

---

**Etude in situ du dégazage d'un  
magma rhyolitique en  
décompression et à température  
décroissante**

---

## A. Présentation des expériences de décompression en cellule à enclumes de diamants

### A.1. Les matériaux de départ

Ce travail prend la suite de la première étude expérimentale *in situ* de nucléation/croissance/coalescence de bulles d'eau dans un liquide silicaté hydraté en décompression, réalisée par Martel & Bureau (2001) dans une cellule à enclumes de diamants. Pour cette étude, le matériel de départ était un haplogranite synthétique HPG8. Dans le présent travail, nous avons voulu tester l'effet d'une composition chimique de départ différente de cette première étude. Cette composition a été choisie car sa température de liquidus est inférieure à 900°C. Notre choix s'est porté sur le verre TNPG5, mélange 50:50 de l'haplogranite HPG8 (Si+Al+Na+K) et d'une haplotalite (Si+Al+Na+Ca). Les compositions chimiques de ces deux haplogranites synthétiques sont données dans le Tableau IV.1.

**Tableau IV.1 – Composition chimique des verres de départ comparée à une rhyolite naturelle de la Montagne Pelée**

Type d'échantillon	SiO <sub>2</sub> (%pds)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%pds)	FeO (%pds)	MgO (%pds)	CaO (%pds)	Na <sub>2</sub> O (%pds)	K <sub>2</sub> O (%pds)	TiO <sub>2</sub> (%pds)	Total (%pds)
HPG8	78,6	12,5	0,0	0,0	0,0	4,6	4,2	0,0	99,9
TNPG5	78,8	13	0,0	0,0	1,3	5,0	1,9	0,0	100,0
Rhyolite naturelle <sup>1</sup>	76,7	12,6	2,2	0,3	2,2	3,7	1,9	0,2	99,8

<sup>1</sup>Martel *et al.*, 1998

### A.2. Protocole des décompressions

#### A.2.1. Montage expérimental

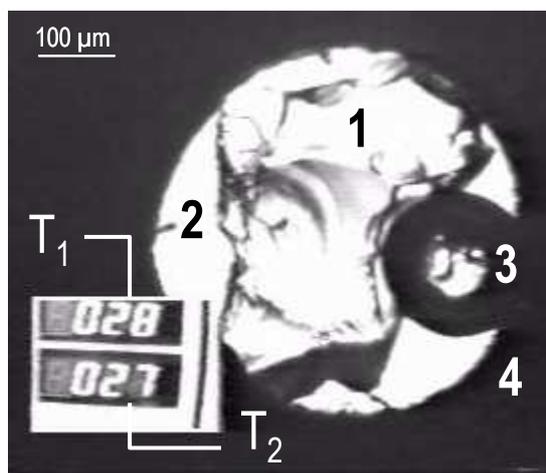
Pendant les décompressions, une caméra analogique fixée à un objectif permet de visualiser la chambre à échantillons. Chaque expérience est filmée et enregistrée. La température est enregistrée grâce à un incrustateur d'écran. Chaque film est ensuite converti en séquence numérique puis en séquence d'images (5 images par seconde) pour l'étude de la nucléation, de la croissance et de la coalescence des bulles. Deux objectifs optiques sont utilisés pendant les décompressions. Un objectif x 10, au départ de l'expérience, permet de voir la chambre à échantillons complète (Figure IV.1). Un objectif x 20, pendant la

décompression, permet de se focaliser sur un globule de liquide silicaté en particulier, et d'avoir une meilleure résolution permettant le suivi de la nucléation et de la croissance d'eau dans ces globules (rayons des bulles allant du  $\mu\text{m}$  à la dizaine de  $\mu\text{m}$ , voir Figure IV.4).

### A.2.2. Protocole expérimental

Pour les expériences, la cellule est chargée avec le verre hydraté (HPG8 ou TNPG5), de l'eau en excès, et une bulle d'air qui permettra via la détermination de la densité de la phase gazeuse de calculer la pression pour chaque température de l'expérience (Figure IV.1, voir section II.B.2.3).

Dans les figures qui suivent, les températures données par chaque thermocouple sont situées en bas à gauche de chaque image.

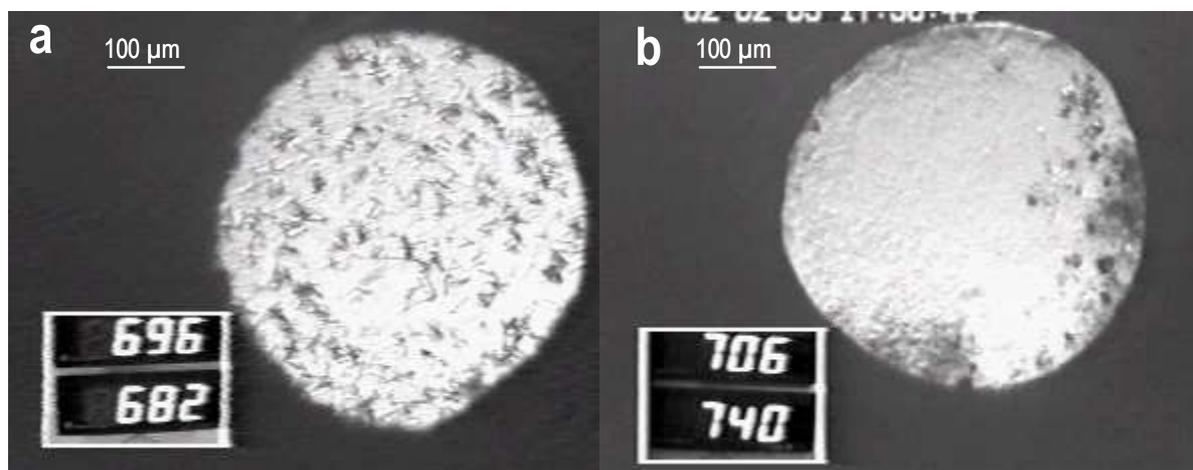


**Figure IV.1 – Configuration initiale d'une expérience de décompression en CED :** [1] morceau de verre TNPG5 ; [2] eau pure ; [3] bulle d'air ; [4] joint de Re ; [T<sub>1</sub>] température donnée par le thermocouple supérieur ; [T<sub>2</sub>] température donnée par le thermocouple inférieur

Pendant l'augmentation de température, les morceaux de verre silicaté vont passer d'un état solide à un état liquide lorsque la température de transition vitreuse sera atteinte : le verre commence à s'hydrater. La température à laquelle le verre commence à fondre dépend des paramètres thermodynamiques de chaque expérience (teneur en eau, température, pression). Pendant cette phase, il peut y avoir formation de germes cristallins (baguettes de plagioclases pour TNPG5 par exemple).

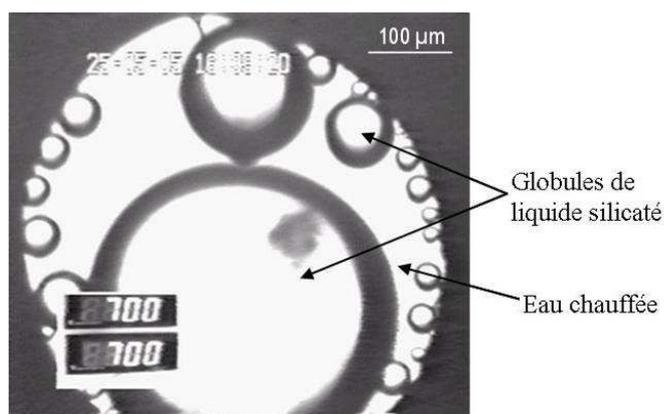
Comme nous étudions ici la nucléation homogène des bulles d'eau dans le silicate liquide, les germes cristallins sont fondus totalement en augmentant la température jusqu'à atteindre leur dissolution totale. Dans certains cas, la miscibilité totale entre le silicate liquide et le fluide

aqueux a été atteinte, on observe alors un fluide unique dit supercritrique dans la chambre à échantillons (Figure IV.2, e.g. Shen & Keppler, 1997 ; Bureau & Keppler, 1999).



**Figure IV.2 – Chambre à échantillon pendant la montée en température et en pression :** [a] formation de cristaux en baguettes ; [b] fluide unique en équilibre avec quelques cristaux qui ne sont pas encore tous fondus (miscibilité entre le silicate hydraté et le fluide aqueux)

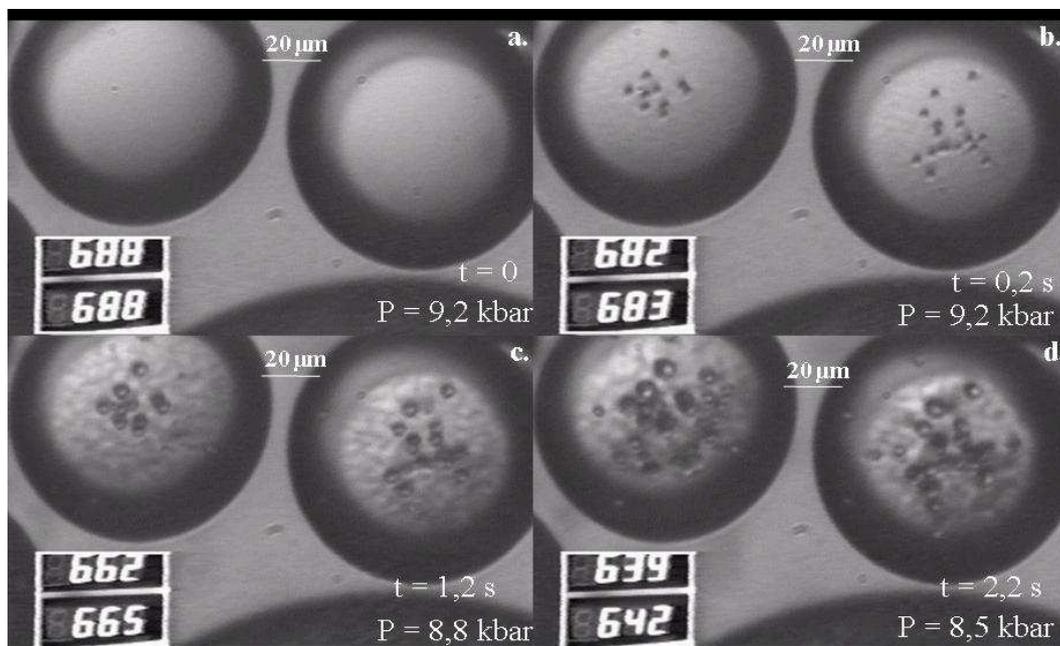
Après la miscibilité, on diminue la température (et donc la pression) jusqu'à que se produise l'immiscibilité et que s'individualise à nouveau le silicate liquide sous la forme d'un ou de plusieurs globules dans le fluide aqueux. C'est dans ces globules que l'on va suivre la nucléation, la croissance et la coalescence des bulles d'eau pendant la décompression (Figure IV.3).



**Figure IV.3 – Formation des globules de liquide silicaté**

Pour générer la décompression, on baisse la température en coupant ou en diminuant manuellement l'alimentation des fours, la chute de la température induit celle de la pression (Figure IV.4.a,b). Dans la chambre à échantillons, la solubilité de l'eau dans le silicate

diminue, il y a exsolution de l'eau et nucléation de bulles dans les globules de liquide silicaté (Figure IV.4.b,c). On observe alors la nucléation et la croissance des bulles d'eau dans le silicate liquide (Figure IV.4.c,d).



**Figure IV.4 – Nucléation et croissance des bulles d'eau pendant la trempe et la décompression dans un silicate liquide de composition TNPG5**

Les taux de décompression pour ces expériences sont directement liés à la baisse de la température, et varient de  $0,32 \text{ kbar}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $0,54 \text{ kbar}\cdot\text{s}^{-1}$  lorsque l'alimentation des fours a été coupée. Seul un taux de décompression a été contrôlé en diminuant manuellement l'alimentation des deux fours et est de  $0,023 \text{ kbar}\cdot\text{s}^{-1}$  (Figure IV.5).

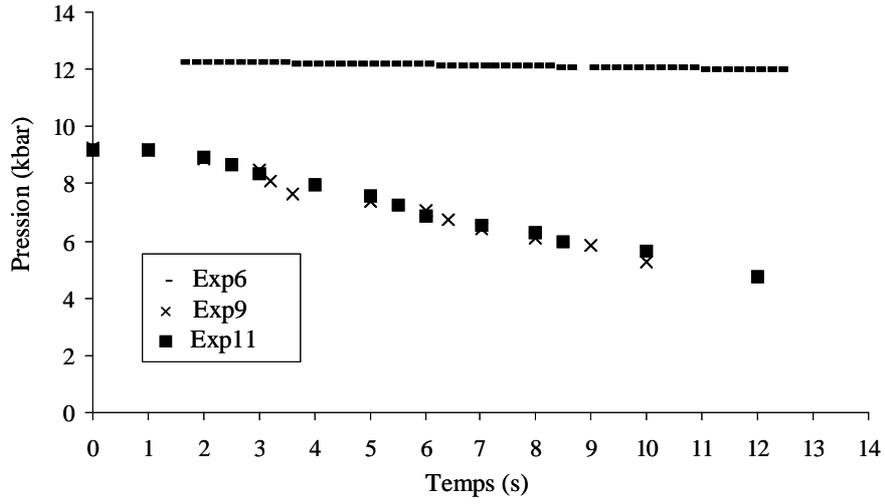


Figure IV.5 – Taux de décompression induit par la baisse de température

## B. Résultats des expériences de décompression

### B.1. La nucléation

#### B.1.1. Conditions initiales des expériences de décompression

Afin d'étudier la cinétique du processus de vésiculation (nucléation, croissance et coalescence), nous avons étudié 14 expériences de décompression réalisées en cellules à enclumes de diamants hydrothermales de type Bassett, 8 nouvelles expériences réalisées avec la composition TNPG5, et 6 réalisées par Martel & Bureau (2001) avec la composition HPG8.

Les conditions initiales des expériences sont présentées dans le Tableau IV.2. La pression est calculée à partir de la densité de l'eau, déterminée par la température d'homogénéisation de l'eau vapeur dans l'eau liquide. On calcule la pression pour chaque température pendant la décompression (voir chapitre II.B).

Pour les expériences 12 à 14, nous n'avons pas pu introduire de bulle d'air lors du chargement de la cellule ; de ce fait il n'y en avait pas non plus après l'expérience. La densité de l'eau dans le joint de Re est donc supérieure à  $1 \text{ g.cm}^{-3}$ . Nous avons ensuite calculé une pression minimale en considérant une densité de  $1 \text{ g.cm}^{-3}$ , qui sera appelée  $P_{\min}(\text{Th})$  par la suite.

La concentration en eau dans le globule de liquide silicaté a été déterminée en utilisant la loi de solubilité établie par Zhang (1999) adaptée à des liquides silicatés et verres rhyolitiques, pour une gamme de température de 500 à 1350°C, et pour une gamme de pression de 0 à 8 kbar. Les pressions initiales de nos expériences étant plus élevées que celles du modèle (8,9 à 15,2 kbar), et en l'absence de modèles de solubilité de l'eau adaptés à nos pressions expérimentales, nous avons extrapolé la formulation de Zhang (1999) pour ces pressions (voir Martel & Bureau, 2001).

La viscosité du liquide silicaté au moment de la nucléation a été déterminée en utilisant le modèle de Schulze *et al.* (1996), applicable à une composition de type haplogranitique, dans la gamme de pression 3 à 10 kbar, la gamme de température de 800 à 1400°C et la gamme de teneur en eau de 0 à 8,2 %pds. La formulation de Hess & Dingwell (1996) peut également être appliquée, pour des leucogranites avec une teneur en eau de 0 à 12,5 %pds ; cependant

l'effet de la pression sur la viscosité n'est pas pris en compte dans ce modèle. Nous avons donc préféré utiliser la formulation de Schulze *et al.* (1996).

