <sup>40</sup>Ar) in two synthetic basaltic glasses (G1 and G2; <sup>20</sup>Ne and <sup>36</sup>Ar were only measured in sample G1). Noble gases are ideal probes for glass structure as there are minimal modifications of the glass network by the noble gases themselves. In addition, there are systematic variations in noble gas atomic radii and different noble gas isotopes with which to investigate the influence of the network itself on diffusion. The noble gas bearing glasses were synthesized by exposing to high noble gas partial pressures at high temperature and pressure (1500 °C and 1.2 GPa) in a piston cylinder apparatus and then quenched to a glass. Diffusivities were measured by stepped heating between 150 and 925 C and measuring the fraction of gas released at each temperature step by noble gas mass spectrometry. In addition we measured the viscosity of G1 between 723 and 799 °C in order to determine the precise glass transition temperature and to estimate network relaxation timescales.

The results indicate, to a first order, that the smaller the size of the diffusing atom, the greater its diffusivity (at a given temperature):  $D(\text{He}) > D(\text{Ne}) > D(\text{Ar})$  at constant  $T$ . Significantly, the diffusivities of the noble gases in the glasses investigated do not display simple Arrhenian behavior with well-defined departures from Arrhenian behavior occurring at lower temperatures for He than for Ne or Ar. We propose that the non-Arrhenian behavior of noble gases can be explained by structural modifications of the silicate network itself as the glass transition temperature is approached: as the available free volume is modified, noble gas diffusion is no longer solely temperature-activated but also becomes sensitive to the kinetics of network rearrangements. We propose an empirical equation based on a modified “VTF” equation:

$$\frac{D}{a^2} = A_1 * \exp\left(\frac{-B_1}{R(T - T_2)} - \frac{C}{RT}\right)$$

Where  $D$  is the diffusion coefficient,  $a$  the sample size,  $A_1$  and  $C$  are respectively equivalent to the pre-exponential factor corresponding to an imaginary diffusivity at  $T = \infty$  and to the activation energy ( $E_a$  in  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) of Arrhenius equation.  $B_1$  can be interpreted as a “pseudo-activation energy” that reflects the influence of the silicate network relaxation,  $T_2$  is the temperature where the diffusion regime changes (i.e. from Arrhenian to non-Arrhenian),  $R$  the gas constant ( $= 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). This relation describes well the form of the non-arrhenian behavior of noble gas diffusion close to the  $T_g$ . The non-arrhenian characterization can be used to describe Ar diffusion in clinopyroxene at high temperatures, suggesting that slight modifications to the crystal lattice have similar effects on Ar diffusivity as the modifications to the glass network. The isotopes of Ar are also fractionated during the stepped heating diffusion experiments (He and Ne isotopes were not measured). These new diffusion results are used to re-interpret timescales of the acquisition of fractionated atmospheric noble gas signatures in pumices.

The relative diffusivities of the two Ar isotopes investigated ( $D^{40}\text{Ar}/D^{36}\text{Ar}$ ) shows that the traditional assumption that  $D_1/D_2 = \sqrt{m_2/m_1}$  cannot be applied: following this assumption, then  $^{36}\text{Ar}$  should diffuse 1.054 times faster than  $^{40}\text{Ar}$ , whereas our experiments show that at high temperatures ( $D^{40}\text{Ar}/D^{36}\text{Ar}$ ) =  $0.976 \pm 0.14$ . Furthermore, it appears from our data that ( $D^{40}\text{Ar}/D^{36}\text{Ar}$ ) may be temperature dependent, increasing at low temperature.

## 1. Introduction:

The solubility of volatile species (i.e. H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, sulfur, the noble gases...) in magmas decreases with decreasing pressure. During ascent to the Earth's surface, magma will cross its volatile solubility limit at a certain pressure, the so-called volatile saturation pressure, which depends on the initial concentrations of dissolved volatiles. Below the saturation pressure, the magma is in a supersaturated state and thus, at some point, bubble nuclei will form and grow. Bubble growth is fed by the diffusion of gas from the melt to the volatile phase [Sparks, 1978]. Therefore knowledge of the diffusion processes involved is required in order to understand and model magma degassing and volatile behavior under specific eruptive conditions. However, diffusion in silicate glass can be complex, frequently showing non-Arrhenian behavior around the glass transition temperature [Caillot et al., 1994; Braedt and Frischat, 1988; Behrens, 1992]. Until now, non-Arrhenian diffusion has not been considered for volatiles (particularly noble gases) and its impact on magmatic degassing has not been evaluated. In order to better constrain diffusive processes in volcanic glasses, we undertook an experimental study investigating the diffusion of He, Ne and Ar (including Ar isotopes) in the CMAS (CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) system over a broad temperature range (423 K - 1198 K). Noble gases are chemically inert and do not form bonds that could affect the glass/liquid structure itself, so that they are ideal neutral tracers of the diffusion process. In addition, the noble gases have large and systematic changes in physical properties (diffusion, solubilities) and several isotopes that can be used to further constrain the process of diffusion in geological materials, helping understanding volcanic eruptions (e.g., Ruzié and Moreira, [2010]) as well as the origin and evolution of the Earth volatiles [Moreira, 2013]

## 2. Experimental set up

### 2.1 Glass synthesis

CMAS glasses were prepared from a mixture of CaCO<sub>3</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> powders. MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> were dried at 1370 K and CaCO<sub>3</sub> at 820 K for 12 hours, and mixed in the appropriate proportions to obtain a glass with 50 mol% of SiO<sub>2</sub>, 9 mol% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16 mol% of MgO and 25 mol% of CaO and one with 64.6 mol% of SiO<sub>2</sub>, 15.9 mol% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8 mol% MgO and 11.5 mol% of CaO (glasses G1 and G2, respectively). The oxide mixture was then

fused in a high temperature furnace at atmospheric pressure (at  $T = 1820$  K) and quenched rapidly ( $\sim 100$  K.s<sup>-1</sup>) in order to obtain the CMAS glass. Fe-free compositions were chosen in order to simplify gas incorporation and understand diffusion mechanisms free from complications related to the redox state of the Fe, particularly as the Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> ratio is sensitive to temperature. However, Our result can be easily be applied to an Fe-bearing composition Fe<sup>2+</sup> corresponds to a network modifier or charge compensator such as Ca<sup>2+</sup>, and Fe<sup>3+</sup> behaves as a network former such as Al<sup>3+</sup> [Mysen et al., 1984, Kress and Carmichael, 1991, Magnien et al., 2006, 2008].

The CMAS glasses were doped with noble gases at high pressure-high temperature (HP-HT) in a piston-cylinder apparatus (in Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand, France). We first loaded  $\sim 20$  mg of powdered glass into 2.6 mm outer diameter platinum capsules. Then we carefully added a noble gas mixture (2% Xe, 3% Kr, 5% Ar, 15% Ne and 75% He) using a loading device modified from Boettcher et al. [1989]. A noble gas tank and a primary vacuum pump ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) were connected to the loading system at room temperature. A manual valve controls the connection between the Pt capsule mounted in the loading system, the primary pump and the noble gas tank. The capsule was evacuated and then filled to 3 bars with the noble gas mixture; this cycle was repeated three times so that the gas loaded in the capsule was as pure as possible. After the third cycle of charging the capsule with the noble gas mixture, the upper part of the Pt capsule was crimped in a vice to seal the gas in the capsule until welding, and the gas-delivery system was removed. The capsule was welded shut using a pulsed arc welder and finally removed from the vice.

The sealed capsules were equilibrated at temperatures between 1750 K and 1770 K and at a pressure of 1.2 GPa for 12 hours in a non end-loaded, 3/4 inch piston-cylinder apparatus (see Laporte et al. [2004], for technical details). From the outside to the inside, the piston-cylinder assemblies consist of a NaCl cell wrapped in lead foil, a Pyrex cylinder, a graphite furnace, and inner pieces of crushable MgO. Temperature was controlled using calibrated W<sub>95</sub>Re<sub>5</sub>/W<sub>74</sub>Re<sub>26</sub> thermocouples. The experiments were terminated by shutting off the power to the apparatus; the quench rate was  $\sim 60$  K.s<sup>-1</sup>.

## 2.2 Noble gas diffusion experiments

The noble gas diffusivities in the glasses were estimated by a *in vacuo* step heating protocol [McDougall and Harrison, 1999] where noble gases are sequentially extracted at

different temperatures. The gas fraction, corresponding to a specific extraction time and temperature, allows the diffusivity at that temperature to be estimated [Carslaw and Jaeger, 1959; also McDougall and Harrison, 1999]. The extraction steps lasted between 10 and 40 minutes, at temperatures between 423 and 1198 K; the temperature resolution (difference in temperature between successive steps) was between 2 and 50 K (Table 1). The heating steps were performed in a halogen lamp furnace [Farley, 1999]: temperature was monitored using a K thermocouple (Chromel/Alumel) located inside the molybdenum envelope containing the sample (uncertainties due to this procedure are estimated to be  $\pm 0.5$  K). The diffusion experiments were performed on glass fragments with estimated sizes ( $\pm 5\%$ ) of 0.035 mm and 0.215 mm for the *G1* and *G2* glasses, respectively (Table 1). A full description of the diffusion measurement apparatus is given in Farley [1999]. At the end of the diffusion experiment, the samples were carefully transferred to a laser cell and melted using a CO<sub>2</sub> laser in order to measure the gas remaining in the glass after the step heating protocol.

Step heating is a convenient method for measuring noble gas diffusivities in a wide range of solid materials and over a large temperature range. The mathematical model used to compute the diffusion coefficient  $D/a^2$  from the fraction of gas  $F$  extracted during a temperature dwell of duration  $t$  (600, 1200 or 2400 s in this work; Table 1) is based on the assumption that the sample is spherical [Carslaw and Jaeger, 1959]. The relationships between  $F$ ,  $t$  and  $D$  have been derived in the case of a sphere of radius  $a$  for  $F \geq 0.9$  by Fechtig and Kalbitzer [1966], and for  $F \leq 0.1$  and  $0.1 < F < 0.9$  by Reichenberg [1953]:

$$F \leq 0.1 \quad \frac{D}{a^2} = \frac{F^2 \pi}{36t} \quad [1a]$$

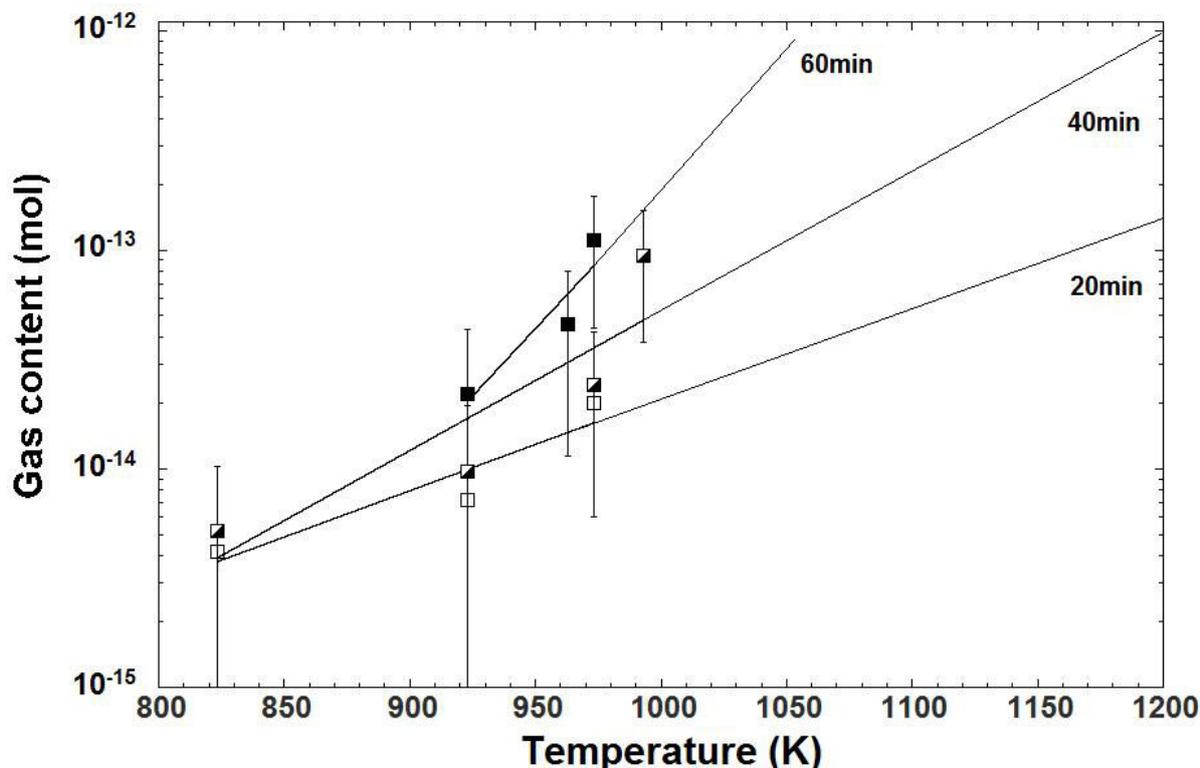
$$0.1 < F < 0.9 \quad \frac{D}{a^2} = \frac{1}{\pi t} \left( 2\pi - \frac{\pi}{3} F - 2\pi \sqrt{1 - \frac{\pi}{3} F} \right) \quad [1b]$$

$$F \geq 0.9 \quad \frac{D}{a^2} = -\frac{1}{\pi^2 t} \ln \left( \frac{\pi^2}{6} (1 - F) \right) \quad [1c]$$

Thus, knowing  $F$  and  $t$ , it is straightforward to compute the ratio  $D/a^2$  for all temperature dwells. However, the samples used in this study are irregular fragments, as opposed to the perfect sphere assumed in the above equations. This non-spherical shape introduces a source of error in the calculations of  $D/a^2$ . Our irregular grains have angular corners with high-aspect ratios that will be rapidly drained of their noble gases during low-temperature extraction steps and are not expected to contribute significantly to the gas released at higher temperatures [Meesters and Dunai, 2002]. Nevertheless, the first extractions (i.e. low  $F$ ) of each particular

sample are likely to be affected by the shape effect, and lead to underestimated diffusion coefficients.

The quantities of  $^4\text{He}$ ,  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{36}\text{Ar}$ , and  $^{40}\text{Ar}$  released were measured using a HELIX MC Plus™ Multi-collector Noble Gas Mass Spectrometer. Passive ( $T = \text{room temperature}$ ) blanks were analyzed daily:  $^4\text{He}$  and  $^{20}\text{Ne}$  blanks were negligible ( $< 9 \times 10^{-16}$  mole), Ar blanks were  $2.5 \times 10^{-14} \pm 1 \times 10^{-14}$  mole ( $1\sigma$ ) over a 2 week period. An experiment was conducted in order to determine the high temperature (active) blanks: hot blanks (the same apparatus as for sample analysis with the sole exception that no sample was loaded) were measured for durations of 20, 40 and 60 minutes, in order to better assess background contributions at high temperatures (Fig. 1). Significant  $^{40}\text{Ar}$  blank contaminations ( $> 9 \times 10^{-14}$  mole) are observed at high temperatures ( $\sim 1000$  K). For temperatures above 1000 K, the hot blanks were estimated by exponential extrapolation of the curves given in Figure 1: these extrapolations yield blanks of  $\sim 8 \times 10^{-13}$  mole  $^{40}\text{Ar}$  at  $T = 1200$  K. However, the glasses used for the diffusion experiments had sufficiently high noble gas contents so that the blank contribution remained small ( $< 7\%$ ) even during the high temperature diffusion experiments.



**Figure 1:** Ar blanks as a function of temperature for three different accumulation times (20, 40 and 60 minutes). Interpolation of these curves was used in order to calculate the blanks appropriate for each extraction (given in Table 1); errors of 100 % were applied to the blank estimates.

### 2.3 Viscosity experiments

The viscosity of the glass G1 was measured as a function of temperature to determine its glass transition temperature ( $T_g$ ). The measurements were made between 997 and 1072 K using a creep apparatus of the Institut de Physique du Globe de Paris, France. A new batch of glass G1 free of noble gases was synthesized in a 1-atmosphere furnace and quenched at  $\sim 100$  K.s<sup>-1</sup>. The glass sample was a cylinder of 5.5 mm diameter and of initial length of c. 9 mm. After 15 minutes at a given temperature (to ensure that the system was in thermodynamic equilibrium), the sample was submitted to a constant stress ( $\sigma$ ), and its length ( $l$ ) was measured a function of time ( $t$ ). Viscosity ( $\eta$ ) can be calculated as [Neuville, 1992]:

$$\eta = \frac{l * \sigma}{3 \left( \frac{d \ln(l)}{dt} \right)}, \quad [2]$$

where  $\eta$  is in Pa·s,  $\sigma$  in Pa,  $l$  in m, and  $t$  in s. A full description of the experimental apparatus and methods can be found in Neuville and Richet [1991] and Neuville [2006]. The precision of the method is 0.02 log Pas; critical to the good precision is the temperature gradient which is close to 0.1 K along the sample. Viscosity measurements are given in Table 2 and plotted in Figure 2 in an Angell plot i.e. viscosity versus  $T_g/T$  to observe and compare more clearly the fragility of our melt composition. The glass transition temperature is the temperature at which the viscosity is equal to  $10^{12}$  Pa·s: thus we obtain  $T_g = 1005$  K for glass G1. From Neuville PhD [1992] is possible to estimate the  $T_g$  of the G2 glass at  $1080\text{K} \pm 20\text{K}$ .

**Table 1:** Stepped heating data for <sup>4</sup>He, <sup>20</sup>Ne, <sup>36</sup>Ar and <sup>40</sup>Ar in glass G1 and G2 and the calculated diffusivities

**G2 glass**

Temperature (K)	Time (s) Ar <sup>†</sup> /He <sup>+c</sup>	<sup>40</sup> Ar <sup>c</sup>			<sup>4</sup> He <sup>c</sup>		
		gas <sup>a</sup>	D/a <sup>2</sup>	F <sup>b</sup>	gas <sup>a</sup>	D/a <sup>2</sup>	F <sup>b</sup>
473	600 <sup>+</sup>	-	-	-	1.37x10 <sup>-09</sup>	2.28x10 <sup>-07*</sup>	4%
533	600 <sup>+</sup>	-	-	-	2.12x10 <sup>-09</sup>	6.39x10 <sup>-07</sup>	6.5%
548	600 <sup>+</sup>	-	-	-	6.67x10 <sup>-09</sup>	3.33x10 <sup>-06</sup>	14.5%
573	600 <sup>+</sup>	-	-	-	4.57x10 <sup>-09</sup>	6.54x10 <sup>-06</sup>	20%
623	600 <sup>+</sup>	-	-	-	8.34x10 <sup>-09</sup>	1.57x10 <sup>-05</sup>	30%
648	600 <sup>+</sup>	-	-	-	1.16x10 <sup>-08</sup>	3.75x10 <sup>-05</sup>	44%
673	600 <sup>+</sup>	-	-	-	1.14x10 <sup>-08</sup>	7.31x10 <sup>-05</sup>	57.6%
698	600 <sup>+</sup>	-	-	-	1.22x10 <sup>-08</sup>	1.37x10 <sup>-04</sup>	72.4%
723	2400 <sup>†</sup> 600 <sup>+</sup>	1.38x10 <sup>-12</sup> (<1x10 <sup>-14</sup> )	1.08 x10 <sup>-13</sup>	0.01%	8.56x10 <sup>-09</sup>	2.13x10 <sup>-04</sup>	82.7%
748	2400 <sup>†</sup> 600 <sup>+</sup>	7.50x10 <sup>-13</sup> (<1x10 <sup>-14</sup> )	2.58 x10 <sup>-13</sup>	0.01%	6.69x10 <sup>-09</sup>	3.17x10 <sup>-04</sup>	90.7%
773	2400 <sup>†</sup> 600 <sup>+</sup>	1.20x10 <sup>-12</sup> (<1x10 <sup>-14</sup> )	6.30 x10 <sup>-13</sup>	0.01%	3.97x10 <sup>-09</sup>	4.39x10 <sup>-04</sup>	95.5%
798	600 <sup>+</sup>	-	-	-	1.85x10 <sup>-09</sup>	5.54x10 <sup>-04</sup>	97.7%
823	2400 <sup>†</sup> 600 <sup>+</sup>	2.96x10 <sup>-12</sup> (<1x10 <sup>-14</sup> )	7.1 x10 <sup>-13</sup>	0.02%	8.76x10 <sup>-10</sup>	6.58x10 <sup>-04</sup>	98.8%
873	2400 <sup>†</sup> 600 <sup>+</sup>	5.38x10 <sup>-12</sup> (<1x10 <sup>-14</sup> )	7.74 x10 <sup>-12</sup>	0.05%	3.44x10 <sup>-10</sup>	7.27x10 <sup>-04</sup>	99.2%
898	2400 <sup>†</sup> 600 <sup>+</sup>	3.88x10 <sup>-12</sup> (<1x10 <sup>-14</sup> )	1.38 x10 <sup>-11</sup>	0.06%	1.42x10 <sup>-10</sup>	7.67x10 <sup>-04</sup>	99.4%
923	2400 <sup>†</sup> 600 <sup>+</sup>	1.66x10 <sup>-11</sup> (<1x10 <sup>-14</sup> )	5.88 x10 <sup>-11</sup>	0.13%	7.88x10 <sup>-11</sup>	7.94x10 <sup>-04</sup>	99.5%
948	2400 <sup>†</sup> 600 <sup>+</sup>	1.69x10 <sup>-11</sup> (5.7x10 <sup>-14</sup> )	1.37 x10 <sup>-10</sup>	0.19%	6.10x10 <sup>-11</sup>	8.18x10 <sup>-04</sup>	99.5%
973	2400 <sup>†</sup> /600	3.65x10 <sup>-11</sup> (1.2x10 <sup>-13</sup> )	4.16 x10 <sup>-10</sup>	0.34%	5.64x10 <sup>-11</sup>	8.44x10 <sup>-04</sup>	99.6%
1023	2400 <sup>†</sup> 600 <sup>+</sup>	2.27x10 <sup>-10</sup> (4.1x10 <sup>-13</sup> )	5.56 x10 <sup>-09</sup>	1.24%	-	-	-
1073	2400 <sup>†</sup> 600 <sup>+</sup>	2.39x10 <sup>-10</sup> (9.9x10 <sup>-13</sup> )	3.46 x10 <sup>-08</sup>	2.18%	-	-	-
1123	2400 <sup>†</sup> 600 <sup>+</sup>	8.16x10 <sup>-10</sup> (1.8x10 <sup>-12</sup> )	2.19 x10 <sup>-07</sup>	5.4 %	-	-	-
1173	1200 <sup>†</sup> 600 <sup>+</sup>	3.17x10 <sup>-09</sup> (3.4x10 <sup>-12</sup> )	2.59 x10 <sup>-06</sup>	18 %	-	-	-
1198	1200 <sup>†</sup> 600 <sup>+</sup>	1.51x10 <sup>-08</sup> (4.0x10 <sup>-12</sup> )	8.54 x10 <sup>-05</sup>	77.6 %	-	-	-
CO <sub>2</sub> laser extraction		5.7x10 <sup>-09</sup> (<1.0x10 <sup>-17</sup> )			3.42 x10 <sup>-10</sup>		
<b>Total:</b>		<b>5.53x10<sup>-08</sup></b>			<b>9.31 x10<sup>-08</sup></b>		

G1 glass

Temperature (K)	Time (s)	<sup>4</sup> He <sup>d</sup>			<sup>20</sup> Ne <sup>d</sup>		
		gas <sup>a</sup>	<i>D/a</i> <sup>2</sup>	<i>F</i> <sup>b</sup>	gas <sup>a</sup>	<i>D/a</i> <sup>2</sup>	<i>F</i> <sup>b</sup>
423	2400	2.32x10 <sup>-11</sup>	1.83x10 <sup>-10*</sup>	0.33%	7.55x10 <sup>-14</sup>	1.36x10 <sup>-14*</sup>	0.00%
473	2400	1.58x10 <sup>-10</sup>	4.05x10 <sup>-10</sup>	2.61%	2.53x10 <sup>-12</sup>	1.61x10 <sup>-11*</sup>	0.07%
523	2400	2.05x10 <sup>-10</sup>	2.48x10 <sup>-08</sup>	5.56%	3.14x10 <sup>-12</sup>	7.85x10 <sup>-11*</sup>	0.15%
573	2400	3.76x10 <sup>-10</sup>	1.16x10 <sup>-07</sup>	10.97%	7.34x10 <sup>-12</sup>	4.07x10 <sup>-10*</sup>	0.33%
653	2400	7.96x10 <sup>-10</sup>	2.08x10 <sup>-06</sup>	22.43%	1.82x10 <sup>-11</sup>	4.35x10 <sup>-08</sup>	3.46%
703	2400	1.14x10 <sup>-09</sup>	7.02x10 <sup>-06</sup>	38.89%	2.77x10 <sup>-11</sup>	6.32x10 <sup>-08</sup>	4.17%
723	2400	6.72x10 <sup>-10</sup>	1.19x10 <sup>-05</sup>	48.56%	3.61x10 <sup>-11</sup>	9.68x10 <sup>-08</sup>	5.09%
773	2400	1.04x10 <sup>-09</sup>	2.36x10 <sup>-05</sup>	63.59%	4.07x10 <sup>-11</sup>	1.41x10 <sup>-07</sup>	6.13%
823	2400	9.34x10 <sup>-10</sup>	4.17x10 <sup>-05</sup>	77.05%	8.58x10 <sup>-11</sup>	2.64x10 <sup>-07</sup>	8.32%
863	2400	6.43x10 <sup>-10</sup>	6.31x10 <sup>-05</sup>	86.31%	1.15x10 <sup>-10</sup>	4.91x10 <sup>-07</sup>	11.3%
923	2400	7.01x10 <sup>-10</sup>	1.19x10 <sup>-04</sup>	96.39%	3.49x10 <sup>-10</sup>	1.67x10 <sup>-06</sup>	20.2%
963	2400	1.54x10 <sup>-10</sup>	1.59x10 <sup>-04</sup>	98.61%	3.34x10 <sup>-10</sup>	3.57 x10 <sup>-06</sup>	28.6%
1003	2400	2.64x10 <sup>-11</sup>	1.73x10 <sup>-04</sup>	98.99%	3.61x10 <sup>-10</sup>	6.65x10 <sup>-06</sup>	38.0%
1023	2400	2.11x10 <sup>-11</sup>	1.88x10 <sup>-04</sup>	99.29%	5.37x10 <sup>-11</sup>	7.22x10 <sup>-06</sup>	39.4%
1039	2400	6.54x10 <sup>-12</sup>	1.94x10 <sup>-04</sup>	99.39%	1.05x10 <sup>-10</sup>	8.41x10 <sup>-06</sup>	42.0%
1041	2400	4.34x10 <sup>-12</sup>	1.99x10 <sup>-04</sup>	99.45%	3.33x10 <sup>-10</sup>	1.31x10 <sup>-05</sup>	50.5%
1048	2400	6.91x10 <sup>-12</sup>	2.07x10 <sup>-04</sup>	99.55%	3.67x10 <sup>-10</sup>	2.01x10 <sup>-05</sup>	59.9%
1053	2400	7.51x10 <sup>-12</sup>	2.19x10 <sup>-04</sup>	99.66%	4.11x10 <sup>-10</sup>	3.15x10 <sup>-05</sup>	70.4%
1073	2400	1.32x10 <sup>-11</sup>	2.53x10 <sup>-04</sup>	99.85%	1.51x10 <sup>-10</sup>	3.71x10 <sup>-05</sup>	74.3%
1088	2400	3.91x10 <sup>-12</sup>	2.73x10 <sup>-04</sup>	99.90%	1.09x10 <sup>-10</sup>	4.17x10 <sup>-05</sup>	77.1%
1103	2400	5.14x10 <sup>-12</sup>	3.36x10 <sup>-04</sup>	99.98%	1.65x10 <sup>-10</sup>	5.01x10 <sup>-05</sup>	81.3%
CO <sub>2</sub> laser extraction:		1.48x10 <sup>-12</sup>			8.36 x10 <sup>-10</sup>		
Total:		6.95x10 <sup>-09</sup>			3.91x10 <sup>-09</sup>		
Temperature (K)	Time (s)	<sup>40</sup> Ar <sup>d</sup>			<sup>36</sup> Ar <sup>d</sup>		
		gas <sup>a</sup> (active blank)	<i>D/a</i> <sup>2</sup>	<i>F</i> <sup>b</sup>	gas <sup>a</sup> (active blank)	<i>D/a</i> <sup>2</sup>	<i>F</i> <sup>b</sup>

1003	2400	$5.57 \times 10^{-12}$ ( $1.9 \times 10^{-13}$ )	$7.06 \times 10^{-09}$ *	1.4%	$2.15 \times 10^{-14}$ ( $6.3 \times 10^{-16}$ )	$9.3 \times 10^{-09}$ *	1.60%
1023	2400	$8.45 \times 10^{-12}$ ( $4.1 \times 10^{-13}$ )	$3.73 \times 10^{-08}$ *	3.2%	$2.70 \times 10^{-14}$ ( $1.4 \times 10^{-15}$ )	$4.2 \times 10^{-08}$ *	3.38%
1039	2400	$1.45 \times 10^{-11}$ ( $5.5 \times 10^{-13}$ )	$1.50 \times 10^{-07}$ *	6.3%	$4.8 \times 10^{-14}$ ( $1.85 \times 10^{-15}$ )	$1.6 \times 10^{-07}$ *	6.52%
1041	2400	$3.55 \times 10^{-11}$ ( $5.7 \times 10^{-13}$ )	$7.61 \times 10^{-07}$	13.9%	$1.17 \times 10^{-13}$ ( $1.9 \times 10^{-15}$ )	$7.9 \times 10^{-07}$	14.16%
1048	2400	$1.90 \times 10^{-11}$ ( $6.4 \times 10^{-13}$ )	$1.30 \times 10^{-06}$	18.0%	$6.28 \times 10^{-14}$ ( $2.1 \times 10^{-15}$ )	$1.3 \times 10^{-06}$	18.25%
1053	2400	$3.04 \times 10^{-11}$ ( $6.9 \times 10^{-13}$ )	$2.52 \times 10^{-06}$	24.5%	$1.00 \times 10^{-13}$ ( $2.3 \times 10^{-15}$ )	$2.6 \times 10^{-06}$	24.78%
1073	2400	$7.50 \times 10^{-12}$ ( $8.3 \times 10^{-13}$ )	$2.89 \times 10^{-06}$	26.1%	$2.51 \times 10^{-14}$ ( $2.7 \times 10^{-15}$ )	$3.0 \times 10^{-06}$	26.42%
1073	2400	$4.19 \times 10^{-12}$ ( $9.9 \times 10^{-13}$ )	$3.11 \times 10^{-06}$	27.0%	$1.35 \times 10^{-14}$ ( $3.3 \times 10^{-15}$ )	$3.2 \times 10^{-06}$	27.30%
1088	2400	$1.13 \times 10^{-11}$ ( $1.2 \times 10^{-12}$ )	$3.76 \times 10^{-06}$	29.4%	$3.78 \times 10^{-14}$ ( $3.4 \times 10^{-15}$ )	$3.8 \times 10^{-06}$	29.76%
1103	2400	$2.02 \times 10^{-11}$ ( $1.4 \times 10^{-12}$ )	$5.10 \times 10^{-06}$	33.8%	$6.70 \times 10^{-14}$ ( $4.8 \times 10^{-15}$ )	$5.2 \times 10^{-06}$	34.13%
1118	2400	$1.27 \times 10^{-11}$ ( $1.7 \times 10^{-12}$ )	$6.08 \times 10^{-06}$	36.5%	$4.23 \times 10^{-14}$ ( $5.7 \times 10^{-15}$ )	$6.2 \times 10^{-06}$	36.89%
CO <sub>2</sub> laser extraction:		$2.96 \times 10^{-10}$ ( $< 3 \times 10^{-15}$ )			$9.71 \times 10^{-13}$ ( $< 1 \times 10^{-17}$ )		
Total:		$4.66 \times 10^{-10}$			$1.53 \times 10^{-12}$		

\* Ignored step due to low fraction released and possibility of sample irregularities influencing the amount of gas extracted.

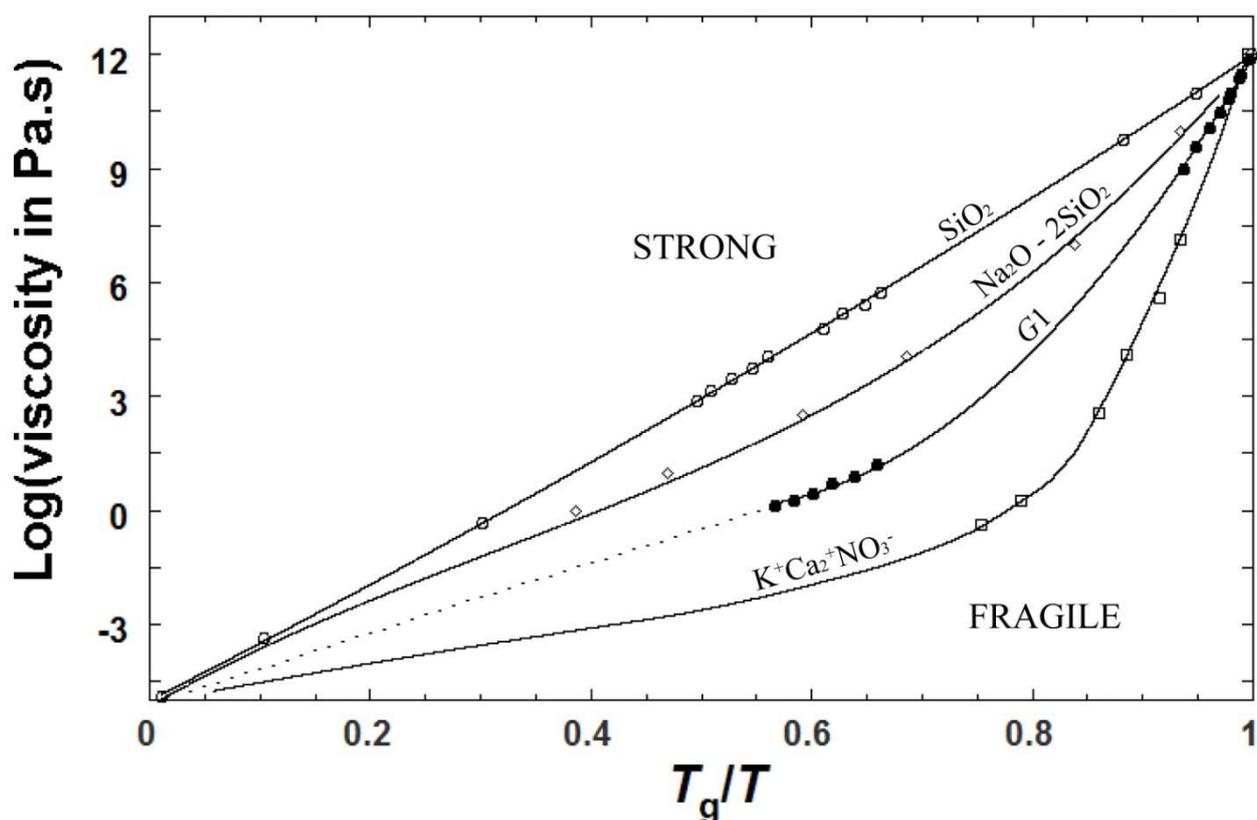
<sup>a</sup> Moles of gas extracted at each step (corrected for blanks). The helium, neon and argon extracted during the laser fusion step (after the step heating protocol) are given in the last row. The active blank is relevant only for the Ar data; considered to be negligible for the other noble gases.

<sup>b</sup> Parameter  $F$  is the gas fraction released during each heating step. The gas fraction released during step  $i$ ,  $F_i$ , is equal to  $C_i/C_{tot}$ , where  $C_i$  is the gas measured during step  $i$  and  $C_{tot}$  is the total amount of gas extracted ( $= \sum C_i + C_{laser\ extraction}$ ).

<sup>c</sup> In the four data sets of glass G2, the sample is a single grain of radius  $a = 0.215$  mm (mass = 115 mg).

<sup>d</sup> In the four data sets of glass G1, the sample is a single grain of radius  $a = 0.035$  mm (mass = 86.40 mg).

<sup>e</sup> <sup>4</sup>He and <sup>40</sup>Ar were extracted by two successive step heating experiments: one for He (600s) and one for Ar (2400/1200s)



**Figure 2:** Viscosity  $\eta$  in  $\log(\text{Pa.s})$  of glass and melt G1 (solid circles) as a function of  $T_g/T$ ; data sets for different silicate compositions and  $\text{K}^+\text{Ca}_2^+\text{NO}_3^-$  composition are shown in order to illustrate brittle vs. strong behavior. Symbols are as follows:  $\text{SiO}_2$  (open circles),  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  (open diamonds),  $\text{K}^+\text{Ca}_2^+\text{NO}_3^-$  (open squares). High  $T_g/T$  data were measured (this study) using a creep apparatus [Newville, 2006]. The low  $T_g/T$  data are from Machin et al., [1952], given for the same chemical composition that the G1 glass. A linear evolution of viscosity as a function of  $T_g/T$  is typical of “strong” liquids and glasses whereas concave-downwards curves correspond to “brittle” melts and glasses and result from rupturing the silicate network. The  $T$ - $\eta$  measurements of G1 glass are given in Table 2.

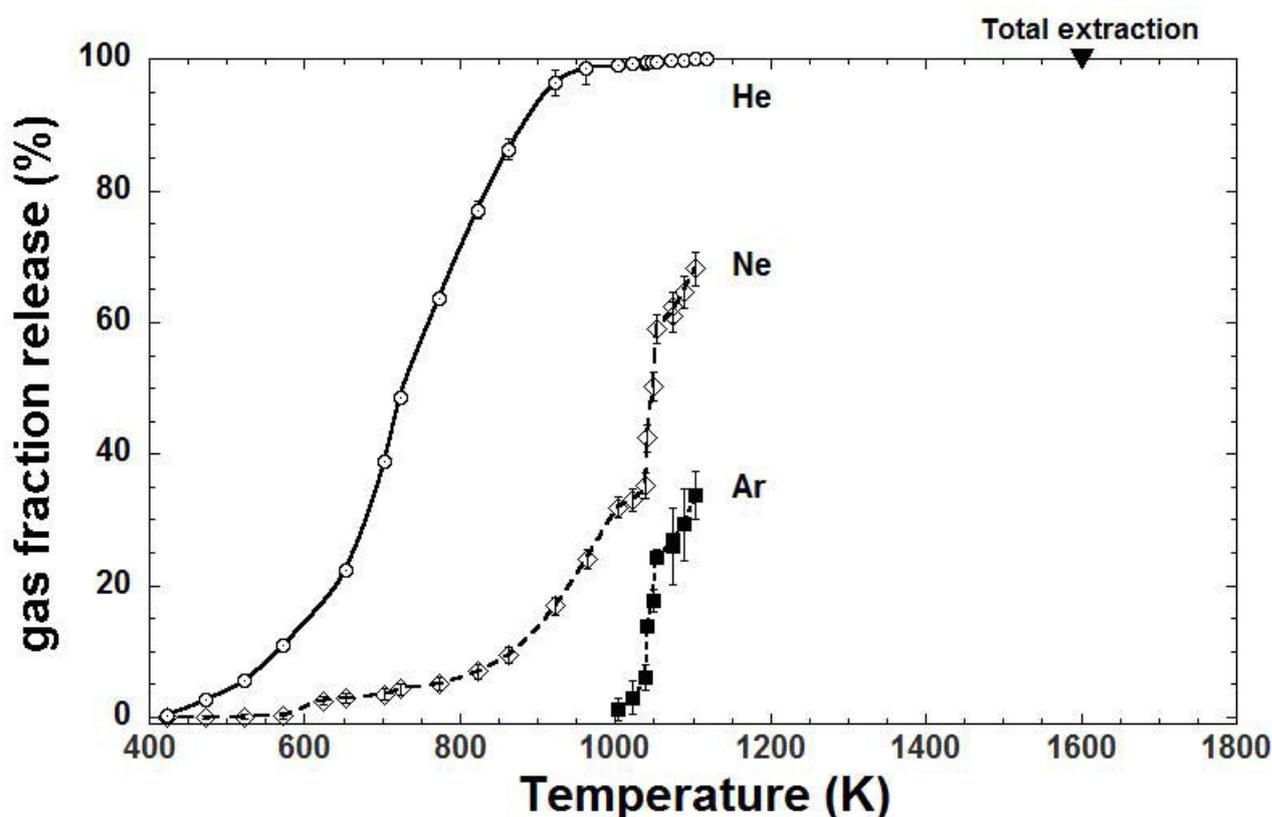
**Table 2:** Viscosity results for glass G1, measured using a creep apparatus (see text for further details).

Temperature (K)	1072.1	1060.1	1046.1	1036.4	1028.1	1025.9	1018.5	1015.5	1007.5	997.5
Log Viscosity (Pa.s)	8.97	9.55	10.05	10.49	10.84	10.97	11.38	11.47	11.88	12.42

### 3. Results of the noble gas diffusion experiments

#### 3.1 Step heating experiments

Blank-corrected values of  $^4\text{He}$ ,  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{36}\text{Ar}$  and  $^{40}\text{Ar}$  in the step heating experiments are given in Table 1 for glasses G1 and G2. The gas fraction released from glass G1 is plotted as a function of temperature in Figure 3: He is released at lower temperatures (mostly between 523 and 963 K) than Ne (for which gas release becomes significant only above 653 K; Table 1); there is almost no Ar release below 1000 K. These first order observations indicate that the smaller the size of the diffusing atom, the greater its diffusivity (at a given temperature):  $D(\text{He}) > D(\text{Ne}) > D(\text{Ar})$ , where  $D(\text{He})$  is the diffusion coefficient of He, and so on. As a result of their slower diffusivities, not all of the Ne and Ar were extracted during the step heating protocol and some gas (18.7% for Ne and 66.2 % for Ar) was extracted during the laser fusion step (Fig. 3).

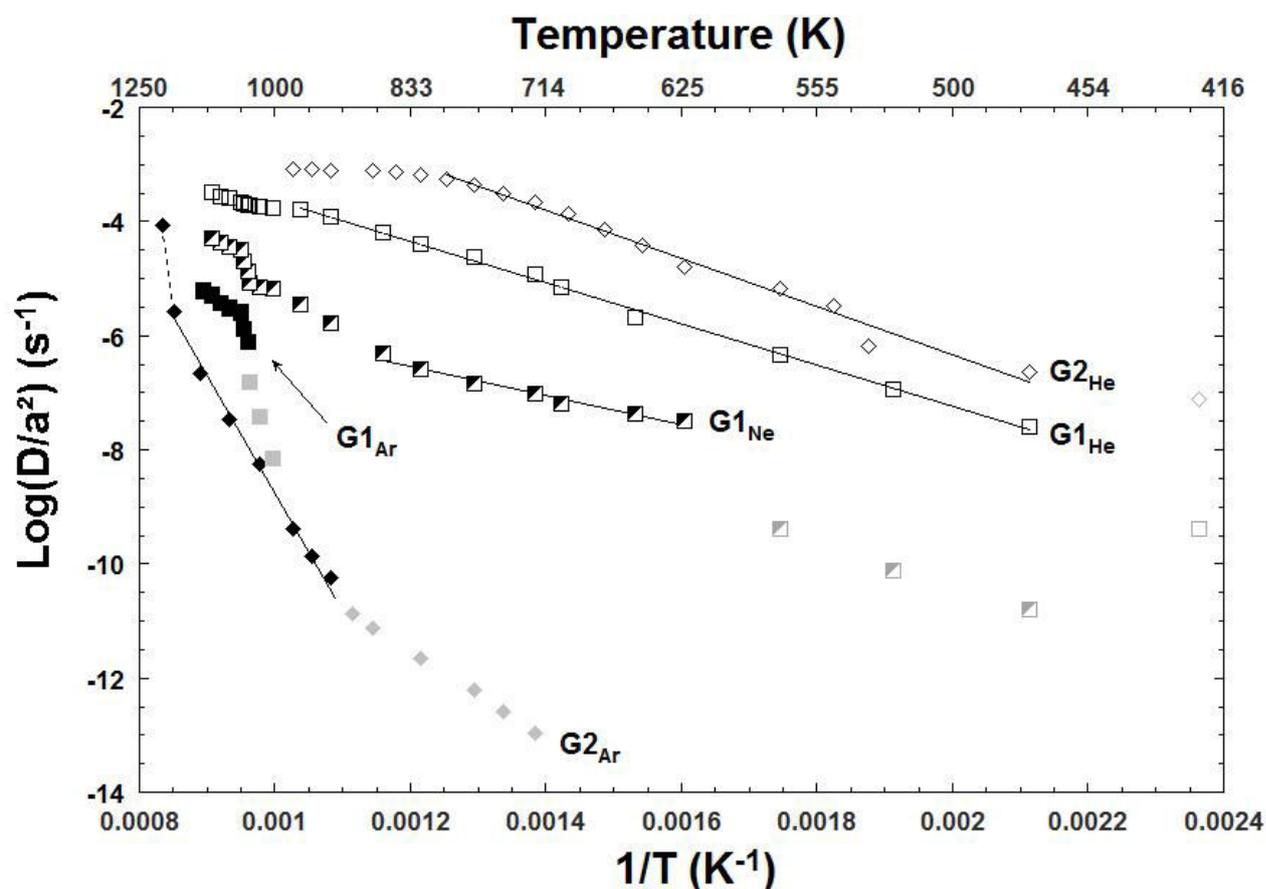


**Figure 3:** He (circles), Ne (diamonds) and Ar (solid squares) release profiles for G1 glass. Helium is completely degassed at the end of the stepped heating experiment while ~65% and ~20% of the Ar and Ne, respectively, remain trapped in the glass (due to their lower diffusion rates). The remaining Ar and Ne were extracted by complete melting of the sample using a  $\text{CO}_2$  laser in a separate experiment.

The noble gas concentrations in these glass fragments (the totals of the diffusion experiments) are  $8.0 \times 10^{-8}$  ( $^4\text{He}$ ),  $4.5 \times 10^{-8}$  ( $^{20}\text{Ne}$ ) and  $5.4 \times 10^{-9}$  ( $^{40}\text{Ar}$ )  $\text{mol.g}^{-1}$  for G1 and  $7.2 \times 10^{-7}$  ( $^4\text{He}$ ) and  $2.2 \times 10^{-7}$  ( $^{40}\text{Ar}$ )  $\text{mol.g}^{-1}$  for G2 glass. We did not measure  $^{20}\text{Ne}$  in glass G2. Using Iacono et al. [2010] model, the noble gas solubilities at 1.2 GPa and 1760K are estimated to be  $9.1 \times 10^{-5}$   $\text{mol.g}^{-1}$  for He and  $5.4 \times 10^{-6}$   $\text{mol.g}^{-1}$  for Ar in glass G1 and  $1.9 \times 10^{-4}$   $\text{mol.g}^{-1}$  for He and  $1.7 \times 10^{-5}$   $\text{mol.g}^{-1}$  for Ar in glass G2 (but note that our experimental conditions, particularly pressure, are well outside Iacono's et al. calibration range which is restricted to  $P \leq 0.036$  GPa). Assuming a capsule length of 12.4 mm, an internal diameter of 2.6 mm and a pressure of the gas mixture of 3 bars, the quantities of noble gases trapped into the sealed platinum capsule are equal to  $\sim 2.5 \times 10^{-5}$  ( $^4\text{He}$ ),  $\sim 5 \times 10^{-6}$  ( $^{20}\text{Ne}$ ) and  $\sim 1.5 \times 10^{-6}$  ( $^{40}\text{Ar}$ ) moles. Accordingly, there is more than enough noble gases to saturate the  $\sim 20$  mg of glass loaded into the capsules. Thus the relatively low concentrations of noble gases measured in the glass fragments suggest that a significant proportion of gas was lost (up to  $\sim 99.9\%$  He loss for glass G1) during the high pressure experiment. This does not affect, however, the diffusivity measurements as the noble gas contents in the glass fragments are large enough to overcome high temperature procedural blanks (see table 1 and Figure 1). The glass homogeneity was verified by laser fusion of 3 aliquots of c.  $6.7 \times 10^{-2}$ ,  $2.9 \times 10^{-1}$  and  $2.35 \times 10^{-1}$  mg of glass G2: the final glass exhibits reasonably homogeneous noble gas concentrations with  $< 7\%$  variability in Ar concentrations and  $< 9\%$  variability in He concentration.

### **3.2 Diffusion coefficients of noble gases**

The diffusion coefficients measured for  $^4\text{He}$ ,  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{36}\text{Ar}$  and  $^{40}\text{Ar}$  are plotted as a function of  $1/T$  in Figure 4. Diffusion of  $^4\text{He}$  in the G1 glass is rapid, with  $D/a^2$  ranging from  $1.16 \times 10^{-07}$   $\text{s}^{-1}$  at  $T = 573$  K to  $3.36 \times 10^{-04}$   $\text{s}^{-1}$  at  $T = 1103$  K. Diffusion of  $^{20}\text{Ne}$  is  $\sim 250$  times slower than that of  $^4\text{He}$  at low temperature, with  $D/a^2$  ranging from  $4.07 \times 10^{-10}$   $\text{s}^{-1}$  at  $T = 573$  K, but only  $\sim 6$  times slower at  $T$  close to 1103 K ( $D/a^2 = 5.01 \times 10^{-05}$   $\text{s}^{-1}$ ). The diffusion coefficients of  $^{40}\text{Ar}$  are several orders of magnitude below those of  $^4\text{He}$ , with  $D/a^2$  ranging from  $7.61 \times 10^{-07}$   $\text{s}^{-1}$  at  $T = 1041$  K (compared to  $2.0 \times 10^{-04}$   $\text{s}^{-1}$  for He) to  $5.10 \times 10^{-06}$   $\text{s}^{-1}$  at  $T = 1103$  K. Similar observations emerge from the diffusivities of  $^4\text{He}$  and  $^{40}\text{Ar}$  in glass G2. For  $^4\text{He}$ ,  $D/a^2$  ranges from  $6.39 \times 10^{-07}$   $\text{s}^{-1}$  at 533 K to  $8.44 \times 10^{-04}$   $\text{s}^{-1}$  at 973 K. The data for  $^{40}\text{Ar}$  cover a larger temperature range than in glass G1, increasing from  $1.08 \times 10^{-13}$   $\text{s}^{-1}$  at  $T = 723$  K to  $8.54 \times 10^{-05}$   $\text{s}^{-1}$  at  $T = 1198$  K.



