



HAL
open science

Dynamique des magmas andésitiques : approche expérimentale et pétrostructurale ; application à la Soufrière de Guadeloupe et à la Montagne Pelée

Stéphane Poussineau

► **To cite this version:**

Stéphane Poussineau. Dynamique des magmas andésitiques : approche expérimentale et pétrostructurale ; application à la Soufrière de Guadeloupe et à la Montagne Pelée. Géologie appliquée. Université d'Orléans, 2005. Français. NNT : . tel-00010122

HAL Id: tel-00010122

<https://theses.hal.science/tel-00010122>

Submitted on 13 Sep 2005

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

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



UNIVERSITE D'ORLEANS

**THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

Discipline : Sciences de la Terre et de l'Atmosphère
Spécialité : Pétrologie expérimentale HT-HP

PAR

POUSSINEAU Stéphane

**Dynamique des magmas andésitiques : approche expérimentale et
péetrostructurale ; application à la Soufrière de Guadeloupe
et à la Montagne Pelée**

Soutenue publiquement le 24 juin 2005 devant le jury composé de :

Pr. Michel SEMET	Université de Paris 7	Rapporteur
Pr. Tim DRUITT	Université de Clermont-Ferrand	Rapporteur
Dr. Jenni BARCLAY	Université d'East Anglia	Examinatrice
Dr Michel PICHAVANT	DR CNRS Orléans	Examineur
Pr. Michel FAURE	Université d'Orléans	Président du jury
Pr. Jean-Louis BOURDIER	Université d'Orléans	Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier Jean-Louis Bourdier pour m'avoir proposé ce sujet de thèse ainsi que pour la confiance qu'il m'a accordé. Je tiens à remercier plus particulièrement Michel Pichavant pour ses grandes compétences, son encadrement de qualité, sa bonne humeur et ses conseils précieux. Je remercie également Caroline Martel, Rémi Champallier et Laurent Arbaret pour leur aide précieuse lors de ces quatre années.

Je tiens à remercier les membres du jury qui ont accepté de juger mon travail : Michel Semet, Tim Druitt, Jenni Barclay, Michel Pichavant, Michel Faure et Jean-Louis Bourdier.

Merci également à Elisabeth Vergès, directrice de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire. Merci aussi à tout le personnel de ce labo qui ont participé de près ou de loin à ce travail. Mention spéciale pour la team « technique », Dédé et son célèbre « t'inquiète, ça va le faire », Laurent et Didier pour ses branchements magiques. Je vais probablement en oublier dans la liste suivante, ne m'en veuillez pas, le cœur y est. Je me lance : merci à Chantal, Fabienne, Nathalie, Patricia, Marie-Noëlle et Anne-Sophie et ses « boulettes » légendaires.

Une petite mention spéciale pour remercier toutes les personnes que j'ai fait souffrir lors des analyses de mes échantillons : Jean-Michel Beny pour la spectroscopie infra-rouge et Raman, Olivier Rouer pour la microsonde électronique, Annick Genty pour les excellentes images MEB. Un grand merci aussi à Etienne Deloule du CRPG de Nancy qui m'a permis d'utiliser la sonde ionique.

Enfin, je remercie Priscille, Mathieu, Sébastien (non pas toi p'tit jégo, l'autre), Manu, Johann, Eric, Carine et toutes la bande de joyeux lurons et autres abonnés de la Rue de Bourgogne qui participent grandement à la bonne ambiance qui a régné pendant ces quatre ans. Petite Dédicace à Seb (oui là c'est toi p'tit jégo) et son amour pour les Philippines (le pays et surtout ses habitantes).

Je tiens à terminer ces remerciements par une note plus personnelle. Je remercie toute ma famille : ma mère, mon père, ma sœur et mes grands-parents Plus particulièrement, je tiens à remercier la personne qui m'a donné le goût des Sciences et la curiosité nécessaire : mon grand-père Joseph. J'avais à peine dix ans qu'il m'offrait déjà des livres sur la théorie du « Big Bang » et la formation de l'Univers. Je ne comprenais pas tout mais ça avait l'air vachement intéressant. C'est donc pour en savoir plus que j'entrepris mes études scientifiques que je ne regrette pas. Enfin, je remercie la personne qui m'est la plus chère et qui m'a toujours soutenu et qui a toujours cru en moi, même lors des moments difficiles où le moral était en baisse (pourtant je devais être vraiment pénible). Merci à toi mon cœur, merci pour tout...

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE ET PROBLEMATIQUE.....	9
1) Généralités.....	9
2) Fonctionnement général d'un volcan andésitique.....	10
3) Cibles de l'étude.....	12
4) Déroulement de l'étude.....	13
I. CONTEXTE GEOGRAPHIQUE ET GEOLOGIQUE DES PETITES ANTILLES.....	15
I.1) Cadre géologique régional de l'arc des Petites Antilles.....	16
I.1.1) La plaque Caraïbe.....	16
I.1.2) L'arc insulaire des Petites Antilles.....	17
I.1.2.1) Localisation de l'arc des Petites Antilles.....	17
I.1.2.2) Les deux arcs volcaniques.....	20
I.1.2.3) Distribution des lithologies le long de l'arc des Petites Antilles.....	22
I.2) Présentation générale de la Guadeloupe.....	24
I.2.1) Contexte géologique de la Guadeloupe.....	24
I.2.2) L'ensemble volcanique récent du sud de Basse-Terre : le massif de la Soufrière.....	28
I.2.2.1) Les grandes phases de l'édification du volcan composite de la Grande Découverte – Soufrière.....	29
I.2.2.2) Le complexe volcanique de la Madeleine.....	33
I.2.2.3) Détail de l'activité volcanique récente du complexe Grande Découverte-Soufrière (phase Soufrière sensu stricto).....	33
I.2.2.4) Caractéristiques de l'éruption de 1440AD.....	34
II. L'ERUPTION DE 1440 AD DE LA SOUFRIERE DE GUADELOUPE.....	39
II.1) Etude pétrographique des produits de l'éruption zonée de 1440 AD.....	40
II.1.1) Stratégie d'étude et échantillonnage.....	40
II.1.2) Analyses en roche totale.....	43
II.1.3) Analyses modales.....	49
II.1.4) Description pétrographique des phénocristaux naturels des produits de l'éruption de 1440AD.....	52
II.1.4.1) Plagioclases.....	53
II.1.4.2) Pyroxènes.....	59
II.1.4.2.1) Orthopyroxènes.....	59
II.1.4.2.2) Clinopyroxènes.....	67
II.1.4.3) Les oxydes Fe-Ti.....	67
II.1.5) Etude des verres au sein des produits naturels.....	73

II.1.5.1) Les inclusions vitreuses	73
II.1.5.2) Les verres interstitiels	81
II.1.5.3) Les teneurs en eau des verres.....	86
II.1.5.3.1) Mesure de la teneur en eau par la méthode de la différence à 100% à la microsonde électronique.....	86
II.1.5.3.2) Mesure de la teneur en eau par spectroscopie infrarouge (FTIR)	91
II.1.5.3.3) Conclusion de l'étude des teneurs en eau des verres naturels.....	94
II.1.5.4) Teneur en soufre des inclusions vitreuses.....	95
II.1.6) Première approche des conditions pré-éruptives déduites de l'étude des échantillons naturels	97
II.1.6.1) La pression	97
II.1.6.2) La température et la fugacité d'oxygène	98
II.1.6.3) La fugacité de soufre.....	102
II.1.7) Conclusions de l'étude pétrographique des produits de l'éruptions de 1440AD.....	103
II.2) Détermination expérimentale des conditions pré-éruptive de l'éruption de 1440 AD.....	105
II.2.1) Stratégie expérimentale et moyens mis en œuvre	105
II.2.1.1) Principe et types d'expériences	105
II.2.1.2) Travail préliminaire et préparation des charges expérimentales	106
II.2.1.2.1) Préparation du produit de départ	106
II.2.1.2.2) Préparation des capsules.....	108
II.2.1.2.3) Teneur en eau initiale des charges.....	109
II.2.1.2.4) Détail du matériel utilisé	109
II.2.1.2.5) Contrôle des conditions redox des expériences.....	113
II.2.1.2.5.1) Détermination de la fugacité d'hydrogène	113
II.2.1.2.5.2) Détermination de la fugacité de l'eau.....	119
II.2.1.2.5.3) Détermination de la fugacité d'oxygène.....	119
II.2.1.2.6) Observations et méthodes analytiques des charges expérimentales.....	121
II.2.1.2.6.1) Microscopie électronique.....	121
II.2.1.2.6.2) Microsonde électronique.....	121
II.2.2) Résultats expérimentaux.....	122
II.2.2.1) Assemblages de phases expérimentaux	127
II.2.2.2) Compositions chimiques des phases expérimentales.....	135
II.2.2.2.1) Les plagioclases	135
II.2.2.2.2) Les orthopyroxènes.....	141
II.2.2.2.3) Les magnétites	144
II.2.2.2.4) Les verres expérimentaux	147
II.2.2.2.5) Synthèse des conditions pré-éruptives de l'éruption de 1440 AD déduites des compositions expérimentales.....	152
II.2.3) Composition de la phase fluide pré-éruptive dans le système C- O-H-S	154
II.2.4) Bilan des conditions pré-éruptives	157

II.3) Discussion et interprétation sur la dynamique de la Chambre magmatique de l'éruption zonée de 1440 AD.....	159
II.3.1) Interprétation des compositions des phases et des verres naturelles	159
II.3.1.1) Arguments pour une chambre magmatique homogène	159
II.3.1.2) Arguments pour une chambre magmatique zonée.....	162
II.3.2) Evaluation de l'intensité du zonage de la chambre magmatique de 1440 AD	167
II.3.3) Implications sur la dynamique de la chambre et modèle	174
II.3.4) Conclusions	178

III. DYNAMIQUE DES MAGMAS ANDESITIQUES DEGAZES : APPLICATION A LA MONTAGNE PELEE (MARTINIQUE) 181

III.1) Introduction et problématique	182
III.2) Approche pétrostructurale : caractérisation des mésostases des produits de la Montagne Pelée.....	184
III.2.1) Choix des échantillons	184
III.2.1.1) Descriptifs des éruptions choisies.....	184
III.2.1.2) Porosité et choix des produits.....	184
III.2.2) Analyse texturale qualitative et quantitative des mésostases.....	186
III.2.3) Anisotropie de susceptibilité magnétique (ASM) des produits des éruptions de 1902 et de 1929	195
III.2.3.1) Caractérisation du porteur magnétique.....	195
III.2.3.2) Susceptibilité magnétique.....	196
III.2.3.3) Forme de l'ellipsoïde d'ASM	197
III.2.4) Bilan de l'étude pétrostructurale.....	199
III.3) Teneurs en eau des verres interstitiels	200
III.3.1) Mesure des teneurs en eau des verres interstitiels par titration Karl-Fischer.....	200
III.3.2) Mesure des teneurs en eau par sonde ionique.....	203
III.3.3) Bilan des mesures des teneurs en eau des verres interstitiels	208
III.4) Acquisition de données expérimentales à basse pression.....	210
III.4.1) Solubilité de l'eau à basse pression	210
III.4.1.1) Produits de départ et protocole expérimental	210
III.4.1.2) Détermination de la teneur en eau au sein des verres expérimentaux.....	212
III.4.1.3) Modèle de solubilité à basse pression et à 1040°C.....	217
III.4.1.4) Effet de la température sur la solubilité de l'eau à basse pression	220
III.4.2) Viscosité des liquides à basses teneurs en eau.....	221
III.4.3) Expériences de décompression à basse pression.....	223
III.4.3.1) Protocole expérimental et préparation du produit de départ.....	223
III.4.3.2) Résultats obtenus et interprétation des modalités de dégazage à basses pressions et basses teneurs en eau.....	228
III.5) Synthèse et Discussion	236

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 241

ANNEXES 245

ANNEXE 1 : Techniques analytiques mises en œuvre..... 246

- 1.1. Technique de la méthode de la différence à 100% à la microsonde électronique pour la mesure de la teneur en eau des verres volcaniques..... 247
 - 1.1.1) Présentation de la technique..... 247
 - 1.1.2) Avantages et limitations..... 248
- 1.2. La titration Karl Fischer..... 249
 - 1.2.1) Présentation de la méthode 249
 - 1.2.2) Principe chimique du dosage Karl-Fischer 250
 - 1.2.3) Avantages et limitations..... 252
- 1.3. Principe de la détermination de la teneur en eau des verres volcaniques par l'utilisation de la microsonde ionique 254
 - 1.3.1) Préparation des verres standards 254
 - 1.3.2) Procédure analytique sur les verres standards..... 255
 - 1.3.3) Avantages et limitations de la technique..... 257
- 1.4. Principe de la détermination de la teneur en eau des verres volcaniques par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)..... 259
 - 1.4.1) Bases théoriques de la spectroscopie infra-rouge 259
 - 1.4.2) Principe de la méthode de mesure des teneurs en eau 260
 - 1.4.3) Avantages et limitations de la méthode 267
- 1.5. Principe de la mesure de la porosité par la méthode de la double pesée 269
 - 1.5.1) Principe de la méthode..... 269
 - 1.5.2) Limitations de cette méthode 269
 - 1.5.3) Protocole expérimental et tableau de mesures 270

ANNEXE 2 : Tableau de synthèse des analyses en roches totales des produits de la Soufrière de Guadeloupe 274

ANNEXE 3 : Tableau de synthèse des compositions chimiques des charges expérimentales..... 277

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 285

Liste des figures 293

Liste des tableaux..... 299

INTRODUCTION GENERALE ET PROBLEMATIQUE

L'activité volcanique des volcans andésitiques au niveau des arcs insulaires est caractérisée par une certaine diversité dans leur style éruptif. En effet, le dynamisme d'un même édifice volcanique peut aussi bien s'exprimer par une alternance d'éruptions de type "plinien" ou bien de type "peléen" au cours de son histoire. Dans la plupart des arcs, la composition des laves présente très généralement des caractéristiques de produits différenciés, allant des basaltes andésitiques aux andésites, voire même dacites.

1) Généralités

Les éruptions pliniennes portent ce nom en hommage à Pline le Jeune qui décrit la célèbre éruption du Vésuve en l'an 79 avant J.C. qui détruisit les villes romaines de Pompéi et Herculaneum. Ces éruptions donnent lieu à l'émission explosive d'un magma fortement vésiculé sous la forme d'un panache vertical qui entraîne des pyroclastes ponceux dans un milieu gazeux en expansion. Lorsque la densité de la colonne devient trop grande, le panache s'effondre sur lui-même et génère alors des écoulements pyroclastiques (mélange de gaz chaud et de particules solides de taille très variable) qui dévalent à très grande vitesse les flancs du volcan. Les éruptions dites "peléennes" quant à elles font référence à l'activité récente de la Montagne Pelée (Martinique, Antilles françaises) et plus particulièrement à l'éruption de 1902-1905 (Lacroix, 1904). Ce style éruptif se caractérise par une première phase explosive de débouffage formant un cratère puis par l'accumulation au niveau de l'évent du volcan d'un magma dégazé peu ou pas vésiculé qui forme un dôme. C'est la destruction partielle ou complète de ce dôme, soit par déstabilisation gravitaire, soit par explosivité interne qui donne naissance à des écoulements pyroclastiques de blocs et de cendres plus communément appelés "nuées ardentes".

En terme d'aléas volcaniques, ces deux styles éruptifs présentent des particularités importantes qu'il est nécessaire de prendre en compte pour la prévention des risques volcaniques associés. En effet, les éruptions pliniennes menacent à priori l'ensemble des flancs du volcan alors que les éruptions peléennes ne sont susceptibles d'affecter qu'un secteur

du volcan. Ceci restreint et localise les risques à un secteur angulaire plus ou moins important en terme de surface affectée. Comprendre le comportement des magmas andésitiques passe nécessairement par une bonne compréhension de leur comportement dynamique, de leurs propriétés rhéologiques ainsi que de leur mode de dégazage. Cette connaissance est à l'heure actuelle un enjeu majeur en volcanologie.

2) Fonctionnement général d'un volcan andésitique

Au cours d'une éruption volcanique, plusieurs aspects de l'évolution du magma doivent être pris en compte. Tout d'abord, le premier paramètre est représenté par les conditions de stockage pré-éruptives. Ces conditions correspondent en fait aux conditions de pression, de température, de teneur en volatiles dissous et de condition d'oxydo-réduction qui règne au sein du réservoir magmatique, la composition chimique du magma mais aussi le temps de résidence de ce magma dans la chambre. D'une manière classique, dans les système de chambre andésitique, il est supposé que réservoir se trouve à relativement faible profondeur, généralement moins de 10 km de profondeur (soit une pression de l'ordre de quelques kilobars). Ce magma est saturé ou légèrement sous-saturé en volatils (de l'ordre de plusieurs % pds, en majorité constituée d'eau). Le déclenchement d'une éruption (remonté du magma) est généralement attribué à une surpression au sein de la chambre. Plusieurs phénomènes peuvent induire une surpression dans un réservoir magmatique (Tait et al., 1989) qui peut entraîner une fracturation des roches encaissantes et permettre ainsi une remonté du magma. Une première cause possible consiste en une ou plusieurs injections dans la chambre magmatique (considérée comme un volume constant) d'un magma plus basique et plus chaud. Ces injections entraînent nécessairement une augmentation du volume de magma dans un volume constant et donc une surpression. Le second phénomène qui peut induire une surpression concerne les volatils. En effet, lorsque que la magma cristallise partiellement, cela provoque une exsolution des fluides à partir du liquide résiduel. Lorsque que la solubilité des fluides est atteinte, une phase fluide s'exsolve nécessairement dans un volume constant et donc entraîne une surpression.

Le second aspect à prendre en compte concerne tous les phénomènes liés à la remontée du magma dans le conduit volcanique. Plusieurs paramètres contrôlent cette remonté. Tout d'abord, le magma est constitué de minéraux (en proportion variable suivant les conditions de stockage) et d'un liquide résiduel différencié. Le magmas est dans ce cas

particulièrement visqueux. De plus, lors de la remontée, le magma subi un dégazage qui entraîne la nucléation de bulles. Cette exsolution d'eau participe grandement à l'augmentation de la viscosité du magma. Ce dégazage, dans le même temps est responsable de la nucléation de bulles et donc d'une augmentation de la vésicularité du magma.

Enfin, la dernière étape d'une éruption consiste en son style éruptif en surface. Ici aussi plusieurs cas de figure se posent. Le premier cas de figure concerne les éruptions de style "Peléen". Le magma arrive à la surface relativement dégazé, fortement cristallisé et donc très visqueux. Il forme alors un dôme de lave et refroidit lentement. Cependant, la mise en place d'un dôme andésitique est généralement associée à la génération d'écoulements pyroclastiques (nuées ardentes). L'énergie de ces nuées ardente peut être extrêmement variable, allant de simples écoulements gravitaires localisés et de faible extension latérale (sans explosivité importante) à des explosions violentes qui génèrent des déferlantes de haute énergie qui peuvent parcourir des distances importante. Ce sont ces déferlantes qui représentent le risque majeur lors d'une éruption à dynamique peléenne. Lors de ce style éruptif, la fragmentation du magma est supposée très superficielle. Le second dynamisme que l'on rencontre sur les volcans andésitique est le style "Plinien". Ces éruptions sont caractérisées par une fragmentation beaucoup plus profonde du magma qui est donc plus riche en volatils que dans le dynamisme peléen. Il en résulte la génération de panache plinien qui peuvent atteindre plusieurs kilomètres d'altitude. Des écoulements ponceux latéraux (par effondrement de la colonne) sont associées à ce dynamisme.

Pour parvenir à comprendre le dynamisme d'un volcan et donc son style éruptif, il est indispensable de contraindre ces différentes phases. Le but du travail qui va suivre est de contribuer à une meilleure compréhension du dynamisme du volcanisme andésitique. Pour y parvenir, on s'attachera à coupler les études sur les produits naturels issus de ce genre d'éruptions à une approche expérimentale (équilibres de phases, solubilités de l'eau à basse pression, expériences de décompression contrôlées afin de simuler la remontée des magmas) qui permet de reproduire artificiellement des conditions éruptives naturelles et ainsi de contrôler de manière précise les différents paramètres qui peuvent influencer la dynamique des éruptions des volcans andésitiques.

3) Cibles de l'étude

L'arc des Petites Antilles apparaît comme étant une cible de travail privilégié pour la compréhension de la dynamique du volcanisme andésitique, et plus particulièrement les volcans des Petites Antilles françaises (La Montagne Pelée à la Martinique et la Soufrière de Guadeloupe). En effet, ces deux volcans ont connu dans leurs histoires respectives différents styles éruptifs. La géologie de la Montagne Pelée a été intensivement étudiée ces 25 dernières années. Ces études ont montré que la période récente de l'activité de la Montagne Pelée est marquée par une alternance entre des éruptions explosives pliniennes et des éruptions peléennes avec formation et destruction de dômes de nature andésitique (Roobol et Smith, 1976; Westercamp et Traineau, 1983; Smith et Roobol, 1990). De plus, des études expérimentales récentes ont permis d'y déterminer avec précision les conditions de stockage pré-éruptif (Martel, 1996; Martel et al., 1998). Ces études expérimentales ont aussi permis de préciser que l'alternance dans le style éruptif n'est pas dû à des variations des conditions de stockage des magmas au niveau de la chambre mais que ce caractère serait plutôt acquis lors de la remontée des magmas dans le conduit volcanique. D'autres études sur des volcans andésitique à rhyolitique confirme cette hypothèse (Barclay et al., 1996; Westrich et al., 1998). En ce qui concerne la Soufrière de Guadeloupe, suite à la crise de 1976, il est apparu à la communauté scientifique une lacune de connaissance de l'histoire éruptive de ce volcan. Une bonne connaissance de l'historique de son dynamisme aurait certainement permis une meilleure gestion de la crise et plus particulièrement une meilleure interprétation des données géophysiques et géochimiques acquises lors de cette crise. Suite à cela, des travaux de terrain ont été entrepris et ont abouti à l'élaboration d'une carte géologique détaillée du massif de la Soufrière et des dépôts liés à son activité passée permettant de ce fait une meilleure compréhension de son histoire éruptive mais aussi par une meilleure évaluation des risques associés à une éventuelle reprise d'activité du volcan (Boudon et al., 1988). Il est apparu que 70000 habitants pourraient directement être affectés par une reprise de l'activité volcanique. Il apparaît donc important en terme d'aléa volcaniques de bien comprendre le dynamisme de ce volcan. La détermination des conditions de stockage pré-éruptif de la dernière éruption à caractère magmatique datant de 1440 AD (**Anno Domini**) nous apparaît comme étant une première étape indispensable pour la compréhension de son dynamisme (déclenchement de l'éruption, variation des styles éruptifs, volumes émis...).

4) Déroulement de l'étude

Dans un premier temps, on s'attachera à faire le point sur le cadre géologique de l'arc des Petites Antilles et plus particulièrement sur l'édification et l'activité historique de la Soufrière de Guadeloupe. Dans une seconde partie, on se focalisera sur son activité récente et plus particulièrement sur les produits naturels émis lors de sa dernière éruption magmatique qui a été datée à 1440 AD (Boudon et al., 1988). A partir des produits émis lors de cette éruption, on tentera de déterminer les conditions de stockage pré-éruptif de la Soufrière de Guadeloupe mais aussi de comprendre le fonctionnement et la dynamique de la chambre andésitique. Pour y parvenir, on couplera l'étude pétrographique détaillée des produits naturels émis à une étude expérimentale d'équilibre de phases. Dans un second temps, on s'attachera à apporter des éléments de compréhension sur la dynamique des magmas andésitiques dégazés, c'est à dire appauvris en eau. Pour cela, on se focalisera sur l'étude des produits issus des deux dernières éruptions de la Montagne Pelée : l'éruption de 1902-1905 (éruption tristement célèbre car elle a causé la destruction de la ville de Saint-Pierre et fait 28000 victimes) et l'éruption de 1929-1932. Il est aussi indispensable d'acquérir des données expérimentales sur les liquides silicatés très différenciés (composition rhyolitique), telles que la solubilité de l'eau à basse pression ainsi que les modalités de dégazage de ces liquides à basse pression. A partir de ces données expérimentales et en essayant de les comparer avec les produits naturels, il sera alors possible d'apporter des éléments nouveaux pour la compréhension du dynamisme du volcanisme andésitique. A partir de toutes les données obtenues, il nous sera possible de conclure sur le dynamisme du volcanisme andésitique aux Antilles.

Chapitre I.

CONTEXTE GEOGRAPHIQUE ET GEOLOGIQUE DES PETITES ANTILLES

I.1) CADRE GEOLOGIQUE REGIONAL DE L'ARC DES PETITES ANTILLES

Dans cette première partie, nous nous efforcerons de décrire brièvement l'arc des Petites Antilles, de faire un bilan des travaux récents et plus particulièrement nous nous attacherons à replacer cet arc volcanique dans son contexte géographique et géologique. Par la suite, nous nous focaliserons sur la géologie de l'île de la Guadeloupe. A partir de là, nous pourrons se concentrer exclusivement sur la région de Basse-Terre de Guadeloupe sur laquelle est présent tout le volcanisme récent et actuel de la Guadeloupe, et plus particulièrement le massif de la Soufrière au sud qui est la cible privilégiée du travail qui va suivre. Nous terminerons ce chapitre par une description des derniers épisodes volcaniques qui ont affecté le massif de la Soufrière et plus particulièrement de l'éruption de 1440 AD.

I.1.1) La plaque Caraïbe

La plaque Caraïbe, à l'ouest de l'océan Atlantique est située entre les plaques Amérique du Nord et Amérique du Sud. Elle est limitée au nord par l'Arc des Grandes Antilles qui est lui même bordé par la fosse de Porto Rico et le fossé Muertos dans sa partie orientale et par le chenal de Cayman et sa dorsale dans la partie occidentale. Le chenal de Cayman se prolonge à l'ouest par la faille de Motagua. Au sud, la plaque Caraïbe est délimitée par les failles El Pilar et Oca (figure I.1). La limite occidentale correspond à la subduction vers l'ouest de la plaque Atlantique sous la plaque Caraïbe et est marquée par l'arc des Petites Antilles, alors que la limite occidentale est quant à elle matérialisée par la subduction de la plaque Cocos sous la plaque Caraïbe.

La vitesse de convergence des plaques pour la période récente (2.4 Ma à aujourd'hui) a été estimée à 2 cm/an, et 4 cm/an pour la période de 8.3 à 2.4 Ma (Macdonald et Holcombe, 1978). Rozencrantz et Sclater en 1986, ont proposé une vitesse de l'ordre de 2 cm/an (Rosencrantz et Sclater, 1986; Dixon et Mao, 1997; Dixon et al., 1998; De Mets et al., 2000) pour les derniers 30 Ma et Jarrard en 1986, a estimé un taux actuel de 3.7 cm/an (Jarrard, 1986). Plus récemment, il a été suggéré que la vitesse relative au Sud-est de la plaque Caraïbe

est de l'ordre de 1.3 cm/an (Speed et al., 1993). Toutes ces estimations indiquent une vitesse de convergence relativement faible pour un système d'arc. Pour comparaison, la vitesse de convergence pour l'arc de Java est de 8.1 cm/an (Jarrard, 1986).

I.1.2) L'arc insulaire des Petites Antilles

I.1.2.1) Localisation de l'arc des Petites Antilles

L'arc insulaire des Petites Antilles est constitué, d'est en ouest d'un fossé externe, parallèle à l'archipel, d'un plateau sous-marin qui s'étend parallèlement au fossé, d'un arc externe ou ancien correspondant aux Petites Antilles calcaires, d'un arc interne récent, affecté par du volcanisme actif et d'un bassin sédimentaire profond de Grenade.

La partie émergée de l'arc insulaire des Petites Antilles constitue l'archipel des Petites Antilles. Cette arc résulte de la subduction de la plaque océanique Atlantique sous la plaque Caraïbe et est actuellement encore en pleine évolution. Il est constitué d'une vingtaine d'îles principales alignées sur un arc insulaire sur une longueur d'environ 800 km, de forme convexe tourné vers l'Est. Il s'étend des Iles Vierges au nord, à la marge continentale nord de l'Amérique du Sud (figure I.1 et I.2).

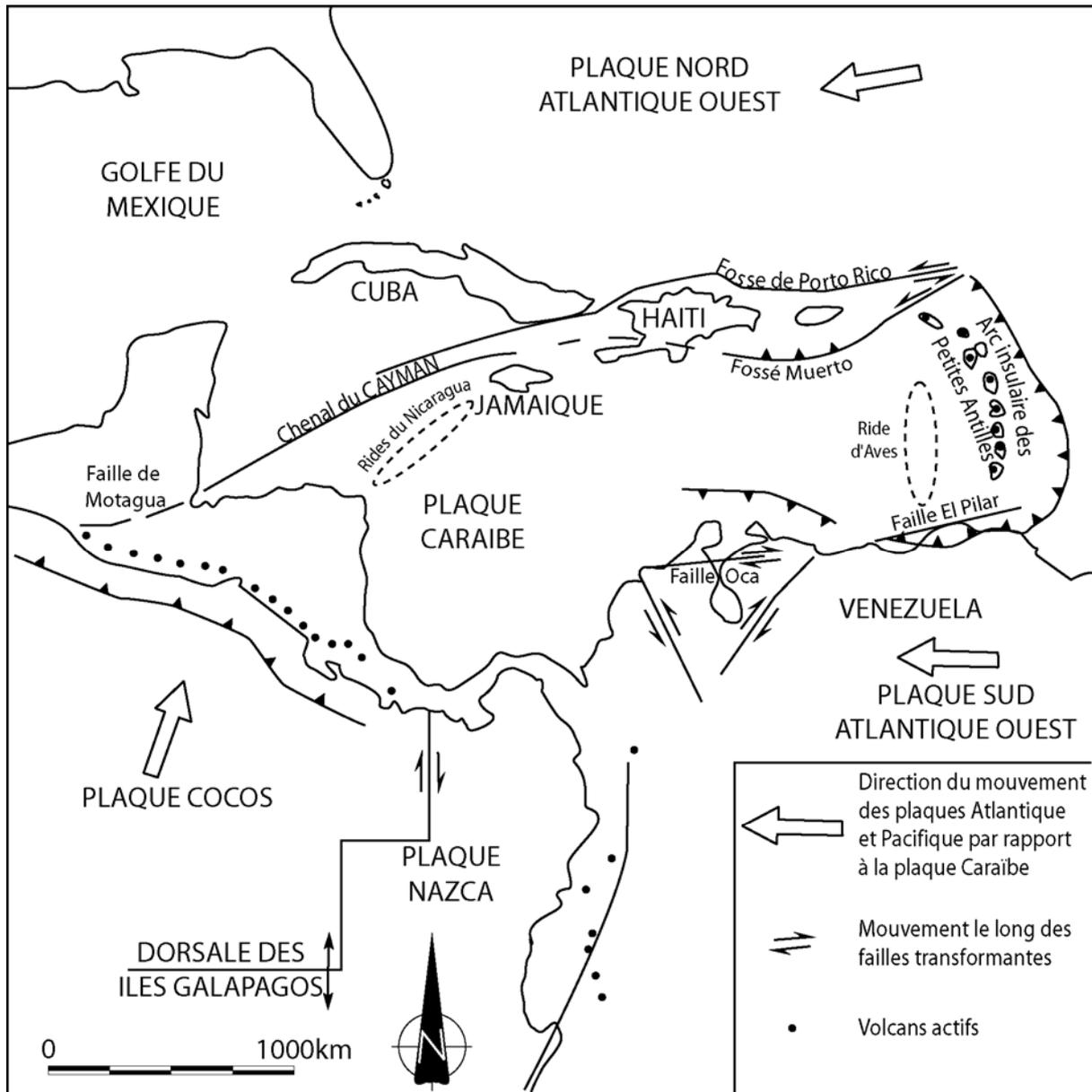


Figure I.1 : Unités morphologiques et limites de la Plaque Caraïbe (modifiée d'après Gstalter, 1986).

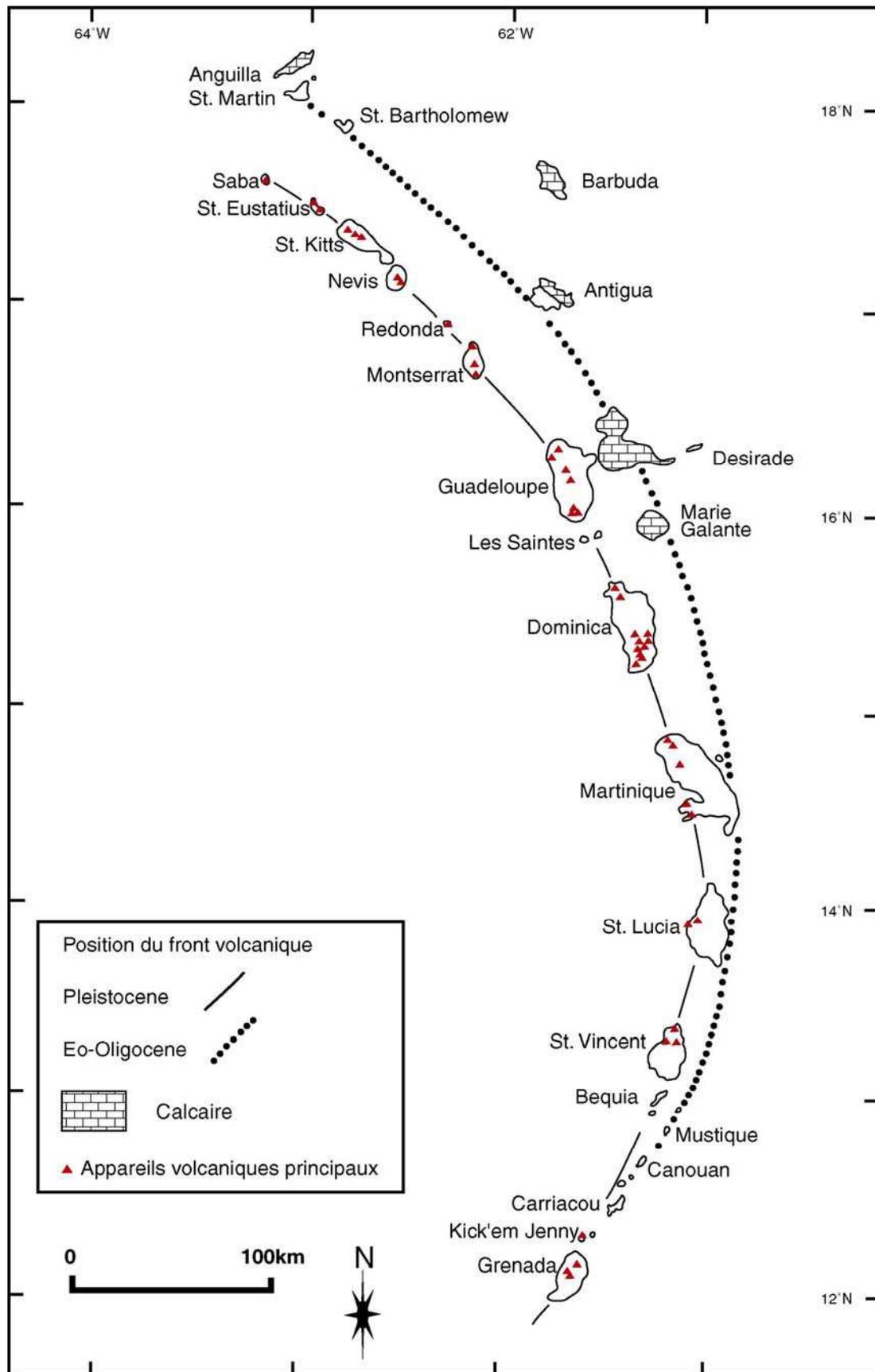


Figure I.2 : Carte de l'archipel des Petites Antilles et localisation des principaux appareils volcaniques (modifié d'après Macdonald et al., 2000).

I.1.2.2) Les deux arcs volcaniques

L'archipel des Petites Antilles est constitué par une ride volcanique unique d'âge Eocène à actuel dans sa partie méridionale. On observe (figure I.2) qu'au Nord de la Martinique, l'arc se scinde en deux axes volcaniques. Il est constitué d'un arc volcanique interne récent et d'un arc externe plus ancien (Bouysse et Westercamp, 1990) (figure I.2). Ces deux axes ont eu une activité échelonnée dans le temps (Westercamp, 1988).

L'arc volcanique ancien est constitué de dépôts tuffacés et de calcaires dont les âges s'échelonnent de l'Eocène moyen au Pléistocène. Ces dépôts reposent sur un socle volcanique d'âge Eocène au début de l'Oligocène supérieur (Westercamp, 1988). Il forme à l'heure actuel une série d'îles basses (Sombrero, Dog, Anguilla, Saint Martin, Saint Barthélemy, Antigua, Grande-Terre de Guadeloupe, l'est de la Martinique et des Grenadines et le nord de Grenade) qui sont recouvertes de platiers coralliens Plio-quadernaires (figure I.2). La présence de roches andésitiques au niveau du fossé externe, dans les tufs marins de la formation Scotland à Barbade, marque le début de l'activité de l'arc ancien aux alentours de 50Ma (Eocène inférieur). Par la suite, son activité volcanique, jusqu'alors entièrement d'origine sous-marine, devient aérienne à l'Oligocène. C'est à la fin de l'Oligocène que l'activité volcanique de l'arc ancien s'interrompt, donnant ainsi naissance à des formations récifales dans le nord de l'arc (durant l'Oligocène supérieur et le Miocène inférieur). Les failles, fractures et les intrusions de type dyke qui affectent les formations de l'arc ancien sont grossièrement orientées Nord-Sud et Est-Ouest. Ces deux directions principales suggèrent qu'un mouvement relatif entre les plaques Caraïbe et Atlantique Ouest, comparable à ce qui se déroule de nos jours, a prévalu durant l'Eocène et l'Oligocène au niveau de la région des Petites Antilles.

Après le Miocène inférieur (Aquitaniens), un hiatus volcanique dans l'arc des Petites Antilles est observé pour une période de 28-26 Ma à 20-18 Ma (Westercamp, 1988). Cette courte interruption de l'activité volcanique est mise en relation avec un phénomène structural majeur ayant affecté le contexte géodynamique des Petites Antilles (Bouysse et Guennoc, 1983). Ce hiatus est interprété par ces auteurs comme étant dû à la propagation des rides transformantes océaniques d'origine Atlantique devant la zone de subduction (Bouysse et Westercamp, 1990). La figure I.3 illustre les causes de ce hiatus volcanique et l'apparition des deux arcs volcaniques (d'après Bouysse et Westercamp, 1990).

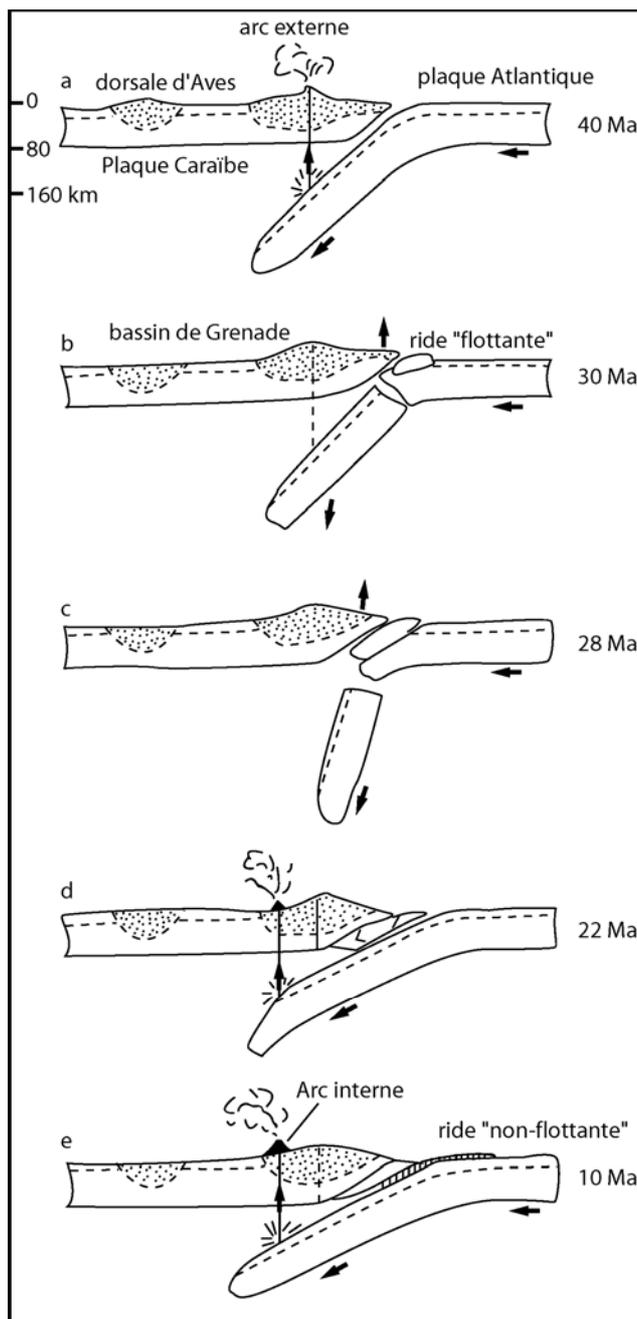


Figure I.3 : Schéma simplifié de l'évolution du Nord de l'arc des Petites Antilles depuis l'Eocène (d'après Bouysse et Westercamp, 1990). **a.** arc externe en activité : Eocène inférieur à Oligocène moyen. **b.** Oligocène moyen : arrivée au front de la zone de subduction d'une ride océanique causant une rupture du plancher océanique ("slab") en subduction. **c.** collision de la ride "flottante" et initialisation d'une nouvelle plaque subductante. **d.** Miocène supérieur : initialisation d'un nouveau front volcanique, l'arc interne (récent), avec une migration vers l'Ouest. **e.** Miocène inférieur : situation correspondant à l'état actuel de la subduction d'une ride "non flottante".

Suite à ce hiatus volcanique et après reprise de la subduction, il apparaît un déplacement vers l'Ouest de la ligne volcanique. Il aura fallu cependant encore 6 à 7 Ma de plus pour que la plaque subductée atteigne une profondeur suffisante pour la génération de magmas. C'est cette nouvelle ligne qui forme l'arc interne.(ou arc actuel). Cet arc actuel est situé près de l'arc externe de l'Île de Grenade à Sainte Lucie, puis il tend à s'en écarter au nord de l'île de la Martinique. Il est constitué d'îles volcaniques récentes et de volcans en activité qui sont du nord au sud : Saba, Saint-Eustache, Saint-Kitts, Nevis, Montserrat, Basse-Terre de Guadeloupe, la Dominique, la Martinique, Sainte-Lucie, Saint-Vincent, les Grenadines de l'Ouest et le sud de Grenade (figure I.2). Le début de l'activité de l'arc interne est daté du Miocène inférieur (environ 20Ma, Bouysse et Westercamp, 1990) et son activité continue de nos jours comme l'atteste les nombreuses éruptions qui se sont déroulées dans les Petites Antilles depuis 300 ans ainsi qu'une activité sismique importante. L'activité volcanique est soit de type explosif (Montagne Pelée et Soufrière de Montserrat par exemple), soit de type effusive (volcans fissuraux du morne Jacob à la Martinique et la Madeleine à la Guadeloupe).

I.1.2.3) Distribution des lithologies le long de l'arc des Petites Antilles

D'un point de vue pétrographique, les îles de l'arc des Antilles peuvent être divisées en trois groupes (Rea, 1982 et Macdonald et al., 2000) qui à l'exception de Sainte Lucie correspondent aux segments sismiques (Wadge et Shepherd, 1984).

Le groupe d'îles du Nord (Saba, Saint-Eustache, Saint-Kitts, Nevis, Montserrat) est caractérisé par des volumes relativement faibles de basalte (environ 10% à Saint Kitts et 3 % à Montserrat). Ces basaltes s'expriment sous la forme de blocs au sein de dépôts pyroclastiques (Macdonald et al., 2000). Le type dominant de lithologie est l'andésite avec quelques compositions de dacite. Des rares rhyolites sont présentes sur Saint Kitts et Saint Eustache.

Le groupe central (Guadeloupe, Dominique, Martinique et Sainte Lucie) est caractérisé par la plus forte production de matériel volcanique de toute les Petites Antilles. Il inclut les îles les plus grandes de l'arc. Ceci peut être dû à un âge plus ancien des centres volcaniques mais peut être aussi dû au fait que la production de matériel volcanique dans les derniers 100000 ans a été plus importante que dans les autres parties de l'arc (Wadge, 1986). Les andésites y sont prédominantes avec quelques basaltes et dacites alors que les rhyolites sont relativement rares. Sainte Lucie se situe dans ce groupe d'un point de vue pétrographique

mais d'un point de vue sismique cette île est située sur le segment du Sud (Wadge et Shepherd, 1984).

Le groupe du sud s'étend de l'île de Saint Vincent à l'île de Grenade. A Saint Vincent, les roches sont principalement des basaltes et des andésites basaltiques. Les andésites ne sont présentes que dans des roches mélangées. L'île de Grenade est principalement caractérisée par la présence de basaltes très primitifs avec aussi la présence d'andésites et de rares dacites (Devine, 1995).

I.2) PRESENTATION GENERALE DE LA GUADELOUPE

La Guadeloupe fait partie des îles constitutives de l'archipel des Petites Antilles (figure I.2), elle s'étend entre 16° et 16°30' de latitude nord et 61°10' et 61°60' de longitude ouest. Elle est formée de deux îles contiguës séparées par l'isthme marin très étroit de la Rivière Salée : l'île de Grande-Terre à l'est et l'île de Basse-Terre à l'ouest (figure I.4). Grande-Terre appartient à l'arc ancien externe où affleure une plate-forme carbonatée d'âge Plio-Pleistocène. Son relief est très peu marqué : son point culminant s'élève à 135m. Basse-Terre quant à elle est rattachée à l'arc interne. Elle présente une forme elliptique de 50 km de long contre 25 km de large et est essentiellement constituée par des roches volcaniques. Son relief est très marqué et son point culminant (le sommet du dôme de la Soufrière) s'élève à 1476m (figure I.4). Dans la suite de ce travail, lorsque l'on utilisera le terme Guadeloupe, on fera exclusivement référence à l'île de Basse-Terre.

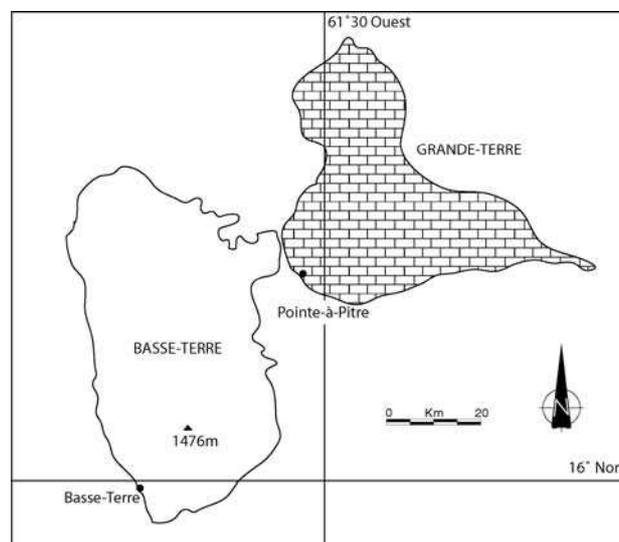


Figure I.4 : Situation géographique de la Guadeloupe.

I.2.1) Contexte géologique de la Guadeloupe

Les travaux antérieurs concernant la géologie de la Basse-Terre de Guadeloupe ont permis d'individualiser six ensembles volcano-structuraux qui se succèdent dans le temps et

dans l'espace donnant à l'île de Basse-Terre sa configuration géologique actuelle (Westercamp et Mervoyer, 1976; Westercamp et Tomblin, 1979; Dagain, 1981; Pascaline et Jérémie, 1981; Lefevre et Cocusse, 1985; Gstalter, 1986; Boudon et al., 1988). Ces six ensembles volcano-structuraux majeurs (le détail des ces différentes unités est reporté sur la figure I.5) sont du nord au sud :

- Le complexe de base est composé de coulées basaltiques massives altérées (Westercamp et Tazieff, 1980) qui affleurent dans la partie septentrionale de l'île (Baie de Deshaies et Pointe Allègre). Cet ensemble se serait mis en place au Pliocène moyen antérieurement à 3.5 Ma (Bouysse et al., 1985).
- La chaîne septentrionale au nord ouest de l'île suit la mise en place du complexe de base et se termine par l'extrusion des dômes des Mamelles aux alentours de 1 Ma. Le volcanisme y est essentiellement effusif, il se manifeste généralement par des coulées andésitiques. Les épisodes explosifs sont rares. L'orientation générale de ce massif est NNW-SSE.
- L'ensemble Piton de Bouillante - Sans Toucher – Montagne de la Capesterre, constitué par les massifs volcaniques centraux de l'île, correspond au prolongement méridional du massif septentrional. Cet ensemble est aussi appelé Chaîne Axiale (Boudon et al., 1988). Les âges disponibles pour cet ensemble suggèrent une mise en place vers 1.5 à 1.25 Ma pour les hyaloclastites et les coulées andésitiques. Sa formation semble s'achever vers 600000 ans (Blanc, 1983), date vers laquelle l'activité du volcan Sans Toucher s'interrompt. La mise en place des différents édifices volcaniques se fait le long de l'axe tectonique majeur de l'île : NNW-SSE.
- Les Monts Caraïbes sont des volcans parfaitement bien individualisés qui forment l'extrémité méridionale de l'île de Basse-Terre. Ce sont des volcans basaltiques et leur activité au départ est essentiellement sous-marine (Westercamp et Tazieff, 1980). Ils sont constitués de tufs phréato-magmatiques dans lesquels sont intercalées quelques coulées de laves peu épaisses et de faible extension latérale. La direction tectonique de ce massif est ENE-WSW. Leur âge de mise en place a été mesuré aux environs de 500000 ans (Blanc, 1983).
- La chaîne andésitique de Bouillante est située en bordure de la côte Caraïbe et est limitée à l'ouest par l'ensemble Pitons de Bouillante – Sans toucher. Elle est constituée de plusieurs centres éruptifs au dynamisme essentiellement phréatomagmatique. Les laves émises couvrent une large gamme de compositions chimiques allant des basaltes

à olivine jusqu'aux dacites et rhyolites à quartz. L'activité volcanique de cette zone s'étale de 800000 ans jusqu'au début de l'édification du massif de la Soufrière (Blanc, 1983).

- Le massif de la Soufrière au sud de l'île est le plus récent de tous les ensembles volcano-structuraux et il reste le seul encore actif actuellement. Il est constitué en fait de deux édifices composites juxtaposés : le volcan composite de la Grande Découverte – Soufrière et le complexe volcanique de la Madeleine (Boudon et al., 1988). Le début de sa mise en place est estimé aux alentours de 150000 à 100000 ans (Blanc, 1983).

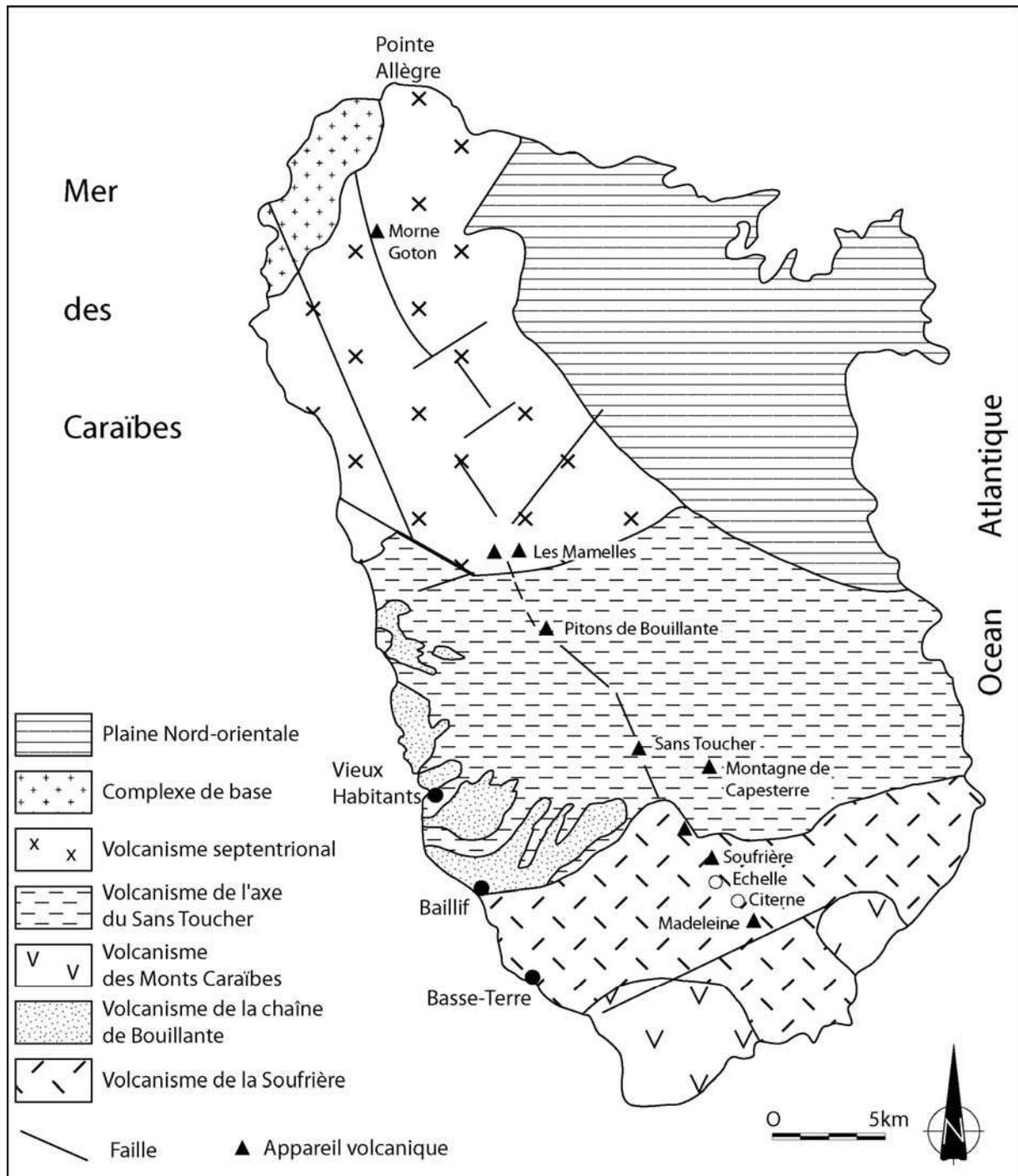


Figure I.5 : Localisation des principaux ensembles volcano-structuraux de la Basse-Terre de Guadeloupe (d'après Gstalter, 1986).

I.2.2) L'ensemble volcanique récent du sud de Basse-Terre : le massif de la Soufrière

L'ensemble volcanique du sud de l'île de Basse-Terre comprend plusieurs édifices volcaniques (figure I.5), dont ceux de Carmichaël, de l'Echelle, de la Citerne, de Morne Amic, de la Madeleine, ... et la Soufrière (sensu stricto) (figure I.6). Plusieurs interprétations concernant l'édification de ce massif volcanique ont été proposées lors de ces 30 dernières années.

La première interprétation sur l'édification et la structure d'ensemble du volcanisme récent du sud de Basse-Terre a été proposée par Mervoyer en 1974 (Mervoyer, 1974). Par la suite d'autres travaux ont complété cette interprétation (Westercamp et Tomblin, 1979; Westercamp et Tazieff, 1980; Dagain, 1981; Dagain et al., 1981). Cette interprétation repose sur l'existence d'un volcanisme fissural qui se déplace le long d'un axe volcano-tectonique d'orientation NNW-SSE. Ce serait sur cet axe que s'aligneraient plusieurs appareils monogéniques dont les principaux sont les dômes de la Soufrière et de la Madeleine ainsi que les cônes de scories de l'Echelle et de la Citerne. Selon cette hypothèse, le massif Madeleine-Soufrière n'est donc pas un strato-volcan comme la Montagne Pelée et la Soufrière de Saint-Vincent mais correspond bel et bien à une juxtaposition de petits volcans monogéniques (Westercamp et Tomblin, 1979). J. Dagain en 1981 proposa une édification du Massif Madeleine-Soufrière en quatre phases volcaniques principales (Dagain, 1981; Dagain et al., 1981). Voici une courte synthèse de ces quatre phases :

- La première phase dite "Pintade-Trois-Rivières" d'âge supérieur à 38500 ans BP (**B**efore **P**resent) est composée en majeure partie de coulées de ponces résultant d'un épisode plinien.
- La deuxième phase dite "Madeleine Inférieure" est d'âge compris entre 30000 et 17000 ans BP. Les laves émises lors de cette phase sont essentiellement de nature andésitique. La plus grande partie des dépôts associés à cette deuxième phase sont localisés entre Capesterre et la rivière du Grand-Carbet à l'est de l'île et à Matouba et Nez Cassé à l'ouest.
- La troisième phase dite "Madeleine supérieure" est d'âge compris entre 14000 et 13500 ans BP. Cette phase relativement courte est caractérisée par des événements phréato-magmatiques au début. L'activité se poursuit avec la mise en place de coulées de laves scoriacées et de dômes (et notamment le dôme de la Madeleine).

- La quatrième phase dite "Soufrière" débute son activité vers 8000 ans BP. Selon J. Dagain, au début de cette phase, l'essentiel de l'activité volcanique est représenté par l'activité strombolienne de l'Echelle avec notamment la mise en place du Gros Fougas et de la Citerne (figure I.6). Par la suite et jusqu'à nos jours, l'activité volcanique se centrerait plutôt au niveau de l'actuelle Soufrière, celle-ci masquant en grande partie des centres éruptifs antérieurs. L'éruption la plus importante de cette période en terme d'intensité et de volume qui met en place des nuées ardentes est datée à 3100 ans BP. Elle sera par la suite qualifiée d'éruption cataclysmale de type Mont Saint Helens (Boudon et al., 1984; Boudon et al., 1988). Enfin, la dernière manifestation magmatique est datée de 1440 AD et est responsable de la mise en place du dôme actuel. Selon J. Dagain, cette quatrième phase se caractérise par l'activité de volcans monogéniques se juxtaposant ou se recouvrant le long d'un axe tectonique plutôt que par l'activité d'un complexe volcanique de type polygénique (comme par exemple la Montagne pelée à la Martinique et la Soufrière de Saint-Vincent). De plus, cette hypothèse fait apparaître que la Soufrière et les massifs récents qui l'entourent, appartiennent au même ensemble que la Madeleine.

