Techniques de caractérisation des échantillons expérimentaux

A. Analyse globale de l'eau dans les verres de départ par titration Karl Fischer (KFT)

La titration Karl Fischer (KFT) est une technique d'analyse globale de l'eau dans des échantillons tels que les verres silicatés, pour des teneurs en eau variables allant de 0,1 %pds (Westrich, 1987) à plus de 5 %pds d'eau (Turek *et al.*, 1976).

La KFT a été utilisée dans ce travail afin de mesurer la teneur en eau dans les verres de départ juste après hydratation. Les analyses ont été réalisées à l'ISTO sur un appareillage de type Coulomètre KF DL37 (Mettler), en collaboration avec Stéphane Poussineau.

A.1. Principe

L'échantillon à analyser est chauffé jusqu'à 1300°C ; l'eau extraite est transportée jusqu'à la cellule de titration par l'intermédiaire d'une ligne d'extraction et sous un flux d'Ar. Le dosage de l'eau dans la cellule de titration se fait par coulométrie ; il est basé sur la réaction quantitative de l'eau avec l'iode : $H_2O + I_2 + SO_2 \leftrightarrow 2HI + SO_3$

La quantité de courant nécessaire à l'oxydation de toute l'eau qui arrive dans la cellule de titration est donc mesurée, et la quantité d'eau dépend alors directement de la masse d'échantillon introduite.

Un schéma du dispositif est présenté dans la Figure III.1.

La KFT est une méthode absolue destructive mais qui a l'avantage de ne pas nécessiter de grosses quantités d'échantillons, classiquement ~ 10 mg de verre pour des teneurs de 6 % pds d'eau. La précision analytique est de l'ordre de 0,1 % pds.

Aucune calibration avant analyse n'est nécessaire. Cependant, afin de vérifier la stabilité de l'appareil, un verre standard de concentration en eau parfaitement connue (pyrophyllite dopée à 5 % pds d'eau) est analysé avant chaque série de mesures.



Figure III.1 – Schéma du dispositif KFT

A.2. Procédure

Une petite masse d'échantillon (m < 10 mg pour une teneur de 6 %pds d'eau) préalablement pesée, est déposée dans un creuset en Pt et grossièrement broyé. Le creuset est placé dans un four à induction, où l'échantillon est chauffé progressivement jusqu'à 1300°C pour en extraire l'eau. Chaque échantillon est préalablement placé en étuve afin de limiter toute contamination due à de l'eau adsorbée sur l'échantillon.

Chaque analyse d'échantillon dure vingt minutes. Au cours d'une première analyse, la ligne d'extraction est nettoyée afin d'éliminer toute trace d'eau qui pourrait être initialement présente dans la ligne. L'analyse réelle de l'échantillon dure ensuite dix minutes.

Pour plus de détails sur l'analyse de l'eau par KFT et sur cette installation, le lecteur pourra se reporter aux travaux de Poussineau (2005).

Lors de l'analyse de nos échantillons, riches en eau (~ 7 %pds), des fragments vitreux ont parfois été éjectés hors du creuset en Pt lorsque la température atteint 300°C. La masse d'échantillon perdue n'est pas quantifiable, rendant incertaine la masse totale d'échantillon analysée et donc la mesure de la teneur en eau. C'est pourquoi peu de mesures ont été réalisées avec cette technique ; nous avons préféré utiliser la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

B. Analyse ponctuelle de l'eau par spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier est une méthode qui permet de déterminer de manière quantitative la concentration en eau dans des échantillons qu'ils soient solides, liquides ou gazeux. Elle a été appliquée aux échantillons de type verres silicatés volcaniques et analogues notamment par Stolper (1982) et Newman *et al.* (1986). Cette méthode d'analyse de l'eau a été utilisée au cours de ce travail afin de caractériser la teneur en eau dans les verres de départ (concentrations initiales) ainsi que dans des verres décomprimés (concentrations finales). Pour ces analyses, les échantillons sont polis sur leurs deux faces.