**Figure 4:** Diffusion coefficients of  $^4\text{He}$ ,  $^{20}\text{Ne}$  and  $^{40}\text{Ar}$  in glasses G1 and G2. Symbols are as follows: squares and diamonds for G1 and G2, respectively;  $^4\text{He}$  empty,  $^{20}\text{Ne}$  half-filled and  $^{40}\text{Ar}$  filled. The grey symbols are not included in the fit for determining the low temperature Arrhenius parameters (see text for an explanation).

The diffusivities of the noble gases in the glasses investigated do not display simple Arrhenian behavior: it is not possible to define a single slope and intercept for any of the gases in a plot of  $\log(D/a^2)$  vs.  $1/T$  (Figure 4). Nevertheless, there are distinct regions for each gas where  $\log(D/a^2)$  is a linear function of inverse temperature. These regions of “Arrhenian behavior” are separated by clear ruptures in slope. For both glasses, the first few (up to 6) diffusion measurements at low temperatures define trends that are difficult to reconcile with physical diffusion mechanisms, and it seems likely that the initial gas release steps for He, Ne and Ar may have been affected by the irregular shape of our sample grains. For example, although the Ar diffusion data for glass G1 (Fig. 4) show a well defined linear trend in the three lowest temperature steps (grey squares at 1003 – 1040 K), the slope of this trend suggests an activation energy of  $\sim 800 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . This activation energy is unreasonably high (for comparison Si diffusion in amorphous silica is  $579 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [Brebec et al., 1980]). This unrealistically high activation energy seems unlikely to correspond to Ar diffusion through

the incipient melt ( $T > T_g$ ) but may reflect preferential gas extraction from shards and spines in our irregular samples. Similar phenomena have been reported in Ar diffusion studies in glasses and minerals [McDougall and Harrison, 1999]. It is therefore justifiable to ignore the first few release steps of each sample. The steps ignored have been indicated in Table 1 and in Fig. 4.

The Ne diffusion data for glass G1 clearly show three distinct different behaviors (ignoring the anomalous low temperature points): between 623 and 863 K, there is a well defined linear region, followed by two different non-linear sections which asymptotically tend to straight lines with increasing temperature (Fig. 4). It is significant that these non-linear behaviors occur around the  $T_g$  identified from the viscosity measurements. A similar behavior can be identified in the He diffusivity data for glasses G1 and G2 (i.e. a low temperature linear region followed by curved sections), although the temperatures of the transitions and the number of the non-linear sections, are not the same for He and Ne (see Table 3 for a summary of fitting parameters).

The linear portion of the Arrhenius diagram can be interpreted as temperature activated diffusion through the glass structure. The He and Ne activation energies are slightly different with  $E_a(\text{He}) = 69 \pm 0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $E_a(\text{Ne}) = 49 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Table 3).

The Ar diffusion data for glass G1 do not show a well-defined linear region at  $T < T_g$ , most likely due to our inability to measure Ar diffusivities at low temperatures, but the data at  $T > T_g$  are linear.

Diffusion of  $^4\text{He}$  in glass G2 shows a behavior similar to that observed in glass G1: a linear correlation between  $\log(D)$  and  $1/T$  between 473 and 798 K, corresponding to an Arrhenian behavior with  $E_a = 80 \pm 0.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . This is followed by a non-Arrhenian regime at higher temperatures (Table 3). Diffusion of  $^{40}\text{Ar}$  between 723 and 898 K in glass G2 defines a linear correlation corresponding to an activation energy  $E_a = \sim 148 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . However, the low gas fractions released at these temperatures ( $F < 0.1\%$ ; Table 1) indicate clearly a shape control effect and consequently, these data points have been excluded from the low temperature fit. At  $T > 898 \text{ K}$ ,  $^{40}\text{Ar}$  diffusion shows a linear correlation corresponding to an activation energy  $E_a = \sim 363 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , which is higher than expected for Ar diffusion in a silicate glass or liquid. For comparison,  $E_a$  equals  $133 \pm 24 \text{ kJ.mol}^{-1}$  in albite ( $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) glass [Roselieb et al., 1992] and  $175.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  in a  $\text{K}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass [Reynolds, 1957]. The reason for this is not clear: it is possible that this is an artifact introduced by structural modifications that progressively change the diffusion mechanism in this glass composition.

**Table 3:** Parameters  $T_2$ ,  $A_1$ ,  $B_1$  and  $C$  estimated by fitting the modified VTF relationship (Equation 5) and Arrhenius law (Equation 3) to our He, Ne and Ar diffusion data for G1 and G2 glasses.

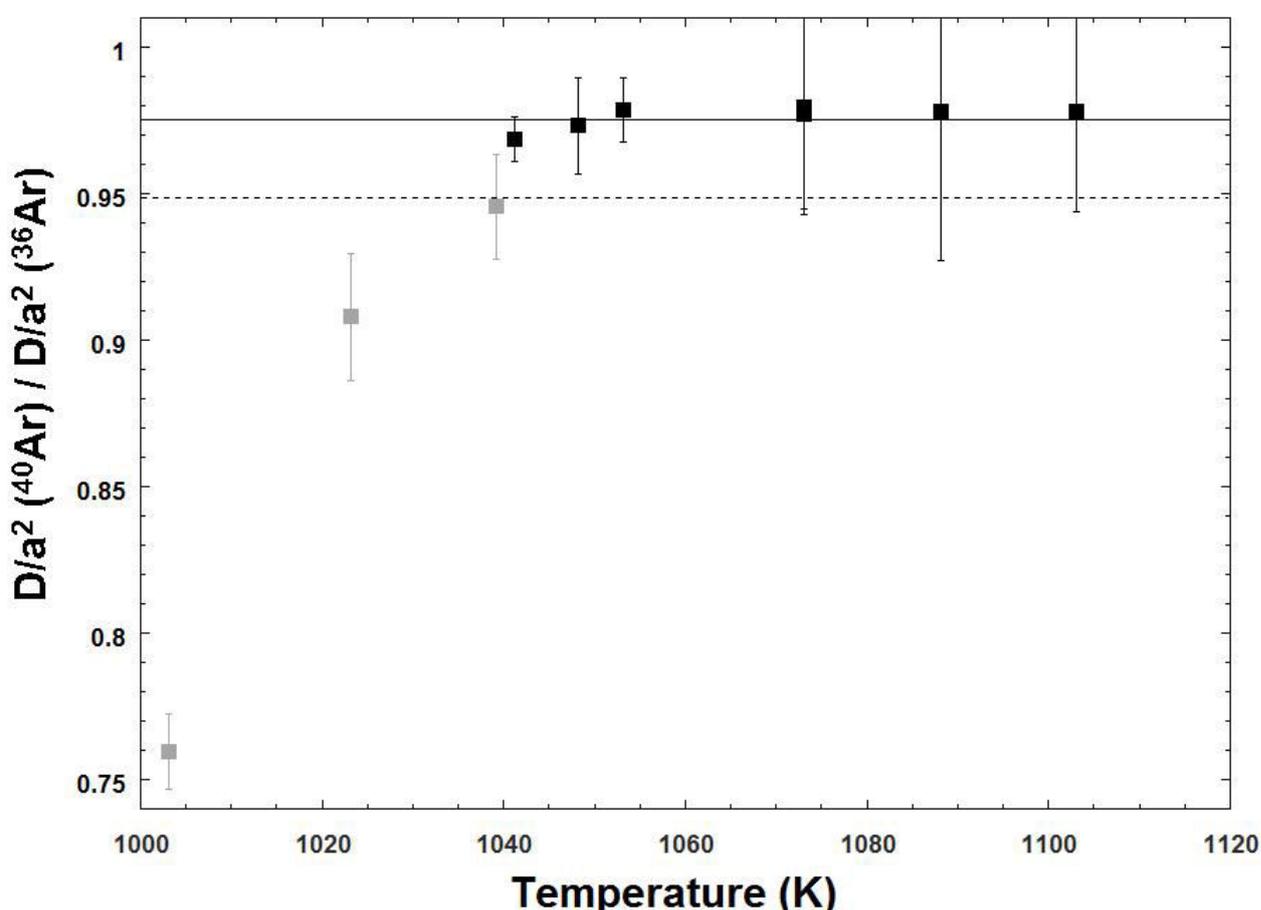
G1	Regime <sup>1</sup>	$T_2$ (K)	$A_1/a^2$ (s <sup>-1</sup> )	$B_1$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$C$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
	Glass	-	-	-	-
Ar	$T_g$ transition	-	-	-	-
	HT	-	$3.4 \times 10^5$	-	228.4
Ne	Glass	-	$3.51 \times 10^{-4}$	-	49
	$T_g$ transition	791	$5.32 \times 10^{-5}$	3.43	1.84
	HT	1031	$5.8 \times 10^{-7}$	0.11	21.2
He	Glass	-	1.03	-	69.4
	$T_g$ transition	791	$7.93 \times 10^{-4}$	0.77	8.84
	HT	-	-	-	-
G2	Regime <sup>1</sup>	$T_2$ (K)	$A_1/a^2$ (s <sup>-1</sup> )	$B_1$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$C$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
	Glass	-	$2.0 \times 10^{10}$	-	363
Ar	$T_g$ transition	-	-	-	-
	HT	-	-	-	-
He	Glass	-	$1.4 \times 10^2$	-	81.2
	$T_g$ transition <sup>2</sup>	702	$1.23 \times 10^{-3}$	0.44	1.45
	HT	-	-	-	-

<sup>1</sup> For each gas, three different regimes are distinguished: Glass regime,  $T_g$  transition, and high temperature domain (HT; see text for discussion). In the glass regime, the diffusion behavior is Arrhenian, and  $A_1$  and  $C$  are equivalent to  $D_0/a^2$  and  $E_a$  respectively.

<sup>2</sup> Although  $T_g$  has not been measured for glass G2, the curve fitted in order to estimate these  $T_2$ ,  $A_1$ ,  $B_1$  and  $C$  parameters likely encompasses the  $T_g$  (see Figure 7).

### 3.3 Diffusion coefficients of Ar isotopes

Our step heating experiments demonstrate that the two isotopes of Ar do not diffuse at the same rate, with  $^{36}\text{Ar}$  diffusing more rapidly than  $^{40}\text{Ar}$ . In a plot of the ratio  $D(^{40}\text{Ar})/D(^{36}\text{Ar})$  as a function of  $T$  (Fig. 5), the diffusion of  $^{40}\text{Ar}$  is  $< 3\%$  slower than that of  $^{36}\text{Ar}$  at  $T > 1040$  K, whereas it is  $24\%$  slower at  $1003$  K. It seems likely, however, that the low temperature steps have been affected by diffusion from shards and spines in our irregular samples and therefore these low temperature results need to be treated with caution. The differences in diffusivities observed in the step heating experiments reflect kinetic fractionation of Ar isotopes during diffusion of Ar along a chemical gradient and should not be confused with experiments measuring self (or tracer) diffusion using isotopic contrasts [Richter et al., 2003].



**Figure 5:** Relative  $^{40}\text{Ar}$ - $^{36}\text{Ar}$  diffusivities as a function of temperature. The dotted line corresponds to Graham's law:  $D(^{40}\text{Ar})/D(^{36}\text{Ar}) = \sqrt{36/40} = 0.949$ . Our data show that  $D(^{40}\text{Ar})/D(^{36}\text{Ar}) = 0.976 \pm 0.14$  (solid line). The grey open circles are not included in the fit: these data are from extraction steps where the fraction of gas released is very low and may be dominated by fractures, spines, etc.

**4. Discussion**

**4.1. Process controlling noble gaz diffusivities in silicate glass**

**4.1.1. Théoretical background**

**4.1.1.1. *Relationship between diffusion coefficient and temperature***

It is commonly established that transport properties strongly depend on temperature. The relationship between diffusion coefficient,  $D$  (and therefore the  $D/a^2$  parameter) and temperature,  $T$ , is classically described by the Arrhenius equation:

$$\frac{D}{a^2} = \frac{D_0}{a^2} e^{-E_a/(RT)} \quad [3]$$

where  $D_0$  is the pre-exponential term, corresponding to an imaginary diffusivity at  $T = \infty$ ,  $E_a$  is the activation energy for diffusion ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $R$  the gas constant ( $= 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and  $a$  is the sample size. In Equation 3, both the diffusivity  $D$  and the pre-exponential term  $D_0$  are divided by  $a^2$  because  $D/a^2$  is the parameter that directly comes out of the step heating experiments (Equations 1a-c). Thermally activated diffusion thus results in a straight line in a plot of  $\text{Log}(D/a^2)$  versus  $1/T$ . Nonetheless, it has been shown that diffusion can diverge from the classical Arrhenius equation, particularly at temperatures close to or above  $T_g$  [Braedt and Frischat, 1988; Behrens, 1992]. Different relationships (principally empirical) have been derived to account for the departures from Arrhenian diffusion at  $T$  close to  $T_g$ . The empirical VTF equation [Vogel, 1921; Tammann et al., 1926; Fulcher, 1925] has been adapted for ionic conductivities  $\sigma$  [Caillot et al., 1994]:

$$\sigma = A * \exp\left(-\frac{B}{R(T - T_2)}\right) \quad [4]$$

The variable  $B$  can be interpreted in terms of a “pseudo-activation energy” associated with diffusive jumps facilitated by structural rearrangements [Russell et al., 2003; Caillot et al., 1994].  $T_2$  is the temperature where the diffusion regime changes (i.e. from Arrhenian to non-Arrhenian) and  $A$  is equivalent to the pre-exponential factor of Arrhenius equation. Macedo and Litovitz [1965] developed a modified VTF relationship, which combines an Arrhenius-like term with the VTF parameterization. Miyamoto and Shibata [1973] and Cheradame [1982] used this modified VTF relationship to better fit their conductivity data at high

temperature on salt-polymer complexes. We propose here to use the modified VTF equation in order to explain the diffusion behavior in our glasses:

$$\frac{D}{a^2} = \frac{A_1}{a^2} * \exp\left(-\frac{B_1}{R(T - T_2)} - \frac{C}{RT}\right) \quad [5]$$

The variables  $A_1$  is equivalent to  $A$  in equation (4) and  $C$  is equivalent to the activation energy of an Arrhenius equation.  $B_1$ , similar to the variable  $B$ , can be also interpreted as a “pseudo-activation energy” that reflects the influence of the silicate network relaxation on the diffusant in question. When  $B_1$  tends to 0, equation [5] tends to a classical Arrhenius equation implying that diffusion is a simple thermally activated process. Therefore, when  $B_1 = 0$ , diffusive jumps are constrained by a fixed energy barrier between the diffusive sites within the silicate network. Those diffusive sites can be described as free volumes in the silicate network [Doolittle, 1951, Turnbull and Cohen, 1961; 1970; Williams et al., 1955, Cohen and Grest, 1979], and the availability of those free volumes affects the diffusive behavior of a species. Conversely, when  $B_1 \neq 0$ , there is an additional probability of an interstitial atom accessing newly created free volume due to enhanced mobility of atoms within the silicate network (i.e. available site distribution varies due to modification in the distribution of free volume within the silicate network). Note that parameters  $A_1$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $B_1$  and  $T_2$  fitted from experimental data have different physical significations depending on the microscopic model chosen to explain the diffusion mechanisms.

#### **4.1.1.2. Glass structure: a microscopic view**

It is well known, that in silicate glasses,  $\text{Si}^{4+}$  is a network former while  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  plays a role of network modifier or charge compensator as a function of the ratio  $\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Na}/2$ ,  $\text{K}/2$ ). The addition of modifier cations to silica glass depolymerizes the Si-O-Si glass network by breaking Si-O bonds and forming non-bridging oxygens (NBO) (see Le losq et al. [2014] for a clear explanation). Thus it reduces glass viscosity, and it is expected to change the diffusion mechanisms (between silica-rich and silica-poor glasses). Binary  $\text{M}^{x+}_{2/x}\text{O}-\text{SiO}_2$  glass mixtures have only short- and medium-range order [Doremus 1975, Parks and Huffman 1927] and diffusion through the glass or (incipient) liquid will be extremely sensitive to rearrangement of the glass structure on this length scale. The subdivision of glasses into "fragile" versus "strong" behavior proposed by Angell [1991], is based on the evolution of glass rheology as a function of temperature (see Fig. 2). The “strong” glasses and liquids are those that display self-reinforcing silicate tetrahedra networks

due to their high network former concentration (e.g. silica content). Conversely, "fragile" refers to glasses and liquids, which are less resistant to viscous flow: their viscosities deviate significantly from Arrhenian behavior due to permanent damage to the silicate network during deformation (Fig. 2). This is directly correlated with Ar diffusivity which is faster in the open structured G1 glass relative to G2 glass. However, In the case of He, G2 glass probably has more channels than G1 (as proposed by Greaves [1985]) which facilitate diffusion of the small He atoms but which cannot accommodate Ar. This result shows clearly that strength ("fragile" or "strong") affects the capacity of the network to open up fast diffusion pathways for noble gas diffusion.

## **4.2. Processes controlling noble gas diffusivities in silicate glass**

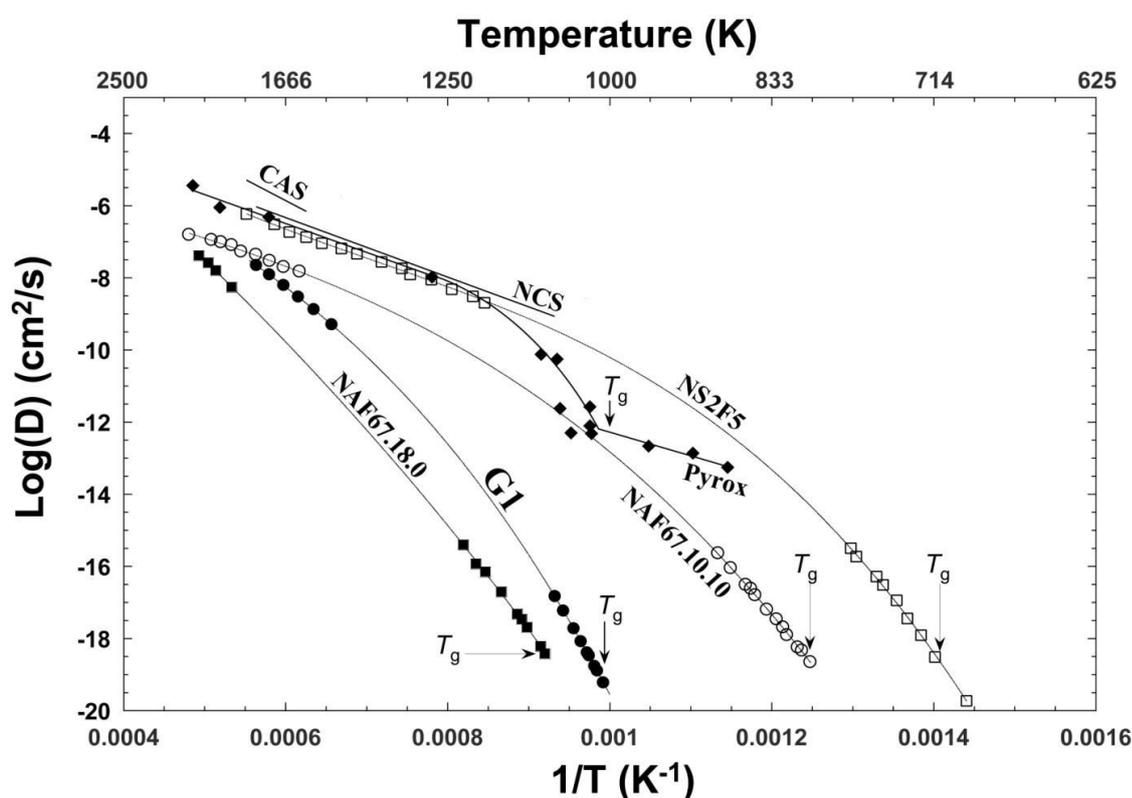
### **4.2.1. Silicate tetrahedra rupture: The O<sup>2-</sup>- diffusion probe**

The diffusion of ionic oxygen (O<sup>2-</sup>) can be used as a tool to study how structural rearrangements occur within the glass network. The O<sup>2-</sup> diffusion coefficients at temperatures above  $T_g$  were computed from the viscosity data on glass G1 using the Stokes-Einstein relation [Tarjus and Kivelson, 1995; Geyer et al., 1996]:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad [6]$$

where  $k$  is the Boltzmann constant ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ), and  $r$  (m) is the effective molecule radius (Fig. 6). By setting  $r$  in Equation 6 equal to the O-O bond length ( $1.485 \times 10^{-9} \text{ m}$ ; Strausser et al., 2007), it has been shown that there is a good agreement between glass viscosity measurements and independent determinations (not calculated from viscosity measurements) of O<sup>2-</sup> diffusion [Oishi et al., 1975; Terai and Oishi, 1977; Yinnon and Cooper, 1980]. Ionic oxygen diffusion is principally related to diffusion of non-bridging oxygen within the glass structure and can be used as a probe for investigating silicate network polymerization [Oishi et al., 1975; Dunn, 1982]. The O<sup>2-</sup> diffusivities in a plot  $1/T$  vs.  $\text{Log}(D)$  can be related to different diffusion mechanisms: either free oxygen ions are able to diffuse through the network without impacting the arrangement of silica tetrahedra within the melt [Sasabe and Goto, 1974; Wendlandt, 1980] or else O<sup>2-</sup> diffusion is limited by translational and/or rotational movement of the SiO<sub>4</sub> tetrahedra unit requiring that Si[Al]-O bonds are ruptured prior to O<sup>2-</sup> displacement [Koros and King, 1962; Muehlenbachs and Kushiro, 1974]. While tetrahedrally-bound oxygen could also contribute to O<sup>2-</sup>- diffusion (for example

through changes in coordination of oxygens within the tetrahedra), this is likely minor relative to the diffusion of non-bonded oxygens in the network. The different mechanisms involved result in different activation energies for  $O^{2-}$  diffusion: typically, low  $E_a$  are associated with free ionic displacement without displacement of the  $SiO_4$  tetrahedra. From the literature, low  $E_a$  recorded in silicate melts are generally between  $\sim 100$  and  $\sim 250$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  for natural tholeiitic basalt and andesite [Wendlandt, 1980] and in synthetic glasses [Oishi et al., 1975; Dunn, 1982; De Berg and Lauder, 1980; May et al., 1974]. Conversely, high values of  $E_a$  ( $> 320$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) have been measured in synthetic melts [Koros and King, 1962; Cochain, 2009] and in natural basaltic melts [Muehlenbachs and Kushiro, 1974] and are associated with interactions between the  $O^{2-}$  and bridging oxygen bonds (Si-O or Al-O).



**Figure 6:** Diffusion coefficients for  $O^{2-}$  (ionic oxygen) for G1 glass (solid circles; calculated from the viscosity data using Stokes-Einstein equation) and for several representative glass and melt compositions. These are as follows: CAS ( $16\text{CaO}-12\text{Al}_2\text{O}_3-72\text{SiO}_2$ ) [Oishi et al., 1975]; NCS ( $16\text{Na}_2\text{O}-12\text{CaO}-72\text{SiO}_2$ ) [Terai and Oishi, 1977], solid diamond: Pyrox ( $53\text{SiO}_2-20\text{CaO}-14\text{MgO}-13\text{FeO}$ ) [Magnien et al., 2008] and data from Cochain, [2009]: open squares, NS2F5 ( $32\text{Na}_2\text{O}-63\text{SiO}_2-5\text{FeO}$ ); open circles, NAF67.10.10 ( $20\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{FeO}-60\text{SiO}_2$ ); and solid squares, NAF67.18.0 ( $18\text{Na}_2\text{O}-20\text{Al}_2\text{O}_3-0\text{FeO}$ ).

The activation energy at high  $T$  in glass G1 ( $T > 1773$  K) is  $E_a(O^{2-}) = 337$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . It is consistent with the higher values reported in the literature, and it indicates that the

displacement of  $O^{2-}$  ions involves the breaking of Si[Al]-O bonds within the melt structure. At lower temperatures, between  $T_g$  and  $\sim 1300$  K, we observe a strong increase in activation energy:  $E_a = 764 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (Fig. 6). This high activation energy is similar to those obtained by Magnien et al., [2008] (Pyrox: CaO-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>) slightly above  $T_g$  (see Fig. 6) and can be related to the increasing rigidity of the silicate network as the glass transition is approached (requiring higher energy for displacement).

Consequently,  $O^{2-}$  diffusion in glass G1 close to  $T_g$  and in the melt state involves similar Si[Al]-O bond rupture. However, we do not have measurements of  $E_a$  below  $T_g$  and therefore, the  $O^{2-}$  diffusion mechanisms in glass G1 at  $T < T_g$  remain unknown.

#### **4.2.2 Noble gas diffusion regimes**

In both glasses, He, Ne and Ar show Arrhenius behavior at low temperatures, corresponding to temperature activated diffusion through an immobile glass structure: the available free volume for diffusive jumps is static with respect to the possible diffusion mechanisms already describe above.

Diffusion mechanisms, over the temperature range investigated, exhibit three different diffusive regimes which can be identified in the plots of  $\text{Log}(D/a^2)$  vs  $1/T$ , each regime being characterized by specific  $A_I$ ,  $B_I$  and  $C$  parameters in Equation 5. Whereas transport properties (viscosity, diffusivity) are known to be non-arrhenien over large temperature scales [Caillot et al., 1994; Braedt and Frischat, 1988; Behrens, 1992], they exhibits arrhenien behavior on reduced temperature length scale [Zhang et al., 1991a; Zhang and Behrens, 2000; Berhens and Zhang 2009]. This behavior is also the case of the diffusion mechanisms as observed here. However, equation 5 allows us to quantify the transition between the different short-temperature domains which characterize the behavior over the all temperature range investigated. From low to high temperatures, these regimes are called the glass regime, the transition regime, and the high temperature (HT) regime (Table 3). The first regime corresponds to pure glass and exhibits classical temperature activated, Arrhenian diffusion (it is not observed for Ar in glass G1 due to the lack of data at low  $T$ ). The transition regime begins with the first observed non-Arrhenian curve, and corresponds to the first free volume modification within the glass structure. The HT regime occurs above the glass transition, thus in the liquid state (i.e. with incipient liquid present) and is only clearly observed in the Ne diffusivities in glass G1, which display a second non-Arrhenian curve after the transition regime (Fig. 7b). The fact that this behavior is not observed for He and Ar diffusion may

simply be due to the temperature resolution of the data (Ar) or to the fact that at these temperatures ( $T > T_g$ ), the sample is already depleted (He).

The different diffusive regimes for Ar, He, and Ne in glasses G1 and G2, and the parameters obtained by fitting Equation 5 to the data, are summarized in Table 3. Solutions to Equation 5 are not unique and the fitting procedure can yield physically nonsensical values for  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $C$  and  $T_2$  depending on the initial values assigned to those parameters. Nevertheless, by restricting the outputs to physically meaningful values, given by the initial fitting conditions, the solution of Equation 5 converges systematically towards the parameter sets listed in Table 3.

Using the  $O^{2-}$  diffusivities, it is possible to correlate the noble gas features observed in our experimental data sets with the characteristic  $O^{2-}$  diffusion distance:  $x \approx [D(O^{2-}) \cdot t]^{1/2}$ , where  $t$  is the timescale of diffusion during the experiments (typically 2400 seconds here). Due to the limitations of the Stokes-Einstein relation (Equation 6), only silicate network diffusivities measured at  $T > T_g$  can be taken into consideration. The second non-Arrhenian Ne curve (at temperatures close to 1039 K) corresponds to  $O^{2-}$  diffusivities of  $5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  corresponding to distances of  $\sim 500 \times 10^{-12} \text{ m}$  (500 pm), which is greater than Si-O (163 pm), Si-Si (233 pm), and O-O (148 pm) bond lengths [Strausser et al., 2007]: it seems plausible therefore that there are some modifications to free volume at these temperatures and on these timescales, and noble gas diffusion is no longer simple temperature activated diffusion but is instead enhanced by simultaneous rearrangement of the silicate network.

Our observations show, for the first time, the influence of free volume relaxation well below  $T_g$ : 142 K lower than the experimentally determined  $T_g$  in the case of He and Ne. This indicates that the noble gases, particularly He and Ne, are extremely sensitive to the first slight modifications of the silicate network as  $T_g$  is approached. Moreover, we observe for glass G2, a decoupling (Arrhenian vs. non-Arrhenian) between the light (He) and heavy (Ar) noble gases, suggesting that there are specific diffusive pathways for He within the glass structure. These He-specific pathways are sensitive to free volume rearrangement at relatively low temperature whereas the Ar pathways do not change over the temperature range investigated, resulting in a single, well-defined Arrhenius relationship.

#### **4.2.3 Silicate glass structure and noble gas diffusion.**

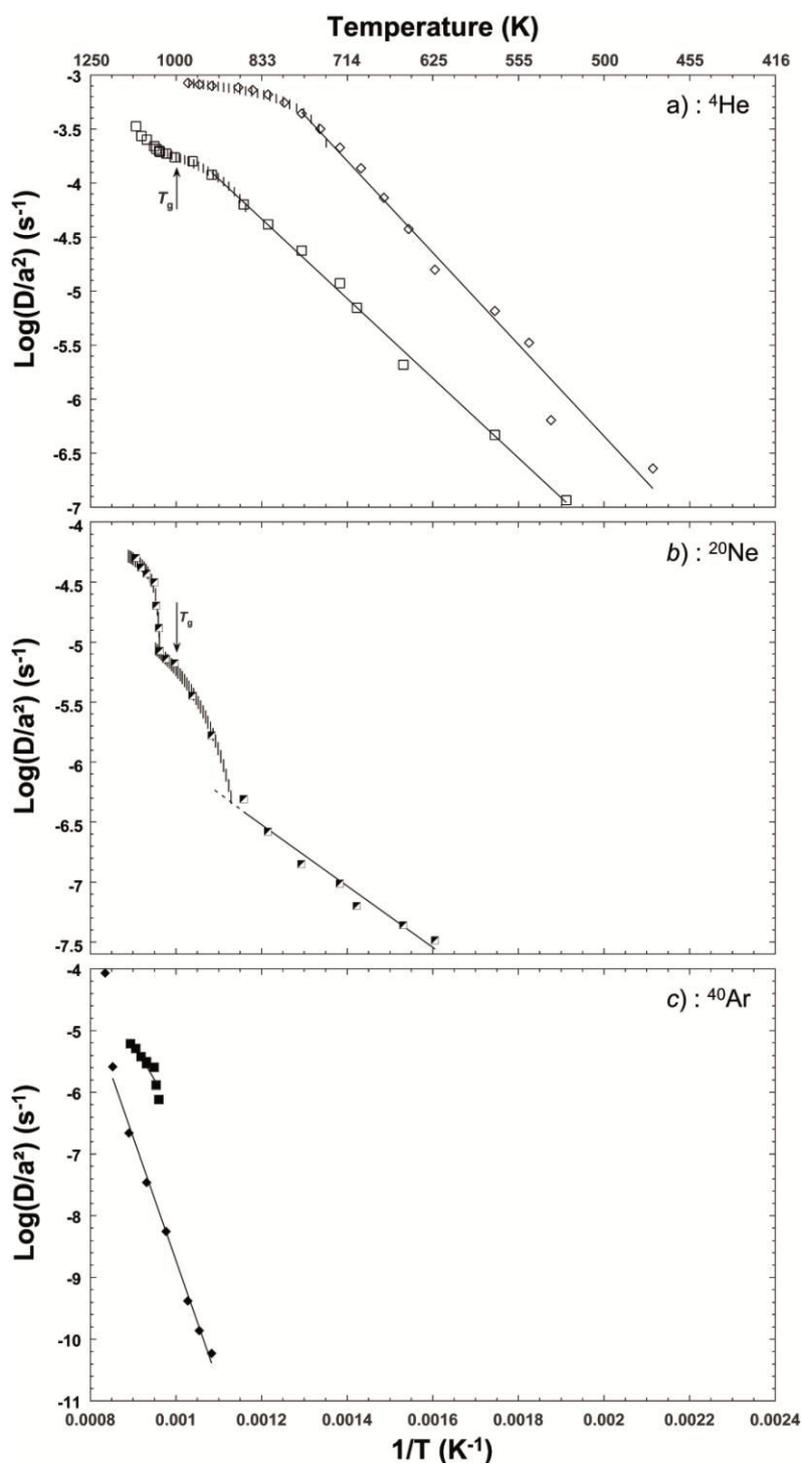
The diffusion of noble gases in glasses G1 and G2 becomes non-Arrhenian as  $T_g$  is approached. Similar changes in slope in Arrhenius plots for Na diffusion in glasses have been

described by Johnson et al., [1951] in Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glasses, by Braedt and Frischat [1988] in Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> glasses, and by Behrens [1992] in plagioclase glasses. In the case of Na self-diffusion in glass, Behrens [1992] attributes the change in slope to different relaxation processes close to  $T_g$ . It is notable that the transitions from Arrhenian to non-Arrhenian behavior in glass G1 occur at similar temperatures for He and Ne, and at temperatures *below*  $T_g$ .

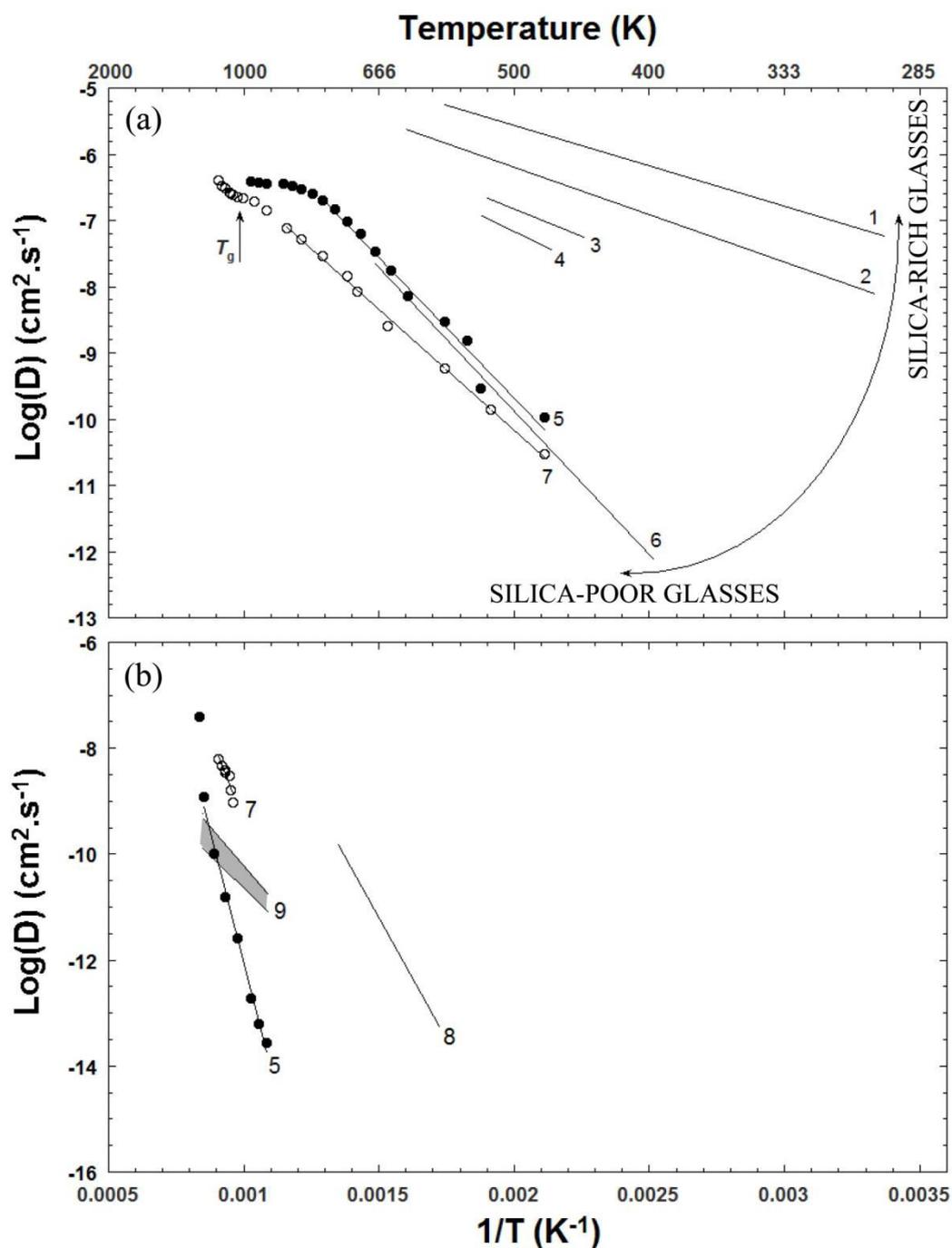
The non-Arrhenian behavior of noble gases is probably due to structural modifications of the silicate network itself. Increasing temperature (i.e. reducing the viscosity) leads to creation of more potential host sites for the noble gases, which then allow for faster diffusion [Chakraborty 1995]. Creation of numerous, new diffusive pathways will tend to reduce the differences between the diffusion of heavy and light noble gases, as observed in our data. The presence of constrictions within the network will tend to impede the diffusion of large noble gas atoms to a higher degree than in the case of smaller, light noble gas atoms. However, when diffusion is dominated by many large and open diffusive pathways, then all the noble gases tend to diffuse at the same rate.

The non linear deviations in the noble gas diffusivities in Figure 7 can be related to a "Fragile" glass structure, consistent with the "fragile" behavior observed in the viscosity measurements (Fig. 2). The reason why similar non-Arrhenian diffusion profiles have not been observed for noble gases in the past, is that most diffusion measurements were made in "strong" glasses. This is emphasized by Ar diffusion in glass G2, which is a "strong" glass compared to G1 and which shows a well-defined Arrhenian profile (Fig 7c; Ar data are not available for the "fragile" G1 glass in this temperature range). It appears, however, that diffusion of large noble gas atoms (such as Ar) in "strong" silicate glasses is not sensitive to free volume modification (see section 4.2.2 above), as the "strong" glass structure is much more resistant to structural modifications.

It can be seen from Figure 8 that He diffusion is faster in silica-rich glasses compared to silica-poor glasses. Greaves et al. [1981, see also Greaves, 1985, 1989] suggested in the Modified Random Network (MRN) model that, in silicate glasses, alkali metals are present in channels percolating through the infinite disordered silicate network. Such idea has been corroborated by diffusion data [Greaves and Ngai, 1995], imaging of the glass nanostructure [Frischat et al., 2014] and inelastic neutron scattering and molecular dynamic simulation [Meyer et al., 2005; Kargl and Meyer, 2008]. The MRN considers alkalis as network modifiers, and hence, the channels walls concentrate NBOs.



**Figure 7:** Modified VTF (equation 5) and Arrhenian fits to the noble gas diffusion data: squares and diamonds correspond to the G1 and G2 experimental data respectively. (a)  $^4\text{He}$ ; (b):  $^{20}\text{Ne}$  and (c):  $^{40}\text{Ar}$ . Noble gases show an Arrhenius behavior at low temperature, corresponding to diffusion in the pure glass structure (data are not available for Ar in the G1 glass over this temperature range). With increasing temperature, this is followed by one (He) or two (Ne) non-Arrhenian segments that are modeled using a modified VTF relation (Equation 5 in the text). The error bars are smaller than the symbol size.



**Figure 8:** Diffusion ( $D$ ) of He (a) and Ar (b) in glasses of different chemical compositions. Only the measurements made at low pressure ( $< 0.1$  MPa) are shown. Data sources: 1: silica glass ( $\text{SiO}_2$ ) [Sweets *et al.*, 1961]; 2: Borosilicate ( $81\text{SiO}_2\text{-}13\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}4\text{Na}_2\text{O}$  wt%) [Roger *et al.*, 1957]; 3:  $0.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}0.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{SiO}_2$  (sodium aluminosilicate glasses) [Shelby and Eagan, 1976]; 4:  $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$  (NS3) glass [Shelby and Eagan, 1976]; 5 and 7: G2 and G1 glasses respectively (this study); 6: natural MORB [Kurz and Jenkins, 1981]; 8: potash-lime-silica-alumina glass ( $62\text{SiO}_2\text{-}26\text{K}_2\text{O}\text{-}5\text{CaO}\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$  mol%) [Reynolds, 1957] and 9: silica glass [Perkins and Begeal, 1971 and Nakayama and Shackelford, 1990]. He diffusivities are enhanced in silica-rich glass.

Increasing the silica concentration tends to decrease the fraction of such network-modifier channels. On the other hand, such increase leads to a more interconnected tetrahedral network, with an increase of the free volumes at the center of interconnected tetrahedral rings and cages. It has also been recently shown by Le Losq et al., [2014] that aluminum excess contributes to connecting tetrahedral in peraluminous high silica-glasses. In such polymerized interconnected networks, channels are also present. For instance, viscosity data suggest channelization of alkalis in fully polymerized alkali aluminosilicate glasses [Le Losq and Neuville, 2013].

Channels associated with large, strongly interconnected tetrahedral cages and rings in silica-rich glasses/melts may produce fast pathways for diffusion of noble gases. In contrast, noble gas diffusion in a poorly connected network may be controlled instead by the openness of glass structure, because, according to the MRN model, these channels may not represent diffusive pathways as they are likely already occupied by network modifier cations. Therefore, diffusion in silica-poor glasses may in turn be influenced by the extent of Si-O bond rupturing. He diffusion in the G2 peraluminous glass and the G1 glass (which is not peraluminous), and generally in different silica content glasses follow this pattern (Figure 8a) and presumably the more rapid He diffusion in rich-silica glass reflects the additional connectivity of the structure.

By contrast, Ar diffusion in G1 and G2 glasses shows the opposite trend to that of He, i.e. Ar diffuses faster in silica-poor glass than in silica-rich glass. This observation is consistent with the study of Reynolds [1957] who observed a similar relation between He and Ar diffusion in alkali silicate glasses.

It seems likely that the fast diffusion channels that are available for He diffusion are too small to allow passage to the larger Ar atoms. As a result Ar diffusion is instead governed by the entire structure of the glass network (Fig. 9). Therefore contrasting behavior is observed for Ar and He diffusion through glass networks where creation/destruction of channels is critical to He diffusion whereas the “openness” of the structure (ionic porosity and therefore silica content) is the determining factor for Ar diffusion.

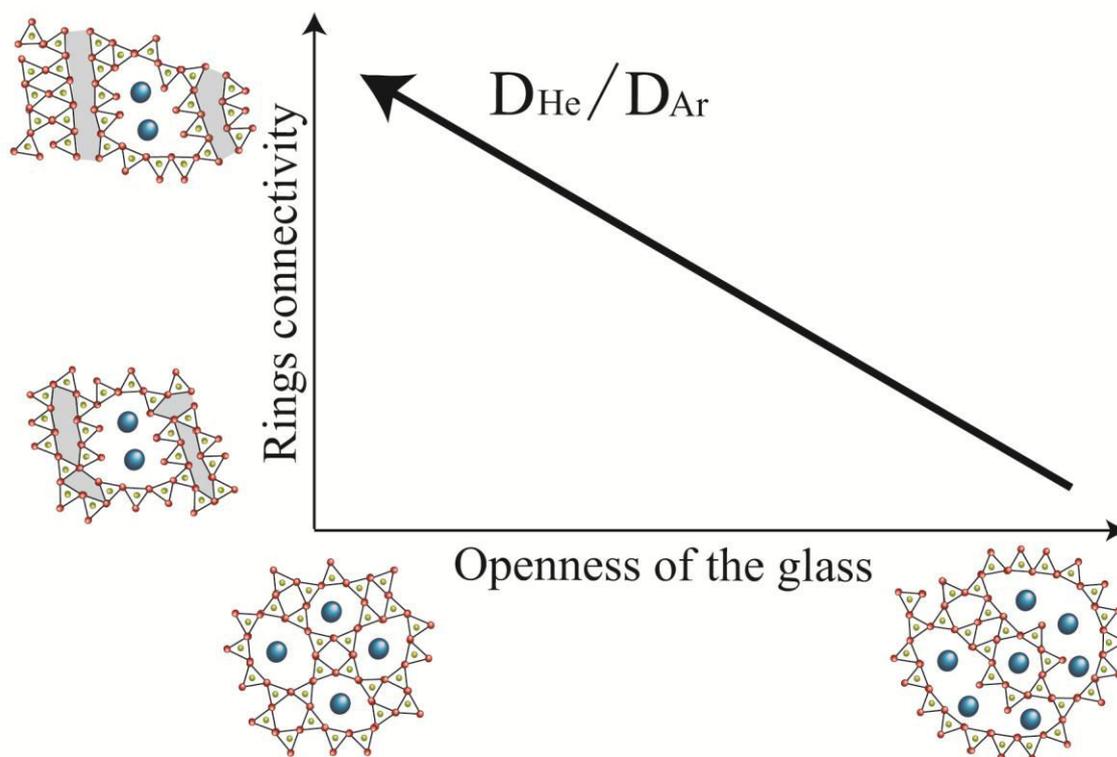
#### 4.2.4 Diffusive fractionation of Ar isotopes

Our data shows that, at least at high temperatures ( $T > T_g$ ),  $^{36}\text{Ar}$  diffuses ~3% faster than  $^{40}\text{Ar}$ . According to Graham's law, the rate of diffusion of a gas is inversely proportional

to the square root of its molecular weight. In the case of two isotopes A and B of a noble gas, Graham’s law can be written:

$$\frac{D_A}{D_B} = \left(\frac{M_B}{M_A}\right)^\beta \quad [7]$$

where  $D_A$ ,  $D_B$  and  $M_A$ ,  $M_B$  are the diffusion coefficients and the masses of isotopes A and B, respectively, and  $\beta = 0.5$ . It is generally assumed that diffusion of different isotopes of a single noble gas through solids (glasses, crystals) follows a similar law [Craig and Lupton, 1976; Kaneoka, 1980; Burnard and Harrison, 2005; Yamamoto et al., 2009; Pinti, 1999; Ruzi c and Moreira, 2010].



**Figure 9:** Schematic evolution of relative He and Ar diffusion as a function of the connectedness of ring structures (y-axis) and the openness of the silicate network (x-axis). Symbols are as follow: large blue circles are the alkali or earth-alkali atoms, medium red circles are the oxygens (bridging or non-bridging), and small yellow circles are the network formers cation. When the concentration and connectedness of rings are high, diffusion of He is enabled through the channels created by the rings whereas the large Ar atoms are unable to exploit these channels, resulting in high  $D_{He}/D_{Ar}$ . Open glass structures do not discriminate between He and Ar atoms, therefore the  $D_{He}/D_{Ar}$  reduces.

The fundamental assumption behind Graham's Law is that the diffusing species ( $^{36}\text{Ar}$  and  $^{40}\text{Ar}$  in our case) share the same kinetic energy:

$$\frac{1}{2} M_A V_A^2 = \frac{1}{2} M_B V_B^2 \quad [8]$$

While this is true (and has frequently been experimentally demonstrated to be the case) for diffusion in the gas phase, in crystals or glasses interaction with the crystalline or glass framework nullifies this assumption: there are no  $^{36}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$  collisions which redistribute kinetic energy. Figure 5 shows that  $\beta \neq 0.5$  (equation 7) for diffusion of Ar isotopes in silicate glasses at  $T > T_g$ : rather, the data are best fitted with  $\beta = 0.23$ .

The low temperature Ar diffusion data ( $1003 < T < 1040$  K) seems to suggest that isotopic fractionation of Ar isotopes may be temperature dependent, with fractionation increasing significantly at low temperatures (Fig 5). This would imply that  $\beta$  varies with temperature. We note that there is significant uncertainty in the validity of these diffusivity measurements as these represent very low gas fraction extractions ( $F < 6\%$ ) which are sensitive to irregularities and non-sphericity of the grains analyzed. However, temperature dependent  $\beta$  has already been observed for other elements, for example for Li tracer diffusion in pyroxenes by Richter [2014]. Trull and Kurz [1999] observed that  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$  diffusion in basaltic glass is also temperature dependent, with  $\beta$  varying between 1.06 to 1.10 at room temperature and 773 K respectively, well below the predicted value (1.15) given by the inverse square root of mass relation. However, our data shows that the ratio  $D(^{40}\text{Ar})/D(^{36}\text{Ar})$  decreases with increasing temperature (for temperatures below 1040 K). This contradicts Trull and Kurz [1999] observations for He where the light isotope ( $^3\text{He}$ ) diffuses progressively more rapidly relative to the heavy isotope ( $^4\text{He}$ ) at higher temperatures. Conversely, Shuster et al., [2003] reported no significant difference between the diffusion of  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$  in Durango Apatite between 400-600 K. These conflicting observations may be related to different diffusion mechanisms resulting from different temperature domains and different materials (glass vs. crystal) as already suggested by Shuster et al., [2003]. Nevertheless, all these observations strongly suggest that it is inappropriate to apply Graham's law to noble gas diffusion in solid materials.

### 4.3. Geological Applications

These experiments considerably impact our understanding of how the noble gases diffuse through solids, particularly through silicate glasses. While these observations have implications for several aspects of noble gas geochemistry (thermochronology, fractionation during magmatic degassing), we focus here on post-eruptive diffusion of noble gases into and out of volcanic glasses and on “pre-melting” of clinopyroxene crystals.

In order to be able to apply our diffusion measurements to constrain diffusive timescales in natural objects, the radius  $a$  must be known in order to extract the diffusion coefficient  $D$  from the coefficients  $D/a^2$  in Table 1. The error on sample size introduces an error into the diffusion coefficient estimate. Parameters  $D$  and  $a$  being the true diffusion coefficient and sample size, we call  $a'$  the measured sample size and  $D'$  the diffusion coefficient computed using  $a'$  instead of  $a$ . We introduce a parameter  $e$ , which is the relative error on sample size:  $a' = a + e \times a = a \times (1+e)$ . Thus the expression for  $D'$  is:  $D' = D \times (a'/a)^2 = D \times (1+e)^2$ . For a 5% error on sample size ( $e = 0.05$ ), the error on the calculated diffusivities would be  $(1+e)^2 \sim 10\%$ . We estimate that the error on sample size introduces a maximum uncertainty of  $\pm 10\%$  on diffusion coefficients.