Lors de travaux plus récents, une seconde hypothèse a été proposée pour l'édification du massif volcanique récent de la Soufrière (s.l.) par G. Boudon, M. Semet et P. Vincent (Boudon, 1987; Boudon et al., 1988). Ces auteurs considèrent que contrairement à l'hypothèse précédente le volcanisme récent du sud de la Basse-Terre est constitué de deux édifices juxtaposés dont l'alimentation est indépendante : le volcan de la Grande Découverte et l'ensemble éruptif de la Madeleine.

I.2.2.1) Les grandes phases de l'édification du volcan composite de la Grande Découverte – Soufrière

Le début de l'édification du volcan composite de la Grande Découverte est datée à environ 150000 ans (Blanc, 1983). Celui-ci est localisé sur le flanc sud du massif du Sans-Toucher (figure I.5). Son édification peut être subdivisée en trois phases principales (Boudon et al., 1988; Boudon et al., 1992).

- **La phase Grande Découverte** : cette première phase d'édification s'étend de 150000 à 100000 ans. Elle est responsable de la construction du cône principal (20x15 km) qui s'installe sur le flanc des Pitons de Bouillantes et du massif du Sans-Toucher (figure I.7a). Cette phase est la plus importante en terme de volume de produits émis. Elle se traduit par une alternance d'épisodes laviques effusifs (de composition andésitique) et d'épisodes pyroclastiques (coulées de ponces, de scories, nuées ardentes et avalanches de débris). Cette phase se termine par la mise en place d'importants dépôts ponceux (dits de "Pintade") qui matérialiseraient le plus grand épisode plinien que le volcan ait connu. Cet épisode fortement explosif est responsable de la formation de la caldera de la Grande Découverte vers 100000 ans (figure I.7b).
- **La phase Carmichaël** : Cette phase s'étend de 100000 à 3100 ans. L'édification du massif Carmichaël (principalement à dominance lavique) se localise à l'intérieur de la caldera de la Grande Découverte (figure I.7c). Sa partie sommitale est détruite lors de deux éruptions successives à coulées de débris et blasts associés. Elles sont responsables de la formation de deux cratères en amphithéâtre : le cratère Carmichaël ouvert à l'ouest et le cratère Amic qui lui s'ouvre vers le sud (figure I.7d et I.7e). Ces deux éruptions sont respectivement datées de 11500 et 3100 ans BP (Boudon et al., 1984; Boudon et al., 1987).
- **La phase Soufrière** : Cette phase est datée de 3100 ans BP à nos jours. Elle correspond à l'activité Soufrière sensu stricto. L'activité volcanique se localise à l'intérieur du cratère Amic avec chronologiquement la formation du dôme Amic, l'édification des deux cônes stromboliens de l'Echelle et de la Citerne, et enfin l'édification du dôme de la Soufrière lors de la dernière éruption magmatique du volcan composite de Grande Découverte (figure I.7f). Ce dernier épisode magmatique a été daté vers l'an 1440 AD (Vincent et al., 1979; Semet et al., 1981 et Boudon et al., 1988). Depuis, l'activité volcanique s'est manifestée exclusivement par des éruptions phréatiques dont la dernière date de 1976-1977 (Westercamp et Tazieff, 1980).

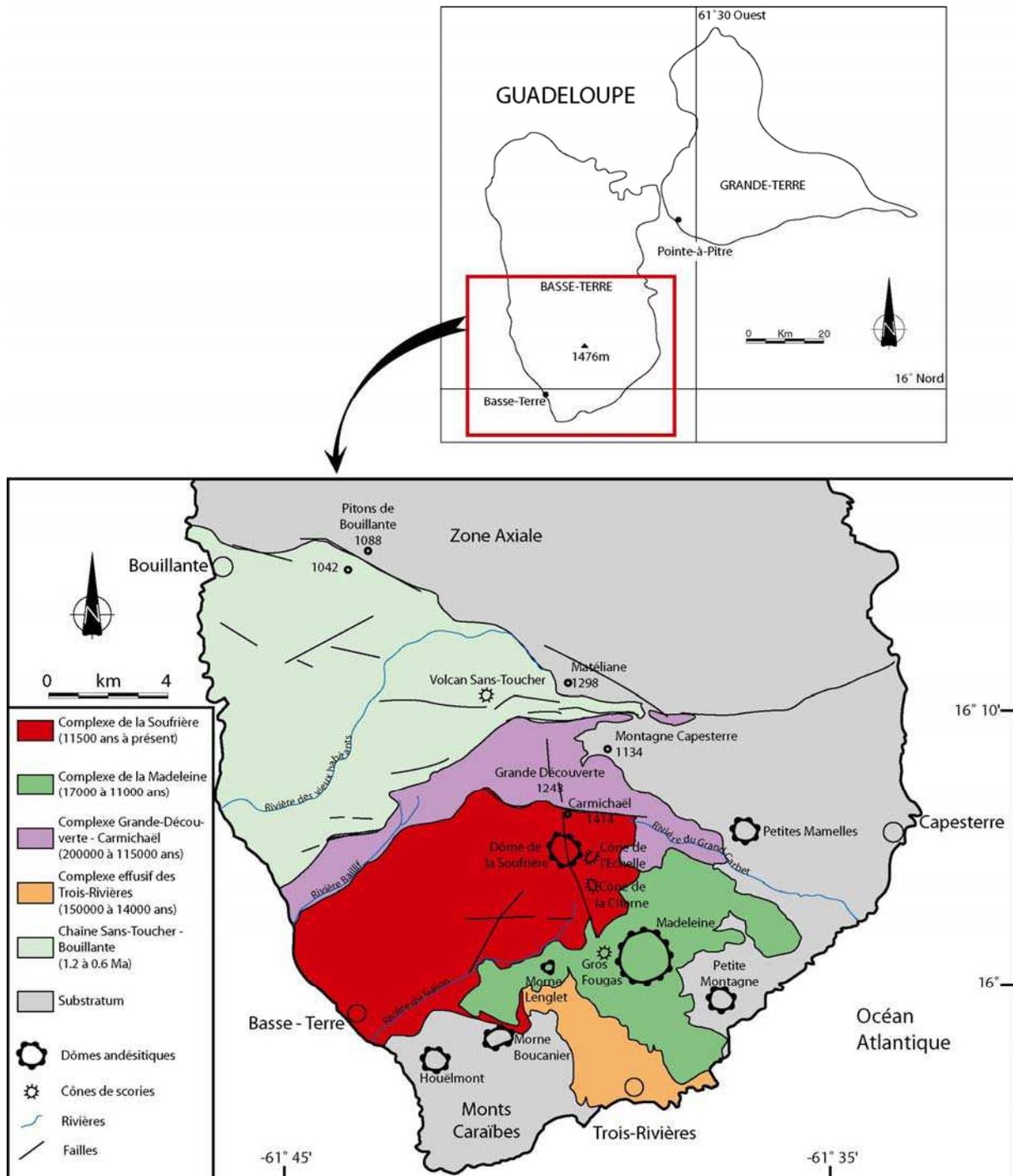


Figure I.6 : Carte géologique simplifiée de la partie sud de Basse-Terre (modifiée d'après Boudon et al., 1988 et Feuillet et al., 2002).

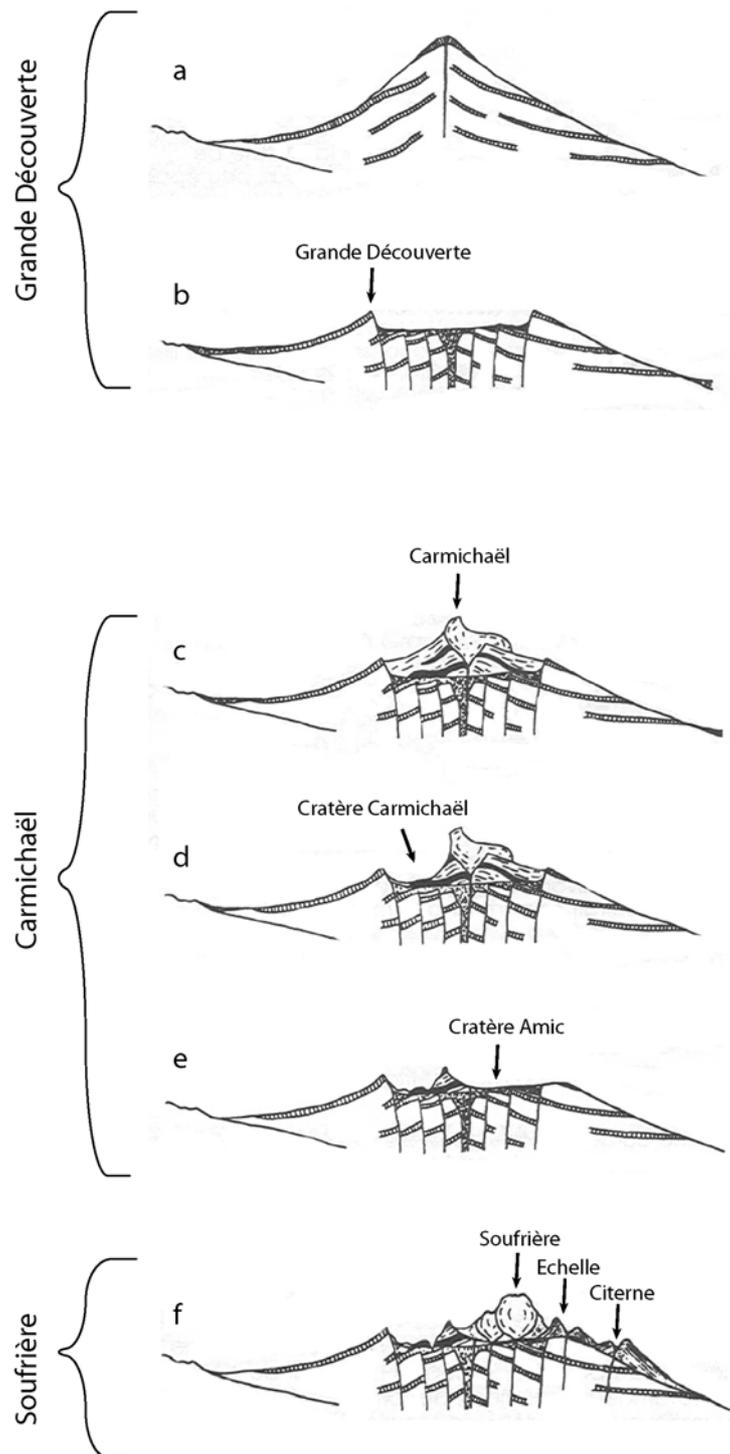


Figure I.7 : Les trois étapes de l'évolution des parties sommitales du Massif de la Soufrière (d'après Boudon et al., 1988). Les coupes sont toutes orientées N-S.

I.2.2.2) Le complexe volcanique de la Madeleine

Ce complexe volcanique est situé au sud-est du volcan composite de la Grande Découverte (figure I.6) et est de dimension plus modeste. Son activité est principalement effusive. Les deux grandes périodes d'activité de cet ensemble éruptif se sont situées, pour la première avant 14000 ans BP et peut être même en même temps que la phase Grande Découverte. La seconde période quant à elle pourrait être relativement brève (de l'ordre de quelques milliers d'années) et est datée aux environs de 10000 ans BP (Boudon et al., 1988).

I.2.2.3) Détail de l'activité volcanique récente du complexe Grande Découverte-Soufrière (phase Soufrière sensu stricto)

Voici un bref récapitulatif de l'histoire éruptive de la phase Soufrière sensu stricto, c'est à dire pour des âges de 3100 ans BP à nos jours. Cette phase semble avoir connu trois événements magmatiques principaux successifs.

- **L'épisode Amic** : Cet épisode reste relativement peu connu et n'a pas pu être daté du fait de la rareté des dépôts (de nuées ardentes violacées) et de l'absence de bois carbonisés qu'il est possible de dater. Le morne Amic (juste au nord du dôme actuel de la Soufrière) qui est constitué d'andésites violacées comparables pétrographiquement et géochimiquement aux nuées ardentes décrites précédemment, pourrait correspondre à un dôme qui a accompagné la mise en place de ces nuées (Boudon et al., 1988). Ce dôme aurait été presque complètement détruit par les éruptions qui ont suivi.
- **Les cônes stromboliens de l'Echelle et de la Citerne** : Ces deux cônes culminent respectivement à 1397 m et 1150 m. Ils sont principalement constitués par un empilement de projections scoriacées plus ou moins rubéfiées. Leurs produits sont imbriqués, ce qui indique une mise en place contemporaine de ces deux cônes. D'un point de vue pétrographique et géochimique, ces cônes sont constitués par un basalte à olivine qui proviendrait d'un magma assez primitif profond qui n'aurait pas intersecté de chambres magmatiques superficielles contenant des magmas plus évolués (Lesne, 2004, Boudon et al., 1988). Ceci peut s'expliquer par la position décentrée de ces deux appareils par rapport au centre du volcan composite de Grande Découverte. Ces cônes ont été datés sur des fragments de bois carbonisés par la méthode du ^{14}C vers 1680 BP soit 360 AD (Boudon et al., 1988).

- **Les éruptions magmatiques de la Soufrière stricto sensu** : Deux éruptions magmatiques ont eu lieu lors de cette phase. La première n'est connue que par des dépôts de nuées ardentes qui ont été datés par des fragments de bois carbonisés à 670 BP soit 1283 AD. Cette éruption est cependant très mal connue et les affleurements sont très rares et de faibles ampleurs. La seconde (et dernière) phase magmatique est mieux connue et documentée et a été datée vers 1440 AD (Vincent et al., 1979; Dagain, 1981; Semet et al., 1981; Boudon et al., 1988). Cette éruption est importante non pas par son ampleur relativement modeste mais surtout parce qu'elle représente le dernier épisode à caractère magmatique à la Guadeloupe et est responsable de la mise en place du dôme actuel de la Soufrière. Ce sont sur les produits issus de cette éruption que l'on se focalisera par la suite (dans la deuxième partie de ce manuscrit) pour tenter de comprendre le fonctionnement de la chambre magmatique qui est responsable de celle-ci et pour tenter de déterminer ses conditions pré-éruptives.

L'activité récente de la Soufrière de Guadeloupe ne se résume pas uniquement à des éruptions à caractère magmatique, en effet de nombreuses éruptions phréatiques y ont été identifiées. Les premières manifestations phréatiques historiques n'ont pu être décrites qu'après la colonisation de l'île par les français en 1635.

I.2.2.4) Caractéristiques de l'éruption de 1440 AD

Avant d'étudier en détail les produits de l'éruption de 1440 AD, il est nécessaire de rappeler le scénario possible de celle-ci. Le déroulement exact de l'éruption de 1440 AD reste relativement difficile à déterminer du fait du peu d'affleurement qui présentent des coupes complètes et de bonne qualité. De plus, cette éruption se serait déroulée quelques décennies avant l'établissement des premiers colons. Cependant des études passées, basées sur des levés de terrain et sur des études pétrographiques des produits émis ont permis d'établir un scénario possible et réaliste de cette éruption (Vincent et al., 1979; Dagain, 1981; Semet et al., 1981; Boudon et al., 1988). Voici une brève synthèse du scénario de cette éruption tel qu'il a été proposé par Boudon et al., 1988.

- Un cratère s'ouvre en entaillant le dôme Amic et une partie du cône de l'Echelle par des manifestations explosives et l'émission de produits de débouillage du cratère. Cette ouverture a pu déjà être amorcée et notamment par l'éruption de 670 ans BP qui

correspond à la première éruption de la phase Soufrière stricto sensu (cf. paragraphe précédent).

- Ensuite, une éruption plinienne de faible ampleur projette des ponces blanches différenciées dans les environs immédiats du cratère de la Soufrière qui vient de se former avec moins d'un kilomètre d'extension (figure I.9).
- L'éruption se poursuit et change de régime éruptif. Des nuées ardentes de type "Saint Vincent" apparaissent et celles-ci atteignent des distances de quelques kilomètres autour du cratère avec une évolution des compositions chimiques des produits émis allant de compositions andésitiques à des compositions d'andésites basaltiques.
- Enfin, l'activité explosive s'interrompt et le dôme actuel se met en place dans le cratère formé lors de l'éruption. Ceci marque la fin de l'éruption qui aura duré quelques mois. Une activité fumerollienne s'installe alors et conduit vers un régime à éruptions à caractère exclusivement phréatique (les éruptions phréatiques de la période historique).

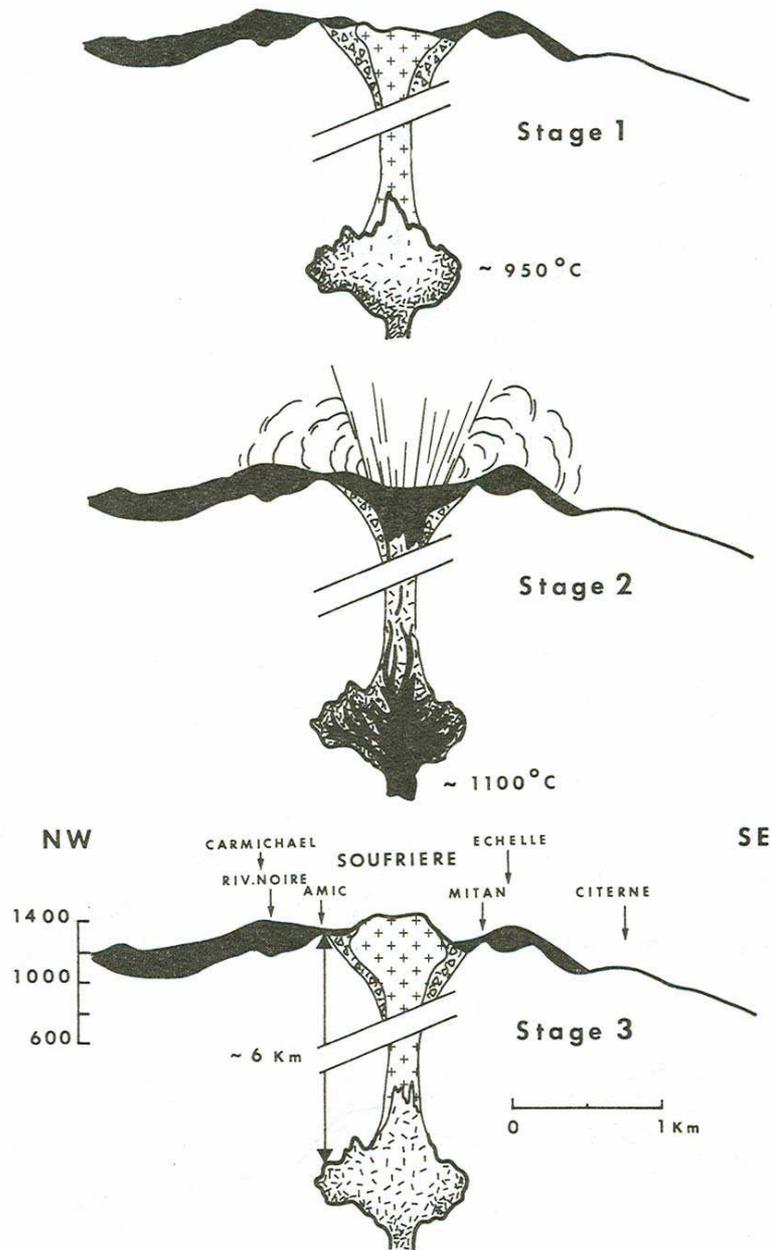


Figure I.8 : illustration schématique du déroulement de l'éruption de 1440AD (d'après Semet et al., 1981; Boudon et al., 1988).

Stage 1 : section schématique représentant l'état initial de la Soufrière avant l'éruption. Une chambre de magma différencié se situerait à environ 6 km de profondeur. Stage 2 : L'injection d'un magma peu différencié et plus chaud dans la chambre superficielle créerait une surpression brutale et une éruption explosive. Stage 3 : état actuel de la Soufrière avec son dôme.

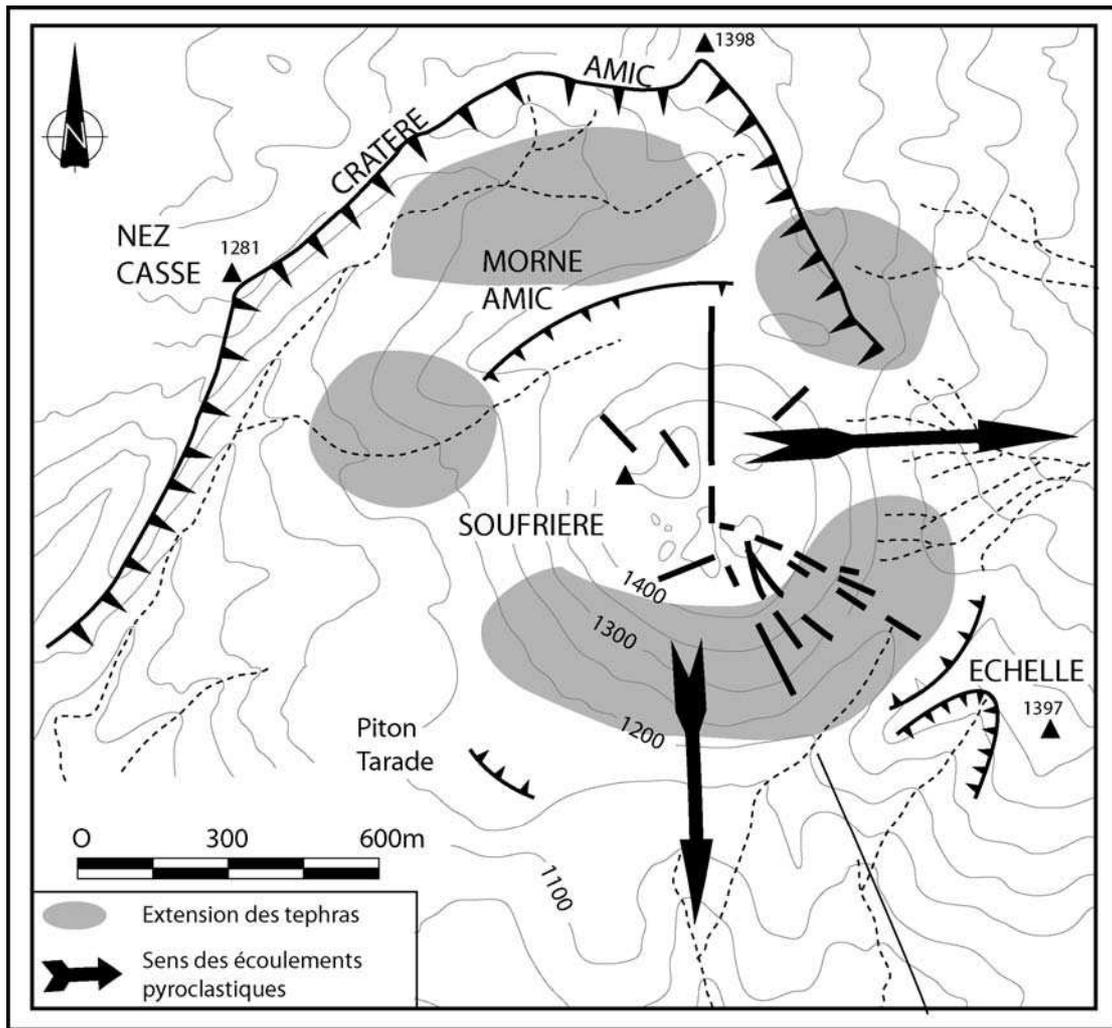


Figure I.9 : extension des dépôts de retombées et sens des écoulements pyroclastiques de l'éruption de 1440 AD de la Soufrière (d'après Vincent et al., 1979).

Chapitre II.

L'ERUPTION DE 1440 AD DE LA SOUFRIERE DE GUADELOUPE

II.1) ETUDE PETROGRAPHIQUE DES PRODUITS DE L'ERUPTION ZONEE DE 1440 AD.

II.1.1) Stratégie d'étude et échantillonnage.

Le but de l'étude pétrographique est d'analyser en détails les caractéristiques des différents produits qui sont issus de l'éruption de 1440 AD et ceci afin d'apporter des premiers éléments pour aider à la détermination des conditions pré-éruptives de la chambre magmatique superficielle et d'apporter des éléments de compréhension sur la dynamique de la chambre magmatique. On se focalisera sur l'étude des phénocristaux et des verres naturels car ce sont eux qui reflètent l'état physico-chimique de la chambre magmatique avant le déclenchement de l'éruption de 1440 AD. De plus, il sera intéressant d'étudier les éventuels effets sur les conditions d'équilibres du phénomène de mélange visible sur les produits naturels. Nous nous attacherons donc à comparer ces différents produits émis en terme de compositions chimiques de roches totales, de compositions des différentes phases minérales présentes. On s'attachera aussi à bien caractériser les verres (inclusions vitreuses et verres interstitiels) en terme de compositions chimiques mais aussi et surtout en termes de teneurs en volatils (eau, dioxyde de carbone et soufre). Cette étude des produits naturels, outre le fait qu'elle apporte des premiers éléments de réponse sur les conditions pré-éruptives de la chambre andésitique superficielle, servira de base pour toute l'étude expérimentale qui suivra (Chapitre II.2).

Dans la littérature, peu de travaux se sont attachés à l'étude détaillée des produits issus de l'éruption de 1440 AD. Les premiers travaux sur ces produits datent de la fin des années 70 et au début des années 80 (Vincent et al., 1979, Dagain, 1981; Dagain et al., 1981). Ces travaux préliminaires ont servi de base pour un travail plus détaillé et plus particulièrement pour une étude pétrographique fine des produits émis ainsi que sur l'étude des phénomènes de mélange de magmas au sein de la chambre magmatique (Semet et al., 1981).

Pour cette étude, les échantillons sur lesquels nous avons décidé de travailler proviennent de deux sources. Tout d'abord, l'Institut de Physique du Globe (IPG) de Paris a mené une campagne d'échantillonnage complète du massif de la Soufrière dans les années

2000. Ils ont mis à notre disposition des échantillons de différents faciès qui sont issus de l'éruption de 1440 AD. Cependant, il ne nous a pas été possible de nous procurer les échantillons décrits par Semet et al., 1981. Par la suite, une nouvelle mission d'échantillonnage sur la Soufrière a été effectuée en 2002. Elle nous a permis de collecter des échantillons de différents faciès : des faciès clairs homogènes, des faciès sombres ainsi que des faciès présentant des figures de mélange. La figure II.1 montre la localisation de notre échantillonnage de 2002 qui se situe à proximité du Col de l'Echelle dans les ravines du Carbet entre le cône de l'Echelle et le dôme de la Soufrière.

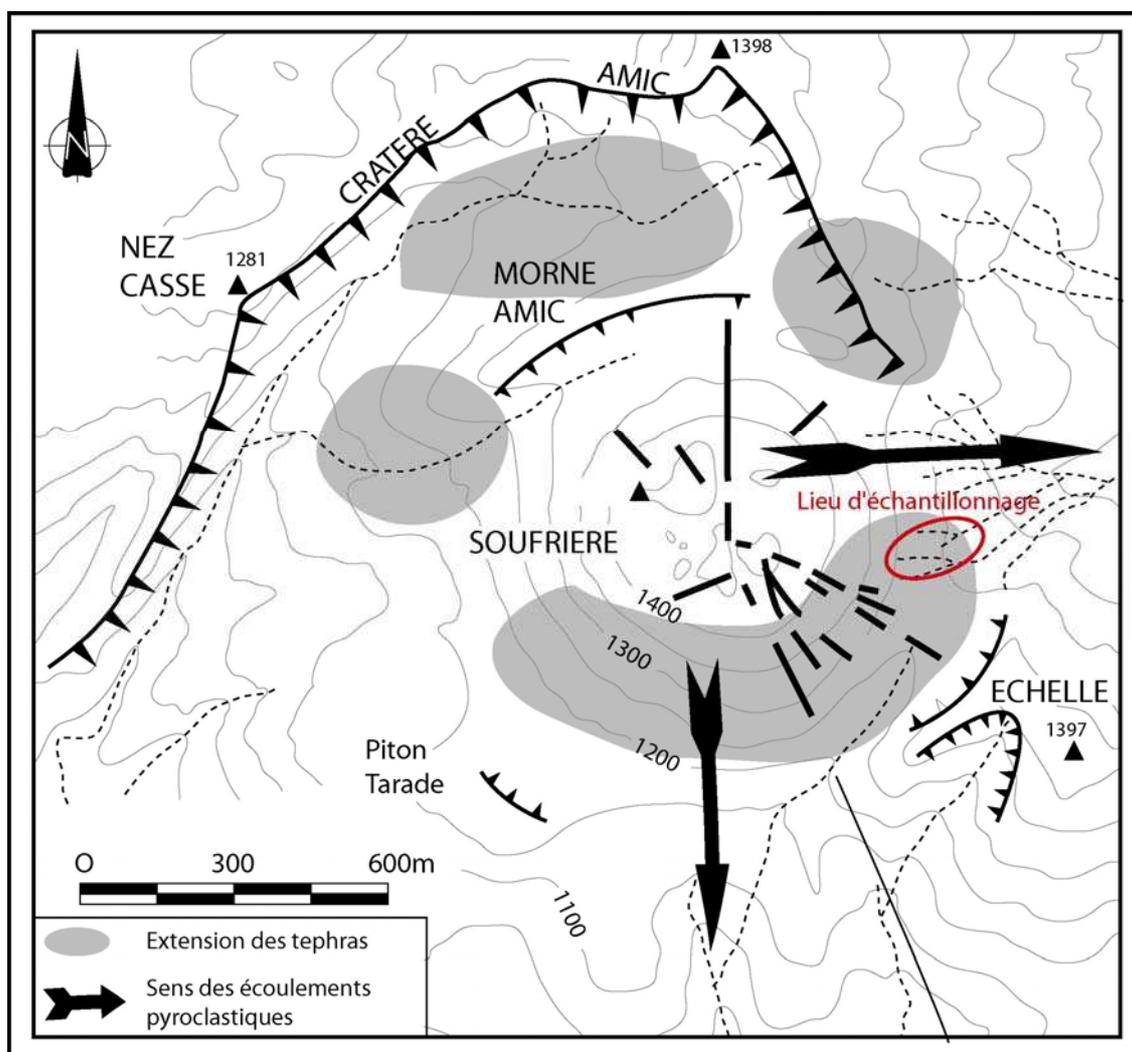


Figure II.1 : Localisation de notre échantillonnage 2002 (ellipse rouge) des produits de l'éruption de 1440 AD sur la Soufrière de Guadeloupe.

Les faciès que l'on appelle "clairs" sont en fait constitués de ponces grises homogènes plus ou moins vésiculées alors que les faciès sombres sont constitués de scories noires

homogènes (figure II.2). Les faciès rubanés qui montrent des figures de mélanges décrits par Semet et al., 1981 sont exposés sur la figure II.3. Ces figures de mélanges peuvent prendre plusieurs formes. Il s'agit soit d'une alternance de fins rubanements (figure II.3 A et C), soit de deux magmas différents en contact sans alternance (figure II.3 B).

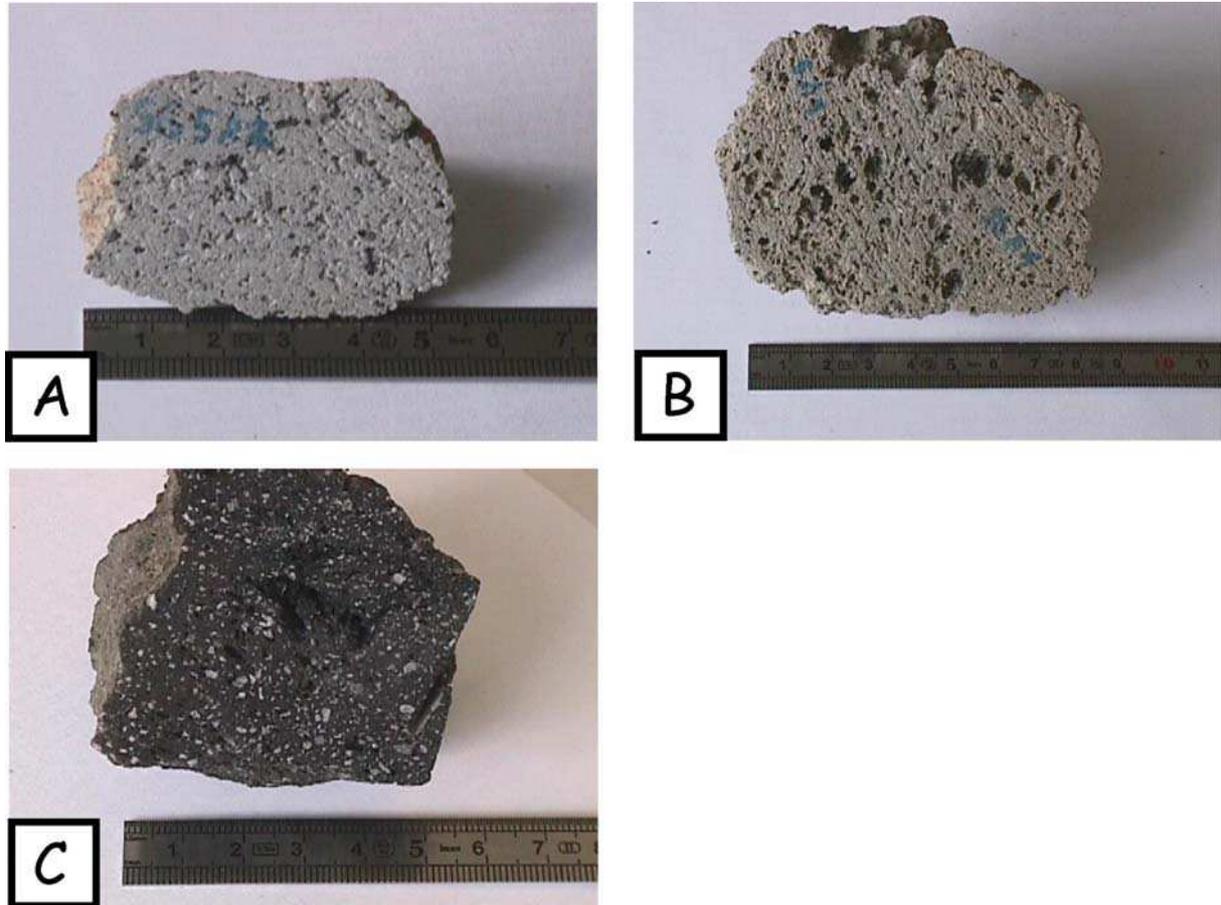


Figure II.2 : Planche photographique des différents échantillons homogènes macroscopiques échantillonnés en 2002. **A** et **B** : ponces grises homogènes; **C** : scorie noire.

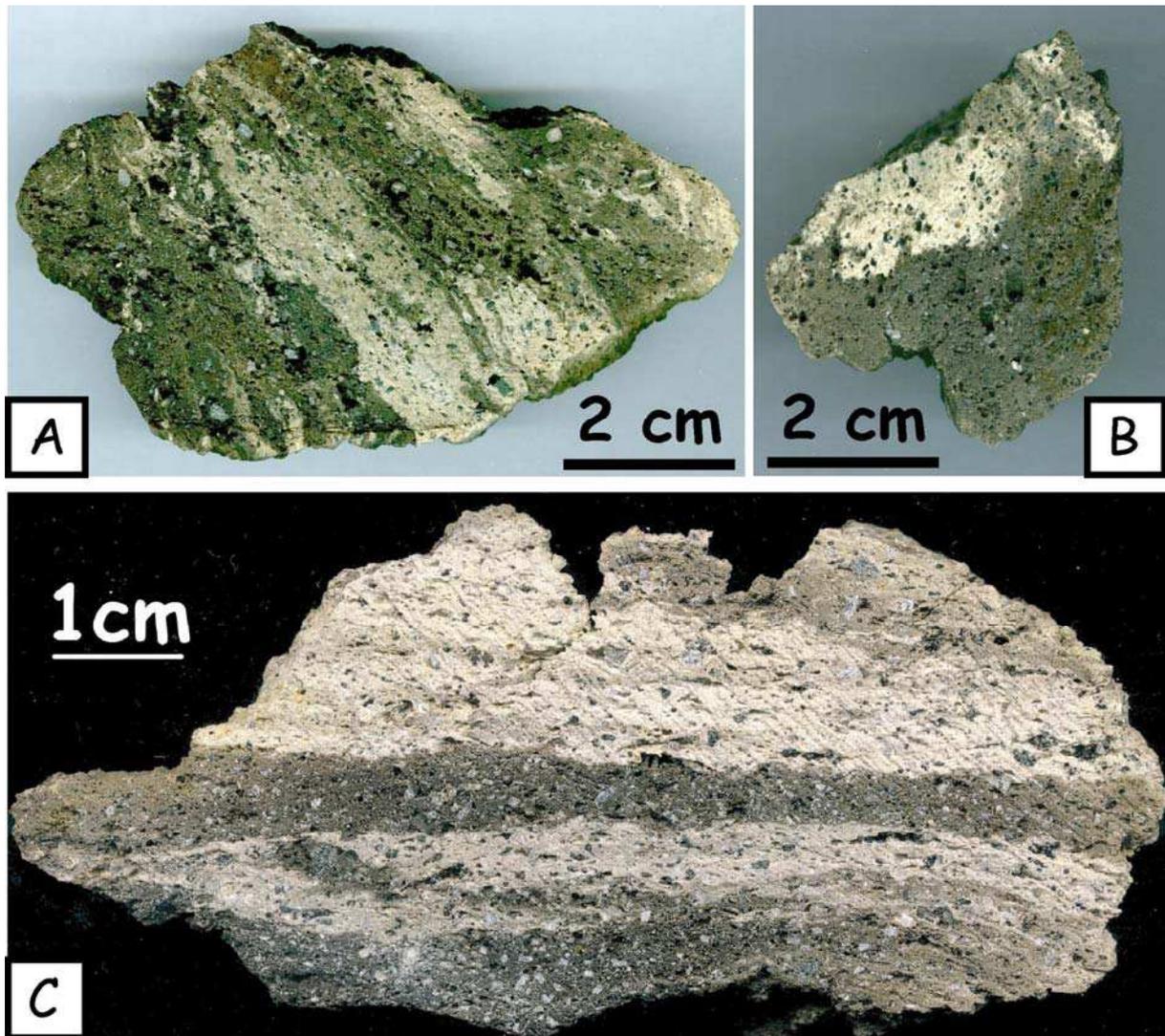


Figure II.3 : Planche photographique des différents échantillons rubanés macroscopiques échantillonnés en 2002.

II.1.2) Analyses chimiques en roches totales

Cinq poudres finement broyées de ponces grises homogènes ont été analysées (analyses chimiques sur roches totales) au CRPG de Nancy par ICP-AES (tableau II.1). Cette série d'analyses de roches totales complète celles effectuées par Vincent et al., 1979; Semet et al., 1981 ainsi que celles effectuées par l'IPG sur leur échantillonnage de 2000. Le tableau de synthèse de toutes les analyses qui figurent sur les diagrammes suivants est en annexe (Annexe 2, tableau A.9).

Nos analyses font apparaître que les cinq ponces grises homogènes échantillonnées possèdent des compositions chimiques relativement semblables (tableau II.1). Elles sont

toutes de composition d'andésites acides avec des teneurs en SiO₂ de l'ordre de 60 % pds. La ponce ayant la composition la plus acide est l'échantillon SG7B-1 avec 61.21 % pds SiO₂.

	SG5A-1	SG5A-2	SG5A-3	SG6A-1	SG7B-1 ^b
SiO ₂	58.20	60.01	59.71	58.98	61.21
Al ₂ O ₃	18.09	17.58	17.64	17.69	16.90
Fe ₂ O ₃	3.31	3.06	3.03	3.53	2.92
FeO ^a	4.89	4.65	4.78	4.60	4.64
MnO	0.16	0.15	0.15	0.16	0.15
MgO	3.19	2.82	2.90	2.99	2.69
CaO	7.48	6.91	7.06	7.33	6.50
Na ₂ O	3.05	3.11	3.08	3.05	3.18
K ₂ O	0.89	0.97	0.94	0.92	1.09
TiO ₂	0.63	0.62	0.62	0.66	0.62
P ₂ O ₅	0.12	0.10	0.09	0.10	0.12
P.F. ^c	0.67	0.60	0.60	0.76	0.17
total	99.81	99.81	99.82	99.81	99.81

^a Les dosages de FeO ont été obtenus par titration.

^b Echantillon utilisé comme produit de départ pour l'étude expérimentale.

^c P.F. : perte au feu

Incertitudes sur les analyses: SiO₂ < 1%, Al₂O₃ < 1%, Fe₂O₃ < 2%, MnO < 5%, MgO < 10%, CaO < 2%, Na₂O < 2%, K₂O < 10%, TiO₂ < 20 %, P₂O₅ < 10%.

Tableau II.1 : Analyses chimiques en roches totales des ponces grises homogènes échantillonnées par nos soins en mai 2002 (analyses obtenues par ICP-AES, CRPG Nancy).

Si l'on reporte l'ensemble des analyses en roche totale dans un diagramme SiO₂ vs Na₂O+K₂O (figure II.4), on s'aperçoit que ces roches sont de compositions intermédiaires à acides. En effet, les teneurs en SiO₂ s'échelonnent entre 52 et 65 % (pds). De plus, il apparaît que ces roches sont toutes de nature calco-alkaline (si l'on accepte comme définition que la somme des alcalins n'excède jamais 4 % pds). Si l'on regarde plus en détail la figure II.4, on observe un continuum en terme de compositions chimiques depuis des compositions d'andésites basiques vers des compositions d'andésites (de 52 à 62 % pds SiO₂). Cependant, il apparaît un gap entre ce continuum et deux analyses qui montrent une composition dacitique (SiO₂ de l'ordre de 66 à 67 % pds). Ces deux analyses ont été publiées par Vincent et al., 1979; Semet et al., 1981. L'échantillon (pce77) dont proviennent ces deux analyses est considéré selon ces auteurs comme représentant le terme le plus différencié de l'éruption de 1440 AD.

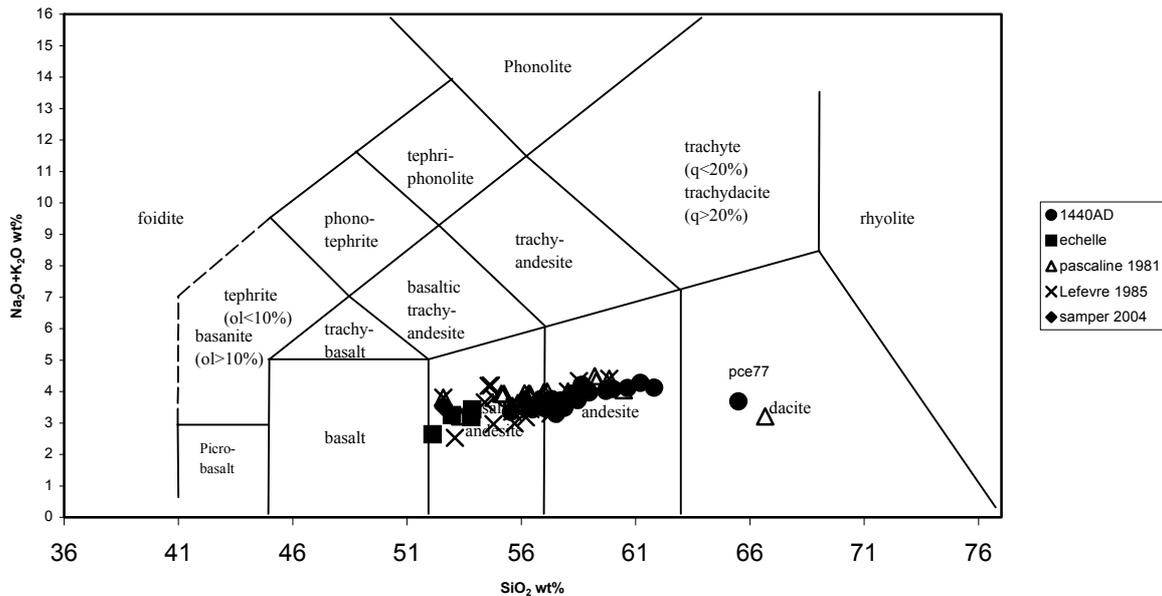


Figure II.4 : Diagramme de classification (Lebas et al. 1986) des laves récentes représentatives du massif Madeleine-Soufrière. Sources des données : Madeleine, Quidelleur et Samper, communication personnelle 2004, Lefèvre et Cocusse, 1985; Echelle, Citerne et 1440 AD, Metrich, communication personnelle 2004, Semet, communication personnelle 2004, Dagain, 1981, Pascaline et Jérémie, 1981, Semet et al., 1981 et analyses propres à cette étude.

Afin de trancher sur la représentativité de cette "dacite pce77", il est nécessaire d'étudier en détail les compositions chimiques des produits de l'éruption de 1440 AD (figure II.4 à figure II.9). Tout d'abord sur toutes ces figures, les analyses montrent une forte variabilité en SiO_2 (de 55 à 66 % pds de SiO_2), ce qui confirme le caractère fortement chimiquement zoné de l'éruption et en accord avec nos observations sur les échantillons macroscopiques (paragraphe précédent). Il est important de noter que l'échantillonnage complet de l'IPG en 2000 et le nôtre de 2002 n'ont pas permis de retrouver des ponces de compositions dacitiques identiques à la dacite pce77 décrite en détail par Semet et al., 1981. Les compositions les plus acides que l'on a réussi à échantillonner ne dépassent pas les 62 % pds de SiO_2 ce qui est loin des 66 % pds de la dacite pce77.

Si on se penche plus en détail sur les autres oxydes, plusieurs conclusions se dégagent. Tout d'abord, la teneur en Al_2O_3 de la dacite pce77 est anormalement faible par rapport à la tendance générale d'évolution de l'éruption. Elle n'est que de 12 % pds alors que l'ensemble des produits possède des teneurs en Al_2O_3 peu variables de l'ordre de 17 à 18 % pds (figure

II.5). Si l'on se penche sur la teneur en Fe_2O_3 (figure II.6), le problème inverse apparaît. En effet, la teneur en Fe_2O_3 de la dacite pce77 est anormalement élevée par rapport à la tendance générale de l'éruption. Cette teneur est de 9 % pds alors que si l'on extrapole la tendance évolutive de l'éruption, la teneur en Fe_2O_3 devrait être proche de 7% pour une teneur en SiO_2 de 66 % pds. On observe exactement le même phénomène avec la teneur en MgO (figure II.7) qui est anormalement élevée pour la teneur en SiO_2 . En revanche, les teneurs en CaO (figure II.8) et K_2O (figure II.9) semblent relativement cohérentes avec la tendance de l'éruption.

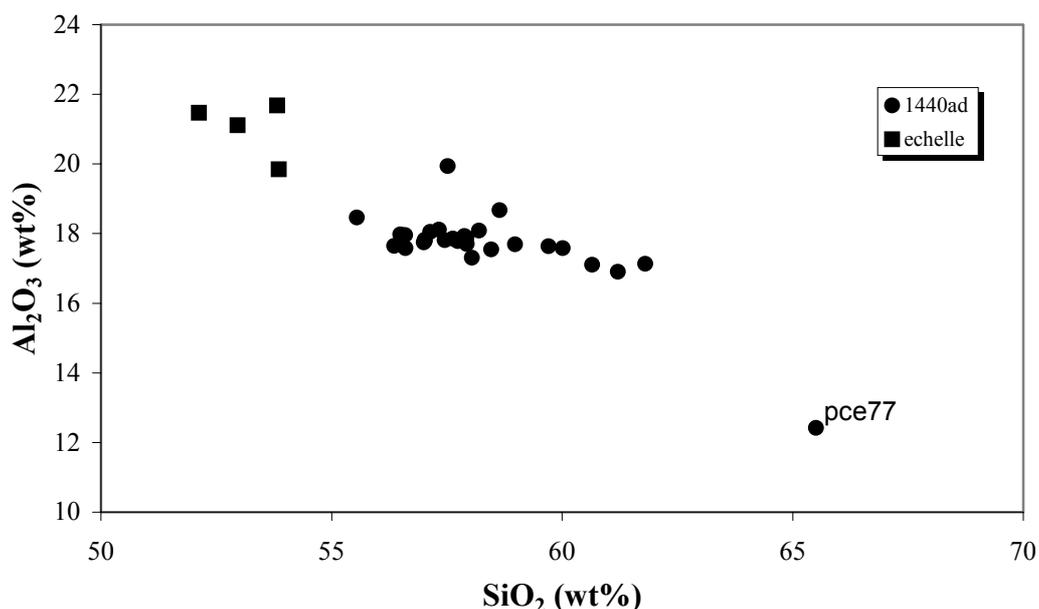


Figure II.5 : Diagramme Al_2O_3 en fonction de SiO_2 des produits de l'éruption de 1440 AD et de l'Echelle.

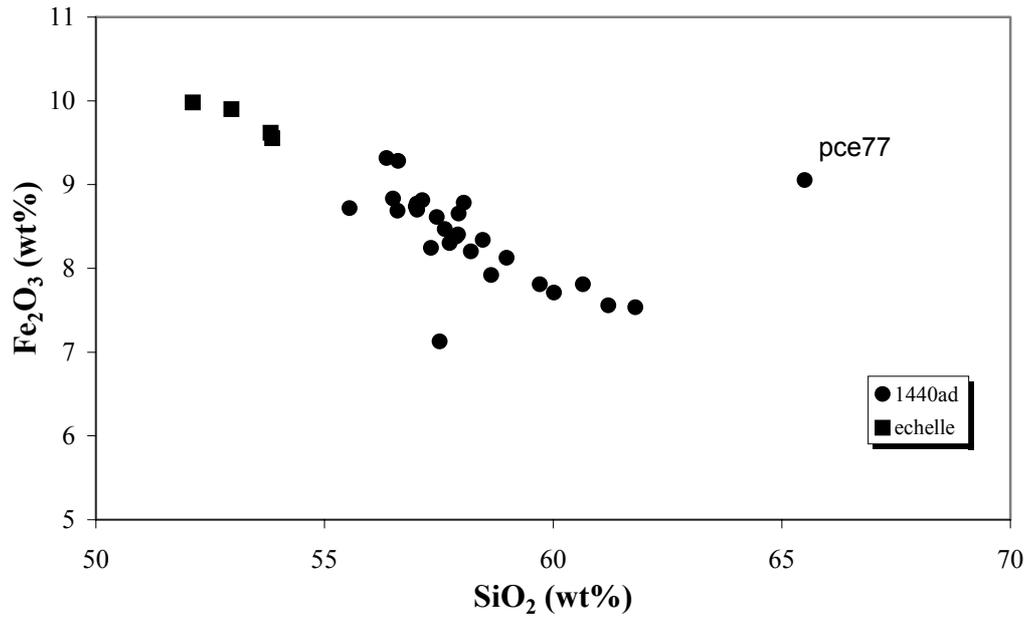


Figure II.6 : Diagramme Fe₂O₃ en fonction de SiO₂ des produits de l'éruption de 1440 AD et de l'Echelle.

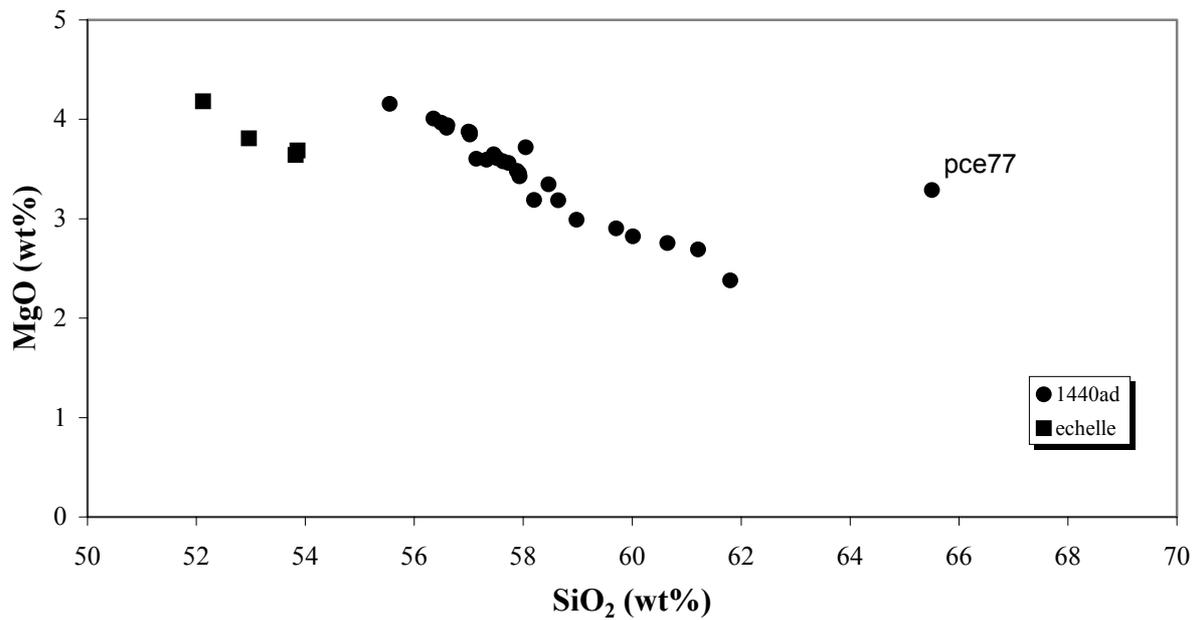


Figure II.7 : Diagramme MgO en fonction de SiO₂ des produits de l'éruption de 1440 AD et de l'Echelle.

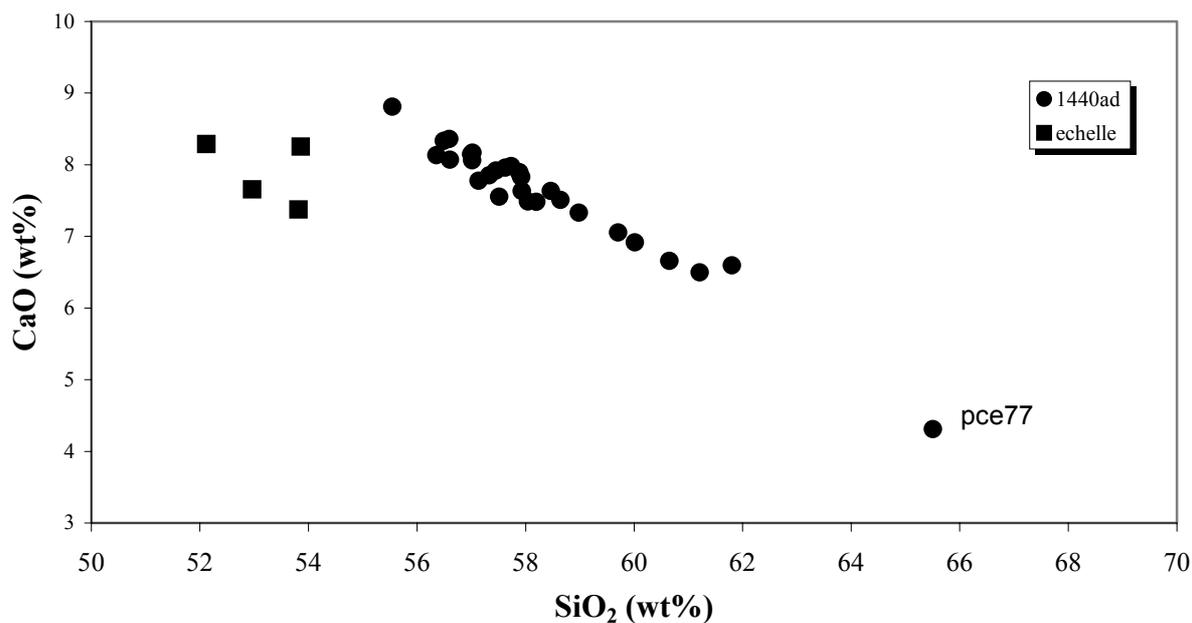


Figure II.8 : Diagramme CaO en fonction de SiO₂ des produits de l'éruption de 1440 AD et de l'Echelle.

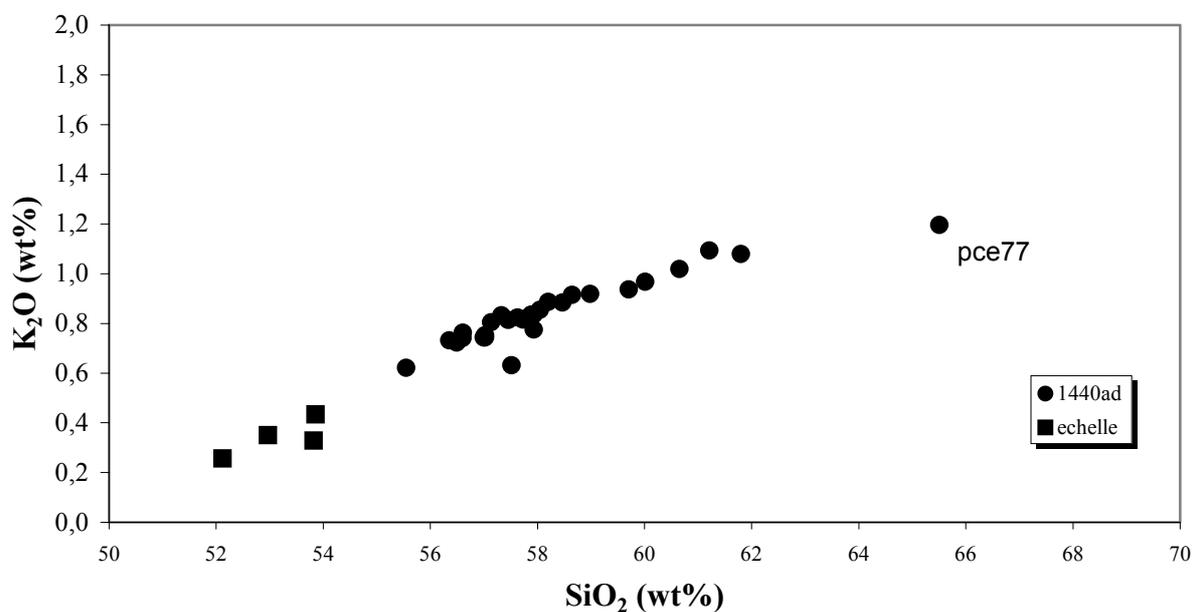


Figure II.9 : Diagramme K₂O en fonction de SiO₂ des produits de l'éruption de 1440 AD et de l'Echelle.