Dans ce travail, les analyses par FTIR ont été réalisées au LPS, sur un spectromètre infrarouge Nicolet Magna 550 FT-IR équipé d'un microscope Spectra-Tech IR-Plan. Ce spectromètre est composé d'une source Ever-Glo, d'une séparatrice KBr et d'un détecteur MCT-A. Les analyses ont été effectuées pour une gamme spectrale allant de 8000 à 1000 cm⁻¹ et pour un spot d'environ 70x70 μ m². Certaines analyses ont été effectuées sur le même type d'appareil au laboratoire de physico-chimie des fluides géologiques (Institut de Physique du Globe, Paris), en collaboration avec Cyril Aubaud.

B.1. Principe

Le principe physique de la spectroscopie infrarouge est basé sur l'émission d'un rayonnement infrarouge par une source, rayonnement qui après séparation puis recombinaison (par un jeu de miroirs et la séparatrice KBr), est émis vers l'échantillon. Ce rayonnement provoque des mouvements de rotation et de vibration des liaisons moléculaires de l'échantillon, dont la fréquence est spécifique de l'espèce excitée. L'intensité de chaque pic d'absorbance est fonction de la teneur de l'espèce dosée dans l'échantillon. On définit l'absorbance A :

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = eK$$
 Equation III.1

Avec I_0 l'intensité initiale du faisceau, I_t l'intensité transmise après passage à travers l'échantillon, e l'épaisseur de l'échantillon, K le coefficient d'absorptivité.

La loi de Beer-Lambert permet, dans le cas d'échantillons très dilués, de calculer la teneur de l'espèce dans l'échantillon en fonction de différents paramètres : A l'absorbance (la hauteur du pic), ε le coefficient molaire d'extinction de l'échantillon (l.cm⁻¹.mol⁻¹), ρ la masse volumique de l'échantillon (g.l⁻¹), C la concentration en % pds, e l'épaisseur d'échantillon traversée (cm), M la masse molaire de l'espèce dosée (g.mol⁻¹).

$$A = \frac{\epsilon \rho C e}{100M} \Longrightarrow C = \frac{AM}{\epsilon \rho e} \times 100$$
 Equation III.2

B.2. Procédure

Pour analyser la teneur en eau dans un échantillon préalablement poli sur ses deux faces, on utilise la valeur de l'absorbance du pic majoritaire de l'eau totale, situé à 3550 cm⁻¹ (Figure III.2.a). Cependant, lorsque l'échantillon à analyser est très riche en eau, ce pic d'absorbance est rapidement sursaturé (absorbance supérieure à 1), on ne peut plus utiliser la loi de Beer-Lambert pour le calcul de la teneur en eau, qui n'est valable que pour les échantillons dilués. Dans ce cas là, il est nécessaire d'amincir l'échantillon le plus possible. Dans le cas de nos échantillons, hydratés à 7 %pds, nous ne pouvons pas réduire trop l'épaisseur de l'échantillon, puisque ceux-ci doivent être ensuite utilisés comme échantillons

l'épaisseur de l'échantillon, puisque ceux-ci doivent être ensuite utilisés comme échantillons de départ pour les expériences de décompression dans l'ACIT. Nous avons donc déterminé la teneur en eau en intégrant les pics d'absorbance secondaires de l'eau : le pic de l'eau moléculaire, situé à un nombre d'onde de 5230 cm⁻¹ et le pic des groupements hydroxyles OH à 4500 cm⁻¹ (Figure III.2.b).



Figure III.2 – Spectres infrarouge caractéristiques pour les pics d'absorption à (a) 3550 cm⁻¹, et à (b) 4500 et 5230 cm⁻¹

D'après Newman *et al.* (1986) et en utilisant la loi de Beer Lambert, on peut alors calculer la teneur en eau totale du verre double-poli en additionnant les teneurs en eau calculées pour chacun de ces deux pics.

Nous pouvons donc écrire :

$$\begin{bmatrix} H_2 O \end{bmatrix}_t = \begin{bmatrix} OH \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} H_2 O \end{bmatrix}_m$$
Equation III.3
$$\begin{bmatrix} H_2 O \end{bmatrix}_t = \frac{A_{4520}M}{\rho \varepsilon_{4520}e} + \frac{A_{5230}M}{\rho \varepsilon_{5230}e}$$
Equation III.4

Pour chacun des pics d'absorbance il existe un coefficient molaire d'extinction, spécifique de la fréquence du pic d'absorbance mais également de la composition chimique de l'échantillon. Différentes études ont été menées pour définir ces coefficients molaires d'extinction en fonction de la composition chimique de l'échantillon. Par exemple, pour les coefficients d'extinction à 4520 et 5230 cm⁻¹, Dixon *et al.* (1995) ont établit ces coefficients pour une composition basaltique ; Behrens (1995) a établit ces coefficients pour une composition albitique.