#### 4.3.1 Pumices

Kaneoka [1980], Pinti et al. [1999] and Ruzié and Moreira [2010] demonstrated that atmospheric-derived noble gases are trapped in bubbles in pumices, recording both isotopic and abundance fractionations resulting from a diffusive process. Two different models were proposed to account for this fractionation: Pinti and coworkers [1999] proposed that atmospheric noble gases diffuse through a glass shell (i.e. post eruption) while Ruzié and Moreira [2010] claimed that Ar diffusion through the glass shell would be too slow, concluding that the fractionation process must have occurred in the magmatic liquid, during the eruption. In both studies, the authors used relative noble gas diffusivities estimated using Graham’s Law to constrain their models due to the lack of experimental diffusion data.

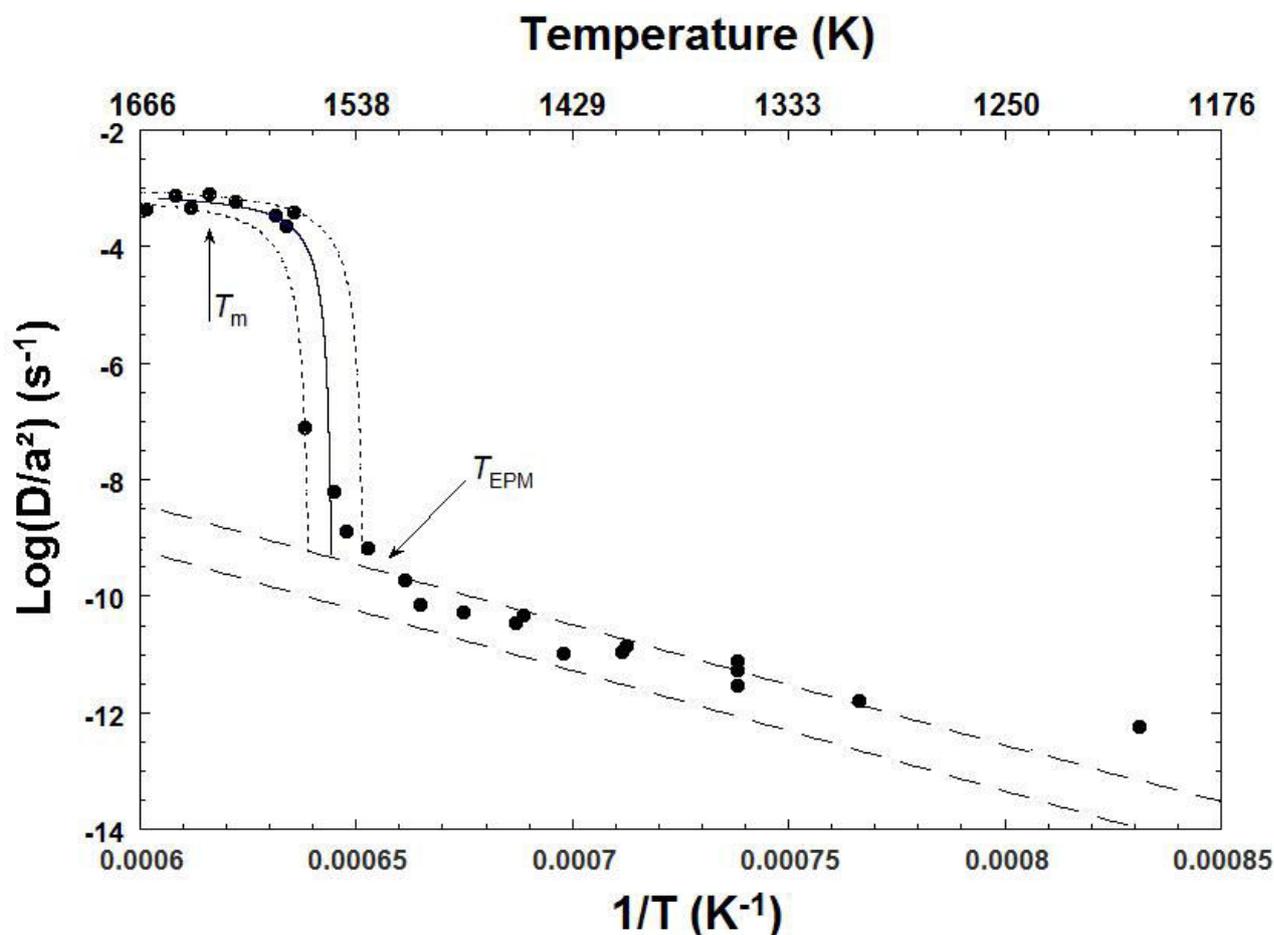
Although our compositions do not match those of pumices, we can nevertheless better constrain the process of post-eruptive diffusion of noble gases by applying our experimental data. Ruzié and Moreira [2010] demonstrated that diffusion at low (ambient) temperatures were too slow to permit heavy (Ne and Ar) noble gases to significantly diffuse through 10  $\mu\text{m}$  glass walls during the few years elapsed since the eruption that produced the pumice. They

did not consider, however, the case of diffusion occurring during pumice cooling. The diffusion coefficients of Ne and Ar at 1100 K are equal to  $D(\text{Ne}) = 5.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  and  $D(\text{Ar}) = 6.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ . With these coefficients, the durations required for Ne and Ar to diffuse through 10  $\mu\text{m}$  glass walls fall to  $\sim 30$  min and  $\sim 4$  hours, respectively. These could be reasonable timescales for cooling of pumices.

It is important to bear in mind that the noble gas diffusion coefficients above correspond to for glass G1, which is depleted in  $\text{SiO}_2$  compared to pumice composition. The  $\text{SiO}_2$  content tends generally to increase the diffusivity [Shelby, 1974a; Shelby and Egan, 1976; Jambon and Shelby, 1980; Carroll, 1991; Roselieb et al., 1992], and so the diffusive timescales above may be over-estimated. Also, we considered glass shell thicknesses of 10  $\mu\text{m}$ , but the true shell thickness in pumices can vary between 1 and 10  $\mu\text{m}$  [Whitman and Sparks, 1986]. Atmospheric noble gas diffusion through a 1  $\mu\text{m}$  glass shell toward a inner bubble would be extremely rapid ( $\sim 20$ s for Ne and  $\sim 2$ min for Ar at 1100 K).

#### **4.3.2 Applications to Ar diffusion in minerals.**

Non-Arrhenian diffusion of Ar has been observed in crystals at temperatures approaching (but nevertheless well below) their melting point. This was well illustrated recently by Cassata et al. [2011] who observed a several orders of magnitude increase in Ar diffusivities in clinopyroxene (CPX) at  $\sim 1500$  K relative to well defined Arrhenius behavior at lower temperatures. They called this effect "argon bursting", and attributed it to early partial melting of the crystalline network along structural defects. Early partial melting of CPX has been reported by Doukhan et al. [1993] and Richet et al. [1994] (despite the different conclusions of these papers) among others. We propose that early partial melting results in modifications to the crystal network that are somehow similar to that observed in glasses as the  $T_g$  is approached and that lead to the Ar bursting observed by Cassata et al. [2011]. If this is the case, Ar bursting could be modeled using the modified VTF equation (Equation 5). As shown in Figure 10, it is possible to fit reasonably well the jump in Ar diffusivity using Equation 5 with  $A_1 = 9.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $B_1 = 0.31 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $C = 4.2 \times 10^{-5} \text{ kJ.mol}^{-1}$  and  $T_2 = 1550\text{K}$ . In other words, the CPX crystal lattice starts to exhibit slight structural rearrangements at temperatures below the liquidus, which are correlated to small structural free volume modifications. Moreover, Ubbelohde [1978] proposed that the "pre-melting" precursor could be due to increasing ion mobility within the mineral lattice, consistent with the network relaxation concept.



**Figure 10:** Diffusion of Ar through clinopyroxene CPX-13 (stepped heating data from Cassata et al. [2010]) shows a distinct departure from an Arrhenius relation at ~1530 K. This is attributed to early partial melting as the CPX melting point ( $T_M$ ) is approached. It is possible to model this departure from Arrhenian behavior as a modified VTF relationship (dark curved line with  $A_1 = 9.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $B_1 = 0.31 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $C = 4.2 \times 10^{-5} \text{ kJ.mol}^{-1}$  and  $T_2 = 1550 \text{ K}$ ), suggesting that the increased Ar release can be modeled as a relaxation of the crystal lattice at temperatures below the mineral melting temperature. The two dotted lines are the uncertainties due to the resolution of the experimental data. The two dashed lines are the Arrhenius relations ( $E_a = 395.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $D_0/a^2 = 1.6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  and  $E_a = 391.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $D_0/a^2 = 7.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  for the upper and lower dashed line respectively) given by Cassata et al. [2010] for  $T < T_{EPM}$ .

## 5. Summary

Stepped heating of noble gas doped silicate glasses over the temperature interval 423 – 1198 K displays complex noble gas (He, Ne and Ar) diffusion behavior. At low temperatures, the diffusivities conform to traditional Arrhenius behavior with well-defined activation energies ( $E_a$ ) and pre-exponential factors ( $D_0/a^2$ ). The activation energy increases with mass

(from He to Ne; Ar diffusion is not observed in this temperature range) for Arrhenian regimes. However, at higher temperatures, the He and Ne diffusion is clearly non-Arrhenian. A modified VTF law is proposed where a second pseudo-activation energy is added to the exponential term in order to account for this non-linearity in a diagram of  $\ln(D/a^2)$  vs  $1/T$ : the modified VTF law reproduces well the observations.

There are three different diffusion regimes which are interpreted as follows:

1. Low temperature regime. Temperatures are sufficiently low that the glass network is immobile and traditional temperature activated (Arrhenian) diffusion occurs.
2. Mid-temperature regime. As the glass transition ( $T_g$ ) is approached, the glass network is no longer rigid, allowing modification of the free volume distribution within the glass. Thus noble gas diffusion depends not only on activation of the noble gas atoms but also on the relaxation of the free volume, resulting in a second activation term in the modified VTF relation.  $O^{2-}$  diffusivities calculated above the  $T_g$  are consistent with the free volume theory.
3. High Temperature regime. At temperatures above  $T_g$ , The silicate network softens and melts. Only the  $^{20}\text{Ne}$  clearly show non-Arrhenian behavior for the high temperature section ( $T > T_g$ ) of the stepped heating profile (He has already been too depleted from the samples).

The modified VTF law can also be used to describe Ar diffusion in clinopyroxene at high temperatures, suggesting that slight modifications to the crystal lattice have similar effects on Ar diffusivity as the modifications to the glass network.

The isotopes of Ar are also fractionated during the stepped heating diffusion experiments (He and Ne isotopes were not measured). The ratio  $D(^{36}\text{Ar})/D(^{40}\text{Ar})$  is equal to 0.976 (Fig. 5), compared to a theoretical value of 0.949 according to Graham's law.

These new diffusion results are used to re-interpret timescales of the acquisition of fractionated atmospheric noble gas signatures in pumices.

**Acknowledgements:** This work benefited from a financial support from the Agence Nationale de la Recherche [DEGAZMAG project, contract no. ANR 2011 Blanc SIMI 5-6 003] and a Région Lorraine stipend for JVRA.

**References:**

- Angell, C.A.**, 1991. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals – strong/fragile patterns and problems. *J. Non-Crys. Solids*, 131–133, 13–31.
- Behrens, H.**, 1992. Na and Ca tracer diffusion in plagioclase glasses and supercooled melts. *Chem. Geol.* 96, 267–275.
- Behrens, H.** and Zhang, Y., 2009. H<sub>2</sub>O diffusion in peralkaline to peraluminous rhyolitic melts. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 157, 765–780.
- Boettcher, S.L.**, Guo, Q. and Montana, A., 1989. A simple device for loading gases in high-pressure experiments. *Am. Mineral.*, 74, 1383–1384.
- Burnard, P.** and Harrison, D., 2005. Argon isotope constraints on modification of oxygen isotopes in Iceland Basalts by surficial processes. *Chem. Geol.* 216, 143–156.
- Braedt, M.** and Frischat, G.H., 1988. Sodium self diffusion in glasses and melt of system Na<sub>2</sub>O–Rb<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>. *Phys. Chem. Glasses*, 29, 214–218.
- Brebec, G.**, Seguin, R., Sella, C., Bevenot, J. and Martin, J.C., 1980. Diffusion du silicium dans la silice amorphe. *Acta Metall.*, 28, 327–333.
- Caillot, E.**, Duclot, M.J., Souquet, J.L. and Levy, M., 1994. A unified model for ionic transport in alkali disilicates below and above the glass transition. *Phys. Chem. glasses*, 35, 22–27.
- Carroll, M.R.**, 1991. Diffusion of Ar in rhyolite, orthoclase and albite composition glass. *Earth planet. Sci. Lett.*, 103, 156–168.
- Carslaw, H. S.** and Jaeger, J. C., 1959. *Conduction of heat in solids*. Second edition Oxford, Clarendon Press.
- Cassata, W.S.**, Renne, P.R., Shuster, D.L., 2011. Argon diffusion in pyroxene: Implication for thermochronometry and mantle degassing. *Earth Planet. Sci. Lett.* 304, 407–416.
- Chakraborty, S.**, 1995. Diffusion in silicate melts. In *Reviews in Mineralogy*, ed. Stebbins, J.F., McMillan, P.F. and Dingwell, D.B., Mineralogical society of America, Washington D.C., v.32, p.411–503.
- Cheradame, H.**, 1982. “IUPAC Macromolecules,” H. Benoit and P. Rempp, Ed., Pergamon Press, Oxford and New York, p 251.
- Cochain B.**, 2009. Cinétique et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus: Etudes expérimentales de verres nucléaires simplifiés et d'échantillons naturels. Ph.D thesis, Université de Pierre et Marie Curie, p.332.
- Cohen, M.H.** and Grest, G.S., 1979. Liquid–glass transition, a free–volume approach. *Physical Review B*, 20, 1077.
- Craig, H.**, Lupton, J.E., 1976. Primordial neon, helium, and hydrogen in oceanic basalts. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 31, 369–385.
- De Berg, K.C.** and Lauder, I., 1980. Oxygen tracer diffusion in a potassium silicate glass above the transformation temperature. *Phys. Chem. Glasses*, 21, 106–109.
- Doolittle, A.K.**, 1951. Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space. *Journal of Applied Physics*, 22, 1471–1475.
- Doremus R.H.**, 1975. *Glass science*; John Wiley and Son, N.Y. 349.
- Doukhan, N.**, Doukhan, J.C., Ingrin, J., Jaoul, O., Raterron, P., 1993. Early partial melting in pyroxenes. *Am. Mineralog.* 78, 1246–1256.

- Dunn**, T., 1982. Oxygen diffusion in three silicate melts along the join diopside–anorthite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2293–2299.
- Farley**, K.A., Reiners, P.X., Nienow, V., 1999. An Apparatus for high–precision Helium diffusion measurements from minerals. *Anal. Chem.* 71, 2059–2061.
- Fechtig**, H. and Kalbitzer, S., 1966. The Diffusion of Argon in Potassium–Bearing Solids, in *Potassium Argon Dating*. Berlin–Heidelberg: Springer–Verlag, p.68–107
- Frischat**, G.H., Poggemann, J.F. and Heide, G., 2014. Nanostructure and atomic structure of glass seen by atomic force microscopy. *Journal of non–crystalline solids*, 345, 197–202.
- Fulcher**, G.S., 1925. Analysis of recent data of the viscosity of glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 8, 339–355.
- Geyer**, U., Johnson, W.L., Schneider, S., Qiu, Y., Tombrello, T.A., Macht, M.P., 1996. Small atom diffusion and breakdown of the Stokes–Einstein relation in the supercooled liquid state of the Zr<sub>46</sub>. 7Ti<sub>8</sub>. 3Cu<sub>7</sub>. 5Ni<sub>10</sub>Be<sub>27</sub>. 5 alloy. *Appl. phys. Lett.*, 69, 2492–2494.
- Greaves**, G. N., 1985. Exafs and the structure of glass. *Journal of Non–Crystalline Solids* 71, 203–217.
- Greaves**, G. N., 1989. EXAFS, glass structure and diffusion. *Philosophical Magazine Part B* 60, 793–800.
- Greaves**, G. N., Fontaine, A., Lagarde, P., Raoux, D. and Gurman, S. J., 1981. Local structure of silicate glasses. *Nature* 293, 611–616.
- Greaves**, G.N. and Ngai, K.L., 1995. Reconciling ionic transport with atomic structure in oxide glasses. *Phys. Rev. B.*, 52, 6358.
- Iacono**, M.G., Paonita, A., Rizzo, A., Scaillet, B., Gaillard, F., 2010. Noble gas solubilities in silicate melts: new experimental results and a comprehensive model of the effects of liquid composition, temperature and pressure. *Chem. Geol.* 3–4, 145–157.
- Jambon** A. and Shelby, J.S., 1980. Helium diffusion and solubility in obsidians and basaltic glass in the range 200–300°C. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 51, 206–214.
- Johnson**, J.R., Bristow, R.H. and Blau, H.H., 1951. Diffusion of ions in simple glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 34, 165–172.
- Kaneoka**, I., 1980. Rare gas isotopes and mass fractionation: an indicator of gas transport into or from a magma. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 48, 284–292.
- Kargl**, F. and Meyer, A., 2008. Na–relaxation and intermediate range structure in sodium–potassium silicate melts. *Chemical Geology*, 256, 278–285.
- Koros**, P.J. and King, T.B., 1962. The self–diffusion of oxygen in a lime–silica–alumina slag. *Transaction of Metallurgical Soc. AIME*, 224, 299–306.
- Kress**, V.C. and Carmichael, I.S.E., 1991. The compressibility of silicate liquids containing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the effect of composition temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contrib Mineral. Petrol.*, 108, 82–92.
- Kurz**, M.D. and Jenkins W.J., 1981. The distribution of helium in oceanic basalt glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 53, 41–54.
- Laporte**, D., Toplis, M.J., Seyler, M., Devidal, J.L., 2004. A new experimental technique for extracting liquids from peridotite at very low degrees of melting: application to partial melting of depleted peridotite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 146, 463–484.

- Le Losq, C. & Neuville, D. R., 2013.** Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts. *Chemical Geology* 346, 57–71.
- Le Losq, C., Neuville, D. R., Florian, P., Henderson, G. S., & Massiot, D., 2014.** The role of Al<sup>3+</sup> on rheology and structural changes of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts. *Geoch. et Cosmochim. Acta* 126, 495–517.
- Macedo, P.B. and Litovitz, T.A., 1965.** On the relative roles of free volume and activation energy in the viscosity of liquids. *J. Chem. Phys.*, 42, 245.
- Machin, J.S., Yee, T.B., Hanna, D.L., 1952.** Viscosity Studies of System CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>: III, 35, 45, and 50% SiO<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 35, 322–325.
- Magnien, V., Neuville, D.R., Cormier, L., Roux, J., Hazemann, J.L., Pinet, O. and Richet, P., 2006.** Kinetics of iron redox reactions in silicate liquids: a high-temperature X-ray absorption and Raman spectroscopy study. *J. Nucl. Mater.*, 253, 190–195.
- Magnien, V., Neuville, D.R., Cormier, L., Roux, J., Hazemann, J.L., De Ligny, D., Pascarelli, D., Pinet, O. and Richet, P., 2008.** Kinetics of iron redox reactions in silicate melts: the effect of temperature and alkali cation. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 72, 2157–2168.
- May, H.B., Lauder, I. and Wollast, R., 1974.** Oxygen diffusion coefficient in silicates. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, 197–200.
- McDougall, I., Harrison, T.M., 1999.** *Geochronology and Thermochronology by the <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar. Method* Oxford University Press, 269 pages.
- Meesters, A.G.C.A., Dunai T.J., 2002.** Solving the production–diffusion equation for finite diffusion domains of various shapes: Part I. Implications for low-temperature (U–Th)/He thermochronology. *Chem. Geol.*, 186, 333–344.
- Meyer, J.C., Paillet, M., Michel, T., Moréac, A., Neumann, A., Duesberg, G. S. and Sauvajol, J.L., 2005.** Raman modes of index-identified freestanding single-walled carbon nanotubes. *Physical review letters*, 95, 217401.
- Miyamoto, T. and Shibata, K., 1973.** Free-volume model for ionic conductivity in polymers. *J. Appl. Phys.* 42, 5372.
- Moreira, M., 2013.** Noble gas constraints on the origin and evolution of Earth’s volatiles. *Geochemical Perspectives*, 2, 229-230.
- Muehlenbachs, K. and Kurisho, I., 1974.** Oxygen isotope exchange and equilibration of silicates with CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *Carnegie Institution of Washington Yearbook*, 73, 232–236.
- Mysen, B.O., Virgo, D. and Seifert, F.A., 1984.** Redox equilibria of iron in alkaline earth silicate melts: relationships between melt structure, oxygen fugacity, temperature and properties of iron-bearing silicate liquids. *Amer. Mineral.*, 69, 834–848.
- Nakayama, G.S. and Shackelford, J.F., 1990.** Solubility and diffusivity of Argon in vitreous silica. *J Non-Cryst. Solids*, 126, 249–254.
- Neuville D.R., 1992.** Etude des propriétés thermodynamiques et rhéologiques des silicates fondus. Thèse de Doctorat, Université Paris 7, p241.
- Neuville, D. R., 2006.** Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. *Chemical Geology* 229, 28–41.
- Neuville D.R., and Richet P., 1991.** Viscosity and mixing in molten (Ca,Mg) pyroxenes and garnets. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 55, 1011–1021.

- Oishi**, Y., Terai, R. and Ueda, U., 1975. Oxygen diffusion in liquid silicates and relation to their viscosity. In *Mass Transport Phenomena in Ceramics*, ed. A Cooper and A. Heuer, Plenum Press, New York, 297–310.
- Parks** G.S. and Huffman H.M., 1927. Studies on glass. I. The transition between the glassy and liquid states in the case of some simple organic compound. *J. Phys. Chem.* 31, 1842–1855.
- Perkins**, W.G. and Begeal, D.R., 1971. Diffusion and permeation of He, Ne, Ar, Kr and D<sub>2</sub> through silicon oxide thin films. *J. Chem. Phys.*, 54, 1683–1694.
- Pinti**, D., Wada, N., Matsuda, J., 1999. Neon excess in pumice: volcanological implications. *J. Vol. Geotherm. Res.* 88, 279–289.
- Reichenberg** D., 1953. Properties of ion–exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. *Am. Chem. Soc.* 75, 589–897.
- Reynolds**, M.B., 1957. Diffusion of Argon in potassium–lime–silica glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, 395–398.
- Richet**, P., Ingrin, J., Mysen, B.O., Courtial, P., Guillet, P., 1994. Premelting effects in minerals: an experimental study. *Earth Planet. Sci. Lett.* 121, 589–600.
- Richter**, F.M., Davis, A.M., DePaolo, D.J. and Watson, E.B., 2003. Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3905–3923.
- Richter**, F., Watson, B., Chaussidon, M., Mendybaev, R., Ruscitto, D., 2014. Lithium isotope fractionation by diffusion in minerals. Part 1: Pyroxenes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 126, 352–370.
- Roger**, W.A., Buritz, R.S. and Alpert, D., 1957. Diffusion coefficient, solubility, and permeability for helium in glass. *J Appl Phys.*, 25, 868–875.
- Roselieb**, K., Rammensee, W., Büttner, H., Rosenhauer, M., 1992. Solubility and diffusion of noble gases in vitreous albite. *Chem. Geol.*, 96, 241–266.
- Russell**, J.K., Giordano, D. and Dingwell, D.B., 2003. High–temperature limits on viscosity of non–Arrhenian silicate melts. *Am. Min.*, 88, 1390–1394.
- Ruzié**, L. and Moreira M. 2010. Magma degassing process during Plinian eruptions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 192, 142–150.
- Sasabe**, M. and Goto, K.S., 1974. Permeability, diffusivity and solubility of the oxygen in liquid slag. *Metallurgical transactions*, 5, 2225–2233.
- Shelby**, J.E., 1974a. Helium diffusion and solubility in K<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 236–263.
- Shelby**, J.E. and Eagan, R.J., 1976. Helium Migration in Sodium Aluminosilicate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 420–425.
- Shuster**, D.L., Farley, K.A., Sisterson, J.M., Burnett, D.S., 2003. Quantifying the diffusion kinetics and spatial distribution of radiogenic <sup>4</sup>He in mineral containing proton–induced <sup>3</sup>He. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 217, 19–32.
- Sparks**, R.S.J., 1978. The dynamics of bubble formation and growth in magmas: a review and analysis. *J. volcanol. Geotherm. Res.* 3, 1–37.
- Strausser**, C.A., Thomsen, M.W., Yoder, C.H. and Schaeffer, C.D., 2007. *Data Tables for General, Organic and Physical Chemistry*. 2nd ed. (a sixty–page pamphlet of data tables for use in chemistry courses).

- Sweets**, D.E., Lee, R.W. and Frank, R.C., 1961. Diffusion coefficient for helium in fused quartz. *J. chem. Phys.*, 34, 17–22.
- Tarjus**, G., Kivelson, D., 1995. Breakdown of the Stokes–Einstein relation in supercooled liquids. *J. Chem. Phys.*, 103, 3071.
- Tammann**, G., Hesse, W., 1926. Die abhängigkeit der viskosität von der temperature bei unterkühlten flüssigkeiten. *Zeitschrift für anorganische allgemeine chemie* 156, 245–257.
- Terrai**, R. and Oishi, Y., 1977. Self–diffusion of oxygen in soda–lime–silicate glass. *Glastech. Ber.*, 50, 68–73.
- Trull**, T.W., Kurz, M.D., 1999. Isotopic fractionation accompanying helium diffusion in basaltic glass. *J. Mol. Struct.* 485, 555–567.
- Turnbull**, D. and Cohen, M.H., 1961. Free-volume model of the amorphous phase: glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, 34, 120–125.
- Turnbull**, D. and Cohen, M. H., 1970. On the Free-Volume Model of the Liquid-Glass Transition. *The journal of chemical physics*, 52, 3038–3041.
- Ubbelohde**, A.R., 1978. *The molten state of the matter*. John Wiley and Son, New York.
- Vogel**, H., 1921. Das temperature–abhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten. *Physikalische zeitschrift* 22, 645–646.
- Wendlandt**, R.F., 1980. Oxygen diffusion in basalt and andesite melts. *EOS*, 61, 1142.
- Whitman**, A.G., Sparks, R.S.J., 1986. *Pumice Bull. Volcanol.* 48, 209–233.
- Williams**, M.L., Landel, R.F. and Ferry, J.D., 1955. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77, 3701–3707.
- Yamamoto**, J., Nishimura, K., Sugimoto, T., Takemura, K., Takahata, N., Sano, Y., 2009. Diffusive fractionation of noble gases in mantle with magma channels: origin of low He/Ar in mantle–derived rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 280, 167–174.
- Yinnon**, H. and Cooper, A.R., 1980. Oxygen diffusion in multicomponent glass forming silicates. *Phys. Chem. Glasses*, 21, 204–211.
- Zhang**, Y., Stöpler, E.M. and Wasserburg, G.J., 1991b. Diffusion of water in rhyolitic glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 441–456.
- Zhang**, Y. and Behrens, H., 2000. H<sub>2</sub>O diffusion in rhyolitic melts and glasses. *Chem. Geol.*, 169, 243–262.



### 3.2. Diffusion dans le liquide : apport des nouvelles données expérimentales

#### 3.2.1. Résumé en français

Les processus de diffusion dans le liquide caractérisent la phase magmatique, et traduisent des phénomènes de croissance de bulles lors de l'exsolution de la lave. Les conditions liquidus sont observées jusqu'à l'éruption même du matériel arrivant en surface. Des contraintes expérimentales dans ces milieux sont donc importantes pour tout ce qui touche à la compréhension du dégazage et de la migration des gaz depuis le liquide vers la phase vésiculée. Cependant, en géochimie gaz rares peu d'études ont investigué les coefficients de diffusion dans ces conditions. D'un point de vue expérimental, les expériences de diffusion dans les conditions du liquide silicaté ne sont pas toujours faciles, et peuvent expliquer ce manque de données. Nous proposons donc ici un protocole expérimental robuste permettant une étude cinétique des gaz rares dans le liquide. Le principe consiste à faire diffuser un gaz le long d'un cylindre de platine à haute température (et contenant le liquide silicaté), ouvert à une seule extrémité (diffusion uniaxiale des gaz par le haut du cylindre). Les temps d'expériences choisis sont suffisamment courts pour ne pas homogénéiser les gaz rares dans le liquide (condition hors équilibre). Le profil de concentration du bord vers le fond du tube permet de remonter au coefficient de diffusion, en connaissant le temps de l'expérience (voir Crank [1975]). Le profil de concentration des gaz rares ainsi généré et analysé par la coupe de sections (avec une scie à fil) de 1mm le long du cylindre. Une discussion est apportée sur les limitations et les améliorations possibles envisagées. Une étude des coefficients d<sup>4</sup>He et <sup>40</sup>Ar à 1673 K et 1823 K dans un verre de composition (mol%): 25CaO-16MgO-9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50SiO<sub>2</sub> (G1) permet de corrélérer les données dans le liquide et dans le verre (provenant de l'étude précédente). Le fractionnement élémentaire He/Ar montre alors une dépendance claire à la température, avec  $D_{\text{He}}/D_{\text{Ar}}$  à 1005 K = ~150, et  $D_{\text{He}}/D_{\text{Ar}}$  à 1823 K = ~3.5. Ces nouvelles contraintes sur le comportement des gaz rares depuis le liquidus, jusqu'à  $T_g$  (1005 K) dans un verre basaltique, sont utilisées pour contraindre les températures de fractionnement, nécessaires pour expliquer les rapports He/Ar mesurés dans les systèmes naturels.

### 3.2.2. Manuscrit

---

#### Noble gas (He-Ar) diffusivities investigation at liquidus condition: uniaxial Pt cylindrical tube diffusion experiments.

---

Julien AMALBERTI<sup>1\*</sup>, Pete BURNARD<sup>1</sup>, Laurent TISSANDIER<sup>1</sup>, Didier LAPORTE<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique, 15 Rue Notre-Dame des Pauvres, B.P.20, 54001 Vandoeuvre Cedex, France.

<sup>2</sup> Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal - CNRS - IRD, OPGC, 5 rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand.

\* Author to whom correspondence should be addressed ([amalbert@crpg.cnrs-nancy.fr](mailto:amalbert@crpg.cnrs-nancy.fr))

#### Abstract

Diffusion coefficients of noble gases in silicate liquids are poorly known, and, as a result, kinetic fractionation of the noble gas abundances and isotopic compositions under magmatic conditions are severely underconstrained. Nevertheless, non-equilibrium processes during magmatic degassing have been invoked to explain noble gas signatures in MORBs and OIBs with important implications for magma processes and noble gas mantle geochemistry. In order to investigate the behavior of noble gas in such environment, we propose an experimental protocol based on uniaxial diffusion of He and Ar through a column of silicate liquid in a Pt tube which was rapidly quenched to a glass recording the diffusion profile. The glass was subsequently analyzed using noble gas mass spectrometry. The results show that Ar diffusion coefficients in the G1 (synthetic basaltic melt) composition at 1673 K shows good agreement with previous results on similar composition liquids (Hawaiitic melt). The diffusivity of He was also measured at 1673 K and 1823 K. The He and Ar diffusivities measured in the liquid phase agree well with extrapolations (in  $\log(D)$  vs  $1/T$  space) of diffusivities measured in glasses of the same compositions at  $T \geq T_g$  (where  $T_g$  is the glass transition temperature), allowing the activation energies for He and Ar diffusion in the liquid to be estimated. With these results, we can determine the temperature dependency of  $D_{\text{He}}/D_{\text{Ar}}$  which show that relative noble gas (i.e. He relative to Ar) kinetic fractionation is highly dependent on temperature:  $D_{\text{He}}/D_{\text{Ar}}$  reaches a maximum of ~165 at 730 °C and reduces with temperature to é 3.5 at 1550 °C. These data provide new insight on the maximum noble gas fractionation allowed by kinetic processes during the cooling history of magmatic products.

## 1. Introduction

Noble gases geochemistry is an important tool for investigating the degassing of volatile species over the history of the Earth, primarily through volatile loss during magmatic activity. Magmatic transport behind degassing of volatiles occurs via diffusive processes in silicate melts and therefore understanding noble gas transport in these high temperature systems (i.e. in silicate liquids) is important for constraining nucleation and growth of the volatile phase. The efficiency of degassing from silicate liquids then depends on the solubilities and diffusivities of the volatile species in the melts as well as on the degassing path followed by the magma (equilibrium degassing or diffusion-limited fast decompression). If equilibrium is maintained between the bubble and the melt, fractionation will be controlled by the solubility and the initial gas concentration in the melt [Carroll and Webster 1994]. By contrast, if non equilibrium degassing controls bubble formation, kinetic processes will constrain the noble gas fractionation between melt and bubble. Over the past two decades, few studies have investigated diffusion of noble gases through silicate liquids, including Xe [Lux, 1987; Roselieb, 1995], Kr [Lux, 1987; Roselieb, 1995; Carroll et al., 1993], Ar [Lux, 1987; Roselieb et al., 1992, 1995; Berhens and Zhang, 2001 and Nowak et al., 2004], Ne [Lux, 1987] and He [Lux, 1987 and Wendler et al., 1995]. The lack of an experimental database (for a wide compositional range) can be explained by the experimental difficulties involved in measuring noble gas diffusivities in high temperature liquids. Thus, in this study, we designed a new protocol in order to investigate noble gas (He, Ar) diffusion in silicate liquids at ambient pressure. This study also aims to bring new insight into the different diffusion mechanisms between the melt and the glass, and to improve our understanding of the kinetic processes along the entire degassing path of the magma.

## 2. Experimental and analytical methods

### 2.1 Starting material

We used a glass with the same chemical composition as the ‘G1’ glass of Amalberti et al., [in prep.]: notably with 50 mol% of SiO<sub>2</sub>, 9 mol% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16 mol% of MgO and 25 mol% of CaO. Using the same glass composition allows us to compare low temperature diffusivities ( $T \leq 1100$  K) reported by Amalberti et al., [in prep.] with the diffusivities at high temperature ( $T = 1823$  and  $1673$  K) measured here on the same glass.

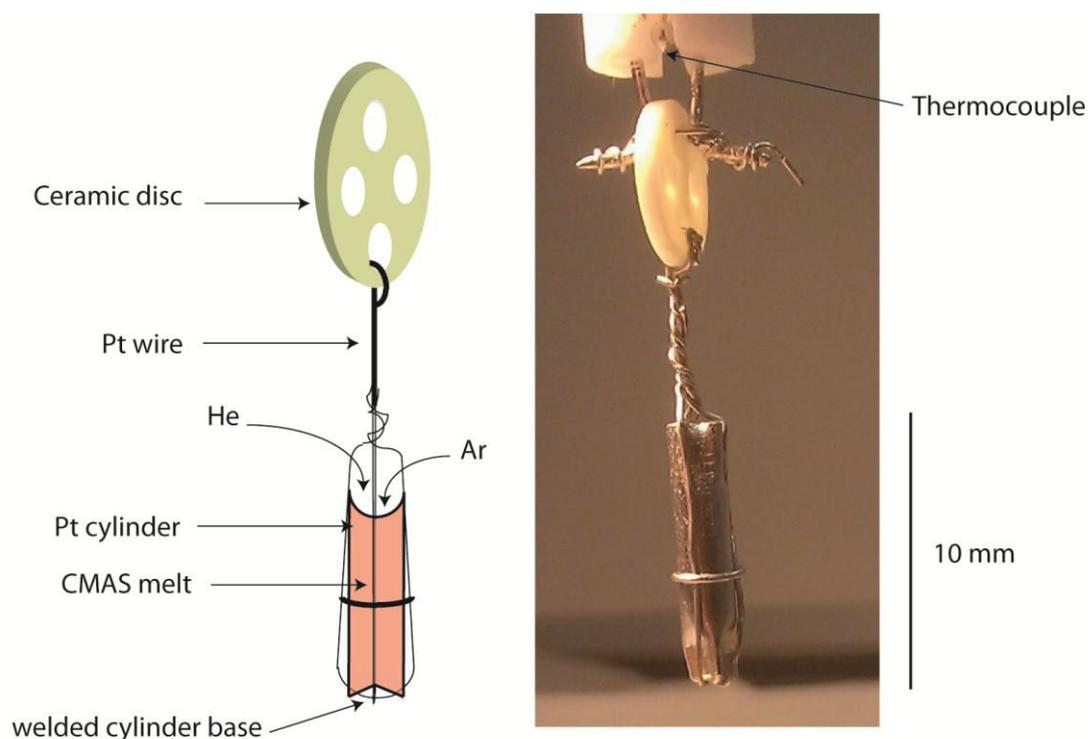
## 2.2 CMAS glass cylinder preparation

MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> were dried at 1370 K and CaCO<sub>3</sub> at 820 K for 12 hours, and mixed in the appropriate proportions to obtain the G1 glass compositions. The oxide mixture was then fused in a platinum (Pt) crucible in a high temperature furnace ( $T = 1820$  K) at atmospheric pressure overnight and quenched rapidly ( $\sim 100$  K.s<sup>-1</sup>) by dipping the base of the crucible in water. This glass was then crushed to a fine powder and mechanically homogenized. Platinum tubes 2.6 mm inner diameter with 0.2 mm wall thickness and c.10 mm long, sealed (welded) at one end were carefully filled with the CMAS glass powder. In order to avoid bubbles at high temperature (i.e. in the liquid) caused by air trapped within the powder, the cylinders were gradually filled by adding small amounts of the glass powder then melting (with up to 15 steps) until the cylinder was full. Each melting step was performed at  $T = 1920$  K, during 30min, under a constant nitrogen flux (1.5L/min<sup>-1</sup>) to avoid atmospheric noble gas contamination during the melting process. Nevertheless, the cylinders synthesized with this protocol showed high, and highly variable, atmospheric Ar (but negligible He) contamination, preventing measurement of reliable Ar diffusion profiles. However, He diffusivities were investigated with cylinders manufactured using this protocol (experiments 1673/7h and 1823/5h). The cylinders used for Ar diffusion experiments were subjected to a degassing step by placing the filled platinum cylinders at  $T = 1673$  K under a primary vacuum ( $1 \times 10^{-2}$  mbar) overnight.

## 2.3 Noble gas diffusion in liquids: experimental methods.

Pt-cylinders loaded with glass (which was degassed prior to the Ar experiments) were attached to a ceramic rod using a 0.3 mm Pt wire (see figure 1). The assemblage was then introduced into a Gero controlled atmosphere vertical furnace. The sample tube ( $\sim 10$  mm high) was suspended within the 30 mm isothermal zone (less than 1K variation) of the furnace, calibrated by measuring the temperature gradient along the vertical tube of the furnace in a separate experiment. Note that the large isothermal zone relative to the sample size should limit convection in the liquid contained within the Pt cylinder (i.e. no temperature gradient is expected). Prior to noble gas injection, the samples were held at 1673 K under a constant nitrogen flow for one night ( $\sim 12$ h), in order to reach thermodynamic equilibrium. After this equilibration time, the nitrogen flow was then replaced with a noble gas mixture (50%He and 50%Ar) for durations of 5 (1823 K), 7 (1673 K) or 8 (1673 K) hours. Noble

gases could only enter the liquid contained within the Pt tube from the top, resulting in uniaxial diffusion profiles from the top of the cylinder (in contact with the He+Ar atmosphere) towards the base (devoid of noble gases). These experimental times were sufficiently short (at the temperatures investigated) to induce Ar and He diffusion profiles in the liquid contained within the cylinder tube. The pressure at the furnace outlet was kept at ~1 bar with a flow rate of 300 cc/min with the proportion of He and Ar regulated using TYLAN mass flow controllers. For the noble gas diffusion experiments, 50% by volume of the gas flowing through the furnace tube was He, the remaining 50% being Ar. Temperature was monitored using a type ‘S’ thermocouple located less than ~10 mm from the sample (errors in temperature are estimated to be less than 1 K). The experiments were terminated by dropping the entire cylinders into cold water under the same noble gas (He+Ar) atmosphere as during the experiment. Quench rates of 300-400 K s<sup>-1</sup> are expected.



**Figure 1:** Experimental assemblage of the Pt cylinder and its attachment system for high temperature, non equilibrium noble gas doping.

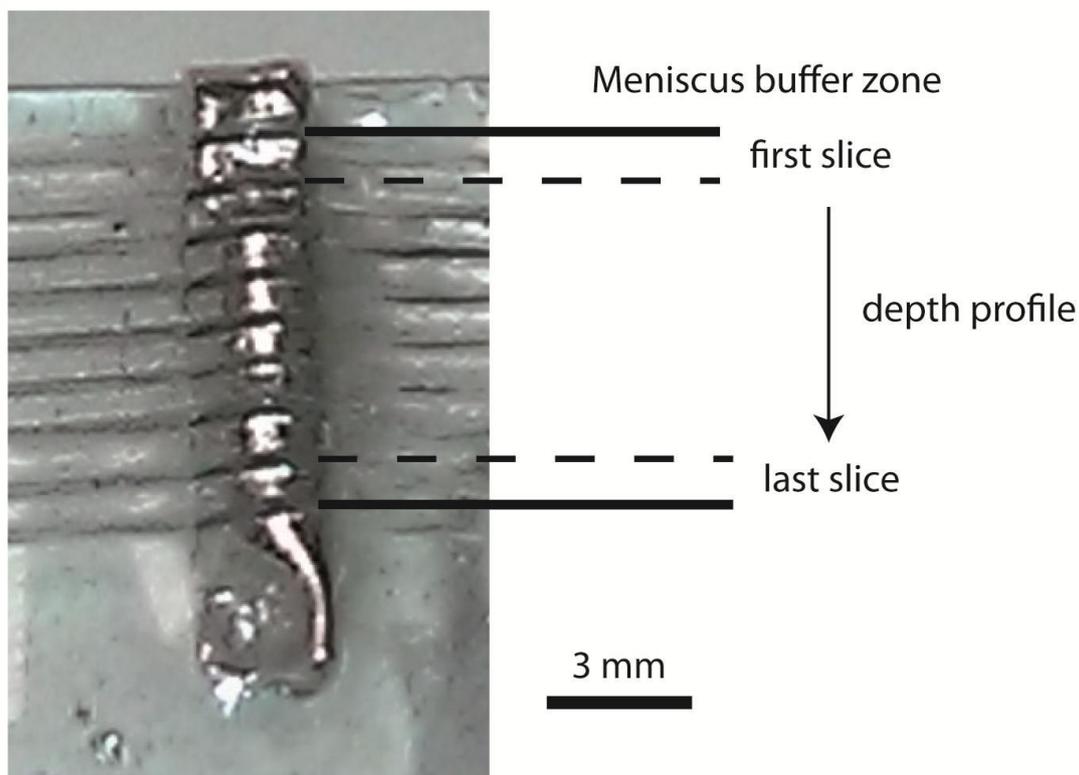
After each experiment, platinum cylinders containing the quenched glass charges were mounted in crystal bond resin, and cut into ~1 mm thick slices with a wire saw. The chips of glass used for analysis were then extracted from each slice.

### 2.3.1 Depth measurement

The depth of each slice from the Pt cylinder was determined after the sample was cut by manually measuring with a digital caliper with a precision of  $\pm 10^{-2}$  mm (see figure 2). Although the wire saw is capable of cutting with a precision of 300  $\mu\text{m}$  (the wire diameter), the depth resolution was considerably lower, being controlled by the minimum of  $\sim 1$  mm thickness required in order to extract the glass slices without fragmenting the glass chips and to have sufficient material for analysis. Given that slices of  $\sim 1$  mm are required in order to keep the slices intact, and that the diameter of the wire saw was 300 mm, the number of slices possible from a single 10 mm long cylinder is relatively small (7 or 8), which therefore determines the resolution of the diffusion profile. The depth of the first slice does not reflect the initial starting point of the diffusion profile, due to the presence of a meniscus at the top of the cylinder (i.e. at the interface). Therefore, we needed to correct the depth for the meniscus depth (see below).

### 2.3.2 Noble gas analysis

The resulting glass samples, typically of 0.8 to 5 mg, were cleaned in a hot acetone bath for 48 hours in order to remove the residual crystal bond used during the cutting process. Each chip of glass was identified by their specific distances ( $x = \sim 1$  to  $\sim 9$  mm which correspond to the center on each slice) from the cylinder surface and carefully weighed. These were then placed in a laser chamber with a viewport transparent to the 10.6  $\mu\text{m}$  wavelength  $\text{CO}_2$  laser [Humbert et al., 2000]. The chamber was baked at 373 K during 12 hours under ultrahigh vacuum ( $1 \times 10^{-8}$  mbar). Procedural He and Ar blanks were below the mass spectrometer detection limits of  $\sim 1 \times 10^{-15}$  mol and  $1.8 \times 10^{-14}$  mol respectively. The glass was then fused by a  $\text{CO}_2$  laser for 5 min. The gas extracted was purified using a titanium getter to remove reactive gases and the quantities of  $^4\text{He}$ , and  $^{40}\text{Ar}$  released were measured using a HELIX MC Plus™ Multi-collector Noble Gas Mass Spectrometer. To ensure complete extraction of He and Ar, each glass was melted twice, the fraction released during the second fusion being typically less than 5% of the total. Slice thicknesses (mm), weights (g), and noble gas contents (mol) are given in the table 1.



**Figure 2:** Slicing the glass cylinder. The glass (contained within the Pt tube) is first stuck onto a glass slide using crystal bond, then sliced into  $c. 1\text{ mm}$  thick slices using a wire saw. The thickness of each slice is then manually verified using a digital caliper and carefully weighed. Results are given in table 1.

### 2.3.3 Calculation of diffusivity from a diffusion profile

A typical diffusion profile is given in Fig. 3a for He at 1673 K. Diffusion coefficients from these profiles induced by diffusion from one end of the liquid cylinder is well described by the equation for one-dimensional diffusion in a semi-infinite medium, with a constant interface concentration (imposed by the He+Ar atmosphere of the furnace), given by Crank [1975]:

$$\frac{C(x, t) - C_1}{C_0 - C_1} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1)$$

where  $C(t, x)$  is the concentration at depth  $x$  for the diffusion experiment duration  $t$ ,  $C_1$  is the concentration at the interface,  $C_0$  is the initial concentration in the CMAS glass ( $= 0$ ) and  $D$  is the diffusion coefficient. In our case, the concentration at the interface cannot be directly measured due to the meniscus geometry. We instead need to extrapolate to the initial

concentration at the interface of the system from the measured diffusion profile. To extract the diffusion coefficient from the data, we need to linearize by plotting the inverse error function, given in the left hand side of equation 1 against depth (figure 3b). The diffusion coefficient was therefore given by the slope ( $m$ ) of a linear least-squares fit to the inverted data, calculated using  $D = \sqrt{(4m^2t)}$ .

#### **2.4 Estimation of errors**

There are two main sources of uncertainties in our dataset which derive from the experimental protocol: one associated with the uncertainty due to the interface at the top of the cylinder and the second associated with measurement precision of ‘ $x$ ’ of the individual glass slices. He and Ar measurement uncertainties were negligible (<2%).

The wettability of the silicate melt on the platinum tube deforms the meniscus at the gas-liquid interface. The presence of this interface leads to two sources of error: a) the diffusion profile along the cylinder coaxial line will be disturbed and b) liquid/gas interactions could be affected by the surface stress regime of the meniscus. Post-mortem observations show the presence of a highly deformed interface for the 1673 K (He) experiment, compared to the 1823 K (Figure 4). This is unlikely to be related to a meniscus effect, which should be smooth: it seems more likely that the irregular liquid/gas interface is due to the compaction of the material in the tube during melting of the glass powder: there is a net decrease in volume between the powder which was loaded and the liquid present during the experiment. Thus the liquid/gas interface will descend into the tube as the powder melts, and the meniscus deformation observed is thought to be related to the interface movement. This may be correlated to the viscosity differences (related to the different temperatures) between the 1823 and the 1673 K: the high temperature (low viscosity) experiment shows an undeformed meniscus while the low temperature, more viscous liquid has not produced a regular meniscus. The effect of a pronounced meniscus on liquid/gas interaction (due to the surface’s stress state) has not been investigated (to the author’s knowledge); nevertheless, observation of the diffusion profile in the 1673 K experiment (which exhibits the deepest meniscus) shows a well-defined profile. Therefore, we can reasonably assume that the meniscus produces at most a constant offset throughout the diffusion profile. We correct each slice distance by half of the meniscus height, which roughly corresponds to the mean distances crossed by the gas throughout the meniscus buffer zone. The meniscus height for the 1673 K He experiments was estimated with a microscope ~1.2 mm.

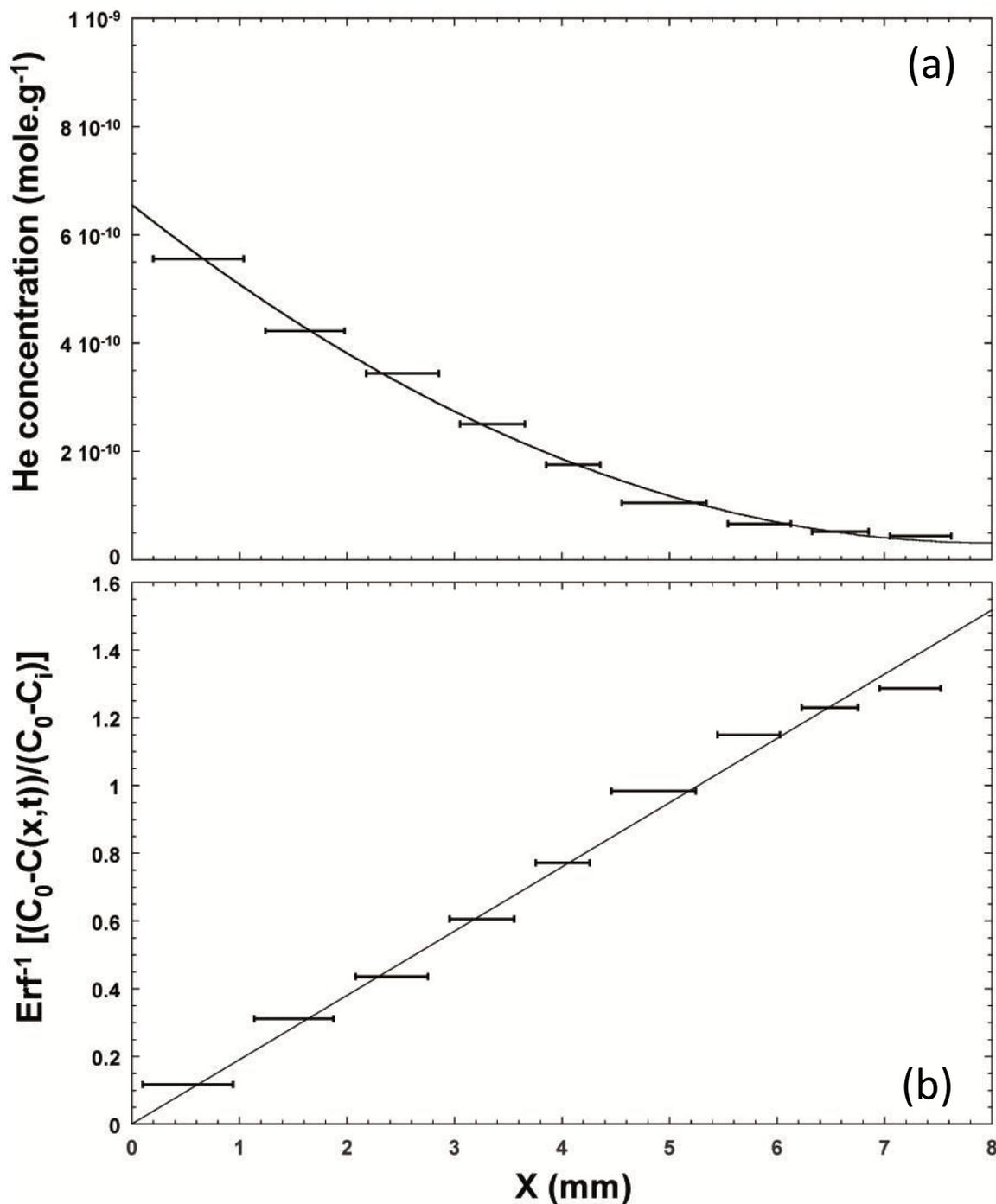
Table 1 : Measured slice thickness (mm), x distance (mm) and weight (g), and the corresponding analyzed noble gas content (mol) for each slice.