Au regard de tous ces éléments sur la base des analyses en roche totale, il ressort que l'éruption de 1440 AD est fortement zonée chimiquement (de 55 à 62 % pds de SiO₂). En ce qui concerne la dacite pce77 décrite par Semet et al., 1981, et au vu de ce qui a été décrit précédemment, il paraît difficile d'affirmer que celle-ci corresponde au terme le plus

différencié de l'éruption de 1440 AD. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette composition chimique particulière. Tout d'abord, la première chose à laquelle on peut penser est l'imprécision analytique. En effet, l'analyse de pce77 montre une perte au feu de 2.84 % ce qui est étonnamment élevé pour ce type d'échantillon. Malheureusement, il ne nous a pas été possible de nous procurer cet échantillon et par conséquent, cette hypothèse n'a pu être testée par des analyses complémentaires. La seconde hypothèse que l'on peut formuler concerne le fait qu'il soit possible que l'échantillon analysé soit altéré. En effet, les conditions au sommet de la Soufrière ne sont pas vraiment favorables à une bonne conservation des échantillons. La pluviométrie y est très importante (supérieure à 10 mètres d'eau par an) mais surtout, l'activité fumerolienne y est intense. Cette activité intense entraîne une acidité des eaux importante qui favorise l'altération des roches. Ceci est d'autant plus vrai pour des échantillons fortement vésiculés comme l'est la ponce décrite par Semet et al., 1981. Il est aussi important de considérer le "gap" chimique entre la dacite pce77 et les autres compositions plus andésitiques. Quoi qu'il en soit, du fait de sa rareté et à ce stade de l'étude, la dacite ne peut être considérée comme étant représentative en volume du produit le plus différencié en terme de volume. C'est pourquoi, il semble plus judicieux de travailler sur les compositions andésitiques qui représentent la plus grande partie du volume de produit émis.

II.1.3) Analyses modales

Nous avons entrepris des analyses modales par comptage de points sur des échantillons couvrant toute la gamme de teneur en SiO₂ de l'éruption de 1440 AD. Cette analyse nous permet de déterminer la proportion de cristaux au sein de la chambre magmatique avant l'éruption. Tout d'abord, seul les cristaux de taille supérieure à 100 microns (phénocristaux) ont été pris en considération pour le comptage. Les cristaux de taille inférieure (microlites) sont interprétés comme ayant cristallisé dans le conduit lors de la remonté du magma. Il n'étaient pas présents dans la chambre magmatique et non donc pas lieu d'être comptés. De plus, on ne compte pas les pores (apparus lors de la remonté du magma par dégazage) qui sont importants dans les ponces, donc les pourcentages volumiques sont donnés sans porosité. Les comptages sont effectués au compteur de points sur lames minces polies sur plusieurs lames de chaque échantillon. 1500 points de comptage environ ont été effectués sur chaque. Ces résultats sont présentés sur la figure II.10.

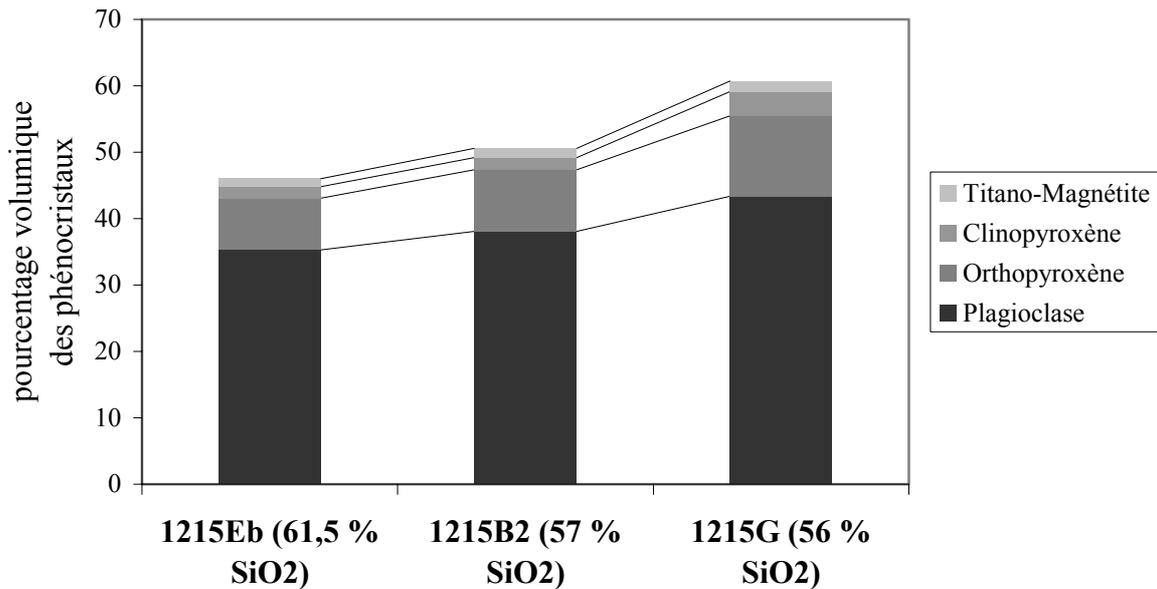


Figure II.10 : représentation des pourcentages volumiques des phénocristaux en fonction des produits de l'éruption de 1440 AD de la Soufrière.

Tout d'abord, il apparaît sur la figure II.10 que quelque soit la composition du produit, la composition minéralogique reste la même, à savoir : Plagioclase (plag), Orthopyroxène (opx), Clinopyroxène (cpx), Magnétite (mt) et Ilménite (ilm). Il est important de noter que dans les comptages, l'ilménite et la magnétite ont été regroupées car il n'était pas possible de les différencier aisément en lame mince. Cependant, l'ilménite est extrêmement rare par rapport aux magnétites (moins de 5 cristaux par lame et surtout de très petite taille).

Dans un premier temps, on note une variation du pourcentage de phénocristaux en fonction de la teneur en SiO₂. L'échantillon le plus différencié possède 48 % de cristaux alors que l'échantillon le plus basique contient 62 % de cristaux. La composition intermédiaire possède quant à elle une valeur de cristallinité comprise entre ces deux extrêmes (51 %). Plus en détail, la phase la plus abondante est le plagioclase. le pourcentage volumique des plagioclases est de 36 % pour l'échantillon différencié alors qu'il est beaucoup plus élevé pour l'échantillon le plus mafique (44 %).

L'orthopyroxène est la seconde phase la plus abondante après le plagioclase. Il constitue environ 9 % de l'échantillon le plus différencié alors qu'il représente légèrement plus de 13 % de l'échantillon mafique. La proportion volumique des clinopyroxènes est beaucoup

plus faible quelque soit la composition de la roche. Elle est de 2 % pour l'échantillon différencié et de 4 % pour l'échantillon mafique.

Concernant les magnétites, les proportions sont faibles (inférieures à 2 %). On observe une très légère augmentation dans l'échantillon mafique mais il est nécessaire d'être prudent avec de si faibles proportions. En effet, cette variation peut être simplement due à l'erreur induite par le comptage de points qui se révèle importante lorsque peu de cristaux sont comptés.

La figure II.11 illustre la proportion de cristaux des produits de l'éruption de 1440 AD en fonction de la teneur en SiO₂ du produit. Ces proportions sont obtenues par bilan de masse que l'on converti en proportion volumique afin de pouvoir comparer les données obtenues avec nos comptages de points. Ces calculs sont à considérer avec prudence du fait que les compositions des phénocristaux sont des compositions moyennes qui ne tient donc pas compte des éventuels zonages des phases cristallines ou bien des hétérogénéités des compositions des verres interstitiels. Il apparaît tout d'abord une remarquable corrélation entre la teneur en SiO₂ du produit et sa cristallinité. Les comptages de points avaient déjà suggéré cette corrélation. Ce calcul permet aussi de montrer que nos comptages de points sont relativement en bon accord même si l'on obtient des proportions de cristaux légèrement plus faibles. Cette légère différence peut être attribuée à des effets de coupes qui peuvent être importants notamment pour les minéraux de formes allongées ou irrégulières. Il apparaît aussi que la dacite pce77, malgré le "gap" chimique évident, est tout a fait cohérente en terme de cristallinité avec le reste des produits émis.

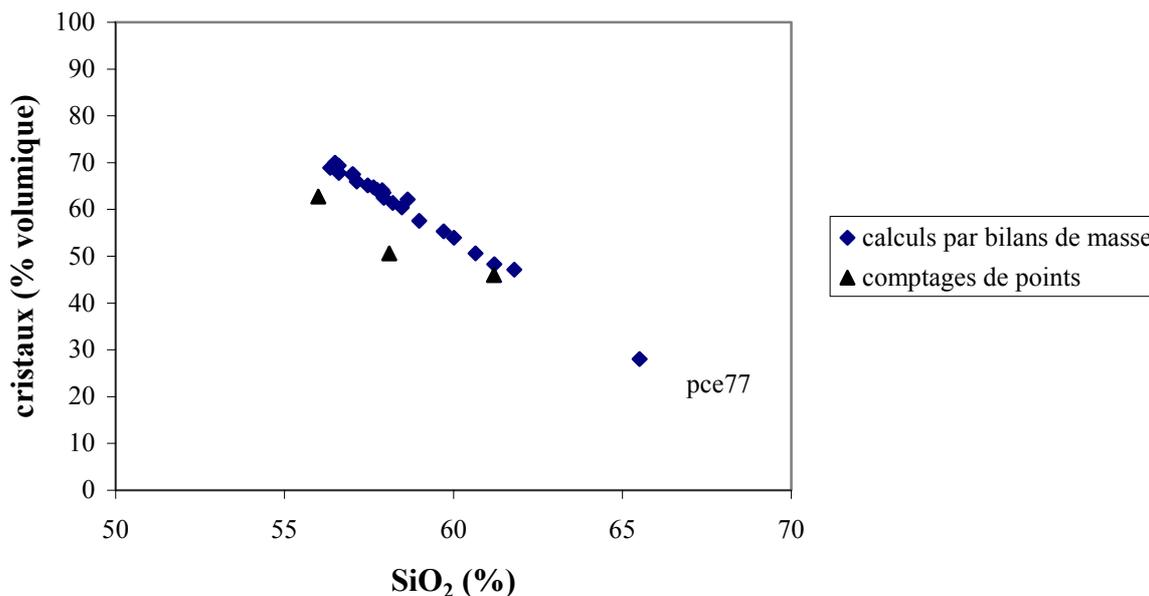


Figure II.11 : Proportions de cristaux en fonction de la teneur en SiO₂ des produits de l'éruption de 1440 AD obtenus par bilans de masse et comparaisons avec les comptages de points.

Pour conclure sur l'analyse modale, il apparaît clairement des variations en terme de proportion volumique des cristaux en fonction de la composition du produit. On note également que l'augmentation de la proportion vers les produits plus mafiques est due à l'augmentation de la proportion de toutes les phases minérales présentes.

II.1.4) Description pétrographique des phénocristaux naturels des produits de l'éruption de 1440 AD.

Les premières observations des différents produits de l'éruption de 1440 AD ont permis de mettre en évidence leur composition minéralogique. Comme cela a été dit dans le paragraphe précédent, la composition minéralogique ne varie pas en fonction de la composition des roches. L'assemblage minéralogique est le suivant (par ordre de proportion volumique décroissante):

- Plagioclase,
- Orthopyroxène,
- Clinopyroxène,
- Magnétite,

- Ilménite (rare).

Afin de déterminer les éventuelles différences minéralogiques entre ces produits éruptifs de 1440 AD, l'observation au microscope est un outil indispensable mais pas suffisant. En effet, dans l'optique de l'approche expérimentale, il est très important de pouvoir caractériser avec finesse les compositions chimiques de toutes les phases. C'est pourquoi, il nous est indispensable d'utiliser la microsonde électronique qui est l'outil le mieux adapté pour ce genre d'étude.

Les analyses chimiques ponctuelles des phénocristaux naturels, des verres interstitiels et des inclusions vitreuses ont été effectuées sur une microsonde Cameca de type SX 50 (service commun BRGM - CNRS), sous une tension de 15 kV, un courant de 6nA et un temps de comptage de 10 secondes. Dix oxydes sont analysés (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , FeO , MgO , MnO , CaO , Na_2O , K_2O et Cr_2O_3) et les standards utilisés sont dans la mesure du possible des silicates et des oxydes afin de limiter les effets de matrice. Un faisceau ponctuel est utilisé pour les phases minérales alors que pour l'analyse des verres, on utilise un faisceau défocalisé à $5*5 \mu\text{m}$.

II.1.4.1) Plagioclases

Le plagioclase constitue la phase majeure de tous les échantillons étudiés. Les plagioclases observés possèdent des textures qui peuvent être différentes au sein d'un même échantillon (figure II.12). Leur taille est comprise entre 2 mm environ pour les plus gros d'entre eux et des tailles de l'ordre de 100 microns pour les plus petits. Il n'apparaît pas de plurimodalité dans les tailles de grains. Du point de vue de leur forme, la variabilité est importante. Les plagioclases peuvent être de formes irrégulières et arrondies (figure II.12A et II.12B) ou bien de formes plus régulières et anguleuses (figure II.12C et II.12F). Il est intéressant de noter que les plagioclases de la ponce blanche contiennent pour la plupart des inclusions vitreuses de tailles importantes (supérieure à 50 microns).

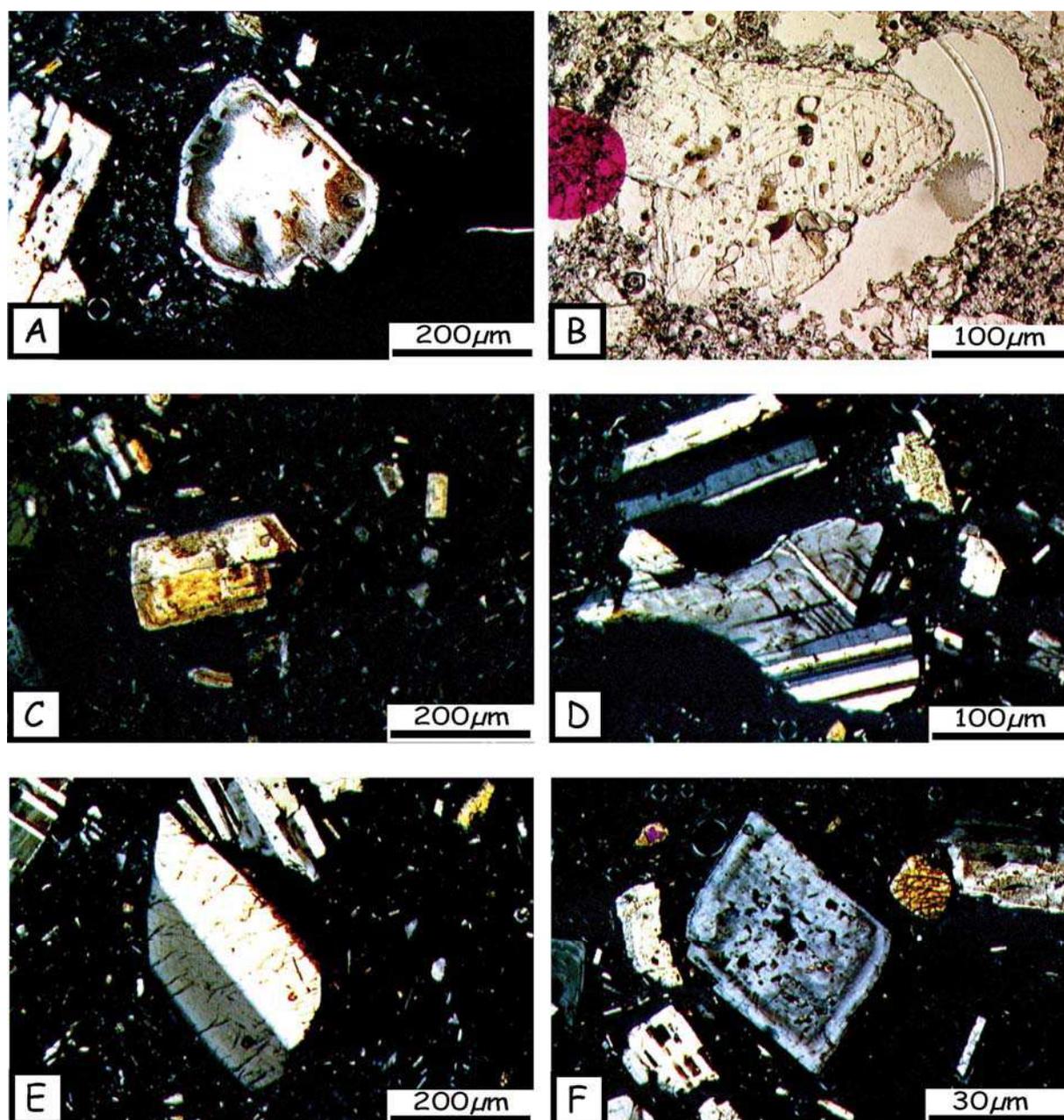


Figure II.12 : Planche photographique des différents plagioclases vus au microscope optique (LPNA et LPA). A, C et E sont issus de la scorie noire 1215G et B,D et F sont quant à eux issus de la ponce blanche 1215Eb.

Optiquement (figure II.12), il apparaît que la plupart des plagioclases présentent un zonage. Il est donc important de bien le caractériser par des analyses à la microsonde électronique. Les analyses ponctuelles donnent un large éventail de compositions et ne sont pas facilement exploitables, c'est pourquoi il est préférable d'effectuer des profils d'analyses de bordure à bordure en passant pas le cœur des plagioclases. Une synthèse de toutes ces analyses de plagioclase est reportée dans les tableaux II.2, II.3 et II.4.

II. L'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe.

	Plagioclase 1			Plagioclase 2			Plagioclase 3		Plagioclase 4	
	Bordure	Cœur	bordure	Bordure	Cœur	bordure	Bordure	Cœur	Bordure	Cœur
SiO ₂	52.73	52.84	53.02	54.60	51.47	51.17	50.32	52.74	50.83	52.78
TiO ₂	0.04	0.02	0.04	0.09	0.00	0.04	0.04	0.05	0	0.01
Al ₂ O ₃	29.23	29.24	28.38	29.25	30.53	29.83	30.14	28.39	30.17	28.51
FeO	0.56	0.55	0.66	0.79	0.57	0.58	0.57	0.41	0.47	0.48
MgO	0.08	0.04	0.06	0.29	0.04	0.05	0.05	0.03	0.05	0.04
CaO	12.76	12.89	12.30	12.35	13.8	13.63	13.85	12.58	13.92	12.03
Na ₂ O	4.13	4.11	4.28	3.18	3.58	3.60	3.35	4.50	3.51	4.31
K ₂ O	0.06	0.1	0.10	0.21	0.06	0.07	0.08	0.13	0.07	0.11
Total	99.6	99.78	98.89	100.7	100.1	99.0	98.4	98.8	99.0	98.3
Ab%	36.8	36.4	38.4	31.4	31.9	32.2	30.3	39.0	31.2	39.1
An%	62.9	63.1	61.0	67.3	67.8	67.4	69.2	60.3	68.4	60.3
Or%	0.4	0.6	0.6	1.3	0.4	0.4	0.5	0.7	0.4	0.6

Tableau II.2 : Sélection d'analyses de plagioclases de l'échantillon 1215Eb (ponce claire de composition andésitique).

	Plagioclase 1						Plagioclase 2					
	Bordure	Bordure	Cœur	Cœur	Bordure	bordure	Bordure	Bordure	Cœur	Cœur	Bordure	bordure
SiO ₂	51.39	51.09	52.02	52.52	50.55	49.72	53,21	54,60	52,64	52,76	50,75	51,784
TiO ₂	0.03	0.05	0.06	0.01	0.08	0.06	0.07	0.04	0.03	0.05	0.02	0.00
Al ₂ O ₃	30.85	30.22	28.45	28.51	29.82	30.41	27,85	29,25	28,51	28,54	29,498	28,685
FeO	0.47	0.60	0.52	0.50	0.64	0.63	0.41	0.45	0.59	0.38	0.52	0.45
MgO	0.07	0.05	0.07	0.08	0.03	0.04	0.05	0.04	0.07	0.03	0.05	0.02
CaO	14.27	14.24	12.50	12.34	13.82	14.40	12,72	12,35	12,27	12,25	13,969	13,236
Na ₂ O	3.22	3.33	4.29	4.41	3.42	3.09	3,30	3,18	4,25	4,42	3,432	3,699
K ₂ O	0.05	0.07	0.12	0.07	0.10	0.08	0,17	0,21	0,14	0,11	0,129	0,13
Total	100.35	99.65	98.03	98.44	98.46	98.43	97.78	100.12	98.50	98.54	98.37	98.01
Ab%	28.95	29.63	38.02	39.12	30.74	27.82	31,63	31,35	38,21	39,25	30,54	33,33
An%	70.74	69.92	61.28	60.50	68.66	71.69	67,28	67,31	60,98	60,13	68,70	65,90
Or%	0.31	0.44	0.70	0.38	0.60	0.49	1,09	1,34	0,80	0,62	0,76	0,77

Tableau II.3 : Sélection d'analyses de plagioclases de l'échantillon 1215B2 (ponce grise de composition intermédiaire).

II. L'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe.

	Plagioclase 1				Plagioclase 2					
	Bordure	Cœur	Cœur	Cœur	Bordure	Bordure	Cœur	Cœur	Cœur	Bordure
SiO ₂	48.322	52.252	52.562	51.189	49.105	54.11	53.32	53.29	53.56	53.94
TiO ₂	0.04	0	0.022	0.033	0	0.03	0.00	0.00	0.02	0.00
Al ₂ O ₃	30.951	28.506	28.304	29.296	30.924	28.71	28.86	29.35	28.92	29.22
FeO	0.597	0.457	0.611	0.74	0.714	0.36	0.55	0.66	0.58	0.55
MgO	0.08	0.022	0.033	0.091	0.106	0.04	0.05	0.08	0.05	0.07
CaO	15.448	12.19	12.534	13.522	15.166	12.63	12.60	12.60	12.08	12.28
Na ₂ O	2.672	4.172	4.292	3.604	2.77	4.43	4.46	4.56	4.29	4.41
K ₂ O	0.072	0.122	0.12	0.098	0.073	0.12	0.16	0.14	0.07	0.18
Total	98.301	97.721	98.555	98.591	98.932	100.42	100.11	100.68	99.57	100.72
Ab%	23.74	37.97	37.99	32.35	24.73	38.56	38.72	39.25	38.94	38.98
An%	75.84	61.30	61.31	67.07	74.84	60.78	60.38	59.94	60.62	59.99
Or%	0.42	0.73	0.70	0.58	0.43	0.66	0.90	0.81	0.44	1.03

Tableau II.4 : Sélection d'analyses de plagioclases de l'échantillon 1215G (scorie noires de composition d'andésite basique).

Concernant les compositions des plagioclases de la ponce blanche 1215Eb de composition andésitique (tableau II.2), on observe que les plagioclases possèdent des teneurs en anorthite comprises entre An_{55} et An_{75} avec une composition moyenne des bordures de l'ordre d' An_{60} . Ceci se confirme sur le profil analytique du cœur à la bordure de la figure II.13 qui montre le zonage caractéristique en oscillation de ces plagioclases. Malgré ces oscillations, on peut estimer que la teneur en anorthite du cœur de ces plagioclases est légèrement plus élevée que celles des bordures.

Pour l'échantillon de composition intermédiaire, les compositions des plagioclases oscillent entre An_{60} et An_{80} avec des bordures vers An_{65} (tableau II.3). Les zonages (figure II.13) montrent des oscillations comme pour l'échantillon acide mais la teneur en anorthite moyenne semble légèrement plus élevée (An_{65-70}).

Enfin, pour l'échantillon le plus basique (scorie noire), les teneurs en anorthite sont comprises entre An_{60} et An_{85} (tableau III.4). Les bordures ont des compositions relativement variables mais la majorité se situent en moyenne aux alentours d' An_{67} . Ces plagioclases sont eux aussi assez fortement zonés. Certains plagioclases présentent des textures et des compositions chimiques particulières. La figure II.14 montre un plagioclase qui présente à quelques dizaines de microns de la bordure une zone "troublée" caractéristique d'une texture de fusion (Hammouda et Pichavant, 2000) ainsi qu'une couronne riche en anorthite ($> An_{80}$). Ce plagioclase aurait donc dans un premier temps subi une fusion de ses bords puis une cristallisation d'une couronne riche en anorthite. Cependant, ces textures déjà observées par Eichelberger, 1978 et Semet et al., 1981 restent très localisées et ne sont observées que dans les échantillons les plus basiques et jamais dans les échantillons plus différenciés.

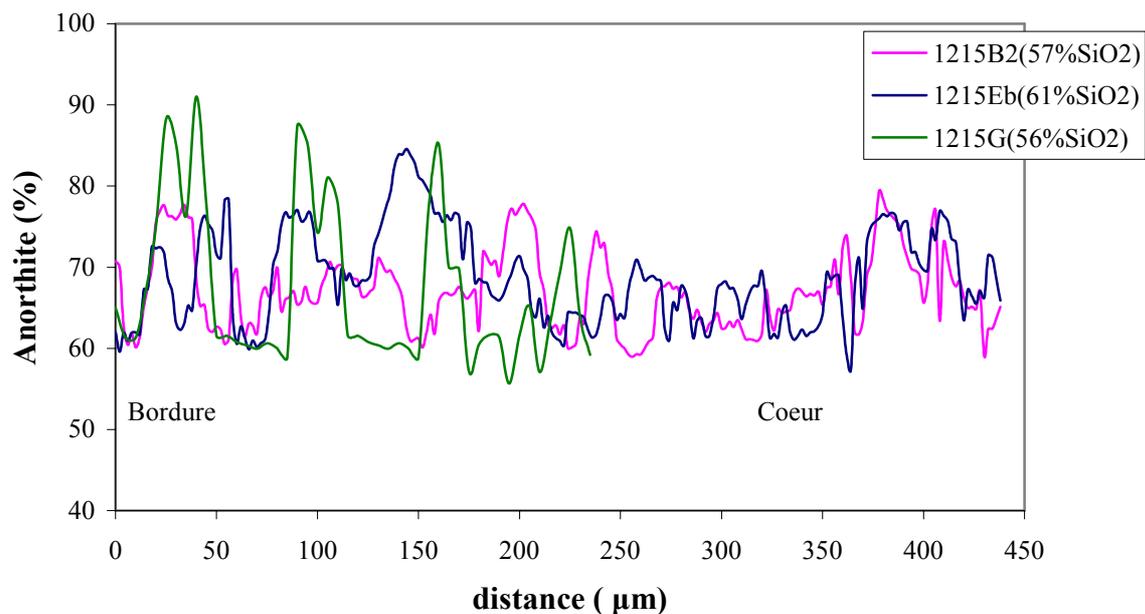


Figure II.13 : Profil analytique de bordure vers le cœur des plagioclases de 1215G, 1215B2 et 1215Eb.

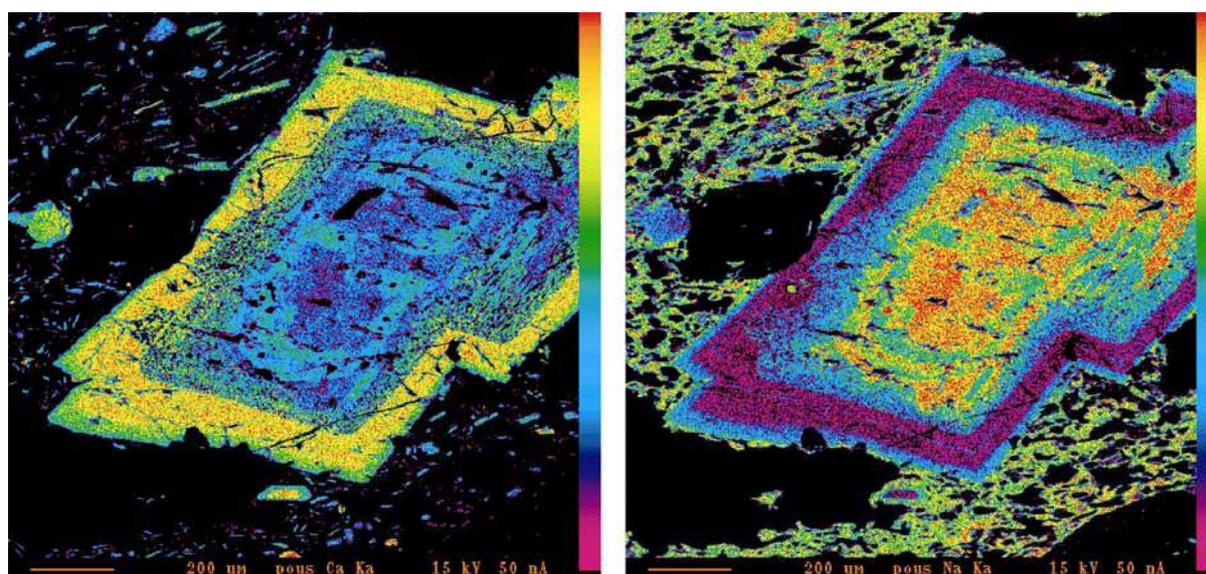


Figure II.14 : Cartographie X de la répartition du calcium (à gauche) et du sodium (à droite) au sein d'un plagioclase de l'échantillon d'andésite basique (1215G).

Pour conclure sur l'étude des plagioclases contenus dans les produits issus de l'éruptions de 1440 AD, il apparaît de légères variations en termes de composition chimique. En effet, les plagioclases sont en moyenne de composition plus calcique dans les échantillons les plus basiques. On peut noter cependant que les bordures de ces plagioclases sont

relativement semblables quelque soit l'échantillon avec des compositions aux alentours de An₆₀₋₆₅. Ces compositions de bordures sont très importantes pour l'étude des paramètres pré-éruptifs d'une éruption. En effet, ces compositions reflètent les derniers stades de cristallisation avant la remontée du magma dans le conduit et nous renseignent donc directement sur les conditions pré-éruptives.

La gamme relativement étendue de compositions chimiques de ces plagioclases traduit des variations des conditions de leur cristallisation et leur grande sensibilité. Plusieurs paramètres peuvent influencer de manière significative sur cette cristallisation comme par exemple la température, la pression, la fugacité d'oxygène ainsi que la teneur en eau du liquide. L'influence de ces différents paramètres pourra être étudiée et discutée en détail grâce à l'étude expérimentale (voir chapitre II.2).

II.1.4.2) Pyroxènes

Les pyroxènes représentent la seconde phase la plus abondante au sein des produits de l'éruption de 1440 AD, après le plagioclase. L'orthopyroxène et le clinopyroxène sont présents dans tous les échantillons mais l'orthopyroxène reste le plus abondant des deux (figure II.10).

II.1.4.2.1) Orthopyroxènes

Les orthopyroxènes observés sont de forme relativement homogènes pour toute la gamme des produits émis. Ce sont, pour la plupart des petits prismes réguliers de tailles variant de 2 mm à 200 µm environ (figure II.16) et qui sont optiquement homogènes. Comme pour les plagioclases, les orthopyroxènes et les clinopyroxènes ont été analysés à la microsonde électronique et la synthèse de toutes les analyses est reportée dans les tableaux II.5, II.6 et II.7.

En termes de composition chimique, les orthopyroxènes sont relativement homogènes. Quelle que soit la composition de la roche, ils possèdent tous une composition d'enstatite (nomenclature de Morimoto et al., 1988, figure II.17). Globalement, les profils d'analyses n'ont pas montré de zonage très marqué et la teneur en enstatite oscille entre En₅₆ et En₅₈ pour l'échantillon le plus acide (tableau II.5 et figure II.15), entre En₅₇ et En₆₀ pour l'échantillon le plus basique (tableau II.7). Par contre, on peut observer un zonage plus marqué dans certains orthopyroxènes de l'échantillon de composition intermédiaire. Ce zonage se caractérise par un enrichissement en Mg sur les bordures (tableau II.6 et figure II.15). Ce zonage avait été déjà

été décrit par Semet et al., 1981. Cette augmentation du X_{mg} s'accompagne aussi d'une augmentation significative de la teneur en Al_2O_3 . Cependant, ce zonage est très rare (un seul orthopyroxène de ce type a été trouvé) et les bordures magnésiennes sont extrêmement fines (moins de $10\mu m$).

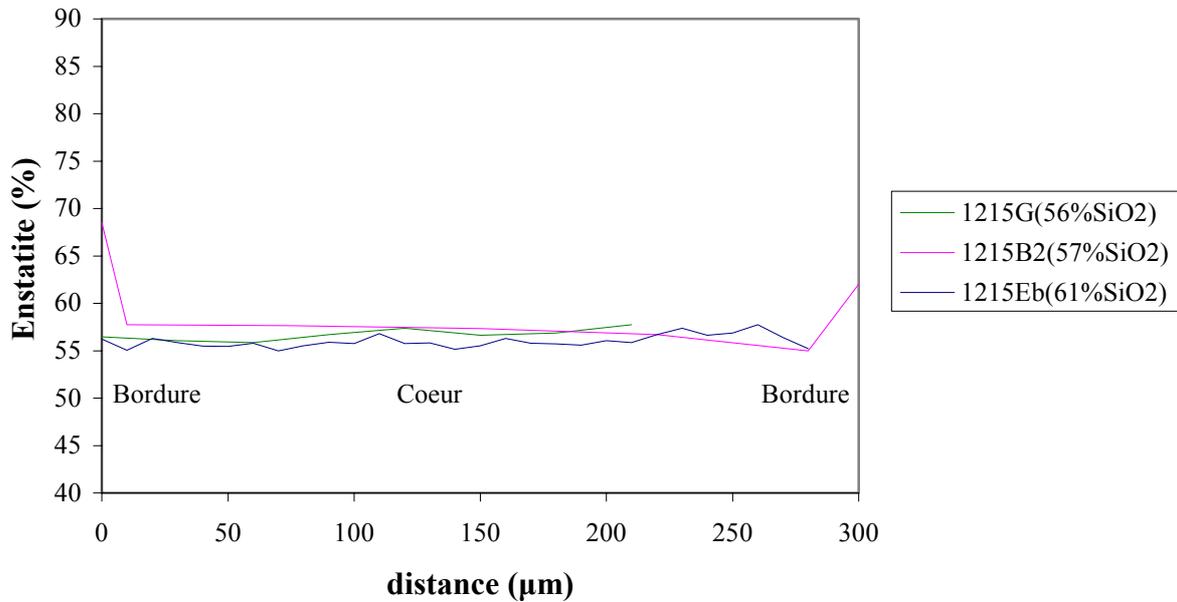


Figure II.15 : profils analytiques des orthopyroxènes pour chaque échantillon. Tous les profils sont de bordure à bordure en passant par le cœur.

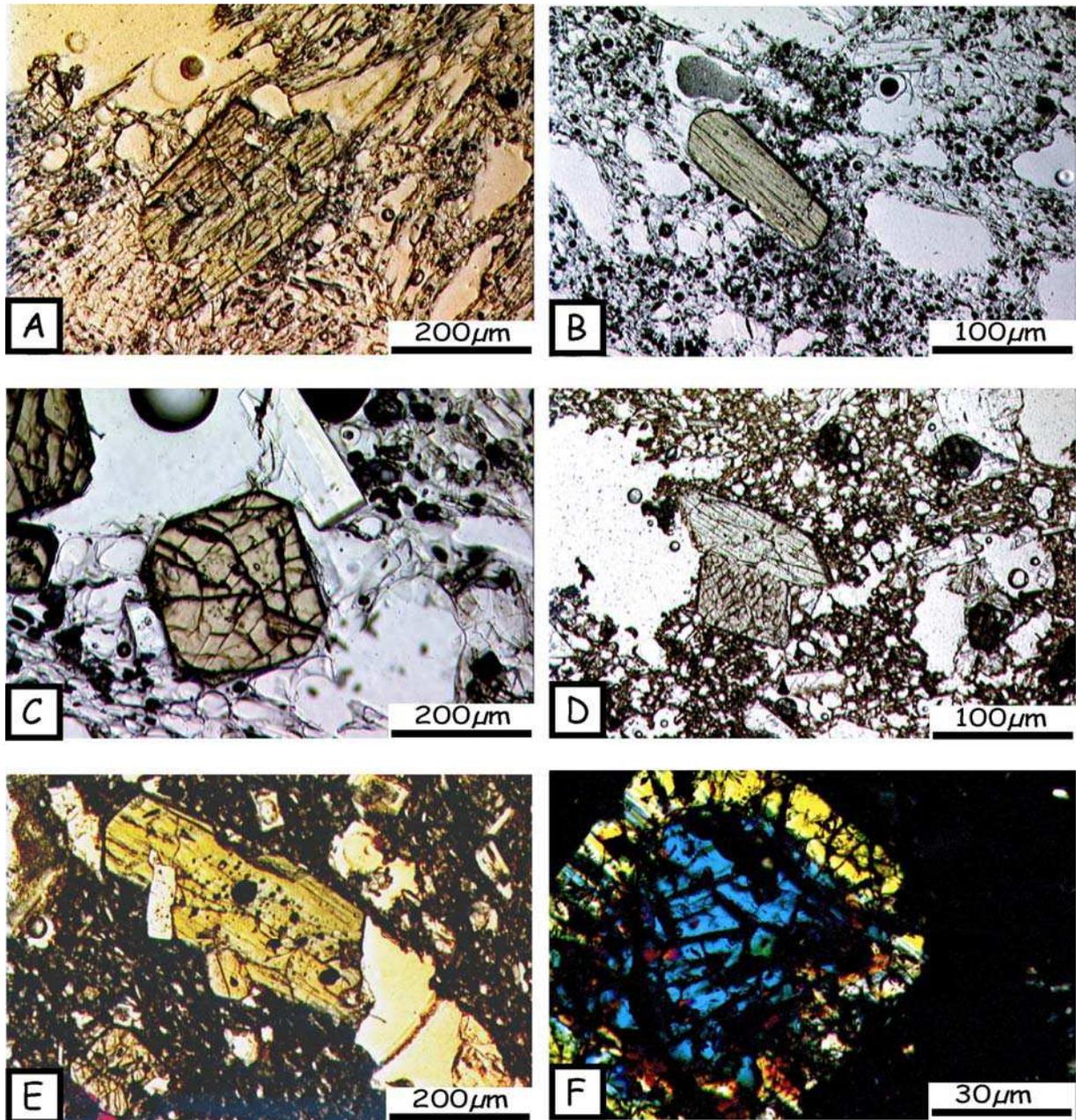


Figure II.16 : Planche photographique des différents pyroxènes vus au microscope optique (LPNA et LPA). A, B et C sont issues de la ponce blanche de composition andésitique (1215Eb). C, D, E et F sont issues de la scorie noire de composition d'andésite basaltique (1215G).

II. L'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe.

	Orthopyroxène 1			Orthopyroxène 2			Clinopyroxène			
	Bordure	Cœur	bordure	Bordure	Cœur	bordure	Bordure	Cœur	Cœur	Bordure
SiO ₂	51.743	52.038	51.747	51.561	51.792	51.655	51.016	50.712	50.802	51.176
TiO ₂	0.118	0.234	0.224	0.224	0.2	0.207	0.255	0.299	0.367	0.26
Al ₂ O ₃	0.746	0.833	0.901	0.733	0.835	0.614	1.406	1.498	1.506	1.162
FeO	25.634	25.004	24.28	24.649	26.032	25.619	12.274	12.508	12.764	11.735
MgO	18.279	18.864	18.645	18.94	18.852	19.224	12.784	12.88	12.959	13.051
CaO	1.51	1.472	1.406	1.289	1.287	1.352	20.15	19.681	20.152	20.341
Na ₂ O	0.092	0.039	0.065	0	0.023	0.022	0.232	0.271	0.268	0.175
K ₂ O	0	0.048	0	0.027	0	0	0.005	0	0.014	0
Total	99.6	99.43	98.35	98.38	99.96	99.67	98.60	98.20	99.26	98.37
Xmg	0.56	0.57	0.58	0.58	0.57	0.58	0.67	0.67	0.69	0.68
Wo%	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.43	0.43	0.43	0.43
En%	0.54	0.56	0.56	0.56	0.55	0.56	0.38	0.39	0.39	0.39
Fs%	0.43	0.41	0.41	0.41	0.42	0.41	0.19	0.19	0.18	0.18

Tableau II.5 : Sélection d'analyses de pyroxènes de l'échantillon 1215Eb (ponce blanche homogène de composition andésitique).

	Orthopyroxène 1			Orthopyroxène 2			Clinopyroxène		
	Bordure	Cœur	Cœur	Bordure	bordure	Cœur	Bordure	Cœur	Bordure
SiO ₂	52.68	51.27	51.23	51.21	51.72	50.94	52.20	50.98	50.93
TiO ₂	0.29	0.29	0.20	0.22	0.17	0.16	0.18	0.47	0.40
Al ₂ O ₃	2.25	0.90	0.84	0.89	0.79	0.94	0.67	1.97	1.91
FeO	18.20	25.61	25.40	25.88	25.24	26.13	22.67	10.55	10.80
MgO	24.01	19.64	19.43	19.41	19.46	17.40	21.46	13.81	13.88
CaO	1.91	1.52	1.45	1.48	1.37	1.46	1.58	21.03	20.10
Na ₂ O	0.02	0.00	0.02	0.04	0.01	0.05	0.04	0.21	0.21
K ₂ O	0.01	0.01	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01
Total	99.99	100.01	98.69	100.05	99.52	98.07	99.45	99.40	98.60
Xmg	0.71	0.60	0.59	0.59	0.58	0.54	0.64	0.75	0.72
Wo%	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.45	0.43
En%	0.69	0.58	0.58	0.57	0.57	0.52	0.62	0.41	0.41
Fs%	0.28	0.39	0.39	0.40	0.40	0.45	0.35	0.14	0.16

Tableau II.6 : Sélection d'analyses de pyroxènes de l'échantillon 1215B2 (ponce grise de composition intermédiaire).

	Orthopyroxène 1			Orthopyroxène 2			Clinopyroxène			
	Bordure	Cœur	bordure	Bordure	Cœur	bordure	Bordure	Cœur	Cœur	Bordure
SiO ₂	50.55	51.16	50.67	51.561	51.792	51.655	51.42	50.91	50.95	51.91
TiO ₂	0.22	0.14	0.19	0.224	0.2	0.207	0.41	0.34	0.36	0.43
Al ₂ O ₃	0.98	0.88	0.99	0.733	0.835	0.614	1.66	1.45	1.53	1.46
FeO	25.51	24.79	25.69	24.649	26.032	25.619	10.81	12.50	12.18	11.28
MgO	19.00	19.15	19.32	18.94	18.852	19.224	13.24	13.14	12.74	13.50
CaO	1.69	1.36	1.68	1.289	1.287	1.352	19.96	20.11	20.02	20.06
Na ₂ O	0.00	0.07	0.05	0	0.023	0.022	0.24	0.28	0.27	0.22
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.027	0	0	0.02	0.00	0.00	0.03
Total	98.75	98.37	99.44	98.38	99.96	99.67	98.00	99.33	98.57	99.39
Xmg	0.59	0.59	0.60	0.58	0.57	0.58	0.69	0.70	0.67	0.69
Wo%	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.43	0.44	0.43	0.42
En%	0.57	0.57	0.58	0.56	0.55	0.56	0.39	0.40	0.38	0.40
Fs%	0.40	0.40	0.39	0.41	0.42	0.41	0.18	0.17	0.19	0.18

Tableau II.7 : Sélection d'analyses de pyroxènes de l'échantillon 1215G (scorie noire de composition d'andésite basaltique).

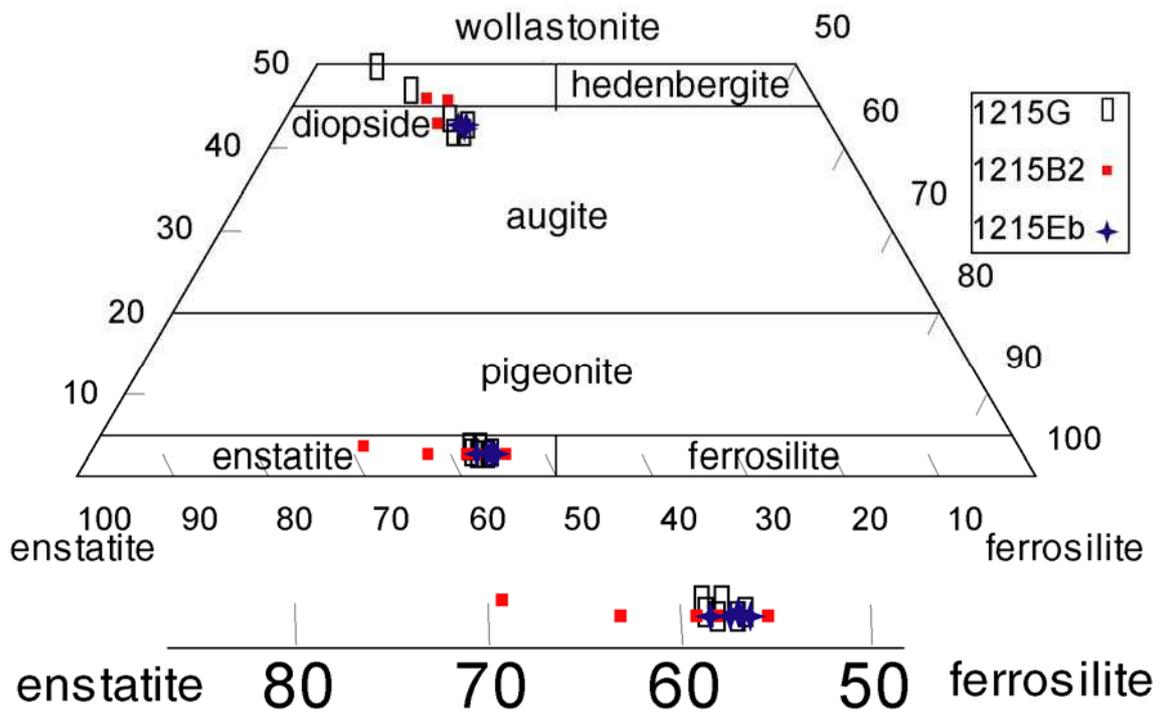


Figure II.17 : Représentation de la composition des orthopyroxènes et des clinopyroxènes dans un diagramme Wollastonite-Enstatite-Ferrosilite (nomenclature d'après Morimoto et al., 1988) et détail (en bas) de la composition des orthopyroxènes.

Contrairement aux plagioclases, les orthopyroxènes possèdent des compositions remarquablement homogènes. Il est difficile d'expliquer cette homogénéité par un phénomène de rééquilibrage par diffusion (même si la diffusion est deux fois plus rapide que pour le plagioclase) car les vitesses de diffusion de Fe-Mg sont trop lentes pour l'échelle de temps que l'on considère (Tsuchiyama et Takahashi, 1983). Cette homogénéité peut aussi laisser suggérer que les orthopyroxènes sont moins sensibles à des variations des conditions de cristallisation. Cependant, des études expérimentales dans un système similaire ont montré la forte dépendance de la composition des orthopyroxènes aux conditions de cristallisation, et plus particulièrement à la température, la fugacité d'oxygène et la teneur en eau du liquide (Martel, 1996; Martel et al., 1998; Martel et al., 1999). Seule l'approche expérimentale pourra nous renseigner sur les conditions exactes de cristallisation de ces orthopyroxènes et des facteurs qui ont le plus d'influence sur leur composition.

II.1.4.2.2) Clinopyroxènes

Les clinopyroxènes sont beaucoup moins abondants que les orthopyroxènes mais ils sont systématiquement présents dans tous les échantillons observés. En général, ils se présentent sous la forme de cristaux prismatiques optiquement homogènes de plus petites tailles que les orthopyroxènes. Comme pour les orthopyroxènes, les compositions chimiques sont très homogènes quelle que soit la composition chimique de la roche qui les contient. Ce sont pour la plupart des augites (nomenclature de Morimoto et al., 1988, figure II.17). Aucun profil analytique n'a permis de déceler de zonage et les compositions se situent aux alentours de $En_{38-40}Wo_{42-43}$ (tableau II.5, II.6 et II.7). Ils sont faiblement alumineux ($Al_2O_3 < 2\%$ poids)

Une texture particulière a pu être observée dans l'échantillon le plus basique. Il s'agit d'un clinopyroxène qui possède une couronne d'orthopyroxène de composition similaire aux orthopyroxènes prismatiques (figure II.16 F). Les analyses microsonde font apparaître qu'il s'agit de diopside de composition $En_{42-44}Wo_{47-50}$ (figure II.17). En terme de composition chimique (tableau II.8), ces clinopyroxènes sont particuliers car leur teneur en Al_2O_3 est très élevée (supérieure à 7 % pds) ainsi que leur teneur en TiO_2 (supérieure à 1 % pds). Par contre, leur teneur en SiO_2 est plus faible (de l'ordre de 47 % pds). De plus on remarque que ces clinopyroxènes sont légèrement chromifères. Ce type de clinopyroxène a déjà été décrit dans le massif de la Soufrière mais à chaque fois dans des échantillons de laves plus basiques, comme par exemple dans une lave de la Madeleine ou bien dans les scories basaltiques de l'Echelle (Lefèvre et Coccus, 1985; Lesne, 2004). Par conséquent, ces clinopyroxènes, de part la couronne réactionnelle et de part leur composition chimique particulière, sont interprétés comme étant des minéraux hérités (xénocristaux) d'un magma plus basique.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	total
Cpx1	47.27	1.04	7.10	8.65	13.18	0.18	20.65	0.22	0.00	0.18	98.46
Cpx2	46.29	1.00	7.58	7.58	13.31	0.15	21.35	0.17	0.01	0.36	97.73

Tableau II.8 : Tableau de composition des clinopyroxènes alumineux de l'échantillon 1215G.

II.1.4.3) Oxydes ferro-titanés

Bien que peu abondants (figure II.10), les oxydes ferro-titanés sont présents dans tous les échantillons observés. La magnétite est beaucoup plus fréquente que l'ilménite qui reste extrêmement rare. En effet, seuls quelques grains d'ilménite ont été trouvés. Ces oxydes sont dans la plupart des cas toujours de taille inférieure à 500 microns. Les phénocristaux de

magnétites se présentent soit sous la forme de petits prismes cubiques (figure II.18 A), soit de cristaux plus arrondis (figure II.18 B, C et E). Enfin, on peut trouver des magnétites de petites tailles en inclusion dans les plagioclases ou bien dans les orthopyroxènes (figure II.18 F). L'ilménite quant à elle est toujours de très petite taille (figure II.18 C et D pour le détail). Elle ne dépasse jamais les 100 microns. Optiquement, toutes les magnétites semblent homogènes et on note l'absence totale d'exsolution d'ilménite.

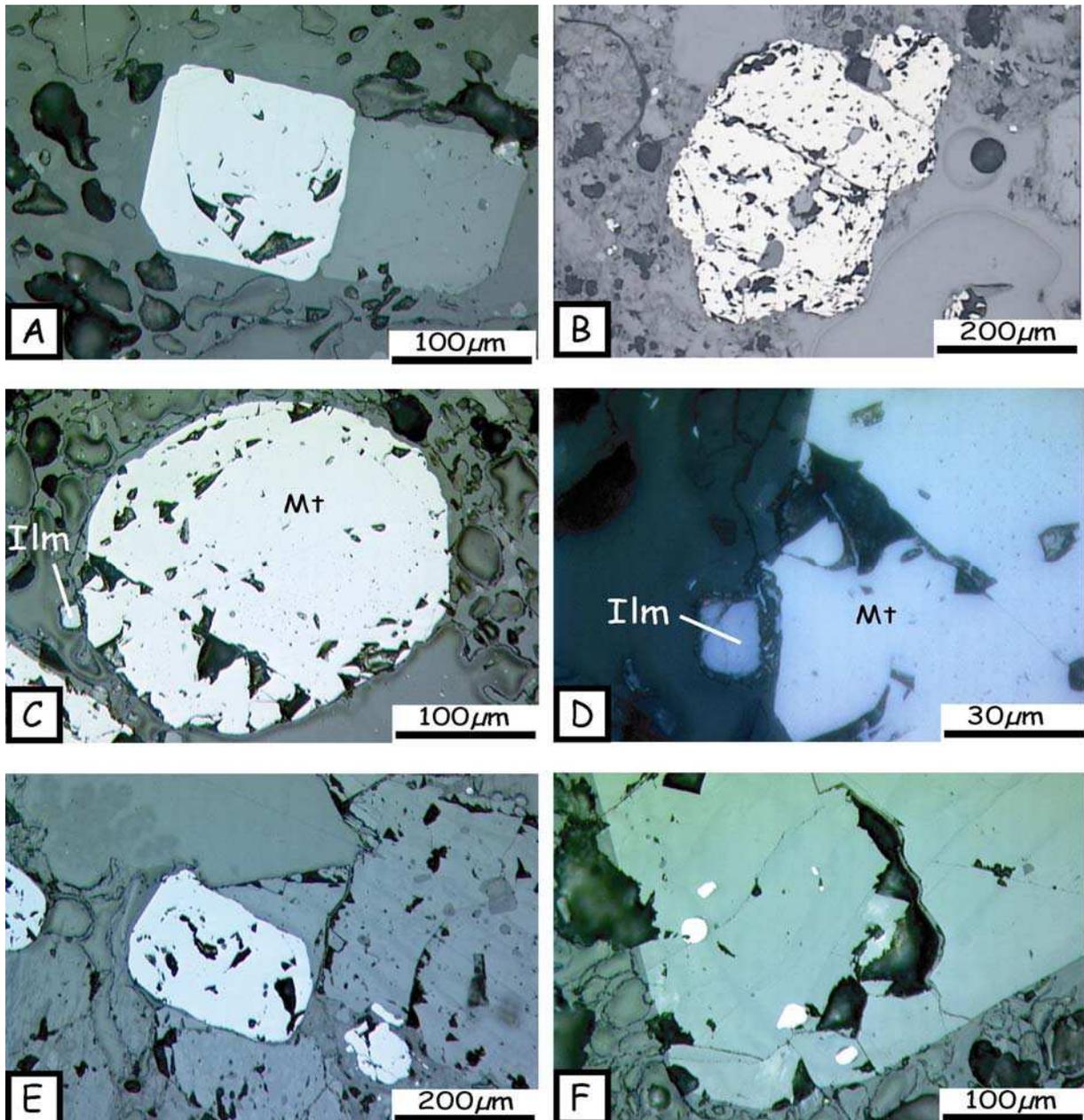


Figure II.18 : Planche photographique des oxydes ferro-titanés vus au microscope optique (LPNA). A, C et D sont issues de l'échantillon andésitique (1215Eb) . B, E et F sont issues de l'andésite basaltique (1215G).

Après analyses à la microsonde, on s'aperçoit que les magnétites possèdent des compositions de titano-magnétites (figure II.19, tableau II.9, II.10 et II.11). Les phénocristaux de l'échantillon andésitique (1215Eb) sont relativement homogènes chimiquement. Leur composition oscille aux alentours de Mt_{64} à Mt_{65} (figure II.20). De même, les magnétites de l'échantillon intermédiaire (1215B2) montrent les mêmes légères oscillations mais la teneur en magnétite semble 1 à 2 % supérieure que celle des magnétites de l'andésite 1215Eb (figure II.20). Les magnétites de l'andésite basaltique (1215G) se démarquent franchement des deux autres par une plus grande variabilité de composition chimique (tableau II.11, figure II.19 et II.20). Les compositions varient de Mt_{56} à Mt_{83} . De plus il apparaît un zonage assez fort (figure II.20). En effet, il apparaît des bordures dont le pourcentage de magnétite chute fortement. Ces bordures sont en fait caractérisées par un enrichissement des bordures en TiO_2 . On remarque aussi sur la figure II.20 que les cœurs possèdent des compositions plus riches en magnétites que ceux des échantillons 1215Eb et 1215G et qu'ils ne sont pas homogènes. L'apparition de ce type de zonage peut apporter des indices sur un éventuel impact du mélange. Plus précisément, selon certains auteurs (Nakamura, 1995; Devine et al., 2003), ces zonages apparaissent en réponse à un réchauffement du système par l'apport d'un magma basique plus chaud. Il serait même possible, à partir des profils analytiques d'estimer le laps de temps entre le début du mélange et l'éruption. Cependant, ceci est à considérer avec prudence car le mécanisme qui se produit lors de la ré-équilibration des magnétites est fortement hors équilibre. C'est pourquoi, l'acquisition de données expérimentale est importante pour estimer les effets des variations des paramètres pré-éruptifs (la température notamment) sur la composition des magnétites.

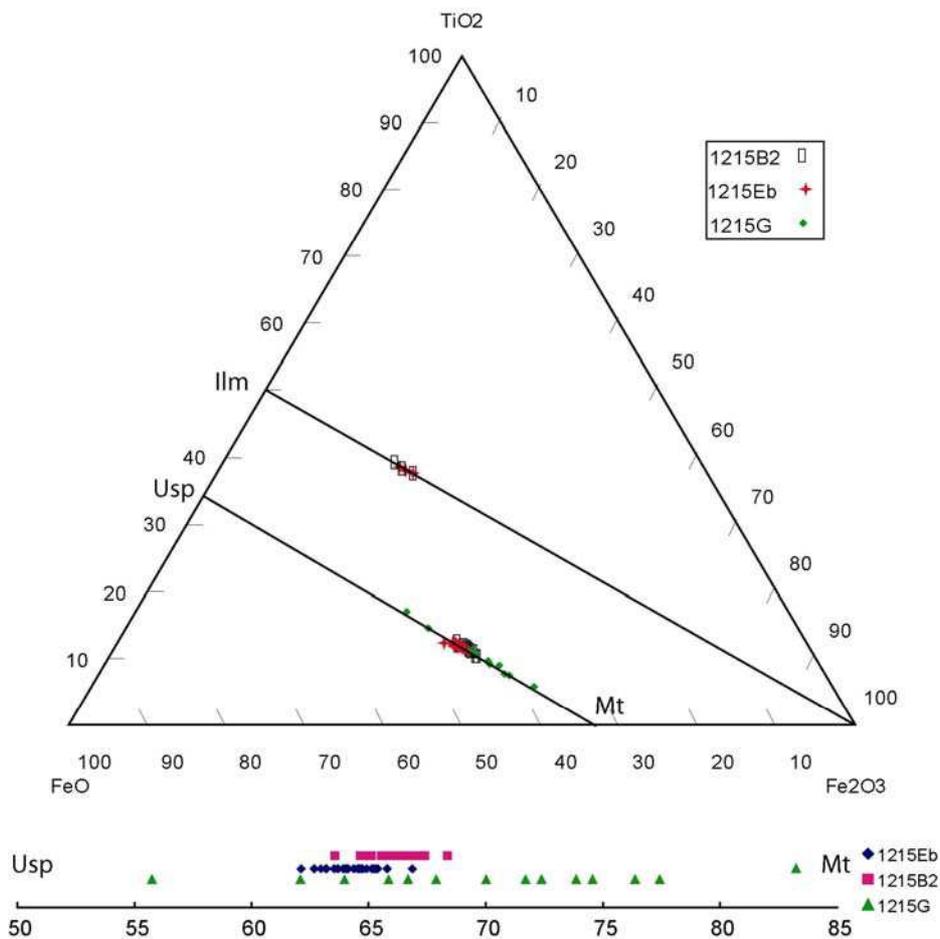


Figure II.19 : diagramme de composition des oxydes ferro-titanés et détail (en bas) de la composition des magnétites sur le joint Ulvospinelle-Magnétite.