**Tableau IV.2 – Conditions expérimentales des décompressions en cellule à enclumes de diamants**

EXPERIENCES			CONDITIONS INITIALES							
Exp n°	Nom éch	Réf <sup>1</sup>	T <sub>n</sub> <sup>2</sup> °C	ρ <sup>3</sup> g.cm <sup>-3</sup>	T <sup>4</sup> °C	P <sup>5</sup> kbar	C <sup>6</sup> %pds	dP/dt <sup>7</sup> kbar.s <sup>-1</sup>	log η <sup>8</sup>	D <sup>9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
1	Han27	1	169	0,8984	743	9,6	12,4	0,40	4,3	7,0E-08
2	Han 28	1	133	0,949	730	11,5	14,0	0,49	4,2	2,3E-06
3	Han 29	1	139	0,9270	728	10,5	13,0	0,40	4,3	3,1E-07
4	Han 32b	1	207	0,8564	792	8,9	12,6	0,32	4,0	4,0E-08
5	Han 35	1	159	0,9188	778	11,0	14,0	0,46	3,9	5,3E-07
6	Han pc	1	148	0,9188	852	12,2	18,6	0,023	3,0	1,5E-04
7	TNP9c	2	148	0,9189	810	15,6	23,0	0,34	2,8	3,8E+00
8	TNP9d	2	148	0,9189	810	15,6	23,0	0,38	2,8	3,8E+00
9	TNP10b	2	151	0,9161	790	15,2	21,2	0,54	3,1	3,8E-01
10	TNP10c	2	151	0,9161	790	15,2	21,2	0,50	3,1	3,8E-01
11	TNP10h	2	151	0,9161	790	15,2	21,2	0,42	3,1	3,8E-01
12	TNP6a	2	nd	> 1	670	12,8	12,9	nd	4,7	4,1E-06
13	TNP7a	2	nd	> 1	670	12,8	12,9	nd	4,7	4,1E-06
14	TPN7b	2	nd	> 1	670	12,8	12,9	nd	4,7	4,1E-06

nd : non déterminé

<sup>1</sup> Référence : 1 = Martel & Bureau (2001) ; 2 = cette étude

<sup>2</sup> Température d'homogénéisation de l'eau vapeur dans l'eau liquide dans le fluide aqueux

<sup>3</sup> Densité de la phase aqueuse calculée d'après Haar *et al.* (1984)

<sup>4</sup> Température maximale de l'expérience, avant la décompression à ± 2°C

<sup>5</sup> Pression à ± 2 kbar calculée d'après Saul & Wagner (1989)

<sup>6</sup> Concentration en eau calculée d'après Zhang (1999)

<sup>7</sup> Taux de décompression moyen

<sup>8</sup> Viscosité calculée d'après Schulze *et al.* (1996)

<sup>9</sup> Coefficient de diffusion de l'eau calculé d'après Zhang & Behrens (2000) pour les conditions P-T initiales de la décompression

Les résultats des expériences de décompression sont présentés dans le Tableau IV.3 et sur les Figure IV.6 et Figure IV.7. Le degré de sursaturation en volatils requis pour initier la nucléation, à partir du moment où l'on débute la décompression, est exprimé en pression de sursaturation  $\Delta P_n$  (en bar) ou en temps de retard à la nucléation  $\Delta t_n$  (en s). Nous avons calculé la solubilité de l'eau et la viscosité du liquide silicaté au moment de la nucléation. Nous avons également mesuré le rayon des bulles nucléées, ainsi que le rayon du globule de liquide silicaté dans lequel les bulles se sont formées. L'incertitude sur la mesure du rayon de la bulle

est de  $\pm 10\%$ , elle est de  $\pm 5\%$  pour la mesure du rayon du globule de liquide silicaté (voir chapitre III).

Enfin, afin d'évaluer d'éventuels effets de bords, nous avons mesuré la distance de la bulle à la paroi du globule de liquide silicaté au moment de la nucléation et le nombre de bulles approximatif autour de la bulle nucléée. On détermine une incertitude de  $\pm 15\%$  sur la mesure du nombre de bulles et sur la densité numérique de bulles associée.

Deux types de bulles dites 'uniques' ont été étudiés. Le premier type de bulles, noté  $Bu_x$  (X correspond au numéro de la bulle), sont des bulles qui ont nucléé dans un globule de liquide silicaté donné, et dont on a pu suivre la nucléation et la croissance en fonction du temps et donc de la baisse de température et de pression, jusqu'à la transition vitreuse du liquide silicaté. Le deuxième type de bulles, noté  $BuA_x$  et  $BuB_x$ , sont des bulles qui vont coalescer au cours de la décompression ; mais on les considère comme des bulles 'uniques' au moment de la nucléation et du début de la croissance. La différence de comportement des 'bulles uniques' qui vont coalescer et celles qui ne coalesceront pas sera discuté par la suite.

Les expériences que nous avons réalisées avec les verres de composition TNPG5 ont un protocole expérimental similaire à celui des expériences réalisées par Martel & Bureau (2001) avec les verres de composition HPG8. Cependant, lors de la montée en température, jusqu'à l'équilibre chimique entre le silicate liquide et l'eau chauffée, le comportement des deux verres n'est pas le même.

Dans le cas des expériences réalisées avec TNPG5, on observe deux types de globules de liquide silicaté : de très gros globules ( $R > 100 \mu\text{m}$ ), attachés au joint de Re, dans lesquels une nucléation a lieu à une température de  $\sim 800^\circ\text{C}$  et une pression de  $\sim 15 \text{ kbar}$ . Mais dans ces globules, la forte densité de bulles empêche de suivre l'évolution de la taille d'une bulle depuis sa nucléation jusqu'à la fin de sa croissance. Associés aux gros globules, on observe des globules de taille plus petite ( $R < 35 \mu\text{m}$ ), dans lesquels la nucléation a lieu à des T et P beaucoup plus basses, de l'ordre de  $500^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$  et de  $8 \text{ kbar}$  à  $11 \text{ kbar}$  respectivement. C'est dans ces globules que nous avons pu suivre la nucléation et la croissance des bulles.

Deux types de nucléation ont été étudiés.

Dans les expériences avec HPG8 (sauf l'exp4) ainsi que dans les gros globules de TNPG5, la nucléation a lieu dans des globules en suspension, de 0 à 2 secondes après le début de la décompression : on considère que cette nucléation est parfaitement homogène. La viscosité varie de  $10^{3,1}$  à  $10^{4,5}$  Pa.s pour ces expériences. Cette viscosité est inférieure à  $10^5$  Pa.s, elle est due aux très fortes teneurs en eau de la chambre à échantillons et des globules de liquide silicaté.

Dans l'exp 4 avec HPG8 et dans les petits globules de TNPG5, on observe que la nucléation a lieu à l'interface entre le diamant et le globule de liquide silicaté, ce qui correspondrait à de la nucléation sur site. Pour ces expériences, la viscosité varie de  $10^4$  à  $10^{6,1}$  Pa.s.

**Tableau IV.3 – Conditions expérimentales et analytiques des décompressions en CED Bassett pour la nucléation des bulles uniques**

EXPERIENCES			NUCLEATION													
Exp n°	Comp,	N° bulle <sup>1,2</sup>	T <sup>3</sup>	P <sup>4</sup>	$\Delta t_n^5$	$\Delta P_n^6$	C <sup>7</sup>	D <sup>8</sup>	$\log \eta^9$	R <sub>b</sub> <sup>10</sup>	R <sub>gl</sub> <sup>11</sup>	paroi <sup>12</sup>	n <sub>b</sub> <sup>13</sup>	dnb <sup>14</sup>	dnb* <sup>15</sup>	
			°C	kbar	s	bar	%pds	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	Pa.s	µm	µm	µm		cm <sup>-3</sup>	cm <sup>-3</sup>	
<b>NUCLEATION HOMOGENE</b>																
1	HPG8	Bu1	741,6	9,5	0,6	30	12,4	6,4E-08	4,3	1,69	58	17	0	2,72E+08	1,20E+08	
	HPG8	Bu2	740,3	9,5	0,8	50	12,3	5,9E-08	4,4	1,38	34	24	1	1,80E+09	5,50E+07	
	HPG8	Bu3	737,4	9,5	1,2	90	12,2	5,4E-08	4,4	1,69	30	28	1	6,34E+09	1,80E+07	
	HPG8	BuA1	743,0	9,6	0,2	0	11,2	2,3E-08	4,5	1,69	58	35	2	2,72E+08	1,20E+08	
	HPG8	BuB1	743,0	9,6	0,2	0	11,2	2,3E-08	4,5	0,98	58	35	2	2,72E+08	1,20E+08	
2	HPG8	Bu1	727,5	11,4	0,6	40	13,8	1,7E-06	4,2	1,60	32	25	10	2,51E+09	6,80E+07	
	HPG8	Bu2	727,5	11,4	0,6	40	13,8	1,7E-06	4,2	1,37	41	19	40	7,14E+08	8,00E+07	
	HPG8	BuA1	727,5	11,4	0,6	40	13,8	1,7E-06	4,2	1,95	41	19	40	7,14E+08	8,00E+07	
	HPG8	BuB1	727,5	11,4	0,6	40	13,8	1,7E-06	4,2	1,49	41	19	40	7,14E+08	8,00E+07	
	HPG8	BuA2	727,5	11,4	0,6	40	13,8	1,7E-06	4,2	1,38	57	15	nd	4,99E+08	2,10E+08	
	HPG8	BuB2	727,5	11,4	0,6	40	13,8	1,7E-06	4,2	1,38	57	15	nd	4,99E+08	2,10E+08	
3	HPG8	Bu1	727,2	10,5	0,4	20	12,9	2,8E-07	4,3	1,13	33	18	> 40	1,78E+09	2,40E+08	
	HPG8	Bu2	727,2	10,5	0,4	20	12,9	2,8E-07	4,3	1,69	24	19	~ 10	4,26E+09	1,50E+08	
	HPG8	BuA1	727,2	10,5	0,4	20	12,9	2,8E-07	4,3	0,98	43	17	nd	1,26E+09	2,60E+08	
	HPG8	BuB1	727,2	10,5	0,4	20	12,9	2,8E-07	4,3	1,13	43	17	nd	1,26E+09	2,60E+08	
	HPG8	BuA3	727,2	10,5	0,4	20	12,9	2,8E-07	4,3	1,69	24	20	~ 10	4,26E+09	1,50E+08	
	HPG8	BuB3	727,2	10,5	0,4	20	12,9	2,8E-07	4,3	1,95	24	20	~ 10	4,26E+09	1,50E+08	
	HPG8	BuA4	727,2	10,5	0,4	20	12,9	2,8E-07	4,3	1,38	24	7	~ 10	4,26E+09	1,50E+08	
	HPG8	BuB4	727,2	10,5	0,4	20	12,9	2,8E-07	4,3	1,38	24	7	~ 10	4,26E+09	1,50E+08	
5	HPG8	Bu1	775,7	11,0	0,4	30	14,0	1,0E-06	3,9	2,59	27	19	5	1,81E+09	6,00E+07	
	HPG8	Bu2	775,7	11,0	0,4	30	14,0	1,0E-06	3,9	2,39	36	16	~ 35	1,16E+09	2,20E+08	
	HPG8	Bu3	775,7	11,0	0,4	30	14,0	1,0E-06	3,9	1,95	33	19	~ 30	nd	nd	
	HPG8	Bu4	775,7	11,0	0,4	30	14,0	1,0E-06	3,9	2,26	32	19	~ 30	1,49E+09	2,00E+08	
	HPG8	Bu5	775,7	11,0	0,4	30	14,0	1,0E-06	3,9	1,69	28	20	5	1,81E+09	6,00E+07	
	HPG8	BuA1	773,7	10,9	0,6	70	13,6	6,4E-07	4,0	3,19	36	23	nd	1,16E+09	2,20E+08	
	HPG8	BuB1	773,7	10,9	0,6	70	13,6	6,4E-07	4,0	2,88	36	23	nd	1,16E+09	2,20E+08	
	HPG8	BuA2	775,7	11,0	0,4	30	13,2	4,7E-07	4,0	1,95	27	nd	nd	1,81E+09	6,00E+07	
	HPG8	BuB2	775,7	11,0	0,4	30	13,2	4,7E-07	4,0	1,95	27	nd	nd	1,81E+09	6,00E+07	
	HPG8	BuA3	775,7	11,0	0,4	30	13,2	4,7E-07	4,0	2,52	33	24	nd	1,74E+09	1,70E+08	
	HPG8	BuB3	775,7	11,0	0,4	30	13,2	4,7E-07	4,0	2,59	33	24	nd	1,74E+09	1,70E+08	
	HPG8	BuA4	775,7	11,0	0,4	30	13,2	4,7E-07	4,0	2,46	33	22	nd	1,74E+09	1,70E+08	
	HPG8	BuB4	775,7	11,0	0,4	30	13,2	4,7E-07	4,0	2,26	33	22	nd	1,74E+09	1,70E+08	
6	HPG8	Bu1	846,4	12,1	3,6	90	18,3	1,1E-04	3,1	4,44	67	33	> 70	3,30E+07	9,53E+07	
	HPG8	Bu2	846,7	12,1	3,4	90	18,3	1,1E-04	3,1	3,48	67	59	> 70	3,30E+07	9,53E+07	
	HPG8	Bu3	848,7	12,2	2,2	50	18,4	1,4E-04	3,1	3,48	67	41	> 70	3,30E+07	9,53E+07	
	HPG8	BuA1	846,4	12,1	3,6	90	18,3	1,1E-04	3,1	4,37	67	44	nd	3,30E+07	9,53E+07	
	HPG8	BuB1	846,4	12,1	3,6	90	18,3	1,1E-04	3,1	4,37	67	44	nd	3,30E+07	9,53E+07	
	HPG8	BuA2	848,9	12,2	2,0	50	18,4	1,4E-04	3,1	3,48	67	47	nd	3,30E+07	9,53E+07	
	HPG8	BuB2	848,9	12,2	2,0	50	18,4	1,4E-04	3,1	3,39	67	47	nd	3,30E+07	9,53E+07	
	HPG8	BuA3	846,4	12,1	3,6	90	18,3	1,1E-04	3,1	2,88	67	46	nd	3,30E+07	9,53E+07	
	HPG8	BuB3	846,4	12,1	3,6	90	18,3	1,1E-04	3,1	3,74	67	46	nd	3,30E+07	9,53E+07	
	HPG8	BuA4	846,1	12,1	3,8	100	17,9	7,9E-05	3,1	3,83	67	49	nd	3,30E+07	9,53E+07	
	HPG8	BuB4	846,1	12,1	3,8	100	17,9	7,9E-05	3,1	3,48	67	49	nd	3,30E+07	9,53E+07	