1673 K

He (7 hours)				Ar (8 hours)			
Slice weight (g)	Slice thickness (mm)	x (mm)	[mole]	Slice weight (g)	Slice thickness (mm)	x (mm)	[mole]
$2.25 \times 10^{-3}$	0.62	0.31	$2.17 \times 10^{-12}$ ( $4.3 \times 10^{-14}$ )	$1.2 \times 10^{-3}$	0.67	0.34	$6.2 \times 10^{-13}$ ( $1.2 \times 10^{-14}$ )
$4.86 \times 10^{-3}$	0.84	1.04	$4.41 \times 10^{-12}$ ( $8.8 \times 10^{-14}$ )	$2.1 \times 10^{-3}$	0.57	0.96	$8.73 \times 10^{-13}$ ( $1.8 \times 10^{-14}$ )
$2.24 \times 10^{-3}$	0.78	1.86	$1.29 \times 10^{-12}$ ( $2.6 \times 10^{-14}$ )	$1.0 \times 10^{-3}$	0.68	1.58	$3.64 \times 10^{-13}$ ( $7.3 \times 10^{-15}$ )
$3.37 \times 10^{-3}$	0.78	2.64	$2.00 \times 10^{-12}$ ( $4.0 \times 10^{-14}$ )	-	0.59	2.22	-
$2.71 \times 10^{-3}$	0.68	3.37	$1.06 \times 10^{-12}$ ( $2.1 \times 10^{-14}$ )	$1.7 \times 10^{-3}$	0.44	2.73	$2.1 \times 10^{-13}$ ( $4.3 \times 10^{-15}$ )
$4.14 \times 10^{-3}$	0.96	4.19	$1.17 \times 10^{-12}$ ( $2.3 \times 10^{-14}$ )	-	0.58	3.24	-
$9.33 \times 10^{-4}$	0.78	5.06	$2.68 \times 10^{-13}$ ( $5.4 \times 10^{-15}$ )	-	0.59	3.83	-
$4.75 \times 10^{-3}$	0.83	5.86	$9.32 \times 10^{-13}$ ( $1.9 \times 10^{-14}$ )	$1.3 \times 10^{-3}$	0.58	4.41	$5.3 \times 10^{-14}$ ( $1.1 \times 10^{-15}$ )
$2.96 \times 10^{-3}$	0.77	6.66	$4.18 \times 10^{-13}$ ( $8.4 \times 10^{-15}$ )				
$3.40 \times 10^{-3}$	0.84	7.47	$2.22 \times 10^{-13}$ ( $4.4 \times 10^{-15}$ )				
$2.83 \times 10^{-3}$	0.82	8.29	$1.03 \times 10^{-13}$ ( $2.1 \times 10^{-15}$ )				

Table 1 (continue)  
1823 K (5 hours)

He			
Slice weight (g)	Slice thickness (mm)	x (mm)	[mole]
$5.07 \times 10^{-03}$	1.04	1.72	$2.82 \times 10^{-12}$ ( $5.6 \times 10^{-14}$ )
$3.02 \times 10^{-03}$	0.94	2.71	$1.28 \times 10^{-12}$ ( $2.6 \times 10^{-14}$ )
$2.13 \times 10^{-03}$	0.88	3.62	$7.32 \times 10^{-13}$ ( $1.5 \times 10^{-14}$ )
$4.50 \times 10^{-03}$	0.8	4.46	$1.13 \times 10^{-12}$ ( $2.3 \times 10^{-14}$ )
$7.79 \times 10^{-04}$	0.7	5.21	$1.37 \times 10^{-13}$ ( $2.7 \times 10^{-15}$ )
$4.27 \times 10^{-03}$	0.99	6.05	$4.49 \times 10^{-13}$ ( $9.0 \times 10^{-15}$ )
$3.14 \times 10^{-03}$	0.78	6.94	$2.09 \times 10^{-13}$ ( $4.2 \times 10^{-15}$ )
$2.25 \times 10^{-03}$	0.72	7.69	$1.18 \times 10^{-13}$ ( $2.4 \times 10^{-15}$ )
$3.80 \times 10^{-03}$	0.77	8.44	$1.67 \times 10^{-13}$ ( $3.3 \times 10^{-15}$ )



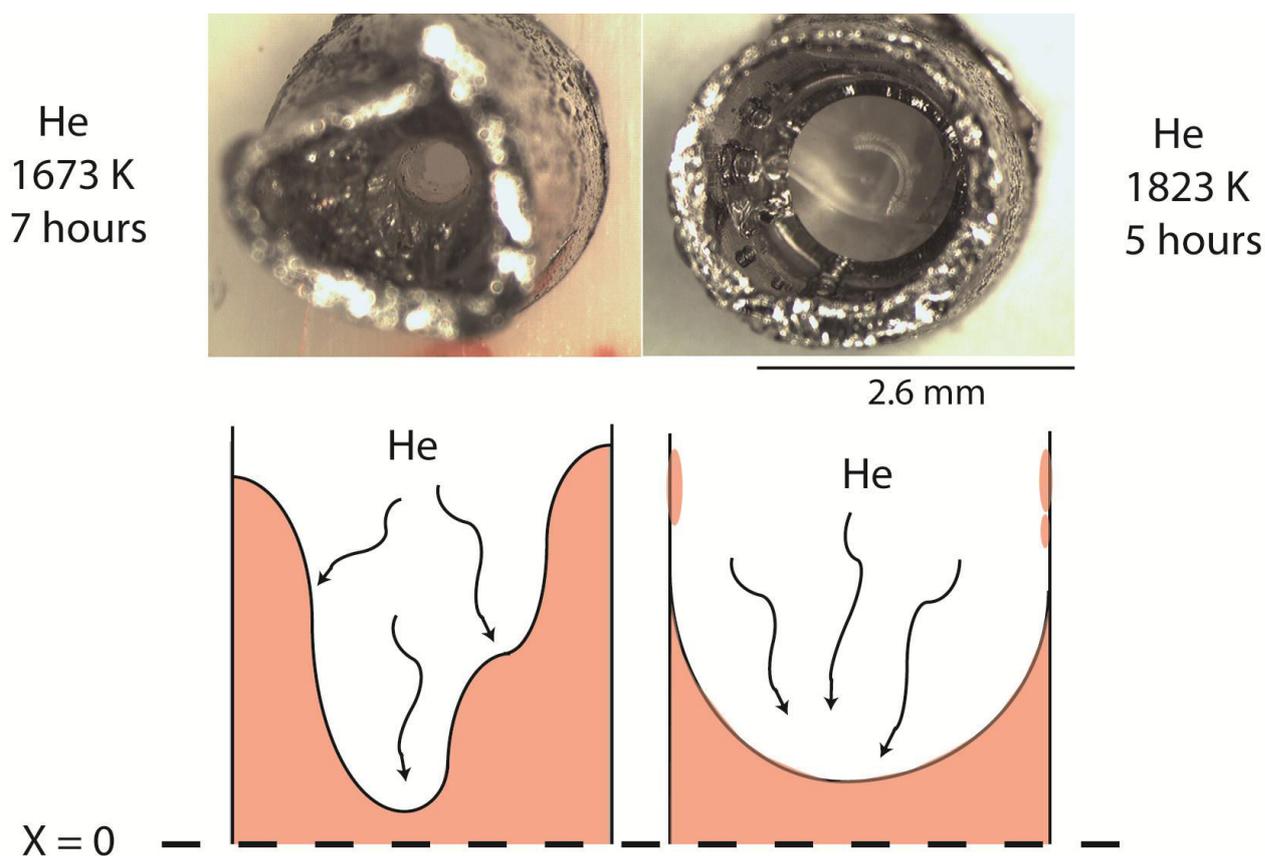
**Figure 3:** Typical diffusion profile for He at 1673 K (7 hours) (a) and its error function inversion (b). Horizontal bars represent each slice thickness (the cutting resolution). The diffusion coefficient is calculated from the slope of the line fitted to the inverted data which is equal to  $(2\sqrt{Dt})^{-1}$ . The error function curve shown in (b) is the solution to equation 1 using the diffusion coefficient calculated from the linear inverse error function fit.

### 3. Results

#### 3.1 Diffusion coefficients for He and Ar

The linearized profiles (corrected for the height of the meniscus) for <sup>4</sup>He and <sup>40</sup>Ar at 1673 K and <sup>4</sup>He at 1823 K are plotted as a function of the distance from the top of the cylinder in Figure 5. The diffusion coefficients obtained for the three experiments are:  $D_{\text{He}} = 3.2 \times 10^{-6} \pm 3.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $T = 1673 \text{ K}$ );  $D_{\text{He}} = 4.75 \times 10^{-6} \pm 5.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $T = 1823 \text{ K}$ ) and  $D_{\text{Ar}} = 9.9 \times 10^{-7} \pm 1.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $T = 1673 \text{ K}$ ).

The diffusion coefficients calculated from the two He experiments enable us to calculate the activation energy for He diffusion in a silicate liquid of this composition from the Arrhenius equation:



**Figure 4:** Comparison between the meniscus at  $T = 1673 \text{ K}$  and that at  $T = 1823 \text{ K}$  for the He diffusion-in experiment. This may induce a shift in the effective diffusion distance which needs to be taken into account (see text for discussion). However, the meniscus shape itself does not appear to have an effect on the diffusion profile as shown by the well defined diffusion profile for the He at 1673 K (Figure 3).

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad [2]$$

where  $D_0$  is the pre-exponential term, corresponding to an imaginary diffusivity at  $T = \infty$ ,  $E_a$  is the activation energy for diffusion ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $R$  the gas constant ( $= 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). The Arrhenius parameters for He are:  $E_a = 64.2 \pm 0.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $D_0 = 3.3 \pm 0.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ .

Unfortunately we do not have Ar diffusion measurements at different temperatures, preventing investigation of the temperature dependency of Ar diffusion in the melt. However, we show below that it is possible to estimate the activation energy for Ar diffusion through the liquid by extrapolating diffusivities measured at high temperatures ( $T \geq T_g$ ) in Ar bearing glasses. In this case,  $E_a(\text{Ar})$  and  $D_0(\text{Ar})$  are  $136.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $1.74 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  respectively.

## **4. Discussion**

### **4.1 Error estimation on the diffusion coefficient**

The Ar and He diffusion profiles in the 1673 K and 1823 K experiments show a well defined trend with an error measured at  $\pm 8\%$  (with least square regression line at the minimum and maximum of the slice thickness) which corresponds to error on diffusion coefficient calculated at  $\sim 10\text{-}15\%$ . The 1673K Ar diffusion profile (8 hour experiment) is relatively short (i.e. only the first few slices of the profile released sufficient Ar for analysis) which can be explained by the low Ar diffusivities at this temperature, resulting in low concentrations of: there are only 5 data points along the diffusive profile.

### **4.2 Concentration at the interface**

#### **4.2.1 Variability at the intercept**

We observe a difference in He concentration at the surface between the  $T = 1823 \text{ K}$  ( $1 \times 10^{-9} \pm 7.6 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and the  $T = 1673 \text{ K}$  ( $8.4 \times 10^{-10} \pm 1 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) experiments. However, He solubility is slightly temperature dependent, estimated to be  $\sim 10\%$  by Iacono et al., [2010] for  $\Delta T = 200 \text{ K}$  for this composition. This accounts for the differences in He concentration between our  $x = 0$  extrapolations for the two different temperatures investigated. Note that the inverse error function method for estimating diffusivity requires

that concentrations are normalized to the interface concentration of the diffusion profile (equation 1). As a result, the diffusion coefficient estimate does not depend on the initial concentrations. However, the  $x = 0$  concentration can be used to probe the solubility of He in the melt, considering that the concentration at  $x = 0$  is at equilibrium with the surrounding noble gas atmosphere.

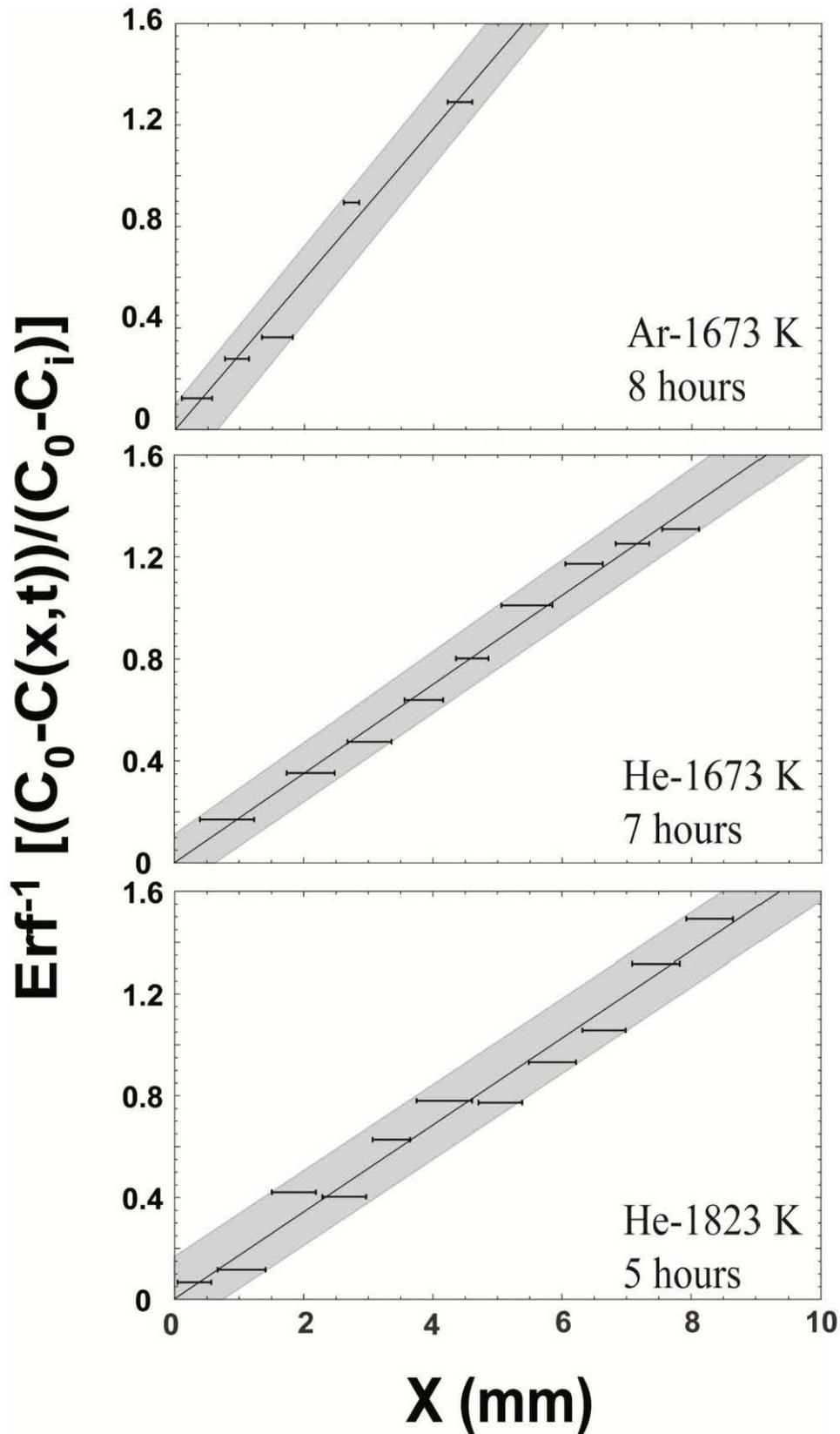
## 4.2.2 Solubility in the melt

### 4.2.2.1 He solubility

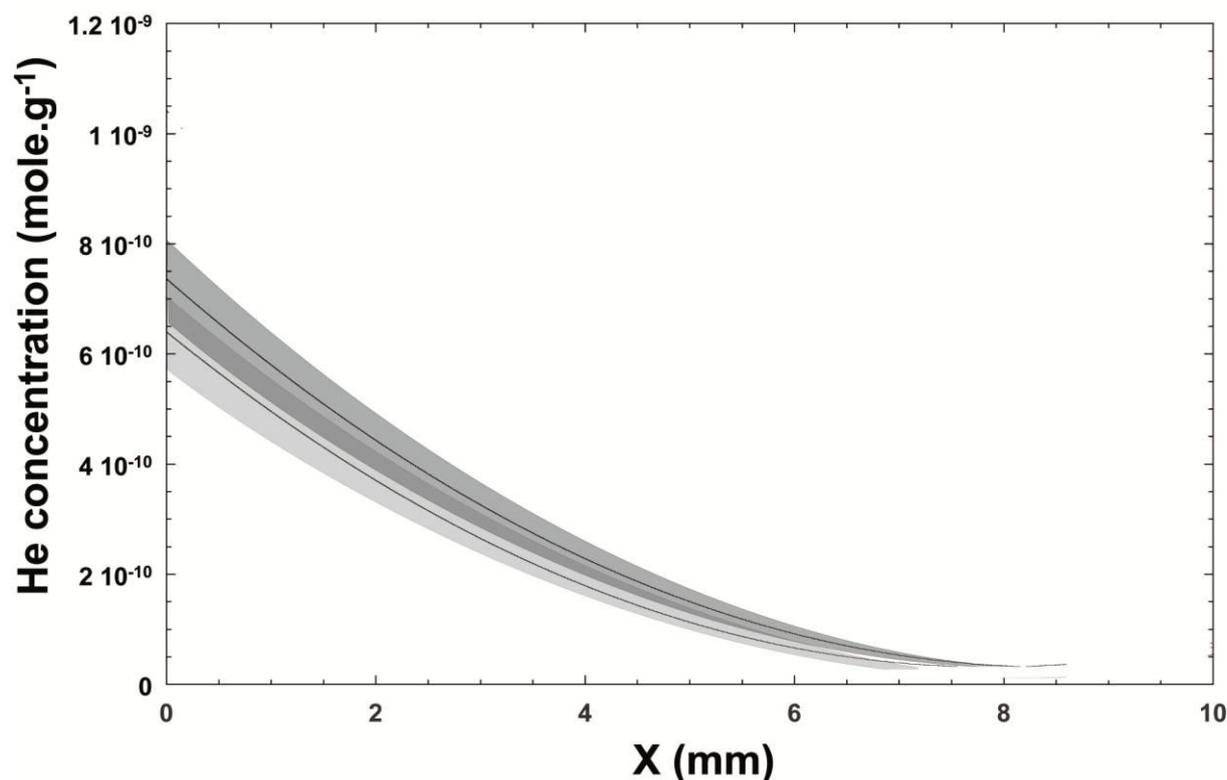
Noble gas solubilities in silicate liquids have been successfully modeled for a wide range in compositions using a refined ionic porosity relation (where ionic porosity is the difference between the molar volume of the liquid and the volume of the sum of all the ions present [Carroll and Stolper, 1994]; the ionic porosities have to be refined in order to take into account structural modifications induced by network forming or network modifying cations. Iacono et al. [2010] predict a He solubility at 1823 K and 0.5 bar (the He partial pressure in the furnace) of  $\sim 8.6 \times 10^{-9} \text{ mol.g}^{-1}$  which is  $\sim 9$  times higher than the He concentration measured at the interface of our experiments ( $\sim 1 \times 10^{-9} \pm 5.4 \times 10^{-11} \text{ mol.g}^{-1}$ ). Similar effects are observed for the 1673 K (5 hours) where our measured He solubility is  $\sim 7.5$  times lower than that predicted by Iacono et al. [2010]. These large discrepancies are discussed below.

### 4.2.2.2 Ar solubility

Marrocchi and Toplis [2005] propose a different model for Ar solubility, employing the notion of partial molar Ar solubility. Whereas the model fits well the simple NCMAS ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) system (including our glass composition), the standard deviation between the calculated and experimentally measured solubilities reaches one log unit for certain compositions. Given this possible range, the Ar solubility calculated using Marrocchi and Toplis [2005] is  $\sim 1.1 \times 10^{-9} \text{ mol.g}^{-1}$  at 1873 K and 1 bar. These solubility value roughly reproduce our Ar concentration at  $x = 0$  ( $6.0 \pm 0.5 \times 10^{-10} \text{ mol.g}^{-1}$  at  $T = 1673 \text{ K}$ ). Moreover, Broadhurst et al., [1992] give a value of  $5.3 \times 10^{-10} \text{ mol.g}^{-1}$  for Ar solubility at 1473 K and 1 bar in a CMAS melt, close in composition to our G1 melt (i.e. 49wt%  $\text{SiO}_2$ , 18.8wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 14.8wt%  $\text{MgO}$  and 16.8wt%  $\text{CaO}$ ). The good agreement between our Ar data and these calculated solubilities confirms that the extrapolated noble gas content at  $x = 0$  reflect the solubility of the G1 melt at the considered temperature.



**Figure 5:** Inverted error-function profiles for the three experimental runs, all of which display good linear correlations between the inverse error function of concentration and distance. Distances are corrected for the meniscus depth



**Figure 6:** Miniscus correction for the 1673K experiment. He Diffusion profile corrected (grey envelope) and uncorrected (light grey envelope) for the meniscus. Failure to take into account the depth of the meniscus induces an error of ~6% on the diffusivity and ~15 % on the intercept (He solubility).

#### 4.2.2.3 He solubility problem

Iacono et al., [2010] model indicates He solubility for the G1 glass at 1673 K ~9 times higher than our He concentration at  $x = 0$ . It is possible that, as He is known to be highly diffusive, He diffusive loss from the furnace during the diffusion-in experiment (for example, via diffusion through the furnace ceramic components at high temperature) resulted in a lower partial pressure of He than calculated (0.5 bar). Therefore, instead of having a 50:50 Ar:He mixture in the furnace atmosphere during the experiment, it is possible that He loss resulted in only 5% of He in the gas mixture. As a result, the partial pressure of He may then drop to  $\sim 5 \times 10^{-3}$  MPa, which leads to a calculated solubility of  $\sim 7.6 \times 10^{-10}$  mol.g<sup>-1</sup>, consistent with our estimated He concentration at  $x = 0$  ( $1 \times 10^{-9} \pm 5.4 \times 10^{-11}$  mol.g<sup>-1</sup>). Evidently this will impact our Ar solubility estimate: if 95% of the gas was Ar (as opposed to 50%), then the calculated Ar solubility would be  $\sim 1.3 \times 10^{-9}$  mol.g<sup>-1</sup>, which is ~50% higher than our measured Ar concentration at  $x = 0$  ( $6.0 \times 10^{-10} \pm 5 \times 10^{-11}$  mol.g<sup>-1</sup>).

It is also possible that some complex physical interactions due to the interface between the melt and the gas phase could reduce the solubility of He in the liquid at the liquid/gas interface; instead of a three-dimensional glass structure capable of solubilising He, the interface itself is a two-dimensional structure which possibly could reduce He solubility. While such a process is not clear, it remains a possible mechanism to explain the differences between our experimentally measured He solubilities and those theoretically calculated which have been calibrated on experiments that do not involve gas/liquid interfaces. Finally, He loss out of the cylinder during the quench could also lead to a lower He content at the interface. However, this effect should be negligible due to the high quench rate ( $\sim 300\text{-}400\text{ K.s}^{-1}$ ) and also this does not seem to have affected the diffusion profile itself.

#### 4.3 Comparison with published noble gas diffusion data

Nowak et al., [2004] reported Ar diffusivities in Hawaiitic melts (which are relatively similar in composition to our liquid) for several temperatures between 1623 K ( $D = 2.8 \times 10^{-7}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) to 1773 K ( $D = 1.6 \times 10^{-6}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) which are roughly similar to our results for Ar diffusion at 1623 K for the G1 melt ( $D = 9.9 \times 10^{-7} \pm 1.2 \times 10^{-7}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ), see Figure 7b.

However, Ar and He diffusion data for the same composition as G1 at temperatures close to the  $T_g$  (glass transition temperature = 1005 K for G1) are available [Amalberti et al., *in prep.*]; note that these diffusivities were measured during diffusion-out of the noble gases by stepped heating of noble gas doped glasses. It is useful to compare diffusion in the incipient liquid (i.e. a glass heated to just above the  $T_g$ ) and in the liquidus phase itself. At the  $T_g$ , the silicate network is able to accommodate structural rearrangements (because the network relaxation time is less than the duration of the experiments) and therefore the diffusion mechanism changes from that of a glass (where no network relaxation is involved) to that of a liquid: glass behavior at  $T \approx T_g$  can be thought of as an “incipient liquid” (see Amalberti et al, 2014, for further details).

In an Arrhenius diagram, our new data for He and Ar diffusivities in the silicate liquid lies on the extrapolation of the diffusivities measured at  $T \approx T_g$  by Amalberti et al., [*in prep.*] while below the  $T_g$  the diffusivities lie on a different (non-Arrhenian) slope; see Amalberti et al., [*in prep.*] for details.

This indicates that the diffusion mechanism for noble gas is the same at both high- $T$  (1673-1823 K) and  $T \approx T_g$ . We can therefore use the  $T \approx T_g$  data combined with the super-liquidus data (this contribution) in order to determine the Arrhenius parameters in silicate liquids: these are:  $D_0 = 1.7 \pm 0.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  and  $E_a = 138.2 \pm 2.8 \text{ kJ/mol}$  for Ar and  $D_0 = 2.4 \pm 1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  and  $E_a = 59.3 \pm 2.2 \text{ kJ/mol}$  for He. (see Figure 7). This is also in good agreement with the He Arrhenius parameters measured in the liquid alone ( $T = 1673\text{-}1823 \text{ K}$ ):  $D_0 = 3.3 \pm 0.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  and  $E_a = 64.2 \pm 0.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### **4.4 He/Ar fractionation**

Our high temperature experiments demonstrate that the  $D_{\text{He}}/D_{\text{Ar}}$  increases with decreasing temperature. In a plot  $D(^4\text{He})/D(^{40}\text{Ar})$  as a function of  $T$  (Fig. 8), the  $D(^4\text{He})/D(^{40}\text{Ar})$  ratio reaches values up to 165 at temperatures close to the  $T_g$ , and falls to  $\sim 3.5$  at  $T = 1823 \text{ K}$ .

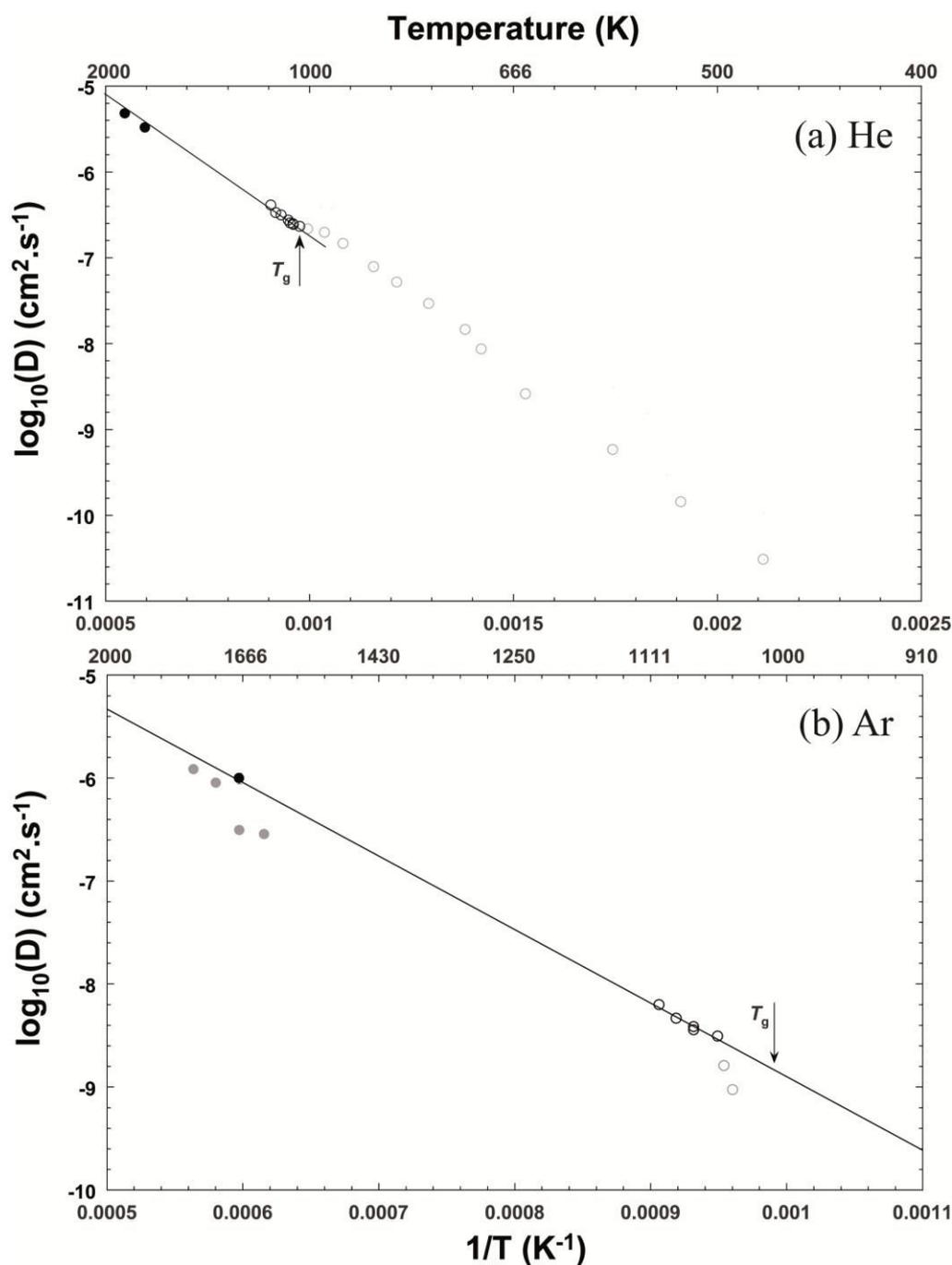
The relative rates of diffusion of gases,  $D$ , are known to depend on the square root of the inverse ratio of the masses,  $M$  (also known as Graham's Law):

$$\frac{D_A}{D_B} = \left( \frac{M_B}{M_A} \right)^\beta \quad [3]$$

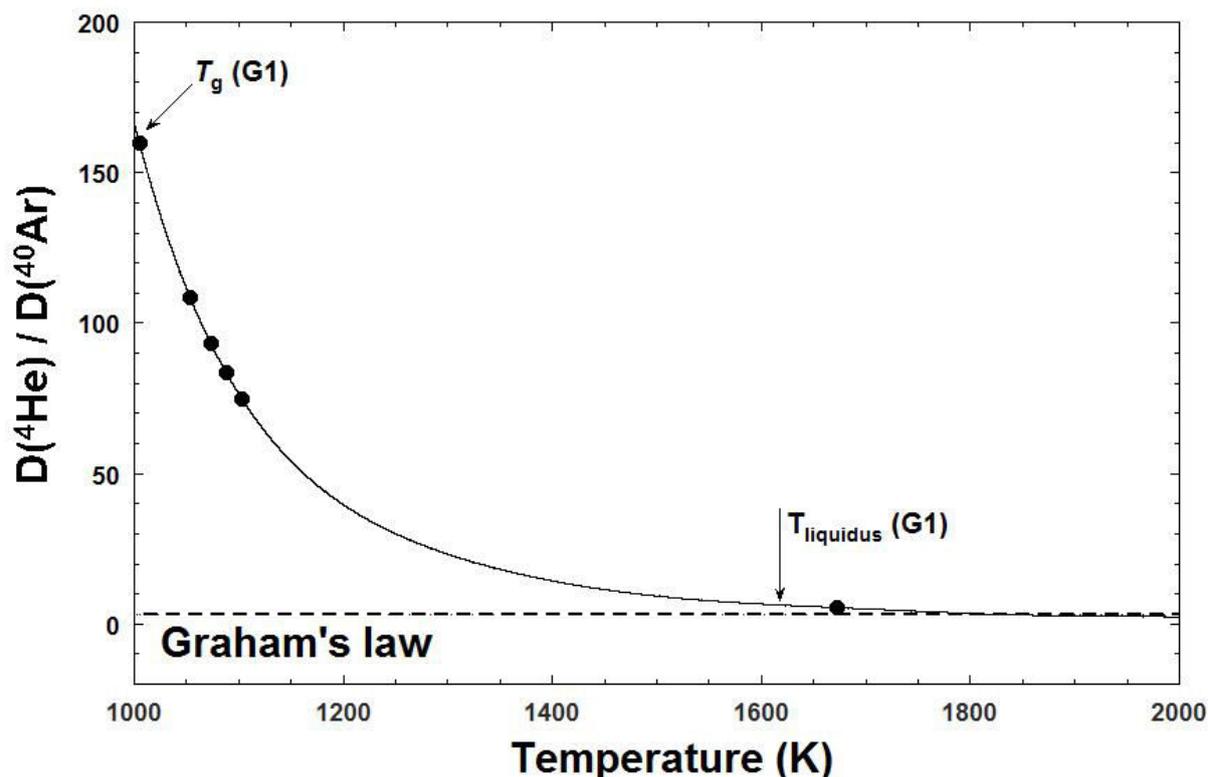
where the exponent  $\beta$  should be 0.5 for a gas. Our experiments show that the relative He and Ar diffusivities approach that predicted by Graham's Law ( $\sim 3.2$  see equation 3) at high temperature. Therefore, He/Ar fractionation due to diffusion will be a function of temperature, which means that the magma thermal history needs to be taken into account when examining the degassing evolution and noble gas ratios of magmas.

#### **4.5 He/Ar ratio: geological application**

Figure 8 shows that, in contrast to Graham's law,  $\beta \neq 0.5$  and furthermore  $\beta$  is temperature dependent for  $D_{\text{He}}/D_{\text{Ar}}$  in silicate melts.  $\beta$  has already been shown to vary with temperature for the diffusion of Li and K isotopes in liquids [Richter, 2014] and for diffusion of He isotopes in basaltic glasses [Trull and Kurz, 1999].



**Figure 7:** Arrhenius diagrams for (a) He and (b) Ar. Symbols are as follow: open black circles: CMAS glass [Amalberti et al., in prep.], open grey circle: CMAS glass diffusivities below  $T_g$ , solid grey circles: Hawaiiitic melt [Nowak et al., 2004] and solid black circles: CMAS melt (this study). Error bars are included in the symbol size. The solid line shows a linear regression through the diffusion coefficients measured in the **glass** at  $T > T_g$ ; the extrapolation of the regression falls perfectly on the super-liquidus data presented here (black filled circles).



**Figure 8:**  $D_{\text{He}}/D_{\text{Ar}}$  as a function of temperature.  $D_{\text{He}}/D_{\text{Ar}}$  is calculated using the Arrhenius parameters given by the extrapolation of the diffusion coefficient at  $T > T_g$  in the G1 glass:  $D_0 = 1.7 \pm 0.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  and  $E_a = 138.2 \pm 2.8 \text{ kJ/mol}$  for Ar and  $D_0 = 2.4 \pm 1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  and  $E_a = 59.3 \pm 2.2 \text{ kJ/mol}$  for He. Solid circles are the measured data in the glass and the liquids. The “inverse square root of mass relation” (equation 3 in the text) is plotted for comparison. The temperature of the liquidus ( $T_L$ ) and glass transition ( $T_g$ ) is also plotted.  $D_{\text{He}}/D_{\text{Ar}}$  is temperature dependent and varies by a factor  $\sim 50$  between 1873 K and 1005 K; at very high temperature ( $T > 1800 \text{ K}$ ), this is close to that predicted by Graham’s Law.

These experiments provide a useful experimental database on diffusive fractionation of He and Ar, and can be applied to constrain kinetic fractionation during magmatic degassing. Aubaud et al., [2004], from analyses of He, Ar and  $\text{CO}_2$  in MORB glasses from the East Pacific Rise (Easter Microplate), proposed that exsolution of noble gas from the silicate liquid during degassing was controlled by kinetic processes; He/Ar ratios in vesicles trapped in Mid-Ocean Ridge Basalt (MORB) glasses were high due to the higher He diffusivity compared to that of Ar. In their model, the mean He and Ar diffusion distances were calculated at 500-1400  $\mu\text{m}$  for He and 30-85  $\mu\text{m}$  for Ar, using  $D = 7.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  and  $\sim 3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  for He and Ar respectively, assuming a residence time of 30-240 seconds for the bubbles in the melt (and using the approximation diffusion distance  $\approx \sqrt{Dt}$ ). However, the  $D_{\text{He}}/D_{\text{Ar}}$  ratio used by Aubaud et al., [2004] at  $T = 1473 \text{ K}$  was  $\sim 250$ , some 30 times higher than the ratio we estimate based on our measurements ( $\sim 8$ ); our results predict that there will

be considerably less fractionation between He and Ar due to diffusion through a melt. In the absence of diffusion data over the appropriate temperature interval, Aubaud et al., [2004] instead extrapolated low temperature (400 to 673 K) He diffusion measurements in basaltic glass given by Kurz and Jenkins [1981]. However, we show above that diffusion mechanisms in a glass are not the same as those in the liquid phase of the same composition. The diffusion coefficients provided by our study give mean distances for He ( $D = 2 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) and Ar ( $D = 2.4 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) at 78-223  $\mu\text{m}$  and 30-80  $\mu\text{m}$  respectively (considering the same set of parameters). These new values show that kinetic diffusion processes in the melt have a reduced effect, lower than expected by Aubaud et al., [2004], which may indicate that the kinetic fractionation at high temperature may not be appropriate to explain the high He/Ar ratios (up to 190) measured in MORB vesicles. Kinetic fractionation is more likely to be important during the cooling stage of a lava, in particular close to the  $T_g$ , where the  $D_{\text{He}}/D_{\text{Ar}}$  ratio is  $\sim 150$ .

## 5. Future Works

The experimental protocol we have developed here is a promising method for investigating noble gas diffusion in silicate melts. The methods give robust results, and are consistent with Ar diffusivities measured by Nowak et al., [2004] for a similar melt composition. Furthermore, the conditions of diffusion in our experiments (i.e. with a gas/melt interface, as would occur in a two-phase liquid+bubble situation in a magma) mimic well the natural situation. The method is not limited by gas composition (there is no reason it should not work for all the noble gases or any other volatiles) or by silicate melt composition (rhyolitic to basaltic melt). The only limitation is that the experiments are limited to 1 bar pressure, which prevents investigation of the effect of pressure on diffusion in the liquid. However, it should theoretically be possible to reproduce the same experimental setup in an autoclave type furnace which could then permit high pressure diffusion experiments.

We outline in this section further experiments and developments which would ideally be carried out before submitting this paper for publication. These further experiments can be distinguished in two types: i) further experiments with the previously described experimental protocol and ii) an improvement of the method itself.

### 5.1 Further experiments before submission

Firstly, it is necessary to reproduce all the experiments already performed, for different (a minimum of two) duration experiments; experiments of differing duration should result in the same diffusion coefficients. Only by reproducing these experiments can we confirm the diffusion coefficients proposed above.

Moreover, we propose to extend the temperature range in order to confirm the Arrhenius parameters (activation energies and pre-exponential factors) given previously. Experiments should cover temperatures from the liquidus to the maximum temperature of the furnace, from 1673 K up to 1873 K, with 50 K steps.

Secondly, we plan to run experiments with different compositions and particularly silica-rich compositions (compared to the G1 glass). The goal would be to investigate the relation between melt structure and diffusion parameters (activation energies and pre-exponential factors). It has already been shown that the medium range glass structure plays an important role in the noble gases diffusion processes [Amalberti et al., in prep.]. Moreover, it has been shown that He diffusion is faster in silica-rich glasses than in silica-poor glasses [Behrens, 2010], the opposite to Ar behavior [Reynolds, 1957; Behrens, 2010]. However, He diffusion mechanisms in melts of different compositions remain unknown and need to be investigated. Some Pt cylinders have already been prepared with a different composition (G2) glass with 64.6 mol% SiO<sub>2</sub>, 15.9 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8 mol% MgO and 11.5 mol% CaO. Naturally, it is of course possible to perform experiments over a large range of CMAS melt compositions but we will restrict ourselves to these two compositions for an initial publication.

Finally, we propose to investigate Ar (36-38-40) isotopic fractionation in the melt. Isotope fractionation in silicate liquids is poorly known, and has only been estimated using the “inverse square root of mass” relation (equation 3) which we have shown to be inadequate for noble gas elemental diffusion in glasses and liquids, and for isotopic diffusion in glasses [Trull and Kurz, 1999; Richter, 2014; Amalberti et al., in prep.]. Therefore, we need to experimentally determine the Ar isotopic fractionation during diffusion in the melt, in order to obtain new insights on the diffusion processes in the melt.

### 5.2 Further experimental development

The main limitation of the experimental protocol lies in the spatial resolution along the glass Pt cylinder. The resolution of the wire saw technique is fixed at ~1 mm. In order to

improve this resolution, a possible solution would be to mill the glass cylinder using a micro-drill or other technique, recovering the powder for analysis. Powders resulting from the milling can be then fused using the CO<sub>2</sub> laser protocol. However, preliminary tests need to be performed in order to determine the quantity of ground glass required for the analysis and to determine if any noble gas loss occurs during the milling.

Another limitation comes from the meniscus zone. As previously discussed, a deep meniscus can shift the measured noble gas concentration along the cylinders profile. This could potentially be circumvented by pre-equilibrating the Pt cylinders at 1823 K (where the meniscus is small) before settling at the desired experimental condition. Different metal alloy cylinders (e.g Pt-Au) could also be tested for reducing the meniscus height but experimental conditions will be limited by the respective temperature range of each alloy.

## 6. Conclusions

A new protocol for estimating noble gas diffusion coefficients in silicate liquids has been developed where a uniaxial diffusion profile is produced in a column of liquid contained in a 10 mm by 2.6 mm diameter Pt tube, suspended in a controlled atmosphere furnace at temperatures between 1673 and 1823 K. The atmosphere consists of 50% He and 50% Ar (by volume). The diffusion profile is quenched by dropping the tube into cold water. After, the resulting glass rod is cut into c. 1mm slices which are analyzed for noble gas (He and Ar) content by traditional noble gas mass spectrometry following total extraction by laser (CO<sub>2</sub>). Diffusivities can be estimated from the diffusion profile by linearising with an inverse error function.

Using this protocol, we have estimated He and Ar diffusivities in a CMAS glass (50 mol% SiO<sub>2</sub>, 9 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16 mol% MgO and 25 mol% CaO) at temperatures of 1673 K and 1823 K (for He) and 1673 K (for Ar). Assuming that the He diffusivities can be described by an Arrhenius law, the activation energy for He diffusion in this composition liquid is 64 kJ mol<sup>-1</sup> with a pre-exponential factor of 3.3x10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>.

He and Ar diffusivities have previously been estimated in the same composition glass by stepped heating the noble gas doped glass under vacuum (i.e. a diffusion-out protocol) at temperatures between 423 and 1189 K [Amalberti et al., in prep.]. The highest temperature portion of the stepped heating profile (between 1039 and 1118 K, i.e. above the glass transition temperature of 1005K) produces a well-defined slope in an Arrhenius diagram for both He and Ar, interpreted by Amalberti et al to be He and Ar diffusion during incipient

liquid formation. The He and Ar diffusivities measured here (in the liquid state) fall directly on the extrapolation of the high temperature portion of the stepped heating experiment of glass of the same composition. Thus we can confidently estimate He and Ar diffusion parameters for diffusion in basaltic composition liquids at temperatures between 1005 and 1873 K to be :

$$\text{He} : E_a = 59.3 \pm 2.2 \text{ kJ/mol}; D_0 = 2.4 \pm 1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Ar} : E_a = 138.2 \pm 2.8 \text{ kJ/mol}; D_0 = 1.7 \pm 0.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Because He and Ar diffusion in the liquid have very different activation energies (slopes), the relative He/Ar diffusion ( $D_{\text{He}}/D_{\text{Ar}}$ ) is a function of temperature. At high temperatures ( $>1873 \text{ K}$ ),  $D_{\text{He}}/D_{\text{Ar}} = 3.2$ , but this increases to c. 165 close to the glass transition temperature. The high temperature relative He and Ar diffusivities is close to that predicted by the « square root of the inverse ratio of their masses » relationship (“Graham’s Law”) commonly used for diffusion of gases.

Temperature-dependent relative noble gas diffusivities have important implications for rapid, out-of-equilibrium degassing of magmas. These data can be used in models of kinetic noble gas fractionation during degassing: previous models [[Aubaud et al., 2004](#), [Gonnermann et Mukhopadhyay, 2007](#)] relied on extrapolations of diffusivities determined at relatively low temperatures (in glasses as opposed to liquids) in order to estimate relative He-(Ne)-Ar diffusivities at magmatic temperatures. Our work shows that the extrapolated ( $D_{\text{He}}/D_{\text{Ar}}$ ) estimations were over estimated by a factor of up to  $\sim 30$  compared to our measurements (at  $T = 1473 \text{ K}$ ) and as a result kinetic fractionation of noble gases during degassing of basaltic magmas has likely been overstated.

## References

- Amalberti, J.**, Burnard, P., Laporte, D., Tissandier, L., Neuville, D.R., in prep. Diffusion of noble gases (He, Ne, Ar) in silicate glasses close to the glass transition: distinct diffusion mechanisms. *Geochimica Cosmochimica Acta*.
- Aubaud, C.**, Pineau, F., Jambon, A. and Javoy, M., 2004. Kinetic disequilibrium of C, He, Ar and carbon isotopes during degassing of mid-ocean ridge basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 222, 391–406.
- Behrens, H.**, 2010. Noble gas diffusion in silicate glasses and melts. In *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, ed. Zhang, Y. and Cherniak, D.J., Mineralogical society of America geochemical society, v.72, p.227–267.
- Behrens, H.** and Zhang Y, 2001. Ar diffusion in hydrous silicic melts: implications for volatile diffusion mechanisms and fractionation. *Earth and Planetary Science Letters*, 192, 363–376.
- Broadhurst, C.L.**, Drake M.J., Hagee, B.E. and Bernatowicz, T.J., 1992. Solubility and partitioning of Ne, Ar, Kr and Xe in minerals and synthetic basaltic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 709–723.
- Carroll M.R.**, and Stolper E.M., 1993. Noble gas solubilities in silicate melts and glasses: New experimental results for argon and the relationship between solubility and ionic porosity. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 57, 5039–5051.
- Carroll, M.R.** and Webster, J.D., 1994. Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas. *Volatiles in magma. Review in Mineralogy*, 30, p.231.
- Crank J.**, 1975/ *The Mathematics of Diffusion*, second ed. Clarendon Press, Oxford, p413.
- Gonnermann, H.M.** and Mukhopadhyay S., 2007. Non-equilibrium degassing and a primordial source for helium in ocean-island volcanism. *Nature*, 2007, 449, 1037–1040.
- Humbert, F.**, Libourel, G., France-Lanord, C., Zimmermann, L. and Marty, B., 2000. CO<sub>2</sub>-Laser extraction-static mass spectrometry analysis of ultra-low concentration of nitrogen in silicates. *Geostandards Newsletter*, 24, 255–260.
- Iacono-Marziano, G.**, Paonita, A., Rizzo, A., Scaillet, B. and Gaillard, F., 2010. Noble gas solubilities in silicate melts: new experimental results and a comprehensive model of the effects of liquid composition, temperature and pressure. *Chemical Geology*, 279, 145–157.
- Kurz, M.D.** and Jenkins W.J., 1981. The distribution of helium in oceanic basalt glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 53, 41–54.
- Lux, G.**, 1987. The behavior of noble gases in silicate liquids: Solution, diffusion, bubbles and surface effects, with applications to natural samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1549–1560.
- Marrocchi, Y.** and Toplis, M.J., 2005. Experimental determination of Argon solubility in silicate melts: an assessment of the effects of liquid composition and temperature. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 69, 5765 – 5776.
- Nowak, M.**, Schreen, D. and Spickenbom, K., 2004. Argon and CO<sub>2</sub> on the race track in silicate melts: A tool for the development of a CO<sub>2</sub> speciation and diffusion model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 5127–5138.

- Reynolds**, M.B., 1957. Diffusion of Ar in a potassium–silicate–lime. *J. of Am. Cerm. Soc.* 40, 395–398.
- Richter**, F., Watson, B., Chaussidon, M., Mendybaev, R., Ruscitto, D., 2014. Lithium isotope fractionation by diffusion in minerals. Part 1: Pyroxenes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 126, 352–370.
- Roselieb**, K., Rammensee, W., Büttner, H. and Rosenhauer, M., 1992. Solubility and diffusion of noble gases in vitreous albite. *Chemical Geology*, 96, 241–266.
- Roselieb**, K., Rammensee, W., Büttner, H. and Rosenhauer M., 1995. Diffusion of noble gases in melts of the system  $\text{SiO}_2\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ . *Chemical geology*, 120, 1–13.
- Trull**, T.W. and Kurz, M.D., 1999. Isotopic fractionation accompanying helium diffusion in basaltic glass. *Journal of molecular Structure*, 485–486, 555–567.
- Wendler**, M., Krüner, H., Frischat, G.H., 1995. Gas bubble in glass melts under microgravimetry. Part 3. A further helium diffusion experiment. *Phy. Chem. glasses*, 36, 109–113.