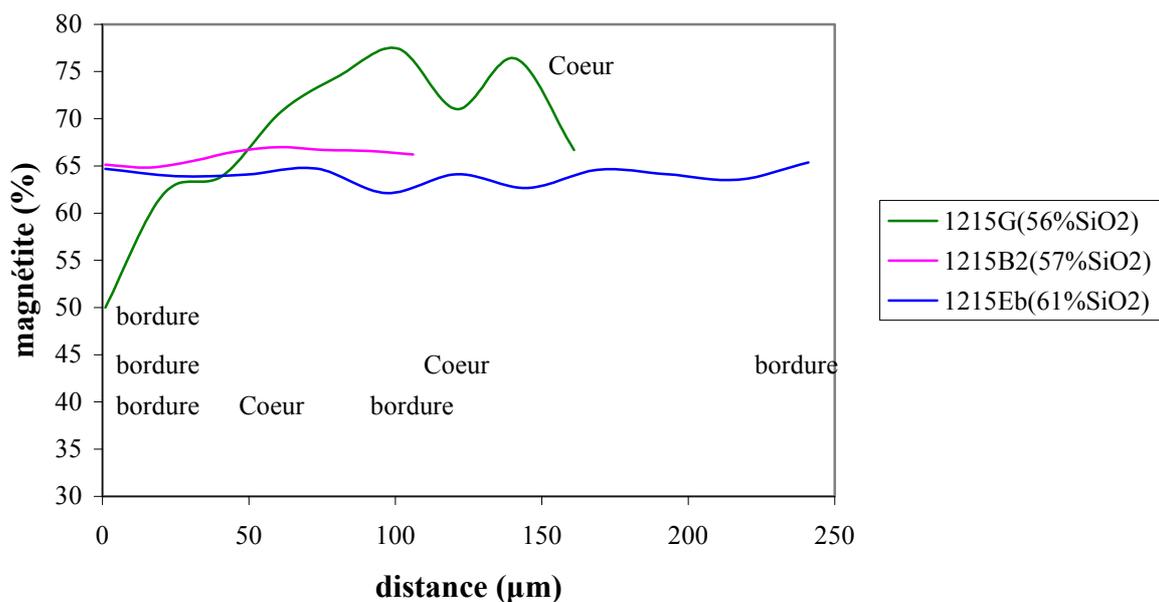


Figure II.20 : profils analytiques des magnétites pour chaque échantillon.

II. L'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe.

	Mt.1	Mt.2	Mt.3	Mt.4	Mt.5	Mt.6	Mt.7	Ilm.1	Ilm.2	Ilm.3
SiO ₂	0,14	0,22	0,19	0,19	0,15	0,12	0,14	0,08	0,23	0,11
TiO ₂	11,93	12,21	12,14	12,47	11,37	11,30	11,69	40,02	39,96	41,28
Al ₂ O ₃	2,06	2,00	2,07	2,00	2,32	2,37	2,47	0,48	0,42	0,33
FeO	79,46	79,82	79,83	78,99	79,85	80,51	80,15	52,29	52,69	51,96
MnO	0,50	0,46	0,38	0,34	0,40	0,36	0,45	0,31	0,29	0,48
MgO	1,356	1,30	1,34	1,26	1,70	1,64	1,73	2,63	2,70	2,78
Total	95,53	96,08	95,95	95,37	95,85	96,49	96,79	95,93	96,41	97,04
XMt	0,65	0,64	0,64	0,63	0,67	0,68	0,66	-	-	-
XIlm	-	-	-	-	-	-	-	0,75	0,74	0,76

Tableau II.9 : Sélection d'analyses de Fe-Ti Oxydes de 1215Eb (roche andésitique).

	Mt.8	Mt.9	Mt.10	Mt.11	Mt.12	Mt.13	Mt.14	Mt.15	Mt.16	Ilm.4
SiO ₂	0,19	0,30	0,21	0,26	0,19	0,15	0,12	0,12	0,15	1,58
TiO ₂	10,29	10,26	11,46	11,71	11,52	11,37	11,30	11,30	11,43	39,38
Al ₂ O ₃	2,70	2,67	2,45	2,42	2,36	2,32	2,37	2,52	2,35	0,38
FeO	80,31	79,89	76,65	77,14	77,39	79,85	80,51	80,19	79,72	50,17
MnO	0,29	0,41	0,46	0,32	0,40	0,40	0,49	0,29	0,54	0,25
MgO	1,38	1,43	1,83	2,01	1,93	1,70	1,64	1,74	1,74	2,70
Total	99,79	99,62	97,45	98,20	98,18	100,39	101,09	100,80	100,47	94,489
XMt	0,69	0,69	0,65	0,65	0,66	0,67	0,67	0,67	0,67	-
XIlm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,76

Tableau II.10 : Sélection d'analyses de Fe-Ti Oxydes de 1215B2.

II. L'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe.

	Mt.17	Mt.18	Mt.19	Mt.20	Mt.21	Mt.22	Mt.23	Mt.24	Mt.25	Mt.26
SiO ₂	0,13	0,20	0,21	0,23	0,17	0,16	0,15	0,19	0,19	0,17
TiO ₂	8,82	5,72	16,29	7,43	10,62	7,62	10,98	9,12	13,99	11,10
Al ₂ O ₃	2,66	2,33	2,30	3,03	2,77	2,99	2,77	2,16	2,46	2,21
FeO	79,86	83,17	72,23	82,18	78,86	80,54	77,89	79,81	73,36	78,82
MnO	0,42	0,48	0,54	0,35	0,49	0,31	0,45	0,15	0,35	0,51
MgO	2,02	1,70	1,92	1,53	1,68	1,48	1,80	1,53	1,54	1,60
Total	98,95	99,23	96,96	99,93	99,17	98,19	98,51	97,91	95,72	98,92
XMt	0,74	0,83	0,50	0,77	0,68	0,76	0,67	0,72	0,56	0,67

Tableau II.11 : Sélection d'analyses de Fe-Ti Oxydes de 1215G.

II.1.5) Etude des verres au sein des produits naturels

Dans les produits de l'éruption de 1440 AD, on rencontre des verres volcaniques sous deux formes : les inclusions vitreuses au sein des phénocristaux et les verres interstitiels.

D'un point de vue analytique, l'analyse à la microsonde électronique des verres nécessite des précautions particulières du fait de la migration des alcalins (Na et K) sous le faisceau électronique. Cette technique d'analyse est détaillée en annexe 1.1.

Dans ce sous-chapitre, nous commencerons par étudier les compositions chimiques des deux types de verre. Par la suite, on focalisera notre étude sur la mesure des volatils par différentes méthodes que nous allons détailler. Pour conclure ce sous-chapitre de l'étude des verres au sein des produits naturels, nous tenterons de comparer les inclusions vitreuses et les verres interstitiels afin d'en dégager d'éventuelles relations.

II.1.5.1) Les inclusions vitreuses

Les inclusions vitreuses sont piégées au cours de la croissance des phénocristaux au sein de la chambre magmatique. De ce fait, ces inclusions peuvent correspondre à une "image" du liquide magmatique au moment du piégeage. Elles peuvent donc apporter des indications sur la composition chimique du liquide magmatique mais aussi sur sa teneur en volatils dissous tels que l'eau, le CO₂, le chlore et le soufre. L'étude des inclusions vitreuses nécessite de prendre quelques précautions afin de s'assurer qu'elles n'ont pas évoluées chimiquement depuis leur piégeage soit en cristallisant partiellement, soit en interagissant avec son minéral hôte.

Les observations des inclusions vitreuses au microscope optique ainsi qu'au MEB permettent d'en dégager deux types. La première catégorie correspond à des inclusions de tailles généralement petites (< 50 µm) et de formes régulières (figure II.21 A, C, D, E et F). La seconde catégorie correspond quant à elle à des inclusions de plus grandes tailles (> 100 µm) et surtout de formes plus irrégulières (figure II.21 B). On retrouve des inclusions vitreuses dans les plagioclases (figure II.21 A, B et F), dans les orthopyroxènes (figure II.21 C et D) ainsi que dans les titano-magnétites (figure II.21 E). Toutes ces inclusions sont de couleur brune et certaines présentent des petits cristaux (figure II.21 F) mais l'on n'observe pas de différence notable entre les différents produits de l'éruption. Les inclusions qui ont cristallisé ne seront pas analysées pour la suite de cette étude.

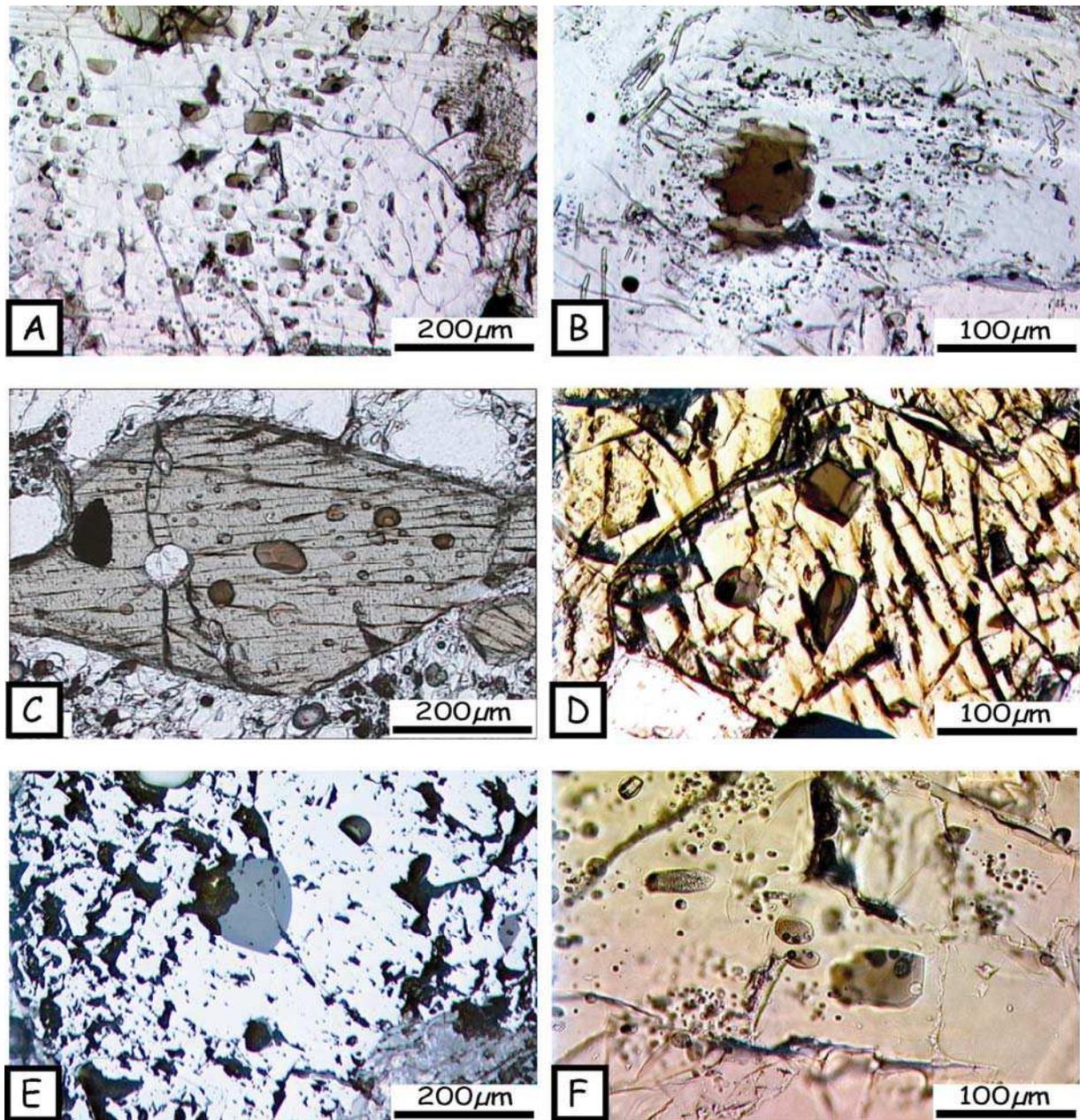


Figure II.21 : Planche photographique des inclusions vitreuses vues au microscope optique (LPNA). A, B et F dans plagioclase (1215B2), C et D dans orthopyroxène (125Eb), E dans titano-magnétite (1215Eb).

Une quarantaine d'inclusions ont été analysées pour toute la gamme de produit émis lors de l'éruption de 1440 AD. Avant d'étudier en détail leur composition, il est nécessaire de s'assurer de la qualité de l'inclusion et surtout de voir si elle n'a pas interagit avec son minéral hôte. On peut vérifier l'intégrité des inclusions en examinant si elle présente un enrichissement (ou appauvrissement) anormal en un élément qui constitue le minéral hôte. Par

exemple, la figure II.22 illustre les teneur en CaO des inclusions vitreuses piégées dans les plagioclases et la teneur moyenne en CaO du plagioclase. Nos analyses ont montré que la plupart des inclusions semblaient ne pas avoir réagi avec leur minéral hôte.

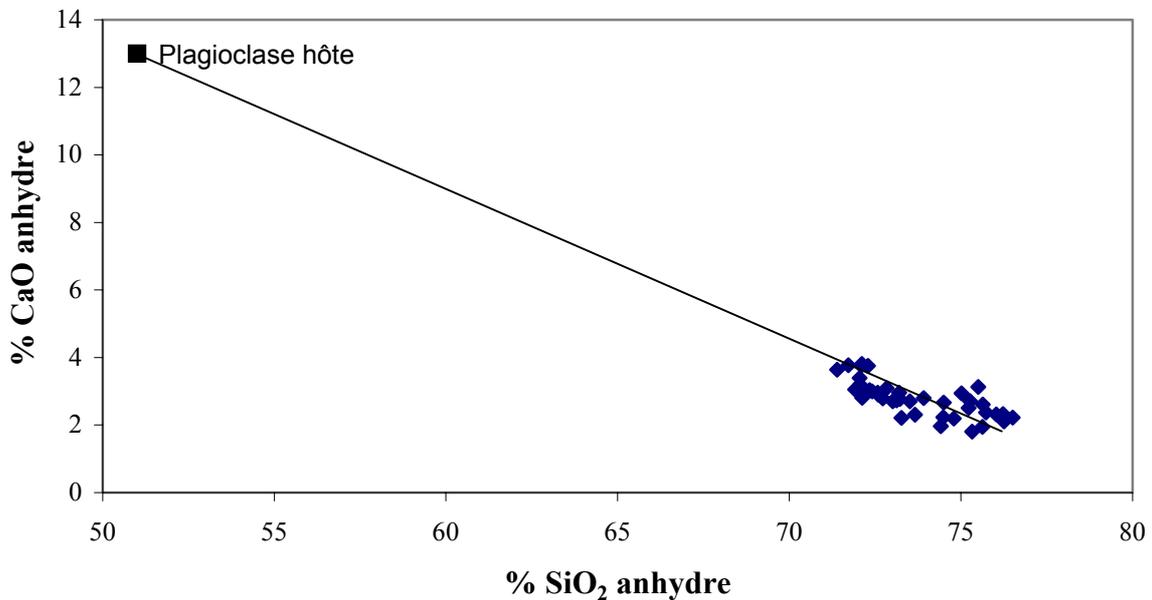


Figure II.22 : Vérification de la qualité des inclusions vitreuses piégées dans les plagioclases de l'échantillon 1215Eb.

Les tableaux II.12, II.13 et II.14 représentent respectivement les compositions chimiques des inclusions vitreuses recalculées à 100% (c'est à dire ne tenant pas compte de la teneur en eau) de l'andésite 1215Eb, de l'échantillon intermédiaire 1215B2 et de l'andésite basique 1215G. On s'aperçoit sur ces tableaux que toutes nos inclusions sont de nature rhyolitique.

Les figures II.23 et II.24 font apparaître les variations des compositions des inclusions vitreuses en fonction de la composition du produit émis. En effet, il apparaît que les inclusions de la ponce andésitique sont plus riches en SiO₂ que celle des échantillons scoriacés ou de composition intermédiaire. La figure II.23 montre que les inclusions de la ponce andésitique possèdent des teneurs en SiO₂ qui varient de 74 à 76.5 % pds pour des teneurs en Al₂O₃ entre 11.8 et 12.6 % pds. En ce qui concerne les inclusions des termes intermédiaires et plus basiques, il apparaît une large gamme de teneur en SiO₂ allant de 71.5 à plus de 75 % pds pour des teneurs en Al₂O₃ allant de 12.7 à 13.7. La figure II.24 fait apparaître que les inclusions vitreuses de l'andésite ont des teneurs en CaO équivalentes à

celles des inclusions des termes de composition intermédiaire mais légèrement plus élevé que celles des échantillons plus basiques. Après vérification, les variations de la composition chimique des inclusions au sein d'un même échantillon ne sont pas dues à des interactions avec le minéral hôte. Par contre, ces variations peuvent peut être s'expliquer par des interactions avec le liquide interstitiel pour certaines inclusions proches des bords des minéraux ainsi que celles qui sont recoupées par des fractures du minéral hôte. Seule une comparaison des compositions des inclusions vitreuses avec la composition du verre interstitiel pourra valider ou non cette hypothèse.

	Inclusion 1 (Plag)	Inclusion 2 (Plag)	Inclusion 3 (Plag)	Inclusion 4 (Plag)	Inclusion 5 (Opx)
SiO ₂	74.19	75.35	75.49	75.99	74.93
TiO ₂	0.45	0.41	0.35	0.42	0.45
Al ₂ O ₃	12.36	12.06	12.46	12.44	11.91
FeO	3.22	2.60	2.95	2.67	2.70
MgO	0.60	0.59	0.70	0.55	0.50
CaO	2.65	2.60	2.37	2.32	2.70
Na ₂ O	4.16	3.73	3.11	3.06	4.31
K ₂ O	1.94	2.28	2.25	2.25	2.06
Total	92.51	94.34	92.18	95.02	95.35
H ₂ O % pds	5.34	3.53	5.67	2.86	2.54
S (ppm)	245	214	233	nd	nd

^a Les données sont normalisées à 100% sur une base anhydre. Le total qui est reporté est le total original non normalisé.

Les teneurs en H₂O sont obtenues par la méthode de la différence à 100% à la microsonde électronique.

nd : non déterminée

Tableau II.12 : Sélection d'analyses d'inclusions vitreuses dans l'échantillon 1215Eb^a.

II. L'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe.

	Inclusion 1 (Plag)	Inclusion 7 (Plag)	Inclusion 8 (Opx)	Inclusion 9 (Plag)	Inclusion 11 (Opx)	Inclusion 12 (Plag)	Inclusion 10 (Plag)	Inclusion 3 (Plag)	Inclusion 2 (Plag)	Inclusion 6 (Plag)
SiO ₂	73.92	72.06	72.60	73.22	72.09	71.72	72.34	73.20	73.13	72.73
TiO ₂	0.51	0.65	0.44	0.49	0.89	0.91	0.72	0.69	0.59	0.61
Al ₂ O ₃	13.58	13.12	13.08	13.05	13.03	13.70	13.37	12.80	13.47	13.21
FeO	2.77	4.21	3.93	3.82	4.25	4.44	4.30	3.83	3.84	3.71
MgO	0.48	0.87	0.99	0.74	0.93	0.68	0.63	0.59	0.44	0.70
CaO	2.80	3.20	2.90	2.77	3.76	3.77	3.04	2.96	2.73	2.79
Na ₂ O	3.86	3.84	4.05	3.93	3.36	2.92	3.76	3.34	3.87	3.66
K ₂ O	2.07	2.05	2.01	1.99	1.69	1.86	1.85	2.58	1.93	2.60
Total	92.41	94.48	92.24	94.64	92.67	92.33	92.00	93.26	94.59	95.42
H ₂ O % pds	5.4	3.4	5.6	3.2	5.2	5.5	5.8	4.6	3.3	2.5
S (ppm)	224	263	250	243	495	256	184	230	231	256

^a Les données sont normalisées à 100% sur une base anhydre. Le total qui est reporté est le total original non normalisé.

Les teneurs en H₂O sont obtenues par la méthode de la différence à 100% à la microsonde électronique.

Tableau II.13 : Sélection d'analyses d'inclusions vitreuses dans l'échantillons 1215b2^a.

	Inclusion 1 (Plag)	Inclusion 2 (Plag)	Inclusion 3 (Plag)	Inclusion 4 (Plag)	Inclusion 5 (Plag)	Inclusion 6 (Plag)
SiO ₂	73.36	72.99	74.20	75.04	74.14	70.53
TiO ₂	0.55	0.45	0.37	0.54	0.52	0.38
Al ₂ O ₃	12.71	12.87	12.68	12.45	12.41	14.61
FeO	3.69	4.27	3.77	3.57	4.34	3.31
MgO	0.64	0.67	0.26	0.11	0.21	0.50
CaO	2.29	2.21	2.22	1.80	1.96	3.16
Na ₂ O	4.12	3.87	3.92	3.84	3.79	3.09
K ₂ O	2.22	2.28	2.19	2.27	2.26	4.11
Total	94.88	95.94	92.38	93.57	94.45	93.45
H ₂ O % pds	3.00	1.96	5.48	4.30	3.43	4.42
S (ppm)	217	236	296	255	424	222

^a Les données sont normalisées à 100% sur une base anhydre. Le total qui est reporté est le total original non normalisé.

Les teneurs en H₂O sont obtenues par la méthode de la différence à 100% à la microsonde électronique.

Tableau II.14 : Sélection d'analyses d'inclusions vitreuses dans l'échantillons 1215G^a.

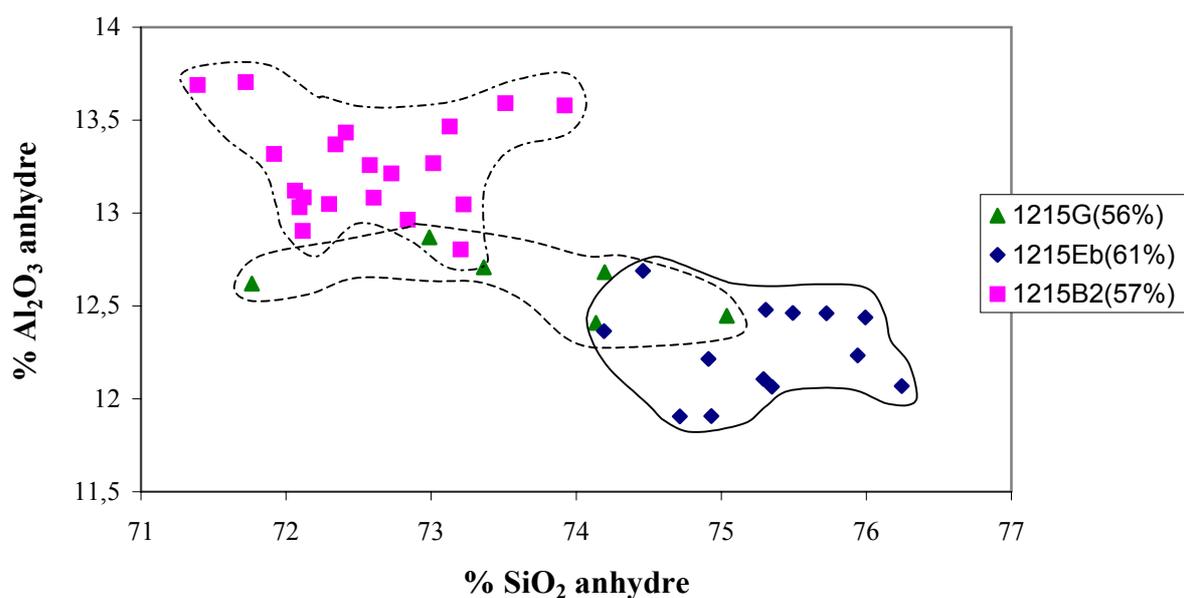


Figure II.23 : Diagramme SiO₂ vs Al₂O₃ de représentation des compositions des inclusions vitreuses des différents produits émis lors de l'éruption de 1440 AD.

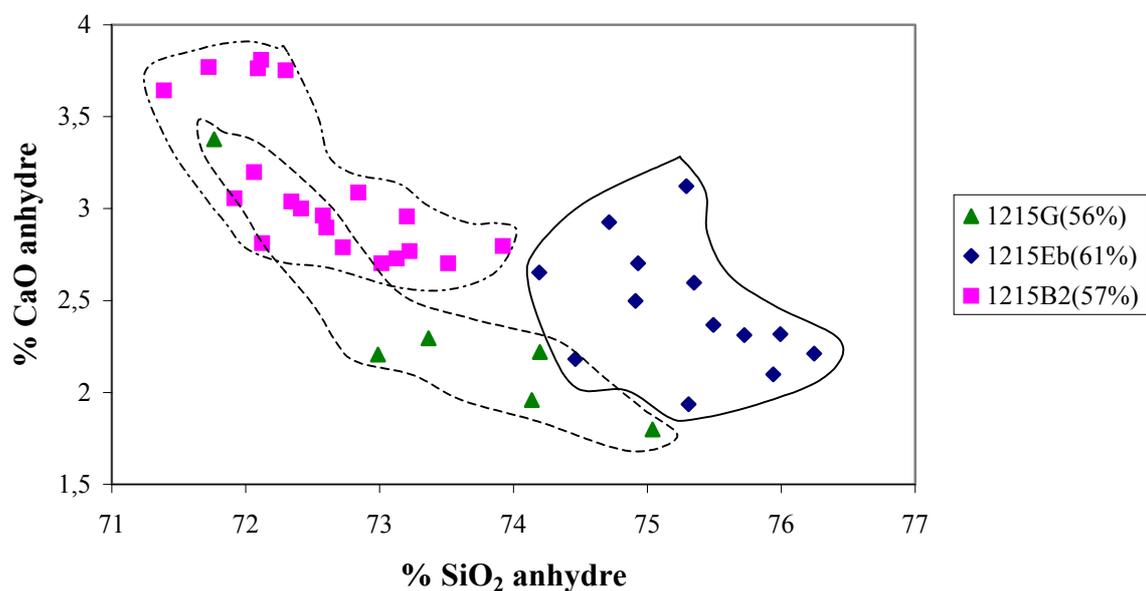


Figure II.24 : Diagramme SiO₂ vs CaO de représentation des compositions des inclusions vitreuses des différents produits émis lors de l'éruption de 1440 AD.

II.1.5.2) Les verres interstitiels

Comme pour les inclusions vitreuses, les verres interstitiels sont analysés afin de caractériser les éventuelles différences entre les différents produits émis. Les conditions analytiques sont exactement les mêmes que pour les inclusions vitreuses.

A partir d'observations au microscope optique et au MEB, on s'aperçoit que la mésostase de tous les produits est une mésostase hyaline. En effet, ces mésostases ne présentent que quelques rares microlites.

Les tableaux II.15, II.16 et II.17 présentent les compositions chimiques moyennes en poids d'oxydes (avec écarts types) des verres interstitiels des différents produits émis lors de l'éruption de 1440 AD.

Il apparaît tout d'abord que tous les verres interstitiels naturels sont de composition rhyolitique. Les figures II.25 et II.26 nous permettent de comparer les variations de la composition chimique du verre interstitiel en fonction de la nature de l'échantillon. La figure II.25 montre que la composition chimique des mésostases est variable en fonction de la composition de la roche. En effet, l'échantillon le plus différencié, c'est à dire l'échantillon andésitique (62 % SiO_2), possède une mésostase dont la teneur en SiO_2 varie de 73 à 75 % pds et entre 12 et 12.5 % pds pour la teneur en Al_2O_3 . L'échantillon de composition intermédiaire présente un verre interstitiel dont la teneur en SiO_2 varie entre 71.5 et 73 % pds et 12.5 à 12.8 % pds pour l' Al_2O_3 . L'échantillon le moins différencié possède quant à lui des mésostases dont la teneur en SiO_2 varie entre 70 et 72.5 % pds et de 12.5 à 13.5 % pds pour l' Al_2O_3 .

La figure II.26 montre les variations de la teneur en CaO des mésostases en fonction de la teneur en SiO_2 . Il apparaît que la mésostase de l'échantillon le plus différencié est la plus pauvre en CaO (2 à 2.5 % pds). Il apparaît aussi une petite lacune dans la teneur en CaO entre l'échantillon le plus différencié et l'échantillon de composition intermédiaire.

II. L'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Moyenne (n=14) ^b
SiO ₂	73.45	73.06	73.57	73.79	74.04	75.08	73.79	74.09	74.93	74.16 (0.60) ^c
TiO ₂	0.28	0.52	0.35	0.38	0.38	0.32	0.37	0.43	0.38	0.39 (0.07)
Al ₂ O ₃	12.32	12.23	12.05	12.00	12.04	12.09	12.28	12.60	12.13	12.23 (0.16)
FeO	5.20	5.42	5.47	4.89	5.32	3.96	4.83	4.15	4.20	4.63 (0.56)
MnO	0.26	0.00	0.18	0.61	0.12	0.50	0.00	0.38	0.00	0.24 (0.19)
MgO	0.39	0.39	0.47	0.40	0.36	0.39	0.36	0.43	0.43	0.40 (0.05)
CaO	2.19	2.37	2.10	2.31	2.11	2.37	2.50	2.25	2.30	2.25 (0.12)
Na ₂ O	3.69	3.74	3.80	3.71	3.54	3.30	3.77	3.64	3.50	3.62 (0.14)
K ₂ O	2.15	2.24	1.94	1.91	2.10	1.98	2.10	2.03	2.13	2.06 (0.10)
Total	101.35	98.84	100.91	97.24	101.44	100.84	100.85	101.68	100.33	100.26 (1.43)
H ₂ O ^d										0.47

^a Les données sont normalisées à 100% sur une base anhydre. Le total qui est reporté est le total original non normalisé.

^b le nombre entre parenthèses correspond au nombre d'analyses.

^c écart-type

^d Les teneurs en H₂O sont obtenues par la méthode de la différence à 100% à la microsonde électronique.

Tableau II.15 : Sélection d'analyses du verre interstitiel dans l'échantillon 1215Eb^a.

	1	2	3	4	5	6	Moyenne (n=6) ^b
SiO ₂	71.59	72.70	71.95	71.55	70.15	72.15	71.68 (0.86) ^c
TiO ₂	0.70	0.49	0.54	0.62	0.63	0.77	0.62 (0.10)
Al ₂ O ₃	12.85	12.70	12.52	12.48	13.78	12.71	12.84(0.48)
FeO	5.75	4.85	5.27	5.72	5.15	5.23	5.33 (0.35)
MnO	0.00	0.00	0.28	0.35	0.15	0.22	0.17 (0.14)
MgO	0.74	0.77	0.72	0.82	0.73	0.75	0.76 (0.04)
CaO	3.09	3.03	3.15	3.29	3.77	2.96	3.21 (0.29)
Na ₂ O	3.29	3.52	3.56	3.25	3.52	3.32	3.41 (0.14)
K ₂ O	2.00	1.94	2.01	1.91	2.08	1.89	1.97 (0.07)
Total	101.58	100.41	101.11	102.10	101.14	101.01	101.22 (0.57)
H ₂ O ^d							0.88

^a Les données sont normalisées à 100% sur une base anhydre. Le total qui est reporté est le total original non normalisé.

^b Le nombre entre parenthèses correspond au nombre d'analyses.

^c écart-type

^d Les teneurs en H₂O sont obtenues par la méthode de la différence à 100% à la microsonde électronique.

Tableau II.16 : Sélection d'analyses du verre interstitiel dans l'échantillon 1215B2^a.

	1	2	3	4	5	6	Moyenne (n=6) ^b
SiO ₂	71.04	71.64	72.37	70.32	70.40	69.86	70.94 (0.94) ^c
TiO ₂	0.66	0.67	0.52	0.60	0.69	0.73	0.65 (0.07)
Al ₂ O ₃	12.59	12.77	12.52	12.75	12.63	13.41	12.78 (0.32)
FeO	5.58	4.82	5.05	6.15	6.50	6.02	5.69 (0.66)
MnO	0.40	0.25	0.21	0.16	0.33	0.16	0.25 (0.09)
MgO	0.75	0.83	0.75	0.95	0.74	0.76	0.80 (0.08)
CaO	3.35	3.04	3.13	3.40	3.20	3.60	3.29 (0.20)
Na ₂ O	3.63	3.74	3.52	3.78	3.59	3.56	3.64 (0.10)
K ₂ O	2.00	2.07	1.94	1.85	1.85	1.90	1.94 (0.09)
Total	101.16	99.02	99.36	100.83	101.71	101.48	100.59 (1.13)
H ₂ O ^d							0.56

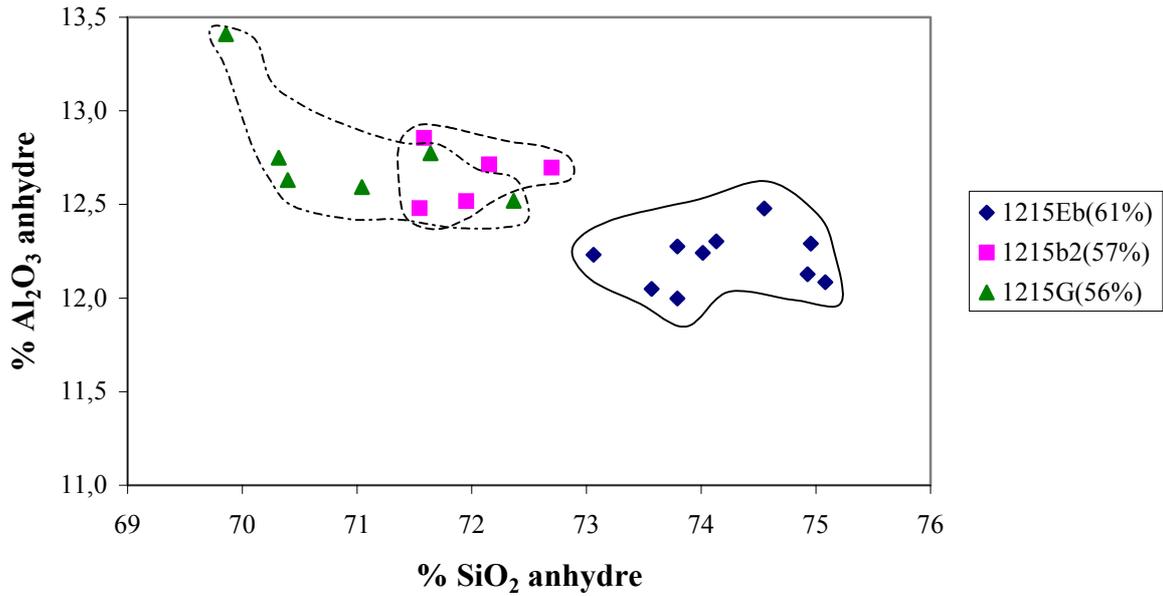
^a Les données sont normalisées à 100% sur une base anhydre. Le total qui est reporté est le total original non normalisé.

^b Le nombre entre parenthèses correspond au nombre d'analyses.

^c écart-type.

^d Les teneurs en H₂O sont obtenues par la méthode de la différence à 100% à la microsonde électronique.

Tableau II.17 : Sélection d'analyses du verre interstitiel dans l'échantillon 1215G^a.



II.1.5.3) Les teneurs en eau des verres

Comme pour la composition chimique, la mesure des teneurs en volatils des inclusions vitreuses peut être un outil puissant pour la détermination des teneurs en volatils au sein de la chambre magmatique au moment du piégeage de l'inclusion (Johnson et al., 1994; Wallace et al., 1995; Rutherford et Devine, 1996; Zhang et al., 1997; Martel et al., 1998). Au contraire, la mesure des volatils au sein des mésostases nous permet de quantifier le dégazage que subit le magma dans le conduit volcanique au cours de l'éruption.

L'eau étant le volatil le plus abondant dans les inclusions vitreuses, il nous a été possible de le mesurer avec deux outils différents : la méthode de la différence à 100 % à la microsonde électronique et la spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR). Pour mener à bien ces mesures, nous avons utilisé les mêmes inclusions que pour les analyses des compositions chimiques.

II.1.5.3.1) Mesure de la teneur en eau par la méthode de la différence à 100% à la microsonde électronique

Le protocole détaillé de la méthode de la différence à 100 % à la microsonde électronique est exposé en annexe 1.1. Les teneurs ainsi mesurées sont reportées dans les tableaux II.12, II.13 et II.14 pour les inclusions vitreuses et dans les tableaux II.15, II.16 et II.17 pour les verres interstitiels.

Pour les inclusions vitreuses, nous avons dans un premier temps examiné l'influence éventuelle du minéral hôte sur la teneur en eau mais il n'apparaît pas de dépendance. L'ensemble des mesures de teneurs en eau effectuées est résumé dans le tableau II.18. Les figures II.27, II.28 et II.29 montrent l'ensemble des mesures obtenues sur les inclusions vitreuses. Les figures II.30, II.31 et II.32 montrent l'ensemble des mesures effectuées sur les verres interstitiels.

	Inclusions vitreuses			Verres interstitiels		
	Teneurs en eau (% pds)			Teneurs en eau (% pds)		
	Moyenne ^a	Min	Max	Moyenne ^a	Min	Max
1215Eb	2.76 (13)	1.40	5.67	1.11 (6)	0.12	2.46
1215B2	3.66 (19)	1.91	5.50	0.88 (5)	0.18	1.59
1215G	3.15 (6)	0.77	5.47	0.96 (6)	0.53	1.48

^a Le nombre entre parenthèses correspond au nombre de mesures

Tableau II.18 : Tableau de synthèse des différentes teneurs en eau mesurées dans les inclusions vitreuses et dans les verres interstitiels par la méthode de la différence à 100% à la microsonde électronique.

Les inclusions vitreuses de l'échantillon acide présentent une teneur en eau moyenne de 2.76 % pds pour une valeur maximale de 5.67 % pds et une valeur minimale de 1.40 % pds (tableau II.18). Il apparaît sur la figure II.27 que les teneurs en eau semblent présenter une distribution bi-modale avec un groupe d'inclusions de teneurs en eau supérieures à 5 % pds et un groupe dont les teneurs en eau sont inférieures à 3.5 % pds. Les inclusions vitreuses de l'échantillon de composition intermédiaire présentent une teneur en eau moyenne de 3.66 % pds pour une valeur maximale de 5.5 % pds et une valeur minimale de 1.91 % pds (tableau II.18). Comme précédemment il apparaît sur la figure II.28 une distribution bi-modale des teneurs en eau. Enfin les inclusions de l'échantillon le plus basique présentent une teneur en eau moyenne de 3.15 % pds pour une valeur maximale de 5.47% pds et une valeur minimale de 0.77 % pds. Cependant, la figure II.29 ne fait pas apparaître de distribution bi-modale des teneurs en eau comme pour les deux échantillons précédents.

Le verre interstitiel de l'échantillon acide présente une teneur en eau moyenne de 1.11 % pds pour une valeur maximale de 2.46 % pds et une valeur minimale de 0.12 % pds (tableau II.18 et figure II.30). Le verre interstitiel de l'échantillon de composition intermédiaire présente une teneur en eau moyenne de l'ordre de 0.88 % pds pour une valeur maximale de 1.59 % pds et une valeur minimale de 0.18 % pds (tableau II.18 et figure II.31). Enfin le verre interstitiel de l'échantillon basique présentent une teneur en eau moyenne de 0.96 % pds pour une valeur maximale de 1.48 % pds et une valeur minimale de 0.53 % pds (tableau II.18 et figure II.32).

Il apparaît sur le tableau II.18 une grande variabilité des teneurs en eau des inclusions vitreuses. Cette variabilité peut s'expliquer par deux phénomènes : le fait que certaines inclusions aient perdu une partie de leur eau ou bien un zonage de la teneur en eau du réservoir. Dans ce cas, la valeur moyenne que l'on a calculée ne nous apporte pas un renseignement fiable sur la teneur en eau. Il est donc plus judicieux d'examiner la valeur

maximale mesurée qui doit correspondre à la teneur en eau du magma (Johnson et al., 1994). Il apparaît dans le tableau II.18 que cette valeur maximale est constante pour les trois produits étudiés. Cette valeur est très proche de 5.5 % pds. On peut donc considérer que cette valeur reflète bien la teneur en eau maximale du magma dans la chambre magmatique.

En ce qui concerne les verres interstitiels, on observe une légère variabilité dans les teneurs maximales de teneur en eau. Cette variabilité peut s'interpréter par une différence de profondeur de dégazage. Ce sont les verres interstitiels de l'andésite qui traduisent le dégazage le plus profond (teneur en eau maximale de 2.5 % pds) alors que pour l'échantillon de composition intermédiaire et plus basique, les teneurs en eau maximales des verres interstitiels sont très proches (environ 1.5 % pds) traduisant de ce fait un dégazage plus superficiel. Il est intéressant de noter que la teneur en eau maximale des verres interstitiels (2.5 % pds) correspond à la gamme minimale de teneur en eau des inclusions vitreuses de ce même produit. On peut donc conclure que ces inclusions vitreuses les moins riche en eau (qui ont fuies) ont probablement subi le même dégazage que les verres interstitiels. Le même phénomène est observable dans les autres échantillons. L'étude des verres interstitiels montre que les échantillons ont subi un dégazage différent en terme de profondeur.

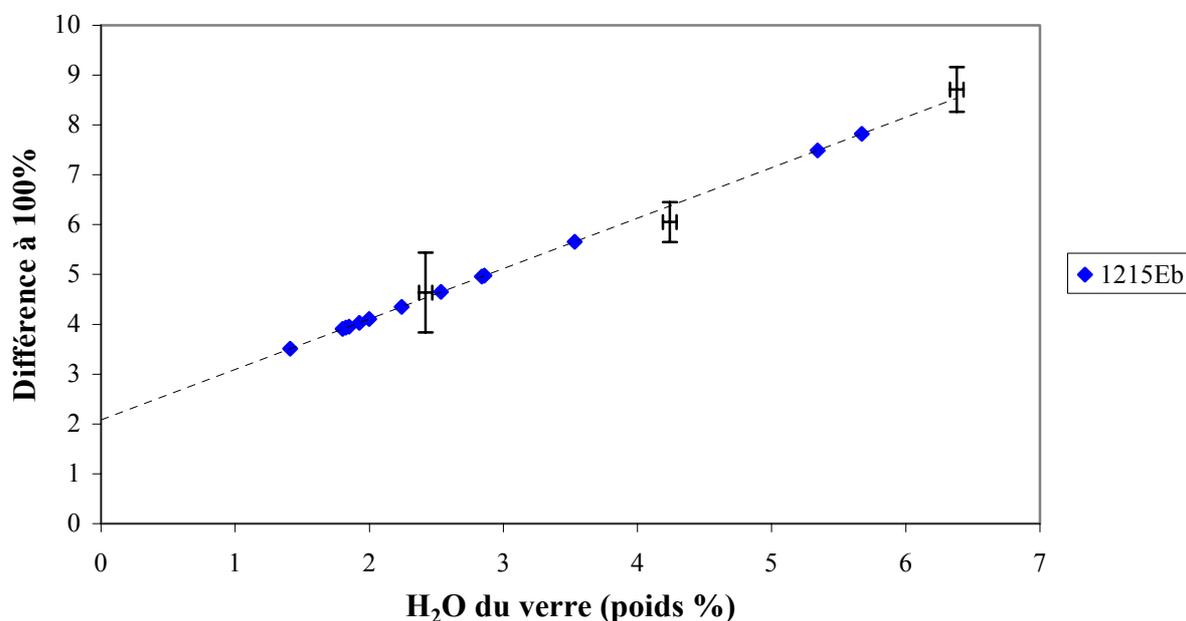


Figure II.27 : Teneurs en eau des inclusions vitreuses de l'échantillon andésitique déterminées par la méthode de la différence à 100 % à la microsonde électronique.

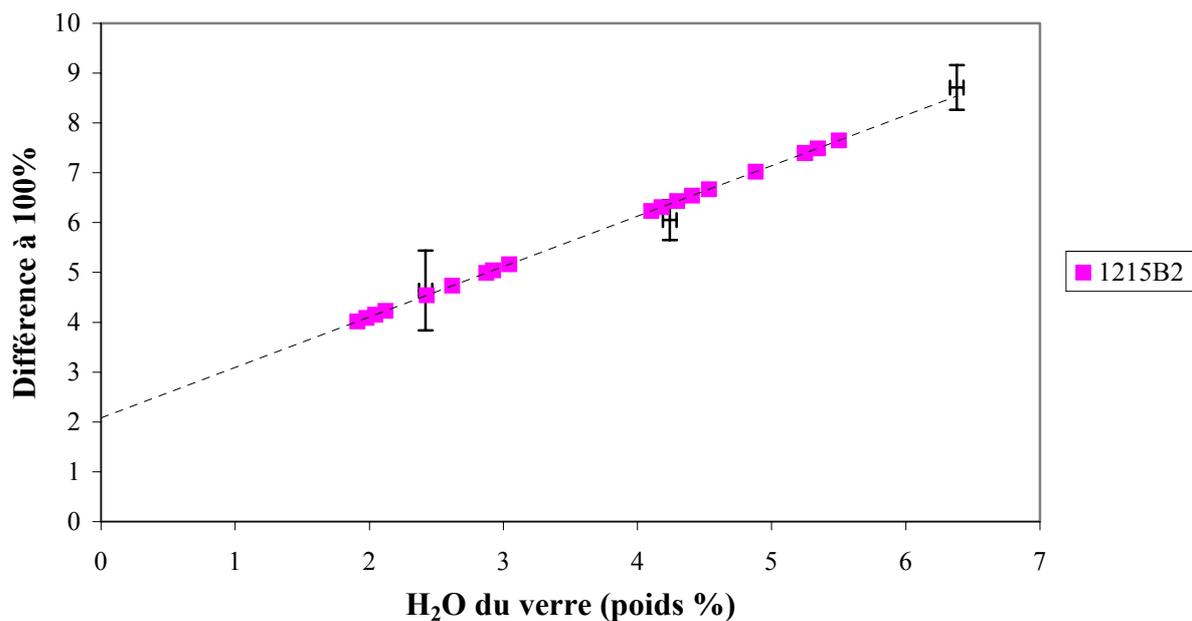


Figure II.28 : Teneurs en eau des inclusions vitreuses de l'échantillon de composition intermédiaire déterminées par la méthode de la différence à 100 % à la microsonde électronique.

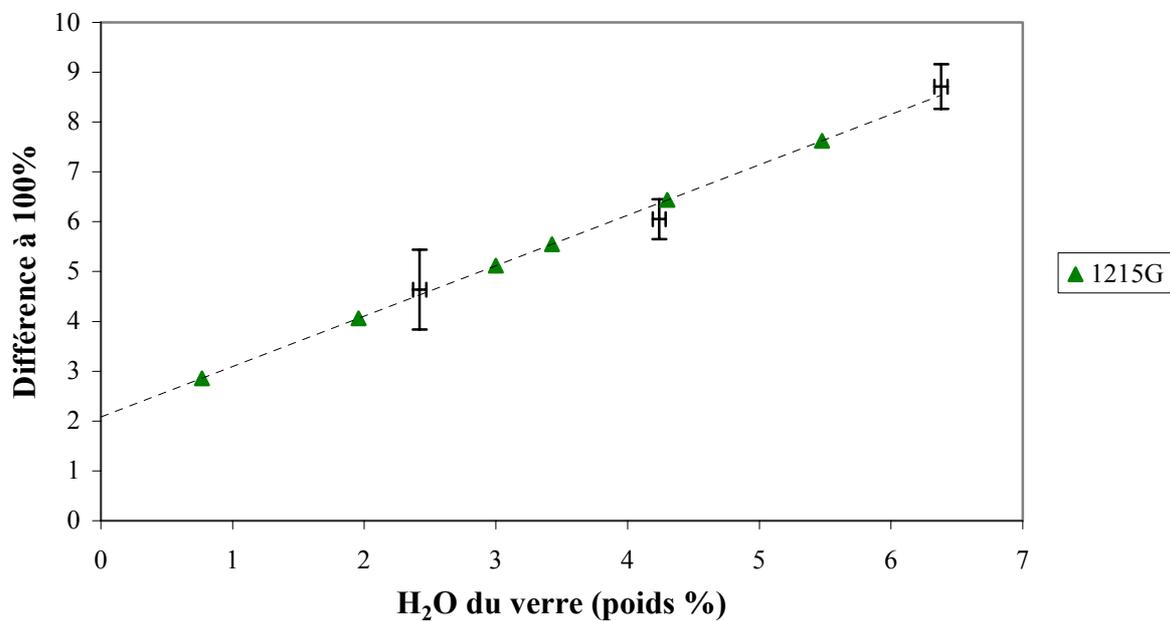


Figure II.29 : Teneurs en eau des inclusions vitreuses de l'échantillon andésitique basique déterminées par la méthode de la différence à 100 % à la microsonde électronique.

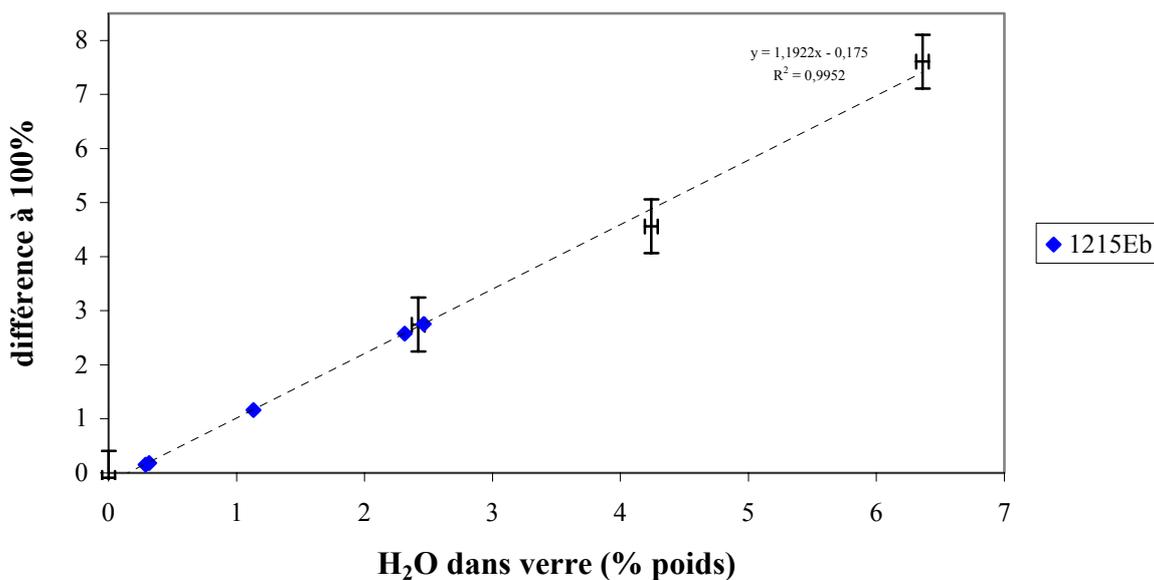


Figure II.30 : Teneurs en eau des mésostases de l'échantillon andésitique déterminées par la méthode de la différence à 100 % à la microsonde électronique.

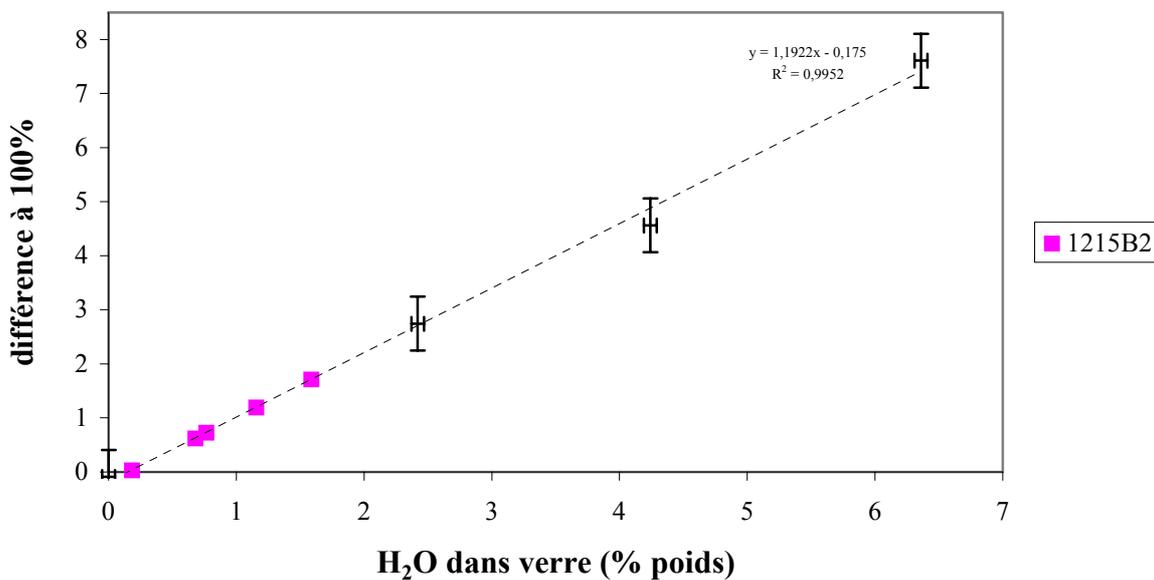


Figure II.31 : Teneurs en eau des mésostases de l'échantillon de composition intermédiaire déterminées par la méthode de la différence à 100 % à la microsonde électronique.

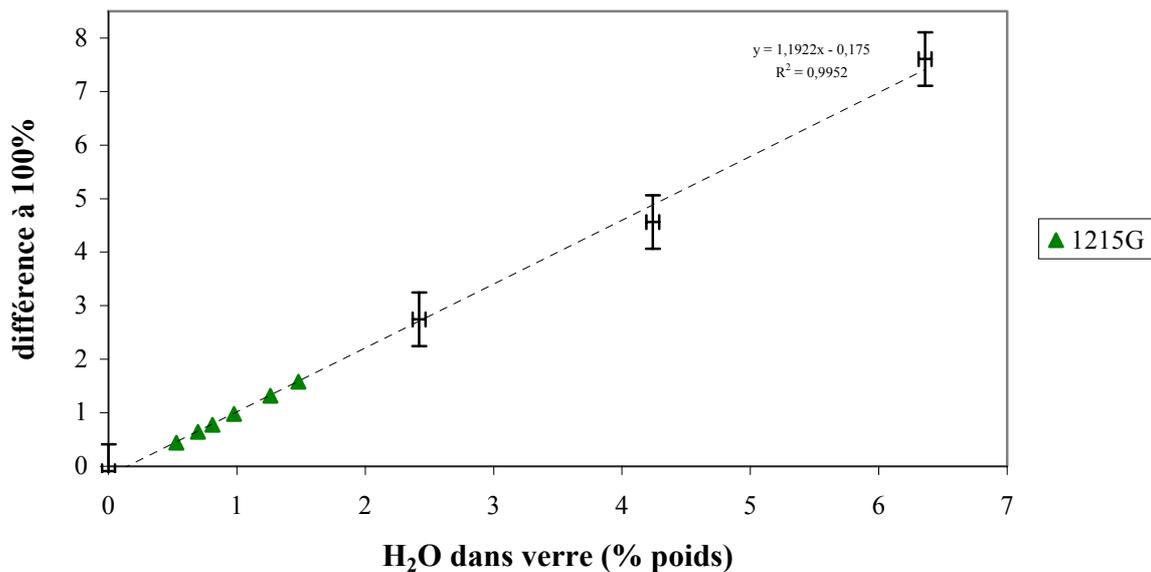


Figure II.32 : Teneurs en eau des mésostases de l'échantillon andésitique basique déterminées par la méthode de la différence à 100 % à la microsonde électronique.

II.1.5.3.2) Analyses par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Afin de compléter nos mesures de teneur en eau dans nos verres naturels obtenues par la méthode de la différence à 100 %, nous avons tenté d'utiliser la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier. Tous les détails de cette méthode sont expliqués en annexe 1.3.

Tout d'abord, seules les inclusions vitreuses ont pu être analysées par infra-rouge. En effet, cette méthode nécessite que l'échantillon soit très finement double-poli (< 50 microns pour cette étude) et il n'est pas possible d'obtenir cette finesse de poli sur le verre interstitiel. De plus, les inclusions ne sont pas les mêmes que lors des mesures par différence à 100 %. En effet, la méthode par différence à 100 % est effectuée sur lames minces ou sur sections polies alors que la spectroscopie infrarouge est menée sur des minéraux préalablement séparés du verre interstitiel pour réaliser le double-poli. Toutes les inclusions vitreuses sont issues de plagioclases extraits d'une ponce blanche de composition andésitique (SG5A-2, tableau II.1).

Le spectromètre utilisé est de type FT-IR Magna 760 NICOLET™ couplé avec un microscope NICPLAN NICOLET™. Ce spectromètre est équipé d'un système de purge automatique afin de supprimer toute trace d'humidité qui perturberait les mesures. La source infrarouge est une lampe blanche. La séparatrice est en CaF₂ et le détecteur est de type MCT-A. Le domaine spectral mesuré est compris entre 2000 cm⁻¹ et 6000 cm⁻¹ avec une résolution

de 2 cm^{-1} . La taille du faisceau infrarouge est contrôlé entre 30 et 100 microns (déterminé en fonction de la taille des inclusions vitreuses) par un système de double masquage et de diaphragme. Dans ces conditions analytiques, 128 "scans" sont nécessaires pour obtenir un spectre exploitable faiblement bruité et assez précis pour y effectuer des mesures de hauteurs de bandes.