EXPERIENCES			NUCLEATION												
Exp n°	Compo	N° bulle <sup>1,2</sup>	T <sup>3</sup>	P <sup>4</sup>	$\Delta t_n$ <sup>5</sup>	$\Delta P_n$ <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>	D <sup>9</sup>	$\log \eta$ <sup>9</sup>	R <sub>b</sub> <sup>10</sup>	R <sub>gl</sub> <sup>11</sup>	paroi <sup>12</sup>	n <sub>b</sub> <sup>13</sup>	dnb <sup>14</sup>	dnb* <sup>15</sup>
			°C	kbar	s	bar	%pds	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	Pa.s	µm	µm	µm		cm <sup>-3</sup>	cm <sup>-3</sup>
<b>NUCLEATION SUR SITE</b>															
4	HPG8	Bu1	791,1	8,9	0,4	10	12,6	4,0E-08	4,0	2,19	62	44	6	nd	nd
	HPG8	Bu2	791,1	8,9	0,4	10	12,6	4,0E-08	4,0	1,69	62	10	4	nd	nd
	HPG8	Bu3	791,1	8,9	0,4	10	12,6	4,0E-08	4,0	1,60	62	20	2	nd	nd
	HPG8	BuA1	791,1	8,9	0,4	10	12,6	4,0E-08	4	1,95	62	18	~ 3	nd	nd
	HPG8	BuB1	791,1	8,9	0,4	10	12,6	4,0E-08	4	1,78	62	18	nd	nd	nd
	HPG8	BuA2	780,2	8,7	1,4	170	9,3	2,1E-09	4,6	3,19	62	10	~ 3	nd	nd
	HPG8	BuB2	780,2	8,7	1,4	170	9,3	2,1E-09	4,6	3,19	62	10	nd	nd	nd
7	TNPG5	Bu1	606	8,1	1,0	70	8,4	3,8E-10	6,1	1,27	27	21	6	5,48E+08	8,40E+07
	TNPG5	Bu2	606	8,1	1,0	70	8,4	3,8E-10	6,1	1,46	27	25	6	5,48E+08	8,40E+07
8	TNPG5	Bu1	602	8,1	1,0	120	8,3	3,3E-10	6,1	4,16	28	23	7	5,40E+08	8,00E+07
	TNPG5	Bu2	602	8,1	1,0	120	8,3	3,3E-10	6,1	4,83	28	27	7	5,40E+08	8,00E+07
9	TNPG5	Bu1	674	9,2	1,0	100	10,5	8,4E-09	5,1	3,48	32	18	12	2,83E+09	8,00E+07
	TNPG5	Bu2	674	9,2	1,0	100	10,5	8,4E-09	5,1	3,27	33	21	~ 20	1,28E+09	1,20E+08
	TNPG5	Bu3	674	9,2	1,0	100	10,5	8,4E-09	5,1	3,51	33	17	~ 20	1,28E+09	1,20E+08
10	TNPG5	Bu1	659	8,9	1,5	470	10,0	3,9E-09	5,3	3,85	18	17	1	5,42E+09	2,80E+08
	TNPG5	Bu2	659	8,9	1,5	470	10,0	3,9E-09	5,3	4,35	21	22	9	4,77E+09	3,80E+07
11	TNPG5	Bu1	643	8,6	2,5	570	9,5	1,8E-09	5,5	3,56	21	18	12	4,21E+09	3,10E+08
	TNPG5	Bu2	643	8,6	2,5	570	9,5	1,8E-09	5,5	4,83	21	18	3	4,21E+09	3,10E+08
	TNPG5	Bu3	626	8,4	3,0	860	8,9	8,6E-10	5,8	4,12	21	15	12	4,21E+09	3,10E+08
12	TNPG5	Bu1	505	9,5	nd	0	6,5	3,5E-11	7,7	nd	26	nd	nd	9,08E+08	9,40E+07
	TNPG5	Bu2	505	9,5	nd	0	6,5	3,5E-11	7,7	nd	23	nd	nd	2,71E+09	3,10E+08
13	TNPG5	Bu1	566	10,7	nd	250	8,4	1,6E-09	6,4	nd	19	nd	nd	9,49E+08	6,80E+07
	TNPG5	Bu2	566	10,7	nd	250	8,4	1,6E-09	6,4	nd	16	nd	nd	1,67E+09	5,40E+07
14	TNPG5	Bu1	584	11,1	nd	430	9,0	5,3E-09	6,1	nd	13	nd	nd	8,10E+09	2,40E+08
	TNPG5	Bu2	584	11,1	nd	430	9,0	5,3E-09	6,1	nd	17	nd	nd	5,39E+09	2,70E+08
	TNPG5	Bu3	584	11,1	nd	430	9,0	5,3E-09	6,1	nd	18	nd	nd	2,04E+09	1,20E+08
	TNPG5	Bu4	584	11,1	nd	430	9,0	5,3E-09	6,1	nd	20	nd	nd	1,16E+09	1,50E+08

nd : non déterminé

<sup>1</sup> BuX = bulle n°X unique, qui ne va pas coalescer

<sup>2</sup> BuAX et BuBX = bulles n°X A et B qui vont coalescer

<sup>3</sup> Température au moment de la nucléation

<sup>4</sup> Pression au moment de la nucléation, calculée d'après Saul & Wagner (1989)

<sup>5</sup> Retard à la nucléation

<sup>6</sup> Pression de sursaturation

<sup>7</sup> Teneur en eau du liquide silicaté, d'après Zhang (1999)

<sup>8</sup> Coefficient de diffusion de l'eau, d'après Zhang & Behrens (2000)

<sup>9</sup> Viscosité, d'après Schulze *et al.* (1996)

<sup>10</sup> Rayon de la bulle au moment de la nucléation (à partir du moment où la résolution de l'image est suffisante pour pouvoir mesurer un rayon de bulle)

<sup>11</sup> Rayon du globule dans lequel la bulle a nucléé

<sup>12</sup> Distance de la bulle à la paroi du globule de liquide silicaté

<sup>13</sup> Nombre approximatif de bulles autour de la bulle considérée

<sup>14</sup> Densité numérique de bulles, calculée en ne tenant pas compte de la bordure du globule de liquide silicaté où il n'y a pas eu de nucléation

<sup>15</sup> Densité numérique de bulles, calculée sur la totalité du volume du globule de liquide silicaté

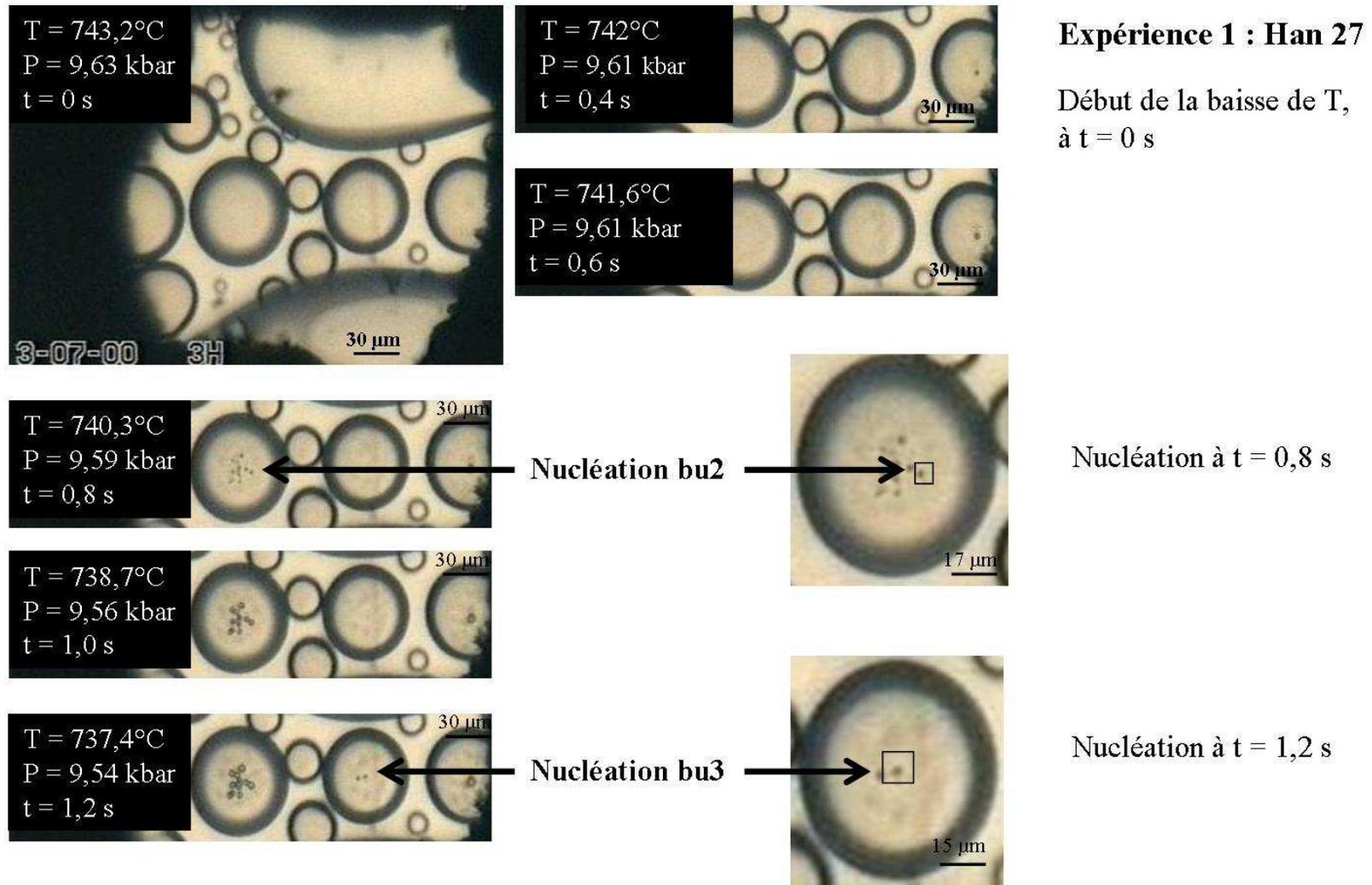
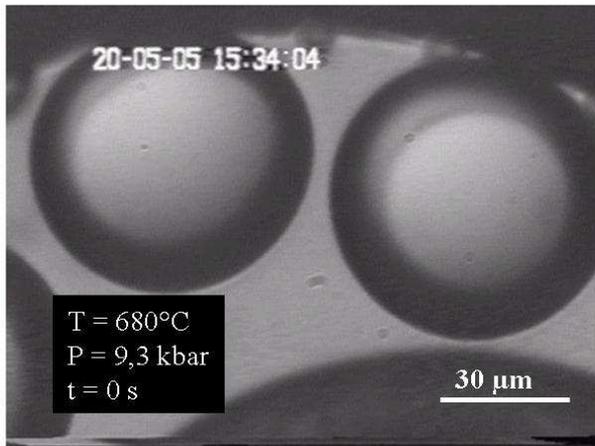
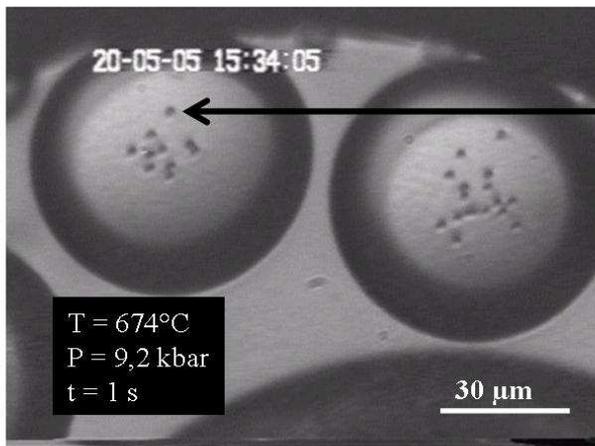


Figure IV.6 – Observation du processus de nucléation en pression et en température, pour les expériences de décompression en CED, dans des verres de composition HPG8 (exp1)



**Expérience 9 : TNP 10b**

Début de la baisse de T,  
à t = 0 s



Nucléation à t = 1,0 s

**Figure IV.7 – Observation du processus de nucléation en pression et en température, pour les expériences de décompression en CED, pour la composition TNPG5 (exp9)**

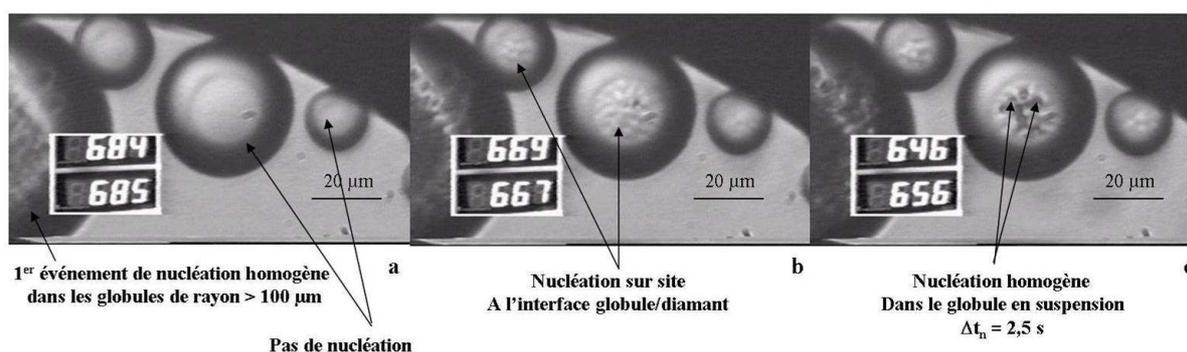
**B.1.2. Pression de nucléation, pression de sursaturation**

Pour chaque expérience réalisée avec la composition HPG8, un seul événement de nucléation est observé. Pour les expériences 1, 2, 3, 5 et 6, la nucléation est homogène, elle a lieu dans les globules en suspension de 0 à 2 s après le début de la décompression, ce qui correspond à une pression de sursaturation  $\Delta P_n$  de 100 bar au maximum (exp6). Pour l'exp4, la nucléation a lieu sur le diamant (voir paragraphe précédent) et a lieu avec un  $\Delta P_n$  de 170 bar.

Pour les expériences réalisées avec la composition TNPG5, on observe un événement de nucléation homogène dans les gros globules mais cet événement n'est pas analysable en termes de mesures de rayons des bulles. Dans les petits globules de liquide silicaté, on observe un premier événement de nucléation sur site, à la limite diamant/globule de liquide

silicaté, avec un  $\Delta t_n$  allant de 0,4 à 3 s. Cependant, aucune bulle de cet événement ne peut être nettement observée (Figure IV.8.a).

Après cet événement, d'autres bulles nucléent mais dans le globule en suspension. Ces bulles sont plus facilement analysables, notamment parce que certaines d'entre elles sont situées dans le plan de la mise au point (Figure IV.8.c). Ce deuxième événement de nucléation est retardé ; il a lieu entre 1 et 3,5 s après le début de la décompression. La sursaturation nécessaire pour initier cette nucléation est donc plus grande que dans le cas de la nucléation à l'interface diamant/globule silicaté, ce qui infirme l'hypothèse d'une nucléation sur site. En effet, d'après la théorie classique de la nucléation (*e.g.* Fisher, 1948 ; Hirth *et al.*, 1970), le  $\Delta P_n$  nécessaire à une nucléation hétérogène (sur site) est inférieure à celui nécessaire pour une nucléation homogène (voir chapitre I). Nous interprétons donc ce deuxième événement de nucléation comme un événement de nucléation homogène dans les globules en suspension mais retardée dû au premier épisode de nucléation sur le diamant (Figure IV.8.c).