# **C**HAPITRE 4 – CONSTRUCTION D'UN MODELE NUMERIQUE DE DIFFUSION

Dans ce chapitre, nous définissons les bases physiques d'un modèle numérique de résolution des équations de diffusion. Le but est d'incorporer les coefficients de diffusion mesurés au chapitre 3 dans un modèle de suivi de la phase volatil lors d'une éruption volcanique. Ainsi les fractionnements cinétiques en gaz rares peuvent être investigués au cours du refroidissement d'une lave, lors de son entrée dans l'atmosphère.

La première partie du chapitre est une explication en français du modèle et des considérations physiques et mathématiques sur lesquelles le modèle se base. La seconde partie du chapitre, résume le modèle théorique, confronte les données numériques aux résolutions analytiques (pour des problèmes simples) ainsi qu'à des données expérimentales de diffusion (où les coefficients sont connus). Le code est également fourni. Cette partie est sous la forme d'un article en anglais.

### **4.1. INTÉRÊT DE LA MODÉLISATION**

Les données expérimentales mesurées dans le chapitre trois conduisent à une meilleure compréhension des mécanismes de diffusion depuis l'état liquide, jusque dans le verre. Les interprétations déduites de ces données brutes permettent de contraindre, dans une certaine mesure, les mécanismes de fractionnement des gaz rares lors d'éruptions volcaniques. Nous avons donc pu contraindre une tendance de fractionnement, pour les isotopes de l'Ar, et une réduction des fractionnements élémentaires ( $^4\text{He}$  -  $^{20}\text{Ne}$  -  $^{40}\text{Ar}$ ) vers les hautes températures, en accord avec la loi de compensation. Ces résultats fournissent d'importantes contraintes sur les phénomènes cinétiques au sein de l'échantillon au cours de son histoire thermique (Chapitre 3), mais ne permettent pas de suivre en continu les quantités de gaz rares accumulées dans la phase vésiculée. En effet, la base de données expérimentale des vitesses de diffusion de chaque gaz rare nécessite, pour une compréhension optimale des phénomènes cinétiques, une modélisation continue lors du refroidissement de la lave. Ce suivi fait intervenir des notions de variations des coefficients de diffusion tout au long du processus de refroidissement. Il nous faut dès lors pouvoir rendre compte des distances parcourues sur un laps de temps défini par le gaz d'intérêt. La distance du gaz diffusant varie donc à chaque incrément de temps, compte tenu de la dépendance du coefficient de diffusion à la température. L'évolution de la température est non intuitive et nécessite de modéliser les distances que l'atome de gaz rares parcourt. Pour cela, on propose un modèle de résolution des équations de diffusion suivant plusieurs facteurs :

- On considère une géométrie radiale, comprenant une sphère de liquide/verre constituant le domaine de diffusion et une phase gazeuse située au centre du système (cas de géométrie dite en "hollow sphere").
- La diffusion se fait depuis l'extérieur de la paroi de liquide/verre vers le centre de la bulle. La bulle est considérée comme dépourvue de gaz rares. La quantité de gaz rares dans le milieu diffusant peut être adaptée depuis une valeur nulle, jusqu'à la saturation.
- Le milieu extérieur est considéré comme infini et constitue un réservoir infini de gaz diffusant à travers la paroi de liquide/verre.

Le système qui en résulte est géré par une Equation aux Dérivées Partielles (EDP).

Du fait de la complexité de la variation du coefficient de diffusion au cours du temps et de l'espace, L'EDP liée à la diffusivité ne peut pas être résolue de façon exacte. On calcule donc une solution approchée de cette équation par une méthode que nous développons ici. Il est indispensable de bien connaître les méthodes employées afin d'éviter les non-sens physiques (concentrations ou coefficients de diffusion négatifs) et les dérives liées à l'utilisation des modèles numériques (dont les solutions peuvent être incorrectes si elles sont mal employées). La résolution de ces systèmes peut être appliquée au cas de "re-gazage" des ponces lors de leur refroidissement rapide au contact de l'atmosphère. On peut ainsi suivre en continu l'évolution de la contamination atmosphérique des bulles de ponce au cours de leur formation. Le fractionnement isotopique peut alors être caractérisé et contraindre la possibilité d'un réel fractionnement cinétique dans la phase vitreuse [Pinti et al., 1999], dans le liquide magmatique [Ruzié and Moreira, 2010], ou d'un simple fractionnement de masse dans la chambre magmatique [Kaneoka, 1980].

**4.2. MODELISATION NUMERIQUE PROCESSUS DE DIFFUSION DANS LE VERRE**

**4.2.1 Introduction**

La géométrie du problème a été abordée dans les travaux de Carslaw and Jaeger [1959] et Crank [1975] qui donnent la solution générale explicite au cas particulier d'une "hollow sphere". Ainsi, dans Carslaw and Jaeger [1959], page 246, on trouve la solution générale du problème de la "hollow sphere" pour une surface de la sphère ( $a$ ) maintenue à concentration constante ( $C_1$ ), et une concentration dans la surface interne ( $r = b$ ) égale à  $C_2$ , pour une distribution initiale de gaz suivant  $f(r)$  dans la "hollow sphere" ( $a \leq r \leq b$ ). Dans le cas particulier d'une concentration initiale homogène dans la région  $a \leq r \leq b$ :  $f(r) = C_0$ , et pour  $C_1 = C_2$ , la solution est alors donnée analytiquement par Crank [1975], page 98:

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 + \frac{2}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{b \cos(n\pi - a)}{n} \sin \left( \frac{n\pi(r - a)}{b - a} \right) e^{-\frac{Dn^2\pi^2t}{(b-a)^2}} \right) \quad (4.1)$$

En considérant uniquement la quantité de gaz entrant ou sortant de la paroi ( $a \leq r \leq b$ ) en fonction du temps de l'expérience, Crank [1975] réécrit l'équation 4.1 comme:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2(a^2 + ab + b^2)} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \left( \frac{b \cos(n\pi - a)}{n} \right)^2 e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{(b-a)^2}} \right) \quad (4.2)$$

avec, respectivement,  $M_t$  et  $M_\infty$ , les quantités de gaz diffusant à l'instant  $t$  et total ( $\infty$ ). On obtient alors les concentrations des gaz d'intérêt entrant dans la sphère intérieure du système ( $r = b$ ) et donc dans la bulle, en fonction de leurs coefficients de diffusion ( $D$ ), de la taille de la paroi ( $a-b$ ) et du temps de la simulation ( $t$ ). Toutefois, les conditions de validité de cette équation ne prennent pas en compte des variations de la température du fait qu'elles sont uniquement valables pour  $D$  constant (où  $D = D_0 \exp(-E_a/RT)$  avec  $T$  constant). On peut donc satisfaire des conditions isothermes, ce qui ne correspond pas à nos conditions réelles d'investigations (i.e. décroissance de la température pour simuler une trempe de l'échantillon). Cependant, Pinti et al. [1999] sont partis de l'équation (4.2) et ont fait le changement de variable de  $T$  (= constante) à  $T(t) = T_Q - vt$  (= variable), où  $T_Q$  est la température initiale du système (K) et  $v$  le taux de refroidissement ( $K.s^{-1}$ ). Ils ont ainsi incorporé une variation des vitesses de diffusion en fonction de la température [ $D = D(T)$ ]. Ils sont partis du postulat que l'équation reste valide pour des valeurs de  $D$  non constantes, et que la résolution peut se faire de façon analytique. Or mathématiquement, il est faux de procéder à des changements de forme d'une équation valide pour des conditions spécifiques, afin de répondre à une solution particulière d'un problème mathématique plus général. La résolution de Pinti et al. [1999] se heurte donc à un problème de résolution, spécialement quand on développe ces équations pour un cas de décroissance exponentielle de la température (i.e. résolution analytique impossible de la forme:  $\int(0,t)\exp[x*\exp(1/x)]$ ).

Il nous faut donc un système d'équations mathématiques qui modélise une variation du coefficient de diffusion d'un gaz traversant une épaisseur de verre depuis un pôle saturé en gaz vers un pôle appauvri. Comme discuté au chapitre 1, nous utilisons la seconde loi de Fick dans le cas d'un gradient de concentration le long de l'axe  $x$  (1D) (équation 1.3.2), avec les dimensions sphériques ( $\delta r, r$ ), ce qui nous donne:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (4.3)$$

qui peut être réécrite sous la forme:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (4.4)$$

avec  $u = C*r$ , où  $C$  est la concentration de la substance diffusive et  $x$  l'épaisseur de la paroi de la "hollow sphere". Nous obtenons donc une EDP du second ordre correspondant à l'équation de la diffusion (4.4), dont le terme de gauche ( $\partial u/\partial t$ ) est le terme d'évolution qui traduit le fait que la concentration ( $C$ ) à l'instant  $t$  dépend de la concentration aux instants précédents. Le second terme ( $D \partial^2 u/\partial x^2$ ) est le terme de diffusion qui traduit la propriété que la concentration dépend de celle des points voisins. Afin de résoudre un tel système, il nous faut préciser les conditions aux limites aux bornes supérieures et inférieures, puisque le système est contraint physiquement par une paroi extérieure et intérieure définissant respectivement la couche de verre en contact avec l'atmosphère et celle en contact avec la bulle. Ces conditions devront suivre l'évolution du système en fonction du temps, avec, pour la paroi externe une condition fixe de concentration en gaz (réservoir infini), et pour la paroi interne, un enregistrement en continue de la quantité de gaz arrivant dans la bulle (bord libre). De même, l'état initial (à l'instant  $t = 0$ ) du système devra être défini. Cependant, les équations 4.3 et 4.4 fournissent une solution pour un cas isotherme uniquement. Afin de contraindre une dépendance du coefficient de diffusion  $D$  à la température ( $D = D(T)$ ), il nous suffit de faire varier le terme  $D$  (dans l'équation générale 4.4) à chaque pas de temps. En d'autres termes, à chaque incrément de temps, correspond une température spécifique (liée à  $t$  par  $T(t) = f(t)$ ) et donc un coefficient de diffusion qui est recalculé et fonction de la nouvelle température du système. Cette approche mathématique rigoureuse permet de faire varier les coefficients de diffusion des gaz d'intérêts en fonction de la température, et donc du temps lors d'un refroidissement. Pour un refroidissement exponentiel, la relation qui lie la température ( $T$ ) au temps ( $t$ ) est donnée par:

$$T(t) = (T_Q - T_L) e^{-\frac{vt}{T_Q}} + T_L \quad (4.5)$$

avec, respectivement,  $T_Q$  et  $T_L$ , la température initiale et finale du système (K) et  $v$  le taux de refroidissement exponentiel ( $K.s^{-1}$ ).

**4.2.2. Construction du modèle**

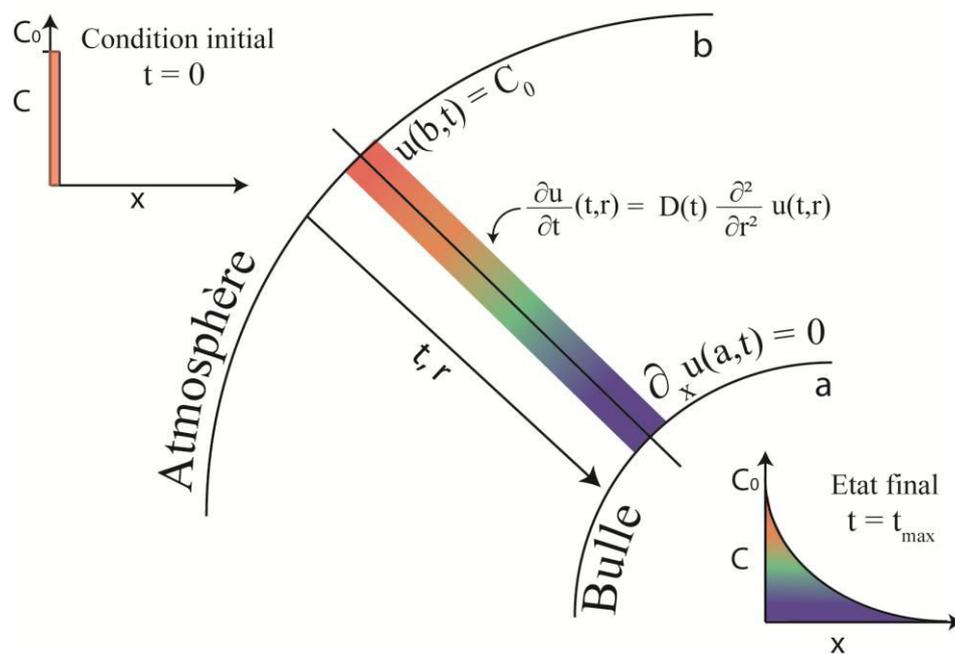
Précisons maintenant les conditions aux limites en  $a$  et  $b$  et la condition initiale associées au système (4.4):

- i) Au point  $b$  (borne extérieur du système) la concentration en gaz diffusant est fixe et invariante (source de gaz infinie). Soit  $u(b, t) = C_0$ , pour toute valeur de  $t$ .
- ii) Au point  $a$  (borne intérieure du système) la concentration initiale est fixée par une constante, qui va évoluer au cours du temps en fonction du gaz. Soit  $\partial_x u(a, t) = 0$ , pour  $t > 0$ .
- iii) Le système à  $t = 0$  (initial) doit impérativement refléter une concentration homogène du gaz, qui est nulle dans le verre, et maximum ( $C_0$ ) à l'interface  $b$ . Soit,  $u(t = 0) = u^0$  tel que  $u^0(b) = C_0$ , 0 sinon.

Notons que la condition limite du bord extérieur ( $r = b$ ) porte ici sur la valeur de la solution: nous parlons dans ce cas de condition de Dirichlet inhomogène. Au contraire, concernant l'autre extrémité du système ( $r = a$ ), la condition aux limites porte sur la valeur de la dérivée de la solution au bord, on parle alors de conditions de Neumann homogène. Un schéma (figure 4.1) illustre ces conditions avec  $a \leq r \leq b$  (paroi de la hollow sphere) et  $t_{max}$  le temps de la simulation. En résumé, le modèle que nous allons résoudre est:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial u}{\partial t}(t, r) = D(t) \frac{\partial^2}{\partial r^2} u(t, r) \quad \left\{ \begin{array}{l} 0 < t \leq t_{max} \\ a < r < b \end{array} \right. \\ C(b, t) = C_0(b) \\ \partial_x C(a, t) = 0 \\ u(r, t = 0) = u^0(r, t) \end{array} \right. \quad (4.6)$$

Il s'agit donc de calculer une solution approchée du système de l'EDP (4.6). Nous avons opté pour le schéma numérique des différences finies discrétisant le problème sous sa forme différentielle. La résolution du système passe donc forcément par une discrétisation de l'espace et du temps par différences finies qui consiste à approcher les dérivées successives de  $u$  à partir des valeurs de la fonction en certains points.



**Figure 4.1:** Schéma illustrant le modèle numérique pris en compte dans les différentes simulations. On regarde la diffusion d'un réservoir atmosphérique infinie (en b) qui diffuse à travers une paroi de verre d'épaisseur (b-a), jusqu'à atteindre la bulle (en a).

### 4.2.3 Discrétisation du système

Une EDP, de par sa définition, implique plusieurs variables indépendantes (au minimum deux). C'est donc une équation faisant intervenir une fonction inconnue de plusieurs variables (espace  $x$  et temps  $t$  dans notre cas) ainsi que les dérivées partielles ( $\partial u/\partial t$  et  $\partial^2 u/\partial x^2$ ) de la variable dépendante (i.e. la solution recherchée: " $u$ ") par rapport à ces variables indépendantes. L'idée de la méthode des différences finies est de combiner plusieurs valeurs de  $u$  en plusieurs points pour estimer  $u'$ . Cette approximation peut être approchée de plusieurs façons suivant l'exploitation des valeurs de  $u$ .

Notons que le passage d'une équation continue à une équation discrétisée fait intervenir une discrétisation des variables en temps et en espace, représentée sous la forme d'une grille qui est alors le cadre du domaine numérique de résolution des équations considérées. Ce maillage fait intervenir les variables ( $x_j, t^n$ ) qui définissent les nœuds de la grille avec un pas spécifique dans la dimension de l'espace ( $\Delta x$ ), et un autre dans la dimension du temps ( $\Delta t$ ). Une représentation schématique est donnée figure 4.2.

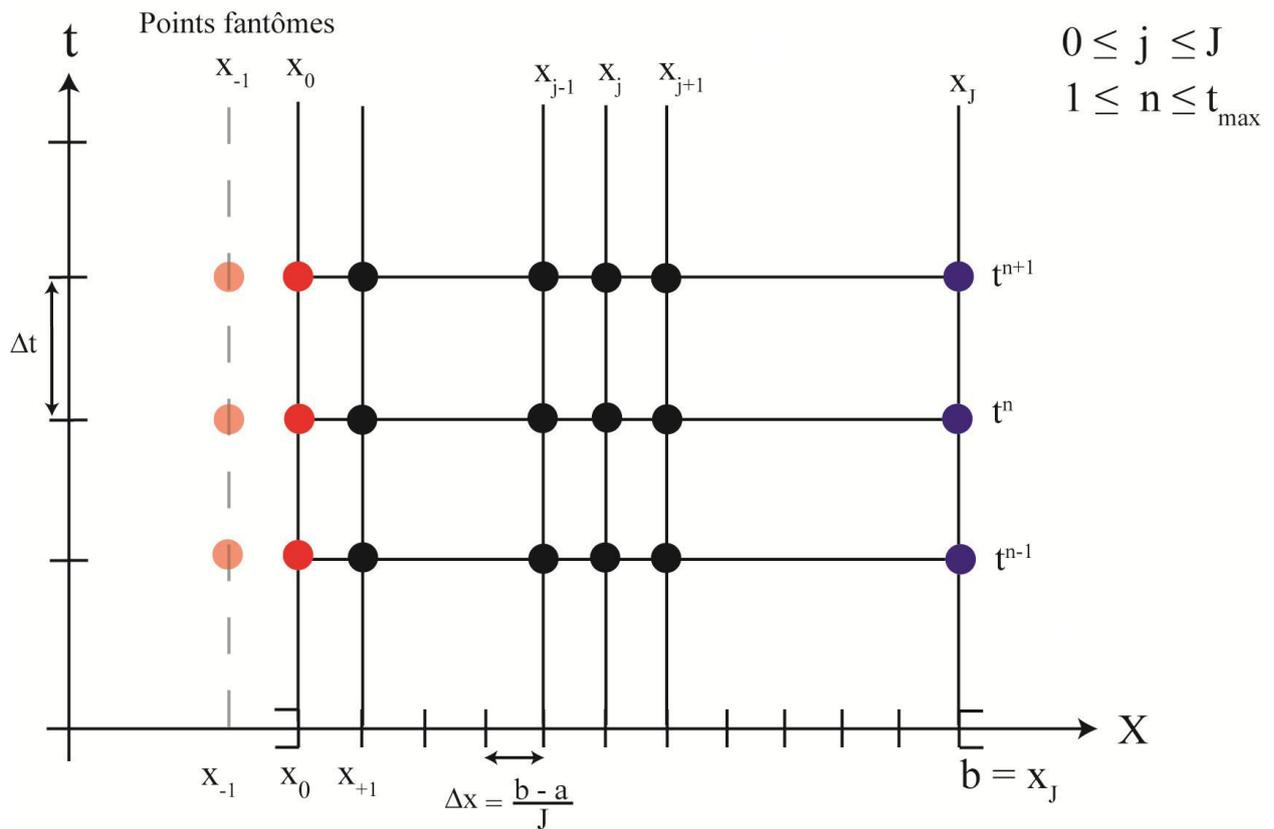
Les nœuds de la grille (points noirs de la figure 4.2) sont donc les points à approcher par différence finie. En chaque point de la grille espace-temps:

$$\begin{cases} x_j = a + j\Delta x, & 0 \leq j \leq J, & \Delta x = \frac{b-a}{J} \\ t_n = n\Delta t, & n \geq 0 \end{cases}$$

Nous allons définir une approximation numérique de la solution  $u$ :

$$u_j^n \approx u(x_j, t^n) \text{ pour } j \in [0, J] \text{ et } n \geq 0$$

Les conditions aux limites en  $a$  définies par le système (Condition de Neumann en  $a$ ) seront prises en compte en introduisant les points fantômes à  $u_{-1}^n$  (voir figure 4.2). Par contre, en  $b$  nous fixons la valeur  $u_J^n = C_0$ .



**Figure 4.2:** Grille de maillage de l'espace  $R$  pour calculer une solution approchée de l'équation de diffusion résolue numériquement. Les conditions aux limites sont représentées respectivement par les points bleus et rouges pour les conditions de Dirichlet et de Neumann.

### Semi-discrétisation en espace

Le domaine de résolution étant bien défini, on procède à une discrétisation de l'EDP en temps et en espace. Dans un premier temps, nous allons discrétiser en espace, puis nous verrons en temps.

Nous discrétisons donc les fonctions dans la variable d'espace tout en conservant le caractère continu du temps. nous introduisons les fonctions  $u_j(t)$  qui approchent  $u(x_j,t)$ , soit :

$$u_j(t) \approx u(x_j,t) \text{ pour } 0 \leq j \leq J$$

Les valeurs  $u_j(t)$  ne seront jamais calculées en pratique mais sont des intermédiaires pour dériver les schémas numériques. Nous allons pour définir les  $u_j(t)$  remplacer la dérivée

partielle en espace ( $\partial^2 u / \partial x^2$ ) par des différences finies centrées données par (développement de Taylor):

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(x_j, t) \approx \frac{u_{j+1}(t) - 2u_j(t) + u_{j-1}(t)}{\Delta x^2}, & 0 \leq j \leq J - 1 \\ \frac{\partial u}{\partial x}(x_0, t) \approx \frac{u_{-1}(t) - u_1(t)}{2\Delta x} \end{cases} \quad (4.7)$$

Ces approximations sont d'ordre deux en espace. Dans notre système (4.6), on obtient le schéma suivant:

$$\begin{cases} \partial_t u_j(t) - D(t) \frac{u_{j+1}(t) - 2u_j(t) + u_{j-1}(t)}{\Delta x^2} = 0 & \begin{cases} t > 0 \\ j = 0, \dots, J - 1 \end{cases} \\ u_j(t) = C_0 \\ u_{-1}(t) = u_1(t) \\ u_j(t = 0) = u_j^0, \quad j = 0, \dots, J \end{cases} \quad (4.8)$$

### Semi-discrétisation en temps

Après la discrétisation en espace, concentrons-nous sur la discrétisation en temps. Pour cela, on fait appelle au schéma standard d'Euler et de Crank-Nicholson.

- Euler explicite et implicite

Le schéma d'Euler explicite consiste à utiliser un schéma aux différences finies décentrées pour le calcul de la dérivée temporelle et centrées (4.7) pour la dérivée spatiale:

$$\frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} = D(t^n) \left( \frac{u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n}{\Delta x^2} \right) \quad 0 \leq j \leq J \quad (4.9)$$

grâce à la formule:

$$\frac{\partial u}{\partial t}(t^{n+1}, x_j) \approx \frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} \quad (4.10)$$

Ce schéma, d'ordre un, est par nature instable pour des valeurs de  $D(t^n)\Delta t/\Delta x^2 > 1/2$ . C'est ce que l'on appelle une condition CFL (Courant-Friedrichs-Lewyt [Courant et al., 1928]). Ceci implique des contraintes fortes sur les pas en temps et en espace utilisés, qui doivent dès lors satisfaire cette condition de stabilité. C'est donc un schéma à ne pas conseiller.

Pour pallier ce problème, le schéma d'Euler implicite consiste à utiliser le même schéma aux différences finies (i.e. décentré) pour le calcul de la dérivée temporelle. Toutefois, à la différence du schéma d'Euler explicite, on exprime l'équation pour l'incrément suivant, soit  $(n+1)$ :

$$\frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} = D(t^{n+1}) \frac{u_{j-1}^{n+1} - 2u_j^{n+1} + u_{j+1}^{n+1}}{\Delta x^2} \quad (4.11)$$

avec la notation  $D(t^n) = D^n$ . Bien que cette méthode paraisse plus compliquée à résoudre que la méthode d'Euler explicite, elle présente une stabilité inconditionnelle, et un schéma d'ordre deux. Le problème est que l'on a alors à résoudre un système linéaire à chaque pas de temps.

**- Crank-Nicholson**

Le schéma de Crank-Nicholson est un schéma de type implicite, qui utilise des différences finies centrées contrairement aux deux cas précédents. Ceci va avoir comme impact une augmentation non négligeable de la précision de la solution, due au fait que l'erreur d'approximation de la méthode centrée en temps est d'ordre 2. De plus, par rapport à Euler implicite, cela ne complique pas la résolution numérique puisqu'il s'agit d'un schéma de résolution à deux points  $(n; n+1)$ . On peut donc résumer le schéma de type Crank-Nicholson comme la moyenne des schémas d'Euler explicite et implicite avec un ordre de précision supérieur en temps :

$$\frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} = \frac{1}{2} \left( D^n \frac{u_{j-1}^n - 2u_j^n + u_{j+1}^n}{\Delta x^2} + D^{n+1} \frac{u_{j-1}^{n+1} - 2u_j^{n+1} + u_{j+1}^{n+1}}{\Delta x^2} \right) \quad (4.12)$$

Nous avons donc choisi de résoudre notre système 4.2.6 par la méthode numérique de Crank-Nicholson pour des raisons évidentes de stabilité et de précision accrues, comparé aux méthodes d'Euler explicites et/ou implicites. Le schéma associé à (4.12) est d'ordre deux en temps et en espace et est inconditionnellement stable.

**Retour sur les conditions initiales et aux limites**

La condition initiale définie par le système 4.6, stipule une concentration à  $t = 0$  homogène dans la paroi de verre, et égale à 0. Elle est donc définie par un vecteur tel que:

$$u_j^0 = u(t_0 = 0, x_j) = j = 0, \dots, J - 1$$

En ce qui concerne le système 4.12, nous avons une relation en  $J = 0$  du type:

$$\frac{u_0^{n+1} - u_0^n}{\Delta t} = \frac{1}{2\Delta x^2} (D^n(u_{-1}^n - 2u_0^n + u_1^n) + D^{n+1}(u_1^{n+1} - 2u_0^{n+1} + u_1^{n+1})) \quad (4.13)$$

Pour le schéma de Crank-Nicholson, l'apport de la condition aux limites de Neumann est:

$$\frac{u_{-1}^{n+1} - u_{-1}^n}{2\Delta x} = \frac{u_1^{n+1} - u_1^n}{2\Delta x} \quad (4.14)$$

ce qui permet d'obtenir la relation suivante:

$$u_{-1}^{n+1} = u_1^{n+1} - u_1^n + u_{-1}^n \quad (4.15)$$

Cela élimine les valeurs de  $u_{-1}^{n+1}$  de l'équation (4.13), puis on calcule  $u_j^{n+1}$ ,  $j = 0, \dots, J$  et on recommence à calculer  $u_{-1}^{n+1}$  par l'équation (4.15). On prend  $u_{-1}^0 = 0$ . Un illustration est donnée Figure 4.3.

La condition aux limites à droite, est fixée quant à elle par une condition de Dirichlet, qui nous impose une valeur fixe pour toute valeur de  $t$  le long de cette paroi. On a donc:

$$u(b) = C_0$$

Soit :

$$\frac{u_0^{n+1} + u_0^n}{2} = C_0$$

Dérivée centrée en a:

$$\frac{u_1^{n+1} + u_1^n}{2 \Delta x^2} + \frac{u_{-1}^{n+1} + u_{-1}^n}{2 \Delta x^2} \approx 0$$

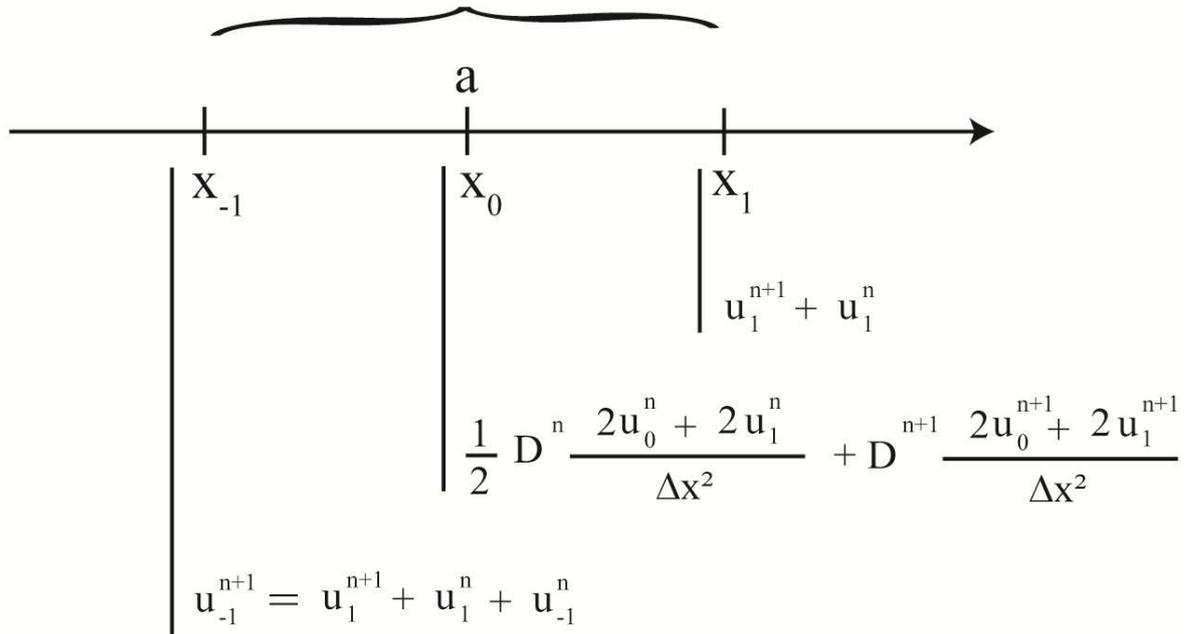


Figure 4.3: Illustration de la condition aux limites de type Neumann en  $t = 0$ .

Donc:

$$u_0^{n+1} = 2C_0 - u_0^n \tag{4.16}$$

**Forme matricielle**

Le calcul de la solution implicite de type Crank-Nicholson se résume à résoudre le système d'équation linéaire d'une manière globale, afin de calculer en même temps tous les  $u_j^{n+1}$  pour tous les "j". On peut réécrire l'équation 4.15 en posant  $r^n = D^n \Delta t / \Delta x^2$  et  $r^{n+1} = D^{n+1} \Delta t / \Delta x^2$  soit:

$$-r^{n+1} * u_{j-1}^{n+1} + (2 + 2r^{n+1})u_j^{n+1} - r^{n+1} * u_{j+1}^{n+1} = r^n * u_{j-1}^n + (2 - 2r^n)u_j^n + r^n * u_{j+1}^n$$

On résout donc ce type de système en partant d'un "n" fixe, en supposant que tous les  $u_j^n$  sont connus sur  $[0,T]$  avec un nombre d'intervalles donné, noté N qui définit la valeur du

pas en temps:  $\Delta t = T/N$ . Ainsi l'indice  $n$  est compris entre:  $0 \leq n \leq N$ . Pour la première itération, on donnera au système les conditions initiales. Ceci nous donne, si nous fixons  $n$  et faisons varier  $j$ , le système linéaire suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} (2 - 2r^n)u_0^n + 2r^n u_1^n = (2 + 2r^{n+1})u_0^{n+1} - 2r^{n+1}u_1^{n+1} \\ r^n u_0^n + (2 - 2r^n)u_1^n + r^n u_2^n = -r^{n+1} u_0^{n+1} + (2 + 2r^{n+1})u_1^{n+1} - r^{n+1}u_2^{n+1} \\ r^n u_1^n + (2 - 2r^n)u_2^n + r^n u_3^n = -r^{n+1}u_1^{n+1} + (2 + 2r^{n+1})u_2^{n+1} - r^{n+1}u_3^{n+1} \\ \vdots \\ r^n u_{j-2}^n + (2 - 2r^n)u_{j-1}^n + r^n u_j^n = -r^{n+1} u_{j-2}^{n+1} + (2 + 2r^{n+1})u_{j-1}^{n+1} - r^{n+1}u_j^{n+1} \end{array} \right. \quad (4.17)$$

que l'on peut réécrire sous forme matricielle:

$$\begin{pmatrix} 2 + 2r & -2r & 0 & \dots & 0 \\ -r & 2 + 2r & -r & \dots & 0 \\ 0 & -r & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & -r \\ 0 & 0 & \dots & -r & 2 + 2r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{a+1}^{n+1} \\ \vdots \\ u_0^{n+1} \\ \vdots \\ u_{b-1}^{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 - 2r & 2r & 0 & \dots & 0 \\ r & 2 - 2r & r & \dots & 0 \\ 0 & r & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & r \\ 0 & 0 & \dots & r & 2 - 2r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{a+1}^n \\ \vdots \\ u_0^n \\ \vdots \\ u_{b-1}^n \end{pmatrix} + \frac{1}{2}r \begin{pmatrix} u_a^{n+1} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ u_b^{n+1} \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

$$\rightarrow AU^{n+1} = BU^n + M \quad (4.19)$$

avec  $A$  et  $B$  les matrices tridiagonales correspondant respectivement à l'instant  $n+1$  et  $n$ ,  $U^{n+1}$  et  $U^n$  les vecteurs des inconnues ( $n+1$ ) et des valeurs à l'instant  $n$ .  $M$  regroupe les conditions aux limites et initiales. En fonction de la solution à l'instant " $t$ " (i.e. les  $u_j^n$ ) on obtient les valeurs du vecteur inconnu à l'instant  $t+1$  (les  $u_j^{n+1}$ ).

La matrice  $A$  du système (4.19) étant tridiagonale, représente de faibles coûts de stockage, permet de résoudre le système linéaire grâce à une factorisation LU de la matrice  $A$ . Cette méthode consiste à factoriser la matrice tridiagonale en deux parties:  $L$  (Lower) et  $U$  (Upper), où  $A = LU$ . Il ne faut donc plus que  $N$  opérations pour une matrice de taille  $n$  pour calculer les matrices  $L$  et  $U$  (équivalent dès lors à une vitesse de résolution de type Euler explicite). La résolution du système se fait dès lors en deux étapes, qui s'effectuent soit dans la partie inférieure (méthode dite de "descente"), soit dans la partie supérieure (méthode dite de "remontée") de la matrice. Chacun de ces deux systèmes linéaires ( $L$  et  $U$ ) est triangulaire,

avec seulement une sous-(ou sur-) diagonale non nulle. Pour illustrer de manière générale le principe, considérons à présent une matrice A tel que:

$$A = \begin{pmatrix} b_1 & c_1 & 0 & \dots & 0 \\ a_2 & b_2 & c_2 & & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & \ddots & \ddots & c_{N-1} \\ 0 & \dots & 0 & a_N & b_N \end{pmatrix}$$

On note  $A_k$  la matrice extraite de A en ne prenant que les  $k$  premières colonnes et on suppose que  $A_k \neq 0, k = 1, \dots, N$ . Alors A admet la décomposition:

$$A = \begin{pmatrix} \frac{c_1}{z_1} & & & & \\ a_2 & \ddots & & & \\ & \ddots & \ddots & & \\ & & \ddots & \ddots & \\ & & & a_N & \frac{c_N}{z_N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & z_1 & & & \\ & \ddots & \ddots & & \\ & & \ddots & \ddots & \\ & & & \ddots & z_{N-1} \\ & & & & 1 \end{pmatrix} = LU$$

où

$$z_1 = \frac{c_1}{b_1}, \quad z_k = \frac{c_k}{b_k - a_k z_{k-1}}, \quad k = 2, 3, \dots, N$$

Le système  $AX = b$  se résout alors avec l'algorithme suivant:

$$w_1 = \frac{d_1}{b_1}, \quad w_k = \frac{d_k - a_k w_{k-1}}{b_k - a_k z_{k-1}}, \quad k = 2, 3, \dots, N \quad (\text{descente})$$

$$x_N = w_N, \quad x_k = w_k - z_k x_{k+1}, \quad k = N - 1, N - 2, \dots, 1 \quad (\text{remontée})$$

Nous avons présenté trois méthodes possibles de résolution d'une EDP par intégration numérique. Il existe bien sûr d'autres méthodes, qui constituent un domaine à part entière de la recherche en analyse numérique. Pour la clarté du manuscrit, nous nous sommes limités à un exposé simplifié des méthodes utilisées et de la réflexion menée sur les résolutions numériques. La méthode de Crank-Nicholson, méthode fiable et non contrainte d'ordre deux

en temps et en espace, répond parfaitement à nos problématiques posées, et nous permet de mettre en place la base du modèle. Il n'est cependant pas exclu de modifier les méthodes de base du modèle afin de prendre en compte des développements futurs dans la résolution des équations de diffusion.

## **References**

- Carslaw**, H.S. and Jaeger, J.C., 1959. Conduction of heat in solids Second edition Oxford, Clarendon Press, p510.
- Courant**, R., Friedrichs, K. and Lewy, H., 1928. On the partial difference equation of mathematical physics
- Crank** J., 1975/ The Mathematics of Diffusion, second ed. Clarendon Press, Oxford, p413.
- Kaneoka**, I., 1980. Rare gas isotopes and mass fractionation: an indicator of gas transport into or from a magma. Earth and Planetary Science Letters, 49, 284–292.
- Pinti** D., Wada. N. and Matsuda J., 1999. Neon excess in pumice: volcanological implications. Journal of Volcanology and Geothermal Research 88, 279–289.
- Ruzié**, L. and Moreira, M., 2010. Magma degassing process during Plinian eruptions. Journal of Volcanology and Geothermal Research 192, 142–150.

### 4.3. RESULTAT DU DEVELOPPEMENT DU MODELE DE DIFFUSION

#### 4.3.1 Résumé en français

Les données brutes récoltées dans le chapitre 3, bien que permettant de caractériser les processus physiques de diffusion au sein des réseaux silicatés vitreux et fondus, ne suffisent pas à remonter au temps éruptifs caractéristiques d'une éruption de type Plinien. On propose donc ici, un modèle numérique basé sur les équations de la diffusion pour une géométrie de sphère creuse ("hollow sphere") dans le but de simuler l'incorporation des gaz rares atmosphériques dans la bulle de ponces. Durant l'éruption plinienne, les fragments de lave éjectés dans l'air montrent, une fois totalement refroidis, des quantités de gaz rare atmosphériques fractionné (élémentaire et isotopique) important. On parle alors de "re-gazage" du verre/liquide et lors de la trempe. En première approximation, ce fractionnement en gaz rares enregistré par la bulle reflète le temps et le taux de refroidissement de ces échantillons (si l'on considère connu la température initiale et finale des laves ainsi que la distance bulle-paroi). Le système est caractérisé par l'équation:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

avec  $u = Cr$ , où  $C$  est la concentration de l'espèce diffusante,  $r$  la rayon de la sphère de liquide,  $D(T)$  le coefficient de diffusion dépendent de la température ( $T$ ),  $t$  le temps de simulation et  $x$  l'espace de simulation (soit la distance bulle-paroi). Le point clef du modèle réside dans la dépendance de  $D$  la température. En effet, les solutions analytiques utilisées jusqu'à maintenant pour ce type de problème [Crank, 1975] ne sont valable que pour des conditions isothermes ( $D$  constant). Dans notre approche, on impose une décroissance de la température donnée par:

$$T(t) = (T_Q - T_L)e^{-\frac{vt}{T_Q}} + T_L$$

où  $T_Q$  et  $T_L$  sont respectivement la température initiale et finale (K),  $t$  le temps de simulation (s), et  $v$  le coefficient de décroissance exponentiel (K.s<sup>-1</sup>). La dépendance à la température du coefficient de diffusion  $D$  quant à elle est décrite par la relation d'Arrhenius:

$$D(T) = D_0 e^{\frac{E_a}{RT}}$$

avec  $D_0$  and  $E_a$  expérimentalement mesurés. La condition du modèle pour la limite extérieur est considéré comme fixe et de composition atmosphérique ( $u(t,b) = C_b$ ) alors que la condition de la limite interne du système est considéré comme libre.

Le modèle permet alors de calculer les différentes quantités de gaz rares arrivant dans la bulle (et donc les rapports élémentaires et isotopiques) en fonction du temps de simulation, de l'épaisseur de la paroi de verre/liquide, des coefficients de diffusion des gaz d'intérêts, de la température initiale et finale et du taux de trempe.

Nous donnons une validation du modèle par la comparaison entre les résultats de la simulation et les résultats analytiques des équations de diffusion pour un  $D$  constant donnée par Crank [1975]. Une comparaison est également faite avec des données expérimentales de profil de concentration pour des expériences de diffusion de type "thin-source".

Le code Matlab est donné en Annexe 1.

## 4.3.2 Manuscrit

---

**PLINIAN ERUPTION TIMESCALE: A NUMERICAL MODELLING  
INVESTIGATION**

---

AMALBERTI Julien <sup>1\*</sup>, ANTOINE Xavier<sup>2</sup>, BURNARD Pete<sup>1</sup><sup>1</sup> Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique, 15 Rue Notre-Dame des Pauvres,  
B.P.20, 54001 Vandoeuvre Cedex, France.<sup>2</sup> Institut Élie Cartan de Lorraine, Campus des Aiguillettes, 54501 Vandoeuvre Cedex, France.\* Author to whom correspondence should be addressed ([amalbert@crpg.cnrs-nancy.fr](mailto:amalbert@crpg.cnrs-nancy.fr))**Abstract**

In many geological problems, it is necessary to understand the diffusive behavior of the volatile phase in order to interpret the control mechanisms on the bubble size in volcanic rocks and the processes influencing the eruption itself. We propose a numerical model, based on the diffusion equation for hollow sphere geometry, in order to simulate incorporation of atmospheric noble gases in pumice during Plinian eruptions. During Plinian eruption, melt fragments are ejected in the air, and the resulting pumice samples collected after the eruption phase exhibit significant incorporation of fractionated (elementally and isotopically) atmospheric noble gases. The noble gas content of the trapped gases then potentially provides a useful database with which to constrain the timescales of the cooling samples.

The system can be adequately described as diffusion into a hollow sphere:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

where  $u = Cr$ , with  $C$  is the concentration of diffusing substance, and  $r$  the system's radius.  $D(T)$  is the diffusion coefficient temperature dependent,  $t$  the time and  $x$  the space coordinate measured normal to the section. The complication resides in adequately describing the evolution of diffusivity with time during cooling of the pumice. For this, we impose an exponential decrease in temperature:

$$T(t) = (T_Q - T_L)e^{-\frac{vt}{T_Q}} + T_L$$

where  $T_Q$  and  $T_L$  are respectively the initial and final temperature (K) of the system,  $t$  the simulation time (s) and  $v$  the exponential cooling rate ( $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ ) and diffusivity follows an Arrhenius relation with temperature:

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

where  $D_0$  and  $E_a$  have been experimentally determined. The complexity of this system requires numerical resolution of the diffusion equation due to the function of the temperature decrease ( $D(T)$ ). The outer boundary condition is fixed with a given noble gas concentration ( $u(t,b) = C_b$ ) while the inner boundary condition is set as a free barrier boundary. The numerical model allows the noble gas content (and therefore noble gas elemental and isotopic ratios) entering in the bubble to be modeled as a function of simulation times, hollow sphere thickness, diffusion coefficients, initial and final temperature and quench rate. The code is supplied in Matlab in Appendix 1. Validation of the robustness of the solution is also checked by comparison with an analytical solution for constant  $D$  diffusion equation and with experimental data for thin-source diffusion experiments.

## 1. Introduction

Volcanic eruptions are generally thought to be driven by exsolution of a volatile phase under magmatic conditions, i.e. elevated temperature and pressure [Anderson, 1975; Sparks et al., 1978; Sparks, 2003; Tait et al., 1989; Jaupart, 2000]. The rate of bubble growth as a consequence of volatile exsolution is controlled by volatile diffusion rates and eruption timescales and by the volatile species melt/vapor partitioning behavior, leading to different magmatic degassing pathways depending on the eruption timescale relative to the time required to reach equilibrium [Nuccio et Paonita, 2001; Paonita and Martelli, 2007; Gonnermann and Mukhopadhyay 2007]. Constraining eruption timescales is also a major goal to understanding the eruption itself. However, such timescales are extremely difficult to access [Sparks and Brazier, 1982; Hort and Gardner, 2000]. Diffusion-limited processes, such

as those involving volatile species, provide a potential pathway to estimating timescales during eruptions

During plinian eruptions, the silicate liquid is quenched directly into the air, leading to noble gas atmospheric incorporation into the magma and into bubbles entrained in the magma. While it is clear that this noble gas incorporation is diffusion limited (for example, resulting in large noble gas isotopic fractionation), two recent studies (Pinti et al., [1999] and Ruzié and Moreira [2010]) propose opposing models in order to calculate eruption timescales based on noble gas geochemistry. On the one hand, Pinti and coworkers [1999] propose that atmospheric noble gases diffuse through a glass (i.e. after quenching) shell into a bubble contained at the center of a pumice fragment (hollow sphere geometry). The calculations performed by Pinti et al., [1999] conclude that the noble gas isotopic and abundance fractionations (relative to the atmospheric composition) reflect the initial magmatic temperature, the cooling rate of the eruption column and the bubble's wall thickness. On the other hand, Ruzié and Moreira [2010] claim that Ar diffusion through the glass shell (at ambient temperature) would be too slow to generate the compositions observed, and conclude instead that the fractionation processes must have occurred in the (magmatic) liquid phase, prior to fragmentation. However, Amalberti et al. [in prep] argue that heavy noble gas (such as Ar) diffusivities recorded in silicate glass close to the  $T_g$  (i.e. the glass transition temperature) are sufficient to allow incorporation and kinetic fractionation of atmospheric noble gases (including Ar) on timescales that are reasonable for plinian eruptions. Therefore, the post-quench model developed by Pinti et al. [1999] is appropriate to explain noble gas incorporation during the quench phase of the eruption. Nevertheless, the equation used by Pinti et al. [1999] in order to simulate noble gas diffusion through a hollow sphere is based on a specific mathematical solution of the diffusion equation [Crank, 1975]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2(a^2 + ab + b^2)} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \left( \frac{bcos(n\pi - a)}{n} \right)^2 e^{-\frac{Dn^2\pi^2t}{(b-a)^2}} \right) \quad (1)$$

with  $M_t/M_\infty$  the gas fraction entering or leaving the hollow sphere at the specific time  $t$  and  $a$  and  $b$  the hollow sphere limits ( $a \leq r \leq b$ ).

However, this solution is valid for a constant diffusion coefficient: equation (1) cannot be applied to a rapidly evolving temperatures (and therefore diffusivities) that will occur when erupting pumices.

In order to further investigate the problem, we need to take into account the temperature dependency of diffusion given by the Arrhenius relationship (equation 2):

$$D(T) = D_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

where  $D_0$  is the pre-exponential term, corresponding to an imaginary diffusivity at  $T = \infty$ ,  $E_a$  is the activation energy for diffusion ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), and  $R$  the gas constant ( $= 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

A Partial Differential Equation (PDE) for diffusion into a sphere (i.e. hollow sphere) is given by Crank [1975], which takes into account the temperature dependency of diffusion,  $D(T)$ :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (3)$$

with  $u = Cx$ ,  $C$  the concentration of diffusive substance,  $x$  the hollow sphere thickness and  $D(T)$  the diffusion coefficient in equation 3. The relation which links temperature ( $T$ ) and time ( $t$ ), for an exponentially decreasing temperature, is given by:

$$T(t) = (T_Q - T_L) e^{-\frac{vt}{T_Q}} + T_L \quad (4)$$

with, respectively,  $T_Q$  and  $T_L$ , the initial and final temperatures (K) and  $v$  the exponential cooling rate ( $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ ). There are no analytical solutions to equation (3) with an exponentially decreasing temperature, therefore we have developed a numerical model, described below and provided in Matlab as an appendix.

## **2. Starting equation**

In order to be able to induce a temperature dependency on the diffusion equation coefficient ( $D$ ) (equation 3), we use the initial equation given by Crank [1975] for a constant  $D$  (equation 2):

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (5)$$

The temperature dependency of  $D(T)$  is then allowed by calculate at each time step (during the simulation calculation) the new  $D$  value given by combination of equation (2) (4) and (5).

### 3. Mathematical model and numerical approximation

#### 3.1 Mathematical modeling

Following equation (5), we need to add to the time-dependent diffusion equation two boundary conditions at  $a$  and  $b$ , respectively, and an initial boundary condition  $u(t=0,r) = u_0(r)$  to obtain a well-posed initial boundary-value problem. On the external boundary, we fix the value of the field  $u$  at a given constant gas concentration  $C_0$ , i.e.  $u(t,b) = C_b$ . This boundary condition is known as the inhomogeneous Dirichlet boundary condition in the mathematics literature. At the internal boundary  $r = a$ , we consider a free-barrier boundary condition:  $\partial_r u(t,a) = 0$ . Fixing the value of the normal derivative trace at  $r = a$  to zero is called a homogeneous Neumann boundary condition. As a consequence, the full model that is considered in this paper is the following initial boundary-value problem: find the solution to  $u$  for the system:

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} & \text{for } t > 0, a < r < b, \\ \partial_r u(t, r = a) = 0, & \text{for } t > 0 \\ C(t, r = b) = C_b & \text{for } t > 0, \\ u(t = 0, r) = u_0(r), & \text{for } a < r < b \end{cases} \quad (6)$$

It can be rigorously proved that under suitable smoothness conditions, a unique mathematical solution exists for such a problem. The system being well-posed, it is now ready for numerical approximation.