	Epaisseur (d) μm	Densité (ρ) g/cm^3	A_{4500} abs	A_{5200} abs	Teneur en eau (% poids)
pl5.01	38	2.35	0,0350	0,0086	5,32
Pl6.03	80	2.35	0,0410	0,0090	2,88
Pl6.02	80	2.35	0,0517	0,0051	3,19
pl1.01	60	2.35	0,0188	0,0239	3,64
pl11.02	40	2.35	0,0186	0,0130	3,88
pl11.01	50	2.35	0,0100	0,0070	1,67
pl14.01	50	2.35	0,0170	0,0040	1,94
pl12.01	40	2.35	0,0107	0,0108	2,71

Tableau II.19 : Sélection de mesures de teneur en eau par spectroscopie infrarouge sur des inclusions vitreuses piégées au sein de plagioclases.

Le tableau II.19 fait apparaître une grande variabilité en terme de teneur en eau des inclusions vitreuses. En effet, on observe que les valeurs oscillent entre 1.64 % pds et 5.32 % pds. Si l'on compare ces valeurs avec les teneurs obtenues par la méthode de la différence à 100 % (tableau II.18 et figure II.27), on remarque une excellente correspondance. La gamme de teneur en eau trouvée est exactement la même. Ceci renforce donc la fiabilité de nos déterminations des teneurs en eau. Le gros avantage de la spectroscopie infrarouge, outre sa grande sensibilité et sa précision, est qu'elle apporte des renseignements sur la spéciation de l'eau au sein du verre (Stolper, 1982a; Stolper, 1982b; Newman et al., 1986; Ihinger et al., 1994; Behrens, 1995; Holtz et al., 1995; Behrens et al., 1996; Behrens et Nowak, 1997; Schmidt et al., 2001; Chabiron et al., 2004). Il apparaît sur les spectres de la figure II.33 pour l'inclusion la plus riche en eau que la plus grande partie de l'eau se trouve sous la forme H_2O (bande à 5230 cm^{-1}). Les OH sont peu marqués. Ceci est compatible avec les travaux antérieurs sur la spéciation de l'eau dans les rhyolites (Stolper, 1982a; Ohlhorst et al., 2001; Schmidt et al., 2001). Ces auteurs ont déterminé que pour des teneurs en eau supérieures à 4 % pds dans le verre, l'espèce prédominante de l'eau était sous la forme d' H_2O moléculaire.

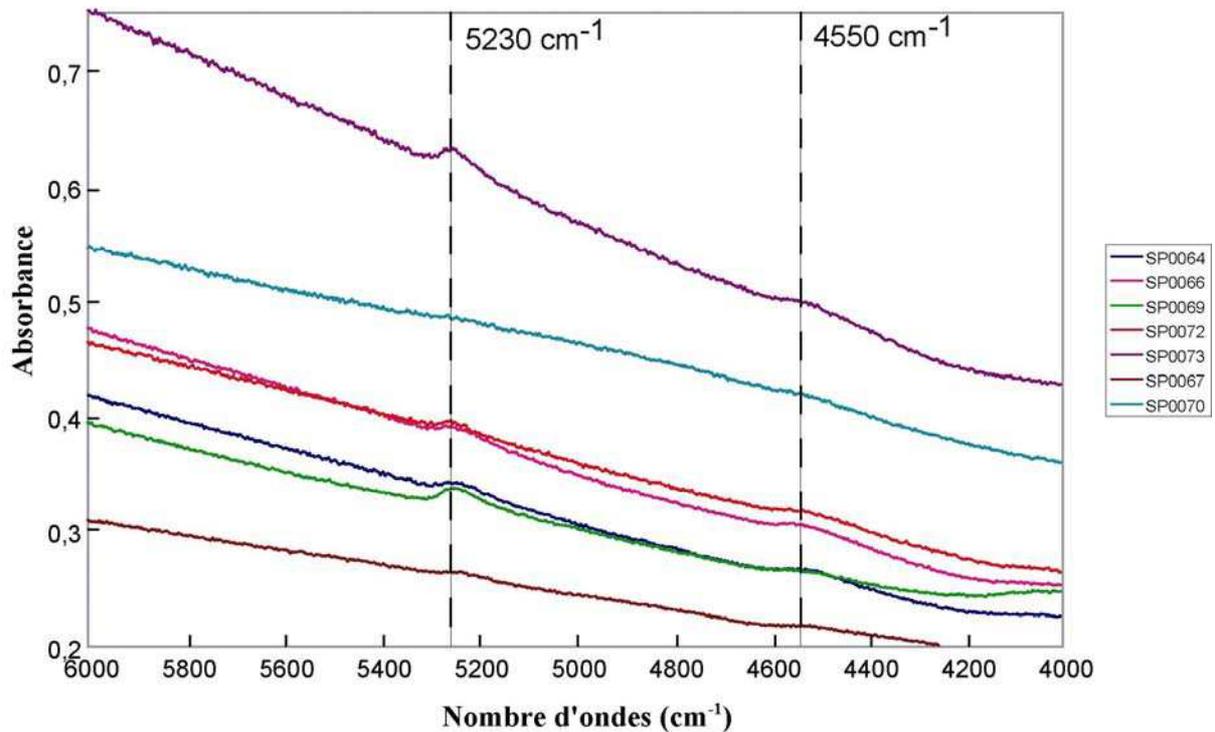


Figure II.33 : Exemple de spectres d'absorption infrarouge obtenus pour les combinaisons à 5200 et 4500 cm^{-1} pour des inclusions vitreuses dans des plagioclasses de SG5A-1.

Si l'on regarde les spectres dans leur globalité (c'est à dire de 2000 cm^{-1} à 6000 cm^{-1} , figure II.34), on s'aperçoit que pour les inclusions les plus fines (environ 30 microns d'épaisseur) la bande d'élongation des OH à 3750 cm^{-1} n'est pas saturée (figure II.34). Ceci est dû à la très faible épaisseur de nos inclusions vitreuses et à leur teneur en eau relativement basse. Il nous est donc possible d'utiliser cette bande pour quantifier notre teneur en eau. La hauteur de cette bande fondamentale est beaucoup plus facile à mesurer que les combinaisons à 4500 cm^{-1} et à 5200 cm^{-1} . Cependant, la détermination des coefficient d'extinction pour cette bande sont plus délicats à déterminer avec précision. En effet, ils varient avec la teneur en eau du verre (Schmidt, 1996; Leschik et al., 2004). Pour notre calcul, nous avons choisi un coefficient déterminé par Leschik et al., 2004 sur une rhyolite de composition relativement proche de celle de nos inclusions vitreuses. Ce coefficient est de 74 $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. On s'aperçoit que les teneurs obtenues sont légèrement plus faible qu'avec les combinaisons à 4500 cm^{-1} et 5200 cm^{-1} , mais la gamme de valeur reste raisonnable (figure II.34). Cette différence peut avoir plusieurs explications. Tout d'abord, les échantillons sont très fins et l'incertitude sur la mesure de l'épaisseur au microscope peut devenir importante. De plus, les inclusions étant extrêmement petites, il est possible que le faisceau infrarouge ait légèrement "mordu" le

plagioclase hôte. Enfin, les coefficients d'absorbance sur la bande à 3570 cm^{-1} sont très peu documentés dans la littérature et surtout ils varient fortement en fonction de la composition chimique du verre et de sa teneur en eau.

L'autre intérêt de la figure II.34 est qu'elle nous offre des renseignements sur le CO_2 présent dans le verre sous la forme moléculaire. En l'occurrence, ici, on voit que le CO_2 est quasiment absent ou alors inférieur au seuil de détection de 20 ppm pour l'appareillage utilisé pour cette étude. En effet, le CO_2 moléculaire forme une bande à 2350 cm^{-1} (Fine et Stolper, 1985; Stolper et al., 1987; Tamic et al., 2001). Les légères oscillations que l'on observe sur la figure II.34 à cette fréquence sont interprétées comme étant dues au CO_2 de l'air qui n'est pas complètement éliminé par la purge automatique du spectromètre.

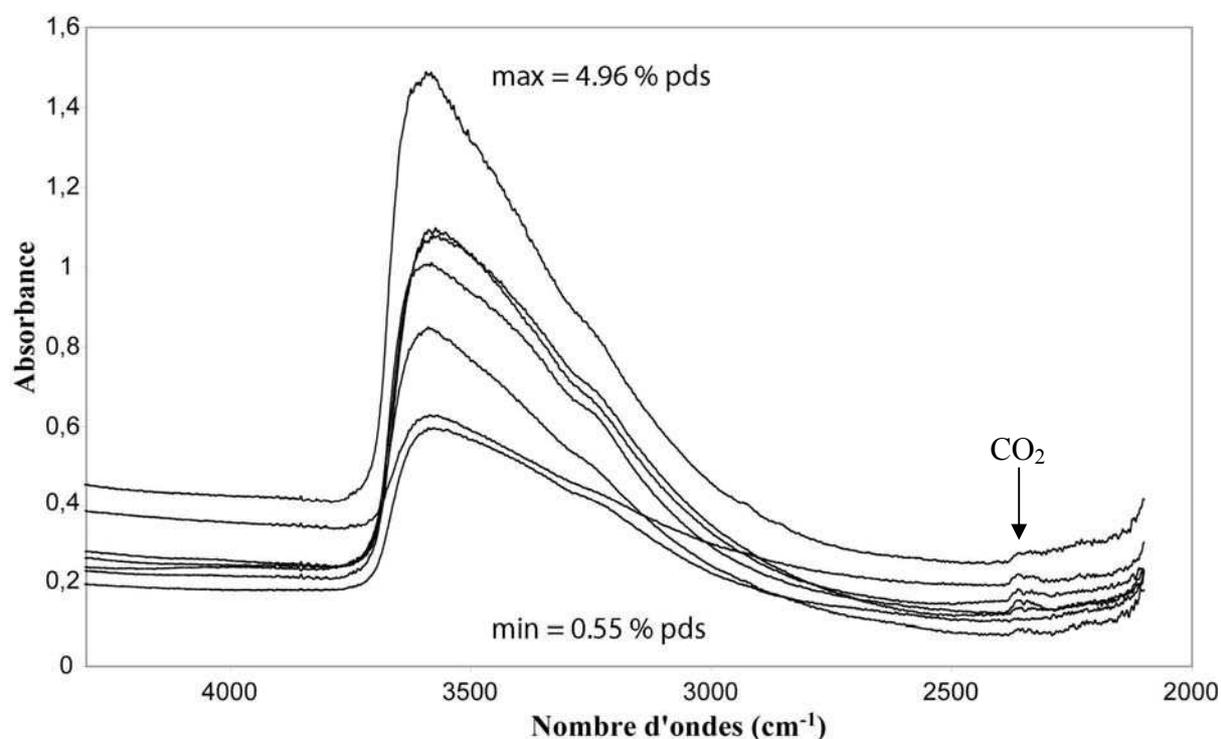


Figure II.34 : Exemple de spectres d'absorption infrarouge obtenus pour la vibration fondamentale de l'eau à 3570 cm^{-1} pour les inclusions vitreuses les moins épaisses dans des plagioclases de SG5A-1.

II.1.5.3.3) Conclusion de l'étude des teneurs en eau des verres naturels

Les teneurs en eau moyennes du verre interstitiel de l'échantillon andésitique (1215Eb) peuvent nous permettre d'estimer la quantité d'eau dégazée lors de l'éruption pour ce produit. Si l'on considère une teneur en eau pré-éruptive de 5.5 % pds (estimée d'après l'étude des

inclusions vitreuses) et sachant que le verre interstitiel présente une teneur en eau moyenne de 2.5 % pds environ dans tous les produits émis, la perte d'eau peut être estimée à 3 % pds soit légèrement plus de 55 % de l'eau qui aurait été dégazée lors de l'éruption. Si l'on calcule la quantité d'eau dégazée pour les produits intermédiaire, pour une même teneur en eau initiale de 5.5 % pds, et une teneur en eau maximale de 1.5 % pds pour les verres interstitiels, on obtient 73 % de l'eau qui a été dégazée. Ceci confirme que l'échantillon andésitique a subi un dégazage plus profond que les produits moins différenciés. Cette différence de profondeur de dégazage pourrait expliquer en partie le changement de dynamisme éruptif observé lors de l'éruption de 1440 AD (chapitre I), l'éruption passant d'un dynamisme plinien à un dynamisme générant des nuées de type "Saint Vincent".

L'étude des teneurs en eau dans les inclusions vitreuses nous permet donc de déterminer une teneur maximale dans le verre de l'ordre de 5.5 % pds. Ceci est une première estimation de la teneur en eau pré-éruptive de la chambre magmatique. Toutefois, elle doit être considérée avec précaution si l'on considère tous les risques de modification des inclusions lors des processus éruptifs. Cette valeur constitue tout de même une base solide pour l'étude expérimentale qui va suivre qui devrait nous permettre de mieux contraindre ce paramètre.

II.1.5.4) Teneur en soufre des inclusions vitreuses

Les analyses du soufre sont effectuées par microsonde électronique (Cameca SX50, service commun BRGM-CNRS orléans). Le principe de la mesure repose sur l'utilisation de verres standards dont on connaît parfaitement la teneur en soufre (Clemente, 1998; Clemente et al., 2004) et de composition relativement proche de nos verres naturels afin d'éviter les effets de matrice. Dans les verres silicatés, il est admis que seules les formes sulfures (S^{2-}) et sulfates (S^{6+}) sont présentes (Ricke, 1960; Schneider, 1970), sous l'une ou l'autre forme ou bien sous les deux formes. La position de la raie $K\alpha$ du soufre est connue pour être dépendante de la valence du soufre. Dans ce dernier cas, la position de la raie $K\alpha$ du soufre se situe entre la position sulfure et la position sulfate. Au début de chaque session d'analyses, les positions des $K\alpha$ sont déterminées à partir de verres standards contenant 750, 1400 et 1900 ppm de soufre (déterminé par voie humide). La différence entre les deux courbes de calibration est significative pour des teneurs en soufre supérieures à 400 ppm (Clemente et al., 2004). Les conditions analytiques de la microsonde électronique sont les suivantes : une

tension d'accélération de 15 kV, un courant échantillon de 50 nA, un faisceau électronique défocalisé à 10*10 microns et un temps de comptage de 50 secondes. La limite de détection de cette technique a été calculée à 80 ppm de soufre (Clemente et al., 2004). Les résultats obtenus sur nos inclusions vitreuses sont reportés sur la figure II.35 et résumés dans le tableau II.20. Il apparaît que les teneur en soufre de nos inclusions vitreuses sont dans tous les cas relativement élevés. En moyenne, nos inclusions possèdent environ 250 ppm de soufre. Les inclusions de l'échantillon le plus acide (1215Eb) sont les plus riches en moyenne mais ceci s'explique par la présence de deux inclusions de teneur anormalement élevée en soufre. Cette teneur élevée en soufre peut être expliquée par la présence probable de pyrrhotites au sein de l'inclusion, ce qui a perturbé l'analyse. On peut donc conclure que quelque soit l'échantillon, la teneur en soufre au sein des inclusions vitreuses est relativement constante autour de 250 ppm. Cependant, ces résultats sont à considérer avec précaution du fait de la technique qui n'est pas extrêmement précise à cause de nos teneurs en soufre plus basses que les standards.

	Teneur en soufre (ppm)			
	n ^a	Min	Max	Moyenne ^b
1215Eb	5	226	495	322 (111)
1215B2	14	184	266	237 (24)
1215G	6	214	296	242 (30)

^a Nombre d'analyses,

^b Moyenne de n analyses. L'écart type est entre parenthèse.

Tableau II.20 : récapitulatif des teneurs en soufre des inclusions vitreuses des produits de l'éruption de 1440 AD.

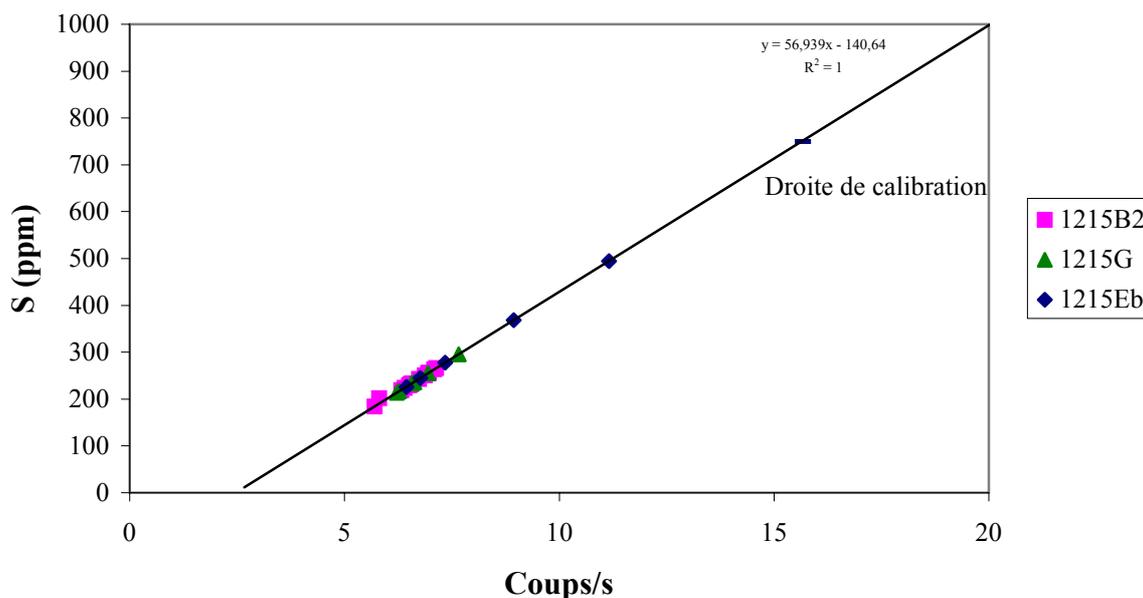


Figure II.35 : Droite de calibration et mesure de la teneur en soufre des inclusions vitreuses par microsonde électronique des produits de l'éruption de 1440 AD.

II.1.6) Première approche des conditions pré-éruptives déduites de l'étude des échantillons naturels

Afin de bien cibler les conditions expérimentales (pression, température, fugacité d'oxygène et teneur en eau) que l'on doit explorer, il est utile d'utiliser les données des échantillons naturels comme première approche pour la détermination des paramètres pré-éruptifs. Ces déterminations vont servir de base pour toutes les expériences d'équilibre de phases qui vont être décrites dans le chapitre suivant.

II.1.6.1) La pression

En terme de conditions pré-éruptives, la pression est directement reliée à la profondeur de la chambre magmatique. Concernant l'éruption de 1440 AD; seule l'absence de l'amphibole peut servir d'indicateur minéralogique permettant de contraindre la pression. En effet, des études expérimentales sur un système relativement proche ont montré que l'amphibole n'est pas stable à des pressions inférieures à 1200 bars et des températures supérieures à 875°C (Barclay et al., 1998; Rutherford et Devine, 2003). De plus, lors de la crise de 1976-1977 de la Soufrière, des données géophysiques nous apportent quelques éléments intéressants. Tout

d'abord, des données magnétiques ont montré l'existence possible d'une chambre magmatique active entre 5 et 8 kilomètres de profondeur sous le sommet de la Soufrière. (Pozzi et al., 1979). Hirn et Michel, 1979, par des observations sismiques lors de la même crise, ont montrés que des foyers sismiques ont migré verticalement depuis une profondeur d'environ 6 kilomètres sous le sommet de la Soufrière. Il est possible que la crise de 1976-1977 soit due à l'activité de la chambre qui a été responsable de l'éruption de 1440 AD. Si l'on considère que la densité de la croûte est de 2.45 g/cm^3 , on obtient une pression lithostatique de 1200 bars pour 5 kilomètres et 1900 bars pour 8 kilomètres.

Pour estimer la pression, il est possible d'utiliser la teneur en eau du liquide magmatique au sein de la chambre. Les inclusions vitreuses possèdent des teneurs en eau maximales de 5.5 % pds. Or, on sait que la solubilité de l'eau est essentiellement fonction de la pression, de la température et de la composition chimique du liquide. Il existe de nombreux modèles de solubilité de l'eau dans les liquides silicatés (Burnham, 1979; Burnham, 1994; Holloway et Blank, 1994; Moore et al., 1998; Zhang, 1999) qui reposent sur des données expérimentales et sur des calculs thermodynamiques. Si l'on calcule la pression pour laquelle la solubilité de l'eau pure est comprise entre 5 et 5.5 % pds, on obtient une pression entre 1750 et 2000 bars (calculée à 900°C) selon le modèle de Burnham (Burnham, 1994). De telles pressions correspondent à des profondeurs de l'ordre de 7 kilomètres pour une densité moyenne des roches de 2.45 g/cm^3 . Il s'agit bien sur de valeurs minimales car il suffit que d'autres espèces (soufre, chlore ou CO_2) soient présentes dans la phase fluide pour que la solubilité de l'eau diminue.

On note que l'accord entre les données géophysiques et les données issues des solubilités de l'eau est correct. On peut donc en déduire que la pression au toit de la chambre magmatique doit se situer entre 1300 bars et 2000 bars.

II.1.6.2) La température et la fugacité d'oxygène

Une première tentative de détermination des conditions de température et de fugacité d'oxygène de la chambre magmatique de l'éruption de 1440AD a été menée par Semet et al., 1981. Pour cela, ils ont utilisé des géothermomètres minéralogiques. Tout d'abord, par le géothermomètre ilménite-magnétite (Buddington et Lindsley, 1964; Powell et Powell, 1977), ils ont obtenu des températures de l'ordre de 950°C pour une fugacité d'oxygène de l'ordre de $\log f\text{O}_2 = -10$ (soit environ $\Delta\text{NNO} +1$) pour l'andésite. Ils ne disposent cependant que de peu d'analyses du fait de la rareté de l'ilménite. D'autre part, ils ont tenté d'appliquer les

géothermomètres orthopyroxène-clinopyroxène et pyroxène-liquide (Wells, 1977; Nielsen et Drake, 1979). Pour la partie la plus acide, ils ont obtenus des température plus élevées de l'ordre de 1020 °C.

Afin de compléter ces données, nous avons entrepris des calculs à partir des compositions des couples d'oxydes ferro-titanés avec les nouvelles formulations du géothermomètre ilménite-magnétite (Andersen et Lindsley, 1988; Ghiorso et Sack, 1991; Ghiorso, 1997). Nous avons donc repris les analyses publiées par Semet et al., 1981 et avons rajouté nos propres analyses des couples d'ilménites et magnétites (Tableau II.9 et II.10). Dans un premier temps, l'équilibre entre les ilménites et les magnétites à été testé grâce à la répartition de leur magnésium et de leur manganèse (Bacon et Hirschmann, 1988). La figure II.36 illustre ce test sur nos couples d'ilménite-magnétite et montre que l'équilibre est respecté. En pratique, deux programmes sont utilisés : le programme QUILF (Andersen et al., 1993) et le programme GEOTHERMOMETER (Ghiorso et Sack, 1991). Les résultats de ces calculs sont reportés dans le tableau II.21 et la figure II.37. Tous les calculs ont été effectués à 2000 bars. Ce choix de la pression n'est pas critique puisque l'équilibre n'est pas dépendant de celle-ci. Le tableau II.21 et la figure II.37 font apparaître que l'accord entre les deux géothermomètres n'est pas très bon en ce qui concerne la température calculée. En effet, sur un même couple d'oxydes, la formulation de Ghiorso et Sack, 1991 donne systématiquement des températures d'environ 100° supérieures aux températures obtenues avec la formulation d'Andersen et al., 1993. En effet, la formulation d'Andersen et al., 1993 donne une gamme de températures allant de 820°C à 892°C pour des fugacités d'oxygènes de l'ordre de $\Delta\text{NNO}+1$ alors que la formulation de Ghiorso et Sack, 1991 donne des températures allant de 960°C à 1030°C pour des fugacités d'oxygène de l'ordre de $\Delta\text{NNO}+1$. Il apparaît donc qu'en dépit des disparités de température, la fugacité d'oxygène semble très bien contrainte aux alentours de $\Delta\text{NNO}+1$ (figure II.37).

couples	QUILF (Andersen et al., 1993)			GEOTHERMOMETER (Ghiorso et Sack, 1991)		
	T (°C) ^c	Log fO ₂	ΔNNO ^d	T (°C) ^c	Log fO ₂	ΔNNO ^d
Mt7-Ilm1 ^b	873	-11.01	NNO+1.3	1030	-8.67	NNO+1
Mt6-Ilm2 ^b	872	-11.10	NNO+1.2	1022	-8.75	NNO+1
Mt5-Ilm3 ^b	892	-11.10	NNO+1.2	1000	-9.06	NNO+1.1
Mt16-Ilm4 ^b	821	-11.70	NNO+1.5	987	-9.42	NNO+1.1
pce77 ^a	862	-11.60	NNO+1.2	962	-9.85	NNO+1.1
lca ^a	865	-11.50	NNO+1.3	960	-9.87	NNO+1.1

^a Couples d'analyses publiées par Semet et al., 1981,

^b Les analyses de ces couples ilménite-magnétite sont représentées dans les tableau II.8 et II.9,

^c Incertitudes sur la température : ±50°C,

^d ΔNNO = log fO_{2calc} - log fO_{2tampon} (Chou, 1978).

Tableau II.21 : Synthèse des calculs de températures et de fugacités d'oxygène d'après les compositions des couples d'ilménite-magnétite. (calcul à 2000 bars).

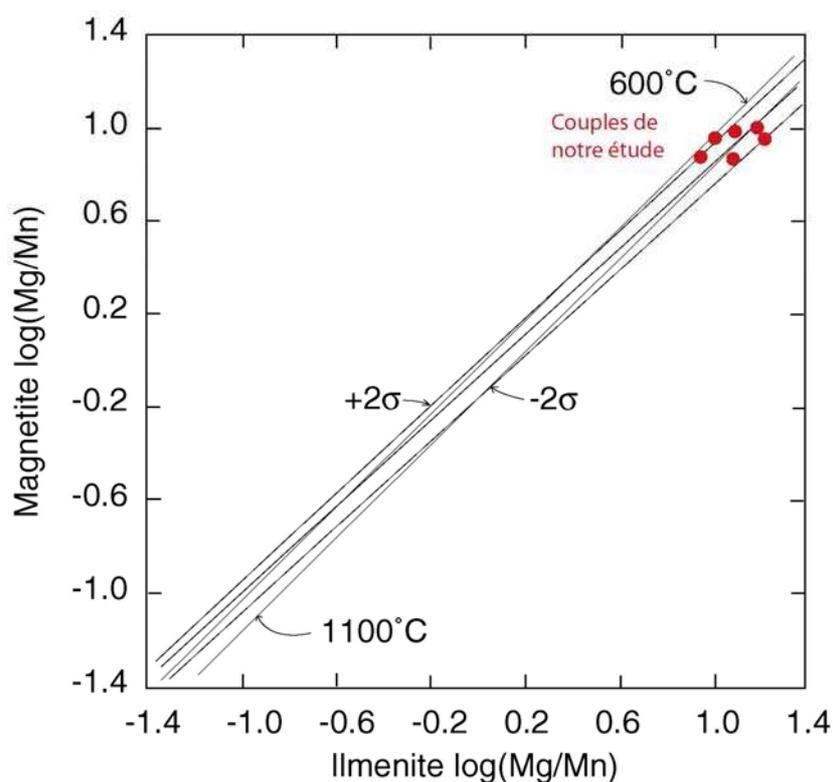


Figure II.36 : Test d'équilibre des couples d'ilménite-magnétite d'après la répartition du magnésium et du manganèse (Bacon et Hirschmann, 1988).

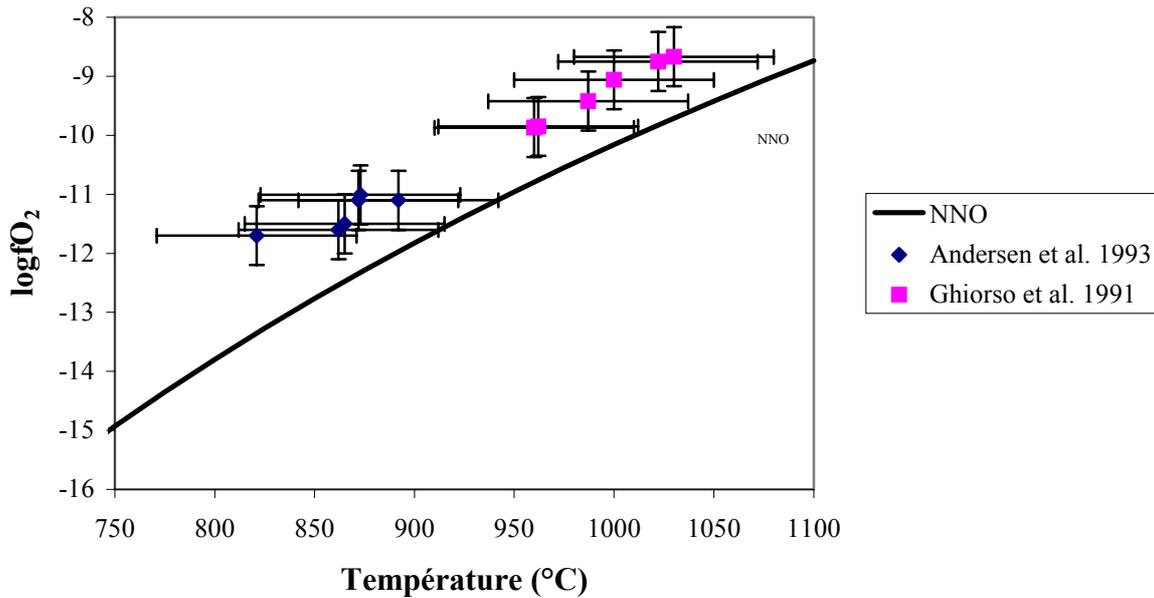


Figure II.37 : Diagramme températures vs. fugacités d'oxygène déterminées à partir des couples d'ilménite-magnétite calculées à 2000 bars. Le tampon NNO a été calculé d'après Chou, 1978.

Afin de compléter les calculs de fugacités d'oxygène, il est possible d'utiliser le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} des verres interstitiels (Kress et Carmichael, 1991). Cependant, nous ne disposons pas de ce rapport sur les verres mais nous le connaissons pour les compositions de roches totales (le FeO est dosé par voie humide, CRPG Nancy). Si l'on considère que la cristallisation des phénocristaux ne modifie pas ce rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} , il est possible de calculer la fugacité d'oxygène correspondante. Bien sur, du fait de ce postulat de départ, ce calcul doit être considéré avec prudence mais il peut tout de même nous apporter des renseignements complémentaires sur notre fugacité d'oxygène.

Les résultats des calculs sont reportés dans le tableau II.22. Nous avons effectué ce calcul pour une pression de 2000 bars et une température de 900°C afin de pouvoir comparer nos fugacités avec celles obtenues à partir des couples d'oxydes ferro-titanés. Les analyses des roches totales sont reportées dans le tableau II.1 (cf. début du chapitre). Les résultats obtenus sont relativement constants. La fugacité d'oxygène calculée est proche de $\Delta NNO+1.5$ sauf pour l'échantillon SG6A-1 qui donne une fugacité d'oxygène légèrement plus élevée ($\Delta NNO+1.8$). Il apparaît donc que par ce calcul, on obtient des fugacités légèrement plus élevées qu'à partir des oxydes ferro-titanés. Cet écart peut s'expliquer de deux façons : une légère oxydation des produits post-éruption ou bien alors le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} en roche totale

ne correspondrait pas au rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} du liquide magmatique. Cette seconde hypothèse semble la plus plausible. En effet, la cristallisation des phénocristaux (en particulier des oxydes ferro-titanés et des minéraux ferro-magnésien) a toutes les chances de modifier sensiblement ce rapport. Dans l'idéal, il serait intéressant de pouvoir mesurer directement au sein des inclusions vitreuses et du verre interstitiel le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} afin de quantifier les effets de la cristallisation sur l'évolution de ce rapport.

	SG5A-1	SG5A-2	SG5A-3	SG6A-1	SG7B-1
Fe ₂ O ₃ ^a (% pds)	3.31	3.06	3.03	3.53	2.92
FeO (% pds)	4.89	4.65	4.78	4.60	4.64
T (°C)	900	900	900	900	900
P (bars)	2000	2000	2000	2000	2000
Log fO ₂	-10.29	-10.28	-10.36	-9.96	-10.38
ΔNNO ^b	+1.5	+1.5	+1.4	+1.8	+1.4

^a Fe₂O₃ = FeO_{total} - FeO

^b $\Delta NNO = \log fO_{2calc} - \log fO_{2tampon}$ (Chou, 1978).

Tableau II.22 : Calculs des fugacités d'oxygène à partir des rapport FeO/Fe₂O₃ des roches totales d'après Kress et Carmichael, 1991.

II.1.6.3) La fugacité de soufre

Les produits naturels de l'éruption de 1440AD ne contiennent pas de sulfures mais il a été possible de mesurer des teneurs en soufre non négligeables (environ 250 ppm) dans les inclusions vitreuses. A partir de ces mesures de soufre et en utilisant des modèles de solubilité de cette espèce (Clemente, 1998; Clemente et al., 2004, Scaillet et Pichavant, 2005), il est possible d'estimer la fugacité de soufre. De nombreux paramètres sont nécessaires pour le calcul : la température, la pression, la fugacité d'oxygène, la composition chimique du verre, sa teneur en eau et bien sur en soufre. Ce calcul (à 900°C, 1500 bars et $\Delta NNO.1$) nous permet de trouver une fugacité de soufre de **0.48 bars**. Le détail des paramètres utiles au calcul est résumé dans le tableau II.23. Pour des raisons pratiques, la fugacité de soufre (comme pour la fugacité d'oxygène) est exprimée par rapport à la fugacité de soufre d'un assemblage minéralogique tampon très peu sensible à la pression. Nous avons choisi d'exprimer notre fugacité de soufre par rapport au tampon fer métal – pyrrhotite de composition $X_{FeS}=1$ (tampon FFS). Une formulation de ce tampon a été donnée par Froese et Gunter, 1976. Par conséquent, le ΔFFS se calcule de la manière suivante :

$$\Delta FFS = \log fS_{2(calc)} - \log fS_{2(tampon)}$$

	S (ppm)	H ₂ O (% pds)	Log fO ₂	Δ NNO ^a	Log fS ₂	Δ FFS ^b	fS ₂ (bars)
inclusion	250	5.5	-11.02	+0.8	-0.32	+7.72	0.48

^a Δ NNO = log fO_{2calc} – log fO_{2tampon} (Chou, 1978),

^b Δ FFS = log fS_{2calc} – log fS_{2tampon} (Froese and Gunter, 1976).

Tableau II.23 : résultat du calcul de la fugacité de soufre à partir de la teneur en soufre moyenne des inclusions vitreuses d'après le modèle de Scaillet et Pichavant, 2005).

II.1.7) Conclusions de l'étude pétrographique des produits de l'éruptions de 1440AD

L'approche pétrographique nous permet de dégager une première estimation des paramètres pré-éruptifs de l'éruption de 1440 AD :

- **Une gamme de température entre 850°C et 1000°C,**
- **Une pression entre 1500 et 2000 bars,**
- **Une teneur en eau maximale de l'ordre de 5.5 % pds d'après les mesures effectuées sur les inclusions vitreuses,**
- **Une fugacité d'oxygène aux alentours de Δ NNO+1,**
- **Un fugacité de soufre de l'ordre de Δ FFS+7.7.**

Il apparaît que l'étude minéralogique et pétrographique des produits naturels de l'éruption de 1440 AD nous permet dans l'ensemble de bien cerner les paramètres pré-éruptifs. Cependant, on observe que la gamme de pression et de température est relativement grande et demande à être précisée. L'approche expérimentale par des équilibres de phases semble être l'outil le mieux adapté pour encore mieux contraindre tous ces paramètres pré-éruptifs déduits des produits naturels.

Les observations pétrographiques ont permis de déterminer l'assemblage minéralogique stable dans les conditions au toit de la chambre magmatique. Cet assemblage est donc composé de plagioclase, d'orthopyroxène, de clinopyroxène, de magnétite et d'ilménite (dans une moindre mesure). Il est à noter l'absence totale de minéraux sulfurés et surtout l'absence d'amphibole. Les compositions chimiques des bordures des phénocristaux peuvent être considérées comme constantes pour l'échantillon de composition andésitique que l'on considère représentatif des conditions au toit de la chambre. Ces compositions de

bordures nous serviront de références pour l'étude expérimentale où l'on tentera de les reproduire par des expériences d'équilibres de phases.

L'étude des verres (inclusions vitreuses au sein des phénocristaux) nous a permis une première estimation de la teneur en eau pré-éruptive au sein de la chambre magmatique qui est de 5.5 % pds.

Cette étude pétrographique soulève un second point très important concernant les conséquences du mélange de magma qui précède et déclencherait l'éruption. En effet, il apparaît que les phénocristaux de l'andésite (ponce blanche homogène) ne semblent pas affectés par ce mélange. Cependant, un doute subsiste concernant les compositions des verres car les compositions des inclusions vitreuses sont plus différenciées que les compositions des verres interstitiels sauf pour l'échantillon andésitique où cela est beaucoup moins marqué. Il sera donc très intéressant lors de nos expériences d'équilibre de phases de parfaitement caractériser la composition du verre qui est à l'équilibre avec l'assemblage de phases correspondant à l'assemblage naturel et ainsi de pouvoir la comparer avec toutes nos données obtenus sur les verres naturels.

Contrairement à l'échantillon andésitique, les phénocristaux de l'andésite basique (scorie noire) semblent beaucoup plus affectés par le phénomène de mélange. Par exemple, certains plagioclases montrent des textures de déstabilisation et des couronnes riches en anorthite. Les compositions des magnétites sont plus hétérogènes avec des bordures riches en TiO_2 . Ceci soulève un point important et ouvre une perspective très intéressante de travail. En effet, les phénocristaux semblent avoir enregistré des perturbations (effets thermiques et chimiques). Une étude détaillée de ceux-ci pourrait apporter des informations jusque là inaccessibles qui pourraient nous renseigner avec précision sur la température du magma injecté, son temps de résidence avant l'éruption,

A la vue de tous ces éléments, il apparaît que les phénocristaux de l'échantillon le plus différencié ne semblent pas affectés par le phénomène de mélange et que de ce fait il nous semble tout à fait justifié de le choisir comme produit de départ pour nos expériences d'équilibre de phases dans l'optique de la détermination des conditions pré-éruptives de l'éruption de 1440 AD.

II.2. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES CONDITIONS PRE-ERUPTIVES DE L'ERUPTION ZONNEE DE 1440 AD.

II.2.1) Stratégie expérimentale, analytique et moyens mis en œuvre

II.2.1.1) Principes expérimentaux et types d'expériences

Les données expérimentales ont pour but de préciser les paramètres pré-éruptifs déduits de l'étude pétrographique classique des produits naturels issus de l'éruption de 1440 AD. Plus particulièrement, il s'agit de contraindre avec précision certains paramètres pré-éruptifs tels que la température, la pression, la teneur en eau initiale dans la chambre magmatique avant le dégazage ainsi que les conditions redox de cette chambre magmatique. Le principe est donc d'établir à partir de la composition naturelle des diagrammes de phases expérimentaux pour différents paramètres et de comparer les résultats expérimentaux avec l'assemblage que l'on observe dans les produits naturels. De ce fait, on pourra par exemple déterminer les éventuelles influences des quatre paramètres pré-éruptifs précédemment cités sur l'assemblage minéralogique et sur les compositions chimiques des phases expérimentales.

Il est possible d'utiliser deux grands protocoles pour la réalisation ce type d'expériences : les expériences de fusion et les expériences de cristallisation.

- Les expériences de fusion sont réalisées à partir du produit naturel légèrement broyé. On conserve donc les phénocristaux présents dans le produit naturel. Au cours de l'expérience, les bordures des phénocristaux et le verre interstitiel adjacent se rééquilibrent en fonction des conditions expérimentales imposées. Les cristaux ainsi néoformés et les nouvelles compositions de bordure des cristaux coexistent donc avec les phénocristaux naturels initialement présents (Rutherford et al., 1985). Par cette méthode, il serait extrêmement difficile d'obtenir un équilibre chimique complet à cause de la très lente diffusion cationique intracristalline dans la plupart des phases minérales, les expériences devant durer des années en fonction de la granulométrie du produit de départ. Pour des expériences de durée normale (typiquement de l'ordre de

deux semaines) et pour des températures inférieures à 900°C, seul un équilibre local entre les bordures des cristaux et verre résiduel adjacent serait obtenu.

- Les expériences de cristallisation quant à elles, imposent de partir d'un verre (donc sans cristaux) obtenu par la fusion de l'échantillon naturel très finement broyé. En fonction des conditions expérimentales imposées, il apparaît des phases cristallines au sein d'un verre résiduel avec des compositions chimiques et dans des proportions correspondantes aux conditions expérimentales qui sont imposées. Dans ce cas, toutes les phases cristallines sont néoformées.

Lors de cette étude, nous nous sommes exclusivement limités à des expériences de cristallisation. En effet, lors d'expériences de fusion, il n'est pas toujours aisé de distinguer les phases néoformées des phases naturelles initialement présentes surtout si les phénocristaux sont préalablement zonés, ce qui représente un risque d'imprécisions et d'erreurs analytiques plus important et rend plus difficile l'interprétation des différentes compositions chimiques observées. En contrepartie, la méthode de cristallisation que l'on souhaite utiliser nécessite d'une part une préparation d'un verre de départ et d'autre part de s'assurer de l'absence éventuelle de problème de nucléation de certaines phases minérales et notamment du plagioclase. Des études sur des systèmes relativement proches, utilisant des expériences de cristallisation, ont montrées que l'on parvient à atteindre l'équilibre chimique par cette méthode en quelques jours seulement, pour des températures supérieures à 800°C dans des conditions hydratées (Pichavant, 1987; Holtz et al., 1992; Scaillet et al., 1995).

II.2.1.2) Travail préliminaire et préparation des charges expérimentales

Les paragraphes qui vont suivre se proposent de résumer tous les aspects techniques et méthodologiques de l'approche expérimentale ainsi que les techniques analytiques que nous avons du mettre en œuvre pour mener à bien cette étude.

II.2.1.2.1) Choix et préparation du produit de départ

Pour ce type d'approche expérimentale et dans le but de contraindre les conditions pré-éruptives de l'éruption de 1440 AD, la choix du produit de départ s'avère être une étape très délicate. En effet, de ce choix dépend tout le reste de l'étude. En théorie, l'échantillon le plus différencié doit correspondre aux conditions au toit de la chambre. De plus, il est

indispensable que la composition choisie soit représentative de l'éruption en terme de volume. Pour l'éruption de 1440 AD, le produit le plus différencié est représenté par une composition dacitique (pce77, chapitre II.1). Cependant, l'étude détaillée des produits émis lors de cette éruption a montré que la composition dacitique (pce77) n'était pas forcément représentative en terme de volume et qu'elle risquait de correspondre à un effet local de la chambre. C'est pourquoi, que nous avons choisi comme produit de départ la composition andésitique (figure II.38 et tableau II.24) qui semble plus représentative du réservoir magmatique en terme de volume même si a priori ce n'est pas le produit le plus différencié.

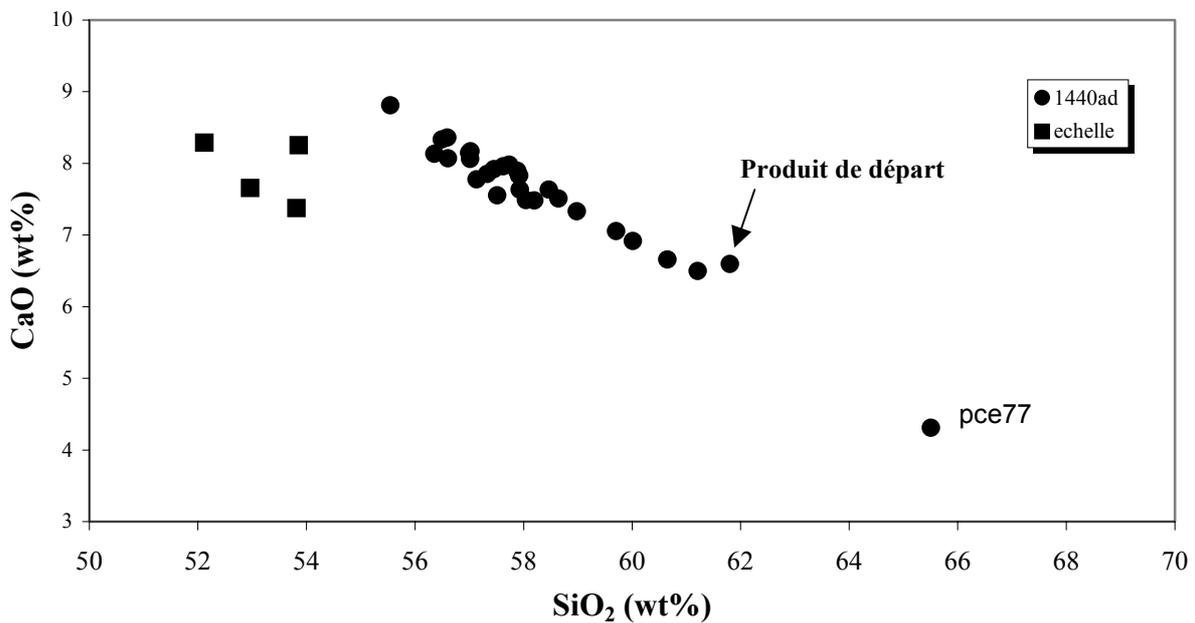


Figure II.38 : Composition du produit de départ choisi pour l'étude expérimentale.

Etant donné que l'on utilise uniquement pour cette étude des expériences de cristallisation à partir d'un verre, il est nécessaire de mettre en place un protocole de préparation. Ce protocole nécessite deux étapes. Dans un premier temps, l'échantillon naturel est très finement broyé. La poudre ainsi obtenue est ensuite introduite dans un creuset de platine et subit une première fusion de 3 heures à 1400°C dans un four à pression atmosphérique. On obtient un liquide silicaté de la composition de notre produit naturel qui est trempé rapidement à la fin de la fusion (le creuset est plongé dans de l'eau à température ambiante). Par la suite, le verre obtenu est rebroyé finement et subit une seconde fusion de 3 heures à 1400°C, toujours à pression atmosphérique. Cette double fusion est nécessaire afin de s'assurer une bonne homogénéité chimique du verre. Le verre obtenu par ce protocole est

complètement anhydre. La teneur en eau a été mesurée par titration Karl-Fischer (voir paragraphe III.1.2.6.3) et par microsonde électronique par la méthode de la différence à 100% (voir paragraphe III.1.2.6.2). Enfin, le verre final est analysé à la microsonde électronique afin de contrôler sa composition chimique et aussi d'éventuelles hétérogénéités mais aussi afin de s'assurer des éventuelles pertes en alcalins (tableau II.24).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	MgO	CaO	TiO ₂	total
poudre ^a	61.21	16.90	7.56	3.18	1.09	0.15	2.69	6.50	0.62	100
verre ^b	60.40	17.34	7.11	3.08	0.94	0.16	2.94	7.39	0.66	100

^a Analyse chimique roche totale (ICP-AES, CRPG Nancy), recalculée à 100%. Le dosage FeO est obtenu par titration. ^b Moyenne de 20 analyses microsonde électronique avec correction de la perte en alcalins et recalculées à 100%.

Tableau II.24 : comparaison entre la composition chimique en roche totale de l'échantillon naturel et du verre anhydre obtenu après les deux fusions.

II.2.1.2.2) Préparation des capsules

Pour toutes nos expériences, les charges sont contenues dans des capsules cylindriques en or de 15mm de long, 2.5mm de diamètre interne et d'épaisseur de 0.2mm. Ces capsules sont hermétiquement fermées aux deux extrémités par soudure à l'arc électrique. On utilise exclusivement l'or au cause de son inertie chimique et parce que l'on ne dépasse pas son point de fusion (1060°C). A chaque étape de la préparation des capsules, et plus particulièrement lors de la dernière soudure, la masse de celles-ci est minutieusement pesée afin de contrôler les risques de perte d'eau par évaporation. L'étanchéité des capsules est contrôlée par immersion dans un bain d'huile de silicone chaude. De plus, les capsules sont pesées avant et après expérience pour contrôler les éventuelles fuites. Il existe un risque non négligeable de formation d'un alliage entre le fer de l'échantillon (c'est à dire le fer du liquide silicaté) et la capsule. C'est pourquoi, il est nécessaire de vérifier par bilan de masse les éventuelles pertes en fer au sein de l'échantillon et aussi d'analyser les bordures de la capsule en contact avec l'échantillon afin d'y détecter d'éventuelles traces de fer. Ce phénomène d'alliage est d'autant plus important que les conditions d'expérience sont réductrices. Dans nos conditions expérimentales (conditions légèrement oxydantes avec capsule en Au), aucune perte en fer significative n'a pu être détectée par analyse des capsules à la microsonde électronique.

II.2.1.2.3) Teneur en eau initiale des charges

Au verre de départ finement broyé (dans le but de faciliter l'incorporation de l'eau en début d'expérience) est ajoutées de l'eau déminéralisée ainsi que de l'oxalate d'argent (Ag_2CO_4) comme source de CO_2 pour constituer la phase fluide composée de H_2O et CO_2 . Le rapport phase fluide/liquide silicaté est maintenu constant à 11% poids.

L'ajout d'oxalate d'argent (source du CO_2) permet d'obtenir une sous-saturation homogène en H_2O . Ceci évite de devoir sous-saturer la phase fluide en ajoutant uniquement une quantité d'eau inférieure à la saturation à la pression et à la température de l'expérience. En effet, Cette méthode de sous-saturation peut poser des problèmes de répartition hétérogène de l'eau au sein du liquide silicaté. Dans le cas d'une sur-saturation de la phase fluide ($\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$), la distribution de l'eau dans le liquide silicaté est plus homogène.

Pour chaque expérience, on fait varier les fractions molaires d'eau initiale ($X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}}$) de 0.8 à 1. lorsque $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} = 1$, cela correspond à la saturation en eau. En effet, l'eau pénètre préférentiellement au sein du liquide silicaté alors que le CO_2 est beaucoup moins soluble. Ce protocole expérimental nous permet donc de contrôler la quantité d'eau dans le liquide silicaté tout en conservant une phase fluide présente. Il est donc nécessaire de mesurer la teneur en eau du verre résiduel à la fin de l'expérience car celle-ci ne correspond pas à la quantité d'eau initialement introduite. Lors de certaines expériences, nous avons tout de même testé quelques charges avec une sous-saturation en eau à 4% poids (donc sans ajout de CO_2) afin de voir les éventuelles différences par rapport à un système sur-saturé en fluide $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$.

Calcul du $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}}$:

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} = \frac{m\text{H}_2\text{O}}{m\text{H}_2\text{O} + m\text{CO}_2}$$

où m correspond à la masse en mg.

II.2.1.2.4) Détail du matériel expérimental utilisé

Toutes nos expériences ont été réalisées au sein d'un autoclave à chauffage interne fonctionnement verticalement surnommé "Le Gros Bleu", dans lequel le four est introduit. Ce type d'autoclave à chauffage interne permet d'atteindre des conditions de pression et de température plus élevées que les autoclaves à chauffage externe (Roux et Lefèvre, 1992). Cet

autoclave offre la possibilité d'être pressurisé par un mélange d'argon et d'hydrogène, permettant de ce fait de contrôler la fugacité d'hydrogène et donc la fugacité d'oxygène. Le détail du principe de l'autoclave à chauffage interne est détaillé dans la figure II.39.

En ce qui concerne les fours, des fours à double enroulement de kanthal ou de molybdène ont été utilisés. Ce double enroulement permet de parfaitement contrôler la position de la zone chaude du four et ainsi de limiter les gradients thermiques. De plus, le molybdène permet d'atteindre facilement des hautes températures. Le fait de toujours utiliser le même four et le même autoclave est très important pour la reproductibilité et la comparaison des résultats des différentes expériences.

La plupart de nos expériences (hormis celles qui ont été réalisées avec la membrane de Shaw) ont été équipées d'un système de trempe rapide (Roux et Lefèvre, 1992) détaillé dans la figure II.40. Le principe de la trempe rapide dans un autoclave à chauffage interne en position verticale consiste à maintenir suspendu lors de l'expérience les échantillons dans une nacelle en alumine qui est suspendue par un fil de platine à deux cannes de trempe. Les deux cannes permettent en fait de faire passer un courant électrique. A la fin de l'expérience, l'alimentation du four est coupée et, au même moment, on fait passer un courant électrique au travers des cannes de tempe. Ce courant fait alors fondre le fil de platine qui sert de fusible et le porte-échantillon tombe dans la zone froide du four. Un léger "saut de pression" est alors observé car la densité d'argon est plus forte dans la zone froide. Ce léger saut de pression nous permet d'être certain que l'échantillon est bien tombé dans la zone froide du four.

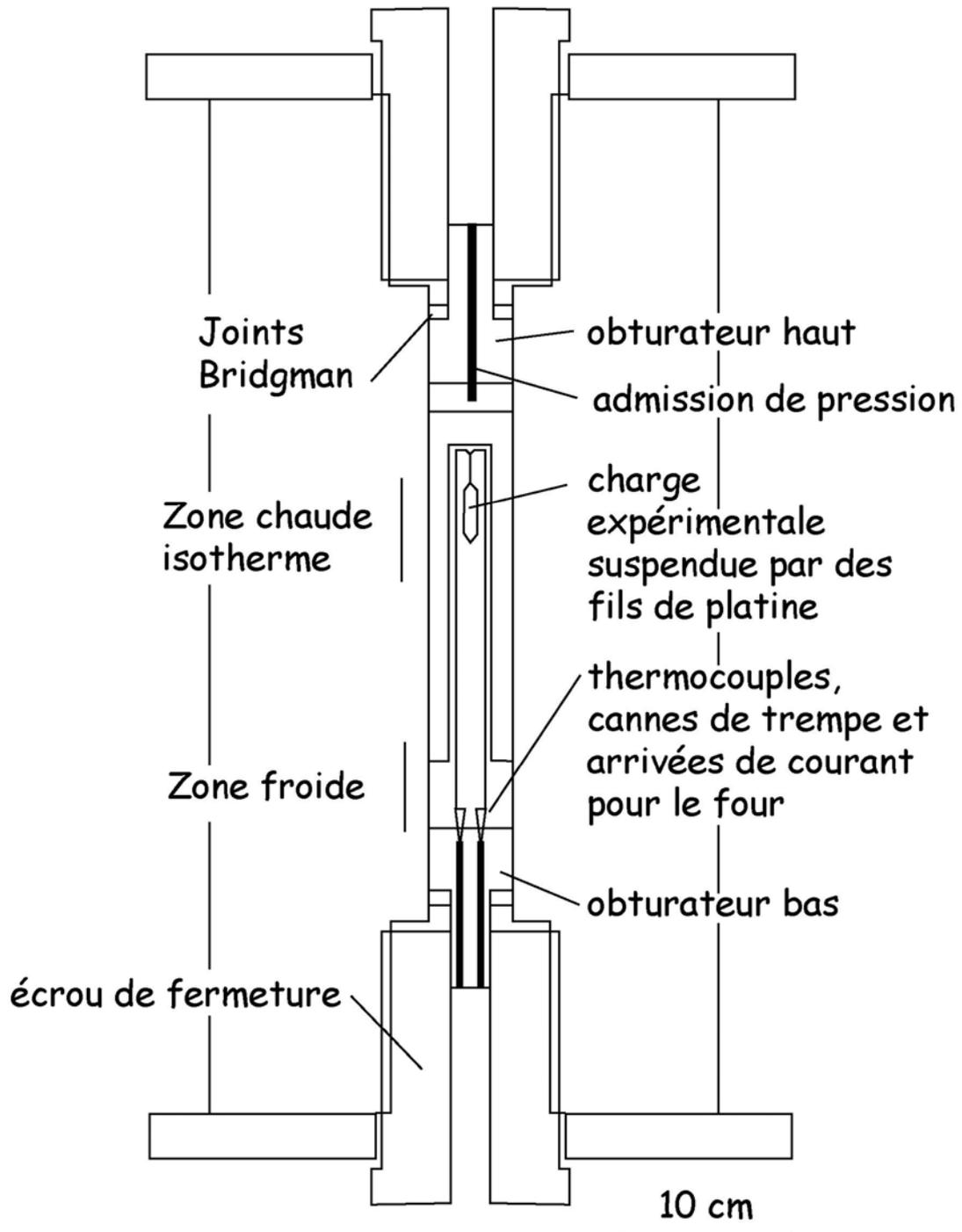


Figure II.39 : Schéma à l'échelle du dispositif d'autoclave à chauffage interne modifié d'après Roux et Lefèvre, 1992.