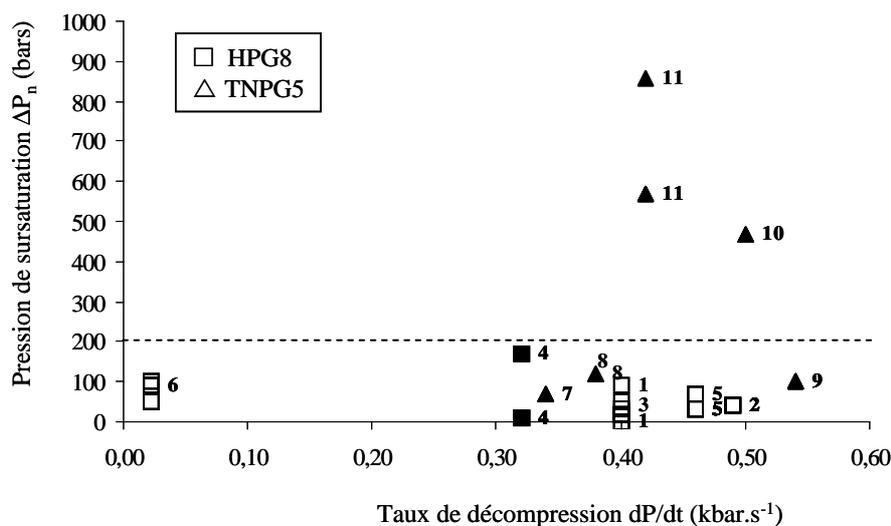


**Figure IV.8 – Nucléation sur site et nucléation homogène retardée**

### ***B.1.2.1. Influence du taux de décompression***

Pour chaque expérience (sauf pour l'exp6), le taux de décompression n'est pas directement contrôlé, il est directement lié à la vitesse de refroidissement du four de la CED, après coupure de l'alimentation, et est directement dépendante des propriétés intrinsèques des fours et de la pression initiale.

La Figure IV.9 montre que le taux de décompression n'a pas d'influence majeure sur la pression de sursaturation nécessaire à la nucléation.



**Figure IV.9 – Pression de sursaturation en fonction du taux de décompression**  
 [étiquette = numéro d'expérience ; symboles blancs = nucléation homogène ;  
 symboles noirs = nucléation sur site]

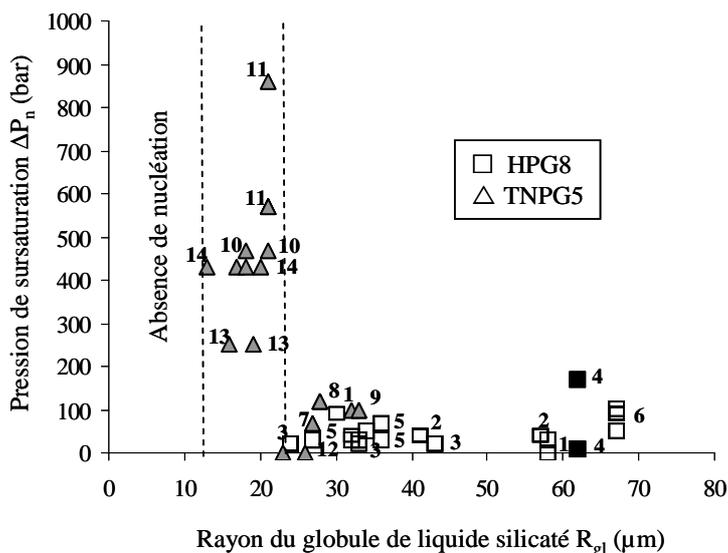
L'absence de dépendance entre le  $\Delta P_n$  et le taux de décompression observée dans notre étude est en accord avec des études expérimentales de nucléation homogène réalisées dans d'autres types d'outils (e.g. Mourtada-Bonnefoi & Laporte, 2004).

#### ***B.1.2.2. Influence de la taille du globule de liquide silicaté***

La taille du globule de liquide silicaté dans lequel croissent les bulles semble avoir une influence sur la pression de nucléation, ce qui impliquerait une perte d'eau par diffusion de la phase silicatée vers la phase aqueuse (Martel & Bureau, 2001). En effet, dans les expériences de décompression en CED, les teneurs en eau élevées sont telles que les coefficients de diffusion de l'eau sont très élevés ( $10^{-8}$ - $10^{-9}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, calculé d'après Zhang & Behrens, 2000). Ainsi au cours de la décompression, l'eau en excès dans les globules de liquide silicaté pourrait avoir tendance à diffuser rapidement vers le milieu environnant, maintenant ainsi une teneur proche de la solubilité de l'eau et empêchant de fait la nucléation des bulles. Il est donc possible qu'en deçà d'une taille critique de globule de liquide silicaté, la perte en eau dans le globule ait une influence sur la nucléation.

La Figure IV.10 montre l'influence de la taille du globule de liquide silicaté dans lequel la nucléation des bulles d'eau a eu lieu sur la pression de sursaturation. On voit que lorsque le rayon du globule de liquide silicaté est  $< 13$   $\mu$ m, aucune nucléation n'est observée, ni

nucléation sur site ni nucléation homogène. Lorsque la taille du globule est comprise entre 13  $\mu\text{m}$  et 22  $\mu\text{m}$ , on voit que seule la nucléation homogène retardée (suivant un événement de nucléation sur site) est observée pour les expériences avec TNPG5. Pour des globules de rayon  $> 22 \mu\text{m}$ , la pression de sursaturation est quasiment constante (0-150 bar). On peut donc considérer que la nucléation dans les globules en suspension de rayon  $> 22 \mu\text{m}$  n'est plus affectée par la diffusion de l'eau vers le milieu extérieur.



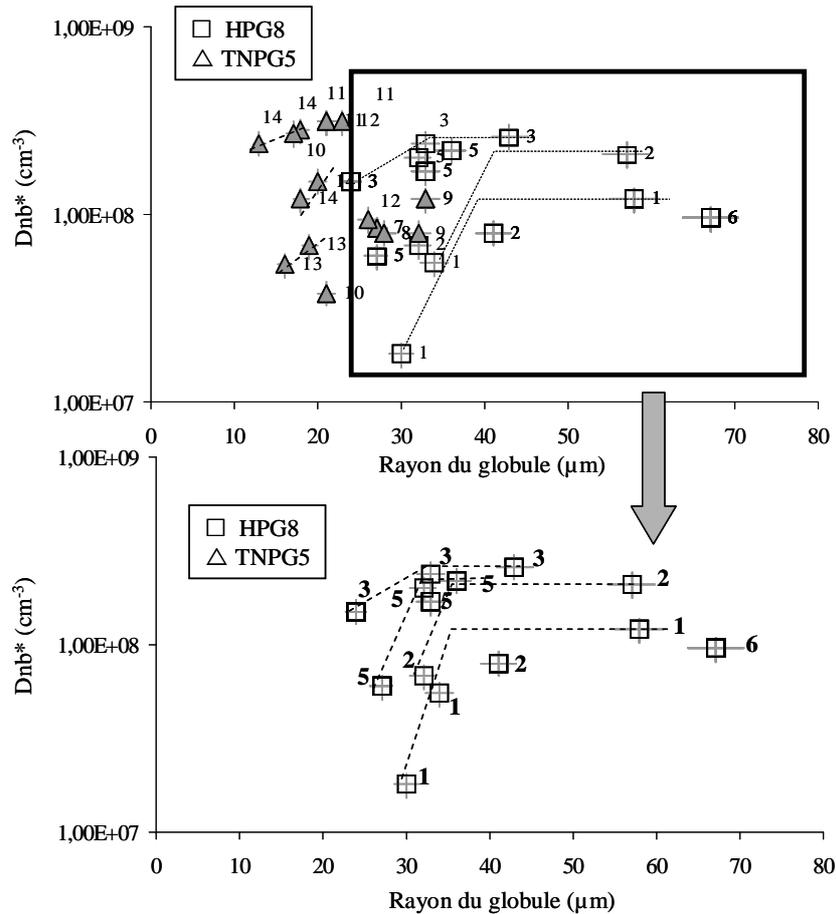
**Figure IV.10 – Pression de sursaturation en fonction du rayon de globule silicaté**  
[étiquette = numéro d'expérience ; symboles blancs = nucléation homogène ;  
symboles noirs = nucléation sur site ; symboles gris = nucléation homogène retardée]

### B.1.3. Densité numérique de bulles

Pour étudier la densité numérique de bulles dans nos expériences, il est nécessaire de s'affranchir de la partie du globule de silicate affectée par la diffusion de l'eau vers le milieu environnant : il faut donc rechercher le rayon critique de globule au-delà duquel la densité numérique ne dépend plus de la taille du globule. Pour cela, nous avons calculé une densité numérique de bulles appelée  $d_{nb}^*$ , calculée en divisant simplement le nombre de bulles nucléées par le volume total du globule de liquide silicaté (Figure IV.11).

Pour les expériences de nucléation avec HPG8, la  $d_{nb}^*$  semble augmenter tout d'abord avec le rayon du globule de liquide silicaté, pour atteindre une valeur stable (palier) à partir d'une taille critique. Ce rayon critique,  $R_{cr}$ , est de 35  $\mu\text{m}$  pour l'exp1, 31  $\mu\text{m}$  pour l'exp2, 32  $\mu\text{m}$  pour l'exp3 et 31  $\mu\text{m}$  pour l'exp5. On peut donc dire que le rayon critique des globules non affectés par la perte en eau est compris entre 30 et 35  $\mu\text{m}$ .

Pour les expériences de nucléation avec TNPG5, la  $dnb^*$  augmente avec le rayon du globule de liquide silicaté pour la majorité des cas. Cependant la taille des globules de liquide silicaté est toujours inférieure à 33  $\mu\text{m}$ , et pour la plupart des expériences, la  $dnb^*$  n'a été mesurée que dans un ou deux globules. Ceci ne nous permet donc pas de conclure à un rayon critique de globule au-dessus duquel la diffusion de l'eau ne jouerait plus pour cette composition chimique de départ.

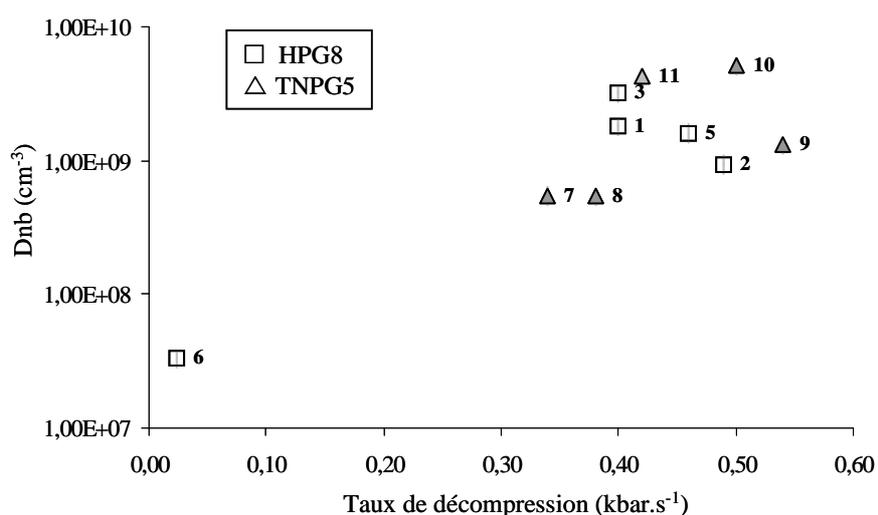


**Figure IV.11 – Densité numérique de bulles en fonction de la taille du globule**  
 [étiquette = numéro d'expérience ; symboles blancs = nucléation homogène ;  
 symboles gris = nucléation homogène retardée]

Afin de comparer les valeurs de  $dnb$  mesurées dans les globules de liquide silicaté de rayon  $> 30\text{-}35 \mu\text{m}$  qui ne sont plus affectés par la diffusion aux données de  $dnb$  de la littérature, nous calculons une densité numérique de bulles ramenée au volume du globule de liquide silicaté où a eu lieu la nucléation (sans les bordures). Cette  $dnb$  varie de  $8,3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  (exp6) à  $8,1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$  (exp14) pour toutes les expériences (HPG8 et TNPG5). La  $dnb$  ne varie que sur deux ordres de grandeur, indépendamment du type de nucléation, ce qui suggérerait que la

nucléation dans les expériences avec TNPG5 correspond bien à un événement de nucléation homogène, intervenant avec un large  $\Delta t_n$  du à l'événement de nucléation sur site préalable.

Nous avons calculé la moyenne des densités numériques de bulles pour chaque expérience de nucléation homogène, avec HPG8 et TNPG5, dans les globules de liquide silicaté de rayon supérieur à 30-35  $\mu\text{m}$ . Même si nous n'avons que deux taux de décompression significativement différents (0,02  $\text{kbar}\cdot\text{s}^{-1}$  pour l'exp6 et 0,36-0,50  $\text{kbar}\cdot\text{s}^{-1}$  pour les autres expériences), on remarque que la  $d_{nb}$  semble augmenter avec le taux de décompression (Figure IV.12). Ceci est en accord avec les données théoriques et expérimentales de la littérature, qui montrent que plus le taux de décompression est rapide, plus la densité numérique de bulles sera élevée (*e.g.* Mourtada-Bonnefoi & Laporte, 2004 ; Toramaru, 2006 ; Cluzel, 2007).



**Figure IV.12 – Densité numérique de bulles en fonction du taux de décompression**  
 [étiquette = numéro d'expérience ; symboles blancs = nucléation homogène ;  
 symboles gris = nucléation homogène retardée]

## B.2. Croissance des bulles

Nous avons étudié le processus de croissance de bulles pour 11 expériences de décompression réalisées en CED, en mesurant le rayon de la bulle considérée en fonction du temps, donc de T et de P. Pour chaque expérience, plusieurs lois de croissance de bulles ont été déterminées. Le choix de ces bulles dépend tout d'abord de la qualité des images et donc de la possibilité ou non de pouvoir mesurer le rayon ; il faut notamment que la mise au point ait bien été faite dans le plan dans lequel est situé la bulle. On rappellera ici que la mise au point est faite de manière aléatoire dans un plan, avant la décompression, et qu'on ne pourra mesurer correctement le rayon d'une bulle que si elle nucléée dans ce plan de mise au point.

Le premier objectif de cette étude est de comparer les lois de croissance obtenues lors de ces expériences avec les modèles théoriques et analytiques de croissance de bulles existants. Le deuxième objectif est de comparer les lois de croissance pour les deux compositions chimiques TNPG5 et HPG8. Enfin, le troisième objectif est d'étudier les lois de croissance de bulles qui vont subir une coalescence et de les comparer avec celles des bulles uniques. Pour cela, les bulles étudiées ont été choisies, dans la mesure du possible, en fonction des bulles qui vont coalescer. Lorsque l'on a observé une coalescence dans un des globules de liquide silicaté, nous avons essayé d'étudier la croissance d'une bulle qui ne coalescera pas mais qui est placée dans des conditions expérimentales similaires (en termes de rayon du globule de liquide silicaté, distance à la paroi du globule, etc). Seules les bulles uniques qui ne vont pas coalescer sont présentées ici, les bulles coalesçant étant présentée dans la section B.3.