#### 3.2 Mathematical modeling

Concerning the numerical approach, we use a Crank-Nicolson finite difference scheme [Press et al., 2007] which is well-adapted to our situation since it is second-order in time and is unconditionally stable. In addition, a second-order centered scheme is used to approximate the second-order spatial derivative operator [Press et al., 2007]. Let us consider that we want to solve system (6) from  $t = 0$  to a maximal time  $t_{\max}$ . The interval  $[0; t_{\max}]$  is uniformly

discretized with  $N$  segment  $[t_n; t_{n+1}]$ , where  $t_n = n\Delta t$ , for  $n = 0, \dots, N - 1$ . We define  $t_0 = 0$ ,  $t_N = t_{\max}$  and  $\Delta t = t_{\max}/N$ . Let us now introduce a uniform discretization of  $[a; b]$  by using  $J$  segments  $[r_j; r_{j+1}]$ ,  $j=0, \dots; J - 1$ , with  $r_0 = a$ ,  $r_J = b$  and  $h = (b-a)/J$ . Following this notation, we have  $r_j = a+jh$ . Let us define the approximation of the first equation of system (6)

$$\frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} = D^{n+1/2} \frac{(u_{j+1}^{n+1} - 2u_j^{n+1} + u_{j-1}^{n+1}) + (u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n)}{2h^2} = 0 \quad (7)$$

with  $D^{n+1/2} = (D^n + D^{n+1})/2$ , for  $n = 0, \dots, N - 1$  and  $j = 0, J - 1$ . The approximation of  $u(t_n, r_j)$  is  $u_n^j$ . At point  $r_0 = a$ , we use the second-order centered spatial approximation of the normal derivative:

$$\frac{(u_{-1}^{n+1} + u_{-1}^n)}{4h} = 0 \Rightarrow u_{-1}^{n+1} + u_{-1}^n = 4hCb + (u_1^{n+1} + u_1^n)$$

where  $r_{-1} = a-h$  is a fictitious discretization point. By rewriting (7) for  $j = 0$  and by using the equation above provides the updating equation for the numerical model:

$$\frac{1}{\Delta t} + \frac{D^{n+1/2}}{h^2} u_0^{n+1} - \frac{D^{n+1/2}}{h^2} u_1^{n+1} = \frac{1}{\Delta t} - \frac{D^{n+1/2}}{h^2} u_0^n - \frac{D^{n+1/2}}{h^2} u_1^n \quad (8)$$

Now, at point  $r_J = b$ , one obtains the discrete equation for the Crank-Nicholson scheme

$$\frac{(u_J^{n+1} + u_J^n)}{2} = C_b \Rightarrow u_J^{n+1} = 2C_b - u_J^n \quad (9)$$

Considering (7) for  $j = J - 1$ , we deduce the linear relation

$$-\frac{D^{n+1/2}}{2h^2} u_{J-2}^{n+1} + \left( \frac{1}{\Delta t} + \frac{D^{n+1/2}}{h^2} \right) u_{J-1}^{n+1} = \frac{D^{n+1/2}}{2h^2} u_{J-2}^n + \left( \frac{1}{\Delta t} - \frac{D^{n+1/2}}{h^2} \right) u_{J-1}^n + \frac{D^{n+1/2} C_b}{h^2} \quad (10)$$

Let us now introduce the real-valued vector fields  $\mathbf{u}^n = (u_j^n)_{0 \leq j \leq J-1} \in \mathbb{R}^J$  and  $\mathbf{b}^n = (b_j^n)_{0 \leq j \leq J} \in \mathbb{R}^{J+1}$  such that  $b_{j-1}^n = h^{-2} D^{n+1/2} C_b$ , and  $b_j^n = 0$  for  $j = 0, \dots, J-2$ . We also need the following  $J \times J$  size matrix

$$\mathbb{A} := \frac{1}{2h^2} \begin{pmatrix} 2 & -2 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 2 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix} \quad (11)$$

Then, equations (7), (8) and (10) can be rewritten as the linear system:

$$\left( \frac{\mathbb{I}}{\Delta t} + D^{n+1/2} \mathbb{A} \right) \mathbf{u}^{n+1} = \left( \frac{\mathbb{I}}{\Delta t} - D^{n+1/2} \mathbb{A} \right) \mathbf{u}^n + \mathbf{b}^n \quad (11)$$

where  $\mathbb{I}$  is the identity matrix of size  $J \times J$ . If an initial data  $u_0$  is given, then the initial vector is trivially defined by  $\mathbf{u}^0 = (u_0(x_j^n))_{0 \leq j \leq J-1}$ . The resulting scheme is globally second-order both in space and time, and is unconditionally stable. Each time step of the algorithm requires the numerical solution to the linear system (11). This can be done efficiently and accurately thanks to a LU factorization [Press et al., 2007] based on the Thomas algorithm for a tridiagonal system [Press et al., 2007]. Therefore, each time step needs about  $(J)$  elementary operations. The memory storage is also low and of order of  $J$ . In conclusion, this solution provides a fast, accurate and stable numerical method for solving (6) for any time dependent concentration function  $D$ .

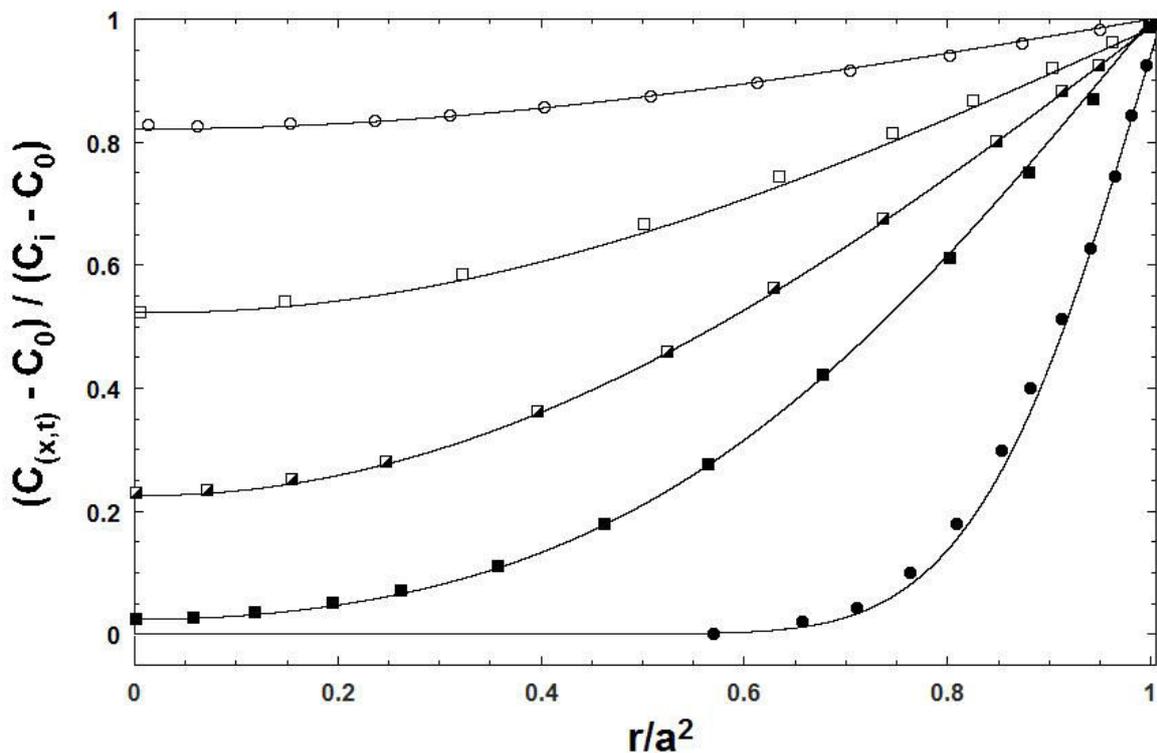
#### 4. The resulting code and how to use it

We provide the Matlab code source, in three parts: the main part named "Diffusion\_main.m" consists of a GUI interface, which calls two functions: "function\_gas1.m" and "function\_gas2.m". The code is given in ANNEXE 1. The user simply needs to rewrite the all algorithm in three different Matlab scripts and save in same file directory (note that the file names have to be "Diffusion\_main", "function\_gas1" and "function\_gas 2" otherwise the GUI will not work). Run the Diffusion\_main script to launch the GUI interface. The model parameters are then indicated in Figure 1, and need to be manually filled by the user. The resulting data are plotted in 3D (time, distance and concentration). Data can be exported to an Excel file which is automatically named:

'ResultsFiles.xlsx' as following; sheet 1: the selected data (gas 1 or gas 2) chosen by the selected gas in the popup menu button (see figure 1); sheet 2: the ratio of Gas1/Gas2; sheet 3: the simulation time and in sheet 4, the corresponding temperature. Note that all the data are written in the first line of each sheet.

### 5. Application examples

We compare the results given by the numerical simulation to different experimental and analytical data and solutions. Given that the model derives from the general form of the diffusion equations for a constant  $D$  (equation 5) [Crank, 1975], we therefore compare the output of the numerical solution with  $D$  constant with the analytical solution given by Crank [1975] for five different diffusion coefficients, in order to confirm the accuracy of the method. The results are given in Figure 2. We observe an excellent agreement between the analytical and the numerical solutions.



**Figure 2:** Results of numerical (dark curve) versus analytical (data points) solutions for the general diffusion equation 3 with constant  $D$ . Diffusion parameters are fixed with  $t = 1000$  seconds (the simulation time) and  $a = 0.01$  cm (the hollow sphere thickness). The  $x$  axis is expressed with the dimensionless parameter  $r/a^2$ , with  $r = 0$  and  $r = a$ , at respectively to the center and to the edges of the hollow sphere. Symbols are as follow: solid circle for  $D = 1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , solid square for  $D = 8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , half filled square for  $D = 2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , open square for  $D = 4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  and open circle for  $D = 8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . There is an excellent match between the numerical solution results and those obtained from the analytical solution.

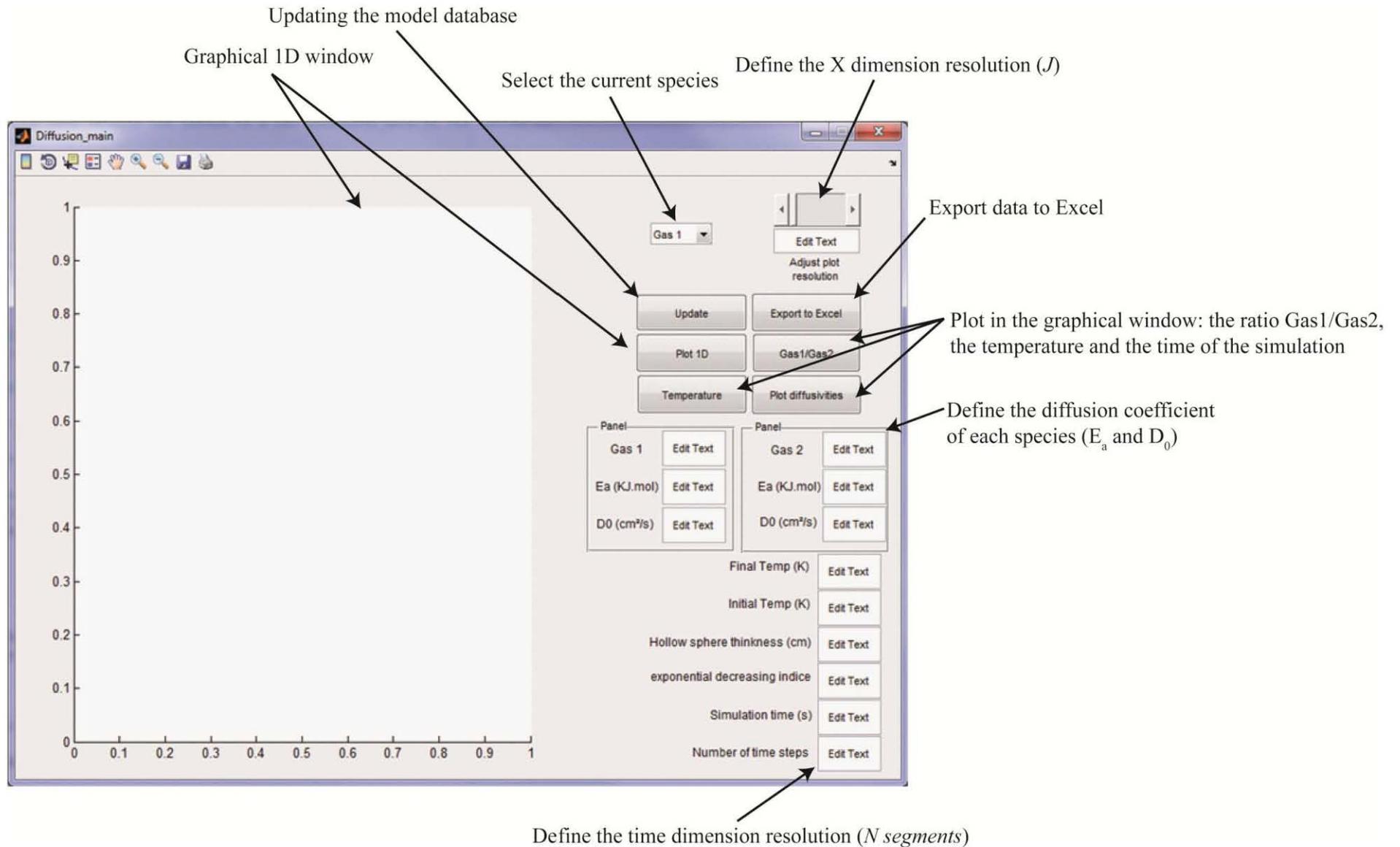


Figure 1: Matlab GUI interface and the different graphical options available

Secondly, we also compare to the experimental databases for thin-source diffusion experiment [Zhang and Cherniak, 2010], for Th diffusion in a diopside melt at 1473 K [Van Orman, 1998] and for Ar diffusion in a rhyolitic melt (experiment RhyAr4-0) at 1375 K [Berhens and Zhang, 2001]. The thin-source experiments are performed at constant temperature (1473 K for Th and 1375 K for Ar) for time = 70.65 hours (Th) and 1800 s (Ar). Such experiments refer generally to diffusion problem in a semi-infinite space with the initial condition that all of the diffusant is at a single location of  $x = 0$ ; and  $C = 0$  at  $x > 0$ . Therefore, the thin source experiments mean diffusion proceeds from the surface of the material into the interior of the material. This mathematical problem is similar to that of random walk in one dimension with gas diffusion goes only in one direction. Hence, the concentration profile (i.e., the solution to this diffusion problem) is given by (Crank 1975; Zhang and Cherniak, 2010):

$$C(x, t) = \frac{M}{(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} = C_0 e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (12)$$

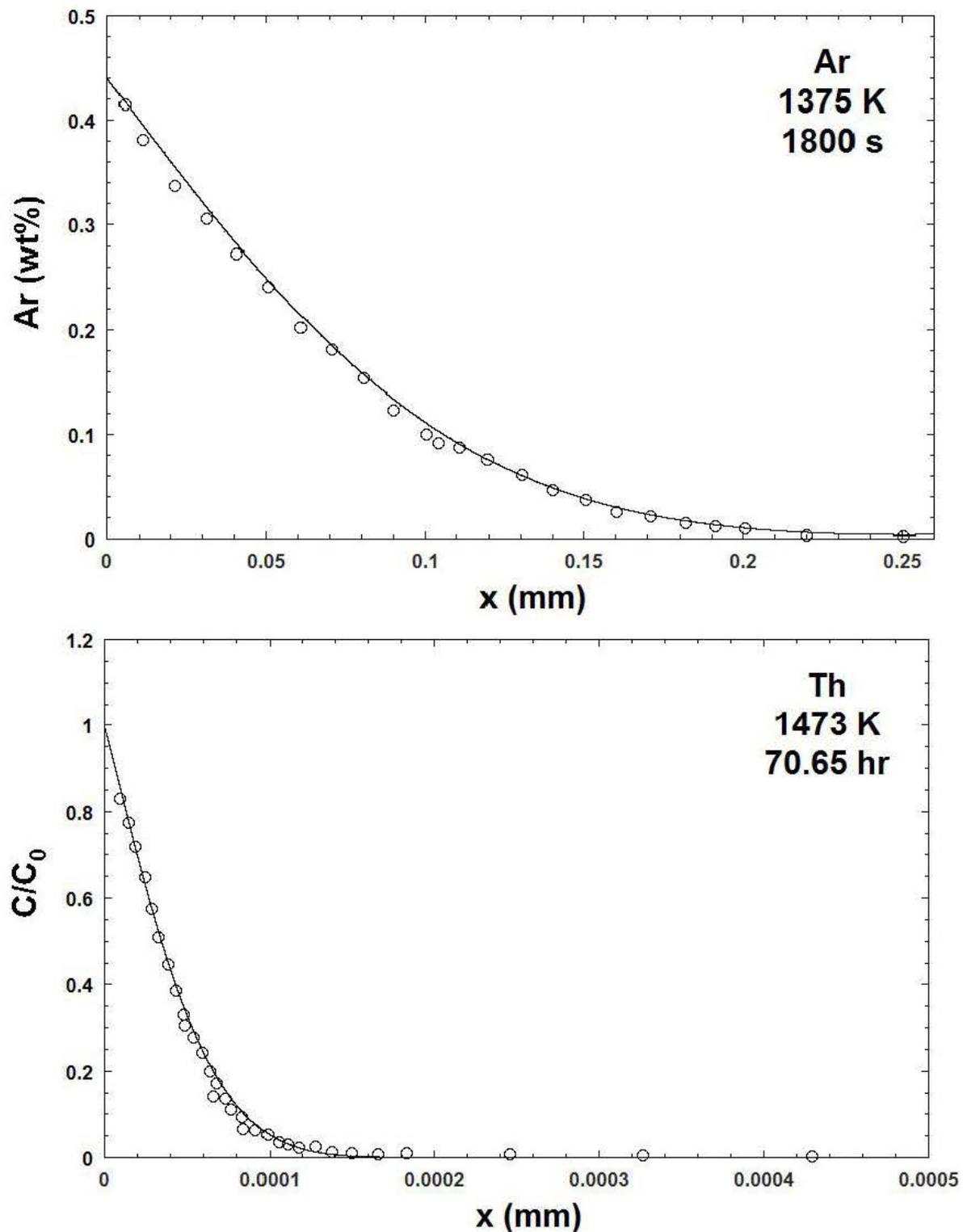
where  $x$  is the distance measured from the surface of the system,  $C_0$  is the concentration at  $x = 0$ ,  $M$  is the initial mass of the diffusant in the system per applied area. This equation (12) derives from equation (5) for the case of constant diffusion  $D$  in a planar source. Thus this problem corresponds to our model description with the sole exception that  $D$  is constant. Therefore the numerical solution of equation (12) can be tested, with the parameters given by the study authors such as  $D$  (at a given  $T$ ), the diffusion distance ( $x$ ), the experiment duration ( $t$ ).

Results are given in Figure 3 and show good reproducibility of the experimental data by the model.

## 6. Conclusions

We provide a thorough mathematical approach for solving time-dependent diffusion equations with an exponential temperature decrease. Model accuracy has been tested with numerical solutions for diffusion equations at constant  $D$  [Crank, 1975]. Also, tests have been performed with an experimental database, for thin-source experiments [Van Orman, 1998; Berhens and Zhang, 2001].

**Acknowledgements:** This work benefited from a financial support from the Agence Nationale de la Recherche [DEGAZMAG project, contract no. ANR 2011 Blanc SIMI 5-6 003] and Region Lorraine. This is CRPG contribution.



**Figure 3:** Results from numerical modeling (black curves) of the experimental data (open circles) for a thin-source experiment for (top) Ar in a rhyolitic melt [Berhens and Zhang, 2001] and (bottom) Th in a diopside melt [Van Orman, 1998]. The diffusion coefficients for Ar and Th used in the model are those experimentally calculated by the authors:  $D_{Ar} = 2.14 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  and  $D_{Th} = 5.3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

## References

- Amalberti, J.**, Burnard, P., Laporte, D., Tissandier, L., Neuville, D.R., in prep. Diffusion of noble gases (He, Ne, Ar) in silicate glasses close to the glass transition: distinct diffusion mechanisms. *Geochimica Cosmochimica Acta*.
- Anderson, A.T.**, 1975. Some basaltic and Andesitic gases. *Rev. Geophys. Space Phys.* 13, 37–55.
- Behrens, H.** and Zhang Y, 2001. Ar diffusion in hydrous silicic melts: implications for volatile diffusion mechanisms and fractionation. *Earth and Planetary Science Letters*, 192, 363–376.
- Crank J.**, 1975/ The Mathematics of Diffusion, second ed. Clarendon Press, Oxford, p413.
- Gonnermann, H.M.** and Mukhopadhyay S., 2007. Non–equilibrium degassing and a primordial source for helium in ocean–island volcanism. *Nature*, 2007, 449, 1037–1040.
- Hort, M.** and Gardner, J., 2000. Constraints on cooling and degassing of pumice during Plinian volcanic eruptions based on model calculations. *Journal of Geophysical research, solid Earth*, 105, 25981–260001
- Jaupart, C.**, 2000. Magma ascent at shallow levels. *Encyclopedia of Volcanoes*, p.237.
- Verhoogen, J., 1951. Mechanics of ash formation. *American Journal of Science*, 249, 729–739.
- Nuccio, P.M.** and Paonita, A., 2001. Magmatic degassing of multicomponent vapors and assessment of magma depth: application to Vulcano Island (Italy). *Earth and Planetary Science Letters*, 193, 467–481.
- Paonita, A.**, Martelli, M., 2007. A new view of the He–Ar–CO<sub>2</sub> degassing at mid–ocean ridges: Homogeneous composition of magmas from the upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 1747–1763.
- Pinti D.**, Wada. N. and Matsuda J., 1999. Neon excess in pumice: volcanological implications. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 88, 279–289.
- Press, W.H.**, Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T. and Flannery, B.P., 2007. *Numerical Recipes: the Art of scientific computing*, (3rd ed.), New York: Cambridge University Press.
- Ruzié, L.** and Moreira, M., 2010. Magma degassing process during Plinian eruptions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 192, 142–150.
- Sparks, R.S.**, 2003. Dynamics of magma degassing. *Volcanic Degassing*. 213, 5–22.
- Sparks, R.S.**, Wilson, J. and Hulme, G., 1978. Theoretical modeling of the generation, movement, and emplacement of pyroclastic flows by column collapse. *Journal of Geophysical Research*, 83, 1727–1739.
- Sparks, R.S.** and Brazier, S., 1982. New evidence for degassing processes during explosive eruptions. *Nature*, 295, 218–220.
- Tait, S.**, Jaupart, C., Vergnolle, S., 1989. Pressure, gas content and eruption periodicity of a shallow, crystallising magma chamber. *Earth and Planetary Science Letters*, 92, 107–123.
- Van Orman, J.A.**, Grove, T.L. and Shimizu, N., 1998. Uranium and thorium diffusion in diopside. *Earth and Planetary Science Letters*, 160, 505–519.

**Zhang, Y.** and Cherniak, D.J., 2010. Diffusion in minerals and melts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 72, p1038

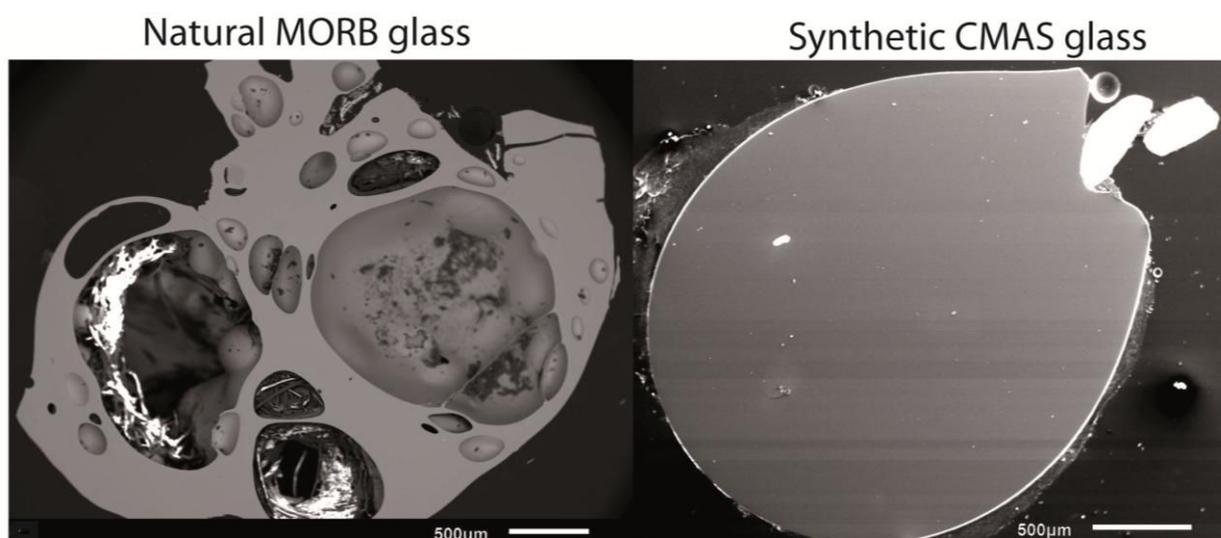


# **C**HAPITRE 5 – CONTRAINTES DE LA DIFFUSION DES GAZ RARES SUR LES PROCESSUS DE FRACTIONNEMENTS EN MILIEU ERUPTIF

Dans ce dernier chapitre, l'enjeu est de montrer l'apport de la modélisation et des données expérimentales sur les contraintes temporelles de fractionnement des gaz rares lors d'éruptions volcaniques. Dans un premier temps, nous utilisons les coefficients de diffusion mesurés dans les MORB naturels afin de contraindre, grâce au modèle numérique, la possibilité d'une perte par diffusion des différents gaz rares, depuis la bulle vers le milieu extérieur, lors d'une trempe d'un liquide basaltique. Dans un second temps, nous utilisons uniquement la modélisation pour identifier et quantifier les paramètres contrôlant le fractionnement des gaz rares lors de la trempe du système.

### 5.1. Diffusion de l'He dans les verres MORB (Mid Oceanic Ridge Basalt) naturels

Une étude de la diffusivité de l'He et de l'Ar dans les systèmes vitreux naturels a également fait l'objet d'une série d'expériences (de type "step heating" voir chapitre 2). Le but étant de confronter les vitesses de diffusivités obtenues dans des systèmes naturels triphasés (verre - bulles – cristaux), avec des systèmes synthétiques bien contraints monophasés (verre). Une comparaison par image MEB (Microscope Electronique à Balayage) entre un verre de MORB naturel et un verre CMAS synthétique est donnée figure 5.1. L'influence de la présence de bulles, de microcristaux, et d'une composition chimique complexe, (verre naturel) sur les phénomènes diffusifs, reste encore mal contrainte.



**Figure 5.1:** comparaison de l'aspect macroscopique d'un verre naturel de MORB (ici un verre AMK de la ride médio-atlantique) et un verre synthétique de type CMAS. Le contrôle des paramètres de trempe et de la composition chimique permet de fabriquer un verre purement constitué de sa phase vitreuse, tandis que dans les verres naturels, la structure macroscopique présente des complexités telles que des bulles ou des microcristaux de trempe qui compliquent l'étude des systèmes de diffusion.

Du fait de la complexité des processus diffusifs, encore discutée dans les systèmes simplifiés, on comprend qu'il est difficile de contraindre les mécanismes de diffusion dans des systèmes naturels. Nous proposons toutefois ici, de confronter les droites d'Arrhénius obtenues expérimentalement pour des verres naturels et synthétiques dans le but d'en déduire des similarités entre les systèmes naturels et leurs homologues simplifiés. Une évaluation des temps de résidence de l'He dans des verres de basaltes est également discutée.

### **5.1.1. Base de données**

Les expériences de diffusion ont été effectuées sur des verres naturels, grâce au protocole expérimental décrit au chapitre 2. Nous avons analysé lors de ces expériences les quantités d'He et d'Ar dégazés par l'échantillon. Au cours de ces analyses, nous avons été confrontés à un problème expérimental prévenant toutes mesures fiables des quantités d'Ar mises en jeu. En effet, les teneurs en gaz rares contenues dans les échantillons naturels sont bien plus faibles que celles que l'on enregistre dans les échantillons synthétiques de haute pression (12 kbar). Ces faibles quantités, nécessitent alors des blancs analytiques relativement bas (généralement inférieurs à 10% de la quantité de gaz totale mesurée). Or, lors de nos analyses d'Ar sur les verres naturels, les valeurs du blanc enregistrées ont été systématiquement supérieures à 10% de la quantité de gaz totale provenant de l'échantillon, pour chaque palier de température. Toutefois, il serait possible de mesurer précisément les quantités Ar si un effort expérimental sur les blancs plus poussé été effectué. A l'opposé, les blancs d'He ont présenté de faibles quantités (< 1%) tout au long des analyses. Cet antagonisme entre les valeurs d'He et d'Ar est naturellement dû à la concomitance entre de la contamination atmosphérique, très riche en Ar (~1% d'Ar dans l'atmosphère terrestre) et très appauvrie en He (phénomène d'échappement de l'He hors de l'atmosphère [[Lie-svendsen et al., 1992](#)]) et les quantités d'Ar extraites à haute et basse températures. A basse température, les diffusivités de l'Ar sont faibles, ce qui induit de faibles quantités d'Ar comparé au blanc de basse température. A haute température, les coefficients de diffusion de l'Ar sont plus élevés, et donc les quantités d'Ar disponibles pour l'analyse sont plus importantes. Toutefois, les blancs à haute température sont également bien plus élevés, et dans notre cas, empêchent toute mesure fiable. Par conséquent, seules les droites de diffusion de l'He pour des verres naturels sont données figure 5.2. Les compositions des basaltes synthétiques et naturels sont

données dans le tableau 5.1. Un résumé des coefficients arrheniens obtenus est donné dans le tableau 5.2.

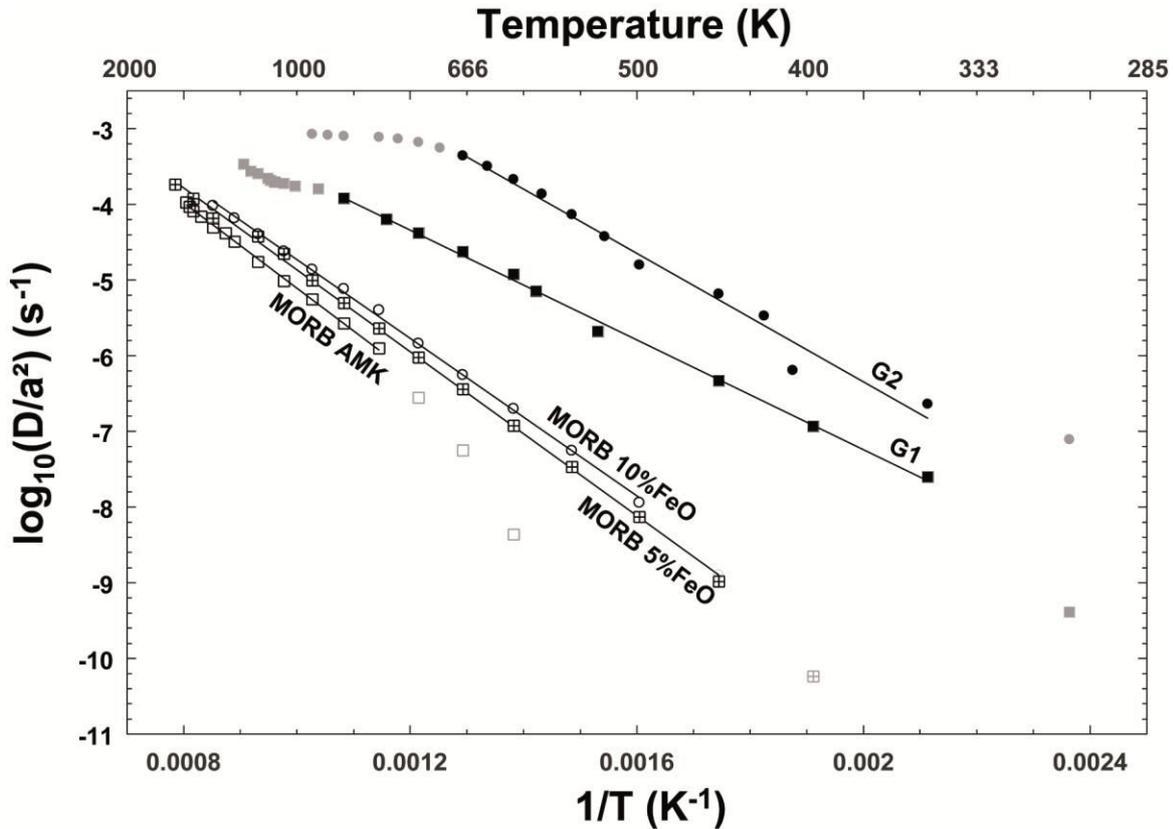
### **5.1.2. Mécanisme de diffusion dans les systèmes vitreux naturels.**

Les mécanismes de diffusion associés aux systèmes synthétiques simplifiés (CMAS) ont été abordés dans le chapitre trois. Les conclusions sur les processus contrôlant la diffusivité des gaz rares peuvent être résumées par :

- Les variations du volume libre (i.e. espace disponible pour accueillir un atome de gaz rares) dans la structure vitreuse sont responsables des comportements non-Arrheniens observés dans les diagrammes  $\text{Log}(T)$  vs.  $1/T$ . Cette notion de volume libre disponible, reproduit bien les déviations observées des droites d'Arrhénius. Par conséquent, les réarrangements tétraédriques au niveau microscopique (qui traduisent la création ou la destruction de volume libre), contrôlent la diffusion des gaz rares. Cette diffusion n'est dès lors plus uniquement un processus purement thermique de "sauts" diffusifs des gaz rares dans la structure vitreuse, mais également un processus lié à la création et destruction des sites disponibles pour effectuer ces "sauts" (i.e. variation du volume libre).

- Les atomes de gaz rares, lourds (Ar) et légers (He) ne sont pas affectés par ces variations structurales de la même façon. On note que dans les verres riches en silice, la structure du réseau vitreux, (plus riche en formateur de réseau) favorise la création de connexions entre les différentes entités de tétraèdres formant la structure. Les atomes d'He, de par leur petite taille, sont alors favorisés par cette connectivité, qui crée des chenaux de diffusion (appelés "fast-path diffusion chanel"). Cette notion de densité du réseau est la base des notions de liquides fort ou fragile données par Angell [1991]. A l'opposé, les atomes d'Ar vont être entravés dans leurs mouvements diffusifs de par leur taille plus importante. Ceci se traduit par une augmentation rapport  $D_{\text{He}}/D_{\text{Ar}}$  en fonction de l'augmentation de la quantité de silice dans le verre. Dans le cas de verres pauvres en silice, cette connexion tétraédrique diminue, mais est compensée par une ouverture du réseau plus grande. En effet, la plus grande quantité de modificateurs de réseaux (i.e. alcalin et alcalino-terreux) généralement associés à ces compositions faibles en formateurs de réseaux (i.e. en atome de Si), favorise les ruptures entre les liaisons des assemblages tétraédriques. Cette ouverture du réseau semble alors

favoriser, sans préférence particulière, les atomes d'Ar et d'He, ce qui conduit à un rapport  $D_{\text{He}}/D_{\text{Ar}}$  plus faible



**Figure 5.2:** Evolution de la diffusion de l'He dans des verres naturels et synthétiques. Les symboles représentent : G2 en cercles pleins, G1 en carrés pleins, MORB naturel à 10% de FeO en cercles ouverts, MORB modifié à 5% de FeO en carrés croisés et MORB naturel AMK en carrés ouverts. Les symboles en gris sont exclus du calcul des droites d'Arrhénius du fait qu'à basse température, les quantités extraites d'He sont faibles (<1% de la quantité totale) et correspondent à des contrôles diffusifs de la géométrie de l'échantillon [McDougall and Harrison 1988]. Les données de "hautes" températures pour le verre G1 ( $T > 960$  K) et G2 ( $T > 800$  K) sont aussi exclues du fait de contrôles diffusifs par des variations du volume libre au sein de la structure vitreuse [Amalberti et al., in prep.].

**Tableau 5.1:** Composition des verres naturels et synthétiques analysés par expérience de "step heating".

wt%	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
AMK 3339	50.2	1.2	14.7		11.0	0.2	7.8	12.0	2.6	0.1	0.1
G1	49.8		15.0				11.0	23.3			
G2	60.0		25.0				5.0	10.0			
MORB 5%FeO	50.3	0.6	15.2	0.01	4.5	0.04	9.5	17.6	1.1	0.2	
MORB 10%FeO	50.9	1.1	15.5	0.02	9.0	0.1	8.0	11.9	2.3	0.3	

**Tableau 5.2:** Coefficients d'Arrhénus ( $E_a$  et  $D_0$ ) obtenus par "step heating" sur les verres naturels et synthétiques de type basaltique.

Nom du verre	Température (K)	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$D_0$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
AMK 3339	723 -1263	107.6	3.3
G1	423 -1103	69.4	1.03
G2	423 - 973	81.2	140.2
MORB 5%FeO	523 - 1273	103.7	3.5
MORB 10%FeO	973 - 1173	92.50	1.2

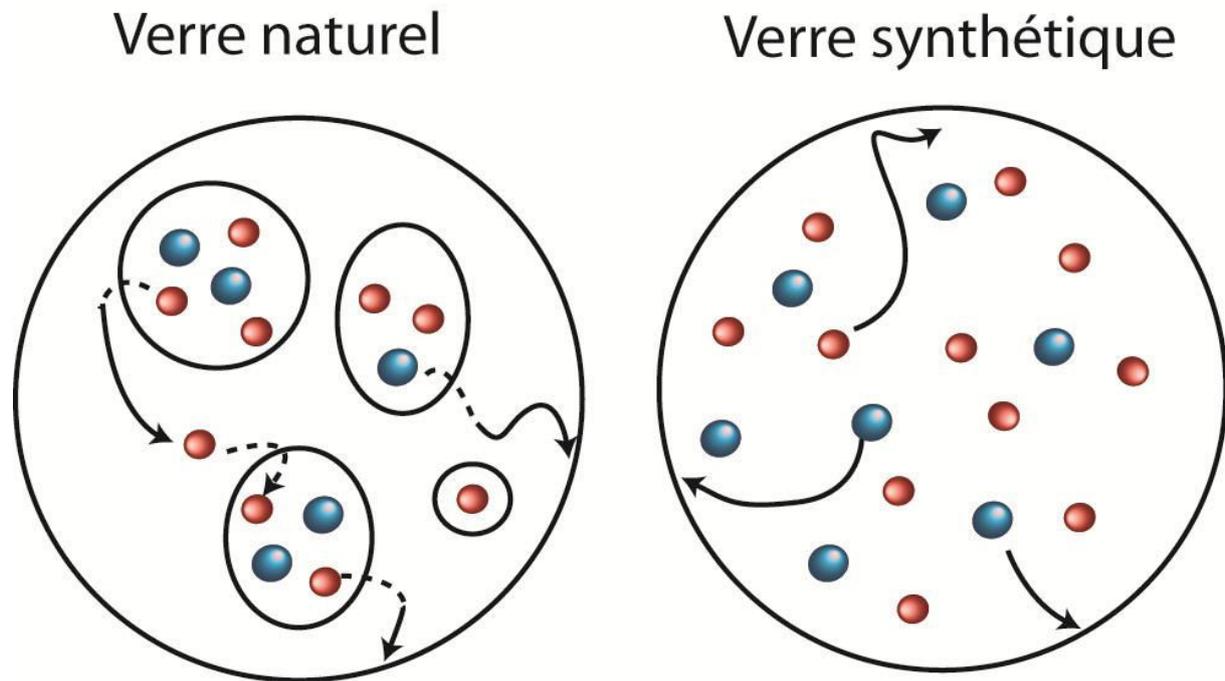
En conséquence, connaissant les processus physiques contrôlant la diffusion dans un verre simplifié, une comparaison avec les droites d'Arrhénus obtenue sur des verres naturels de MORB peut nous donner de précieuses informations sur les phénomènes diffusifs au sein de ces systèmes plus complexes.

Dans un premier temps, notons que l'influence de la quantité de fer présente dans la structure vitreuse ne semble avoir qu'un faible impact sur les processus de diffusion. En effet, l'énergie d'activation des droites d'Arrhénus entre un verre de MORB avec 5wt% (107.1 kJ.mol<sup>-1</sup>) et 10wt% (102.7 kJ.mol<sup>-1</sup>) de FeO présente des différences de l'ordre de ~5% plus importantes pour le verre plus riche en fer : Soit à 1000 K,  $D/a^2_{(Fe5\%)} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  et  $D/a^2_{(Fe10\%)} = 1.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Toutefois, l'influence du fer n'a pas fait l'objet d'une étude plus approfondie, et il est possible que pour un verre synthétique (i.e. sans bulle ni cristaux) contenant 0% de fer et un verre naturel complexe avec 10% de fer, un effet non négligeable peut-être envisageable.

Dans la figure 5.2, les droites d'Arrhénus correspondantes aux verres naturels ne semblent pas présenter de comportements non-Arrheniens significatifs comme observés pour les verres CMAS. On peut en déduire que les variations liées au volume libre dans la structure des MORB naturels restent négligeables, et que la linéarité observée traduit un processus purement thermique. Cependant, l'influence cinétique peut jouer dans l'observation de tels phénomènes. En effet, les distances caractéristiques de migration des unités tétraédriques au sein de la structure vitreuse (qui reflète la variation du volume libre disponible) sont dépendantes du temps alloué au système. Or les expériences réalisées dans les systèmes naturels ont été faites pour 1200 secondes, soit moitié moins que la durée des expériences de "step heating" des échantillons synthétiques. Ces temps restreints peuvent alors expliquer l'absence de comportements non-arrheniens pour les échantillons naturels.

De manière générale, on observe des vitesses de diffusion de l'He plus faibles pour les compositions naturelles que synthétiques, qui peuvent être dues à une plus grande variabilité des éléments alcalins et alcalino-terreux dans les compositions naturelles. En effet, la présence d'éléments tels que le  $K_2O$  ou le  $Na_2O$ , peut conduire à des structures vitreuses plus dépolymérisées, et donc potentiellement moins connectées au niveau des assemblages tétraédriques, ce qui favorise moins la diffusion de l'He. Ceci peut expliquer la différence entre les vitesses de diffusion élevées, enregistrées dans les CMAS et les vitesses de diffusion plus faibles dans les MORB. Cependant, aucune étude de viscosité n'a été faite sur ces échantillons, et la résistance à la déformation du réseau silicaté des MORB en fonction de la température reste inconnue. De plus, les écarts de diffusivités sont relativement importants comparés aux variations entre les différentes compositions chimiques (voir tableau 5.1), surtout du point de vue des teneurs des modificateurs de réseaux ( $MgO-CaO-Na_2O-K_2O$ ) qui restent sensiblement assez proches entre les deux types de verre (~35% pour le G1 et ~25% pour les MORB). Ceci suggère que d'autres facteurs peuvent intervenir dans la variabilité des coefficients de diffusions observés. En effet les échantillons naturels présentent de nombreuses vésicules contenues dans la matrice vitreuse (voir figure 5.1). Ceci induit que les gaz rares, qui sont des éléments extrêmement volatils, vont se concentrer préférentiellement dans la phase gazeuse. Lors des expériences de "step heating" (voir chapitre 2) les gaz rares, vont devoir alors se re-solubiliser via l'interface bulle/verre puis, seulement après, diffuser dans le verre (l'atome peut également se re-solubiliser dans la bulle depuis le verre, voir figure 5.3). Cette étape supplémentaire, inexistante dans les compositions synthétiques puisque ne présentant pas de phase bullée (figure 5.1), peut alors influencer les vitesses de diffusion. Il en résulte une différence entre la diffusivité de la matrice (ou du réseau silicaté) et la diffusivité globale (dite "bulk" comprenant cette étape de re-solubilisation). Une illustration du phénomène est donnée dans la figure 5.3. Les plus faibles vitesses de diffusion enregistrées pour les compositions naturelles peuvent alors refléter cette étape de solubilisation supplémentaire requise, qui "freine" les processus de diffusion.

Toutefois, une investigation plus poussée est nécessaire afin de quantifier, si cet effet existe, l'influence sur les mécanismes diffusifs. Pour cela, il nous faut synthétiser différents verres dont chacun doit présenter une population de taille unique de bulles identiques et homogènes. Par analyse des coefficients de diffusion de chacun de ces verres, il serait alors possible d'investiguer l'influence du rapport volume/surface des bulles sur les mécanismes de diffusion et de quantifier cet effet.



**Figure 5.3:** Comparaison schématique de la structure macroscopique entre un verre naturel et synthétique. Les cercles bleus et rouges représentant les gaz rares et les cercles blancs les bulles. Les flèches pleines représentent la diffusion dans la matrice et les flèches en pointillés représentent l'étape de re-solubilisation. Le mécanisme de re-solubilisation via l'interface bulle/verre semble être un processus ralentissant les diffusivités enregistrées dans les verres basaltiques naturels (voir Figure 5.1).

### 5.1.3. Conservation des gaz rares au sein des verres basaltiques

Les vitesses de diffusion au sein des systèmes naturels et synthétiques, nous permettent cependant de contraindre les degrés d'échappement (i.e. de pertes diffusives par le système) des gaz rares (He, Ne, Ar, etc.) lors de la mise en place des verres basaltiques. En effet, la quantité des différents gaz rares présents dans les bulles des échantillons de MORB, est un paramètre clef dans la compréhension des compositions des gaz rares mantelliques [Sarda and Graham, 1990; Kingsley and Schilling, 1995; Burnard, 1999; Honda and Patterson, 1999; Tucker et al., 2012; Mukhopahdyay, 2012; Burnard et al., 2014; Moreira and Sarda 2000] et du suivi du dégazage magmatique [Colin et al., 2011; Marty and Zimmermann 1999; Burnard et al., 2002, 2003]. Les gaz rares analysés dans ces bulles, présentent de surcroît une faible contamination atmosphérique, ce qui les rend d'autant plus précieux. Ils sont donc généralement utilisés comme traceurs isotopiques et élémentaires du magma.

Colin et al., [2011] ont montré, par l'analyse d'ablation laser de vésicules de MORB naturels, que la majorité de leurs échantillons montre des variations des quantités d'He, d'Ar et de CO<sub>2</sub> cohérentes avec un dégazage contrôlé par la solubilité des gaz lors du fractionnement liquide/vapeur. Un de leur échantillon, provenant de la ride médio-océanique (échantillon N°CH98DR11), montre cependant de larges variations dans les rapports He/Ar pour des rapports Ar/CO<sub>2</sub> constants. Cette variation des rapports élémentaires gaz rares - CO<sub>2</sub> a été interprétée par Colin et al., comme une perte par diffusion de l'He au détriment de l'Ar et du CO<sub>2</sub>, due aux différentes vitesses de diffusion de ces trois éléments. Ainsi, l'He diffuserait depuis la vésicule, vers l'extérieur du système, contrairement à l'Ar et au CO<sub>2</sub>, qui resteraient piégés dans la bulle.

Alors que Colin et al., [2011] n'avaient pas accès aux différents coefficients de diffusion des gaz rares considérés pour des compositions basaltiques, nous pouvons ici utiliser nos valeurs de diffusivités afin de contraindre les temps nécessaires pour simuler une perte d'He ainsi que d'Ar à travers une paroi de verre (de l'ordre ~2.5 mm pour un MORB) entre la bulle et l'atmosphère dans le but d'évaluer si l'hypothèse de Colin et al., est réalisable.

L'extrapolation des droites d'Arrhénius pour l'He et pour l'Ar dans le verre basaltique G1 pour des températures proches de l'eau de mer au niveau du plancher océanique (~4°C) nous donne des valeurs de diffusion pour l'He de  $1.7 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et pour l'Ar, de  $5.6 \times 10^{-40} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . On obtient donc des temps diffusifs d'environ ~500 000 ans pour perdre ~50% d'He et d'environ  $4 \times 10^{37}$  ans pour ~50% de l'Ar. Ces temps diffusifs, sont calculés grâce au modèle numérique mis en place au chapitre 4, avec un coefficient de diffusion constant (i.e. pour une température fixe de 4°C). Ces temps calculés sont considérablement plus longs (voire irréalisables pour l'Ar) que les âges des échantillons eux-mêmes (provenant de la zone volcanique MAR). Il est donc clair que les processus diffusifs de très basses températures (~4°C) ne peuvent pas expliquer les pertes d'He enregistrées dans les bulles des verres de type MORB.