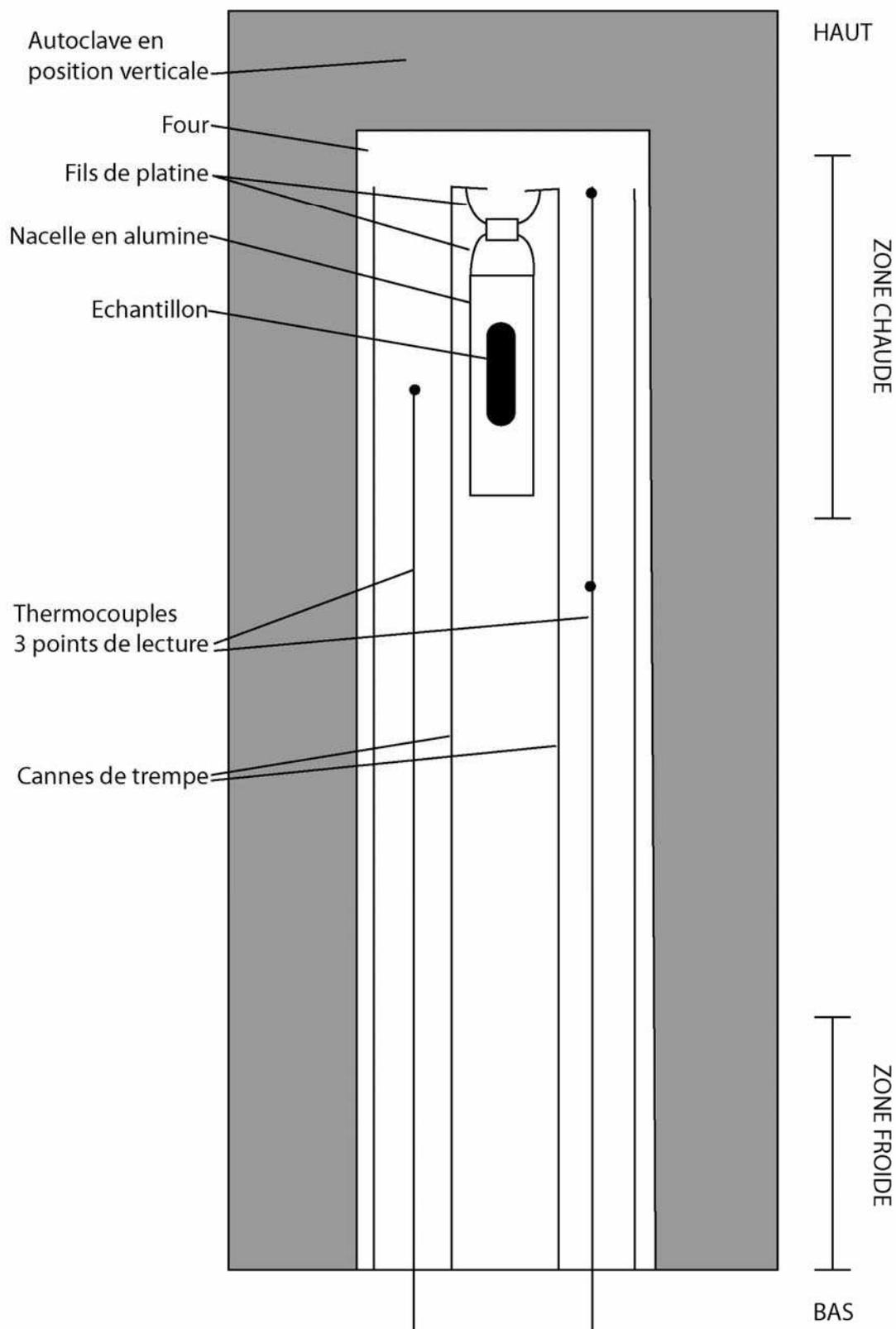
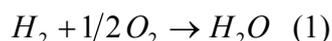


Figure II.40 : Dispositif de trempe rapide Roux et Lefèvre, 1992, modifié.

II.2.1.2.5) Contrôle des conditions redox des expériences

Pour chaque expérience, la fugacité d'oxygène doit être déterminée de la manière la plus précise possible. Cette fugacité d'oxygène est contrôlée par la fugacité d'hydrogène par l'intermédiaire de la réaction de dissociation de l'eau écrite ci-dessous (équation 1). Cette fugacité d'hydrogène est directement proportionnelle à la quantité d'hydrogène introduite dans l'autoclave à froid.



A partir de la réaction (1), on peut calculer le coefficient de dissociation de l'eau K_w et on obtient :

$$K_w = \frac{f_{H_2} \cdot \sqrt{f_{O_2}}}{f_{H_2O}} \quad (2)$$

On obtient alors pour la fugacité d'hydrogène la relation suivante à partir de l'équation (2) :

$$\log f_{O_2} = 2(\log f_{H_2O} - 1/2 \log f_{H_2} - \log K_w) \quad (3)$$

Il est donc nécessaire pour calculer notre fugacité d'oxygène de déterminer la fugacité d'hydrogène, la fugacité de l'eau ainsi que le coefficient de dissociation de l'eau K_w .

II.2.1.2.5.1) Détermination de la fugacité d'hydrogène

Il existe actuellement plusieurs méthodes pour mesurer la fugacité d'hydrogène sous des conditions P-T hydrothermales. Lors de cette étude, deux techniques ont été employées : la technique des sensors solides (Taylor et al., 1992; Pownceby et O'Neil, 1994) et la technique de la membrane de Shaw (Shaw, 1963).

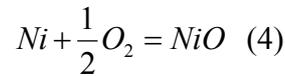
Le choix de l'une des deux méthodes dépend de la température de l'expérience (la membrane de Shaw ne pouvant être utilisée pour une température supérieure à 1060°C qui correspond au point de fusion de l'or qui la constitue) mais aussi selon si l'on souhaite utiliser un dispositif de trempe rapide. En effet, la membrane de Shaw, de part son volume relativement important empêche la chute de la nacelle porte-échantillons dans la zone froide du four.

La première méthode employée est la méthode des sensors solides Ni-Pd-NiO (Taylor et al., 1992, Pownceby et O'Neil, 1994) qui autorise des températures élevées mais qui permet aussi d'utiliser le système de trempe rapide décrit sur la figure II.40. Les figures II.41, II.42 et II.43 illustre en détail la constitution et le fonctionnement d'un sensor solide.

Le principe d'un sensor solide est que sa composition est dépendante de la fugacité d'oxygène et d'hydrogène. Pour la gamme de fugacité d'oxygène que l'on souhaite étudier, c'est à dire de NNO à $\Delta\text{NNO}+3$, le sensor Nickel-Palladium est le plus approprié (Taylor et al., 1992; Pownceby et O'Neil, 1994). L'équilibre suivant est dépendant des conditions redox de l'expérience :

En pratique, pour chaque expérience, une solution solide ($\text{Ni}_x\text{Pd}_{1-x}$) de deux compositions différentes est introduites dans une capsule en platine (métal perméable à l'hydrogène et ayant un point de fusion élevé) avec un excès de NiO et placée dans un environnement aqueux (H_2O pure). Les deux sensors sont isolés de la capsule de platine par de la poudre de zircone afin d'éviter tout risque de formation d'alliage (figure II.41).

Au sein du sensor pendant l'expérience, il se produit la réaction suivante :



La constante d'équilibre de l'équation (4), fonction de la température et de la pression, peut être exprimée par la relation suivante :

$$K_{(T,P)} = \frac{a_{\text{NiO}}}{(a_{\text{Ni}} \times f\text{O}_2^{1/2})} \quad (5)$$

d'où l'on tire de l'équation (5) la relation suivante :

$$\log K_{(T,P)} = \log a_{\text{NiO}} - \left[2\log a_{\text{Ni}} + \frac{1}{2}\log f\text{O}_2 \right] \quad (6)$$

où, K est calculée à partir de données thermodynamiques, $a_{\text{NiO}}=1$ car NiO est une phase pure et a_{Ni} est calculée à partir de la proportion molaire de nickel dans l'alliage NiPd, analysé à la microsonde électronique (figure II.42 et figure II.43) car $a_{\text{Ni}} = \gamma_{\text{Ni}} \cdot X_{\text{Ni}}$.

On peut donc calculer la fugacité d'oxygène du sensor à partir de l'équation 6 :

$$\log f\text{O}_{2(\text{sensor})} = -2[\log K_{(T,P)} + \log a_{\text{NiO}}] \quad (7)$$

Il existe plusieurs calibration pour les sensors NiPd (Taylor et al., 1992; Pownceby et O'Neil, 1994). Pour cette étude et dans un souci d'homogénéité, tous les calculs de fugacités d'oxygène des sensors sont effectués à partir de la calibration de Pownceby et O'Neil, 1994.

Etant donné que l'eau est en excès dans le sensor, la fugacité de l'eau est égale) la fugacité de l'eau pure à P et T ($f_{H_2O} = f_{H_2O}^{\circ}$). Par conséquent, à partir de l'équation de dissociation de l'eau (équation 1), du coefficient de dissociation de l'eau K_w (équation 2), et de la fugacité de l'eau pure à P et T (Burnham et al., 1969), il est possible de calculer la fugacité d'hydrogène dans le sensor et donc dans tout le système car l'hydrogène diffuse au travers des capsules (la pression partielle d'hydrogène est la même pour toutes les charges d'une même expérience) par l'équation suivante :

$$\log f_{H_2} = \log f_{H_2O}^{\circ} - \frac{1}{2} \log f_{O_2(sens)} - \log K_w \quad (8)$$

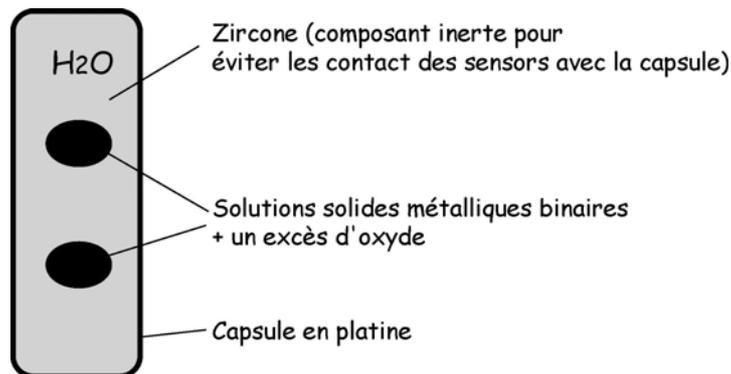


Figure II.41 : Constitution d'un sensor solide à une solution solide binaire de deux compositions différentes (modifié d'après Taylor et al., 1992).

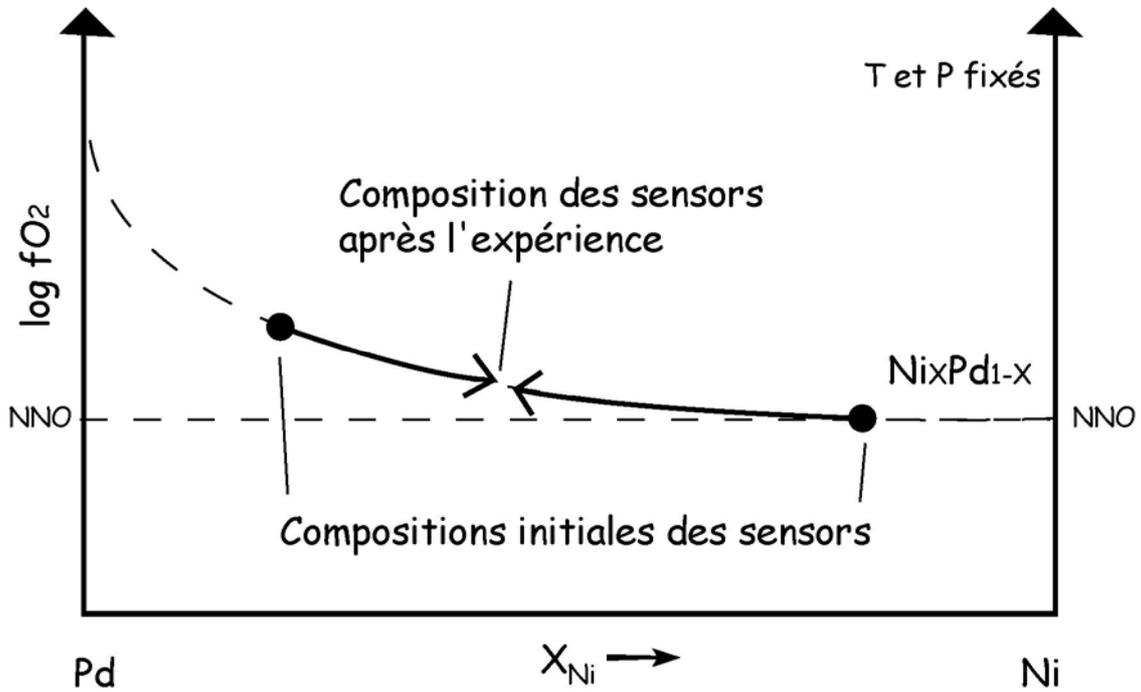


Figure II.42 : Principe de la technique des sensors solides.

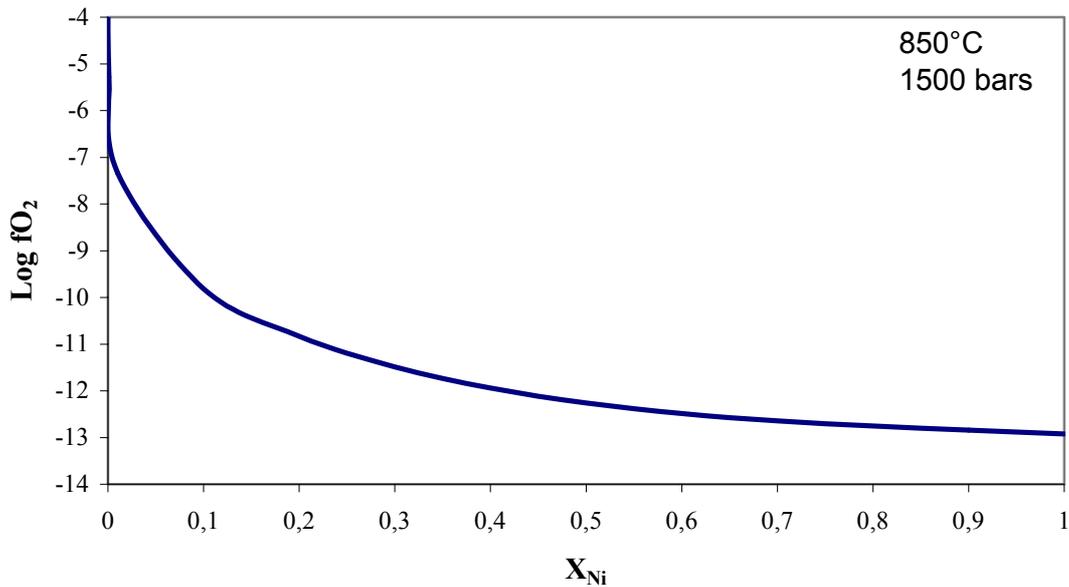


Figure II.43 : exemple de la courbe de calibration de la composition d'un sensor Ni-Pd à 850°C en fonction de la fO_2 d'après Taylor et al., 1992.

La seconde méthode qui a été employée pour déterminer la fugacité d'hydrogène dans les expériences est l'utilisation de la membrane de Shaw (Shaw, 1963; Shaw et Wones, 1964; Shaw, 1967). Cette méthode est basée sur la perméabilité à l'hydrogène de certains métaux

précieux et alliages métalliques (principalement Pt et AgPd). La membrane de Shaw n'est pas une méthode très répandue car elle demande un appareillage relativement sophistiqué. Le type de membrane utilisé est celui qui est décrit par Scaillet et al., 1992 et sur la figure II.44. La membrane de Shaw étant perméable à l'hydrogène, l'hydrogène qui est au sein de l'autoclave, chaude diffuse alors au travers de celle-ci et il s'établit un équilibre osmotique entre l'autoclave et le cœur de la membrane. La durée de cette équilibration est d'environ 24 heures (cette durée est surtout fonction de la nature de l'alliage utilisé pour la membrane, de la température de l'expérience ainsi que de la pression d'hydrogène totale). Il suffit alors de lire directement la pression d'hydrogène au sein de la membrane avec un manomètre précis (précision de 0.1 bar, Scaillet et al., 1992). Le gros avantage de cette technique, outre sa grande précision, réside sur le fait qu'il s'agit d'une mesure directe in situ et qu'elle ne nécessite donc pas d'analyses ultérieures comme pour les sensors solides (analyses à la microsonde électronique).

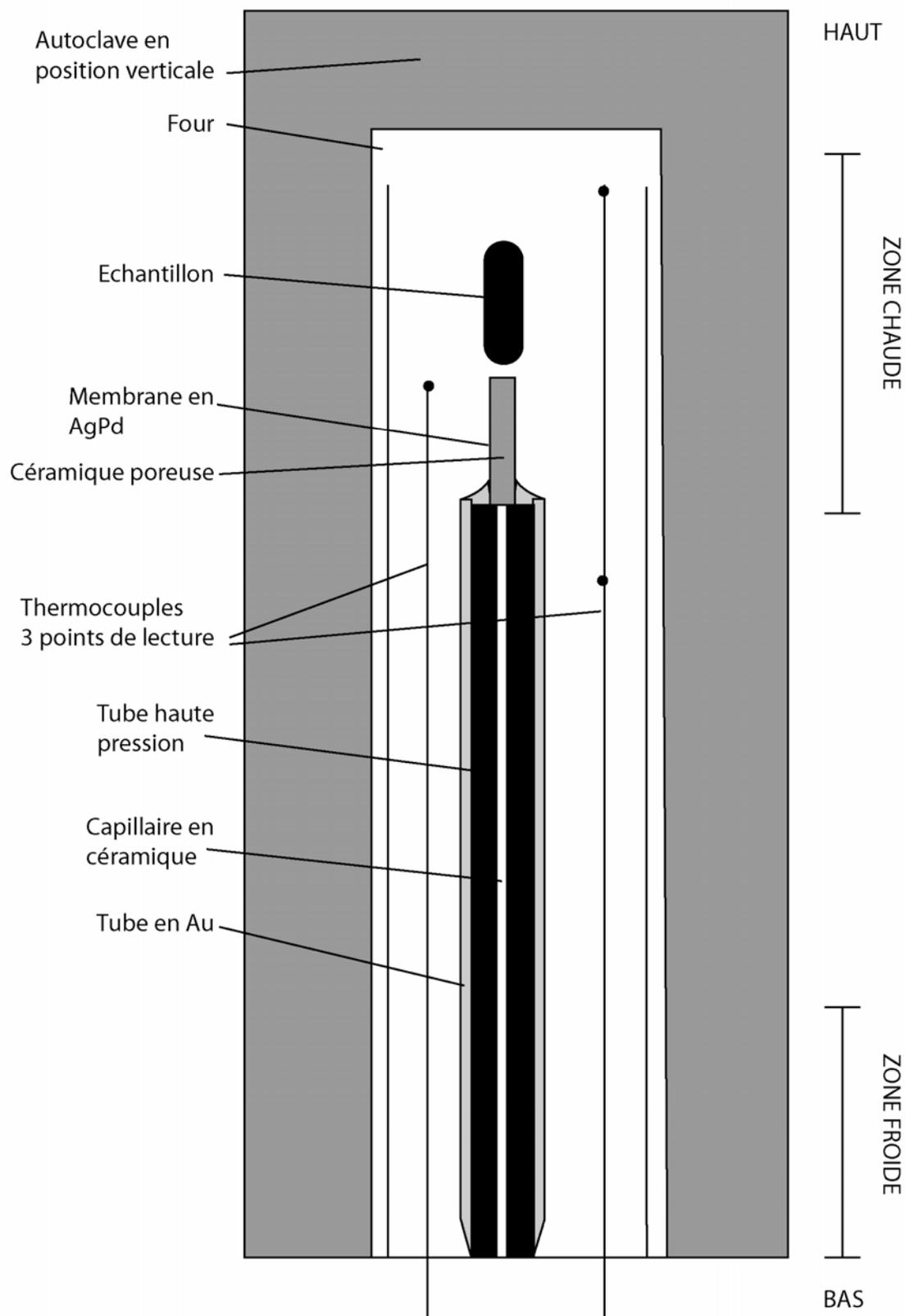


Figure II.44 : Schéma simplifié de la membrane de Shaw utilisée pour cette étude (schéma non à l'échelle), modifié d'après Scaillet et al., 1992.

II.2.1.2.5.2) Détermination de la fugacité de l'eau

Comme cela a été expliqué précédemment, la teneur en eau initiale que l'on insère dans la capsule ne correspond pas à celle effectivement dissoute dans le liquide. Cette différence est due au partage de l'eau entre la phase vapeur et la phase liquide. A partir de la teneur en eau dissoute dans le verre (mesurée par la méthode de la différence à 100% à la microsonde électronique), il est possible de calculer la fraction molaire d'eau, et donc l'activité d'eau (a_{H_2O}) selon un modèle thermodynamique d'incorporation de l'eau dans les liquides silicatés (Burnham, 1979). L'activité d'eau est directement dépendante de la composition chimique du verre, de sa teneur en eau, de la température ainsi que de la pression de l'expérience. Les conditions de fH_2 que l'on impose dans une expérience sont constantes pour toutes les charges. Cependant les charges au sein d'une même expérience possèdent des X_{H_2O} différents et donc des a_{H_2O} différentes. De ce fait, la fugacité d'oxygène est différente d'une charge à l'autre dans la même expérience. Pour calculer cette fO_2 , il est indispensable de calculer précisément la fH_2O . Or, l'activité d'eau (a_{H_2O}) est directement reliée à la fugacité d'eau (fH_2O) par la relation suivante :

$$a_{H_2O} = \frac{f_{H_2O}}{f_{H_2O}^0}$$

où f_{H_2O} est la fugacité d'eau de l'expérience en bars et $f_{H_2O}^0$ est la fugacité de l'eau pure pour une pression et une température donnée (Burnham et al., 1969) en bars.

On en déduit alors que :

$$f_{H_2O} = a_{H_2O} \cdot f_{H_2O}^0$$

II.2.1.2.5.3) Détermination de la fugacité d'oxygène

On connaît alors fH_2 , fH_2O ainsi que le Kw (celui-ci est calculé d'après Burnham et al., 1969). Il nous est donc possible de calculer la fO_2 de chaque charge expérimentale avec l'expression suivante déduite de l'équation de formation de l'eau :

$$H_2 + 1/2O_2 = H_2O$$
$$\log fO_2 = 2(\log fH_2O - \log fH_2 - \log Kw)$$

Les valeurs de fO_2 sont fortement dépendantes de la température mais légèrement dépendantes de la pression. Pour s'affranchir de cette forte dépendance à la température, les pétrologues utilisent des assemblages minéralogiques "tampons", dont la relation fO_2 -température est parfaitement connue, comme références (figure II.45). Les fO_2 sont donc toujours exprimées par rapport à ces tampons minéralogiques à la même température. Pour cette étude, toutes les valeurs de fO_2 sont exprimées par rapport au tampon minéralogique Nickel – Nickel Oxyde (NNO). En effet, ce tampon est le plus proche des conditions de fO_2 que l'on souhaite explorer lors de nos expériences.

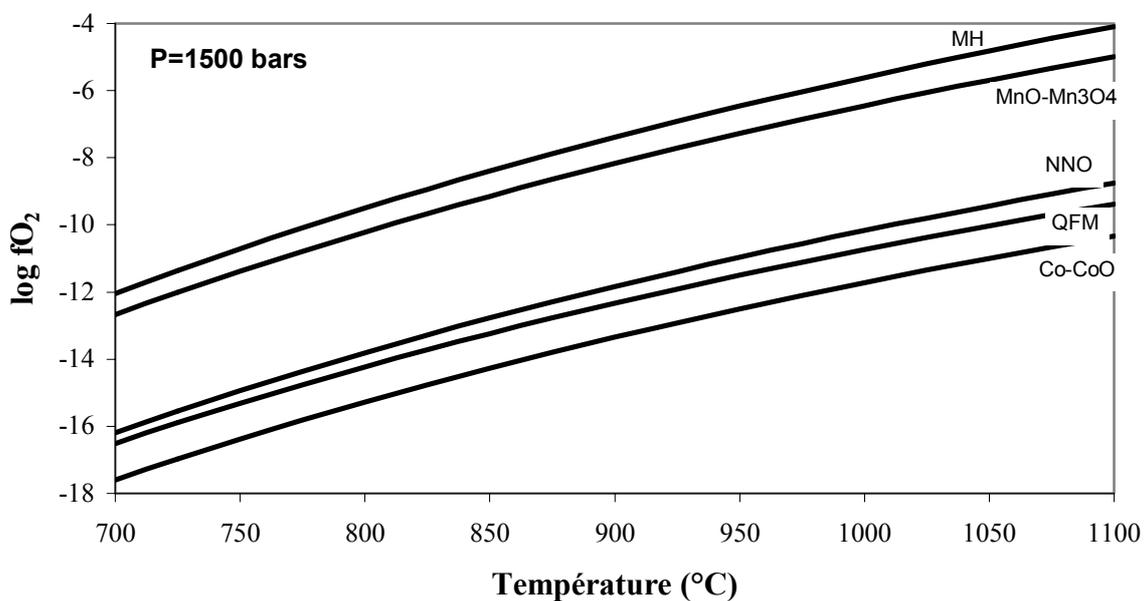


Figure II.45 : Diagramme fO_2 -Température pour les principaux assemblages minéralogiques "tampons" à 1500 bars (les fugacités sont calculées d'après Chou, 1978).

(MH = Magnétite – Hématite, NNO = Nickel – Nickel Oxyde, QFM = Quartz – Fayalite – Magnétite).

II.2.1.2.6) Observations et méthodes analytiques des charges expérimentales

II.2.1.2.6.1) Microscopie électronique

Dans un premier temps, toutes les charges expérimentales sont observées au microscope électronique à balayage (MEB). Nous avons utilisé un MEB de type JSM 6400 à l'école polytechnique d'Orléans. L'utilisation du MEB nous permet d'observer la texture (forme et taille des cristaux néoformés, zonations éventuelles,...) et la nature des phases minérales au sein des charges expérimentales. Il s'agit d'une phase essentielle qui nous permet surtout d'effectuer un repérage préliminaire indispensable pour l'analyse à la microsonde électronique et plus particulièrement pour le repérage de plages de verre interstitiel de taille supérieure à 5*5 μm . Le MEB nous permet aussi une première approche de la composition chimique des différentes phases minérales.

II.2.1.2.6.2) Microsonde électronique

Pour l'analyse chimique précise de nos charges expérimentales, il est nécessaire d'utiliser une microsonde électronique. L'analyse du produit de départ, des phases minérales néoformées, du verre résiduel ainsi que des sensors a été effectuée sur une microsonde Cameca de type SX 50 (service commun BRGM - CNRS - Université d'Orléans), sous une tension de 15 kV, un courant de 6nA et un temps de comptage de 10 secondes. Dix oxydes sont analysés (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , FeO , MgO , MnO , CaO , Na_2O , K_2O et Cr_2O_3) et les standards utilisés sont dans la mesure du possible des silicates et des oxydes. Un faisceau ponctuel est utilisé pour les phases minérales alors que pour l'analyse des verres, on utilise un faisceau défocalisé à 5*5 μm (annexe 1.1). En effet, lorsque le faisceau d'électron frappe l'échantillon, les alcalins (Na, K), non retenus dans la structure du verre auront tendance à migrer et l'on risque de sous-estimer leurs teneurs. Malgré cette précaution, nous sommes obligés d'utiliser des verres standards dont la teneur en alcalins est parfaitement connue (dosée par absorption atomique) afin d'appliquer un facteur de correction à nos analyses. Ce facteur de correction est dépendant de la teneur en eau dans le verre (figure II.46).

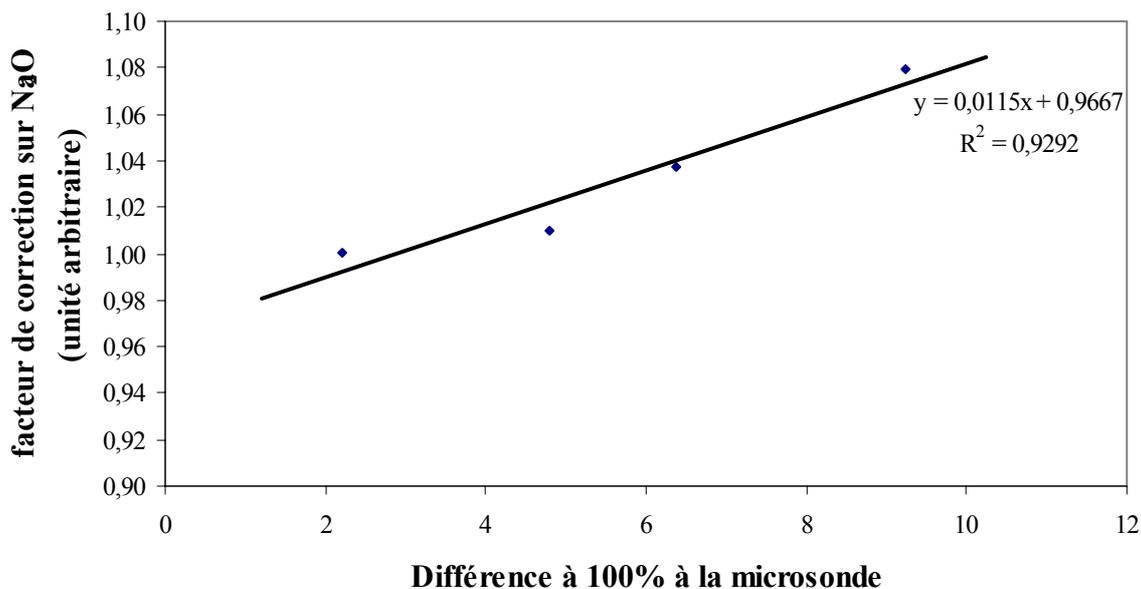


Figure II.46 : Exemple de détermination du facteur de correction sur Na₂O en fonction de la différence à 100% à la microsonde électronique.

II.2.2) Résultats expérimentaux

Toutes les données expérimentales sont acquises dans le but de préciser les paramètres pré-éruptifs précédemment déterminés et ainsi de pouvoir compléter l'étude des produits naturels de l'éruption de 1440 AD. Cette étude s'oriente autour de deux axes principaux. Dans un premier temps, on examinera les différents assemblages de phases expérimentaux obtenus en fonction des paramètres imposés au système. Une fois ces paramètres déterminés, nous tacherons de comparer les compositions chimiques des différentes phases expérimentales avec les compositions des minéraux naturels dans le but d'affiner la détermination de nos paramètres pré-éruptifs et de mieux mettre en évidence l'influence de tels ou tels paramètres sur la physico-chimie de notre système.

Les conditions expérimentales sont choisies en fonction des conditions déduites précédemment à partir des échantillons naturels. Toutes les expériences ont été réalisées pour des pressions entre 1000 bars et 2000 bars. La gamme des températures explorées s'étend de 800°C à 950°C. La majeure partie des expériences ont des fugacités d'oxygène proche de $\Delta\text{NNO}+1$ (figure II.47) mais quelques expériences ont été conduites dans des conditions plus réduites ($\Delta\text{NNO}-1$) et des conditions plus oxydantes ($\Delta\text{NNO}+3$). La fraction molaire d'eau

initiale ($X^{in}_{H_2O}$) varie de 1 (saturation) à 0.8. Enfin, la durée des expériences varie entre 4 et 10 jours en fonction de la température de l'expérience.

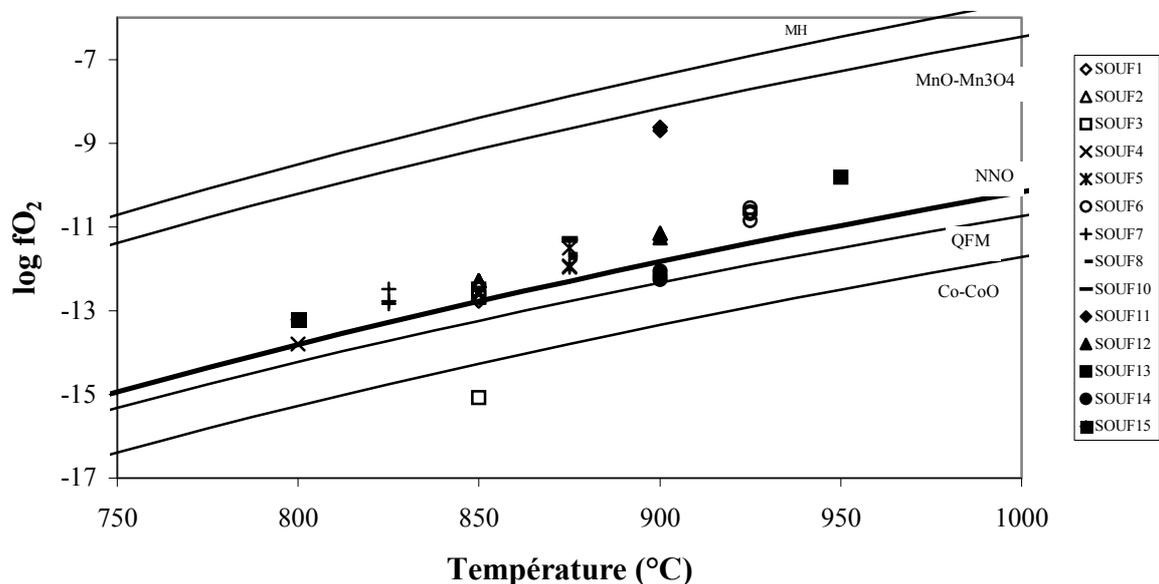


Figure II.47 : Conditions de fugacités d'oxygène en fonction de la température de nos expériences d'équilibre de phases par rapport aux principaux tampons minéralogiques calculés à 2000 bars (Chou, 1978).

Le tableau II.25 résume l'ensemble des expériences avec les conditions expérimentales (température, pression, fugacité d'oxygène, durée et teneur en eau de la charge), l'assemblage minéralogique observé ainsi que la proportion massique des différentes phases.

II.2 Détermination des conditions pré-éruptives de l'éruption de 1440 AD

Charge	XH ₂ Oin.	H ₂ O ds verre (% pds) ^a	aH ₂ O ^b	Log fO ₂ (bars)	ΔNNO ^c	Assemblage de phases obtenu et proportion massique ^d	ΣR ²	Fe loss, % ^e
Souf 1 , 1495 bars, 850°C, fH ₂ = 4.5 bars, 240 heures								
SG1	1	5.02	1	-12.38	+0.52	Verre(48), plag(38), opx(12), cpx(1), mt(2)	0.39	0.00
SG2	0.89	4.32	0.91	-12.46	+0.44	Verre(47), plag(38), opx(11), mt(3)	0.13	0.6
SG3	0.82	3.31	0.63	-12.78	+0.12	Verre(36), plag(49), opx(10), cpx(3), mt(3)	0.08	0.8
SG4	Ss	4.49	0.95	-12.42	+0.47	Verre(43), plag(43), opx(9), cpx(3), mt(3)	0.09	0.8
Souf 2 , 1903 bars, 850°C, fH ₂ = 5,1 bars, 240 heures								
SG5	1	6.43	1	-12.29	+0.60	Verre(41), plag(47), opx(8), cpx(1) mt(3)	1.01	1.1
SG6	0.87	5.55	1	-12.29	+0.60	verre(36), plag(49), opx(12), mt(3)	0,14	0.1
SG7	0.80	3.89	0.66	-12.66	+0.24	Verre(28), plag(53), opx(9), cpx(2), pig(4), mt(3)	0.13	0.7
SG8	Ss	4.00	0.68	-12.63	+0.27	Verre(64), plag(22), opx(8), cpx(4), mt(3)	1.88	5.2
Souf 3 , 1020 bars, 850°C, fH ₂ = 3.5 bars, 240 heures								
SG9	1	4.13	1	-12.48	+0.42	Verre(39), plag(46), opx(1), cpx(13), mt(3)	0.31	0.00
SG10	0.91	2.44	0.52	-13.05	-0.15	Verre(46), plag(41), opx(10), mt(2)	0.06	0.6
SG11	0.82	1.55	0.26	-13.65	-0.78	Verre(24), plag(62), opx(11), mt(3)	0.23	0.6
SG12	Ss	3.26	0.79	-12.69	+0.21	Verre(48), plag(39), opx(10), cpx(1), mt(3)	0.05	0.6
Souf 4 , 2040 bars, 800°C, fH ₂ = 8,53 bars, 384 heures								
SG13	1	6.40	1	-13.80	+0.11	Verre(37), plag(43), opx(16), Amp(3), Ilm(1), mt(<1)	0.28	4
Souf 5 , 1525 bars, 875°C, fH ₂ = 2 bars, 200 heures								
SG14	1	5,05	1	-11,15	+1.24	Verre(41), plag(44), opx(8), cpx(2), mt(5)	0.39	0.2
SG15	0,90	4,14	0.61	-11,26	+1.13	Verre (25), plag(61), opx(9), cpx(1), mt(5)	0.30	0.1
SG16	0,77	3,07	0.59	-11,61	+0,78	Verre(20), plag(68), opx(6), cpx(2), mt(5)	0.26	0.3
Souf 6 , 1485 bars, 925°C, fH ₂ = 3 bars, 96 heures								
SG18	1	5.51	1	-10.55	+0.98	Verre(60), plag(30), opx(6), cpx(2), mt(3)	0.11	0.8

II.2 Détermination des conditions pré-éruptives de l'éruption de 1440 AD

Charge	XH ₂ O _{in} .	H ₂ O ds verre (% pds) ^a	aH ₂ O ^b	Log fO ₂ (bars)	ΔNNO ^c	Assemblage de phases obtenu et proportion massique ^d	ΣR ²	Fe loss, % ^e
SG19	0.91	4.11	0.88	-10.64	+0.90	Verre(46), plag(41), opx(10), cpx(<1), mt(3)	0.14	0.7
SG20	0.80	3.43	0.69	-10.85	+0.69	Verre(28), plag(59), opx(10), cpx(1), mt(3)	0.16	1.6
SG21	Ss	4.01	0.83	-10.69	+0.85	Verre(67), plag(23), opx(8), cpx(<1), mt(3)	0.10	0.8
Souf 7 , 1525 bars, 825°C, fH ₂ = 2.7 bars, 216 heures								
SG23	1	5.5	1	-12.48	+0.91	Verre(39), plag(47), opx(9.5), amph(1.4), mt(3.6)	0.93	<1
SG24	0.91	4.9	0.71	-12.78	+0.61	verre, plag, opx, cpx, mt	Nd	Nd
SG29	0.90	3.4	0.67	-12.83	+0.56	Verre(41), plag(45), opx(13), mt(1)	0.46	2.8
Souf 8 , 2077 bars, 875°C, fH ₂ = 3.8 bars, 168 heures								
SG26	1	6	1	-11.45	+0.93	Verre(59), plag(26), opx(9), cpx(2), mt(3)	0.04	0.00
SG27	0.92	3.6	0.61	-11.87	+0.50	Verre(43), plag(40), opx(11), cpx(3), mt(2)	0.37	1.3
SG28	0.82	3.6	0.60	-11.87	+0.50	Verre(40), plag(44), opx(11), cpx(4), mt(2)	0.32	1.00
Souf 10 , 1752 bars, 875°C, fH ₂ = 3.7 bars, 120 heures								
SG32	1	5.4	1	-11.56	+0.82	Verre(53), plag(34), opx(12), mt(2)	0.46	2.1
SG33	0.88	4.3	0.85	-11.70	+0.68	Verre(35), plag(49), opx(11), cpx(3), mt(3)	0.63	0.1
SG34	0.80	n.d.	n.d.					
Souf 11 , 1560 bars, 900°C, fH ₂ = 0.2 bar, 144 heures								
SG36	1	6	1	-8.63	+3.34	Verre(55), plag(30), opx(5), cpx(5), mt(5)	0.58	0.6
SG37	0.88	5.3	1	-8.63	+3.34	Verre(38), plag(46), opx(7), cpx(4), mt(5)	0.68	0.4
SG38	0.83	4.4	0.92	-8.70	+3.27	Verre(14), plag(70), opx(6), cpx(5), mt(5)	0.9	0.4
Souf 12 , 1554 bars, 900°C, fH ₂ = 3.7 bars, 168 heures								
SG39	1	5.6	1	-11.16	+0.81	Verre(48), plag(35), opx(10), cpx(3), mt(3)	0.65	0.1
SG40	0.91	4.7	1	-11.16	+0.81	Verre(50), plag(34), opx(11), cpx(2), mt(3)	0.32	0.3
SG41	0.83	4.3	0.89	-11.26	+0.71	Verre(17), plag(66), opx(14), mt(3)	0.47	1.4

II.2 Détermination des conditions pré-éruptives de l'éruption de 1440 AD

Charge	XH ₂ O in.	H ₂ O ds verre (% pds) ^a	aH ₂ O ^b	Log fO ₂ (bars)	ΔNNO ^c	Assemblage de phases obtenu et proportion massique ^d	ΣR ²	Fe loss, % ^e
Souf 13 , 2081 bars, 950°C, fH ₂ = 3.2 bars, 120 heures								
SG35	1	6.9	1	-9.82	+1.30	Verre (91), plag(6), opx(3), mt(<1)	0.53	1.5
Souf 14 , 1515 bars, 900°C, fH ₂ = 10.08 bars, 168 heures								
SG42	1	5.1	1	-12.06	-0.22	Verre(56), plag(29), opx(10), cpx(2), mt(3), ilm(<1)	0.32	<1
SG43	0.90	4.2	0.89	-12.16	-0.32	Verre(43), plag(37), opx(18), cpx(<1), mt(3), ilm(<1)	0.26	<1
SG44	0.80	3.8	0.79	-12.26	-0.43	Verre(40), plag(42), opx(16), ilm(1)	1.55	0.58
Souf 15 , 1530 bars, 800°C, fH ₂ = 3 bars, 240 heures								
SG45	1	4.7	1	-13.21	+0.60	Verre(68), plag(22), amph(12), opx(<1), mt(3)	0.33	0.8
SG46	0.90	nd	nd	nd	Nd	Verre, plag, opx, mt	nd	nd
Souf 16 , 1505 bars, 900°C, fH ₂ = 4.2 bars, 100 heures								
SG48	1	5.7	1	-11.30	+0.54	Verre(38), plag(51), opx(9), mt(2)	1.2	1.7
SG50	0.80	3.5	0.71	-11.59	+0.24	Verre(28), plag(58), opx(11), mt(3)	0.23	1

^a la teneur en H₂O est mesurée par la méthode de la différence à 100 % à la microsonde électronique.

^b aH₂O est calculée à partir de la teneur en eau du verre et du modèle de Burnham (Burnham, 1979),

^c ΔNNO = log fO_{2exp} – log fO_{2tamponNNO} à P et T de l'expérience (Chou, 1978; O'Neill et Pownceby, 1993),

^d La proportion des phases est calculée par bilan de masse,

^e La perte en fer est calculée à partir de : 100 * (FeO_{calc} – FeO_{départ})/FeO_{départ}.

Tableau II.25 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales et de l'assemblage de phases correspondant.

II.2.2.1) Assemblages de phases expérimentaux

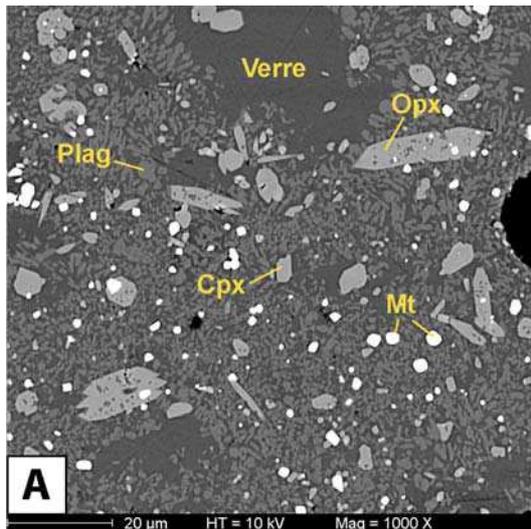
Les différents assemblages de phases sont illustrés par quelques exemples de photographies MEB des charges expérimentales après expérience (figures II.48 et II.49). Les diagrammes de phases correspondants sont reportés sur les figures II.51 et II.52. Il s'agit de diagrammes température (°C) vs. teneur en eau dans le verre (% pds) pour une pression donnée.

Les plagioclases expérimentaux sont de tailles très limitées (de l'ordre de quelques microns) ce qui rend les analyses à la microsonde difficiles. Ils se présentent sous la forme de petits prisme de forme relativement régulière. L'orthopyroxène se présente sous la forme de prismes allongés de tailles généralement supérieures à 10 microns, ce qui les rend faciles à analyser. Les observations au MEB n'ont pas montré de zonage. Le clinopyroxène est impossible à distinguer optiquement de l'orthopyroxène (figure II.48A et II.49B), seule la composition chimique nous permet de les différencier. L'amphibole se présente la plupart du temps sous la forme de minéraux trapus (figure II.48B et II.49A) facilement distinguables optiquement des pyroxènes. Enfin les oxydes ferro-titanés se présentent sous la forme de très petits minéraux (quelques microns) facilement distinguables au MEB grâce à leur forte densité électronique par rapport aux minéraux silicatés. Par contre, du fait de leur petite taille, ils sont difficilement analysables à la microsonde électronique.

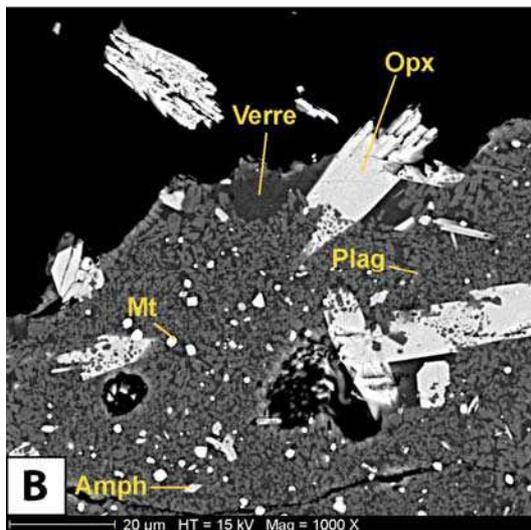
Les expériences réalisées à 1500 bars sont illustrées par la figure II.48 pour les photographies MEB des assemblages et par la figure II.51 qui montre le diagramme de phases pour cette pression. Toutes ces expériences nous permettent de reproduire 3 assemblages de phases différents :

- Plagioclase + Orthopyroxène + Amphibole +Magnétite (figure II.48B),
- Plagioclase + Orthopyroxène + Magnétite (figure II.48C),
- Plagioclase + Orthopyroxène + Clinopyroxène +Magnétite (figure II.48A).

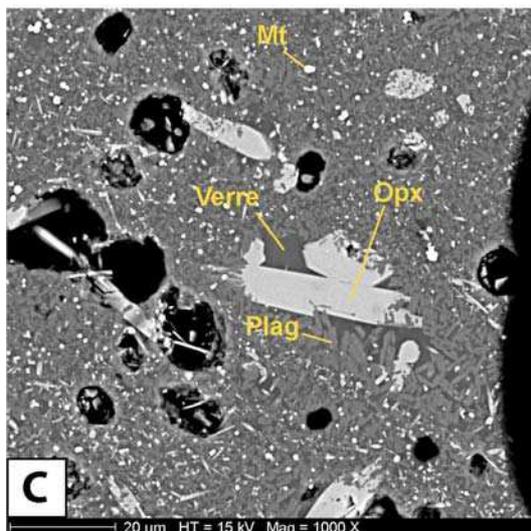
On observe donc qu'il est possible de reproduire l'assemblage de phases naturel (Plagioclase + Orthopyroxène + Clinopyroxène +Magnétite) pour cette pression. Cependant, cet assemblage apparaît pour une large gamme de teneurs en eau (3 à 6 % pds) et de températures (850°C à 950°C).



SG14, 1500 bars, 875°C
 $\Delta\text{NNO}+1.2$
 $\text{XH}_2\text{O}=1$

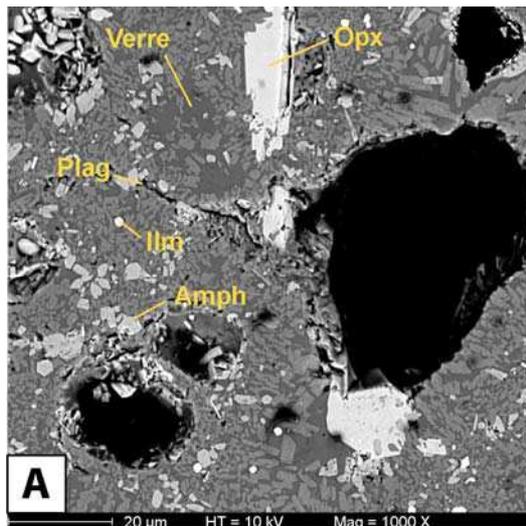


SG23, 1500 bars, 825°C
 $\Delta\text{NNO}+0.9$
 $\text{XH}_2\text{O}=1$

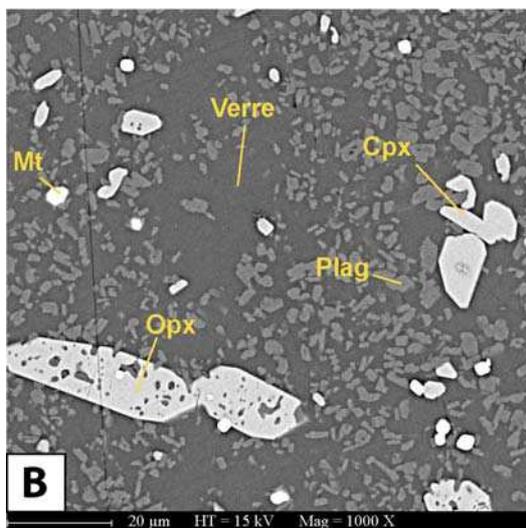


SG29, 1500 bars, 825°C
 $\Delta\text{NNO}+0.6$
 $\text{XH}_2\text{O}=0.9$

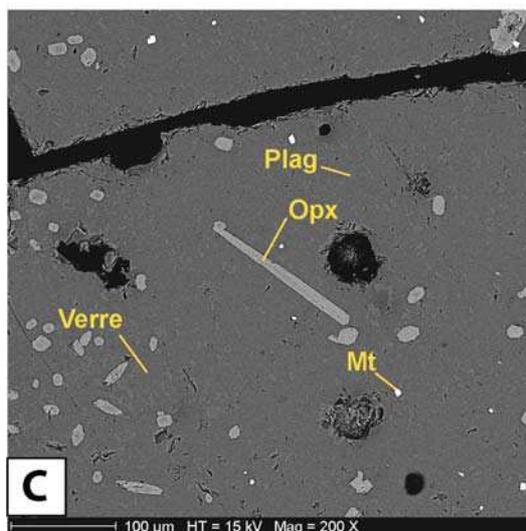
Figure II.48 : Planche MEB des différents assemblages de phases observables dans des expériences à 1500 bars pour différentes températures et teneurs en eau.



SG13, 2000 bars, 800°C
 $\Delta\text{NNO}+0.1$
 $\text{XH}_2\text{O}=1$



SG5, 2000 bars, 850°C
 $\Delta\text{NNO}+0.6$
 $\text{XH}_2\text{O}=1$



SG35, 2000 bars, 950°C
 $\Delta\text{NNO}+1.3$
 $\text{XH}_2\text{O}=1$

Figure II.49 : Planche MEB des différents assemblages de phases observables dans des expériences à 2000 bars pour différentes températures et en conditions de saturation en eau.

Le plagioclase, l'orthopyroxène et la magnétite sont présents dans toutes les charges dans ces conditions de pression, température et fugacité d'oxygène. Les conditions semblent légèrement trop oxydantes pour entraîner la cristallisation de l'ilménite. Les courbes d'apparition de la magnétite, de l'orthopyroxène et du plagioclase ne peuvent pas être déterminées à partir de ces expériences. La position du solidus n'a pas été déterminée. Si l'on examine les proportions des différentes phases en fonction de la température pour les charges saturées en eau, on peut penser que la magnétite est la première phase à cristalliser car sa proportion ne semble pas chuter lorsque la température augmente alors que les proportions de plagioclase et d'orthopyroxène diminuent fortement lorsque la température augmente. Par contre, il n'est pas possible de déterminer avec certitude qui du plagioclase ou de l'orthopyroxène cristallise en premier. De plus si l'on note que les compositions chimiques des inclusions vitreuses ne sont pas dépendantes du minéral hôte dans le produit naturel, il est tout à fait raisonnable de penser que le plagioclase et l'orthopyroxène apparaissent en même temps.

La courbe d'apparition de l'amphibole (figure II.50) est contrainte par les expériences les moins chaudes (800°C et 850°C) et surtout les plus riches en eau. La teneur en eau semble être un paramètre très important pour la stabilité de l'amphibole. En effet, l'amphibole n'est apparue à ces températures que dans les charges saturées en eau. Dès que le système est sous-saturé en eau, l'amphibole disparaît. La pente de la courbe de stabilité est très raide et est relativement similaire à celle obtenue par Rutherford pour la dacite de 1980 du Mont Saint Helens (USA) (Rutherford et al., 1985) ainsi que celle obtenue sur la dacite de l'éruption de 1991 du Pinatubo (Philippines) (Rutherford et Devine, 1996, Scaillet et Evans, 1999). Il nous est cependant difficile de déterminer si la pente de cette droite est positive ou négative.

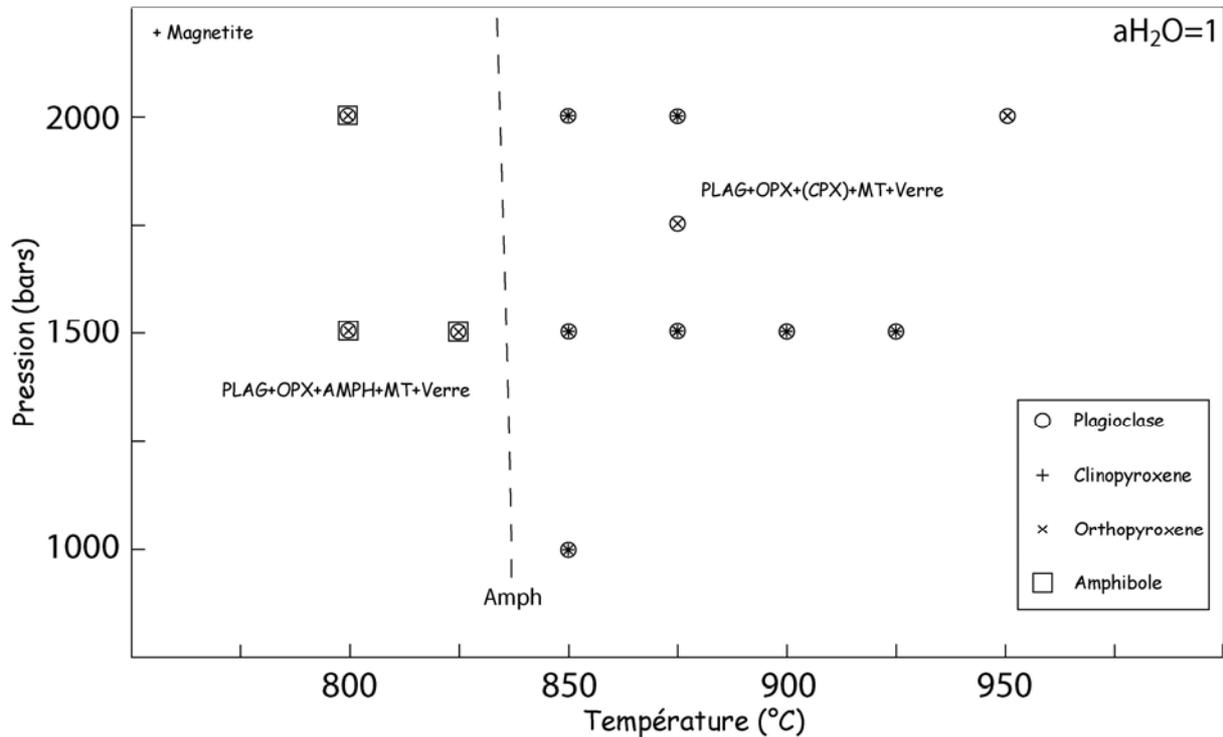


Figure II.50 : Courbe de stabilité de l'amphibole en fonction de la pression et de la température dans des conditions de saturation en eau.

En ce qui concerne le clinopyroxène, la forme de la courbe de disparition de celui-ci est difficile à déterminer (figure II.51). Le tableau II.25 montre que la proportion de clinopyroxène dans les expériences où il est présent est toujours très faible comme dans le produit naturel. Il est donc difficile de déterminer son domaine de stabilité avec certitude pour ce système. Cependant, il apparaît que lorsque l'amphibole est stable, le clinopyroxène est systématiquement absent.

La figure II.49 montre les photographies MEB des différents assemblages de phases obtenus à 2000 bars. Il apparaît les mêmes assemblages de phases que pour les expériences à 1500 bars. La figure II.52 montre quant à elle le diagramme de phases correspondant aux expériences à 2000 bars et NNO+1 environ pour différentes températures et teneurs en eau.

Il apparaît sur la figure II.52 que le diagramme de phase est relativement comparable à celui obtenu à 1500 bars. Le domaine de stabilité de l'amphibole est conforme à ce qui est attendu. En effet, son champ de stabilité apparaît pour des températures assez basses (800°C) mais toujours pour des teneurs en eau élevées. Le champ de stabilité du clinopyroxène est ici aussi difficile à contraindre avec précision, du fait de sa rareté et de la difficulté de son identification. Cependant, on s'aperçoit qu'il n'est pas présent dans la charge la plus chaude

(SG35, 950°C) et que sa courbe de disparition semble coïncider avec l'apparition de l'amphibole.

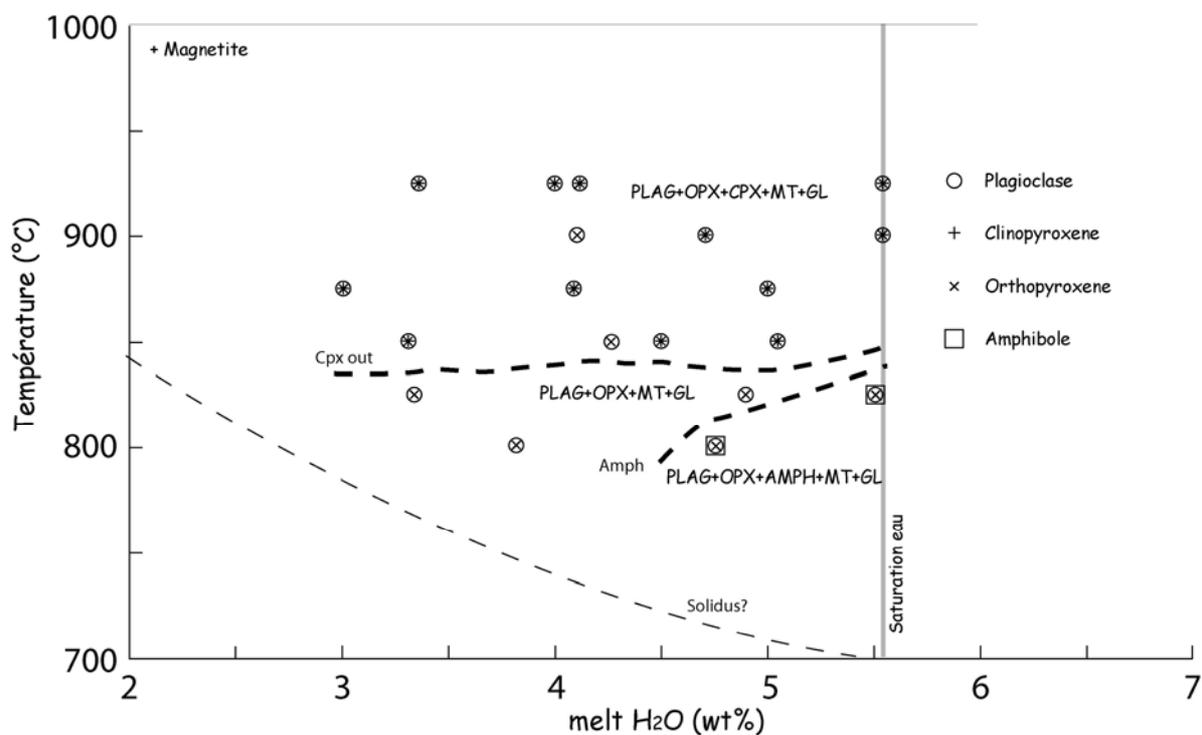


Figure II.51 : Diagramme d'équilibre de phases à 1500 bars et $\sim\Delta\text{NNO}+1$.