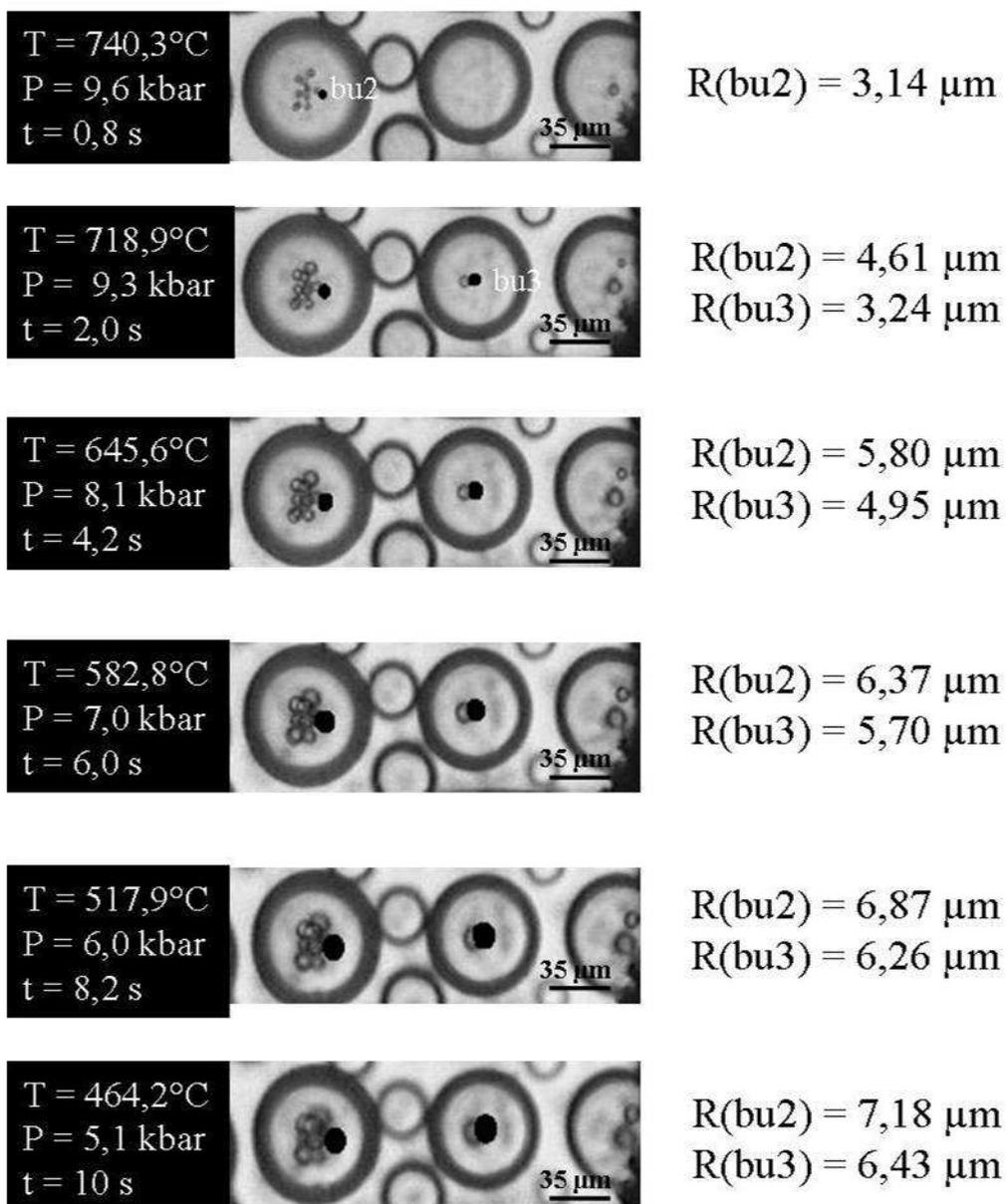
Les paramètres expérimentaux et les résultats sont exprimés dans le Tableau IV.4, et les Figure IV.13 et Figure IV.14.

**Tableau IV.4 – Conditions expérimentales et analytiques pour le processus de croissance des bulles uniques**

EXPERIENCES		NUCLEATION							CROISSANCE		
Exp n°	N° bulle <sup>1</sup>	T <sup>2</sup>	P <sup>3</sup>	$\Delta t_n$ <sup>4</sup>	$\Delta P_n$ <sup>5</sup>	R <sub>gl</sub> <sup>6</sup>	paroi <sup>7</sup>	n <sub>b</sub> <sup>8</sup>	dnb <sup>9</sup>	loi croissance <sup>10</sup>	R <sub>f</sub> <sup>11</sup>
		°C	kbar	s	bar	µm	µm		cm <sup>-3</sup>		µm
<b>NUCLEATION HOMOGENE</b>											
1	Bu1	741,6	9,5	0,6	30	58	17	0	2,72E+08	1,42ln(t)+3,24	6,51
	Bu2	740,3	9,5	0,8	50	34	24	1	1,80E+09	1,78ln(t)+2,4	6,51
	Bu3	737,4	9,5	1,2	90	30	28	1	6,34E+09	2,22ln(t)+1,77	6,72
2	Bu1	727,5	11,4	0,6	40	32	25	10	2,51E+09	0,98ln(t)+3,24	5,17
	Bu2	727,5	11,4	0,6	40	41	19	40	7,14E+08	1,00ln(t)+3,06	5,41
3	Bu1	727,2	10,5	0,4	20	33	18	> 40	1,78E+09	1,19ln(t)+2,87	5,64
	Bu2	727,2	10,5	0,4	20	24	19	~ 10	4,26E+09	1,22ln(t)+3,47	6,1
5	Bu1	775,7	11,0	0,4	30	27	19	5	1,81E+09	1,41ln(t)+4,15	7,4
	Bu2	775,7	11,0	0,4	30	36	16	~ 35	1,16E+09	1,35ln(t)+3,95	6,89
	Bu3	775,7	11,0	0,4	30	33	19	25-30	nd	1,24ln(t)+3,77	6,58
	Bu4	775,7	11,0	0,4	30	32	19	~ 30	1,49E+09	1,45ln(t)+3,87	6,63
	Bu5	775,7	11,0	0,4	30	28	20	5	1,81E+09	1,63ln(t)+3,82	7,2
6	Bu1	846,4	12,1	3,6	90	67	33	> 70	3,30E+07	0,75ln(t)+3,81	nd
	Bu2	846,7	12,1	3,4	90	67	59	> 70	3,30E+07	0,72ln(t)+2,73	nd
	Bu3	848,7	12,2	2,2	50	67	41	> 70	3,30E+07	0,68ln(t)+3,14	nd
<b>NUCLEATION HOMOGENE RETARDEE</b>											
7	Bu1	606	8,1	1,0	70	27	21	6	5,48E+08	0,80ln(t)+1,13	3,32
	Bu2	606	8,1	1,0	70	27	25	6	5,48E+08	0,82ln(t)+1,40	3,53
8	Bu1	602	8,1	1,0	120	28	23	7	5,40E+08	0,52ln(t)+2,27	3,54
	Bu2	602	8,1	1,0	120	28	27	7	5,40E+08	0,57ln(t)+2,28	3,75
9	Bu1	674	9,2	1,0	100	32	18	12	2,83E+09	1,59ln(t)+1,66	5,23
	Bu2	674	9,2	1,0	100	33	21	~ 20	1,28E+09	1,46ln(t)+1,78	4,67
	Bu3	674	9,2	1,0	100	33	17	~ 20	1,28E+09	1,48ln(t)+1,45	4,66
10	Bu1	659	8,9	1,5	470	18	17	1	5,42E+09	1,24ln(t)+1,57	4,41
	Bu2	659	8,9	1,5	470	21	22	9	4,77E+09	0,57ln(t)+2,13	3,27
11	Bu1	643	8,6	2,5	570	21	18	12	4,21E+09	0,92ln(t)+1,05	3,22
	Bu2	643	8,6	2,5	570	21	18	3	4,21E+09	0,56ln(t)+1,84	3,22
	Bu3	626	8,4	3,0	860	21	15	12	4,21E+09	0,81ln(t)+1,19	3,14
<b>NUCLEATION SUR SITE</b>											
4	Bu1	791,1	8,9	0,4	10	62	44	6	nd	1,78ln(t)+3,81	7,86
	Bu2	791,1	8,9	0,4	10	62	10	4	nd	1,38ln(t)+3,38	6,51
	Bu3	791,1	8,9	0,4	10	62	20	2	nd	1,30ln(t)+3,27	6,26

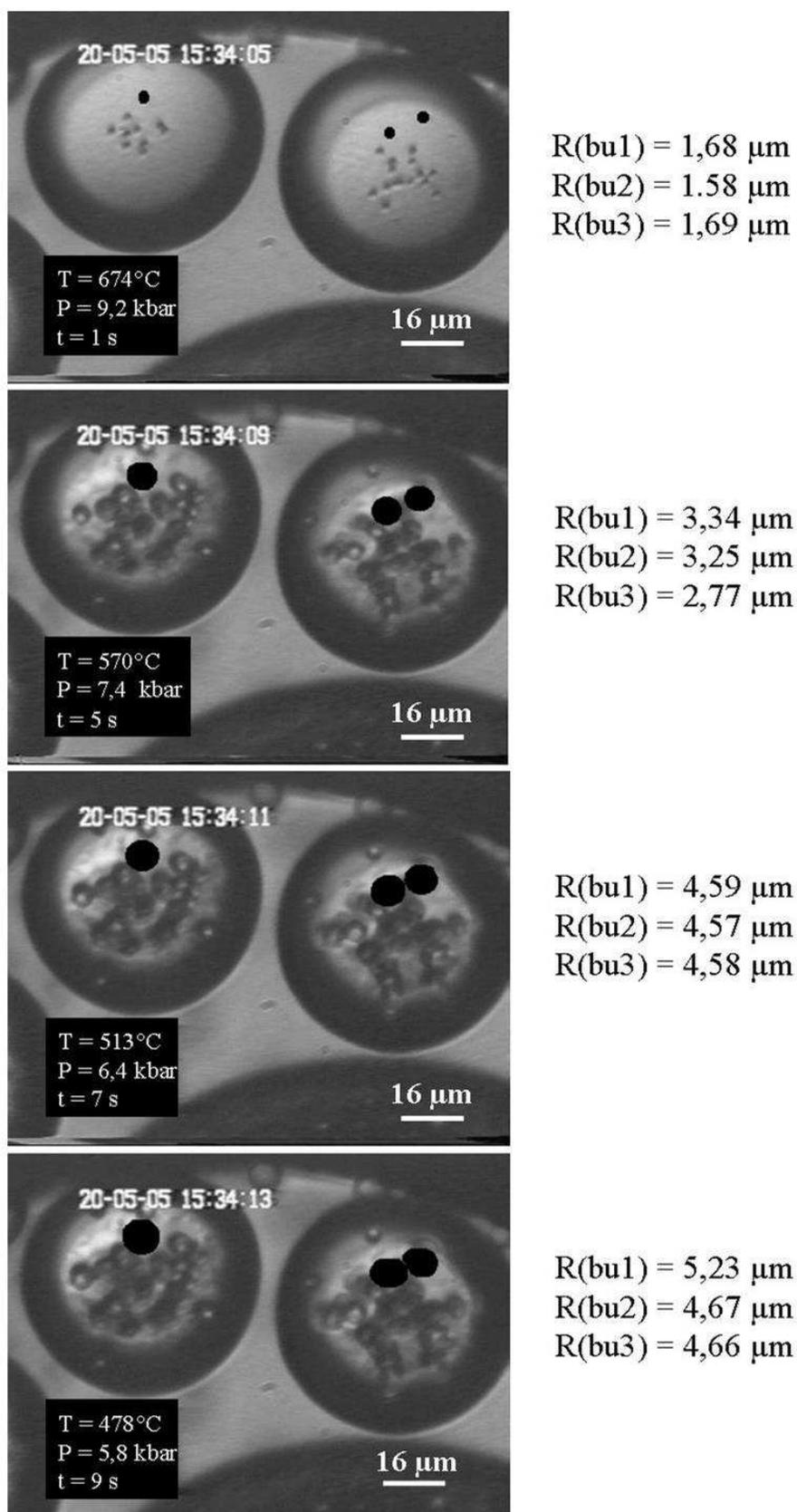
nd : non déterminé

<sup>1</sup> Numéro de la bulle unique<sup>2</sup> Température au moment de la nucléation<sup>3</sup> Pression au moment de la nucléation, calculée d'après Saul & Wagner (1989)<sup>4</sup> Retard à la nucléation<sup>5</sup> Pression de sursaturation<sup>6</sup> Rayon du globule de liquide silicaté<sup>7</sup> Distance de la bulle à la paroi du globule de liquide silicaté<sup>8</sup> Nombre approximatif de bulles autour de la bulle considérée<sup>9</sup> Densité numérique de bulles<sup>10</sup> Loi de croissance, déterminée d'après la mesure des rayons en fonction du temps<sup>11</sup> Rayon final de la bulle à la transition vitreuse du liquide silicaté



**Figure IV.13 – Mesure des rayons des bulles au fur et à mesure de la décompression pour les expériences avec HPG8 (exemple de l'exp1, bu2 et bu3)**

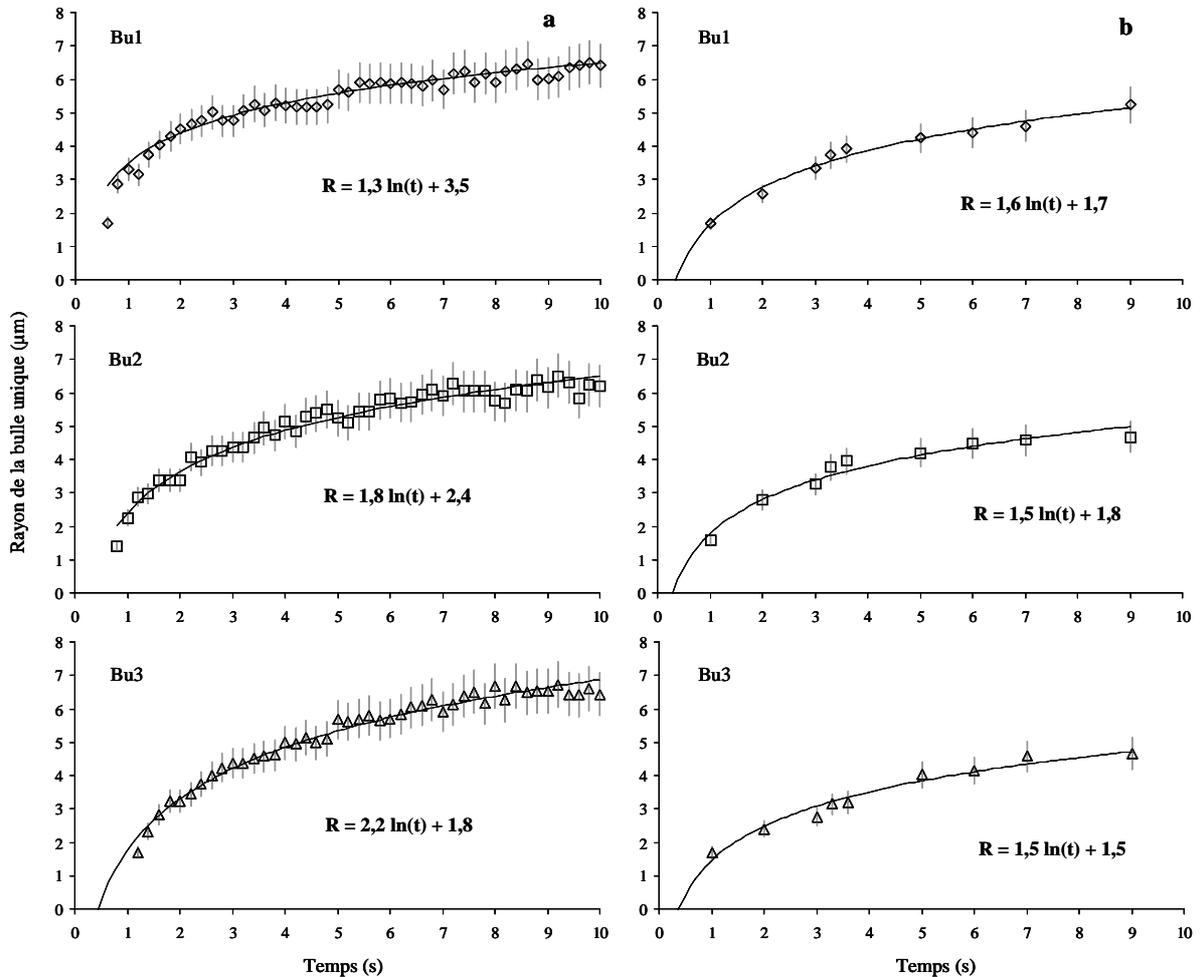
Les aires des bulles étudiées (bu2, bu3) sont tracées en noir sur les photos puis mesurées, le rayon équivalent est ensuite calculé (voir chapitre III.D)



**Figure IV.14 – Mesure des rayons des bulles au fur et à mesure de la décompression pour les expériences avec TNPG5 (exemple de l'exp9, bu1, bu2 et bu3)**  
 Les aires des bulles étudiées (bu1, bu2, bu3) sont tracées en noir sur les photos puis mesurées, le rayon équivalent est ensuite calculé (voir chapitre III.D)

Pour toutes les expériences réalisées avec le verre de départ HPG8, un seul événement de nucléation a lieu dans les globules, dans une gamme de temps très courte : on observe une distribution unimodale de la taille des bulles, le rayon final des bulles variant de 4,3 μm (exp6) à 7,9 μm (exp4). Pour les expériences avec TNPG5, on observe également un seul événement de nucléation homogène retardée dans les petits globules, le rayon final de la bulle varie de 3,1 μm (exp11) à 5,2 μm (exp9).