Cependant, en dépit du contact brutal entre le magma basaltique chaud (T = 1150°C) et l'eau de mer à ~4°C, la trempe du verre n'est pas instantanée et permet une diffusion de l'He et de l'Ar durant le processus de refroidissement. Il est alors possible de modéliser précisément ce refroidissement en utilisant le modèle numérique mis en place au Chapitre 4. Il suffit de considérer l'état initial (t = 0) du système à une température homogène de 1150°C. En faisant cette modification, il devient possible de résoudre les équations de la diffusion pour un transfert de chaleur depuis le liquide chaud vers le milieu extérieur froid. On considère

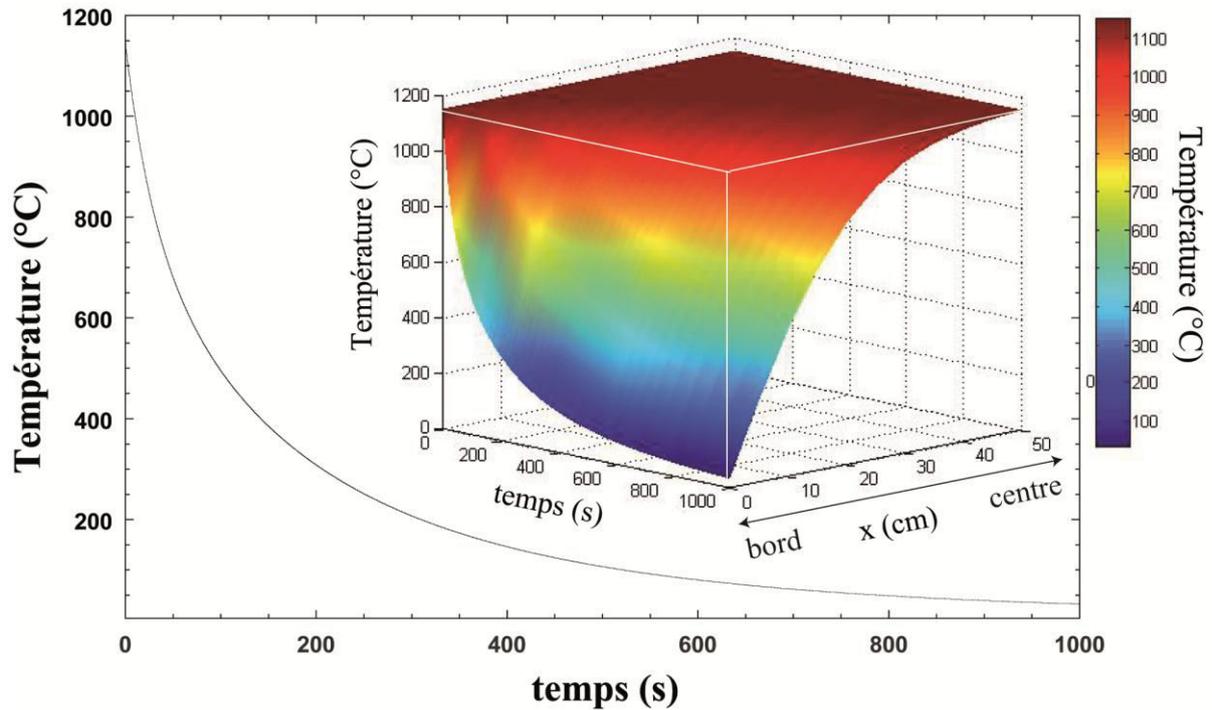
uniquement la perte de chaleur du corps initial, et donc on néglige ici la chaleur latente produite par la cristallisation du magma. Le coefficient de diffusion pris en compte dans le modèle est donc celui de la diffusivité thermique ( $\kappa$ ) du verre basaltique, donnée par l'équation 5.1 ci-dessous:

$$\kappa = \frac{k}{\rho C_p} \quad (5.1)$$

avec  $k$  la conductivité thermique,  $\rho$  la densité et  $C_p$  la capacité calorifique du verre. Les " $k$ " et " $\rho$ " pour un verre basaltique sont de  $9.87 \text{ J}/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C})$  et  $2.11 \text{ g}/\text{cm}^3$  respectivement [Robertson et Peck, 1974] et le  $C_p$  est mesuré à  $27.87 \text{ J}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$  (pour  $T = 1150^\circ\text{C}$ ) par les expériences de calorimétries effectuées sur le verre CMAS G1 (Chapitre 3). Ainsi, la diffusivité thermique ( $\kappa$ ) du verre basaltique peut être estimée à  $\sim 0.18 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . Les résultats (voir Figure 5.4) nous donnent donc un temps caractéristique de refroidissement de l'interface d'environ 15 min, pour un taux de refroidissement exponentiel ( $v$ ) d'environ  $\sim 9^\circ\text{C}/\text{s}$  (voir équation 5.2).

$$T(t) = (T_Q - T_L)e^{-\frac{vt}{T_Q}} + T_L \quad (5.2)$$

avec  $T_Q$  la température initiale ( $1150^\circ\text{C}$ ),  $T_L$  la température finale ( $4^\circ\text{C}$ ),  $t$  le temps (s) et  $v$  le coefficient exponentiel du refroidissement du système ( $\sim 9^\circ\text{C}/\text{s}$ ). Il en résulte donc que l'He a la possibilité de diffuser en dehors de la phase bullée pendant ce temps d'équilibre entre l'intérieur du système et l'eau de mer extérieure. Pour les conditions de refroidissement données dans la figure 5.4, le temps requis pour perdre une partie de l'He contenu dans la bulle, à travers une paroi de verre de  $\sim 2.5 \text{ mm}$  est du même ordre que celui donné pour  $4^\circ\text{C}$ , soit 500 000 ans (du fait du refroidissement rapide de l'interface et de la distance de  $\sim 2.5 \text{ mm}$  à parcourir). Néanmoins, si l'on considère maintenant que la distance caractéristique de diffusion est de l'ordre de  $\sim 0.6 \text{ mm}$ , au lieu des  $2.5 \text{ mm}$  considérés (très probablement due à la présence de craquelures dans le verre lors du refroidissement), il est alors possible de perdre jusqu'  $\sim 10\%$  de l'He contenu dans la bulle. Pour ces conditions de refroidissement (15 min et  $v \approx 9^\circ\text{C}/\text{s}$ ), la distance de diffusion de l'Ar est négligeable, soit une perte nulle de l'Ar contenu dans la bulle



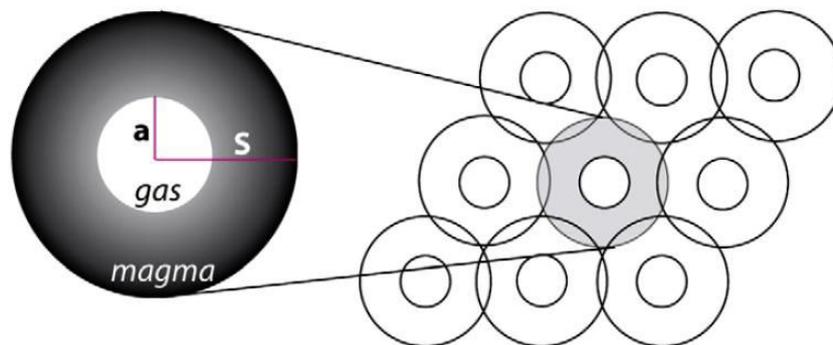
**Figure 5.4:** Représentation du refroidissement du basalte chaud en contact avec l'eau de mer froide. Le schéma représente le refroidissement de la lave à 1150°C (1423 K) en fonction du temps et de la profondeur de l'échantillon. La courbe représente la chute de température au niveau du bord du système (i.e. du contact avec l'eau de mer).

Ces résultats impliquent que la perte d'He d'un verre basaltique est sensible au refroidissement, ce qui nécessite une évaluation de la distance de diffusion des gaz rares dans le verre. Il en résulte que pour une interprétation rigoureuse des rapports He/Ar ainsi que des rapports isotopiques en He dans les verres (i.e. l'He perdu par processus cinétique subit également un fractionnement isotopique), une étude préliminaire des pertes diffusives en He est requise. Le test idéal est alors d'utiliser le protocole d'analyse bulle par bulle d'écrit par Colin et al., [2011].

## 5.2. Utilisation du modèle numérique sur les contraintes temporelles du "re-gazage"

### 5.2.1. Influence des coefficients de diffusion sur les concentrations en gaz rares lors du refroidissement d'un système magmatique

Il a été récemment montré par Ruzié et Moreira [2010], que les tendances des rapports élémentaires  $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  et isotopiques  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ , enregistrées dans les bulles de ponces de la dernière éruption plinienne de la montagne pelée en Martinique (nommée P1 et datée à  $650\pm 20$  ans BP par Westercamp et Traineau [1983]) peuvent être expliquées par un phénomène de dégazage cinétique précédent l'éruption. Le modèle physique, donné par Proussevitch et al., [1993], est illustré dans la figure 5.5. La composition des gaz rares dans la couche de liquide à l'état initial est considérée comme atmosphérique et résultant d'une contamination liée à un apport d'eau de mer dans le réservoir magmatique (provenant potentiellement de la déshydratation d'une plaque subductée environnante). Ruzié et Moreira [2010] considèrent donc des conditions isothermes ( $850^\circ\text{C}$ ) et isobares (250 MPa) représentatives de leur système, et correspondant à des vitesses de diffusion de  $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $^{40}\text{Ar}$  (dans un liquide rhyolitique) [Drapper et Carroll, 1995]. Les diffusivités des isotopes de l'Ar (38-36) sont estimées grâce à la loi de Graham (chapitre 1.3.5, équation 1.18). Ils considèrent également des vitesses de diffusion du  $^{84}\text{Kr}$  à  $\sim 0.4 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $850^\circ\text{C}$  et 250MPa).



**Figure 5.5:** représentation schématique du modèle de Proussevitch et al., [1993]. Le modèle considère un ensemble de cellules, de volume fini, dont le centre est occupé par une bulle. A  $t = 0$ , la couche d'épaisseur  $S$ , est saturée en gaz rares atmosphériques, qui diffusive alors vers la bulle.

Malheureusement, une comparaison de notre modèle numérique, avec le modèle de Proussevitch et al., [1993], utilisé par Ruzié et Moreira (dans le but de confirmer l'hypothèse d'un processus de fractionnement lors du dégazage magmatique dans le liquide) est encore impossible. Il nous faudrait alors changer les conditions initiales et aux limites (et donc la physique de notre modèle) pour modéliser ce type de phénomène (i.e. couche de liquide/verre saturée en gaz rares à  $t = 0$  et de volume fini qui diffusent vers la bulle). Cependant, il peut être envisagé, que la contamination atmosphérique observée dans les bulles de ponces de l'éruption P1 est le résultat de l'incorporation de gaz rares lors de l'éjection de fragments de lave à haute température ( $850^{\circ}\text{C}$ ), qui refroidissent en contact avec l'atmosphère ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ). Ainsi, à l'opposé du modèle de Ruzié et Moreira, nous proposons ici de tester cette possibilité : expliquer les tendances des rapports élémentaires et isotopiques mesurées dans les bulles de ponces grâce au modèle numérique décrit au chapitre 4 (modèle de "re-gazage").

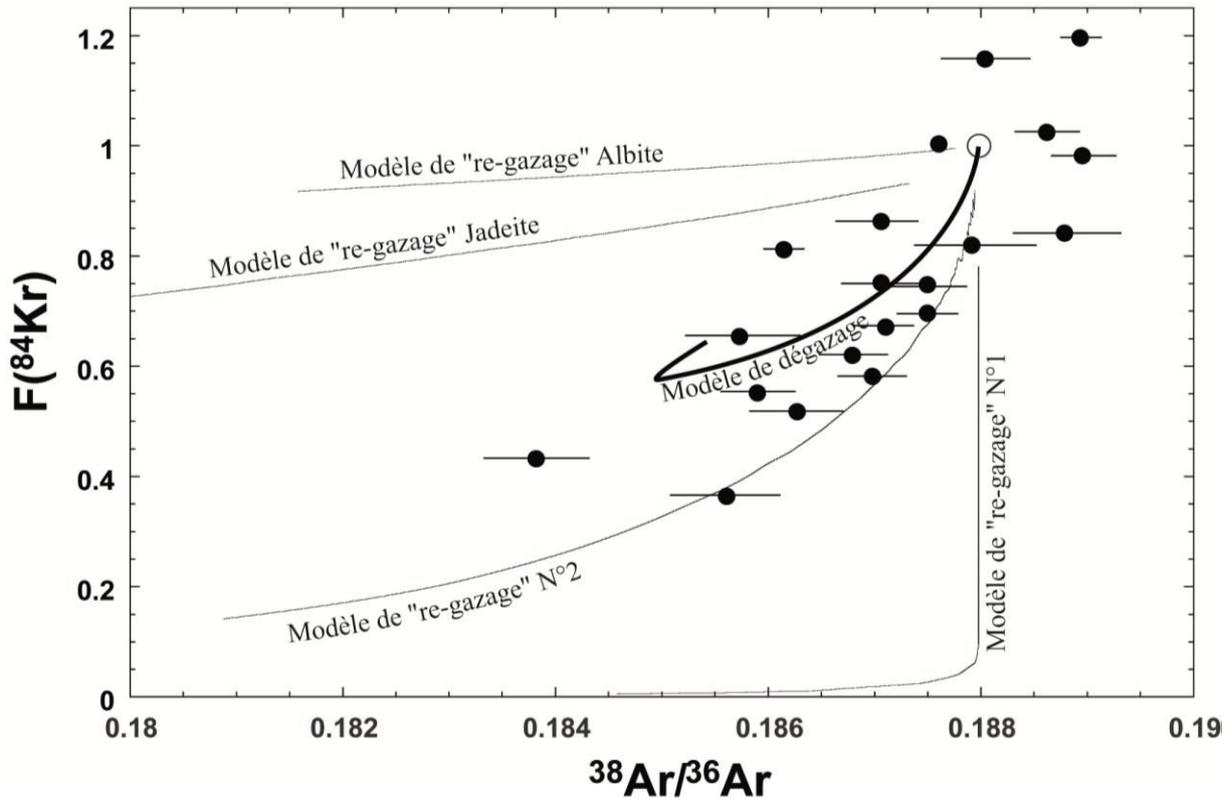
Ainsi, à l'état initial ( $t = 0$ ) le système, vide en gaz d'intérêt, va progressivement incorporer des gaz rares atmosphériques depuis la couche extérieure (interface atmosphère/liquide) vers la bulle, tout en subissant une baisse exponentielle en temps de la température due à la trempe du verre. Nous ne pouvons donc pas utiliser les coefficients donnés par Ruzié et Moreira [2010], puisque leur modèle est isotherme ( $850^{\circ}\text{C}$ ). Toutefois, Matsuda et al., [1989] ont calculé expérimentalement deux vitesses de diffusion du  $^{84}\text{Kr}$  à  $7.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $800^{\circ}\text{C}$ ) et  $2.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) pour une composition d'obsidienne. Notons que la valeur donnée pour  $1000^{\circ}\text{C}$  est possiblement perturbée par une fonte partielle du verre. Dans le cas de l' $^{40}\text{Ar}$ , nous utilisons les données de Draper et Carroll [1995]. Les isotopes de l'Ar (38-36) sont également estimés avec la loi de Graham. Les coefficients (i.e. énergie d'activation  $E_a$  et coefficients pré-exponentiels  $D_0$ ) des différentes simulations sont résumés dans le tableau 5.3. Les conditions de simulation sont:  $T_{\text{initial}} = 1123 \text{ K}$ ,  $T_{\text{final}} = 300 \text{ K}$ ,  $t = 500 \text{ s}$ ,  $v = 5 \text{ K/s}$  (voir équation 5.2) et la distance bulle-paroi =  $1 \times 10^{-4} \text{ cm}$ . Ainsi, les diffusivités, en fonction de la température, sont en première approximation contraintes par une droite d'Arrhénius (équation 1.8, chapitre 1.3.2) : on ne considère pas de comportements non-arrhéniens pour des raisons de modélisation et de manque de données.

On remarque alors que la diffusivité du  $^{84}\text{Kr}$ , calculée sur la base des données expérimentales de Matsuda et al., [1989] est de  $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $850^{\circ}\text{C}$ , ce qui représente une vitesse quatre fois plus faible que celle considérée par Ruzié et Moreira [2010] ( $\sim 4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la même composition et température). L'utilisation de coefficients de diffusion du  $^{84}\text{Kr}$  aussi élevés n'est cependant pas justifiée dans le modèle de dégazage de Ruzié et Moreira. Même, en considérant une erreur de 100% sur le coefficient de diffusion du  $^{84}\text{Kr}$  à

1000°C (qui pourrait être l'origine de cette variabilité) on obtient des vitesses  $\sim 1.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 850°C, bien loin de la vitesse de diffusion estimée par Ruzié et Moreira ( $\sim 4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Les résultats du modèle (figure 5.6) sont comparés aux mesures des rapports  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  et  $F(^{84}\text{Kr})$  effectuées dans les bulles des verres de ponces [Ruzié et Moreira, 2010]. Les coefficients de diffusion utilisés sont ceux dérivés de Matsuda et al., [1989] et de Draper et Carroll [1995] (modèle de "re-gazage" N°1). On a également représenté les résultats du modèle pour une erreur de 100% sur le coefficient du  $^{84}\text{Kr}$  à 1000°C (modèle de "re-gazage" N°2). Pour comparaison, nous donnons également les résultats du modèle de dégazage proposé par Ruzié et Moreira [2010] pour un coefficient de diffusion du  $^{84}\text{Kr}$  anormalement élevé.

**Tableau 5.3:** paramètre arrheniens des différents gaz rares utilisés dans les simulations de la figure 5.6.

Modèle de "re-gazage" N°1			
	Ea kJ/mol	D0 cm <sup>2</sup> /s	
<sup>40</sup> Ar	152.5	0.0204	Draper et Carroll [1995]
<sup>38</sup> Ar	152.5	0.0209	Loi de Graham
<sup>36</sup> Ar	152.5	0.0215	Loi de Graham
<sup>84</sup> Kr	61.12	$7.08 \times 10^{-8}$	Matsuda et al., [1989]
Modèle de "re-gazage" N°2			
	Ea kJ/mol	D0 cm <sup>2</sup> /s	
<sup>40</sup> Ar	152.5	0.0204	Draper et Carroll [1995]
<sup>38</sup> Ar	152.5	0.0209	Loi de Graham
<sup>36</sup> Ar	152.5	0.0215	Loi de Graham
<sup>84</sup> Kr (100%)	100.5	$5.84 \times 10^{-6}$	Matsuda et al., [1989]
Modèle de "re-gazage" Albite			
	Ea kJ/mol	D0 cm <sup>2</sup> /s	
<sup>40</sup> Ar	133	$8.91 \times 10^{-4}$	Roselieb et al., [1992]
<sup>38</sup> Ar	133	$9.14 \times 10^{-4}$	Loi de Graham
<sup>36</sup> Ar	133	$9.36 \times 10^{-4}$	Loi de Graham
<sup>84</sup> Kr	168	$2.75 \times 10^{-2}$	Roselieb et al., [1992]
Modèle de "re-gazage" Jadéite			
	Ea kJ/mol	D0 cm <sup>2</sup> /s	
<sup>40</sup> Ar	142.0	$8.32 \times 10^{-4}$	Roselieb et al., [1995]
<sup>38</sup> Ar	142.0	$8.53 \times 10^{-4}$	Loi de Graham
<sup>36</sup> Ar	142.0	$8.77 \times 10^{-4}$	Loi de Graham
<sup>84</sup> Kr	179.0	$2.75 \times 10^{-2}$	Roselieb et al., [1995]



**Figure 5.6:** Comparaison des modèles de "re-gazage" (courbes noires fines) et de dégazage (courbe noire épaisse) avec les rapports isotopiques  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  vs.  $F(^{84}\text{Kr})$  mesurés dans des bulles de ponces (cercles noirs pleins) [Ruzié et Moreira, 2010]. Le cercle vide représente le pôle de composition atmosphérique.  $F(^{84}\text{Kr})$  représente le rapport  $(^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar})_{\text{bulle}} / (^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar})_{\text{atmo}}$ , où les indices bulle et atmo représentent le ratio dans la bulle et à l'atmosphère. Les conditions de simulation des modèles de "re-gazage" sont données tableau 5.3. Le modèle N°1 correspond au coefficient de diffusion du  $^{84}\text{Kr}$  donné par Matsuda et al., [1989]. Le modèle N°2 correspond à une erreur de 100% sur la donnée du coefficient de diffusion à 1000°C de Matsuda et al., [1989]. Les modèles Jadeite et Albite sont contraints avec les coefficients de diffusions donnés pour ces compositions. Voir Tableau 5.3 pour références

Nous proposons également dans la figure 5.6, les résultats de la simulation d'un phénomène de "re-gazage" basés sur des coefficients de diffusions ( $^{40}\text{Ar}$  et  $^{84}\text{Kr}$ ) mesurées dans des compositions jadeitiques et albitiques [Roselieb et al., 1992; 1995]. Les isotopes de l'Ar sont estimés avec la loi de Graham. Les paramètres d'Arrhénius pour ces deux compositions sont donnés dans le tableau 5.3.

On remarque alors que les courbes des différents modèles de "re-gazage" encadrent bien les rapports isotopiques mesurés dans les bulles de ponces. Il est donc possible qu'un processus de "re-gazage", lors de l'entrée d'éjecta chaud (850°C) dans une atmosphère froide (~25°C) pour un refroidissement de l'ordre de la centaine de degrés par seconde (~500 secondes), puisse expliquer les rapports en gaz rares mesurés dans les verres de ponces. Cela reste toutefois à confirmer avec les coefficients de diffusions pour une composition de ponce, qui malheureusement ne sont pas disponibles. Le manque de données limite donc les interprétations, et notamment les temps et taux de refroidissement requis (pour une distance bulle-paroi connue) pour expliquer les rapports des gaz rares mesurés par Ruzié et Moreira [2010].

Il est donc de première importance, lorsque l'on souhaite contraindre les temps éruptifs qui expliquent les fractionnements mesurés au sein d'un échantillon (grâce à un modèle numérique), de mener au préalable une étude complète de la diffusion des gaz d'intérêt dans le milieu considéré.

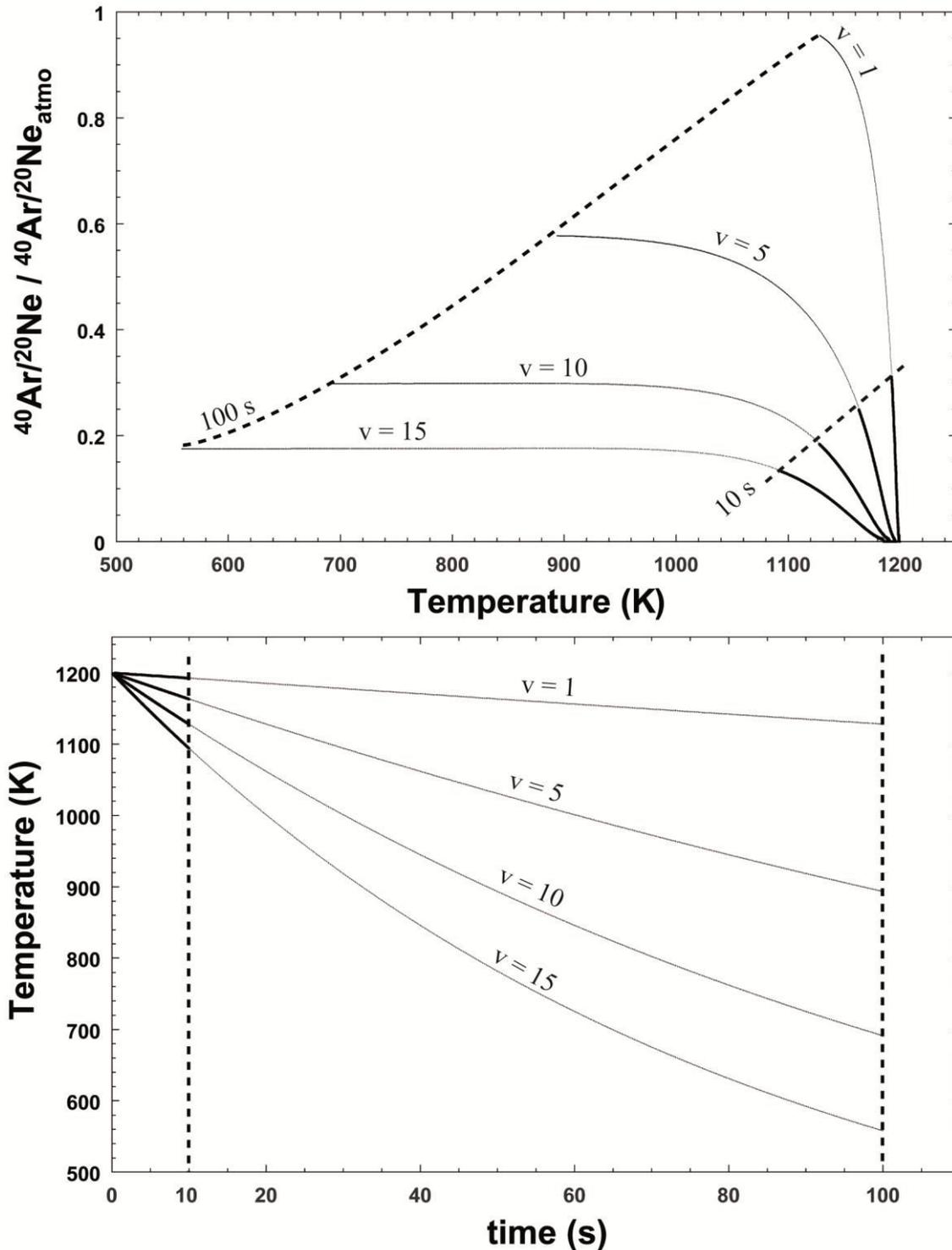
### **5.2.2. Reconstruction de la cinétique de refroidissement d'une ponce par le fractionnement des gaz rares**

Un des aspects les plus importants de l'étude des concentrations en gaz rares dans les bulles de ponces, est de remonter aux temps éruptifs qui ont permis à l'échantillon d'acquérir les concentrations que l'on mesure post-éruption. Les fractionnements élémentaires et isotopiques observés dans ces ponces peuvent alors nous donner de précieuses informations sur la durée de l'éruption elle-même. De plus, la phase vésiculée présente de fortes contaminations atmosphériques, ce qui laisse suggérer que des phénomènes de "re-gazage" sont possibles, lors de l'entrée des éjectas volcaniques chauds dans l'air. Comme discuté précédemment (chapitre 5.2.1), cette hypothèse semble pouvoir expliquer les rapports  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  et  $F(^{84}\text{Kr})$  mesurés par Ruzié et Moreira [2010], sur la base de coefficients de diffusion proches de la composition des ponces. Toutefois le manque de données limite la détermination des temps de mise en place de ces laves. On peut donc se poser la question : "Peut-on réellement utiliser les gaz rares pour contraindre le refroidissement d'une ponce ?".

Pour cela, il faudrait alors être capable de calculer un temps d'éruption qui correspondrait au rapport de différent gaz rares que l'on mesure dans la bulle. Ainsi, pour un rapport élémentaire (ou isotopique) en gaz rares donné, correspond un temps de diffusion unique contraint par une distance spécifique bulle-paroi, un temps et un taux de refroidissement particulier, ainsi qu'une température initiale et finale du système bien définie. Cependant, un seul rapport gaz rares (élémentaire ou isotopique) équivaut à plusieurs temps de mise en place, sur la gamme de possibilité qu'offre la variation des paramètres du système (distance bulle-paroi, temps et taux de refroidissement, température initiale et finale). En conséquence, seule la combinaison de plusieurs rapports gaz rares permet de contraindre entièrement le système. D'un autre côté, si l'on connaît assez précisément l'ensemble des paramètres de mise en place de la lave, alors on est capable de prédire les rapports en gaz rares que le système doit enregistrer. Ainsi, en se basant sur des coefficients de diffusion robustes, et en supposant un système assez bien contraint, il est possible de reconstruire le chemin thermique d'une lave. L'utilisation du modèle numérique est alors indispensable pour suivre les variations des coefficients de diffusion le long du refroidissement du magma. Dans le cadre de cette thèse, on se place dans un processus de contamination atmosphérique via l'interface liquide/verre dans le panache mantélique. On fait l'hypothèse que le verre est vide en gaz d'intérêt. Les rapports calculés correspondent alors à un processus cinétique de traversée du verre par les gaz atmosphériques.

### **5.2.2.1. Influence des paramètres liés au refroidissement du magma**

Dans un premier temps, il peut être important de regarder l'influence des paramètres temporels (temps de simulation et taux de refroidissement) sur les rapports en gaz obtenus dans le cadre d'une simulation bien contrainte (distance bulle-paroi, température initiale et finale et composition du système donné). A cette fin, on choisit de regarder l'évolution du rapport  $^{40}\text{Ar}/^{20}\text{Ne}$  normalisé à l'atmosphère : Soit  $F(^{40}\text{Ar}) = (^{40}\text{Ar}/^{20}\text{Ne})_{\text{bulle}} / (^{40}\text{Ar}/^{20}\text{Ne})_{\text{atmo}}$  pour des coefficients de diffusions de  $^{40}\text{Ar}$  et de  $^{20}\text{Ne}$  donnés au Chapitre 3 pour un verre CMAS synthétique de composition basaltique (verre G1). Notons que, en première approximation et pour des raisons de modélisations, les données expérimentales sont caractérisées par une seule droite d'Arrhénius (voir chapitre 3). Ces coefficients "simplifiés" sont donnés dans le tableau 5.4. Il devient alors possible de suivre l'évolution du rapport  $F(^{40}\text{Ar})$  en fonction du refroidissement du système. L'évolution du fractionnement est représentée dans la figure 5.7a.



**Figure 5.7:** (a) évolution du fractionnement élémentaire  $F(^{40}\text{Ar}) = (\text{Ar}/\text{Ne})_{\text{bulle}}/(\text{Ar}/\text{Ne})_{\text{atmo}}$  en fonction du temps de simulation et du taux de refroidissement ( $v$ ) de la lave et (b) courbes de refroidissement correspondant au taux ( $v$ ) indiqués en (a). Les  $v$  sont les coefficients exponentiels de la température (voir équation 5.2). Les courbes foncées représentent les simulations pour 10s, et les courbes claires représentent les simulations à 100s. On remarque que pour une composition et température initiale du système données, le temps de simulation contrôle uniquement l'extension du fractionnement, tandis que le maximum de fractionnement est contrôlé par le taux de refroidissement ( $v$ ).

**Tableau 5.4:** coefficients de diffusion simplifiés des gaz rares pour la composition G1, utilisés dans la simulation de la figure 5.7.

Coefficients G1 "simplifiés"		
	$E_a$ kJ.mol	$D_0$ cm <sup>2</sup> /s
<sup>40</sup> Ar	142.2	$3.21 \times 10^{-2}$
<sup>20</sup> Ne	92.2	$6.52 \times 10^{-4}$

On remarque que les temps de refroidissement (10 ou 100 secondes ici) n'influencent pas la tendance du fractionnement  $F(^{40}\text{Ar})$ , mais uniquement son extension (figure 5.7a). A l'opposé, le taux de refroidissement ( $v$  voir équation 5.2) a un impact direct sur les valeurs maximales du fractionnement qu'enregistrent la bulle. En d'autres termes, pour un système de composition donnée avec une température initiale et finale définie, la tendance de fractionnement des gaz rares est uniquement contrôlée par le taux ( $v$ ) de refroidissement, qui traduit la façon (exponentielle ou linéaire) dont une lave se trempe ou se refroidit. Le temps alloué à un tel système, n'influence pas l'amplitude maximale du fractionnement au cours de son histoire thermique.

#### 5.2.2.2. Exemple théorique

Regardons, maintenant que l'influence des paramètres liés au refroidissement du magma (influence majeur de  $v$ ) est bien contrainte sur nos systèmes de "re-gazage", l'évolution des rapports sur une plus large gamme de gaz rares (<sup>4</sup>He, <sup>20</sup>Ne, <sup>40</sup>Ar, <sup>36</sup>Ar et <sup>84</sup>Kr), donnée par Roselieb et al., [1992] pour une composition Albititique (<sup>36</sup>Ar est estimé par la loi de Graham). Nous fixons le système tel que : distance bulle-paroi de 2  $\mu\text{m}$ , refroidissement entre  $T_{\text{initial}} = 1200$  K et  $T_{\text{final}} = 400$  K avec un taux de refroidissement variable ( $v = 0.1, 0.5, 1, 10, 20$ ) pour un temps fixé à 500s. Notons que tous les rapports exprimés sont normalisés à la valeur atmosphérique (exemple:  $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}_{\text{norm}} = ^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}_{\text{bulle}} / ^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}_{\text{atmo}}$ ). Les résultats (Figure 5.8a, b et c) montrent les évolutions des rapports  $^{84}\text{Kr}/^4\text{He}_{\text{norm}}$  vs.  $^{40}\text{Ar}/^4\text{He}_{\text{norm}}$  (a);  $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}_{\text{norm}}$  vs.  $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}_{\text{norm}}$  (b) et  $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}_{\text{norm}}$  vs.  $^4\text{He}/^{36}\text{Ar}_{\text{norm}}$  (c). Les courbes de refroidissement ( $T$  vs.  $t$ ) correspondant aux différents taux utilisés ( $v$ ) sont également données (Figure 5.8d).

On remarque qu'il est possible de suivre l'évolution attendue des rapports des différents gaz rares arrivant dans une bulle de ponce, tout au long de son refroidissement. Si l'on peut simuler la quantité de gaz arrivant en temps réel dans la bulle, on peut donc à contrario simuler le refroidissement adéquat d'une ponce qui permet d'obtenir les rapports que

l'on mesure en laboratoire dans les bulles. Notre exemple théorique met toutefois en évidence la nécessité de bien choisir les couples gaz rares pertinents pour ce genre d'étude.

En effet, on remarque dans la figure 5.8c ( $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}_{\text{norm}}$  vs.  $^4\text{He}/^{36}\text{Ar}_{\text{norm}}$ ) que la variation du taux de refroidissement ( $v$ ) n'influence en rien la tendance de dégazage calculée. Ceci traduit le fait que les quantités d' $^4\text{He}$  de  $^{20}\text{Ne}$  saturent quasi-instantanément la bulle, en raison de leurs vitesses de diffusion élevées. Il n'est donc pas judicieux de comparer différents gaz rares légers (He et Ne) dans un diagramme à trois isotopes. Cette observation dépend fortement de la distance bulle-paroi choisie ou mesurée, et des coefficients de diffusion de l'He (influence de la composition chimique). Dans notre cas théorique, pour l'albite, il semble que les meilleurs rapports gaz rares (pour ces conditions spécifiques) soient:  $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}_{\text{norm}}$ ,  $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}_{\text{norm}}$ ,  $^{40}\text{Ar}/^4\text{He}_{\text{norm}}$  et  $^{84}\text{Kr}/^4\text{He}_{\text{norm}}$ .

Ainsi, on peut remonter facilement au taux ( $v$ ) de trempé de l'échantillon grâce au modèle numérique proposé au chapitre 4. Cependant, la précision de la détermination du taux ( $v$ ) de refroidissement, est contrôlée par la précision des mesures en laboratoire des rapports gaz rares. En effet, on remarque sur la figure 5.8b, que la précision requise pour séparer la valeur du rapport  $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}_{\text{norm}}$  après 100 secondes de simulation entre un refroidissement exponentiel rapide ( $v = 20$ ) et lent ( $v = 1$ ), doit être  $< 40\%$  ( $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}_{\text{norm}} = 0.594$  et  $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}_{\text{norm}} = 0.996$  respectivement). Cette précision chute cependant à  $< 0.1\%$  si l'on désire différencier les valeurs données entre  $v = 0.1$  et  $v = 0.5$  ( $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}_{\text{norm}} = 0.9998$  et  $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}_{\text{norm}} = 0.9989$  respectivement). Compte tenu de la précision actuelle des spectromètres gaz rares ( $\sim 1\%$ ), la résolution minimale sur la valeur de  $v$  peut être calculée à  $\pm 0.5$  (soit sur la figure 5.8, à la zone définie entre la courbe  $v = 0.1$  et  $v = 1$ ).

Néanmoins, les conditions d'application de notre modèle fonctionnent sur une gamme restreinte de conditions (verre volcanique trempé au contact de l'atmosphère), et qui ne rend pas compte de l'histoire diffusive pré-éruptive. Cette condition marche toutefois pour tracer la contamination atmosphérique dans les bulles de ponces, mais reste fortement limitée dans le cas d'un suivi du dégazage d'un liquide depuis la chambre magmatique jusqu'à l'éruption. Il n'est donc pas exclu d'étendre la modélisation, en considérant des conditions initiales reflétant un système en dégazage (au lieu d'un système de "re-gazage"). A terme, un couplage entre un modèle "pré-éruptif" où l'on suit l'évolution des gaz rares dissous dans la phase liquide (pour des conditions isothermes), suivie d'un modèle "syn-éruptif" où le magma se refroidit plus ou moins rapidement est envisagé.

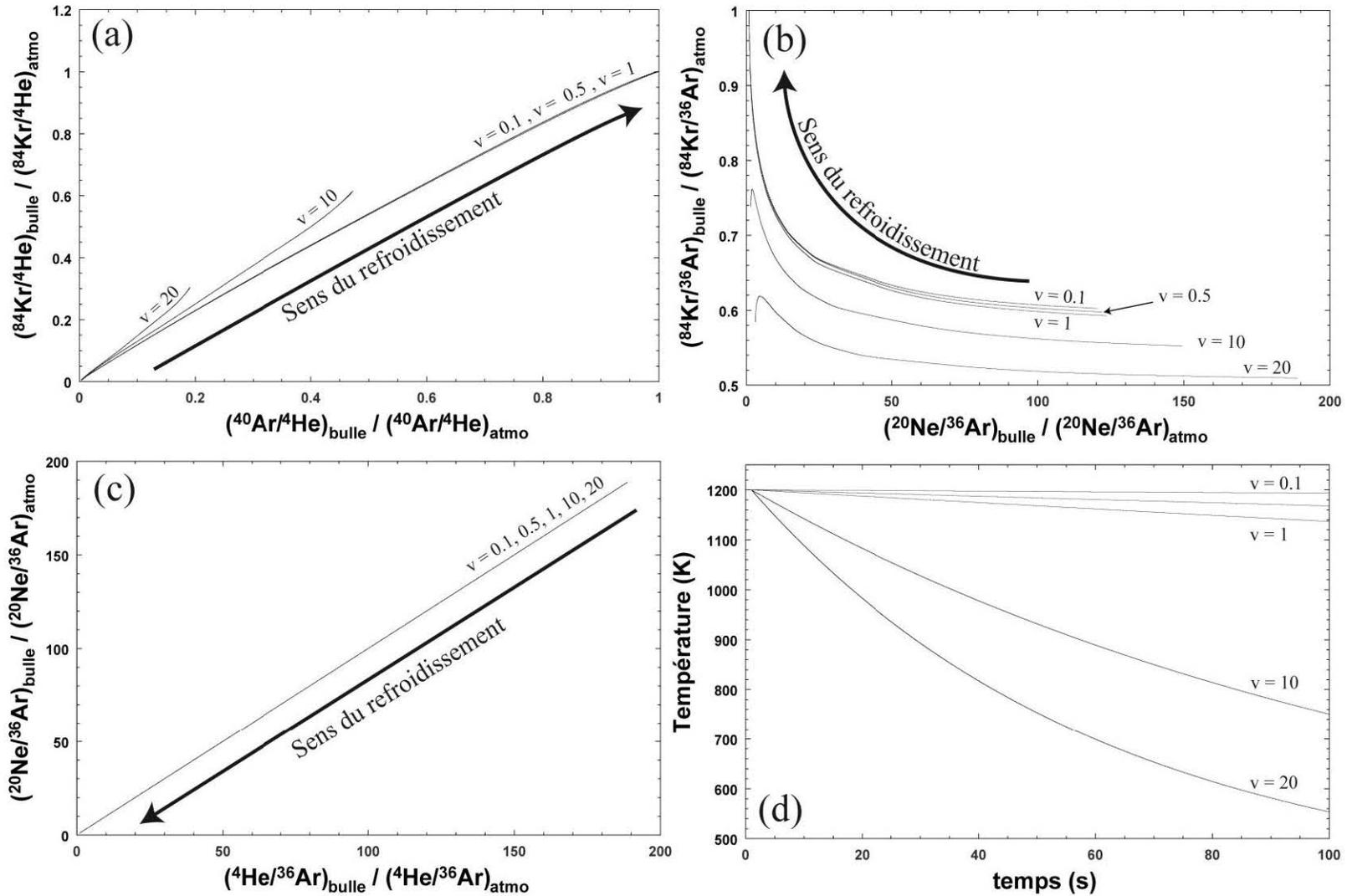


Figure 5.8: Evolution de différents rapports gaz rares lors du refroidissement d'une ponce. (a)  $^{84}\text{Kr}/^4\text{He}_{\text{norm}}$  vs.  $^{40}\text{Ar}/^4\text{He}_{\text{norm}}$ , (b)  $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}_{\text{norm}}$  vs.  $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}_{\text{norm}}$ , (c)  $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}_{\text{norm}}$  vs.  $^4\text{He}/^{36}\text{Ar}_{\text{norm}}$  et (d) température (K) vs. temps (s).

### **5.3. REFERENCES**

- Amalberti, J., Burnard, P., Laporte, D., Tissandier, L., Neuville, D.R.,** in prep. Diffusion of noble gases (He, Ne, Ar) in silicate glasses close to the glass transition: distinct diffusion mechanisms. *Geochimica Cosmochimica Acta*.
- Angell, C.A.,** 1991. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals – strong/fragile patterns and problems. *J. Non-Cryst. Solids*, 131–133, 13–31.
- Burnard, P.,** 1999. The bubble-by-bubble volatile evolution of two mid-ocean ridge basalts. *Earth and planetary science letters*, 174, 199–211.
- Burnard, P., Graham, D. W., and Farley, K. A.,** 2002. Mechanisms of magmatic gas loss along the Southeast Indian Ridge and the Amsterdam –St. Paul Plateau. *Earth and Planetary Science Letters* 203, 131–148.
- Burnard, P., Harrison, D., Turner, G., and Nesbitt, R.,** 2003. Degassing and contamination of noble gases in Mid-Atlantic Ridge basalts. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4, 1–20.
- Burnard, P., Reisberg, L. and Colin, A.,** 2014. An observed link between lithophile compositions and degassing of volatiles (He, Ar, CO<sub>2</sub>) in MORBs with implication for Re volatility and the mantle C/Nb ratio. *Earth and planetary science letters*, 395, 159–167.
- Colin, A., Burnard, P., Graham, D.W. and Marrocchi, Y,** 2011. Plume-ridge interaction along the Galapagos spreading center: discerning between gas loss and source effects using neon isotopic compositions and <sup>4</sup>He-<sup>40</sup>Ar\*-CO<sub>2</sub> relative abundances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 1145–1160.
- Drapper, D.S; and Carroll, M.R.,** 1995. Argon diffusion and solubility in silicic glasses exposed to an Ar-He gas mixture. *Earth and planetary science letters*, 132, 15–24.
- Honda, M. and Patterson, D.B.,** 1999. Systematic elemental fractionation of mantle-derived helium, neon, and argon in mid-oceanic ridge glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 1863–2874.
- Kingsley, R. H. and Schilling, J. G.,** 1995. Carbon in Mid-Atlantic Ridge basalt glasses from 28 N to 63 N: evidence for a carbon-enriched Azores mantle plume. *Earth and Planetary Science Letters*, 129, 31–53.
- Lie-Svendsen, O., Ress, M.H. and Stamnes, K.,** 1992. Helium escape from earth's atmosphere: the charge exchange mechanism revisited.
- Marty, B. and Zimmermann, L.,** 1999. Volatiles (He, C, N, Ar) in mid-ocean ridge basalts: assesment of shallow-level fractionation and characterization of source composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3619–3633.
- Matsuda, J., Matsubara, K., Yajima, H. and Yamamoto, K.,** 1989. Anomalous Ne enrichment in obsidians and darwin glass: diffusion of noble gas in silica-rich glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 3025–3033.
- McDougall, and Harrison, T.M.,** 1988. *Geochronology and thermochronology by the method.* Oxford Univ. Press, p212.
- Moreira, M. and Sarda, P.,** 2000. Noble gas constraints on degassing processes. *Earth and Planetary Science Letters* 176, 375–386.

- Mukhopadhyay, S.**, 2012. Early differentiation and volatile accretion recorded in deep-mantle neon and xenon. *Nature*, 486, 101–104.
- Proussevitch, A., Sahagian, D. and Anderson, A.**, 1993. Dynamics of diffusive bubble growth in magmas: isothermal case. *Journal of geophysical research*, 98, 22283–22307.
- Robertson, E.C. and Peck, D.L.**, 1974. Thermal conductivity of vesicular basalt from Hawaii. *Journal of geophysical research*, 79, 4875–4888.
- Roselieb, K., Rammensee, W., Büttner, H. and Rosenhauer, M.**, 1992. Solubility and diffusion of noble gases in vitreous albite. *Chemical Geology*, 96, 241–266.
- Roselieb, K., Rammensee, W., Büttner, H. and Rosenhauer M.**, 1995. Diffusion of noble gases in melts of the system  $\text{SiO}_2\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ . *Chemical geology*, 120, 1–13.
- Ruzié, L. and Moreira M.** 2010. Magma degassing process during Plinian eruptions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 192, 142–150.
- Tucker, J. M., Mukhopadhyay, S. and Schilling, J. G.**, 2012. The heavy noble gas composition of the depleted MORB mantle (DMM) and its implications for the preservation of heterogeneities in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 355, 244–254.
- Sarda, P. and Graham, G.**, 1990. Mid-ocean ridge popping rocks: implications for degassing at ridge crests. *Earth and Planetary Science Letters*, 97, 268–289.
- Westercamp, D. and Traineau, H.**, 1983. The past 5000 years of volcanic activity at Mt. Pelée, Martinique (FWI): implication for assessment of volcanic hazards. *Journal of volcanology and geothermal research*, 17, 159–185.



# **C** **HAPITRE 6 – CONCLUSIONS ET** **PERSPECTIVES**

Dans ce dernier chapitre, nous donnons un résumé de la problématique abordée dans le cadre de cette thèse, ainsi que les méthodes utilisées pour y répondre. Une présentation des principaux résultats obtenus et de leurs implications est également donnée. Enfin, une réflexion sur les perspectives est proposée afin de fournir un cadre de développement futur à ce travail de recherche.

Dans le cadre du projet DEGAZMAG financé par l'ANR (Agence Nationale de Recherche), on s'est focalisé à contraindre expérimentalement le comportement diffusif de la phase gazeuse pendant le refroidissement du magma. Notre but étant de suivre l'évolution des coefficients de diffusion des gaz dans un système volcanique tout du long de la phase éruptive. Cette étude passe donc par une compréhension poussée des mécanismes physiques de diffusion dans les milieux silicatés vitreux et fondus. Du fait de la complexité de la matrice silicatée, notre choix expérimental s'est tourné vers l'utilisation des gaz rares, espèce chimique parfaitement inerte et donc soumis qu'à de très faibles interactions (liaisons chimiques de type Van-Der-Walls). Les gaz rares nous permettent dès lors d'identifier les chemins diffusifs que la phase gazeuse empreinte dans la structure du réseau ainsi que de sonder son comportement tout au long du refroidissement.

Dans une première étude, on s'est donc intéressé à la diffusivité des gaz rares ( $^4\text{He}$ ,  $^{20}\text{Ne}$  et  $^{36-40}\text{Ar}$ ) dans les verres silicatés. On a ainsi synthétisé deux verres dans le système CMAS ( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ), le verre G1 et le verre G2 (de composition respective (mol%): 25-16-9-50 et 11.5-8-15.9-64.6) qui nous ont permis de contraindre les mécanismes de diffusion en fonction de la température. De plus, une comparaison avec les données de la littérature a permis de mettre en évidence le rôle des éléments formateurs et/ou modificateurs de réseaux sur les processus de diffusion.

Dans une seconde étude, nous avons investigué la diffusion de l'He et de l'Ar dans le liquide silicaté, ce qui conduit au développement d'un nouveau protocole expérimental de mesure des diffusivités des gaz rares dans les conditions de l'état liquide.

L'ensemble des données de diffusion récolté dans les milieux silicatés vitreux et fondus, a été incorporé dans un modèle de diffusion de suivi des gaz rares lors de la trempe du magma. Cette modélisation numérique a été motivée par le besoin de suivre les quantités de gaz atmosphériques qui pénètrent dans le système lors de l'éjection dans l'air, des fragments de lave (phase éruptive plinienne). En effet, il a été montré [Kaneoka, 1980; Pinti et al., 1999; Ruzié et Moreira, 2010] que les bulles des verres de ponces présentent de fortes contaminations en gaz rares atmosphériques, et que ces gaz sont fractionnés de manière cinétique (i.e. liée aux diffusivités relatives des différents gaz). Afin de remonter aux temps caractéristiques de refroidissement de la lave, qui permettent d'expliquer les fractionnements cinétiques observés, il nous faut résoudre les équations de diffusion qui régissent un tel système. On considère ainsi un gaz atmosphérique, incorporé via l'interface liquide/verre - atmosphère et qui diffuse vers une phase vésiculée (située au centre du système). Cependant, les résolutions analytiques des équations de diffusions données par Crank [1975] ne sont

valables que pour un coefficient de diffusion ( $D$ ) constant. Hors de ces conditions particulières, les équations ne peuvent plus être résolues de manière simple (i.e. résolution analytique). On a donc construit un modèle numérique prenant en compte cette dépendance de  $D$ , en fonction de  $T$  (soit  $D \rightarrow D(T)$ ).

Préciser les mécanismes de diffusion et être capable de donner un temps et un taux de refroidissement d'une lave lors d'une éruption de type plinienne permet à terme de comprendre la phase gazeuse et les temps d'éruptions requis pour la mise en place de lave de type ponce. Cette compréhension est primordiale pour expliquer les mécanismes de fractionnements qui se déroulent dans les systèmes magmatiques (basaltiques ou rhyolitiques) et qui affectent les rapports et les quantités de gaz rares (et donc de la phase gazeuse) arrivant en surface. Un second objectif développé aux cours de cette thèse a été la compréhension de la relation entre les processus cinétiques et l'arrangement tétraédrique du réseau silicaté.

La démarche expérimentale pour répondre à ces deux problématiques a été la complémentarité entre les expériences de diffusion dans la matrice silicatée et la mise en place du modèle numérique.

### Démarche expérimentale

Les expériences de diffusion dans le verre ont nécessité la synthèse d'échantillons de verre simplifié (i.e. sans fer). On a choisi deux compositions chimiques, l'une proche d'un basalte (G1) et la seconde plus riche en silice (G2). Notre but étant de comparer deux compositions similaires (système CMAS) mais avec un taux variable de formateurs de réseaux ( $\text{SiO}_2$ ). Les verres ont été synthétisés à haute pression (1.2 GPa) et haute température ( $T > 1700$  K) afin d'incorporer suffisamment de gaz rares lors des expériences de diffusion. Le processus d'analyse est simple et permet, par palier de chauffage successif ("step heating") de sortir progressivement les différents gaz rares de l'échantillon. Après séparation des gaz (gaz rares et gaz réactifs ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc..)), on analyse les quantités et les rapports isotopiques (pour l'Ar) par spectrométrie de masse. La fraction de chaque gaz rare (en fonction de la quantité totale de gaz extraite) fournit alors un point de mesure de la diffusion pour le palier considéré (voir la résolution mathématique du problème dans Fechtig et Kalbitzer [1966]). On construit ainsi un diagramme dit d'Arrhenius ( $\text{Log}(D)$  vs.  $1/T$ ).

Les expériences de diffusion dans le liquide ont, quant à elles, nécessité un développement expérimental consistant en une diffusion uniaxiale des gaz d'intérêts (ici  $^{40}\text{Ar}$  et  $^4\text{He}$ ) dans un cylindre de platine à haute température. Le principe consiste à faire diffuser

un gaz le long d'un cylindre de platine à haute température (et contenant le liquide silicaté), ouvert à une seule extrémité (diffusion uniaxiale des gaz par le haut du cylindre). Les temps d'expériences choisis sont suffisamment courts pour ne pas homogénéiser les gaz rares dans le liquide (condition hors équilibre). Le profil de concentration du bord vers le fond du tube permet de remonter au coefficient de diffusion, en sachant le temps de mise en place du profil (voir Crank [1975]). Le profil de concentration des gaz rares ainsi généré est analysé par fusion totale au laser CO<sub>2</sub> de sections de verre de 1mm coupées le long du cylindre (avec une scie à fil).