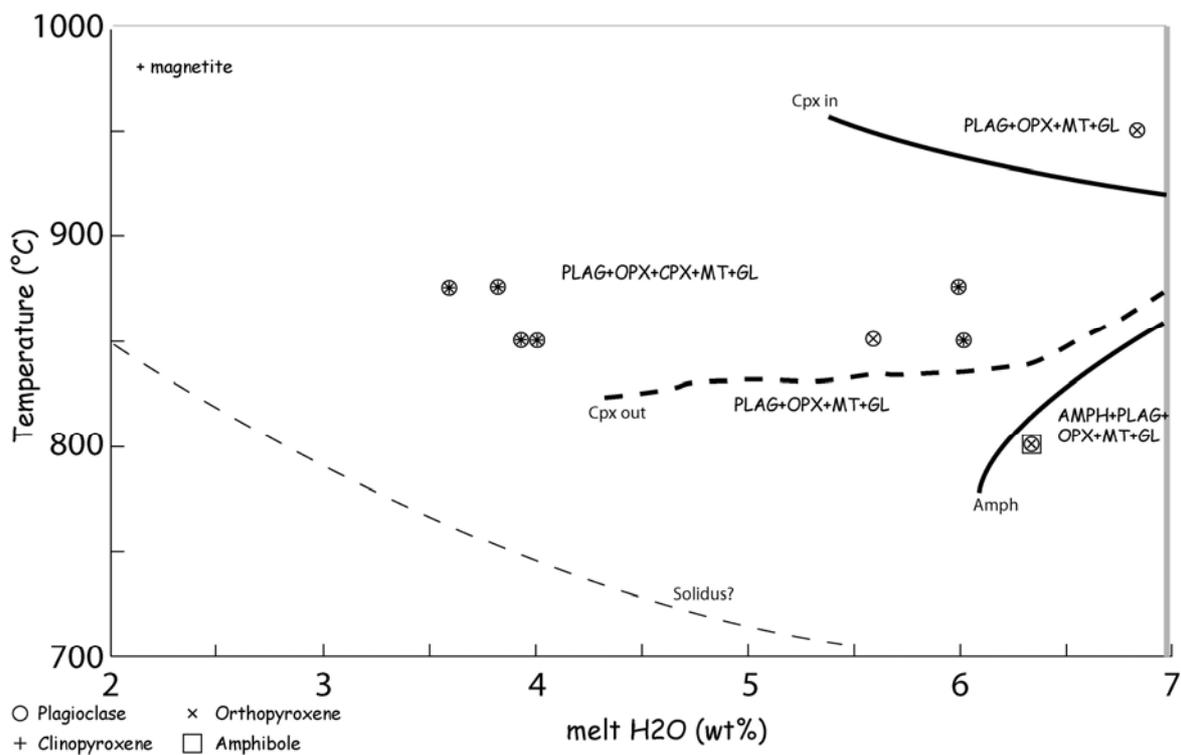


Figure II.52 : Diagramme d'équilibre de phases à 2000 bars et $\sim\Delta\text{NNO}+1$.

Afin de bien caractériser les effets de la fugacité d'oxygène sur les assemblages de phases, une série d'expériences a été menée à 900°C et 1500 bars pour différentes fugacités d'oxygène (tableau II.25, Souf 11, 12 et 14). La fugacité d'hydrogène pour ces trois expériences a été mesurée directement par une membrane de Shaw qui nous offre une excellente précision pour le calcul de la fugacité d'oxygène au sein de chaque charge expérimentale. Le tableau II.26 résume les résultats obtenus en terme de proportions des phases au sein des charges expérimentales à saturation en eau. La figure II.53 illustre quand à elle les domaines de stabilité de la magnétite et de l'ilménite en fonction de la fugacité d'oxygène à 900°C et 1500 bars pour des teneurs en eau variables.

Charges	Proportions massiques des phases						
	ΔNNO	Verre	Plag	Opx	Cpx	Mt	Ilm
SG36	+3.34	55	30	5	5	5	-
SG39	+0.81	48	35	10	3	3	-
SG42	-0.22	56	29	10	2	3	<1

Tableau II.26 : Récapitulatifs de la fugacité d'oxygène et des proportions massiques des phases pour les charges saturées en eau à 1500 bars et 900°C.

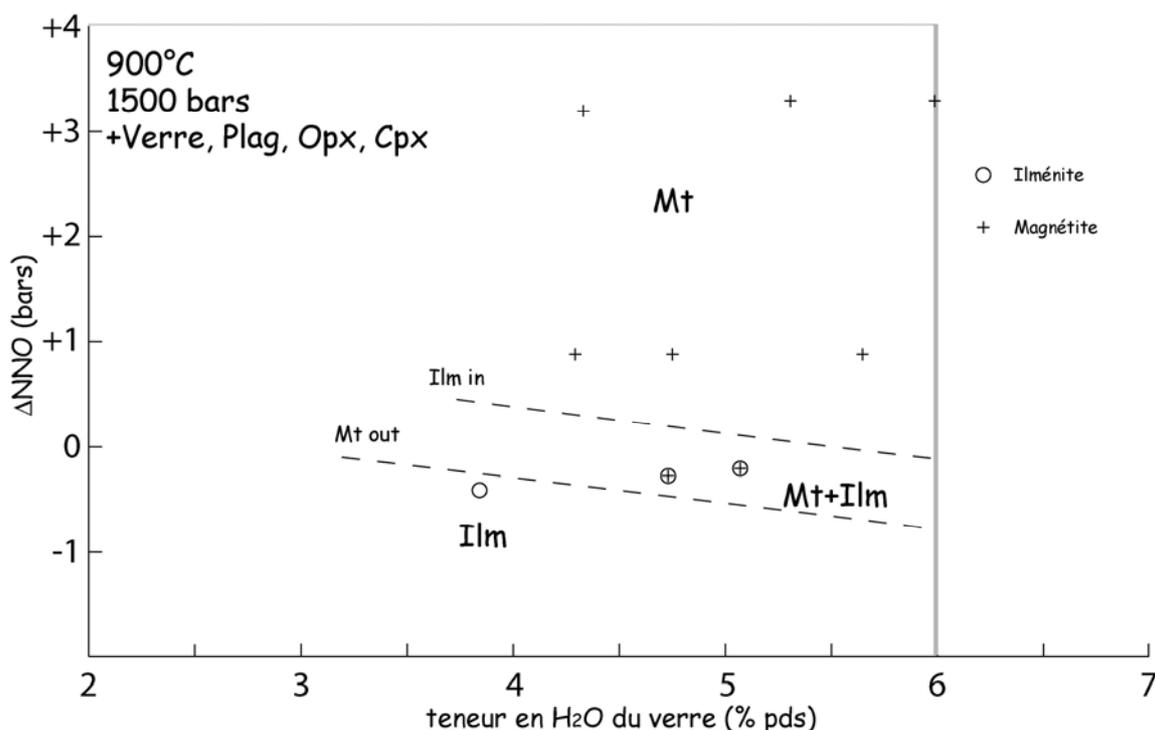


Figure II.53 : Diagramme de stabilité de la magnétite et de l'ilménite à 900°C et 1500 bars en fonction de la teneur en eau du verre et de la fugacité d'oxygène au sein de la charge.

Le tableau II.26 nous indique clairement que la fugacité d'oxygène possède une influence sur les assemblages de phases expérimentaux. Tout d'abord, il apparaît que la cristallisation de l'orthopyroxène est dépendante de la fugacité d'oxygène. En effet, on observe que le pourcentage massique d'orthopyroxène à $\Delta\text{NNO}+3.34$ (5 %) est deux fois moins élevé que dans l'expérience à $\Delta\text{NNO}+0.8$. Au contraire, la proportion de clinopyroxène semble diminuée lorsque l'on baisse la fugacité d'oxygène. Enfin, on note que la proportion de magnétite est elle aussi liée à la fugacité d'oxygène. Plus l'expérience est oxydante, et plus la proportion de magnétite augmente. Par conséquent, la stabilité des oxydes ferro-titanés, des orthopyroxènes et des clinopyroxènes est en partie dépendante de la fugacité d'oxygène.

La figure II.53 fait apparaître les domaines de stabilité de la magnétite et de l'ilménite en fonction de la fugacité d'oxygène des expériences à 900°C et 1500 bars. Il apparaît que la stabilité des oxydes ferro-titanés est fortement dépendante des conditions redox. En effet, on peut observer que l'ilménite n'apparaît que pour des fugacités d'oxygène légèrement inférieures à $\Delta\text{NNO}+0.5$. La magnétite quant à elle est stable pour des fugacités d'oxygène supérieures à $\Delta\text{NNO}-0.3$. Cette figure fait aussi apparaître un domaine assez restreint où la magnétite et l'ilménite coexistent. Ce domaine se situe aux alentours du tampon NNO et ne semble pas plus large qu'une demi-unité log en fugacité d'oxygène. Ce type d'expériences peut nous permettre d'apporter une première contrainte sur la fugacité d'oxygène régnant au sein de la chambre magmatique avant l'éruption de 1440 AD. Le produit naturel contient essentiellement des magnétites avec de très rares ilménites. Par conséquent, on peut estimer avec certitude que la fugacité d'oxygène du produit naturel est forcément supérieure à NNO. Il est cependant nécessaire de préciser ceci en comparant les compositions chimiques de nos oxydes naturels avec les oxydes expérimentaux obtenus à différentes fugacités d'oxygène.

Pour conclure, l'étude des différents diagrammes de phases obtenus nous permet d'apporter des premières contraintes sur les paramètres de stockage pré-éruptif de l'andésite de 1440 AD en complément des données provenant de la pétrographie des produits naturels. Ces paramètres sont les suivants :

- **Une température entre 850°C et 925°C,**
- **Une pression entre 1500 et 2000 bars,**
- **Une teneur en eau du liquide entre 3.5 et 6 % pds,**
- **Une fugacité d'oxygène entre NNO et $\Delta\text{NNO}+1.5$.**

Cependant, on s'aperçoit que les gammes de ces paramètres restent relativement étendues et ne permettent pas une contrainte précise de notre système. C'est pourquoi il est important d'examiner les compositions chimiques des phases expérimentales et de les comparer avec les compositions des phases naturelles.

II.2.2.2) Compositions chimiques des phases expérimentales

De nombreuses études ont montré que les compositions chimiques des phases expérimentales sont fortement dépendante des conditions expérimentales (température, pression, teneur en eau du liquide et fugacité d'oxygène) (Rutherford et al., 1985; Scaillet et al., 1995; Martel, 1996; Barclay et al., 1998; Martel et al., 1998; Martel et al., 1999; Scaillet et Evans, 1999; Pichavant et al., 2002; Costa et al., 2004; Holtz et al., 2005). Cette très forte dépendance constitue un outil extrêmement puissant et précis pour la détermination des conditions pré-éruptives pour l'éruption de 1440 AD.

Les moyennes des compositions chimiques de toutes les phases expérimentales de chaque expérience sont reportées dans le tableau A.10 en annexe 3. Pour que la comparaison avec les compositions naturelles ait un sens, seules les expériences présentant l'assemblage de phases adéquat (plagioclase + orthopyroxène + clinopyroxène + Fe-Ti oxyde) ont été utilisées. Toutes les compositions expérimentales sont reportées dans des diagrammes en fonction de la teneur en eau du verre et systématiquement comparées avec la gamme de composition des produits naturels matérialisée par un rectangle grisé.

II.2.2.2.1) Les plagioclases

En ce qui concerne le plagioclase, on utilise sa teneur en anorthite pour le caractériser chimiquement. La figure II.54 montre la teneur en anorthite des plagioclases expérimentaux obtenus à 1500 bars et $\Delta\text{NNO}+1$ pour différentes températures.

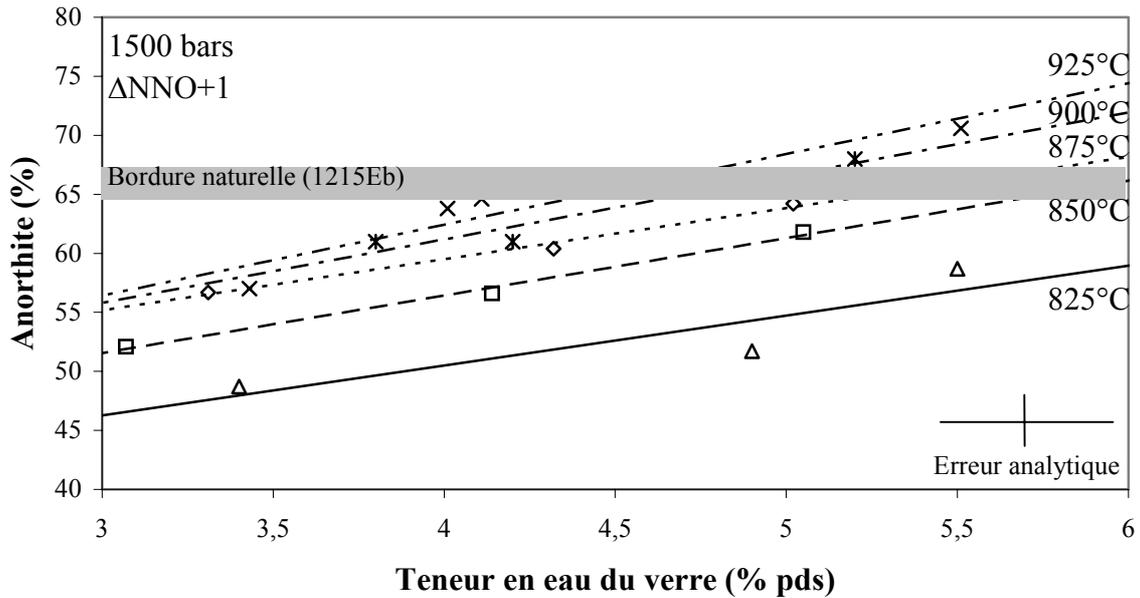


Figure II.54 : Composition des plagioclases expérimentaux à 1500 bars et $\Delta\text{NNO}+1$ pour différentes température et comparaison avec la composition de bordure des phénocristaux.

La figure II.54 fait apparaître que la teneur en anorthite des plagioclases est très sensible à la température mais aussi à la teneur en eau du liquide. La teneur en anorthite augmente avec la température et la teneur en eau. En effet, une augmentation de 25°C entraîne une augmentation en moyenne de 5% d'anorthite environs à 5 % pds d'eau. Il apparaît aussi qu'une augmentation de 0.5 % pds d'eau entraîne une augmentation de 3 à 4 % environ d'anorthite et ceci pour toutes les températures. En effet les pentes des droites sont quasiment identiques. Les légères variations de pentes observées peuvent être imputées aux marges analytiques. Si l'on compare les compositions expérimentales avec les compositions naturelles de bordure, on voit que pour 5 à 5.5 % pds d'eau dans le liquide, la température correspondant le mieux aux compositions naturelles se situe entre 875°C et 900°C.

La figure II.55 illustre les effets de la pression (1000, 1500 et 2000 bars) sur la teneur en anorthite des plagioclases à 850°C pour une fugacité d'oxygène proche de $\Delta\text{NNO}+1$ alors que la figure II.56 illustre ces mêmes effets (à 1500, 1750 et 2000 bars) à 875°C toujours pour des conditions redox proches de $\Delta\text{NNO}+1$.

Les figures II.55 et II.56 font apparaître que la teneur en anorthite des plagioclases est relativement peu dépendante de la pression. En effet, pour une température et une teneur en eau fixe, la teneur en anorthite tend à diminuer lorsque que la pression augmente. Contrairement à l'effet de température qui semble régulier, la dépendance à la pression varie en fonction de celle-ci. En effet, à 2000 bars, la pente de la droite est plus faible qu'à 1500 bars pour une même température.

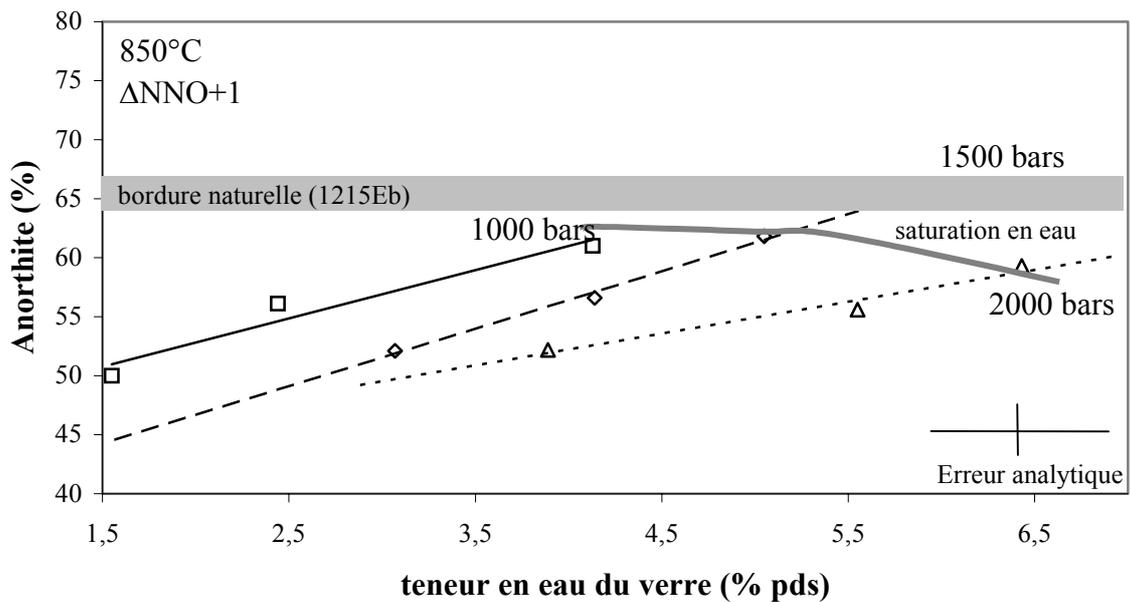


Figure II.55 : Effets de la pression sur la teneur en anorthite des plagioclases expérimentaux à 850°C et $\Delta NNO+1$.

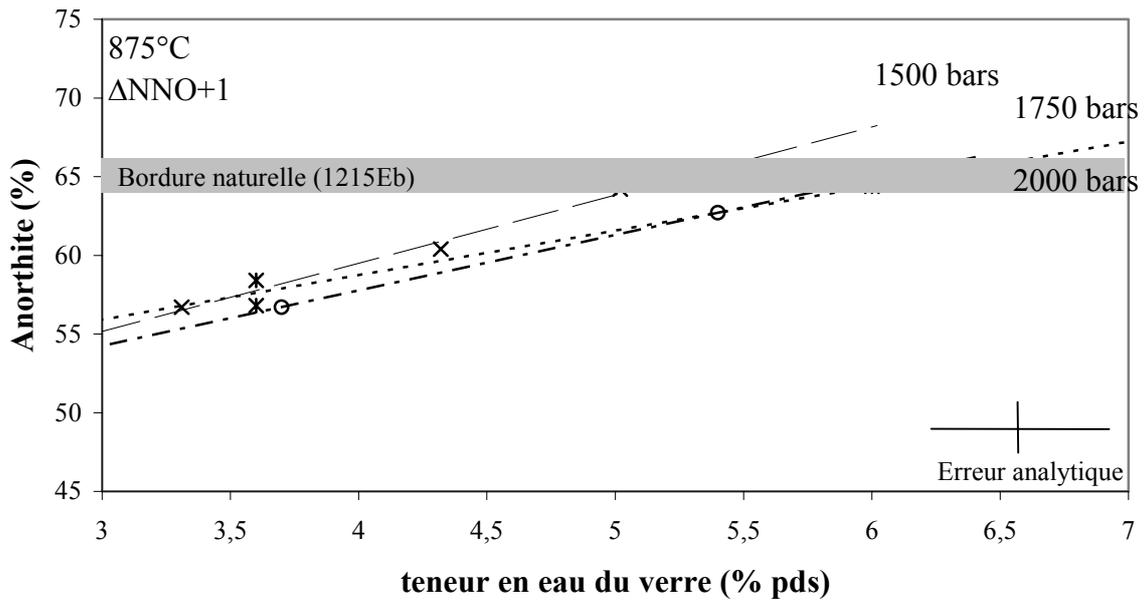


Figure II.56 : Effets de la pression sur la teneur en anorthite des plagioclases expérimentaux à 875°C et $\Delta\text{NNO}+1$.

La figure II.55 fait apparaître qu'à 850°C, et quelque soit la pression, qu'il n'est pas possible de reproduire la composition naturelle des plagioclases. Les teneurs en anorthite obtenues sont systématiquement inférieures aux compositions naturelles. Seulement à 1500 bars, il serait possible de les reproduire mais cela demanderait une teneur en eau supérieure à 5 % pds ce qui n'est pas possible compte tenu de la solubilité de l'eau à cette pression qui n'excède pas 6 % pds suivant les modèles (Burnham, 1979; Burnham, 1994; Holloway et Blank, 1994; Moore et al., 1998; Zhang, 1999).

Par contre, la figure II.56 montre qu'il est possible de reproduire nos compositions naturelles à 875°C et avec 5 à 6 % pds d'eau dans le liquide pour des pressions qui se situent entre 1500 bars et 1750 bars. A 2000 bars, plus de 6 % pds d'eau dans le liquide sont nécessaires ce qui n'est pas en accord avec les données issues de l'étude des teneurs en eau des inclusions vitreuses. Ceci nous offre donc une contrainte solide sur la pression.

Les expériences à 900°C, 1500 bars et à différentes fugacités d'oxygène n'ont pas montré d'effet significatif de la fugacité d'oxygène sur la teneur en anorthite du plagioclase.

A partir de nos données expérimentales et pour l'assemblage minéralogique correspondant à l'assemblage naturel (plagioclase, orthopyroxène, (clinopyroxène), titanomagnétite), il nous est possible de modéliser empiriquement, à partir d'une régression linéaire

multi-paramètres la teneur en anorthite des plagioclases en fonction des 4 paramètres que l'on a fait varier (température, pression, teneur en eau du liquide et fugacité d'oxygène). Ce modèle se présente sous la forme suivante :

$$An(\%) = aT + bP + cH_2O + dfO_2$$

où, T est la température en °C, P est la pression en bar, H₂O est la teneur en eau du liquide en % pds et fO₂ est la fugacité d'oxygène en bars.

La résolution de l'équation multi-paramètres nous permet de déterminer les coefficients a, b, c et d. La teneur en anorthite (théorique) du plagioclase pour notre système peut alors être calculée grâce à l'équation suivante :

$$An(\%) = 6.5909e^{-2}T - 1.1495e^{-2}P + 4.3610H_2O - 6.1530e^{-4}fO_2$$

Ce modèle confirme l'effet négatif de la pression sur la teneur en anorthite et les effets positifs de la température et de la teneur en eau du liquide. Il fait aussi apparaître la faible dépendance de la teneur en anorthite avec la fugacité d'oxygène des expériences. La figure II.57 illustre la précision de notre modèle en reportant les pourcentages d'anorthite du modèle par rapport aux pourcentages d'anorthite expérimentaux dans les conditions (P, T, H₂O et fO₂) correspondantes. Cette figure fait apparaître une assez bonne correspondance entre les calculs et les analyses des produits expérimentaux. Dans un cas idéal, la régression linéaire devrait donner une pente égale à 1. Ici, on obtient une pente de 0.89. Cette légère différence peut principalement être expliquée par les incertitudes sur les mesures des teneurs en eau dans les charges expérimentales à la microsonde électronique sachant que la teneur en anorthite est très fortement dépendante de ce paramètre. La limite de ce type de modèle est que la dépendance de la teneur en anorthite doit être linéaire avec chacun des 4 paramètres. Par conséquent, il est possible d'apporter un biais au modèles si une des quatre dépendance n'est pas linéaire.

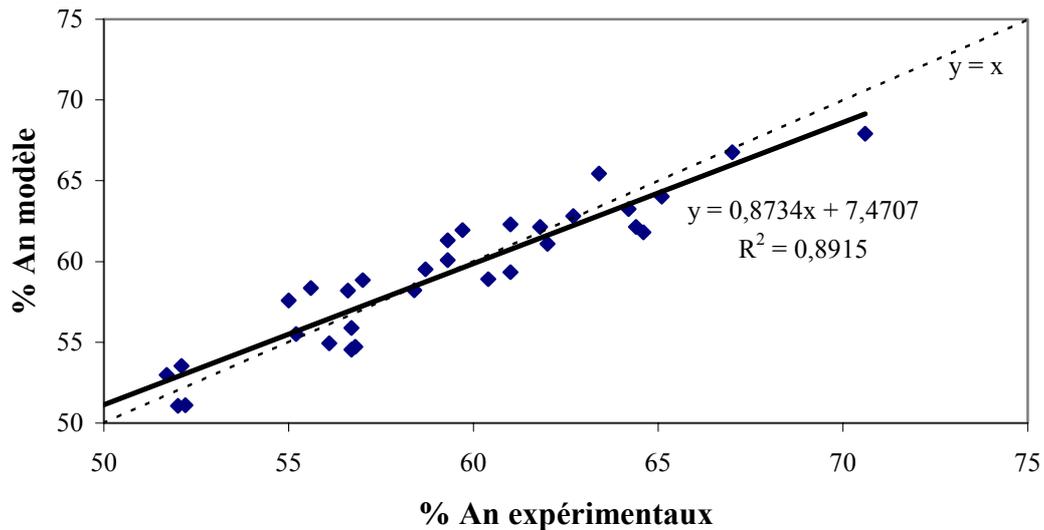


Figure II.57 : représentation de la qualité du modèle de teneur en anorthite des plagioclases.

A partir de ce modèle, il nous est possible de calculer des teneurs en anorthite théoriques dans les plagioclases. La figure II.58 montre les isoplèthes de teneur en anorthite théorique à 1500 bars et $\Delta NNO+1$ en fonction de la température et de la teneur en eau du liquide qui sont les deux facteurs les plus influents. Ces droites sont tracées à partir de l'équation précédemment décrite.

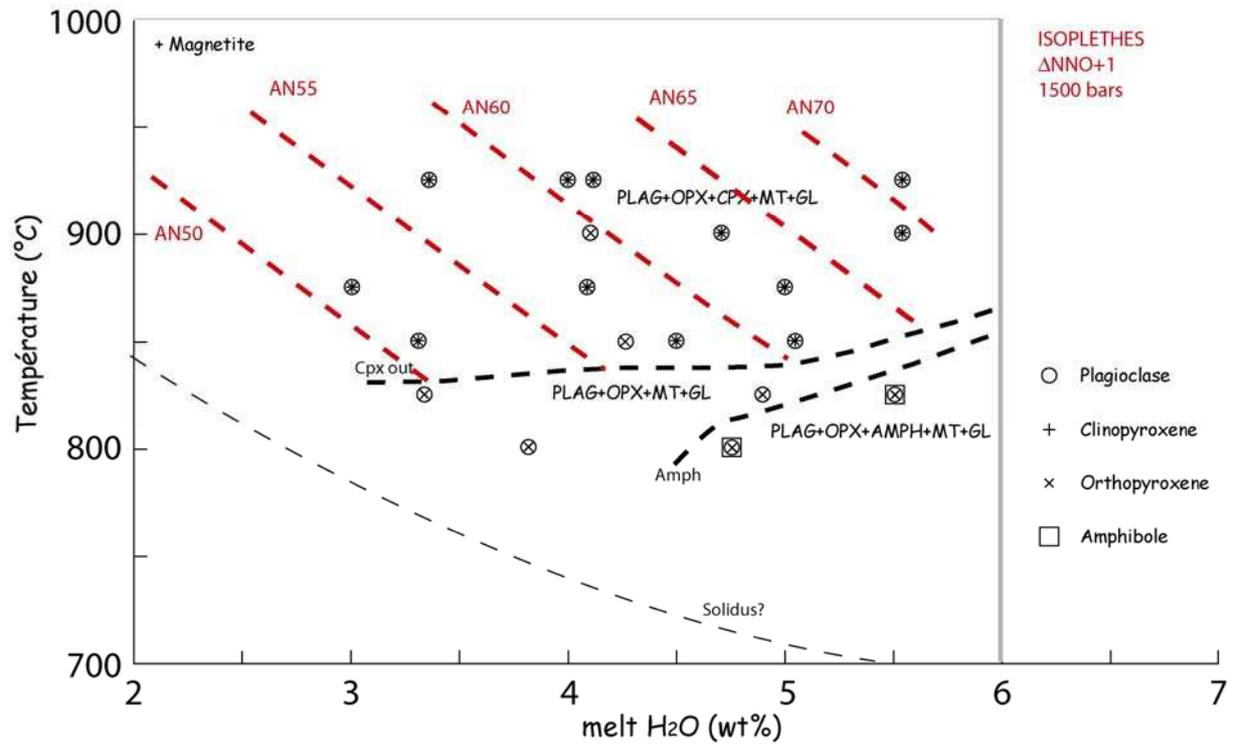


Figure II.58 : Courbes isoplèthes de la teneur en anorthite des plagioclases expérimentaux à 1500 bars et $\Delta\text{NNO}+1$.

II.2.2.2.2) Les orthopyroxènes

Comme pour le plagioclase, les orthopyroxènes ont été analysés ponctuellement dans chaque charge expérimentale et comparés avec la gamme de composition naturelle. On utilise la teneur en enstatite des orthopyroxènes pour les caractériser chimiquement.

La figure II.59 montre la variation de la teneur en enstatite des orthopyroxènes expérimentaux obtenus à 1500 bars et $\Delta\text{NNO}+1$ environs pour différentes températures et teneurs en eau du liquide. La composition naturelle (bordures des phénocristaux) correspond au rectangle grisé.

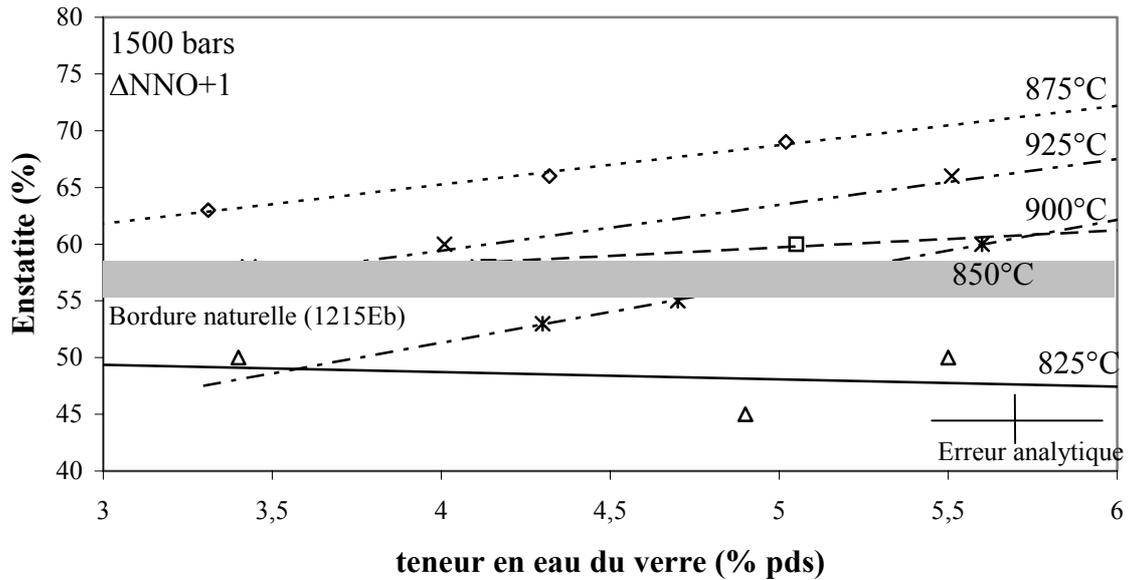


Figure II.59 : Composition des orthopyroxènes expérimentaux à 1500 bars et ΔNNO+1 pour différentes températures et teneur en eau et comparaison avec la composition des bordures des phénocristaux naturels.

Il apparaît sur la figure II.59 que les teneurs en enstatite des orthopyroxènes sont dépendantes de la température mais aussi de la teneur en eau du liquide. Une augmentation de 25°C entraîne une augmentation de la teneur en enstatite de 5 % environ alors qu'une augmentation de 0.5 % pds de la teneur en eau du liquide entraîne une augmentation de 2-3 % d'enstatite. Cependant, on observe quelques incohérences sur la figure II.59. En effet, les teneurs en enstatite obtenues lors de l'expérience à 875°C (Souf 5) sont systématiquement supérieures à celle obtenues à 925°C et 900°C. Ceci s'explique par de légères variations de la fugacité d'oxygène dans nos expériences. L'expérience à 875°C s'avère plus oxydante (ΔNNO+1.2) que les autres expériences (tableau II.25). Il est donc tout à fait logique que la teneur en enstatite soit plus élevée. Cette figure nous montre l'importance de la fugacité d'oxygène sur les compositions des orthopyroxènes. Par conséquent, l'interprétation de nos compositions d'orthopyroxène nécessite de la prudence du fait de l'effet apparemment important des conditions redox. Cependant, il nous est tout de même possible de comparer nos compositions expérimentales avec nos compositions naturelles et d'en déduire d'après la figure III.12 que nos orthopyroxènes sont comparables à ceux du produit naturel pour une gamme de températures allant de 850°C à 900°C et des teneurs en eau entre 4.3 et 5.4 % pds.

La figure II.60 illustre la dépendance de la teneur en enstatite par rapport à la pression pour les expériences à 875°C. On observe que la dépendance existe mais semble plutôt limitée. La teneur en enstatite semble diminuer lorsque la pression augmente. Il apparaît encore sur cette figure que l'expérience à 875°C et 1500 bars (Souf 5) est trop oxydante et ne permet pas d'obtenir des orthopyroxènes comparables aux phénocristaux naturels. Cependant, la figure II.60 montre qu'à 1750 bars voire même pour une pression plus basse, il est tout a fait possible d'obtenir les orthopyroxènes compatibles avec le produit naturel pour des teneurs en eau entre 4 et 6 % pds d'eau dans le liquide. A 2000 bars, plus de 6 % d'eau sont nécessaire pour cristalliser les orthopyroxènes de compositions chimiques similaires aux phénocristaux naturels. Comme pour le plagioclase, les variations d'enstatite semblent légèrement moins importantes à 2000 bars qu'à 1500 bars.

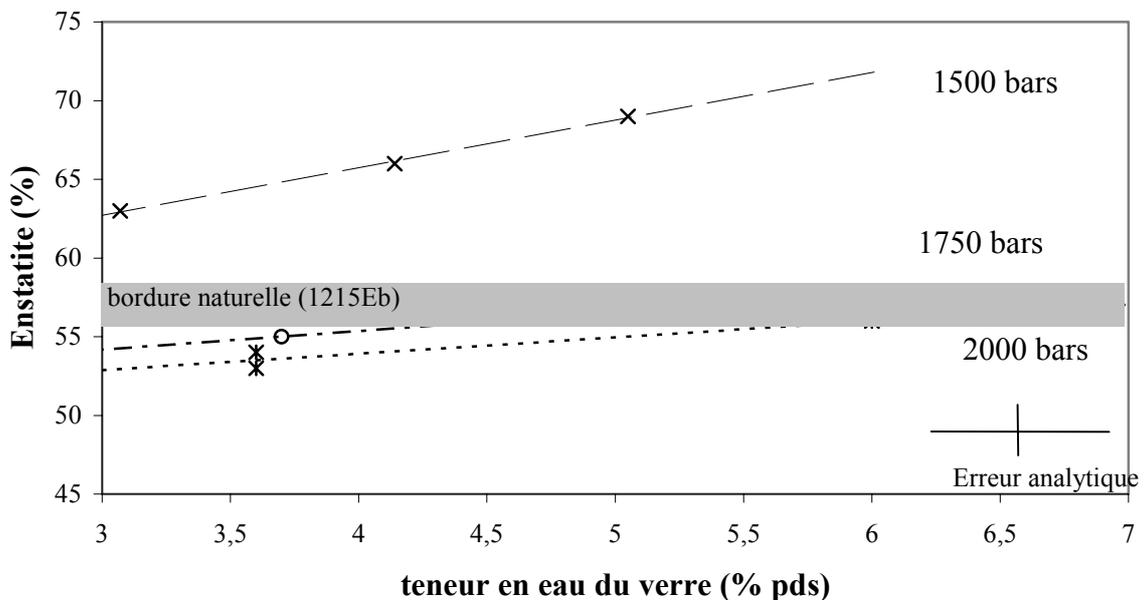


Figure II.60 : Effets de la pression sur la teneur en enstatite des orthopyroxènes expérimentaux à 875°C et environ $\Delta\text{NNO}+1$.

Il est donc clair que l'orthopyroxène n'est pas aussi efficace que le plagioclase pour la détermination précise des conditions de température et de pression pré-éruptives à cause de sa forte dépendance en terme de composition chimique vis à vis des conditions d'oxydo-réduction. Cependant, il est possible de tirer des informations très précieuses grâce a cette dépendance. En effet, la teneur en enstatite peut justement nous permettre de contraindre précisément la fugacité d'oxygène de notre système. Pour y parvenir, une série d'expériences

(Souf 11, 12 et 14) a été réalisée à 1500 bars, 900°C, à teneur en eau variable et pour trois fugacités d'oxygènes différentes ($\Delta\text{NNO}+3.3$, $\Delta\text{NNO}+0.8$ et $\Delta\text{NNO}-0.3$). Les conditions redox de nos expériences sont parfaitement connues grâce à l'utilisation d'une membrane de Shaw.

Les résultats de cette série d'expériences sont illustrés par la figure II.61. Cette figure confirme la très forte dépendance des orthopyroxènes avec la fugacité d'oxygène. Tout d'abord, on y observe qu'une augmentation d'une unité log de fugacité d'oxygène entraîne une augmentation d'environ 10 % d'enstatite (à 5.5 % pds d'eau dans le liquide). De plus on observe qu'il est possible de reproduire la composition naturelle pour des fugacités d'oxygène qui se situent entre $\Delta\text{NNO}+1$ et $\Delta\text{NNO}+0.5$ pour des teneurs en eau du liquide entre 4.3 et 5.5 % pds. Il a donc été possible de bien contraindre notre fugacité d'oxygène.

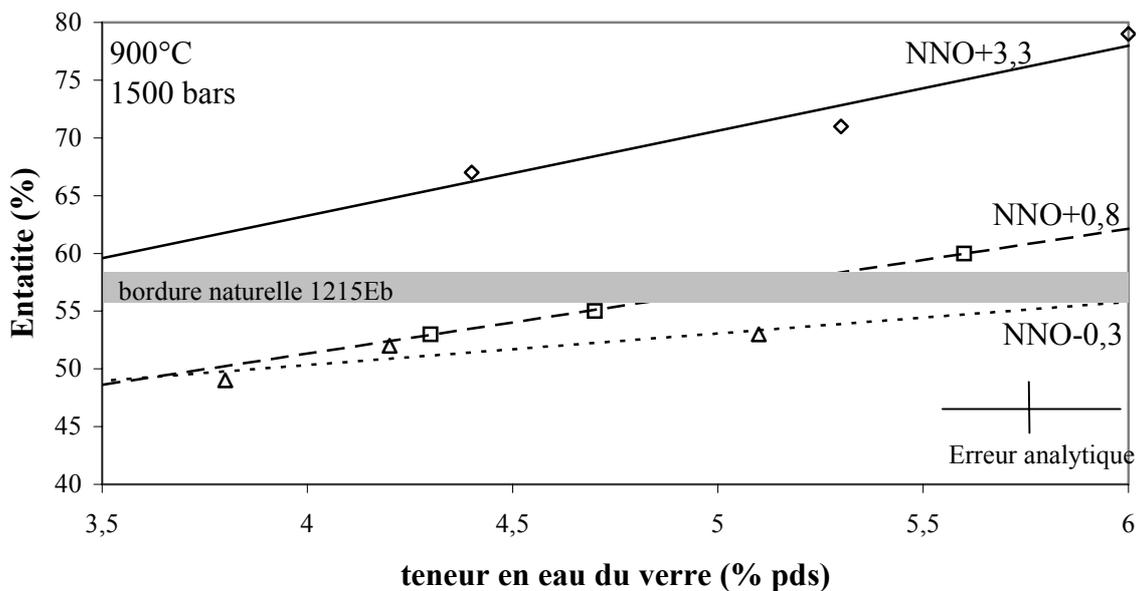


Figure II.61 : Effet de la fugacité d'oxygène sur la composition des orthopyroxènes à 900°C et 1500 bars.

II.2.2.2.3) Les magnétites

Afin de caractériser les compositions chimiques des titano-magnétites, on utilisera le pourcentage de magnétite (Fe_3O_4) dans les diagrammes qui vont suivre.

La figure II.62 illustre la composition des titano-magnétites à 1500 bars et environ $\Delta\text{NNO}+1$ pour différentes températures. Il y apparaît que la composition des titano-

magnétites semble très peu dépendante de la température de l'expérience. Les données à 875°C se distinguent par leur forte teneur en magnétite mais il s'agit des magnétites de l'expérience (Souf 5) qui est légèrement trop oxydante. Par conséquent, la composition de la magnétite semble comme l'orthopyroxène, très fortement dépendante de la fugacité d'oxygène. Cependant, la figure II.62 peut néanmoins nous apporter une contrainte sur la teneur en eau du liquide avec une valeur comprise entre 4.3 et 5.5 % pds.

La figure II.63 illustre les effets de la pression sur la composition de nos magnétites à 900°C et autour de $\Delta\text{NNO}+1$. Comme précédemment, l'expérience à 875°C apparaît beaucoup trop oxydante. Si l'on compare l'expérience à 1750 bars (Souf 10) et celle à 2000 bars (Souf 8), qui ont des fugacités d'oxygène très proches, on s'aperçoit que l'effet de la pression existe mais reste cependant très limité.

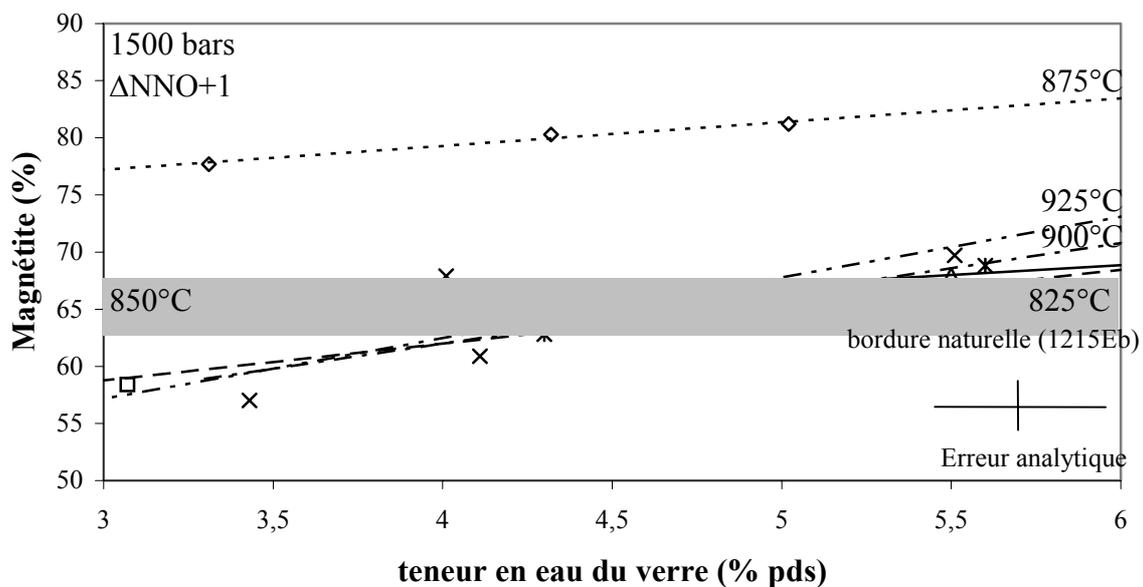


Figure II.62 : Diagramme de comparaison des compositions des magnétites expérimentales avec les compositions des magnétites naturelles à 1500 bars et $\Delta\text{NNO}+1$.

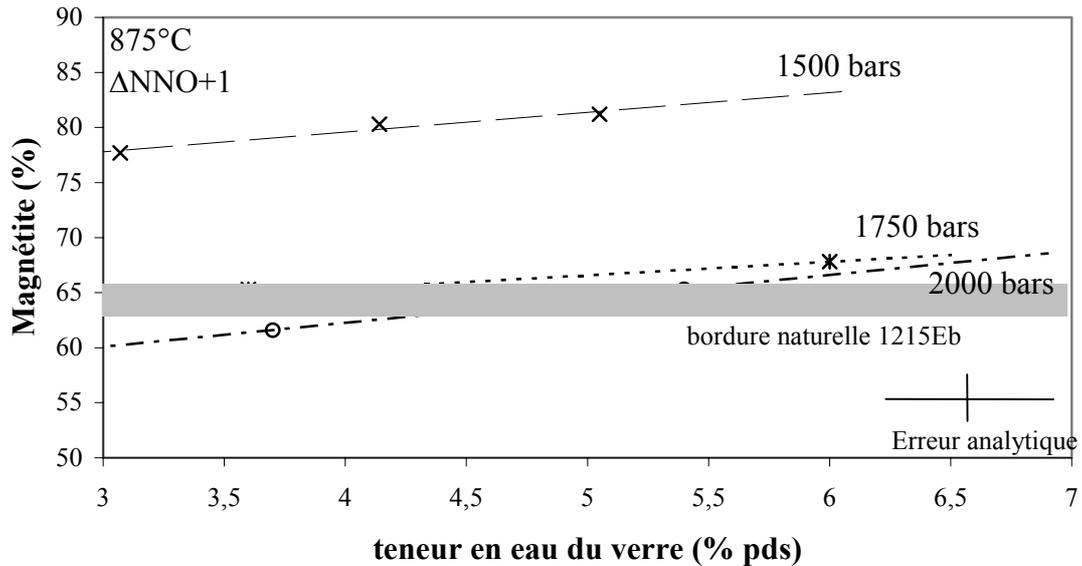


Figure II.63 : Effet de la pression sur la composition des magnétites expérimentales à 875°C et $\Delta\text{NNO}+1$ et comparaison avec les compositions naturelles.

Les magnétites expérimentales n'apportent donc pas de contraintes fortes sur la température et la pression mais comme pour l'orthopyroxène, on peut se servir de leur composition pour contraindre la fugacité d'oxygène du système. Pour y parvenir, on utilise la série d'expériences à 900°C et 1500 bars à fugacités d'oxygène variable. Les résultats de cette série d'expériences sont exposés dans la figure II.64. Comme cela était prévisible, il apparaît une très forte dépendance de la composition des magnétites à la fugacité d'oxygène. Plus l'expérience est oxydante, plus la teneur en magnétite est élevée. Il est aussi intéressant de remarquer que cette dépendance n'est absolument pas linéaire. En effet, aux alentours du tampon NNO, la dépendance semble beaucoup plus forte que dans des conditions plus oxydantes ($\Delta\text{NNO}+3$). Entre $\Delta\text{NNO}-0.3$ et $+0.8$, la variation est de 20 % de magnétite alors qu'entre $\Delta\text{NNO}+0.8$ à $+3.3$, la variation de la teneur en magnétite n'est que de 15 %. La figure III.27 montre qu'il nous a été possible de reproduire parfaitement nos compositions naturelles lors de l'expérience à $\Delta\text{NNO}+0.8$ pour des teneurs en eau de 4.5 à 5.5 % pds. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus à partir de la composition des orthopyroxènes (figure II.61). Ceci nous assure donc de la bonne cohérence interne de notre détermination des conditions de fugacité d'oxygène.

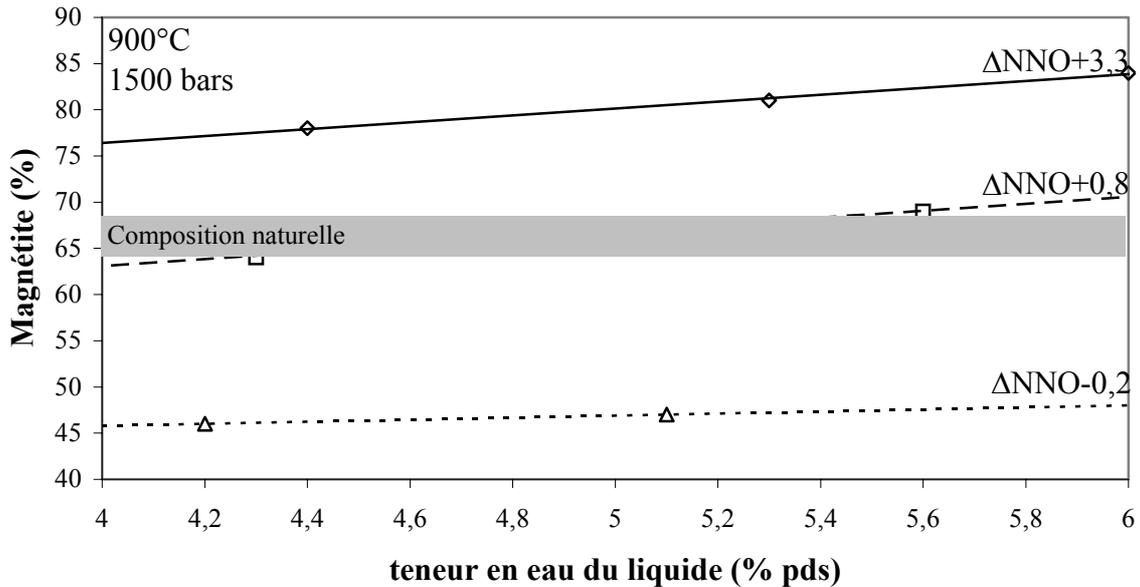


Figure II.64 : Effet de la fugacité d'oxygène sur la composition des magnétites expérimentales à 900°C et 1500bars et comparaison avec les compositions naturelles.

II.2.2.2.4) Les verres expérimentaux

L'étude des compositions chimiques des verres expérimentaux et la comparaison avec les verres naturels s'avèrent délicats et nécessitent plusieurs précautions. Tout d'abord, il est relativement difficile d'analyser les verres expérimentaux dans les expériences les plus cristallisées. En effet, les plages de verre sont souvent de petite taille (quelques microns au maximum) et la migration des alcalins impose l'utilisation d'un faisceau défocalisé à la microsonde électronique, ce qui augmente le risque de pollution de l'analyse par des cristaux. L'autre point délicat concerne la possible nucléation de minéraux de trempe lors de la phase de refroidissement à la fin de l'expérience. La cristallisation de ces minéraux entraîne forcément une modification de la composition du verre mais aussi empêche son analyse. Pour s'affranchir de ce problème, la plupart de nos expériences ont été menées avec un système de trempe rapide (décrit au paragraphe II.2.1.2.4) afin d'obtenir une vitesse de refroidissement la plus rapide possible et ainsi d'éviter la nucléation de ces minéraux de trempe. Les observations au MEB ont montré que le verre semblait dépourvu de phases de trempe dans la majorité des cas. Seules les expériences avec membranes de Shaw n'ont pas pu être équipées

de ce système et contiennent des phases de trempe (observées au microscope électronique à balayage mais non identifiées).

En ce qui concerne la comparaison avec les compositions naturelles, il est délicat de savoir si le verre naturel que l'on observe et que l'on analyse correspond bien au verre à l'équilibre avec l'assemblage de phase naturel. En effet, ce verre peut avoir été affecté par des modifications de sa composition chimique, soit par cristallisation de microlites, soit par réaction avec les phénocristaux, soit par oxydation et/ou altération tardive. En théorie, les verres expérimentaux doivent être comparés aux inclusions vitreuses piégées au dernier moment avant l'éruption et la trempe du système. Or l'étude des inclusions vitreuses des produits de l'éruption de 1440 AD a montré que de nombreuses inclusions ont fui et interagit avec le verre interstitiel. Il est donc important de n'utiliser pour la comparaison avec les compositions expérimentales que les inclusions vitreuses dont on est certain qu'elles n'aient pas fui.

La figure II.65 illustre la teneur en SiO_2 (recalculée à 100 %) des verres expérimentaux obtenus à 1500 bars et $\Delta\text{NNO}+1$ pour différentes températures. La composition chimique des verres semble sensible à la température de l'expérience mais aussi à la teneur en eau du liquide. En effet, pour une teneur en eau fixe, la teneur en SiO_2 diminue lorsque la température augmente. Si l'on compare nos compositions expérimentales avec les compositions des inclusions vitreuses, on s'aperçoit que l'on est capable de reproduire les compositions des inclusions de notre andésite (1215Eb) et de l'andésite de composition intermédiaire (1215B2). Pour une gamme de teneur en eau de 4.5 à 5.5 % pds d'eau, on reproduit la teneur en SiO_2 des inclusions de l'andésite pour des températures de 825°C à 860°C environ, alors que la composition des inclusions de l'échantillon intermédiaire (1215B2) est reproduite pour des températures de 850°C à 875°C environ.

Si l'on examine la teneur en MgO de nos verres expérimentaux (figure II.66), on s'aperçoit que l'on reproduit à 850°C les inclusions de l'échantillons de composition intermédiaire (1215B2) pour une teneur en eau de l'ordre de 4 à 5 % pds. Pour cette même teneur en eau, on reproduit les compositions des inclusions vitreuses de 1215Eb et de 1215G avec des températures plus basses (autour de 825°C). On note aussi que les compositions obtenues dans l'expériences à 875°C semblent incohérentes. On peut attribuer ce comportement particulier au caractère très oxydant de cette expérience. La teneur en MgO du verre doit donc être considérée avec prudence.

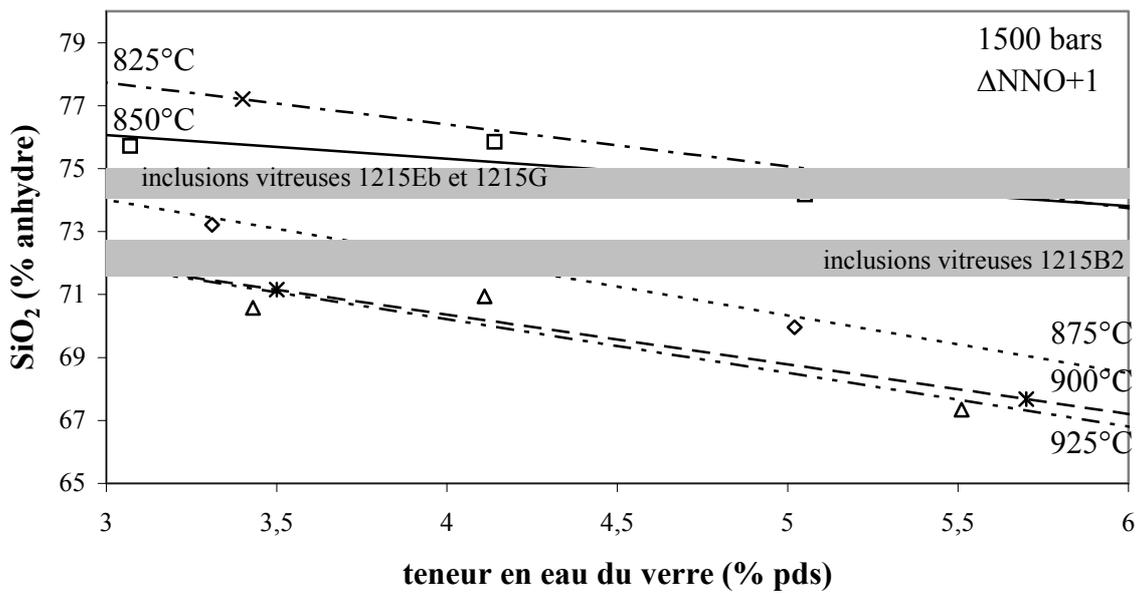


Figure II.65 : Composition des verres expérimentaux (SiO₂) à 1500 bars et ΔNNO+1 pour différentes températures et teneurs en eau et comparaison avec la composition des inclusions vitreuses naturelles.

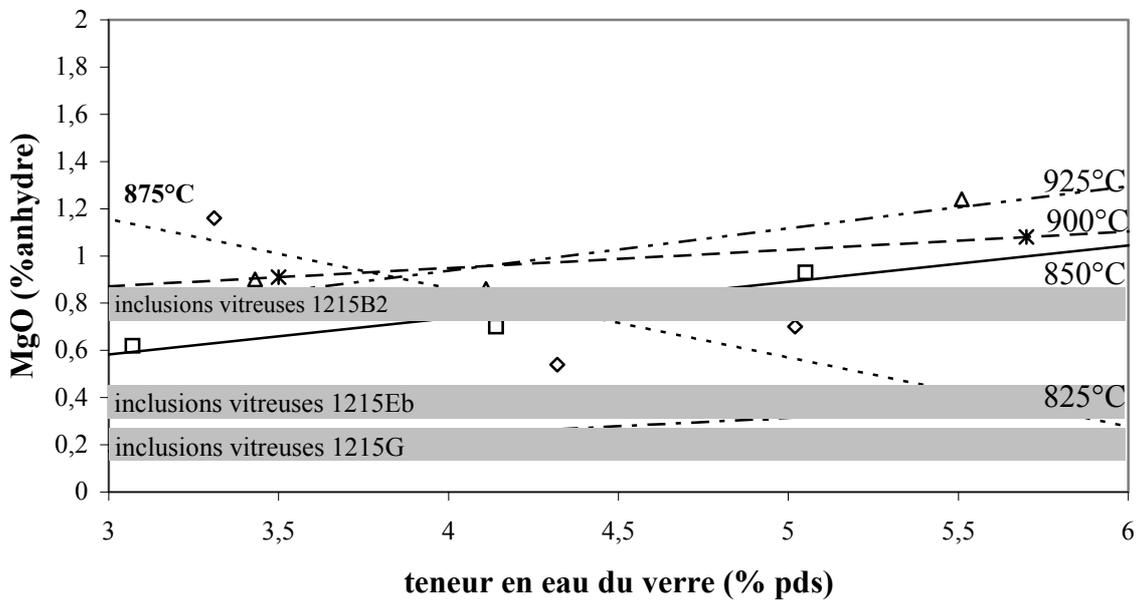


Figure II.66 : Composition des verres expérimentaux (MgO) à 1500 bars et ΔNNO+1 pour différentes températures et teneurs en eau et comparaison avec la composition des inclusions vitreuses naturelles.