18 lois de croissance de bulles uniques qui ne vont pas subir de coalescence ont été déterminées pour HPG8 et 14 lois de croissance pour TNPG5. Elles suivent toutes une loi logarithmique de type  $R = A \ln(t) + B$ . Un exemple de courbes de croissance est donné dans la Figure IV.15.



**Figure IV.15 – Lois de croissance pour les bulles uniques des expériences avec HPG8 (a, exp1) et avec TNPG5 (b, exp9)**

Les points correspondent aux rayons mesurés en fonction du temps par l'analyse d'image. La courbe correspond à la loi de croissance déterminée à partir des points de mesures

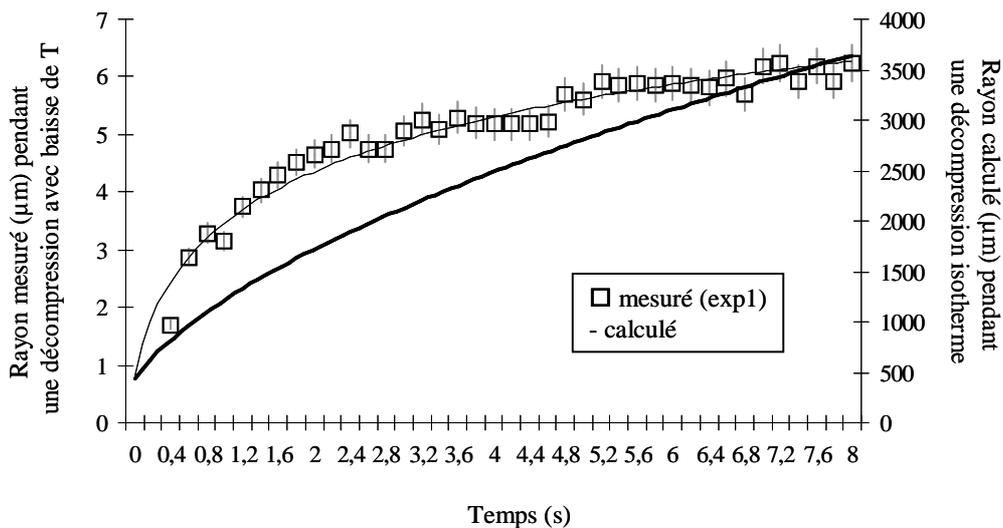
Les lois de croissance déterminées ici avec la composition TNPG5 sont du même type que celles de Martel & Bureau (2001) pour la composition HPG8, de type logarithmique.

La taille finale des bulles est le résultat d'un certain nombre de paramètres énoncés dans les équations théoriques et analytiques de croissance de bulles (*e.g.* Proussevitch *et al.*, 1993 ; Lyakhovsky *et al.*, 1996). Ces paramètres sont la teneur en eau initiale, la pression finale, la viscosité du liquide silicaté, la diffusion de l'eau. Dans nos conditions expérimentales, le fait que la décompression ne soit pas isotherme induit que la croissance des bulles suit une loi mathématique en fonction du logarithme du temps, et non en racine carrée du temps comme c'est le cas pour les lois de croissance isotherme, lorsque la croissance est contrôlée principalement par la diffusion de l'eau. Ceci ne nous permet pas de comparer le rayon final de nos bulles avec celui déterminé par un modèle simple de croissance isotherme. On utilise la formulation de Lyakhovsky *et al.* (1996) pour calculer le rayon final qu'aurait une bulle qui aurait nucléé dans les conditions expérimentales de nos expériences, mais en décompression isotherme :

$$R^2 = \frac{2D\rho_m(C_0 - C_f)}{\rho_g}t - \frac{2D\eta\rho_m}{3P_f\rho_g}(2C_0 + C_f)\log\left(\frac{\Delta P}{\eta}t\right) \quad \text{Equation IV.1}$$

Avec D le coefficient de diffusion de l'eau ( $D = 7.10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $\rho_m$  la densité du liquide silicaté ( $\rho_m = 2191 \text{ kg.m}^{-3}$ , d'après Holtz *et al.*, 1995),  $C_0$  la concentration initiale en eau ( $C_0 = 12,4 \text{ %pds}$ ),  $C_f$  la concentration finale en eau ( $C_f = 7,8 \text{ %pds}$ ),  $\rho_g$  la densité du gaz ( $\rho_g = 898 \text{ kg.m}^{-3}$ ),  $\eta$  la viscosité du liquide silicaté ( $\eta = 10^{4,3} \text{ Pa.s}$ ),  $P_f$  la pression finale ( $P_f = 5,9 \text{ kbar}$ ),  $\Delta P$  la pression de sursaturation ( $\Delta P = 9,6 - 5,9 \text{ kbar} = 3,7 \text{ kbar}$ ).

Le rayon final de la bulle que l'on calcule atteindrait le mm, alors qu'elle n'atteint que la dizaine de microns dans nos expériences du fait de la baisse de la température : la température de transition vitreuse est rapidement atteinte ce qui stoppe la croissance des bulles (Figure IV.16).



**Figure IV.16 – Lois de croissance d’une bulle unique au cours d’une décompression accompagnée d’une baisse de T (expériences en DAC, exp1, mesuré) et au cours d’une décompression isotherme (calculé d’après l’équation 14 de Lyakhovsky *et al.*, 1996)**

### B.3. Etude de la coalescence des bulles

L'objectif de l'étude de la coalescence est de comparer le comportement des bulles uniques et des bulles issues de la coalescence en termes de lois de croissance, tailles de bulles. Nous avons également essayé de déterminer l'influence de certains paramètres sur la coalescence (comme la viscosité du liquide silicaté, la taille de la bulle, la tension de surface, etc ...).

La viscosité du liquide silicaté dans nos expériences ( $10^3$ - $10^4$  Pa.s) est équivalente à celle d'un basalte à haute température et pourrait permettre un mouvement des bulles par rapport au liquide silicaté pendant la décompression, comme le suggèrent certains modèles théoriques de coalescence le suggèrent (*e.g.* Lovejoy *et al.*, 2004 ; Gaonac'h *et al.*, 1996b).

Dans nos expériences, un mouvement des bulles serait forcément vertical et se traduirait par un changement de mise au point sur la bulle considérée au fur et à mesure de la décompression. De plus, si les bulles entraient en collision dans le plan vertical, c'est que leur vitesse d'ascension est différente, c'est-à-dire que leur pression interne, et donc leur taille est différente. Or la distribution de taille des bulles est unimodale, et les bulles qui coalescent ont quasiment toujours une taille à peu près équivalente.

Enfin, si la bulle que l'on étudie était issue d'une coalescence suivant l'axe z, que l'on ne verrait pas, sa croissance serait anormale, et l'on observerait un saut de croissance au moment de la coalescence.

En conclusion, nous observons que les bulles n'ont pas de vitesse par rapport au liquide silicaté, même si l'inverse reste théoriquement possible. Ceci est d'autant plus valable en début d'expérience, quand la viscosité du liquide silicaté est la plus faible ; avec la baisse de la température, donc de la pression et de la teneur en eau, la viscosité du liquide silicaté augmente de  $10^4$  à  $10^{5,3}$  Pa.s en 3,4 s. On n'observe plus de coalescence à partir d'une viscosité supérieure à  $10^{5,3}$  Pa.s. On considérera par conséquent dans la suite de ce travail que les bulles étudiées coalescent sans vitesse propre par rapport au liquide silicaté.

#### B.3.1. Les événements de coalescence

Nous avons étudié le processus de coalescence sur les 6 expériences réalisées avec HPG8 (16 événements de coalescence). Ces événements de coalescence sont peu nombreux,

de 1% pour l'exp1-1, exp2-2, exp3-1 à 22 % pour l'exp3-3, bien que présents dans toutes les expériences.

Par la suite, les différents événements de coalescence sont appelés X-i, avec X le numéro d'expérience et i le numéro de l'événement de coalescence.

Nous avons déterminé la pression, la température et le moment de la coalescence depuis la nucléation. Nous avons mesuré la distance entre les deux bulles qui vont coalescer au moment de leur nucléation, le rayon des deux bulles qui vont coalescer juste avant le moment de la coalescence, le rayon de la bulle juste issue de la coalescence, ainsi que le temps nécessaire pour que la bulle issue de la coalescence retrouve une forme sphérique. Enfin, nous avons établi une loi de croissance de la bulle issue de la coalescence.

Les expériences réalisées sur les verres TNPG5 montrent également de la coalescence de bulles, cependant la détermination des paramètres de la coalescence est trop incertaine (si la mise au point ne se trouve pas dans le même plan que celui de la coalescence, on ne peut pas mesurer le rayon de la bulle).

Les paramètres expérimentaux et les résultats sont présentés dans le Tableau IV.5 et la Figure IV.17.

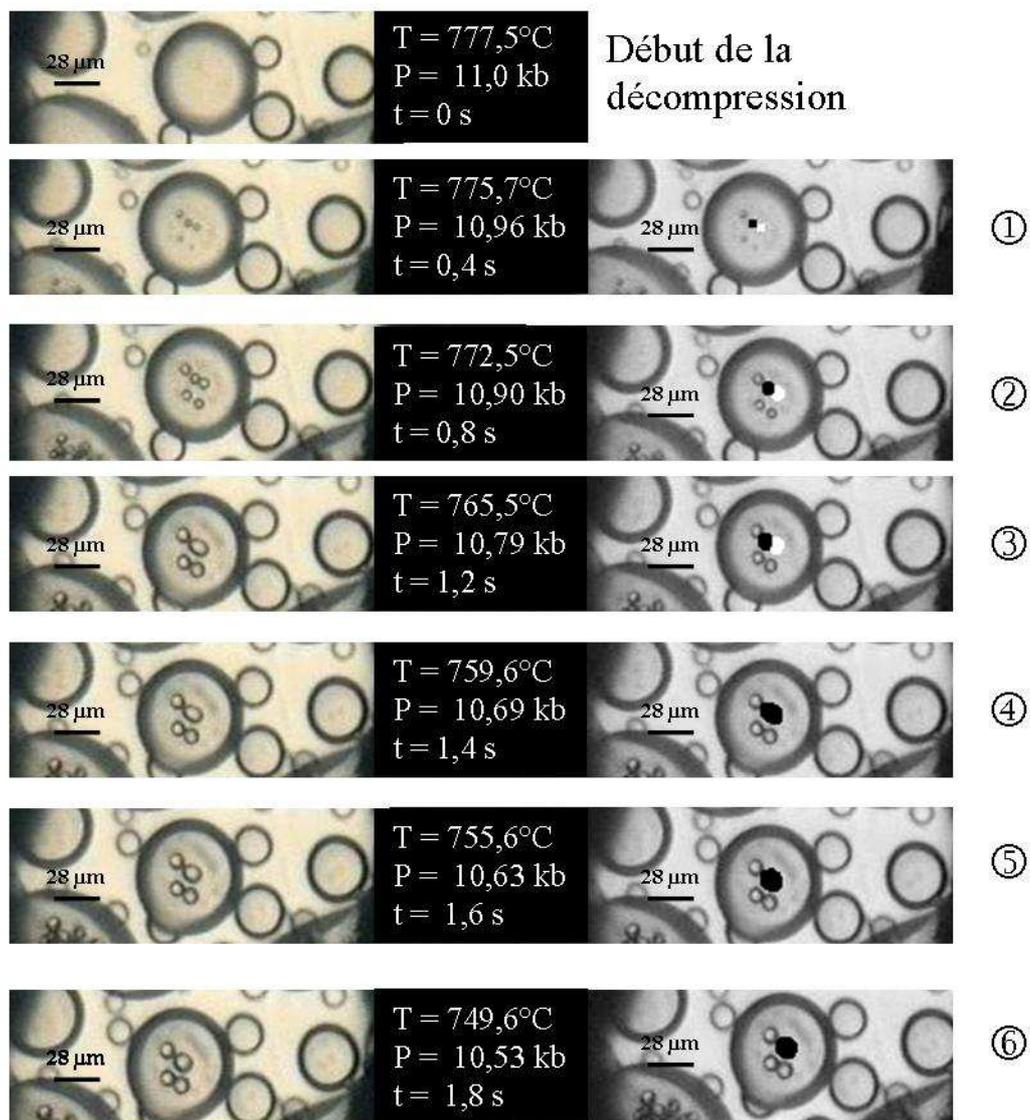
Tableau IV.5 – Conditions expérimentales et analytiques au cours du processus de coalescence

EXP		NUCLEATION					COALESCENCE									
Exp n°	N° bulle <sup>1,2,3</sup>	T <sup>4</sup>	P <sup>5</sup>	R <sub>gl</sub> <sup>6</sup>	d <sub>nb</sub> <sup>7</sup>	d <sup>8</sup>	T <sup>9</sup>	P <sup>10</sup>	log η <sup>11</sup>	R <sub>bac</sub> <sup>12</sup>	R <sub>b</sub> <sup>13</sup>	dP <sub>c</sub> <sup>14</sup>	dT <sub>c</sub> <sup>15</sup>	dt <sub>c</sub> <sup>16</sup>	Δt <sub>s</sub> <sup>17</sup>	loi coalescence <sup>18</sup>
		°C	kbar	μm	cm <sup>-3</sup>	μm	°C	kbar	Pa.s	μm	μm	bar	°C	s	s	
1	BuA1	743,0	9,6	58	2,72E+08	4	724	9,3	4,6	3,24						
	BuB1	743,0	9,6	58	2,72E+08	4	724	9,3	4,6	3,24						
	BcC1						724	9,3			4,5	300	19	1,6	0,2	0,22ln(t)+4,94
2	BuA1	727,5	11,4	41	7,14E+08	3	687	10,71	4,7	3,34						
	BuB1	727,5	11,4	41	7,14E+08	3	687	10,71	4,7	3,04						
	BcC1						687	10,71			4,2	690	40	2,0	< 0,2	0,89ln(t)+3,29
	BuA2	727,5	11,4	57	4,99E+08	4	673	10,46	4,9	3,99						
	BuB2	727,5	11,4	57	4,99E+08	4	673	10,46	4,9	3,91						
	BcC2						673	10,46			4,8	940	54	2,4	< 0,2	0,12ln(t)+4,57
3	BuA1	727,2	10,5	43	1,26E+09	3	718	10,33	4,5	2,03						
	BuB1	727,2	10,5	43	1,26E+09	3	718	10,33	4,5	2,39						
	BcC1						718	10,33			3,4	168	10	1,0	< 0,2	1,02ln(t)+3,36
	BuA3	727,2	10,5	24	4,26E+09	3	709	10,18	4,6	3,04						
	BuB3	727,2	10,5	24	4,26E+09	3	709	10,18	4,6	2,76						
	BcC3						709	10,18			3,5	318	19	1,4	< 0,2	0,99ln(t)+3,17
	BuA4	727,2	10,5	24	4,26E+09	4	709	10,18	4,6	2,59						
	BcC4						709	10,18			3,7	318	19	1,4	0,2	1,04ln(t)+2,93
4	BuA1	791,1	8,9	62	nd	5	754	8,34	4,4	3,99						
	BuB1	791,1	8,9	62	nd	5	754	8,34	4,4	4,07						
	BcC1						754	8,34			5,6	532	37	2,2	< 0,2	0,92ln(t)+4,78
	BuA2	780,2	8,7	62	nd	9	684	7,33	5,3	4,03						
	BuB2	780,2	8,7	62	nd	9	684	7,33	5,3	3,74						
	BcC2						684	7,33			4,6	1500	107	3,4	1,2	0,66ln(t)+3,95