Nous avons utilisé ici les coefficients d'extinction molaire de Nowak & Behrens (1997) pour les pics à 4520 et 5230 cm⁻¹, définis pour des verres de composition haplogranitique.

Soit : $\epsilon_{4520} = 1,56 \text{ l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

 $\varepsilon_{5230} = 1,79 \text{ l.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$

Pour le coefficient molaire d'extinction à 3550 cm⁻¹, nous avons utilisé la valeur de Newman *et al.* (1986) pour une composition rhyolitique, voisine d'une composition haplogranitique. Soit $\epsilon_{3550} = 75 \text{ l.cm}^{-1} \text{.mol}^{-1}$.

Quelques échantillons ont été analysés après décompression, donc avec une teneur en eau largement inférieure à 7 % pds. Dans ce cas là, nous avons calculé la teneur en eau totale grâce au pic majoritaire à 3550 cm⁻¹, et par les pics secondaires à 4520 cm⁻¹ et 5320 cm⁻¹. Les teneurs en eau calculées sont alors toujours concordantes.

La mesure de l'épaisseur de chaque rondelle de verre est effectuée à l'aide d'un comparateur d'épaisseur. La densité dépend de la teneur en eau de l'échantillon. En faisant l'hypothèse que les échantillons sont hydratés aux teneurs voulues, on calcule la densité des verres en fonction de leur teneur en eau suivant Richet *et al.* (2000), elle est de 1942 g.l⁻¹ pour nos échantillons.

La principale source d'incertitude sur la mesure de la teneur en eau dans les rondelles de verre est due à la mesure de l'épaisseur, qui est de l'ordre de \pm 0,001 mm. Pour chaque analyse, l'incertitude résultant de l'écart-type sur les différentes analyses d'une rondelle est supérieure à l'incertitude calculée par la méthode des moindres carrés (de l'ordre de 0,15 %pds). Les résultats des mesures réalisées par FTIR sont présentés dans le chapitre IV.

C. Analyse ponctuelle de l'eau par la méthode ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)

Le dosage de l'hydrogène (H) dissous est réalisé par la méthode de détection du recul élastique du proton. Cette méthode faisant appel à l'analyse par faisceaux d'ions est présentée dans Barbour *et al.* (1995). Elle a été mise en œuvre sur la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe. Les analyses ont été réalisées en collaboration avec Caroline Raepsaet.

L'analyse par ERDA permet de déterminer la teneur en hydrogène d'une matrice quelle que soit sa composition à l'échelle microscopique, de façon non destructive et sans calibration préalable à l'aide d'échantillons hydrogénés de référence. On citera comme exemples d'application à des problématiques géologiques les travaux de Mosbah *et al.* (1990), Sweeney *et al.* (1997a, 1997b), Bureau *et al.* (2003).

Cette technique est associée aux méthodes RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) et PIXE (Particle Induced X-Ray Emission).

C.1. Dispositif expérimental : la microsonde nucléaire

Les analyses ERDA ont été effectuées à la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe (Khodja *et al.*, 2001 ; Berger & Revel, 2005), présentée dans la Figure III.3. Elle est constituée d'un accélérateur de type Van de Graaff de tension maximale de 3,75 MV. La source d'ions permet d'obtenir un faisceau d'ions allant de ${}^{1}\text{H}^{+}$ à ${}^{4}\text{He}^{+}$ et avec une énergie maximale de 3,6 MeV.

Deux lignes expérimentales (une à 45° et une à 90°) permettent de réaliser les expériences et de focaliser le faisceau issu de l'accélérateur sur l'échantillon cible. La ligne de microfaisceau à 45° est dédiée à l'analyse d'échantillons radioactifs.