### Résultats pour les mécanismes de diffusion dans le verre

Le protocole d'expérience de "step heating" répond donc à la nécessité de contraindre la diffusion dans le système vitreux. Les données de diffusion ont été acquises à grande précision (palier de température à 2K), aux alentours de la température de transition vitreuse ( $T_g \sim 1005$  K pour le G1). Cette précision, nous a permis de regarder le changement de régime diffusif associé au changement de milieu verre - liquide. Ainsi, les analyses des coefficients de diffusion ont montré, pour la première fois, l'existence d'un comportement non-arrhenien pour les gaz rares à l'approche de la  $T_g$ . De plus, on a observé que la température de déviation du comportement arrhenien vers un comportement non-arrhenien dépend de la taille  $R$  de l'atome de gaz rares ( $R(\text{He}) < R(\text{Ne}) < R(\text{Ar})$ ).

Ce comportement non-arrhenien traduit le changement de régime de diffusion en fonction de la température. En effet, à basse température ( $T \ll T_g$ ), les processus de diffusions sont contraints par l'énergie de chaque atome au sein du système (capacité à "sauter" d'un site à un autre). En d'autres termes, dans un milieu vitreux, les unités tétraédriques formant la structure du réseau sont fixes, et par conséquent, les sauts diffusifs sont uniquement le résultat de l'activation de l'atome par l'énergie thermique, que l'on apporte au système (processus Arrhenien). Lorsque les températures s'approchent de la  $T_g$  du système, l'énergie thermique est alors suffisante pour vaincre la résistance mécanique des assemblages tétraédriques. Des réarrangements structuraux sont alors possibles au sein de la matrice silicatée. L'impact des modifications structurales sur la disponibilité des sites de diffusion va alors changer les mécanismes diffusifs. En effet, non seulement la probabilité d'un saut depuis un site stable vers un second site stable dans la structure, ne va plus uniquement dépendre de l'énergie thermique de l'atome, mais également de la création ou de la destruction des sites de diffusions (via les réarrangements structuraux). Ce changement de régime est traduit par les

comportements non-arrheniens observés. Les résultats indiquent également que la taille des atomes gaz rares joue un rôle important dans les températures auxquelles les comportements non-arrhenien interviennent. On peut traduire cette différence d'enregistrement au niveau de la  $T_g$  par le fait que les atomes de gaz rares légers (qui sont affectés en premier), vont être plus sensibles aux premières modifications du réseau, et donc enregistrer en premier les réarrangements structuraux des assemblages tétraédriques.

Nos données, et celles de la littérature, montrent également l'influence de la variation de chimie du verre (et donc de sa structure) sur ces différents mécanismes de diffusion mis en évidence sur le verre G1. On a remarqué alors que l'ajout de formateurs de réseaux ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ) favorise la diffusivité des atomes d'He, alors que l'ajout de modificateurs de réseaux (éléments alcalin, alcalino-terreux) a tendance à favoriser celle de l'Ar. En d'autres termes, les atomes de gaz rares légers vont diffuser plus vite dans un réseau silicaté "dense" (c'est-à-dire riche en formateurs de réseaux) que "faible" (c'est-à-dire riche en modificateurs de réseaux). Toutefois, l'évolution des diffusivités de l'Ar n'est pas aussi claire que celle de l'He, il est donc possible que les structures des réseaux silicatés "faibles" ne favorisent ni l'He, ni l'Ar et que, par conséquent, cela implique un faible rapport  $D_{\text{He}}/D_{\text{Ar}}$  comparé aux compositions plus riches en silice.

### Rapport isotopique $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$

Les rapports isotopiques de l'Ar (40-36) ont également fait l'objet d'une étude diffusive dans le verre G1. Cette étude a été motivée par le fait que de nombreux auteurs utilisent, à défaut de données expérimentales, une loi semi-empirique qui prédit les rapports de diffusivités de deux éléments en fonction de la racine carrée du rapport des masses. Cette "loi", appelée loi de Graham est définie comme :

$$\frac{D_A}{D_B} = \left(\frac{m_B}{m_A}\right)^{0.5}$$

où  $D_A$  et  $D_B$ ,  $m_A$  et  $m_B$  sont respectivement les diffusivités et les masses des éléments A et B. Cependant, nos données montrent que l'évolution du rapport du  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  ne suit pas cette loi. Alors que la loi de Graham prédit un rapport des diffusivités de  $D(^{40}\text{Ar})/D(^{36}\text{Ar}) = 0.949$ , nos données donnent un rapport à  $0.976 \pm 0.14$ . De plus, les résultats suggèrent que le ratio

$D(^{40}\text{Ar})/D(^{36}\text{Ar})$  diminue vers les faibles températures (c'est-à-dire que ce rapport est dépendant de la température).

### Mécanismes de diffusion dans les verres naturels

Plusieurs échantillons de verres naturels (verre de MORB) ont été analysés par la méthode de "step heating" dans le but de déterminer les coefficients de diffusion de l'He et de l'Ar dans des systèmes polyphasés (verre-bulle-cristaux). Pour des raisons de blancs analytiques importants, l'Ar n'a pas été analysé. Toutefois, par comparaison des résultats obtenus sur l'He dans les MORB avec ceux obtenus sur les systèmes CMAS simplifiés, on a pu proposer un mécanisme de diffusion dans les systèmes naturels complexes. Ainsi, il semble que la présence de phases vésiculées (contenant la grande majorité des gaz rares du système) induit une étape supplémentaire de solubilisation des gaz rares contenus dans la bulle, qui ensuite diffusent dans le réseau vitreux. Cette étape, inexistante dans les verres synthétiques sans bulle, pourrait alors être responsable des vitesses de diffusion systématiquement plus faibles dans les verres naturels que synthétiques. Cependant, des études complémentaires sont nécessaires, afin de contraindre l'influence des différents paramètres pouvant également induire des différences de diffusivités entre les verres CMAS et naturels: présence de FeO et de microcristaux dans la structure, et composition sensiblement variable en alcalin et alcalino-terreux. Il se peut également que la phase bullée ne soit pas uniquement un "frein" à la diffusion comme suggéré, mais puisse aussi "raccourcir" les distances de diffusion (en étant utilisé comme une phase où les diffusivités sont bien plus grandes que dans la matrice). Des expériences sont donc requises pour bien contraindre ces différentes possibilités.

### Résultats sur les mécanismes de diffusion dans le liquide

Afin de compléter l'étude des diffusivités sur toute la gamme de températures du système éruptif, nous avons étudié les comportements de  $^4\text{He}$  et  $^{40}\text{Ar}$  dans les conditions liquides. Nous avons utilisé la même composition que le verre G1 pour une comparaison des coefficients de diffusion, entre l'état vitreux et fondu. Les expériences ont été faites à 1673 K (He et Ar) et 1823 K (He) grâce à un protocole expérimental mis en place pendant cette thèse. Les résultats montrent un très bon accord entre les coefficients mesurés proches de la  $T_g$  et ceux enregistrés à hautes températures. La droite de régression qui définit la tendance entre

1823 K et 1005 K peut alors être décrite par une droite d'Arrhenius, traduisant des processus diffusifs similaires entre la  $T_g$  et le liquidus.

De plus, le rapport des diffusivités  $D^4\text{He}/D^{40}\text{Ar}$  a pu être suivi depuis les hautes températures jusqu'à la  $T_g$ . On observe une dépendance avec la température de la valeur du fractionnement cinétique : à haute température (1823 K), le rapport est proche de celui prédit par Graham (~3.5,) alors que proche de la  $T_g$  le rapport indique des valeurs d'environ 150.

### Vers un modèle de diffusion

L'ensemble de ces données, constitue alors un point de départ dans la construction d'un modèle de diffusion (chapitre 4). Ce modèle numérique a pour but de pouvoir prédire les temps d'éruptions nécessaires à l'obtention des rapports et des concentrations des gaz rares mesurés dans les échantillons de verre post-éruption. Il a été montré que les quantités en gaz rares mesurées dans les bulles de ponces pouvaient refléter un fractionnement cinétique de gaz atmosphériques lors de l'éruption volcanique [Kaneoka, 1980; Pinti et al., 1999; Ruzié et Moreira, 2010]. En modélisant donc le refroidissement d'une goutte de liquide éjectée dans une atmosphère plus froide, avec des gaz rares atmosphériques qui diffusent depuis la surface vers une bulle située au centre du système; il est possible de prédire la quantité de gaz arrivant dans la bulle pour un certain temps et un certain taux de refroidissement. Si l'on suppose connue la distance bulle-paroi, la température initiale et finale et les diffusivités des différents gaz, on peut alors remonter, via la modélisation de tous ces paramètres, à un temps et un taux de refroidissement correspondant à une quantité précise de gaz rares dans la bulle.

Pour cela, on considère les conditions initiales et aux limites du système comme :

- géométrie de sphère creuse ("hollow sphere") où l'épaisseur de la paroi ( $a - b$ ) de verre/liquide est définie par l'utilisateur. Avec  $a$  le rayon du système bulle + verre/liquide et  $b$  le rayon de la bulle.

- L'état initial ( $t = 0$ ), le système est considéré comme vide en gaz, avec au point  $a$  une concentration maximale en gaz rares de composition atmosphérique (équivalent à la saturation du verre). Cette couche infinitésimale représente le réservoir atmosphérique infini qui diffuse dans notre système.

- La condition dans la paroi interne (en  $b$ ) est quant à elle libre d'évoluer en fonction de la quantité de gaz qu'elle reçoit (enregistrement du gaz pénétrant dans la bulle).

Les résultats de la modélisation sont ensuite confrontés à des données de rapports de gaz rares ( $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  vs  $F(^{84}\text{Kr})$ ) mesurées par Ruzié et Moreira [2010] dans des bulles de

ponces. Les résultats de la modélisation montrent qu'il est alors possible d'expliquer les tendances de fractionnement de ces rapports, par un modèle de "re-gazage" de gaz rares atmosphériques lors de l'éruption plinienne. Le modèle arrive ainsi à reproduire les compositions naturelles pour un refroidissement exponentiel entre 1123 et 300 K pour un temps de 500s, et une paroi de 1 micron, en utilisant les coefficients de diffusions disponibles dans la littérature [Draper et Carroll, 1995; Matsuda et al., 1989].

Toutefois, si le système diffusif de l'objet étudié est bien contraint, il est alors possible de quantifier l'incorporation de gaz rares atmosphériques lors d'une éruption de type plinienne, en fonction du temps et du taux de refroidissement de la lave, grâce au modèle présenté ici.

### **Perspectives de l'étude**

Cette étude amène donc des contraintes poussées sur les mécanismes de diffusion des gaz rares au sein des systèmes magmatiques. Cette meilleure compréhension des processus de diffusion est nécessaire pour contraindre les temps éruptifs, associés aux quantités de gaz rares mesurées dans les bulles des produits résultant d'une éruption volcanique. Le modèle numérique mis en place permet dès lors de quantifier ces temps éruptifs sur la base de données expérimentales robustes. Il est cependant indispensable de réaliser des études complémentaires afin de valider et de parfaire les conclusions dressées ci-dessus. Nous proposons des perspectives à faire dans le cadre de ce travail de recherche :

### **Effet de la composition du verre sur la diffusivité**

- Dans un premier temps, il nous faut approfondir les résultats sur la diffusivité de l'Ar en fonction de la composition chimique des verres. En effet, concernant l'He, il est clair que le pourcentage de formateurs de réseaux augmente les diffusivités, et nous avons pu donner une explication au niveau structural de cette corrélation (diffusion - structure). Toutefois, les résultats sur l'Ar ne sont pas aussi définitifs, et il faudrait regarder l'influence sur une gamme de compositions mieux choisie (variation du rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  par exemple), également valable pour l'He. On pourrait ainsi discriminer l'effet de la variation entre une structure ouverte (riche en modificateurs de réseaux) et polymérisée (riche en formateurs de réseaux) sur:

- soit une faible ou quasi-absence d'augmentation de la diffusion des gaz rares (He ou Ar) dans une structure ouverte,
- soit une réelle augmentation des diffusions de l'Ar par rapport à l'He.

### **Fractionnement cinétique des isotopes**

L'étude des diffusivités dans le réseau vitreux doit également être focalisée sur les isotopes, et notamment ceux de l'Ar, du Ne, afin de contraindre le fractionnement de plusieurs gaz rares en fonction de la température d'un point de vue isotopique.

### **Diffusion dans l'état liquide**

- Des études supplémentaires sur les diffusivités à haute température sont également requises pour compléter la base de données déjà acquise. Des températures supplémentaires sont bien sûr déjà planifiées, mais également des compositions différentes pour regarder l'influence de la composition dans le liquide (comparée au verre). Behrens [2010] montre en effet des comportements diffusifs opposés pour l'He entre sa phase liquide et vitreuse. Ainsi, les diffusivités enregistrées dans le domaine vitreux montrent, que l'ajout d'éléments formateurs de réseaux dans la structure augmente les diffusivités, tandis que dans le domaine liquide il abaisse les coefficients de diffusion. Ce comportement est moins évident pour l'Ar, puisque dans le verre, il n'est pas clair que l'ajout de formateurs de réseaux favorise systématiquement la diffusion de l'Ar.

Des investigations du fractionnement isotopique des gaz rares (même si l'on peut raisonnablement supposer qu'il est faible) dans le liquide silicaté sont également hautement intéressantes, pour suivre les variations du fractionnement d'un point de vue isotopique depuis les hautes températures ( $T > 1800$  K) jusque dans le verre ( $T \ll T_g$ ).

### **Expériences dans le système liquide + bulles**

- Une perspective plus générale de ce travail serait de s'intéresser, expérimentalement, à la phase bullée. Un moyen d'y arriver, serait de doper à haute pression (en piston cylindre par exemple) un verre en gaz rares puis de soumettre le système à une ou plusieurs phases de décompression. On simulerait alors un dégazage et une exsolution des gaz rares dissous dans

le liquide silicaté. L'analyse de ces gaz contenus dans chaque bulle serait effectuée par la méthode bulle-par-bulle décrite par Burnard [1999], et utilisée par Colin [2010]. La composition des gaz rares en fonction des différentes générations de bulles (c'est-à-dire des différents paliers de décompression) donnerait des indications sur les cinétiques de mise en place de la phase gazeuse dans un même système. Les variations des temps et des taux de décompression, ainsi que des paliers isothermes entre chaque phase de décompression, permettraient expérimentalement de contraindre les temps d'homogénéisations des bulles.

Une étude couplée des diffusivités avec la pressions permettrait également de simuler le comportement des gaz rares dans ces expériences, et de l'appliquer au cas naturel. Il nous faudrait alors mettre en place un protocole d'analyse des coefficients de gaz rares en fonction de la pression.

### **Application du modèle**

- Toutes ces données serviront alors à étoffer l'utilisation de la modélisation présentée dans ce mémoire. Néanmoins, une perspective pour ce modèle, serait d'incorporer non seulement la phase de "re-gazage" (syn-éruptive), mais aussi la phase pré-éruptive, lorsque la bulle se forme dans le liquide magmatique en cours d'exsolution. Si les conditions de remontées sont suffisamment grandes, alors les processus de fractionnements cinétiques qui se produisent dès la nucléation des bulles, peuvent-être conservés lors de la trempe. Un développement logique serait donc d'incorporer cette phase dans la simulation, en considérant dans un premier temps, un processus de diffusion isotherme d'un liquide silicaté de volume fini (et donc de quantités de gaz rares finies) tel que le décrit Proussevitch et al., [1993]. Puis dans un second temps, après un certain temps défini par l'utilisateur, surviendrait le processus de "re-gazage" simulant la phase syn-éruptif.

### **Bibliographies**

- Behrens, H.**, 2010. Noble gas diffusion in silicate glasses and melts. In *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, ed. Zhang, Y. and Cherniak, D.J., Mineralogical society of America geochemical society, v.72, p.227–267.
- Burnard, P.**, 1999. The bubble-by-bubble volatile evolution of two mid-ocean ridge basalts. *Earth and planetary science letters*, 174, 199–211.

- Colin, A.**, 2010. Contraintes sur les processus de dégazage des dorsales océaniques par la géochimie des volatils et la pétrologie des laves basaltiques. Travaux Universitaires – Thèse d'Etat, 247.
- Crank J.**, 1975/ The Mathematics of Diffusion, second ed. Clarendon Press, Oxford, p413.
- Drapper, D.S;** and Carroll, M.R., 1995. Argon diffusion and solubility in silicic glasses exposed to an Ar–He gas mixture. Earth an planetary science letters, 132, 15–24.
- Fechtig, H.** and Kalbitzer, S., 1966. The diffusion of Ar in potassium bearing solids. In Potassium Argon Dating, Ed. Schaeffer, O.E. and Zähringer, J., Springer–Verlag, 68–107.
- Kaneoka, I.**, 1980. Rare gas isotopes and mass fractionation: an indicator of gas transport into or from a magma. Earth and Planet. Sci. Lett. 48, 284–292.
- Matsuda, J.,** Matsubara, K., Yajima, H. and Yamamoto, K., 1989. Anomalous Ne enrichment in obsidians and darwin glass: diffusion of noble gas in silica–rich glasses. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53, 3025–3033.
- Pinti, D.,** Wada, N., Matsuda, J., 1999. Neon excess in pumice: volcanological implications. J. Vol. Geotherm. Res. 88, 279–289.
- Proussevitch, A.,** Sahagian, D. and Anderson, A., 1993. Dynamics of diffusive bubble growth in magmas: isothermal case. Journal of geophysical research, 98, 22283–22307.
- Ruzié, L.** and Moreira M. 2010. Magma degassing process during Plinian eruptions. J. Volcanol. Geotherm. Res. 192, 142–150.



# Liste des figures

## Chapitre 1

<b>Figure 1.1</b> : Solubilité des gaz rares dans des liquides silicatés saturés (1200-1673 K pour 1 bar) en fonction de leur rayon ionique [Carroll et Stolper, 1993].....	19
<b>Figure 1.2</b> : Corrélations entre la quantité d'Ar dissous à 0.1 MPa (échelle Log) et (a) la porosité ionique, (b) le volume molaire du liquide, (c) la densité.....	20
<b>Figure 1.3</b> : Diagramme He/Ar* vs. Ar*/CO <sub>2</sub> illustrant le modèle de Paonita et Martelli [2007] .....	25
<b>Figure 1.4</b> : Rapports <sup>4</sup> He/ <sup>40</sup> Ar* et <sup>40</sup> Ar*/CO <sub>2</sub> analysés dans des vésicules individuelles dans des MORB.....	29
<b>Figure 1.5</b> : Facteur de fractionnement F du Ne en fonction de 1/ <sup>36</sup> Ar.....	30
<b>Figure 1.6</b> : Diagramme <sup>40</sup> Ar/ <sup>36</sup> Ar versus <sup>38</sup> Ar/ <sup>36</sup> Ar.....	32
<b>Figure 1.7</b> : Modèle cinétique d'Aubaud et al., [2004].....	33
<b>Figure 1.8</b> : Schéma des flux entrant et sortant d'un élément de volume d'épaisseur dx.....	36
<b>Figure 1.9</b> : Effet de la pression sur les coefficients de diffusion de l'Ar dans un liquide/verre rhyolitique [Zhang et Behrens 2001].....	38
<b>Figure 1.10</b> . Profil de concentration obtenu par diffusion d'atomes d'U dans un cristal de diopside.....	41
<b>Figure 1.11</b> : Diagramme des variations du coefficient de diffusion de l'Ar en fonction de la température dans un verre d'albite [Carroll, 1991].....	44
<b>Figure 1.12</b> : Diagramme d'Arrhenius théorique des droites de diffusion de trois éléments a, b et c dans un même milieu.....	47
<b>Figure 1.13</b> : Coefficients de diffusion des gaz rares dans deux verres (silice pure et albite NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ; [Roselieb et al., 1994]). .....	46
<b>Figure 1.14</b> : Rupture d'une liaison Si-O-Si par introduction d'une molécule Na <sub>2</sub> O dans le réseau de silice.....	50
<b>Figure 1.15</b> : Comparaison de deux modèles de verre silicaté.....	51

## Chapitre 2

<b>Figure 2.1</b> : Schéma du four GERO.....	74
<b>Figure 2.2</b> : Photographie d'une section d'échantillon sphérique.....	76
<b>Figure 2.3</b> : Profils de concentration en hélium dans les verres de 2 <sup>ème</sup> génération.....	77
<b>Figure 2.4</b> : Profil de concentration de deux expériences de diffusion de l'Ar à haute température (T = 1673 K) dans le cylindre de Pt.....	79
<b>Figure 2.5</b> : Piston-cylindre sans contre-pression.....	82
<b>Figure 2.6</b> : schéma du système de chargement des gaz rares dans la capsule.....	84
<b>Figure 2.7</b> : Premier spectrographe de masse de Dempster.....	87
<b>Figure 2.8</b> : Suivi de la sensibilité de l'isotope <sup>40</sup> Ar sur le spectromètre Helix MC.....	92
<b>Figure 2.9</b> : Comparaison entre les valeurs de blancs avant et après acquisition du nouveau four.....	93
<b>Figure 2.10</b> : Blancs d'Ar en fonction de la température.....	94
<b>Figure 2.11</b> : Photo et schéma de la ligne de purification.....	95-96
<b>Figure 2.12</b> : Températures de désorption de l'Ar et du Xe dans une tête cryogénique.....	98
<b>Figure 2.13</b> : Face-avant du logiciel LabView.....	99
<b>Figure 2.14</b> : Photo du four d'extraction des gaz rares.....	101
<b>Figure 2.15</b> : Profils de diffusion dans des échantillons de verre synthétique.....	103

<b>Figure 2.16:</b> <i>Représentation schématique du dispositif expérimental pour les expériences de fluage.....</i>	105
--	-----

## Chapitre 3

### 3.1.2 Manuscript

<b>Figure 1:</b> <i>Ar blanks as a function of temperature.....</i>	119
<b>Figure 2:</b> <i>Viscosity <math>\eta</math> in log(Pa.s) of glass and melt G1.....</i>	124
<b>Figure 3:</b> <i>He (circles), Ne (diamonds) and Ar (solid squares) release profiles for G1 glass.....</i>	125
<b>Figure 4:</b> <i>Diffusion coefficients of <math>^4\text{He}</math>, <math>^{20}\text{Ne}</math> and <math>^{40}\text{Ar}</math> in glasses G1 and G2.....</i>	127
<b>Figure 5:</b> <i>Relative <math>^{40}\text{Ar}</math>-<math>^{36}\text{Ar}</math> diffusivities as a function of temperature.....</i>	130
<b>Figure 6:</b> <i>Diffusion coefficients for <math>\text{O}^{2-}</math> (ionic oxygen).....</i>	134
<b>Figure 7:</b> <i>Modified VTF (equation 5) and Arrhenian fits to the noble gas diffusion data.....</i>	138
<b>Figure 8:</b> <i>Diffusion (<math>D</math>) of He (a) and Ar (b) in glasses of different chemical compositions.....</i>	139
<b>Figure 9:</b> <i>Schematic evolution of relative He and Ar diffusion as a function of the connectedness of ring structures (y-axis) and the openness of the silicate network (x-axis).....</i>	141
<b>Figure 10:</b> <i>Diffusion of Ar through clinopyroxene CPX-13.....</i>	145

### 3.2.2 Manuscript

<b>Figure 1:</b> <i>Experimental assemblage of the Pt cylinder.....</i>	157
<b>Figure 2:</b> <i>Slicing the glass cylinder.....</i>	159
<b>Figure 3:</b> <i>Typical diffusion profile for He (a) and its error function inversion (b).....</i>	163
<b>Figure 4:</b> <i>Comparison between the meniscus at <math>T = 1673\text{ K}</math> and that at <math>T = 1823\text{ K}</math>.....</i>	164
<b>Figure 5:</b> <i>Summary of the three experimental runs.....</i>	167
<b>Figure 6:</b> <i>He diffusion profile at <math>1823\text{ K}</math>.....</i>	168
<b>Figure 7:</b> <i>Arrhenius diagrams for (a) He and (b) Ar.....</i>	171
<b>Figure 8:</b> <i><math>D_{\text{He}}/D_{\text{Ar}}</math> as a function of temperature.....</i>	172

## Chapitre 4

<b>Figure 4.1:</b> <i>Schéma illustrant le modèle numérique pris en compte dans les différentes simulations.....</i>	187
<b>Figure 4.2:</b> <i>Grille de maillage de l'espace R.....</i>	189
<b>Figure 4.3:</b> <i>Illustration de la condition aux limites de type Neumann en <math>t = 0</math>.....</i>	193

### 4.3.2 Manuscrit

<b>Figure 1:</b> <i>Matlab GUI interface and the different graphical options available.....</i>	207
<b>Figure 2:</b> <i>Results of numerical versus analytical solutions.....</i>	206
<b>Figure 3:</b> <i>Results from numerical modeling of the experimental data .....</i>	209

## Chapitre 5

<b>Figure 5.1:</b> <i>comparaison de l'aspect macroscopique d'un verre naturel de MORB et un verre synthétique de type CMAS.....</i>	214
<b>Figure 5.2:</b> <i>Evolution de la diffusion de l'He dans des verres naturels et synthétiques.....</i>	217

<b>Figure 5.3:</b> Comparaison schématique de la structure macroscopique entre un verre naturel et synthétique.....	220
<b>Figure 5.4:</b> Représentation du refroidissement du basalte chaud en contact avec l'eau de mer froide.....	223
<b>Figure 5.5:</b> représentation schématique du modèle de Proussevitch et al., [1993].....	224
<b>Figure 5.6:</b> Comparaison des modèles de "re-gazage" .....	227
<b>Figure 5.7:</b> Evolution du fractionnement élémentaire $F(^{40}\text{Ar}) = (\text{Ar}/\text{Ne})_{\text{bulle}}/(\text{Ar}/\text{Ne})_{\text{atmo}}$ en fonction du temps de simulation et du taux de refroidissement de la lave.....	230
<b>Figure 5.8:</b> Evolution de différents rapports gaz rares lors du refroidissement d'une ponce.....	233



# Liste des tableaux

## Chapitre 1

**Tableau 1.1:** Composition isotopique et élémentaire des gaz rares atmosphériques, ainsi que les masses moléculaires et les rayons pour chaque élément..... 16

## Chapitre 2

**Tableau 2.1:** Résumé des compositions synthétiques réalisées pendant cette étude. On notera que toutes les compositions n'ont pas fait l'étude d'analyse, et que seuls les verres G1 et G2 ont été traités en profondeur.....70

**Tableau 2.2:** Résumé des spectromètres de masse du CRPG.....90

## Chapitre 3

### 3.1.2 Manuscript

**Table 1:** Stepped heating data for  $^4\text{He}$ ,  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{36}\text{Ar}$  and  $^{40}\text{Ar}$  in glass G1 and G2 and the calculated diffusivities.....12

1

**Table 2:** Viscosity results for glass G1, measured using a creep apparatus (see text for further details).....124

**Table 3:** Parameters  $T_2$ ,  $A_1$ ,  $B_1$  and  $C$  estimated by fitting the modified VTF relationship (Equation 5) and Arrhenius law (Equation 3) to our He, Ne and Ar diffusion data for G1 and G2 glasses.....129

### 3.1.2 Manuscript

**Table 1:** Measured slice thickness (mm) and weight (g), and the corresponding analyzed noble gas content (mol) for each slice.....161

## Chapitre 5

**Tableau 5.1:** Composition des verres naturels et synthétiques analysés par expérience de "step heating".....217

**Tableau 5.2:** Coefficients d'Arrhénius ( $E_a$  et  $D_0$ ) obtenus par "step heating" sur les verres naturels et synthétiques de type basaltique.....218

**Tableau 5.3:** paramètre arrhenien des différents gaz rares utilisés dans les simulations de la figure 5.6.....226

**Tableau 5.4:** coefficients de diffusion simplifiés des gaz rares pour la composition G1, utilisés dans la simulation de la figure 5.7.....231



# ANNEXE 1

## Matlab source code:

---

Diffusion\_main.m

---

```
function varargout = Diffusion_main(varargin)
% DIFFUSION_MAIN MATLAB code for Diffusion_main.fig
%   DIFFUSION_MAIN, by itself, creates a new DIFFUSION_MAIN or raises the existing
%   singleton*.
%
%   H = DIFFUSION_MAIN returns the handle to a new DIFFUSION_MAIN or the handle
%   to
%   the existing singleton*.
%
%   DIFFUSION_MAIN('CALLBACK',hObject,eventData,handles,...) calls the local
%   function named CALLBACK in DIFFUSION_MAIN.M with the given input
arguments.
%
%   DIFFUSION_MAIN('Property','Value',...) creates a new DIFFUSION_MAIN or raises
the
%   existing singleton*. Starting from the left, property value pairs are
%   applied to the GUI before Diffusion_main_OpeningFcn gets called. An
%   unrecognized property name or invalid value makes property application
%   stop. All inputs are passed to Diffusion_main_OpeningFcn via varargin.
%
%   *See GUI Options on GUIDE's Tools menu. Choose "GUI allows only one
%   instance to run (singleton)".
%
% See also: GUIDE, GUIDATA, GUIHANDLES

% Edit the above text to modify the response to help Diffusion_main

% Last Modified by GUIDE v2.5 20-Sep-2014 09:44:31

% Begin initialization code - DO NOT EDIT
gui_Singleton = 1;
gui_State = struct('gui_Name',    mfilename, ...
                  'gui_Singleton', gui_Singleton, ...
                  'gui_OpeningFcn', @Diffusion_main_OpeningFcn, ...
                  'gui_OutputFcn', @Diffusion_main_OutputFcn, ...
                  'gui_LayoutFcn', [], ...
                  'gui_Callback', []);
if nargin && ischar(varargin{1})
```

```

    gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
end

if nargin
    [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
else
    gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
end
% End initialization code - DO NOT EDIT

% --- Executes just before Diffusion_main is made visible.
function Diffusion_main_OpeningFcn(hObject, ~, handles, varargin)
% This function has no output args, see OutputFcn.
% hObject    handle to figure
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
% varargin   command line arguments to Diffusion_main (see VARARGIN)

pi = 3.141492;
handles.pi = pi;
Cut = 1/100;           % Cut limit for non representative values
handles.Cut = Cut;

Message = ('This program solves diffusion equation given by Crank (1975) for a hollow
sphere, by numerical integration' 'We use Crank Nicholson methods in order to represent
diffusion in function of time, temperature and system size.' '1D graphical representation is
given. This code is written in Matlab with GUI interface.' 'Please for any questions, contact:
amalbert@crpg.cnrs-nancy.fr.' 'Created by Amalberti Julien, Antoine Xavier and Burnard
Pete.'));
Title = 'Welcome';
msbboxes = msgbox(Message,Title); %#ok<NASGU>

% Open a textbox for induction

% Choose default command line output for Diffusion_main
handles.output = hObject;

% Update handles structure
guidata(hObject, handles);

% UIWAIT makes Diffusion_main wait for user response (see UIRESUME)
% uiwait(handles.figure1);

% --- Outputs from this function are returned to the command line.
function varargout = Diffusion_main_OutputFcn(~, ~, handles)
% varargout  cell array for returning output args (see VARARGOUT);
% hObject    handle to figure
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

```

```

% Get default command line output from handles structure
varargout{1} = handles.output;

% --- Executes on button press in pushbutton1.
function pushbutton1_Callback(hObject, ~, handles)
% hObject handle to pushbutton1 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
% Diffusion parameters (i.e species of interest)

D0g1 = handles.D0g1; % pre-exponential diffusion coefficient (cm2/s)
Eag1 = handles.Eag1; % Activation energy (KJ/mol)
D0g2 = handles.D0g2; % pre-exponential diffusion coefficient (cm2/s)
Eag2 = handles.Eag2; % Activation energy (KJ/mol)
AtmosGC = 1; % Gas concentration (mole) at system boundary
TQ = handles.TQ; % Initial temperature
TL = handles.TL; % Final temperature
v = handles.v; % Parameter for influence on exponential temperature
decreasing

% Fixed parameters :

range = [1e-5 5];
sliderMin = range(1);
sliderMax = range(2);

set(handles.slider2, 'Min', sliderMin);
set(handles.slider2, 'Max', sliderMax);
sliderValue1 = get(handles.slider2, 'Value');

Cut = 1/10000;
tmax = handles.tmax; % Maximum time experience (s)
n_segments = handles.R_g/(handles.R_g*sliderValue1); % Number of x segments used in
simulation
handles.n_segments = n_segments;
N_time_step = handles.N_time_step; % Number of time segments used in simulation
dx = handles.R_g / n_segments; % One step value for x dimension
dt = tmax/N_time_step; % One step value for t dimension
t = 0:dt:tmax; % "t" domain
handles.t = t;
R = 0.008314; % Gas constant (kJ.K-1.mol-1)

[wgas1, Dmg1] = function_gas1(tmax, R, AtmosGC, Cut, D0g1, Eag1, v, TL, TQ, dt, dx,
n_segments, N_time_step);
[wgas2, TSM, Dmg2] = function_gas2(tmax, R, AtmosGC, Cut, D0g2, Eag2, v, TL, TQ, dt,
dx, n_segments, N_time_step);

handles.gas1 = wgas1;
handles.gas2 = wgas2;
handles.TSM = TSM;

```

```

handles.Dmg1 = Dmg1;
handles.Dmg2 = Dmg2;
handles.R = wgas1./wgas2;

% Choose default command line output for Diffusion
handles.output = hObject;
% Update handles structure
guidata(hObject, handles);

% --- Executes on button press in pushbutton3.
function pushbutton3_Callback(~, ~, handles)
% hObject handle to pushbutton3 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Time (s) and space parameters

sliderValue = get(handles.slider2, 'Value');
t = handles.t;
n_segments = handles.R_g/(handles.R_g*sliderValue); % Number of x segments used in
simulation
dx = handles.R_g / n_segments; % One step value for x dimension
x = 0:dx:handles.R_g; % "x" domaine
handles.current_data;

colormap jet;
surf(t,x,handles.current_data);
xlabel('Time (s)')
ylabel('Distance (cm)')
zlabel('Concentration');
colorbar('EastOutside');
shading interp;

function edit1_Callback(hObject, ~, handles)
% hObject handle to edit1 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit1 as text
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit1 as a double

TL = str2double(get(hObject,'String'));
if isnan(TL)
    errorlg('You must enter a numeric value','bad Input','modal')
end

%save windowSize
handles.TL = TL;
guidata(hObject, handles)
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit1_CreateFcn(hObject, ~, ~)

```

```
% hObject handle to edit1 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called
```

```
% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
% See ISPC and COMPUTER.
```

```
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end
```

```
function edit2_Callback(hObject, ~, handles)
% hObject handle to edit2 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit2 as text
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit2 as a double
```

```
TQ = str2double(get(hObject,'String'));
if isnan(TQ)
    errordlg('You must enter a numeric value','bad Input','modal')
end
```

```
%save windowSize
handles.TQ = TQ;
guidata(hObject, handles)
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
```

```
function edit2_CreateFcn(hObject, ~, ~)
% hObject handle to edit2 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called
% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
% See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end
```

```
function edit3_Callback(hObject, ~, handles)
% hObject handle to edit3 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit3 as text
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit3 as a double
```

```
R_g = str2double(get(hObject,'String')); % hollow sphere thickness (cm)
if isnan(R_g)
    errordlg('You must enter a numeric value','bad Input','modal')
end
```

```

%save windowSize
handles.R_g = R_g;
guidata(hObject, handles)
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit3_CreateFcn(hObject, ~, ~)
% hObject    handle to edit3 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called
% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%    See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function edit4_Callback(hObject, ~, handles)
% hObject    handle to edit4 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit4 as text
%    str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit4 as a double

v = str2double(get(hObject,'String'));    % hollow sphere thickness (cm)
if isnan(v)
    errordlg('You must enter a numeric value','bad Input','modal')
end

%save windowSize
handles.v = v;
guidata(hObject, handles)
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit4_CreateFcn(hObject, ~, ~)
% hObject    handle to edit4 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%    See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function edit5_Callback(hObject, ~, handles)
% hObject    handle to edit5 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit5 as text
%    str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit5 as a double

```

```

tmax = str2double(get(hObject,'String'));
if isnan(tmax)
    errorlg('You must enter a numeric value','bad Input','modal')
end

%save windowSize
handles.tmax = tmax;
guidata(hObject, handles)
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit5_CreateFcn(hObject, ~, ~)
% hObject    handle to edit5 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%       See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function edit6_Callback(hObject, ~, handles)
% hObject    handle to edit6 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit6 as text
%       str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit6 as a double
N_time_step = str2double(get(hObject,'String'));
if isnan(N_time_step)
    errorlg('You must enter a numeric value','bad Input','modal')
end

%save windowSize
handles.N_time_step = N_time_step;
guidata(hObject, handles)
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit6_CreateFcn(hObject, ~, ~)
% hObject    handle to edit6 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%       See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

% --- Executes on button press in pushbutton4.
function pushbutton4_Callback(~, ~, handles)
% hObject    handle to pushbutton4 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
TSM = handles.TSM;
t = handles.t;

% T vs t
plot(t,TSM);
title('Plot of Temperature over Time')
ylabel('Temperature (K)')
xlabel('Time (s)')
% --- Executes on button press in pushbutton5.
function pushbutton5_Callback(~, ~, handles)
% hObject    handle to pushbutton5 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

TSM = handles.TSM;
% D vs t
plot(TSM,handles.current_data1(1,:));
title('Gas Diffusion')
ylabel('Diffusion coefficient (cm2/s)')
xlabel('Temperature(K)')

% --- Executes on selection change in popupmenu2.
function popupmenu2_Callback(hObject, ~, handles)
% hObject    handle to popupmenu2 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
% Hints: contents = cellstr(get(hObject,'String')) returns popupmenu2 contents as cell array
%        contents{get(hObject,'Value')} returns selected item from popupmenu2
val = get(hObject,'value');
str = get(hObject,'String');
switch str{val};
    case 'Gas 1' % User selects peaks
        handles.current_data = handles.gas1;
        handles.current_data1 = handles.Dmg1;
        handles.current_data2 = handles.Speciesg1;
        %handles.current_data2 = handles.AtmosGC4He;
    case 'Gas 2' % User selects peaks
        handles.current_data = handles.gas2;
        handles.current_data1 = handles.Dmg2;
        handles.current_data2 = handles.Speciesg2;
        %handles.current_data2 = handles.AtmosGC20Ne;
end
guidata(hObject,handles)

% --- Executes during object creation, after setting all properties.

```

```

function popupmenu2_CreateFcn(hObject, ~, ~)
% hObject   handle to popupmenu2 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles   empty - handles not created until after all CreateFcns called
% Hint: popupmenu controls usually have a white background on Windows.
%   See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

% --- Executes on button press in pushbutton6.
function pushbutton6_Callback(~, ~, handles)
% hObject   handle to pushbutton6 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles   structure with handles and user data (see GUIDATA)

```

```

TSM = handles.TSM;
plot(TSM,handles.R(1,:))

```

```

ylabel('Gas1 / Gas2')
xlabel('temperature (K)')
% --- Executes during object creation, after setting all properties.

```

```

function axes1_CreateFcn(~, ~, ~)
% hObject   handle to axes1 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles   empty - handles not created until after all CreateFcns called
% Hint: place code in OpeningFcn to populate axes1

```

```

function edit7_Callback(hObject, ~, handles)
% hObject   handle to edit7 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles   structure with handles and user data (see GUIDATA)
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit7 as text
%   str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit7 as a double
Eag1 = str2double(get(hObject,'String'));
if isnan(Eag1)
    errorlg('You must enter a numeric value','bad Input','modal')
end

```

```

%save windowSize
handles.Eag1 = Eag1;
guidata(hObject, handles)
% --- Executes during object creation, after setting all properties.

```

```

function edit7_CreateFcn(hObject, ~, ~)
% hObject   handle to edit7 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles   empty - handles not created until after all CreateFcns called
% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%   See ISPC and COMPUTER.

```

```

if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

function edit8_Callback(hObject, ~, handles)
% hObject    handle to edit8 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit8 as text
%         str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit8 as a double
D0g1 = str2double(get(hObject,'String'));
if isnan(D0g1)
    errordlg('You must enter a numeric value','bad Input','modal')
end

```

```

%save windowSize
handles.D0g1 = D0g1;
guidata(hObject, handles)
% --- Executes during object creation, after setting all properties.

```

```

function edit8_CreateFcn(hObject, ~, ~)
% hObject    handle to edit8 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called
% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%         See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

function edit9_Callback(hObject, ~, handles)
% hObject    handle to edit9 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit9 as text
%         str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit9 as a double
Eag2 = str2double(get(hObject,'String'));
if isnan(Eag2)
    errordlg('You must enter a numeric value','bad Input','modal')
end

```

```

%save windowSize
handles.Eag2 = Eag2;
guidata(hObject, handles)
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit9_CreateFcn(hObject, ~, ~)
% hObject    handle to edit9 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

```

```

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
% See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function edit10_Callback(hObject, ~, handles)
% hObject handle to edit10 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit10 as text
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit10 as a double
D0g2 = str2double(get(hObject,'String'));
if isnan(D0g2)
    errorlg('You must enter a numeric value','bad Input','modal')
end

%save windowSize
handles.D0g2 = D0g2;
guidata(hObject, handles)
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit10_CreateFcn(hObject, ~, ~)
% hObject handle to edit10 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called
% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
% See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function edit11_Callback(hObject, ~, handles)
% hObject handle to edit11 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit11 as text
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit11 as a double
Speciesg1 = str2double(get(hObject,'String'));
%save windowSize
handles.Speciesg1 = Speciesg1;
guidata(hObject, handles)
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit11_CreateFcn(hObject, ~, ~)
% hObject handle to edit11 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.

```

```

% See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function edit12_Callback(hObject, ~, handles)
% hObject handle to edit12 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit12 as text
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit12 as a double
Speciesg2 = str2double(get(hObject,'String'));
%save windowSize
handles.Speciesg2 = Speciesg2;
guidata(hObject, handles)
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit12_CreateFcn(hObject, ~, ~)
% hObject handle to edit12 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called
% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
% See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

% --- Executes on button press in pushbutton7.
function pushbutton7_Callback(~, ~, handles)
% hObject handle to pushbutton7 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)

Excel = actxserver('Excel.Application');
Excel.Visible = true;

filename = 'ResultsFiles.xlsx';

sheet = 1;
xlswrite(filename,handles.current_data(1,:),sheet);

sheet1 = 2;
xlswrite(filename,handles.R(1,:),sheet1);

sheet2 = 3;
xlswrite(filename,handles.t(1,:),sheet2);

sheet3 = 4;
xlswrite(filename,handles.TSM(1,:),sheet3);

```

```

% --- Executes on slider movement.
function slider2_Callback(~, ~, handles)
% hObject handle to slider2 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
% Hints: get(hObject,'Value') returns position of slider
% get(hObject,'Min') and get(hObject,'Max') to determine range of slider
set(handles.edit15,'String',...
    num2str(get(handles.slider2,'Value')));
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function slider2_CreateFcn(hObject, ~, ~)
% hObject handle to slider2 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: slider controls usually have a light gray background.
if isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor',[.9 .9 .9]);
end

function edit15_Callback(~, ~, handles)
% hObject handle to edit15 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of edit15 as text
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of edit15 as a double
val = str2double(get(handles.edit15,'String'));
% Determine whether val is a number between 0 and 1
if isnumeric(val) && length(val) == 1 && ...
    val >= get(handles.slider2,'Min') && ...
    val <= get(handles.slider2,'Max')
    set(handles.slider2,'Value',val);
else
    %If no error
    set(handles.edit15,'String',...
        ('You have entered an invalid entry'));
end
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function edit15_CreateFcn(hObject, ~, ~)
% hObject handle to edit15 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called
% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
% See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
    get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

## Function\_gas1.m

---

```
function [wgas1, Dmg1] = function_gas1(tmax, R, AtmosGC, Cut, D0g1, Eag1, v, TL, TQ, dt, dx, n_segments, N_time_step)
```

```
%% A and B matrix construction and CN resolution system
```

```
% Resolution of CN method (Implicit):  $A \cdot X = B \cdot Y + M_{\text{boundary}}$  ( $X = U_{n+1}$  and  $Y = U_n$ )
```

```
% Creation of empty matrix
```

```
e = ones(n_segments,1);
```

```
Dmg1 = zeros(N_time_step,1);
```

```
h = [zeros(n_segments,1);AtmosGC.*ones(0,1)];
```

```
Y = h;
```

```
%D = zeros(N_time_step,1);
```

```
wgas1 = zeros(n_segments+1, N_time_step + 1);
```

```
% Matrix creation
```

```
for data storage
```

```
%X = zeros(n_segments,1);
```

```
% Initialization of X matrix
```

```
for j = 0:N_time_step
```

```
    tj1 = (j+1) * dt;
```

```
    tj = j * dt;
```

```
    tjn = tj;
```

```
    tjn1 = tj1 ;
```

```
% Exponential decreasing
```

```
T_j = (TQ - TL)*exp(-(v*tjn)/(TQ))+TL;
```

```
T_j1 = (TQ - TL)*exp(-(v*tjn1)/(TQ))+TL;
```

```
% instant j+1
```

```
D1 = D0g1*exp(-Eag1/(R*(T_j1)));
```

```
r1 = D1*dt/dx^2;
```

```
% instant j
```

```
D = D0g1*exp(-Eag1/(R*(T_j)));
```

```
r = D*dt/dx^2;
```

```
Dmg1(:,j+1) = D;
```

```
A = spdiags([-r1*e (2+2*r1)*e -r1*e], -1:1, n_segments, n_segments); % Matrix  
tridiagonale A40Ar
```

```
B = spdiags([r*e (2-2*r)*e r*e], -1:1, n_segments, n_segments); % Matrix  
tridiagonale B40Ar
```

```
A(1,2) = A(1,2) -r1; %#ok<*SPRIX> Neumann limit  
condition for CN method
```

```
B(1,2) = B(1,2) +r;
```

```
M_boundary = [zeros(n_segments-1,1);2*r*AtmosGC]; % Dirichlet limit
condition for the edge : x = b
```

```
% Solving loop for Crank-Nicolson method (Implicit):  $A_j * X = B_j * Y + M\_boundary$  ( $X_j = U_{n+1}$  and  $Y_j = U_n$ )
```

```
[L,U] = lu(A); % Storage matrix A40Ar in an upper
triangular matrix in Ui and a lower triangular matrix in L :  $A_{40Ar} = L_{40Ar} * U_{40Ar}$ 
```

```
wgas1(:,1) = [h;AtmosGC];
```

```
rhs = B*Y + M_boundary;
```

```
Z = L\rhs;
```

```
X = U\Z;
```

```
wgas1(:,j+1) = [X;AtmosGC];
```

```
for i=1:n_segments+1 % Loop for cutting non
representative value
```

```
if wgas1(i,j+1) <= Cut * AtmosGC
```

```
wgas1(i,j+1)=NaN;
```

```
end
```

```
end
```

```
for i=1:n_segments+1
```

```
if wgas1(i,j+1) > AtmosGC
```

```
wgas1(i,j+1) = AtmosGC;
```

```
end
```

```
end
```

```
Y = X;
```

```
end
```

---

Function\_gas2.m

---

```
function [wgas2, TSM, Dmg2] = function_gas2(tmax, R, AtmosGC, Cut, D0g2, Eag2, v, TL,
TQ, dt, dx, n_segments, N_time_step)
```

```
%% A and B matrix construction and CN resolution systeme
```

```
% Resolution of CN method (Implicite):  $A * X = B * Y + M\_boundary$  ( $X = U_{n+1}$  and  $Y = U_n$ )
```

```
% Creation of empty matrix
```

```
e = ones(n_segments,1);
```

```
TSM = zeros(N_time_step,1);
```

```
Dmg2 = zeros(N_time_step,1);
```

```
h = [zeros(n_segments,1);AtmosGC.*ones(0,1)];
```

```
Y = h;
```

```
%D = zeros(N_time_step,1);
```

```
wgas2 = zeros(n_segments+1, N_time_step + 1);
```

```
% Matrix creation
```

```
for data storage
```

```
%X = zeros(n_segments,1);
```

```
% Initialization of X matrix
```

```

for j = 0:N_time_step

    tj1 = (j+1) * dt;
    tj = j * dt;
    tjn = tj;
    tjn1 = tj1 ;
    % Exponential decreasing
    T_j = (TQ - TL)*exp(-(v*tjn)/(TQ))+TL;
    T_j1 = (TQ - TL)*exp(-(v*tjn1)/(TQ))+TL;

    % linear decreasing
    % T_j = TQ-(v*tjn);
    % T_j1 = TQ-(v*tjn1);

    TSM(:,j+1) = T_j; % Temperature Storage
    Matrix(TSM)

    % instant j+1
    D1 = D0g2*exp(-Eag2/(R*(T_j1)));
    r1 = D1*dt/dx^2;
    % instant j
    D = D0g2*exp(-Eag2/(R*(T_j)));
    r = D*dt/dx^2;

    Dmg2(:,j+1) = D;

    A = spdiags([-r1*e (2+2*r1)*e -r1*e], -1:1, n_segments, n_segments); % Matrix
    tridiagonale A40Ar
    B = spdiags([r*e (2-2*r)*e r*e], -1:1, n_segments, n_segments); % Matrix
    tridiagonale B40Ar

    A(1,2) = A(1,2) -r1; % Neumann limite
    condition for CN method
    B(1,2) = B(1,2) +r;

    M_boundary = [zeros(n_segments-1,1);2*r*AtmosGC]; % Dirichlet limite
    condition for the edge : x = b
    % Solving loop for Crank-Nicolson method(Implicite): Aj*X = Bj*Y + M_boundaryj (Xj =
    Un+1 and Yj = Un)
    [L,U] = lu(A); % Storage matrix A40Ar in an upper
    triangular matrix in Ui and a lower triangular matrix in L : A40Ar = L40Ar*U40Ar
    wgas2(:,1) = [h;AtmosGC];
    rhs = B*Y + M_boundary;
    Z = L\rhs;
    X = UZ;
    wgas2(:,j+1) = [X;AtmosGC];

    for i=1:n_segments+1 % Loop for cutting non
    representative value
        if wgas2(i,j+1) <= Cut * AtmosGC

```

```
        wgas2(i,j+1)=NaN;  
    end  
end  
  
Y = X;  
  
end
```

---