EXP		NUCLEATION					COALESCENCE									
Exp n°	N° bulle <sup>1,2,3</sup>	T <sup>4</sup>	P <sup>5</sup>	R <sub>gl</sub> <sup>6</sup>	dnb <sup>7</sup>	d <sup>8</sup>	T <sup>9</sup>	P <sup>10</sup>	log η <sub>11</sub>	Rb <sub>ac</sub> <sup>12</sup>	Rb <sub>c</sub> <sup>13</sup>	dP <sub>c</sub> <sup>14</sup>	dT <sub>c</sub> <sup>15</sup>	dt <sub>c</sub> <sup>16</sup>	Δt <sub>s</sub> <sup>17</sup>	loi coalescence <sup>18</sup>
		°C	kbar	μm	cm <sup>-3</sup>	μm	°C	kbar	Pa.s	μm	μm	bar	°C	s	s	
5	BuA1	773,7	10,9	36	1,16E+09	4	766	10,16	4	3,39						
	BuB1	773,7	10,9	36	1,16E+09	4	766	10,16	4	3,14						
	BcC1						766	10,16			4,4	161	10	0,6	< 0,2	0,85ln(t)+4,37
	BuA2	775,7	11,0	27	1,81E+09	5	756	10	4,1	4,07						
	BuB2	775,7	11,0	27	1,81E+09	5	756	10	4,1	4,55						
	BcC2						756	10			5,7	320	20	1,2	0,6	1,08ln(t)+5,26
	BuA3	775,7	11,0	33	1,74E+09	5	736	9,69	4,4	4,07						
	BuB3	775,7	11,0	33	1,74E+09	5	736	9,69	4,4	3,48						
	BcC3						736	9,69			5,1	633	40	1,8	0,6	0,96ln(t)+4,34
	BuA4	775,7	11,0	33	1,74E+09	6	725	9,51	4,5	4,92						
	BuB4	775,7	11,0	33	1,74E+09	6	725	9,51	4,5	4,22						
	BcC4						725	9,51			6,1	817	51	2,2	0,7	0,96ln(t)+5,2
6	BuA1	846,4	12,1	67	nd	8	839	11,99	3,1	4,11						
	BuB1	846,4	12,1	67	nd	8	839	11,99	3,1	4,07						
	BcC1						839	11,99			4,8	110	6,6	0,6	< 0,2	1,42ln(t)+2,94
	BuA2	848,9	12,2	67	nd	7	838	11,98	3,1	3,14						
	BuB2	848,9	12,2	67	nd	7	838	11,98	3,1	3,48						
	BcC2						838	11,98			4,6	120	7,1	2,6	0,2	0,95ln(t)+2,88
	BuA3	846,4	12,1	67	nd	6	835	11,93	3,2	4,03						
	BuB3	846,4	12,1	67	nd	6	835	11,93	3,2	4,33						
	BcC3						835	11,93			5,8	170	10,2	3,0	< 0,2	nd
	BuA4	846,1	12,1	67	nd	7	834	11,92	3,2	4,65						
	BuB4	846,1	12,1	67	nd	7	834	11,92	3,2	4,15						
	BcC4						834	11,92			5,50	180	11,2	3,8	0,2	1,41ln(t)+2,59

nd : non déterminé

- <sup>1</sup> Bulle unique A qui va coalescer (avec la bulle B)
- <sup>2</sup> Bulle unique B qui va coalescer (avec la bulle A)
- <sup>3</sup> Bulle unique C issue de la coalescence de A et B
- <sup>4</sup> Température au moment de la nucléation
- <sup>5</sup> Pression au moment de la nucléation, calculée d'après Saul & Wagner (1989)
- <sup>6</sup> Rayon du globule de liquide silicaté
- <sup>7</sup> Densité numérique de bulles
- <sup>8</sup> Distance entre les deux bulles au moment de la nucléation
- <sup>9</sup> Température au moment de la coalescence
- <sup>10</sup> Pression au moment de la coalescence, calculée d'après Saul & Wagner (1989)
- <sup>11</sup> Log de la viscosité, calculée d'après Schulze *et al.* (1996)
- <sup>12</sup> Rayon de la bulle au moment de la coalescence
- <sup>13</sup> Rayon de la bulle coalescée
- <sup>14</sup> Baisse de pression entre le début de la décompression et la coalescence
- <sup>15</sup> Baisse de température entre le début de la décompression et la coalescence
- <sup>16</sup> Temps entre le début de la décompression et la coalescence
- <sup>17</sup> Temps nécessaire pour que la bulle coalescée retrouve une forme sphérique
- <sup>18</sup> Loi de croissance de la bulle coalescée, d'après la mesure des rayons en fonction du temps

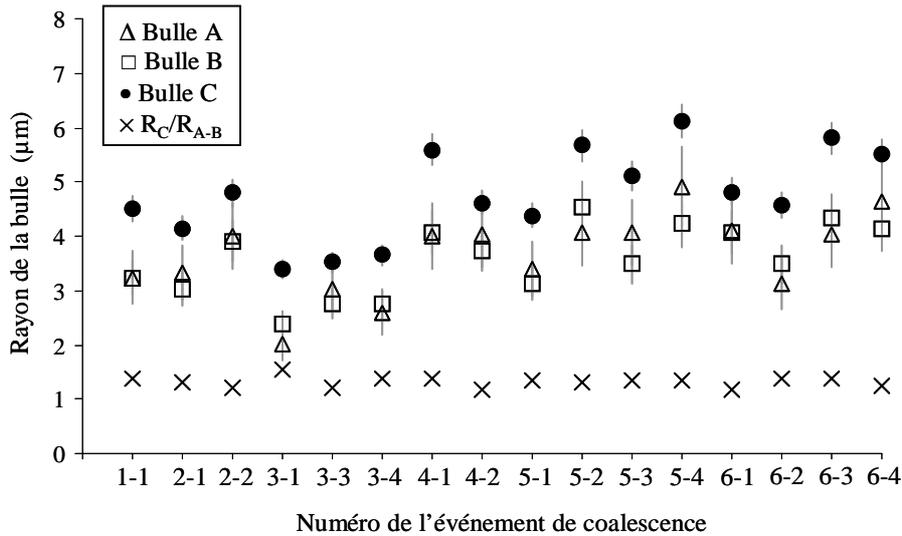


**Figure IV.17 – Observation du processus de coalescence en pression et en température, pour l'exp5 (HPG8) – à gauche, les images extraites du film de l'expérience, à droite, les images de mesures des aires de bulles**

① Nucléation des deux bulles qui vont coalescer ; ②, ③ Croissance des deux bulles qui vont coalescer ; ④ Coalescence des deux bulles ; ⑤, ⑥ Croissance de la bulle issue de la coalescence

### B.3.2. Rayons des bulles

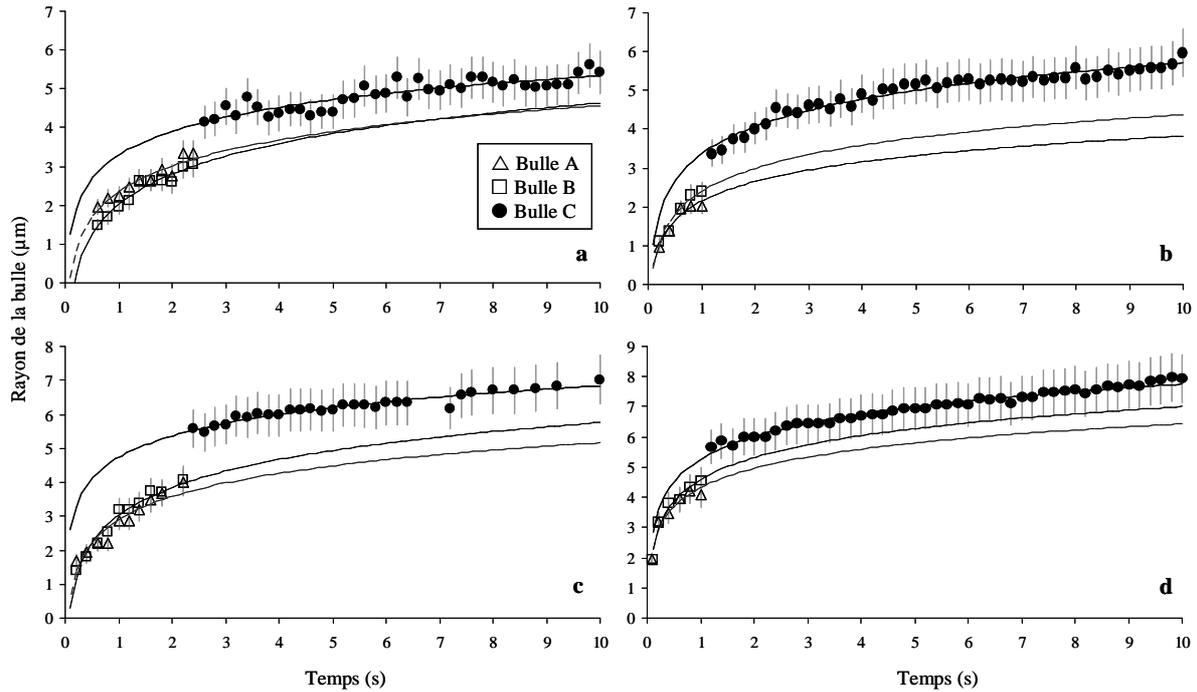
Pour chacun des événements de coalescence, les rayons moyens des deux bulles A et B ainsi que le rayon de la bulle C après la coalescence sont mesurés. Les bulles issues de la coalescence ont un rayon toujours plus élevé que celui des deux bulles dont elles sont issues, à savoir  $1,32 \pm 0,09$  en moyenne pour les 16 événements de coalescence (Figure IV.18).



**Figure IV.18 – Rayons des deux bulles juste avant (symboles blancs) et après (symboles noirs) la coalescence**

### B.3.3. Lois de croissance

Nous avons déterminé les lois de croissance des deux bulles avant leur coalescence (bulles A et B), ainsi que la loi de croissance de la bulle issue de cette coalescence (bulle C). Les lois de croissance des bulles A et B sont donc extrapolées après la coalescence, comme si leur croissance en tant que bulle unique avait eu lieu, alors que la loi de croissance de la bulle coalescée est extrapolée pour les temps avant la coalescence. Toutes les lois de croissance des bulles A, B et C sont de type  $R = A \ln(t) + B$ , comme les lois de croissance des bulles uniques (Figure IV.19).



**Figure IV.19 – Lois de croissance des bulles A, B et C pour les expériences 2-1 (a), 3-1 (b), 4-1 (c) et 5-2 (d)**

Afin de comparer les lois de croissance des bulles dites uniques de celles des bulles issues d'une coalescence, nous choisissons, si possible, deux bulles qui croissent dans des conditions similaires : dans le même globule de liquide silicaté, et à équidistance de la paroi du globule. Les rayons de la bulle unique et celui de la bulle coalescée sont soit identiques (exp2-1, Figure IV.20), soit la bulle unique a un rayon final supérieur à celui de la bulle coalescée (exp1-1, exp3-3, Figure IV.21) ; mais dans la majorité des cas, le rayon final de la bulle unique est inférieur à celui de la bulle coalescée (exp4-1, exp5-2, exp5-3, exp5-4, Figure IV.22).

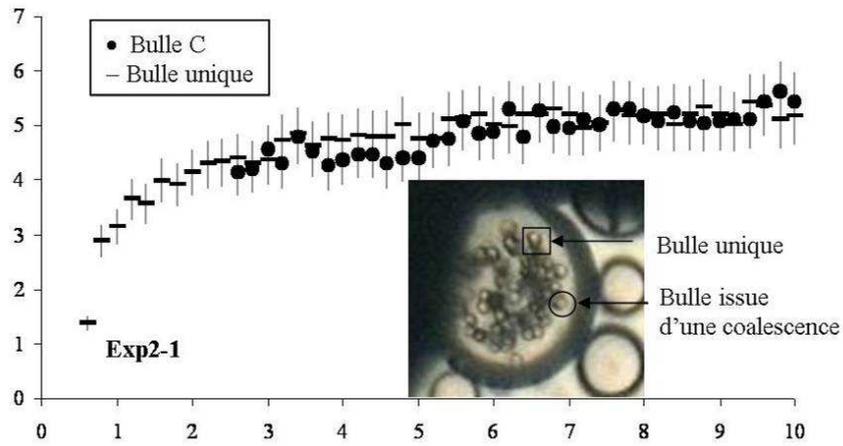


Figure IV.20 – Loi de croissance d'une bulle unique et d'une bulle coalescée dans le cas où les deux bulles ont une taille finale équivalente

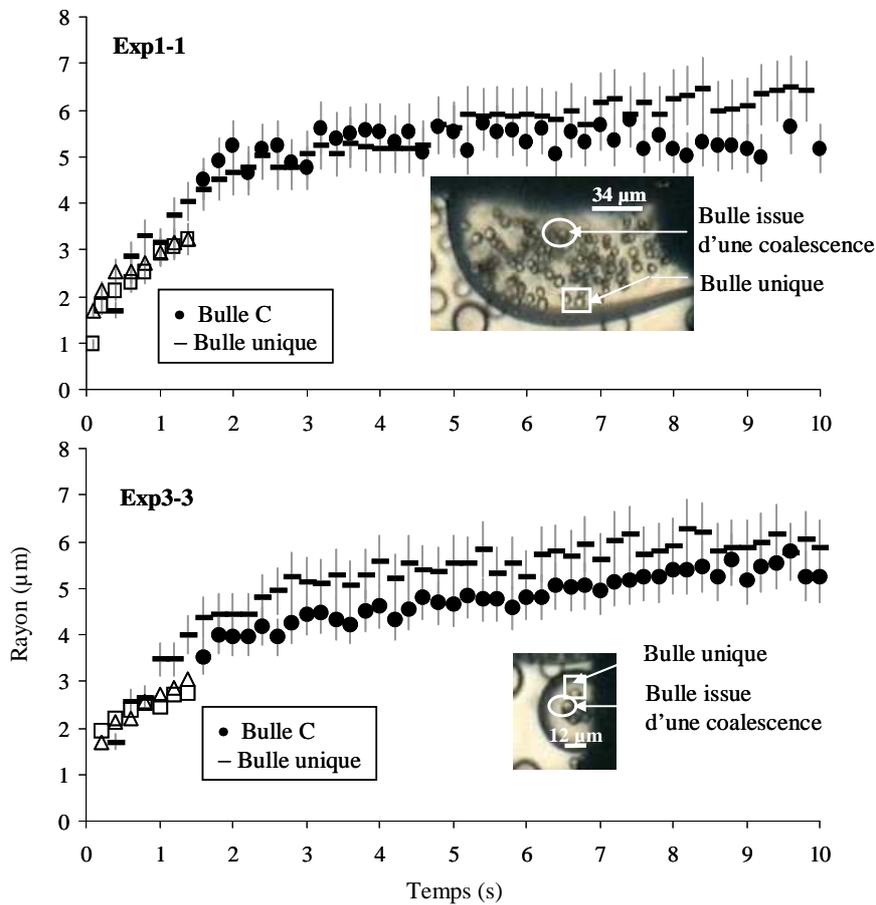


Figure IV.21 – Lois de croissance des bulles uniques et des bulles coalescées, dans le cas où la bulle unique a un rayon final supérieur à celui de la bulle coalescée