Un aimant séparateur permet d'envoyer les particules vers la ligne sélectionnée. Plusieurs dispositifs sont ensuite intégrés dans chacune des lignes expérimentales afin de contrôler la trajectoire des particules (lentilles quadripolaires) et de contrôler la taille du faisceau (système

de focalisation : fentes, collimateurs). Le vide dans les lignes de faisceau est de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-6} Pa.



Figure III.3 – Schéma simplifié de la microsonde nucléaire du LPS {tiré de Berger & Revel, 2005}

C.1.1. Principe général de l'ERDA

La méthode ERDA consiste à bombarder un échantillon cible avec un faisceau d'ions ⁴He⁺ et de détecter les protons de recul élastique émis après interaction avec l'échantillon, avec un angle de recul spécifique (Figure III.4).



Figure III.4 – Schéma de principe de l'analyse ERDA

La géométrie de détection du proton impose que l'analyse se fasse en mode rasant (tilt de 75°), ce qui implique d'opérer une rotation du porte-échantillon par rapport à la direction du faisceau incident (Figure III.4). Un écran d'aluminium est placé devant le détecteur pour arrêter les ions diffusés de masse plus lourde que les protons de recul que l'on souhaite

détecter. La profondeur analysée est dépendante de l'énergie incidente, et est de l'ordre de 1 µm pour un faisceau de 3 MeV.

C.1.2. Principes de la RBS et du PIXE

La spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford (RBS) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la composition chimique d'un échantillon et d'établir des profils de concentrations d'éléments. Elle consiste à envoyer des ions légers (protons, ⁴He⁺) accélérés à des énergies de l'ordre de 3 MeV sur un échantillon puis à analyser, dans une direction spécifique, les particules rétrodiffusées (Figure III.5). L'énergie des ions diffusés est caractéristique de la masse du noyau cible, corrigé d'un facteur K. On peut ainsi déterminer la composition chimique de l'échantillon bombardé.



Figure III.5 – Schéma de principe de l'analyse par RBS

Le PIXE est une technique d'analyse par émission X qui permet de déterminer la composition chimique en éléments majeurs et mineurs d'un échantillon solide. Lorsque le faisceau incident bombarde l'échantillon, il y a excitation des couches électroniques supérieures et création d'une lacune. Pour retrouver un état stable électroniquement (état correspondant à une énergie la plus faible possible), un électron d'un niveau supérieur descend pour combler la lacune créée en émettant un rayon X dont l'énergie est caractéristique de l'atome concerné (Figure III.6).



Figure III.6 – Schéma de principe de l'analyse par PIXE

C.2. Procédure

C.2.1. Préparation des échantillons

Pour les analyses ERDA, les échantillons vésiculés sont inclus dans une pastille de résine et polis sur une face. A cause de l'hydratation de surface des échantillons, à l'air, il est important de polir à l'éthanol la face à analyser plutôt qu'à l'eau. Lorsque l'échantillon est parfaitement poli, il est étuvé à 50°C puis placé dans un dessiccateur à l'abri de l'humidité. Avant l'analyse, l'échantillon est étuvé à nouveau, métallisé à l'or sur les dix premiers nanomètres de la face polie afin de permettre une bonne conduction des charges lors de l'analyse ERDA.

C.2.2. Procédure expérimentale

Pour cette étude, le faisceau incident a une énergie de 3 MeV, une taille de l'ordre de 4 x 4 μ m², et une intensité de 400 pA. Un écran de 150 μ m de mylar est placé devant le détecteur X. Un écran de 14 μ m d'Al est placé devant le détecteur ERDA.

Afin d'éviter la diffusion des ions H⁺ sous le faisceau incident, chaque analyse est réalisée par balayage du micro-faisceau sur une grande surface avec une fréquence élevée (1000 à 2000 Hz). Ainsi, l'échantillon n'est pas modifié au cours des analyses même si elles durent plusieurs heures, il n'y a pas de migration d'hydrogène sous le faisceau.

Selon la zone d'intérêt, on peut faire varier la taille des cartographies de la dizaine de microns à quelques centaines de microns. Du fait du tilt, la zone de balayage selon l'axe horizontal est multipliée par 4 environ par rapport à l'axe vertical. Typiquement les cartographies réalisées au cours de cette étude sont de dimension $100 \ \mu m \ x \ 400 \ \mu m$ en mode tilté.

La limite de détection a été mesurée à 10 ppm H sur des minéraux nominalement anhydres (Raepsaet *et al.*, 2008). Les incertitudes relatives varient selon les échantillons de 5 à 15 %.

Chaque analyse en mode normal dure typiquement 900 s. Les analyses en mode tilté ont une durée allant de 900 à 3200 s suivant la statistique de comptage obtenue en ERDA sur l'échantillon analysé (teneur globale en eau).

C.2.3. Mode opératoire

Pour chaque analyse, un spectre X et un spectre RBS sont acquis simultanément grâce à deux détecteurs séparés (Figure III.7). Les spectres X et RBS permettent de vérifier l'homogénéité en composition de la zone analysée. Ils permettent également de déterminer la charge totale de particules incidentes envoyées sur l'échantillon lors de l'analyse en mode tilté (en mode ERDA), donnée indispensable à la détermination des teneurs en H^+ .

En effet, lorsque l'échantillon est analysé en mode « normal » (faisceau incident perpendiculaire à la cible), la charge électrique totale déposée sur la cible est déterminée directement. Par contre, lorsque l'échantillon est tilté (en mode ERDA), la mesure directe de cette charge n'est plus possible. Elle est alors déduite du spectre RBS, si l'on connaît la composition chimique de la zone analysée, car l'intensité totale du spectre RBS est proportionnelle au nombre de particules incidentes. Connaissant le nombre de particules incidentes envoyées sur l'échantillon au cours de l'analyse en mode rasant, on peut alors déduire la teneur en ions H^+ de l'échantillon grâce au spectre ERDA.



Figure III.7 – Schéma du principe de l'analyse ERDA

Une série de mesures ERDA commence par l'analyse d'échantillons standards connus : SiO_2 , CaCO₃, Zr, SnBi, FeS₂, kapton. La première analyse se fait en mode normal, puis en mode tilté, afin de déterminer les angles solides d'analyse, c'est-à-dire les angles solides entre la surface analysée sur l'échantillon et la surface efficace de détection des différents détecteurs (détecteur annulaire pour la RBS, et détecteur ERDA).

Les spectres RBS et ERDA sont ensuite analysés à l'aide de deux logiciels.

Le logiciel RISMIN (Daudin *et al.*, 2003) permet de traiter les cartographies d'analyses et d'extraire les zones d'intérêt : les spectres RBS et ERDA correspondant au cumul des pixels de cette zone sont extraits.

Le logiciel SIMNRA permet de quantifier les spectres RBS et ERDA (Mayer, 1999). Ce logiciel simule le spectre expérimental à partir de la base de données de sections efficaces pour chaque élément présent dans la matrice, et pour une configuration expérimentale donnée. Le fit du spectre RBS dépend de la composition chimique en éléments majeurs de la matrice de l'échantillon, de l'épaisseur de la couche d'or et du nombre de particules incidentes sur l'échantillon.

Le spectre ERDA correspond à un profil en profondeur sur le premier micron de l'échantillon, il est donc possible d'isoler une éventuelle pollution de surface (eau adsorbée en surface de l'échantillon par exemple). C'est le cas notamment pour les échantillons très peu concentrés en eau. On utilise alors le cœur du spectre uniquement pour doser la teneur en eau de l'échantillon.

C.2.4. Analyse des spectres

Chaque analyse consiste en une cartographie RBS et ERDA de la zone analysée, auxquelles sont associées les spectres RBS et ERDA. Pour chaque analyse, on extrait des cartographies les zones où la statistique de comptage est la plus grande (maximum des particules d'H détectées) pour les analyses en majeurs et les analyses en H⁺. On vérifie la concordance entre les différents types de détection, c'est-à-dire que la zone enrichie en H sélectionnée correspond bien à la matrice silicatée de l'échantillon (haplogranite dans notre cas).