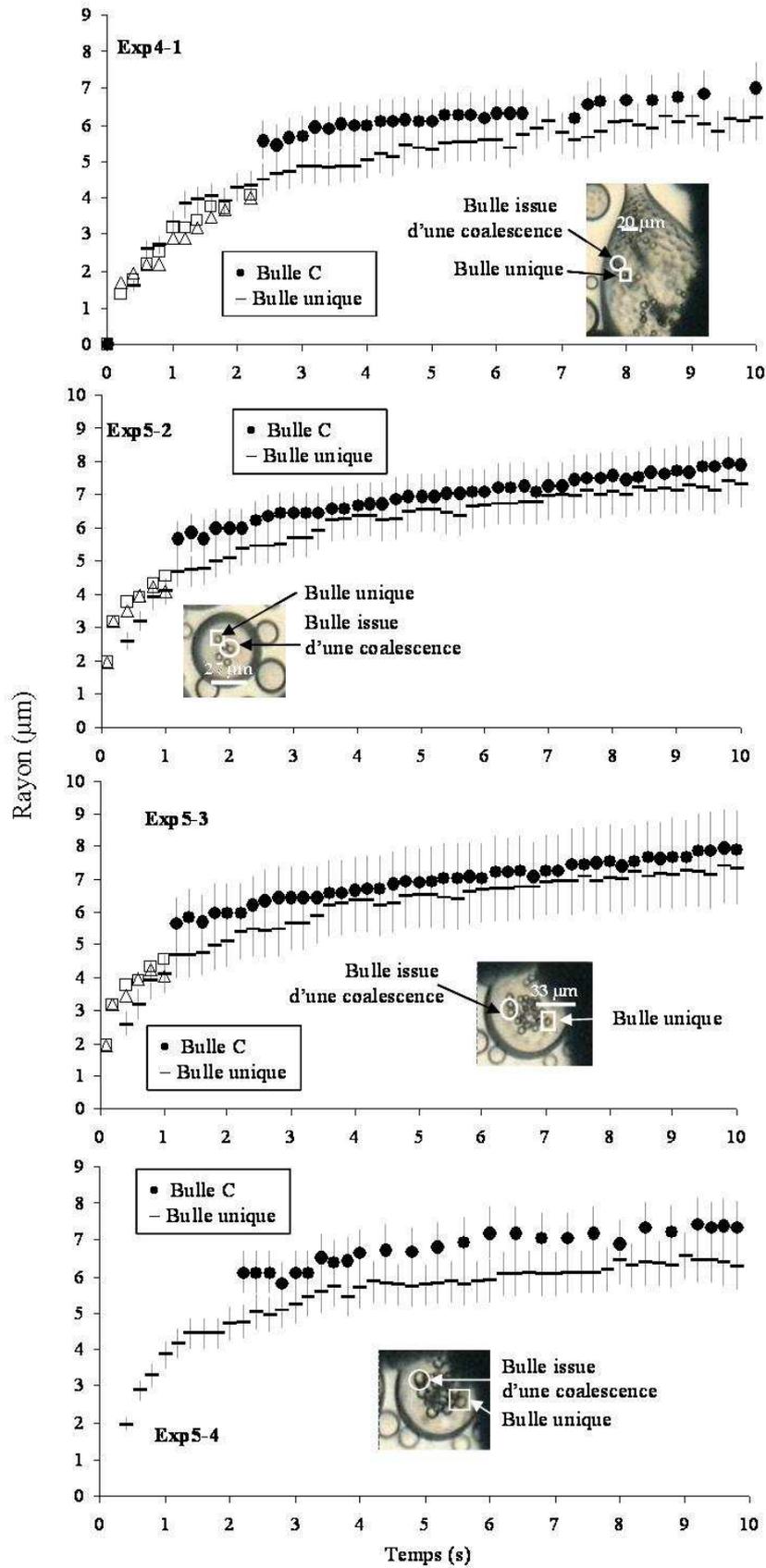
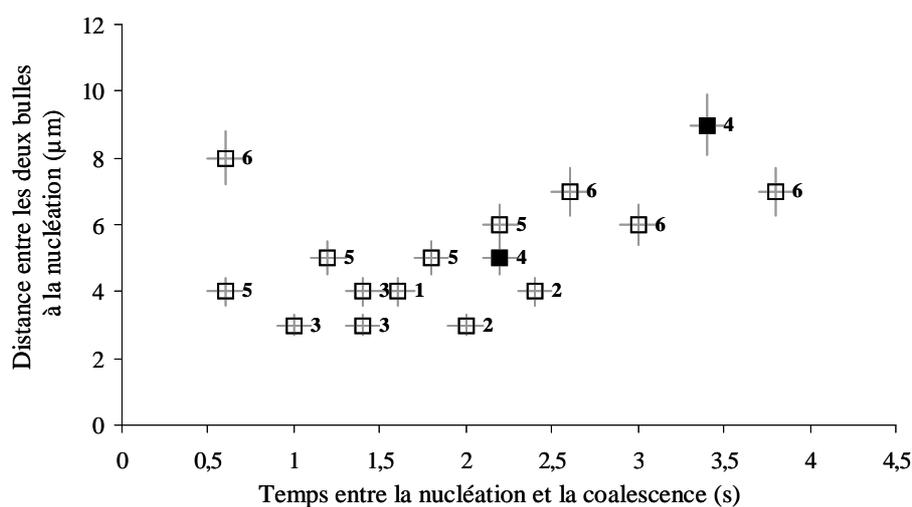


Figure IV.22 – Lois de croissance d'une bulle unique et d'une bulle coalescée dans le cas où la taille finale de la bulle unique est inférieure à celle de la bulle coalescée

### B.3.4. Cinétique de la coalescence

Lorsque nous observons et mesurons les rayons des deux bulles qui vont coalescer, nous nous assurons que les deux bulles suivies sont situées dans un même plan vertical, donc que la mise au point est strictement la même pour les deux bulles.

Nous avons ainsi mesuré la distance entre les deux bulles qui vont coalescer, au moment de la nucléation. Cette distance varie de 3  $\mu\text{m}$  (exp2, exp3) à 9  $\mu\text{m}$  (exp4). On constate que le temps entre la nucléation et la coalescence est relativement bien relié à la distance entre les deux bulles à la nucléation, pour une taille de globule de liquide silicaté variant de 24  $\mu\text{m}$  à 67  $\mu\text{m}$  (Figure IV.23). Ainsi, pour l'exp5 par exemple, la distance entre les deux bulles à la nucléation est de 4  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  et 6  $\mu\text{m}$  pour les événements de coalescence 1, 2, 3 et 4 respectivement. Le temps nécessaire à la coalescence passe de 0,6 s à 2,2 s pour ces quatre événements.



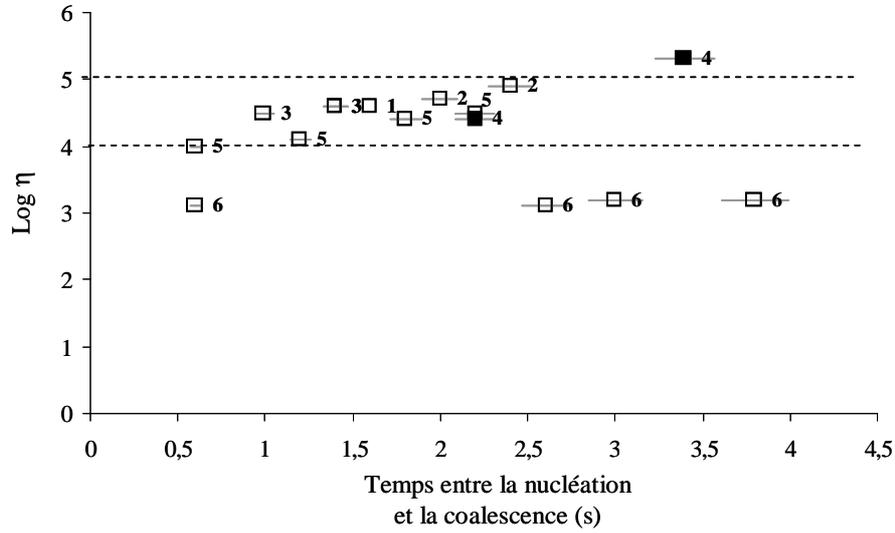
**Figure IV.23 – Distance entre les deux bulles de départ en fonction du temps nécessaire à la coalescence pour les expériences avec HPG8**

[étiquette = numéro d'expérience ; symboles blancs = nucléation homogène ; symboles noirs = nucléation sur site]

On remarque que pour la plupart des expériences, le temps nécessaire à la coalescence est également directement lié à la viscosité du liquide silicaté au moment de la coalescence (Figure IV.24). On constate que pour des viscosités supérieures à  $10^5$  Pa.s, on n'observe plus de coalescence de bulles alors que la fin de croissance des bulles intervient pour des viscosités de  $10^{7-8}$  Pa.s.

Une des conditions nécessaires à la coalescence est par conséquent une viscosité de liquide silicaté inférieure à  $10^5$  Pa.s. De plus, pour une expérience donnée, le processus de

coalescence s'observe dans un intervalle de viscosité du melt allant de 0,1 (exp3, exp6) à 0,9 (exp4) unités log.



**Figure IV.24 – Temps entre la nucléation et la coalescence en fonction de la viscosité au moment de la coalescence**

[étiquette = numéro d'expérience ; symboles blancs = nucléation homogène ;  
symboles noirs = nucléation sur site]

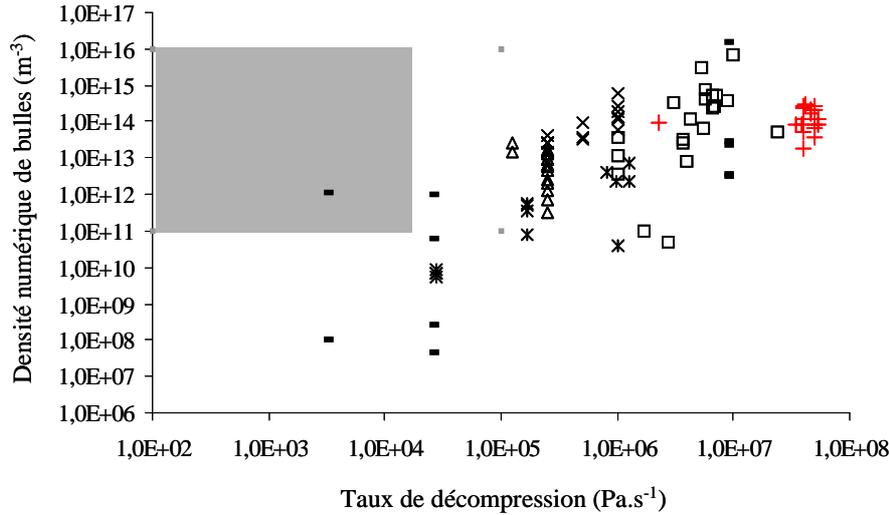
## B.4. Conclusions

Nous avons vu qu'au cours des expériences de décompression réalisées en CED Bassett hydrothermale, deux types de nucléation ont été observés. Une nucléation dite homogène, au milieu des globules silicatés en suspension dans la cellule ; et une nucléation sur site lorsque les globules de liquide silicaté touchent l'une des faces du diamant de l'enclume. Cependant, cette nucléation sur site, qui a lieu à l'interface globule de liquide silicaté/diamant, ne permet pas de suivre une bulle d'eau de sa nucléation à la fin de sa croissance (hors champ de mise au point, limites entre les phases difficiles à caractériser). Au cours de cet événement de nucléation sur site ou juste après apparaissent des bulles correspondant à un événement de nucléation homogène (bulles au cœur des globules de liquide silicaté ; dnb comparables à celle de la nucléation homogène), mais retardée par rapport aux expériences où seule de la nucléation homogène se produit ( $\Delta t_n$  supérieurs à ceux de la nucléation homogène des expériences avec HPG8) du fait de la première nucléation sur les faces du diamant.

Les différentes expériences réalisées ne semblent pas montrer une influence significative du taux de décompression (variation de 0,023 à 0,54 kbar.s<sup>-1</sup>) sur la pression de nucléation.

Nous avons déterminé pour notre configuration expérimentale une taille critique de globule de liquide silicaté ( $R < 30\text{-}35 \mu\text{m}$ ) en dessous de laquelle la diffusion de l'eau vers le milieu environnant influence la nucléation. Au-delà d'un rayon de 30-35  $\mu\text{m}$ , les paramètres de la nucléation (pression, densité numérique de bulles) ne sont pas influencés par la perte en eau, la densité numérique de bulles mesurée est de l'ordre de  $8.10^7$  à  $8.10^9 \text{ cm}^{-3}$ .

Il semblerait que la densité numérique de bulles soit dépendante du taux de décompression, en accord avec les données de la littérature (Figure IV.25). Nos données sont en marge de celles des expériences de la littérature, mais il faut rappeler ici que nous réalisons des taux de décompression plus rapides que pour les autres expériences et que nous avons des conditions P-T-X différentes des autres études, notamment des fortes pressions et des fortes teneurs en eau. Néanmoins l'exp6 (croix rouge isolée dans la Figure IV.25), réalisée avec un taux de décompression manuellement contrôlé, plus lent, présente des dnb tout à fait en accord avec les données de la littérature.



**Figure IV.25 – Densité numérique de bulles en fonction du taux de décompression**

[■ Ponces naturelles ; × Gardner *et al.* (1999) ; △ Gardner *et al.* (2000) ; - Mangan & Sisson (2000) ; □ Mourtada-Bonnefoi & Laporte (2002) ; ★ Mourtada-Bonnefoi & Laporte (2004) ; + cette étude]

Ceci confirme que le processus de vésiculation n'est pas significativement perturbé par le fait que le volume total de l'échantillon soit petit et donc que la nucléation, la croissance et la coalescence peuvent être étudiés avec une approche expérimentale en cellule à enclumes de diamants.

Nous avons montré que la coalescence a lieu dans la majorité des expériences en proportion relativement faible, de 22% au maximum. Le processus de coalescence semble être la conséquence d'une faible distance entre les deux bulles (3-9  $\mu\text{m}$ ) et d'une gamme de viscosité du liquide silicaté inférieure à  $10^5$  Pa.s. Le phénomène de coalescence par collision (Lovejoy *et al.*, 2004) est envisageable étant donné la faible viscosité du liquide silicaté initiale ( $\sim 10^3$  Pa.s), mais n'a pas été observé de manière concluante. Il semblerait plutôt que les bulles soient relativement statiques par rapport au liquide silicaté.

Enfin, nous avons établi des lois de croissance de bulles en fonction du logarithme du temps, quelle que soit la composition chimique du verre de départ, pour des bulles uniques (en accord avec les résultats de Martel & Bureau, 2001) ou des bulles issues d'une coalescence. Nos lois de croissance de bulles ne peuvent pas être comparées aux modèles théoriques ou analytiques existants, car tous ces modèles sont isothermes. Pour la même raison elles ne peuvent être comparées avec le cas naturel. C'est pour cette raison que nous avons imaginé une approche expérimentale différente plus proche du cas réel. Nous avons ainsi réalisé des

expériences de décompression dans un autoclave à chauffage interne transparent, permettant l'observation *in situ* d'expériences de décompressions à température constante, dans des conditions P-T-X directement comparables aux modèles théoriques et applicables aux conditions naturelles.