En effet, nous avons observé que dans certains cas les cartographies RBS et ERDA ne sont pas corrélées. Ce qui signifie que l'hydrogène détecté n'est pas dissous dans le verre mais correspond à une pollution de la surface de l'échantillon. Ce dernier ayant été enrobé dans une résine de type époxy lors de la préparation, il est probable que des fragments de cette résine, très riche en hydrogène, soient restés coincés dans les bulles ouvertes à la surface de l'échantillon. Cependant, dans la majorité des cas, la zone enrichie en hydrogène correspond à la zone de matière silicatée (Figure III.8). Grâce au logiciel SIMNRA, on simule alors les deux spectres RBS et ERDA et on en déduit la teneur en H^+ de la zone de l'échantillon analysée.



Figure III.8 – Cartographies RBS et ERDA de la zone analysée au cœur de l'échantillon de l'exp45 (a,b) ; spectres RBS et ERDA (c,d) et photographies par microscopie optique en lumière réfléchie de l'impact de l'analyse (e,f)

D. Caractérisation des échantillons expérimentaux par analyse de films et d'images

D.1. Traitement des films

D.1.1. Films réalisés dans la cellule à enclumes de diamants

Pour chacune des expériences réalisées en cellules à enclumes de diamants un enregistrement vidéo de la chambre à échantillons en pression et en température est réalisé. Simultanément, le paramètre temps est enregistré et intégré dans le film de l'expérience. Le film réalisé a une résolution de 5 images par secondes, on peut donc extraire du film une image toutes les 0,2 s et mesurer les paramètres texturaux de l'échantillon en fonction du temps pendant la décompression.

D.1.2. Films réalisés dans l'autoclave transparent

L'acquisition des données se fait par un système de deux caméras. Une première caméra, fixée à l'objectif, enregistre le déroulement de l'expérience dans la chambre à échantillons de l'ACIT (Image 1, Figure III.9). La deuxième caméra, séparément, permet de filmer les paramètres P-T de l'expérience (Image 2, Figure III.9). Dès que le film de l'expérience commence, l'heure exacte de début de film est notée afin de pouvoir recaler le film de l'expérience et le film P-T. La résolution du film est de 24 images par seconde.

Le logiciel de montage vidéo Adobe Premiere Pro® permet ensuite de coupler les deux films afin d'avoir, pour chaque image extraite du film de l'expérience, les paramètres de pression et de température (Figure III.9).



Figure III.9 – Image extraite d'un film d'une expérience avec la mesure de P et T en temps réel : Image 1 = image extraite du film de l'expérience, Image 2 = image extraite du film enregistrant, séparément, les conditions P-T de l'expérience

D.2. Paramètres texturaux des échantillons vésiculés

D.2.1. Taille des bulles

D.2.1.1. Echantillons trempés en cellule à enclumes de diamants

Chacune des images acquises en P et T est traitée indépendamment avec le logiciel de traitement d'images ImageJ. Les rayons des bulles sont déterminés en fonction du temps. Pour cela, l'aire de la bulle choisie est mesurée en pixels et traduit en μ m² (Figure III.10). En faisant l'hypothèse que chacune des bulles est une sphère coupée dans le plan de l'image, on peut calculer un rayon équivalent suivant l'équation suivante :

$$R_{eq} = \sqrt{\frac{Aire}{\pi}}$$
 Equation III.5



Figure III.10 – **Aires et rayons équivalents des bulles d'eau en fonction du temps.** Pour chaque image extraite du film de l'expérience, on mesure l'aire (A) des bulles choisies, que l'on convertit en rayon (R)

L'incertitude sur le calcul du rayon pour chaque bulle est estimée à 10%. Pour certaines expériences où la mise au point n'est pas exactement dans le plan de l'image, où si la résolution de l'image est moins bonne, l'incertitude sur le calcul du rayon des bulles peut être de 20% (certaines expériences sur les verres TNPG notamment).

D.2.1.2. Echantillons trempés en autoclave transparent

Le système optique de l'ACIT ne permet pas de visualiser les bulles individuellement, on observe juste un assombrissement de la chambre à échantillons au fur et à mesure de la nucléation et de la croissance des bulles pendant la décompression. Cependant nous avons pu mesurer le rayon final des bulles, après la décompression et après la trempe, en mesurant les aires des bulles sur une image prise par microscopie optique de l'échantillon trempé. De la même manière que pour la mesure des expériences en cellules à enclumes de diamants, nous mesurons les aires des bulles sur une surface 2D, que nous transformons ensuite en rayons. Pour les échantillons très vésiculés, la forme des bulles est très déformée : nous avons mesuré trois fois le rayon de toutes les bulles d'une surface donnée de l'échantillon et estimé une incertitude de l'ordre de 15% à 20% lors du calcul du rayon (voir Figure III.12.c).

D.2.2. Densité numérique de bulles

Afin d'étudier la nucléation, nous avons mesuré le paramètre de densité numérique de bulles, notée dnb, soit le nombre de bulles par unité de volume de liquide silicaté. Pour les échantillons des expériences en cellules à enclumes de diamants, comme en autoclave transparent, ce paramètre est déterminé grâce à la mesure du nombre de bulles sur une section en 2D de l'échantillon trempé. Les données de dnb mesurées en 2D sont ensuite converties en 3D.

D.2.2.1. Echantillons trempés en cellule à enclumes de diamants

Pour les échantillons des expériences en cellules à enclumes de diamants, nous avons mesuré le nombre de bulles par globule de liquide silicaté. L'erreur relative sur le décompte des bulles dans les globules dépend du nombre total de bulles. Plus il y a de bulles dans un globule, plus l'erreur sur le nombre de bulles est élevée : après trois mesures sur un même échantillon, elle est estimée à 15%. De la même manière, nous avons estimé l'erreur sur la mesure de la taille du globule de melt à 5%. Nous considérons alors uniquement la couronne de globule de liquide silicaté où il y a eu nucléation. On divise alors le nombre de bulles mesuré par cette couronne vésiculée pour obtenir la dnb en 2D.

Après expérience, certains joints de Re contenant les globules de liquide silicaté trempés ont été récupérés et permettent de vérifier que les globules sont parfaitement sphériques. Si l'on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de bulles non visibles, on peut alors considérer que les données de dnb en 3D sont équivalentes aux valeurs de dnb mesurées en 2D.



Figure III.11 – Calcul de la densité numérique de bulles et du rayon des globules pour les expériences en cellules à enclumes de diamants réalisées avec HPG8 [chiffres en blanc = numéro du globule de liquide silicaté ; chiffres en noirs = rayons du globule]

D.2.2.2. Echantillons trempés en autoclave transparent

La densité numérique de bulles a été calculée en comptant le nombre de bulles sur une surface donnée de l'échantillon vésiculé, après la trempe, grâce à une image obtenue par microscopie optique. Le logiciel ImageJ permet de calculer la surface considérée, ainsi que les aires des bulles comptées. La dnb correspond au nombre de bulles divisé par la surface totale analysée. Lorsque les échantillons sont peu ou moyennement vésiculés, les bulles sont peu déformées, l'approximation d'une bulle sphérique est donc valide (Figure III.12.a, b).



Figure III.12 – Calcul de la densité numérique de bulles et de la surface analysée pour les expériences de décompression réalisées en ACIT pour des échantillons peu vésiculés (a, exp45), moyennement vésiculés (b, exp26) et très vésiculés (c, exp53)

Cependant pour les échantillons très vésiculés, les bulles sont partiellement ou complètement connectées, et très déformées. Donc l'approximation d'une bulle sphérique est mois valide, rendant la détermination de la dnb moins précise (avec une incertitude allant jusqu'à 20%). Cependant c'est le seul moyen dont nous disposions pour mesurer la dnb pour ces échantillons.

Nous avons converti nos dnb mesurées en 2D en 3D, en utilisant la distribution de taille de bulle réalisée à partir des photographies par microscopie optique des échantillons trempés et en utilisant la formulation de Gardner *et al.* (1999) :

$$N_{B} = \frac{\phi_{M}}{\sum \left[\left(\frac{n_{i}}{N_{T}} \right) \cdot V_{i} \right]}$$
Equation III.6

Avec N_B la densité numérique de bulles en 3D, ϕ_M la fraction volumique de bulles, n_i et V_i le nombre et le volume de la bulle de diamètre i respectivement, et N_T le nombre total de bulles. Nous supposerons, bien que les bulles de nos échantillons soient déformées notamment lorsque la coalescence est très développée, que la fraction surfacique de bulles que nous avons déterminé en 2D (vésicularité) est égale à la fraction volumique de bulles.