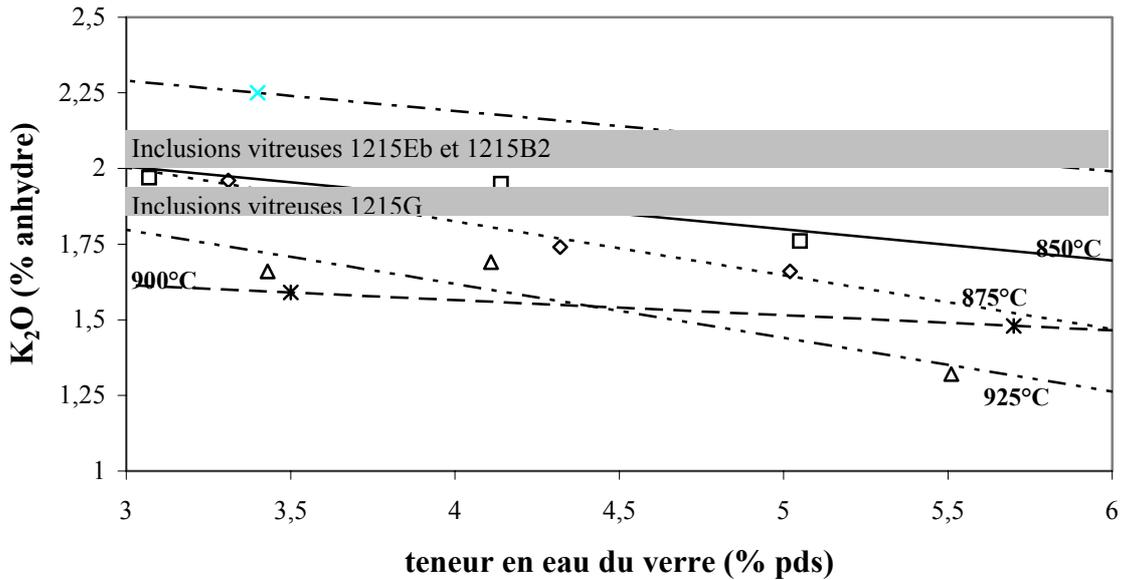


Figure II.67 : Composition des verres expérimentaux (K₂O) à 1500 bars et ΔNNO+1 pour différentes températures et teneurs en eau et comparaison avec la composition des inclusions vitreuses naturelles.

La figure II.67 illustre la teneur en K₂O de nos verres expérimentaux. On observe que l'on reproduit les inclusions vitreuses de 1215G pour une température de l'ordre de 850°C alors que l'on reproduit les inclusions vitreuses de 1215Eb et 1215B pour des températures plus basses (825°C).

La figure II.68 illustre la teneur en CaO des verres expérimentaux pour les mêmes conditions expérimentales que la figure II.67. Cette figure fait apparaître que la teneur en CaO du verre est dépendante de la température et de la teneur en eau. En effet, cette teneur en CaO tend à augmenter lorsque la teneur en eau augmente ou lorsque que la température augmente. Cette figure fait aussi apparaître que pour reproduire les teneurs en CaO des inclusions vitreuses de l'andésite, pour une gamme de 4.5 à 5.5 % pds d'eau, la température doit nécessairement être inférieure à 825°C. On voit aussi, toujours pour cette même gamme de teneur en eau, qu'une température de 860°C à 900°C est nécessaire pour reproduire les teneurs en CaO des inclusions de notre andésite de composition intermédiaire (1215B2).

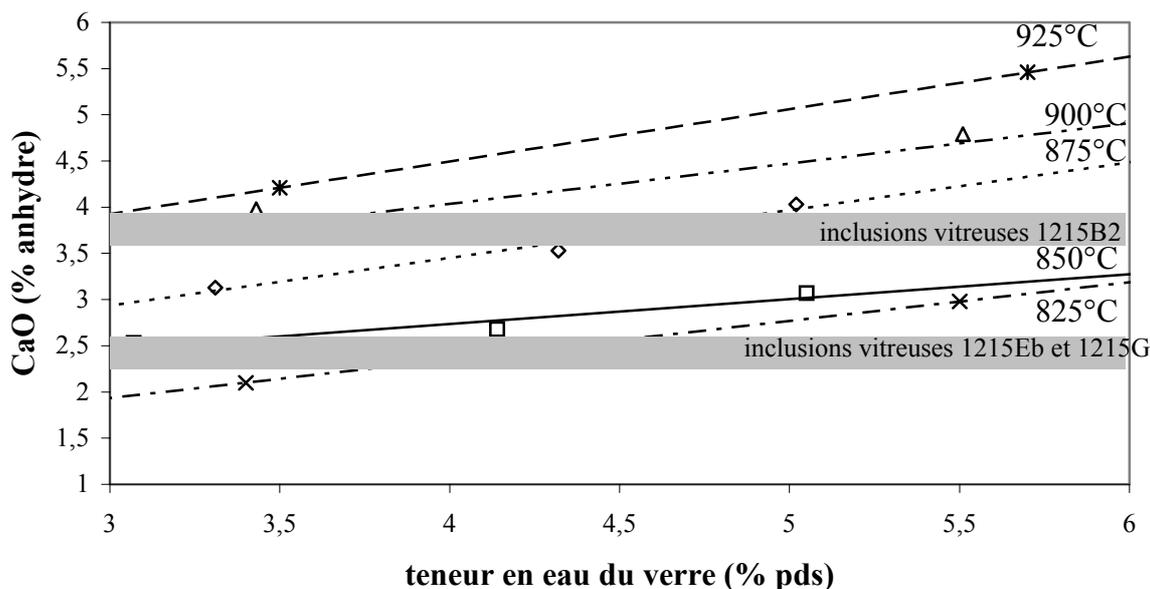


Figure II.68 : Composition des verres expérimentaux (CaO) à 1500 bars et Δ NNO+1 pour différentes températures et teneurs en eau et comparaison avec la composition des inclusions vitreuses naturelles.

Concernant la dépendance à la pression à 875°C et Δ NNO+1, la figure II.69 montre que ces effets de pression sur la composition des verres expérimentaux ne semblent pas évidents. On observe bien quelques variations mais il est difficile de les attribuer uniquement à un effet de pression. On voit surtout qu'à 875°C on ne parvient pas à reproduire les inclusions vitreuses de 1215Eb. Il n'est donc pas possible d'obtenir une contrainte sérieuse sur la pression à partir de la composition chimique des verres.

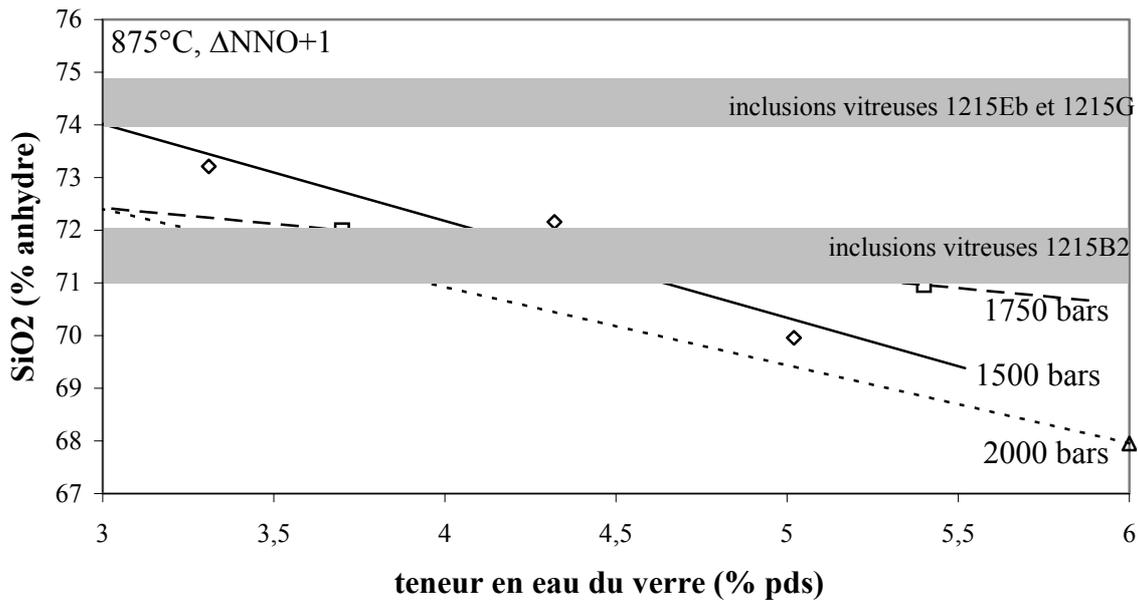


Figure II.69 : Effet de la pression sur la teneur en SiO₂ des verres expérimentaux à 875°C et ΔNNO+1.

II.2.2.2.5) Synthèse des conditions pré-éruptives de l'éruption de 1440 AD déduites des compositions expérimentales

Pour parvenir à préciser nos conditions pré-éruptives déduites précédemment de l'assemblage de phases, il est nécessaire de combiner toutes les estimations qu'offrent l'étude des compositions chimiques des phases expérimentales.

En combinant les figures II.54, II.55, II.56 et II.57 obtenues à partir des compositions des plagioclases, il est possible d'apporter une contrainte solide sur la température, la pression et la teneur en eau du liquide. La pression qui permet de mieux reproduire les composition des plagioclases se situe entre 1500 bars et 1750 bars. La gamme de températures se situe entre 875°C et 900°C pour des teneurs en eau du liquide entre 4.6 et 5.5 % pds. Par contre, l'étude des plagioclases n'offre pas de contrainte sur la fugacité d'oxygène.

En combinant les figures II.59, II.60 et II.61 obtenues à partir des compositions des orthopyroxènes, il nous est possible de contraindre les conditions de pression, de température, de teneur en eau du liquide et aussi de fugacité d'oxygène. La pression maximale est estimée à 1750 bars mais il n'est pas possible de déterminer une pression minimale. La gamme de

températures se situe entre 850°C et 900°C pour des teneurs en eau entre 4.3 et 5.4 % pds. Enfin la fugacité d'oxygène est comprise entre $\Delta\text{NNO}+1$ et $\Delta\text{NNO}+0.5$.

En combinant les figure II.62, II.63 et II.64 obtenue à partir des compositions des magnétites, il est possible d'apporter des contraintes sur la température, la teneur en eau et la fugacité d'oxygène. Cependant, la contrainte sur la température n'est pas précise puisque la gamme de température s'étend de 825°C à 925°C. La teneur en eau se situe entre 4.3 et 5.4 % pds. La fugacité d'oxygène est très bien contrainte entre $\Delta\text{NNO}+1$ et $\Delta\text{NNO}+0.5$. Par contre, les magnétites n'offrent pas de contraintes sur la pression.

Concernant les compositions des verres, il est clairement apparu une incohérence entre nos données expérimentales et les analyses des verres naturels. Tout d'abord, on observe qu'entre 875°C et 900°C (gamme de température pour laquelle on reproduit les compositions des phénocristaux), la composition du verre expérimental obtenu n'est pas comparable avec les compositions chimiques des inclusions vitreuses (figure II.65, II.66, II.67, II.68 et II.69). En effet, on reproduit à 1500 bars les composition des inclusions naturelle pour des température de l'ordre de 825°C à 850°C. Nos données expérimentales montrent clairement que les phénocristaux naturels ne sont pas à l'équilibre avec les inclusions vitreuses qui ont été piégées. Ces inclusions semblent avoir enregistré un stade plus avancé (ou plus froid) de cristallisation. Ce point sera discuter dans la discussion.

L'ensemble de ces contraintes sur les paramètres pré-éruptifs est reporté dans le tableau II.27 qui nous permet de dégager les conditions pré-éruptives de la chambre andésitique de l'éruption de 1440 AD.

	Paramètres pré-éruptifs			
	Pression (bars)	Température (°C)	Fugacité d'oxygène (NNO)	Teneur en eau du verre (% pds)
Produit naturel ^a	1500<P<2000	850<T<1000	~+1	H ₂ O<5.5
Relation de phases ^b	1500<P<2000	850<T<925	0<fO ₂ <+1.5	3.5<H ₂ O<6
Plagioclase	1500<P<1750	875<T<900	-	4.6<H ₂ O<5.5
Orthopyroxène	P<1750	850<T<900	+0.5<fO ₂ <+1	4.3<H ₂ O<5.4
Magnétite	-	825<T<925	+0.5<fO ₂ <+1	4.6<H ₂ O<5.5
Verre	-	-	-	3.7<H ₂ O<5.5
SOLUTION	1500<P<1750	875<T<900	+0.5<fO₂<+1	4.6<H₂O<5.4

^a Obtenues à partir de l'étude du produit naturel,

^b Obtenues à partir de l'étude des relation de phases expérimentales.

Tableau II.27 : Synthèse des paramètres pré-éruptifs déduits à partir de l'ensemble de cette étude.

La comparaison des données expérimentales avec les données issues des produits naturels nous permet de déterminer avec une bonne précision les conditions de stockage pré-éruptifs des magmas andésitiques de l'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe. Ces paramètres sont les suivants :

- Une température entre 875°C et 900°C,
- Une pression entre 1500 et 1750 bars,
- Une teneur en eau du liquide entre 4.6 et 5.4 % pds,
- Une fugacité d'oxygène entre Δ NNO+0.5 et Δ NNO+1, soit à 900°C et 1500 bars un log fO₂ entre -10.83 et -11.33.

II.2.3) Composition de la phase fluide pré-éruptive dans le système C-O-H-S

Comprendre le devenir de la phase fluide pré-éruptive est un enjeu très important dans la perspective de prévoir les risques volcaniques associés au dégazage. Il est admis que la teneur en eau de la phase fluide est le paramètre le plus important à comprendre pour le dynamisme volcanique. Cependant, la phase fluide pré-éruptive d'un magma n'est pas essentiellement composée d'eau. Elle peut contenir d'autres volatils dissous tels que le dioxyde de carbone, le soufre ou le chlore... Certes ces volatils sont deux à trois ordres de grandeur moins abondants que l'eau et ils ne jouent pas un rôle essentiel dans le dynamisme éruptif. Cependant, ils sont facilement détectables dans les gaz volcaniques par des méthodes à distance et constituent donc de précieux outils pour la surveillance des volcans actifs (Watson et al., 2000). Il s'avère donc très intéressant de pouvoir connaître la composition de

notre phase fluide pour comprendre l'évolution du magma lors de son dégazage (Johnson et al., 1994; Wallace et al., 1995). Cette approche peut aussi permettre d'évaluer les quantités de soufre ou d'autres volatils contenus dans la chambre magmatique si l'on connaît son volume et ainsi pouvoir estimer les quantités de volatils relâchés dans l'atmosphère et ainsi d'appréhender les impacts éventuels du volcanisme sur les climats (Robock, 2000; Costa et al., 2003).

Cependant, pour calculer la composition de notre phase fluide, certains paramètres doivent être précisément déterminés. L'approche expérimentale s'avère alors cruciale pour la détermination de certains paramètres. Tout d'abord, il est nécessaire de connaître la pression et la température pré-éruptive, La fugacité d'hydrogène, la fugacité de soufre ainsi que la fugacité de l'eau à la pression et à la température de la chambre magmatique.

Concernant l'éruption de 1440 AD, notre étude pétrographique et expérimentale nous a permis de déterminer l'ensemble de ces paramètres intensifs. On est donc capable de modéliser la composition de notre phase fluide pré-éruptive (Scaillet et Pichavant, 2003). Pour effectuer ce calcul, on utilise l'équation d'état Modifiée Redlich-Kwong (MRK) de Holloway, 1977, modifiée par Flowers, 1979. Ce calcul prend en compte les espèces suivantes : H₂O, H₂, CO₂, CO, CH₄, SO₂, H₂S et S₂. Le fluor et le chlore ne sont pas inclus dans le calcul car les relations entre leurs solubilités et leurs fugacités ne sont pas encore bien établies. Les fugacités des différents volatils nécessaires au calcul sont reportées dans le tableau II.28. Ces fugacités sont aussi comparées à celles publiées pour la Montagne Pelée et pour la Soufrière de Montserrat qui possèdent aussi des magmas de composition andésitique et se situent dans le même contexte géodynamique (Scaillet et Pichavant, 2003). On s'aperçoit tout d'abord que ces trois volcans ont des fugacités d'oxygène relativement proches (entre $\Delta\text{NNO}+0.6$ et $\Delta\text{NNO}+1$) et des teneurs en eau du liquide toutes aux alentours de 5 % pds. L'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe se démarque des deux autres par sa richesse en soufre dissout dans le liquide. En effet, on a mesuré dans nos inclusions vitreuses une moyenne de 250 ppm de soufre alors que pour Montserrat et la Montagne Pelée, la teneur en soufre est égale à 100 ppm. On note aussi que les teneurs en CO₂ dissout dans le liquide sont toutes très basses (de 8 à 44 ppm).

II.2 Détermination des conditions pré-éruptives de l'éruption de 1440 AD

Eruptions	SiO ₂ Verre (% pds)	P (bars)	T (°C)	ΔNNO ^a	Log fO ₂	H ₂ O ^b (%pds)	fH ₂ O ^c (bars)	fH ₂ ^d (bars)	S verre (ppm)	fS ₂ ^e	fCO ₂ ^f	CO ₂ ^g (ppm)
1440 AD	73	1600	900	+0.8	-11.03	5	1304	3.3	250	0.48	63	23
Mt Pelée ^h	75	2000	875	+0.6	-11.68	5.5	1593	4.48	100	-	120	44
Montserrat ^h	76	1400	850	+1	-11.78	4.7	1143	2.04	100	0.096	17	8

^a ΔNNO = log fO_{2exp} – log fO_{2tamponNNO} à P et T de l'expérience (Chou, 1978; O'Neill et Pownceby, 1993),

^b la teneur en eau du liquide est déduite de notre étude expérimentale,

^c fH₂O calculée à partir de la teneur en eau du liquide d'après le modèle thermodynamique de Burnham, 1994,

^d fH₂ déterminée à partir de notre étude expérimentale,

^e fS₂ calculée d'après le modèle de Scaillet et Pichavant, 2005,

^f fCO₂ calculée d'après l'équation d'état MRK d'Holloway, 1977, modifiée par Flowers, 1979,

^g CO₂ (ppm) du liquide est calculée à partir du modèle thermodynamique de Blank et al., 1993 et Holloway et Blank, 1994,

^h Données issues de Scaillet et Pichavant, 2003.

Tableau II.28 : Fugacités pré-éruptives des volatils de l'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe et comparaison avec les fugacités de la Montagne Pelée (Martinique) et la Soufrière de Montserrat.

Le tableau II.29 résume le résultat du calcul de la composition de notre phase fluide pour l'éruption de 1440 AD. On y a aussi reporté les compositions des phases fluides de la Montagne Pelée et de la Soufrière de Montserrat (Scaillet et Pichavant, 2003) pour comparaison. Les résultats du calcul font apparaître que l'eau représente 93% de la phase fluide, cette valeur est équivalente à celle calculée pour la Montagne Pelée mais elle est plus de 2 % inférieure à la fraction de l'eau dans la phase fluide de Montserrat. La seconde espèce la plus abondante est le CO₂ qui correspond à 3.5 % de notre phase fluide. Cette proportion est moins forte que pour la Montagne Pelée (4.8 %) mais plus élevée que pour la Soufrière de Montserrat (1.1 %). Enfin la troisième phase la plus abondante correspond au soufre sous la forme d'H₂S qui représente 2.9 % de notre phase fluide. Cette valeur est plus élevée que celles de la Montagne Pelée (1.6 %) et celle de la Soufrière de Montserrat (2.3 %).

Eruptions	P (bars)	T (°C)	ΔNNO	XH ₂ O	XH ₂	XCO ₂	XCH ₄	XCO	XSO ₂	XH ₂ S	XS ₂
1440 AD^a	1600	900	+0.8	0.931	0.001	0.035	0.000	0.000	0.004	0.029	0.000
Mt Pelée ^b	2000	875	+0.6	0.933	0.001	0.048	0.000	0.000	0.001	0.016	0.000
Montserrat ^b	1400	850	+1	0.955	0.001	0.011	0.000	0.000	0.004	0.023	0.000

^a Composition de fluide calculée en utilisant l'équation d'état MRK d'Holloway, 1977, modifiée par Flowers, 1979 et à partir des paramètres listés dans le tableau III.8,

^b Compositions des phases fluides issues de Scaillet et Pichavant, 2003.

Tableau II.29 : Composition de la phase fluide pré-éruptive de l'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe et comparaison avec les compositions de la phase fluide de la Montagne Pelée (Martinique) et la Soufrière de Montserrat.

Ce calcul de la composition de la phase fluide nous permet donc de parfaitement la caractériser chimiquement mais il peut aussi nous permettre d'apporter une contrainte sur la pression. Pour cela, on utilise la teneur en CO₂ du liquide magmatique, analysé dans les inclusions vitreuses. En spectroscopie infrarouge, nous n'avons pas décelé de trace de CO₂, on est donc sous le seuil de détection de l'appareil qui se situe aux alentours de 20 ppm. Or, si l'on calcule la teneur en CO₂ pour une pression de 2000 bars, on obtient 197 ppm pour la phase fluide du tableau II.29. Une telle teneur aurait été détectée sans difficulté par la spectroscopie infrarouge. De la même façon, à 1700 bars, on obtient une teneur de 65 ppm de CO₂ qui est encore légèrement trop élevée par rapport au seuil de détection. C'est à 1600 bars que le calcul donne une teneur en CO₂ de 24 ppm. Cette valeur serait au niveau des limites de détection de la spectroscopie infrarouge. La pression ainsi estimée est en très bon accord avec la pression déterminée à partir de l'étude expérimentale.

II.2.4) Bilan des conditions pré-éruptives

Tout d'abord, l'étude expérimentale nous a permis de reproduire expérimentalement l'assemblage minéralogique correspondant aux produits de l'andésite de l'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe. Outre le fait de pouvoir reproduire l'assemblage de phases, il nous a été possible de reproduire les mêmes compositions chimiques que celle des phénocristaux naturels et ainsi de déterminer avec précision nos conditions pré-éruptives.

Les conditions de stockage pré-éruptif du magma andésitique de l'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe déduites du couplage entre l'étude des produits naturels et l'étude expérimentale sont les suivantes :

- **Une pression entre 1500 et 1750 bars, soit une profondeur entre 6 et 7 km,**
- **Une température entre 875°C et 900°C,**
- **Une fugacité d'oxygène de $\Delta\text{NNO}+0.8$ (± 0.2 unité log),**
- **Une teneur en eau du liquide entre 4.6 et 5.4 % pds,**
- **La phase fluide est constituée de 93.1 % d'H₂O, de 3.5 % de CO₂ et de 3 % d'H₂S.**

II.3) DISCUSSION ET INTERPRETATION SUR LA DYNAMIQUE DE LA CHAMBRE MAGMATIQUE DE L'ERUPTION ZONEE DE 1440 AD

Outre le fait de déterminer avec précision les conditions pré-éruptives de l'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe, l'étude expérimentale couplée à l'étude pétrographique nous permet d'apporter des éléments pour l'étude et la compréhension des compositions des phénocristaux naturels et des verres (variation des compositions chimiques, mélanges, ...) et permet ainsi d'apporter une meilleure interprétation de la dynamique de la chambre magmatique.

II.3.1) Interprétation des compositions des phases et des verres naturels et implications sur la chambre magmatique

II.3.1.1) Arguments pour une chambre magmatique homogène

Tout d'abord, en ce qui concerne les phénocristaux d'orthopyroxène, leur homogénéité dans les produits naturels a été souligné lors de l'étude pétrographique et rappelée ici sur la figure II.70. L'étude expérimentale a montré que le paramètre dominant pour le contrôle de la composition des orthopyroxènes est la fugacité d'oxygène mais qu'elle est aussi dépendante de la température, de la pression et de la teneur en eau du liquide. Cette homogénéité peut s'expliquer par le fait que l'intervalle de cristallisation de l'orthopyroxène est beaucoup plus restreint que celui du plagioclase et que par conséquent, il n'est pas capable d'enregistrer toute l'étendue de la gamme de variation des paramètres de la chambre magmatique.

Concernant les fines bordures légèrement plus riches (+10 %) en enstatite observées dans quelques orthopyroxènes (figure II.70) de l'échantillon intermédiaire (1215B2), il est possible de les expliquer par deux hypothèses. D'après nos données expérimentales, une telle augmentation de la teneur en enstatite de l'orthopyroxène peut être obtenue par la variation de certains paramètres pré-éruptifs. Tout d'abord, une augmentation de la température de 50°C entraîne une augmentation de +10 % la teneur en enstatite. Une augmentation d'une unité log de fugacité d'oxygène entraîne une augmentation de +10 % d'enstatite. La composition des

orthopyroxènes est aussi dépendante de la teneur en eau et de la pression mais cette dépendance est plus difficile à estimer. Le second processus (et le plus probable étant donné la rareté des bordures riches en enstatite) que l'on peut invoquer pour expliquer cette augmentation d'enstatite est un léger phénomène d'oxydation des bordures "tardi-éruptive". En effet, lors de la mise en place en place des magmas, une brusque modification des conditions redox vers des conditions plus oxydantes est possible entraînant ainsi une oxydation partielle des bordures des orthopyroxènes.

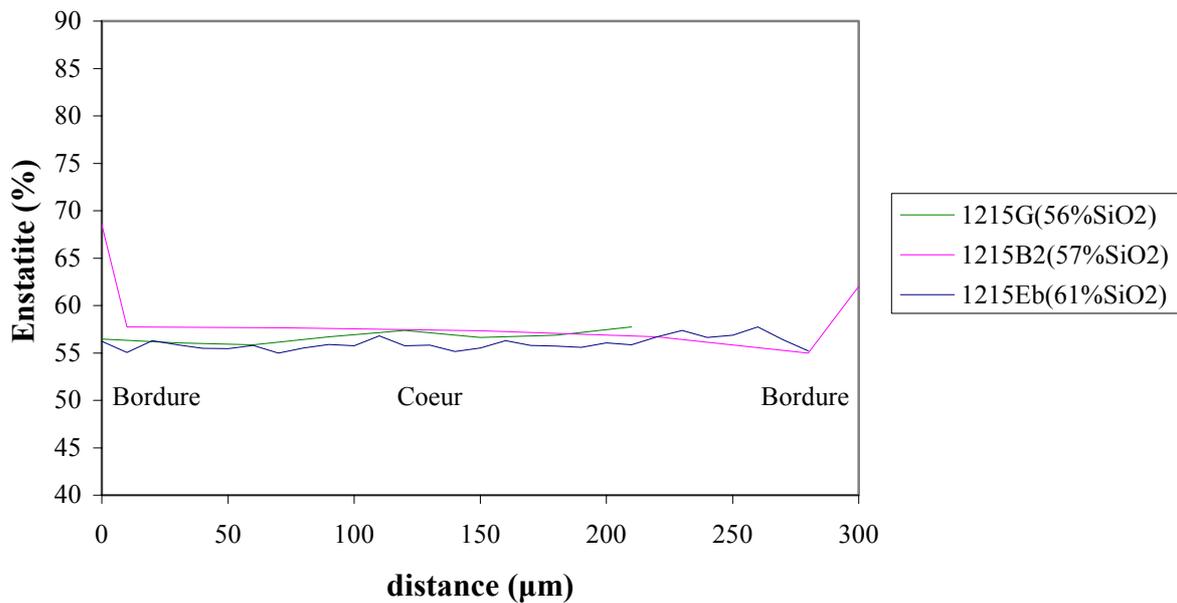


Figure II.70 : profils analytiques des orthopyroxènes pour chaque échantillon. Tous les profils sont effectués de bordure à bordure en passant par le cœur.

L'étude pétrographique des phénocristaux naturels de magnétite de l'andésite (1215Eb) n'a pas permis d'y déceler des traces de perturbation thermique (réchauffement) juste avant l'éruption. Selon Nakamura, 1995, les magnétites enregistrent rapidement le réchauffement du réservoir magmatique. Dans nos expériences à l'équilibre, nous avons clairement montré que la composition des magnétites est peu dépendante de la température (figure II.24), mais plutôt fortement dépendante de la fugacité d'oxygène. Or, les magnétites de l'andésite sont chimiquement homogènes (figure II.71). L'absence de trace de ré-équilibre des magnétites mais aussi des autres phases minérales de l'andésite confirme le cours laps de temps entre le moment de l'injection du magma basique et le moment de l'éruption. L'assemblage de phénocristaux, tel qu'il est observé, correspond bien aux conditions d'équilibre dans la

chambre magmatique avant le mélange. Dans l'andésite basique 1215G, les zonages de certaines magnétites pourraient être attribués à l'apport thermique du magma basique chaud (Nakamura, 1995; Devine et al., 2003). Cependant, cette interprétation se heurte à nos résultats expérimentaux et notamment à la faible dépendance de la composition des magnétites avec la température pour une valeur de ΔNNO donnée (c'est à dire parallèlement au tampon minéralogique). Toutefois, nos données sont issues d'expériences à l'équilibre or, dans ce cas les mécanismes qui entrent en jeu sont clairement hors équilibre. Il est donc très improbable qu'une variation de la composition des bordures des magnétites puisse être attribuée à une variation d'un paramètre seul tel que la température.

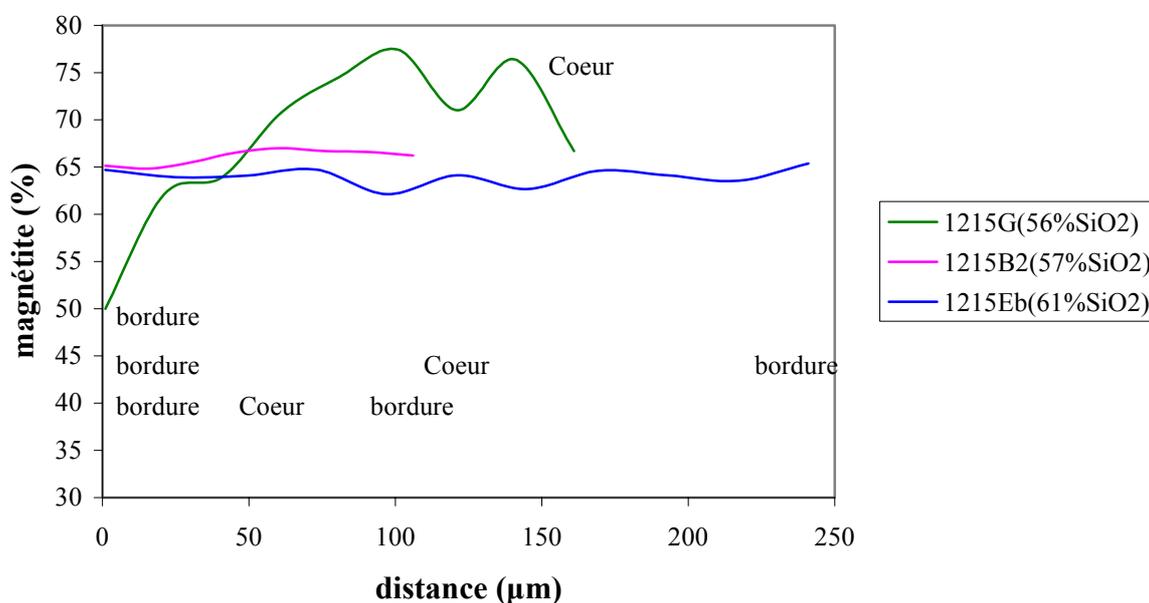


Figure II.71 : profils analytiques des magnétites pour chaque échantillon.

A la vue de tous les éléments qui précèdent, les données apportées par les orthopyroxènes et les magnétites tendent à indiquer que la chambre magmatique semble relativement homogène.

II.3.1.2) Arguments pour une chambre magmatique zonée

Dans un premier temps, les analyses des plagioclases naturels ont permis d'identifier une légère différence dans la teneur en anorthite moyenne des bordures des phénocristaux de plagioclase. En l'occurrence, les plagioclases de l'échantillon le moins différencié (1215G) ont des compositions de bordure légèrement plus riches en anorthite que ceux des produits les plus différenciés (interprétés comme provenant du toit de la chambre). Cette différence implique nécessairement un zonage thermique et/ou chimique entretenu sur une certaine échelle de temps de la chambre magmatique. Les mécanismes capables d'engendrer et d'entretenir ce zonage seront discutés dans la seconde partie de cette discussion.

Les données expérimentales acquises sur les plagioclases peuvent nous permettre d'apporter des informations complémentaires concernant les variations compositionnelles qui ont été observées dans les phénocristaux. En effet, la plupart des plagioclases de l'andésite présentent des oscillations de composition dont l'amplitude est d'environ 20 % d'anorthite mais qui sont surtout très brutales (figure II.72). Une telle variabilité chimique des phénocristaux de plagioclase peut s'expliquer par des variations des paramètres pré-éruptifs, en particulier de la température et de la teneur en eau du liquide. En effet, les observations expérimentales ont montré que la composition des plagioclases est fortement dépendante de la température, de la teneur en eau du liquide et aussi dans une moindre mesure de la pression. Pour les assemblages plagioclase – orthopyroxène – clinopyroxène – magnétite coexistant avec un liquide silicaté, une variation de +25°C entraîne une variation de +5 % d'anorthite environ dans le plagioclase, une augmentation de +0.5 % d'eau du liquide entraîne une variation de +4 % d'anorthite dans le plagioclase. L'effet de la pression est aussi un facteur à prendre en compte, d'après nos données expérimentales, une augmentation de 500 bars entraîne une diminution de -5% d'anorthite dans le plagioclase. La présence de ces zonages brutaux indique que le plagioclase est une phase très sensible qui enregistre facilement les variations (même légères) des paramètres pré-éruptifs. Ce sont donc des indicateurs très intéressants pour la caractérisation de la dynamique de la chambre magmatique. Par conséquent, en considérant que le système est fermé, la variabilité chimique des phénocristaux de plagioclase est nécessairement due à des variations de température, de teneur en eau et de pression. Le paramètre qui semble dominant est la température. En effet, il paraît difficile d'engendrer des gradient de teneur en eau dans une chambre magmatique. La teneur en eau doit tendre à s'homogénéiser avec le temps. De plus, le facteur de pression

semble aussi assez limité. En effet, une variation de 500 bar équivaut à un déplacement de 2 kilomètres. Une telle amplitude de pression semble peu réaliste pour une chambre de faible volume. Cependant, des gradients de température peuvent engendrer des cellules de convection au sein de la chambre et donc ainsi expliquer que des variations de pressions peuvent apparaître.

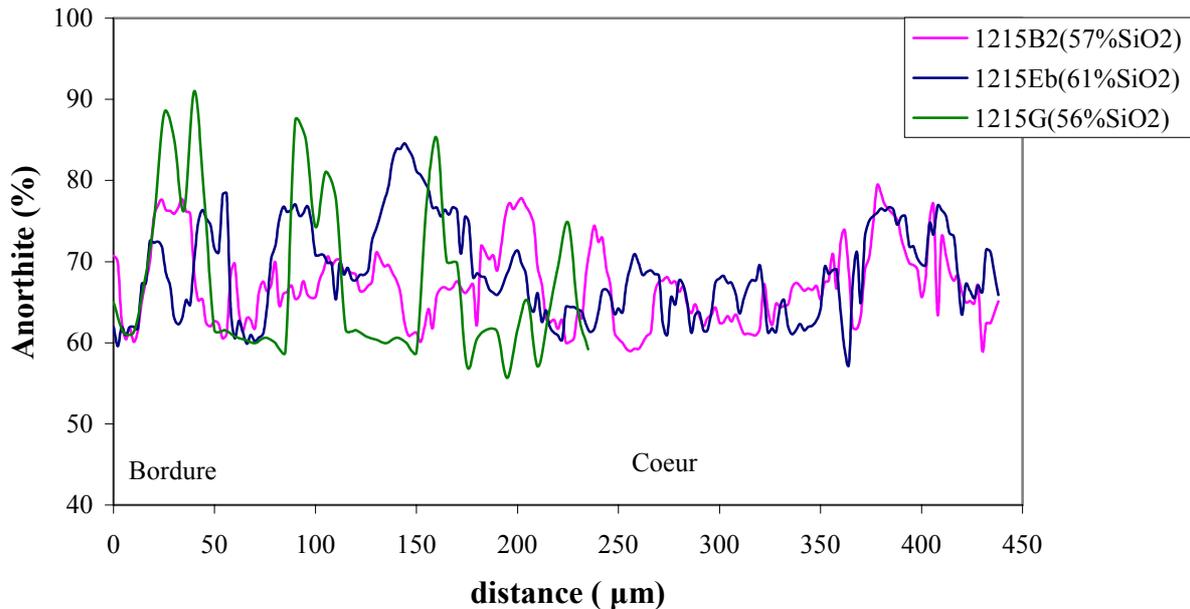


Figure II.72 : Zonations des plagioclases au sein des produits naturels de l'éruption de 1440 AD.

Le second aspect important au sujet des plagioclases concerne la cristallisation de bordures très riches en anorthite observées sur des plagioclases des échantillons les plus basiques (1215G). Ces plagioclases sont illustrés par la figure II.72 (courbe verte). Les teneurs en anorthite des couronnes sont supérieures à An_{90} . Or, l'étude expérimentale a clairement montré qu'il n'est pas possible dans des conditions de température, de pression et de teneur en eau réalistes de la chambre d'obtenir des plagioclases aussi riches en anorthite à partir d'un magma andésitique. En effet, d'après le modèle empirique de calcul de la teneur en anorthite des plagioclases établi à partir de nos données expérimentales, si l'on fixe la pression à 1500 bars, la teneur en eau à 5.5 % pds et la fugacité d'oxygène à $\Delta NNO+0.7$, une température de plus de 1200°C est nécessaire pour obtenir une teneur en anorthite du plagioclase supérieure à 85%. Cette température n'est bien sur pas raisonnable car fortement au dessus du liquidus. Il apparaît donc indispensable de faire intervenir un paramètre

supplémentaire qui est la composition chimique du liquide. Ces couronnes riches en anorthite ont probablement cristallisé à partir d'un magma plus basique (de rapport CaO/Na₂O élevé) et aussi plus chaud que le magma andésitique. En effet, une étude expérimentale sur le basalte de l'Echelle (cône strombolien voisin de la Soufrière) a montré qu'il est possible de faire cristalliser des plagioclases riches en anorthite (>85 %) à partir d'une composition basaltique, à 1000°C, 2000 bars et environ 6 % pds d'eau (Lesne, 2004). Une telle température de 1000°C peut aussi expliquer les textures de fusion que l'on peut observer dans les plagioclases de 1215G riches en anorthite. Il est ainsi probable que ces plagioclases ont été directement en contact avec une injection localisée d'un liquide basique. Il nous est donc possible de proposer le scénario suivant pour ces plagioclases particuliers : (1) cristallisation du plagioclase à partir du magma andésitique et mouvements de convection dans la chambre, (2) injection du magma basique chaud, (3) l'apport de température soudain entraîne un début de fusion des bordures du plagioclase à proximité, (4) le plagioclase entre en contact direct avec le magma basique et cristallise une bordure riche en anorthite à partir de cette composition locale plus mafique, (5) l'apport de chaleur accentue la convection et le plagioclase repasse en contact avec le magma andésitique en cristallisant une bordure moins riche en anorthite (~An₆₀), (6) déclenchement de l'éruption très rapidement après l'injection ce qui explique la finesse de la dernière bordure (quelques microns). Ce fonctionnement de la chambre magmatique de l'éruption de 1440 AD implique un fonctionnement en système ouvert. Il apparaît donc qu'une étude poussée de ces plagioclases pourrait permettre de mieux contraindre l'évènement de mélange en termes de composition chimique du magma injecté, de température et surtout d'apporter des contraintes temporelles sur l'intervalle de temps entre l'injection majeure d'un important volume de liquide basaltique et le déclenchement de l'éruption.

En théorie, l'étude des compositions chimiques des verres naturels peut permettre d'obtenir une première approche sur la chimie des liquides résiduels de la chambre magmatique. Dans ce contexte, il est intéressant de pouvoir comparer la chimie des inclusions vitreuses et des verres interstitiels (figure II.73 et figure II.74). Cependant, étant donné les phénomènes de mélange magmatique observés, il est indispensable d'étudier au préalable en détail les éventuels effets du mélange sur la chimie des liquides naturels.

Les figures II.73 et II.74 font clairement apparaître un élément important. Les inclusions vitreuses sont systématiquement plus riches en SiO₂ que les verres interstitiels et

ceci est observable dans tous les produits. Ceci démontre qu'elles ont probablement été piégées lors d'un stade plus avancé de cristallisation dans la chambre magmatique que celui correspondant aux verres interstitiels. Elle pourraient ne pas représenter un liquide magmatique à l'équilibre avec l'assemblage de phénocristaux tel qu'on l'identifie. La différence entre la composition des inclusions et des verre interstitiels est d'autant plus importante que la composition du produit est mafique. Pour l'échantillon le plus acide et celui de composition intermédiaire, la différence de composition entre les inclusions vitreuses et le verre interstitiel est beaucoup moins marquée. Cela confirme que l'étude des inclusions vitreuses est un outil puissant pour rendre compte des compositions des liquides magmatiques au sein des chambres mais que cet outil demande beaucoup de prudence pour son interprétation.

Autre point important, il est possible d'observer que les inclusions vitreuses peuvent interagir dans certains cas avec le verre interstitiel (figure II.75). Sur cette figure, il apparaît que les inclusions les moins riches en eau (qui ont donc subi un dégazage), ont des compositions qui évoluent vers la composition du verre interstitiel alors que les inclusions qui n'ont pas fui conservent une composition beaucoup plus acide. Il est peu probable que ces inclusions ont interagit avec le liquide interstitiel lors de l'éruption, c'est à dire lors de la décompression, du fait du court intervalle de temps entre le début de l'éruption et la trempe du système. Il est beaucoup plus réaliste de considérer que ces inclusions ont toujours été "connectées" avec le verre interstitiel.

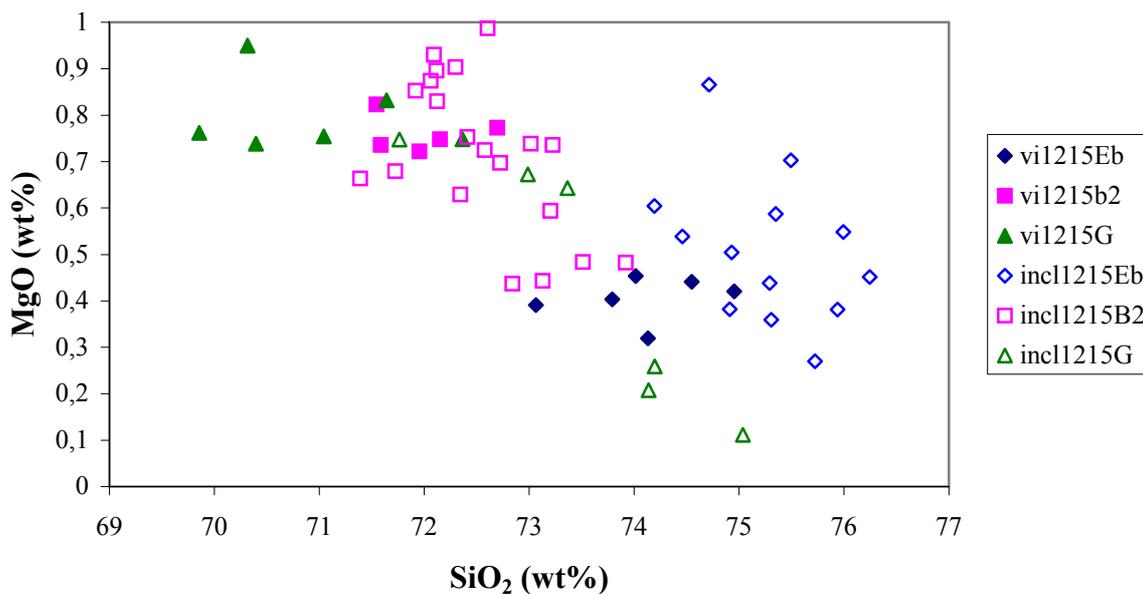


Figure II.73 : Diagramme MgO vs. SiO₂ de comparaison entre les compositions des inclusions vitreuses (symboles vides) et des verres interstitiels (symboles pleins) des produits de l'éruption de 1440 AD.

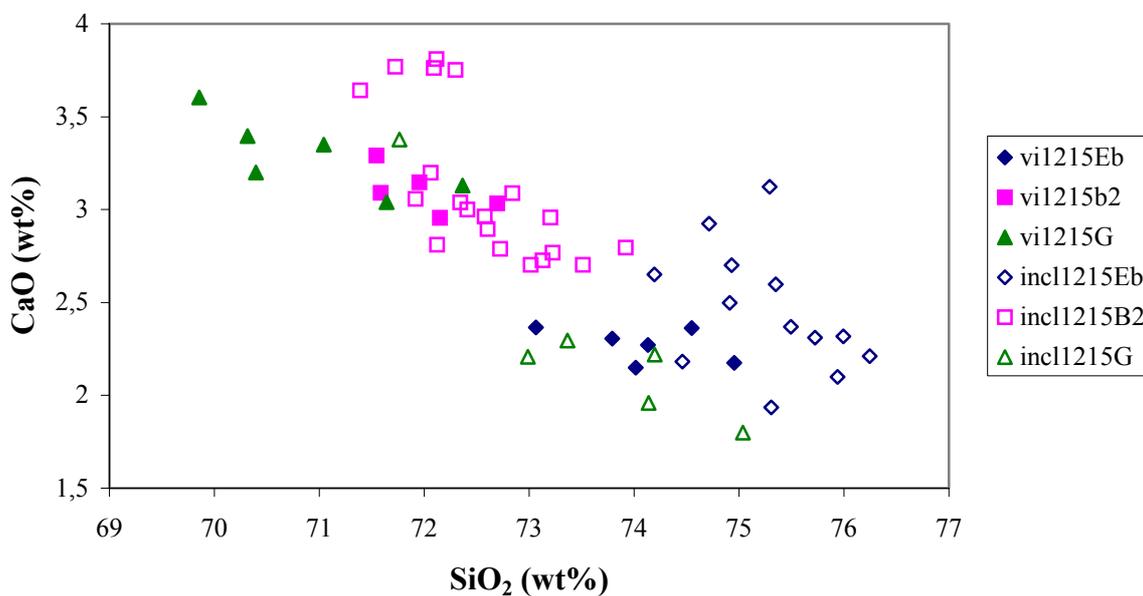


Figure II.74 : Diagramme CaO vs. SiO₂ de comparaison entre les compositions des inclusions vitreuses (symboles vides) et des verres interstitiels (symboles pleins) des produits de l'éruption de 1440 AD.

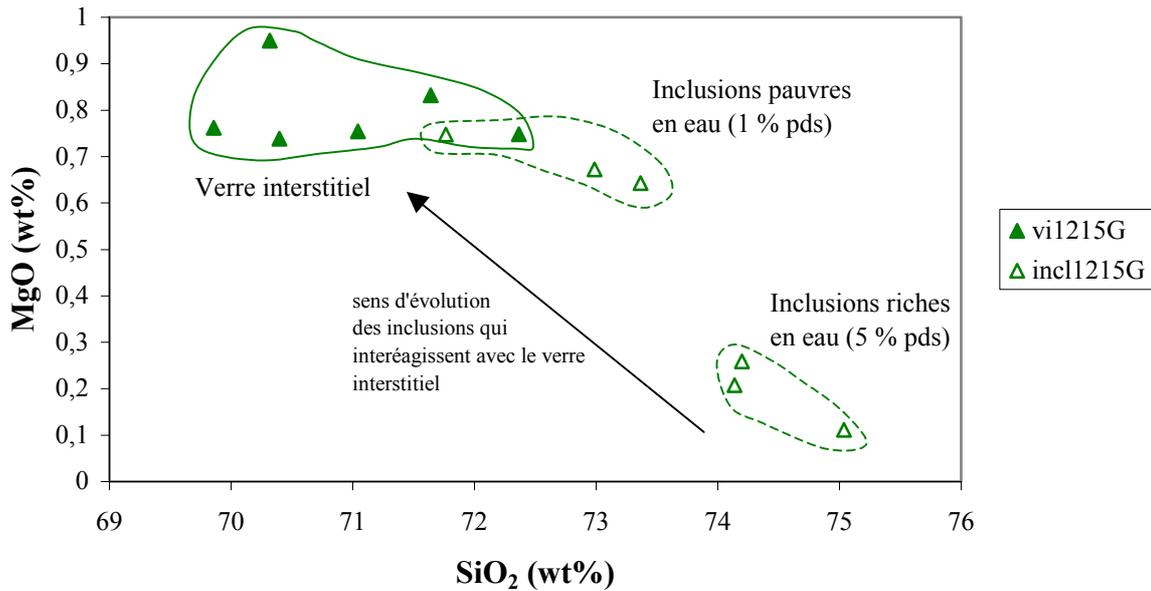


Figure II.75 : Effet de l'interaction entre les inclusions vitreuses et le verre interstitiel pour l'échantillon le plus basique.

En conclusion à l'étude des plagioclases et des verres naturels, il est possible de dire que la chambre magmatique de l'éruption de 1440 AD est zonée avant le mélange qui déclencha l'éruption. Nos observations ont aussi permis de déterminer que la chambre andésitique fonctionne en système ouvert (zonage des paramètres pré-éruptifs mais aussi modification de la composition chimique du magma par apports successifs de magma plus mafique).

II.3.2) Evaluation de l'intensité du zonage de la chambre magmatique de 1440 AD

L'étude des compositions des plagioclases et des verres naturels a permis de mettre en évidence un zonage au sein de la chambre. Ce zonage est à la fois dû à des variations des paramètres pré-éruptifs mais aussi à des variations de la composition chimique globale par des apports ponctuels de liquides plus mafiques. Il est donc intéressant de pouvoir quantifier l'intensité du zonage observé. Les plagioclases étant extrêmement sensibles aux variations des paramètres pré-éruptifs, il est possible d'utiliser leur zonage afin de tenter de quantifier le zonage de la chambre magmatique.

Pour tenter de caractériser le zonage (en terme de paramètre pré-éruptifs) de la chambre, il est possible d'utiliser la composition moyenne des bordures des plagioclases pour l'ensemble de la gamme des produits émis. La seule précaution à prendre est de s'assurer que les bordures des plagioclases ont bien cristallisés à partir d'un liquide andésitique et non pas à partir d'un liquide basaltique. La figure II.76 représente la teneur en anorthite moyenne des bordures des plagioclases en fonction de la teneur en SiO_2 de la roche qui les contient. Il apparaît sur cette figure une relation très nette entre ces deux paramètres, hormis pour le produit LC B où la teneur en anorthite moyenne est anormalement élevée. Pour obtenir de telles teneurs en anorthite, il est clair que ces plagioclases ont cristallisé directement à partir d'un liquide de composition basaltique. Par conséquent, nous n'utiliseront pas ce produit pour notre estimation.

Si l'on examine les deux teneurs en anorthite extrêmes (hormis LC B), on observe que le minimum est obtenue dans l'échantillon pce77 (55%, Semet et al., 1981) et le maximum est obtenu dans l'échantillon 1215G (67%, cette étude). On obtient donc une gamme de teneur en anorthite moyenne des bordure de 12 %. Cependant si l'on considère que pce77 n'est pas représentative en volume de la chambre magmatique, il est plus judicieux de considérer pour notre estimation les composition de bordure au sein des produits andésitiques. Dans ce cas, la teneur en anorthite moyenne des plagioclase est de 60 %.

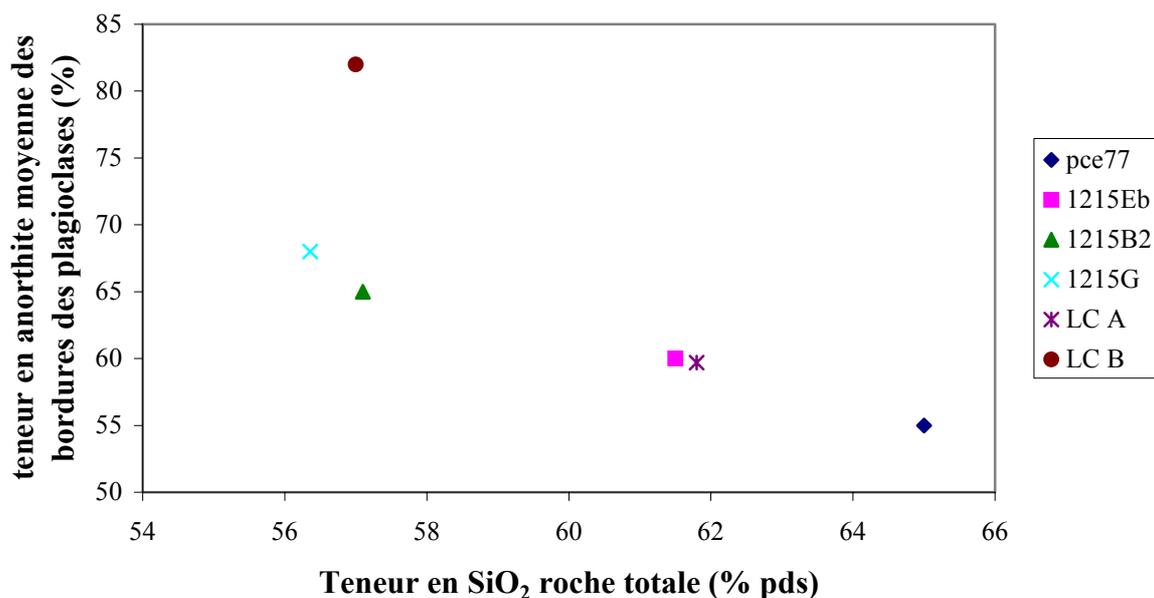


Figure II.76 : Relation entre la composition moyenne des bordures des plagioclases en fonction de la teneur en SiO₂ de la roche totale (les données sur pce77, LC A et LC B sont issues de Semet et al., 1981).

Afin d'estimer le zonage de la chambre en terme de variations de paramètres pré-éruptifs, il est possible d'utiliser notre modèle empirique de calcul de teneur en anorthite théorique élaboré à partir de nos données expérimentales. Ce modèle comporte 4 variables (température, pression, fugacité d'oxygène et teneur en eau du liquide résiduel mais n'est valable que pour une composition andésitique (composition de 1215Eb). Il est donc nécessaire de fixer certains paramètres. Tout d'abord, on fixe la fugacité d'oxygène à $\Delta\text{NNO}+0.8$. Ce paramètre n'est pas critique du fait de la faible dépendance de la composition des plagioclases envers celui-ci. Le second paramètre que l'on doit fixer et qui lui est critique est la teneur en eau du liquide. Or, précédemment, nous avons considéré que la teneur en eau du liquide dans la chambre n'apparaît pas être zonée, c'est pourquoi nous avons décidé de fixer ce paramètre à 5 % pds. Il ne reste donc plus que la température et la pression. Ce sont ces deux paramètres que nous allons tenter d'estimer. Des calculs "tests" ont été effectués et reportés dans le tableau II.30. Pour le calcul 1, la pression est fixée à 1500 bars et on obtient la gamme de teneur en anorthite voulue pour un zonage en température de 50°C (de 850°C à 900 °C). Dans le calcul 2, nous avons fait varier la pression de 100 bars pour 1215G (considérant un zonage vertical et que les produits les moins différenciés sont plus bas dans la chambre). On obtient

alors une gamme de température de 65°C (850°C à 910°C). L'effet de la pression tend donc à augmenter légèrement le gradient de température mais dans une amplitude cependant limitée.

	Température (°C)	Pression (Bars)	Teneur en eau (% pds)	Δ NNO	Teneur en anorthite (%)
Calcul 1	850	1500	5.00	+0.8	60.58
	900	1500	5.00	+0.8	67.18
Calcul 2	850	1500	5.00	+0.8	60.58
	910	1600	5.00	+0.8	67.01

Tableau II.30 : Résultats des calculs des teneurs en anorthite théoriques des plagioclases en fonction des paramètres pré-éruptifs à partir de notre modèle empirique.

Notre modèle nous permet de calculer un gradient de température théorique de 50°C environ au sein de notre chambre. Cependant, cette valeur est probablement sur-estimé. Cette sur-estimation est due à la nature même de notre modèle. En effet, ce modèle a été élaboré à partir d'une composition de départ équivalente à celle de 1215Eb (composition andésitique). Or, l'échantillon 1215G possède une composition plus mafique (d'andésite basique). Le rapport CaO/Na₂O de 1215Eb est égal à 2.15 alors que pour 1215G, il est plus élevé (égal à 2.91). C'est pourquoi, il est certain que la gamme de température est moins importante que celle que l'on vient de calculer. Pour estimer avec certitude cet effet de composition, il serait indispensable d'acquérir des données expérimentale à partir de l'andésite basique.

L'étude des verres naturels (inclusions vitreuses et verres interstitiels) soulève plusieurs points importants. Tout d'abord l'étude des inclusions vitreuses de l'andésite montre que ces inclusions correspondent probablement à un stade plus avancé de cristallisation que celui observé dans l'échantillon naturel. L'étude des verres expérimentaux permet clairement de confirmer nos observations. En effet, à 900°C et 1500 bars (figure II.77), il n'est pas possible de reproduire la composition (teneurs en SiO₂) des inclusions vitreuses de l'andésite (1215Eb), ni celles des produits moins différenciées (1215B2 et 1215G). Pour reproduire les teneurs en SiO₂ inclusions vitreuses de l'andésite, une température plus basse est nécessaire (de l'ordre de 800°C-825°C) pour une teneur en eau fixe de 5 % pds. Il est possible de reproduire la composition des inclusions vitreuses de l'andésite à 900°C, Δ NNO+1 et 1500 bars si on diminue la teneur en eau à moins de 3 % pds. Or, L'étude expérimentale (chapitre précédent) a montré que l'on reproduit parfaitement l'assemblage de phénocristaux naturels

(relation de phases et compositions chimiques) pour les conditions suivantes : une température entre 875 et 900 °C, une pression de 1500 bars, une teneur en eau du liquide de l'ordre de 5 % pds et une fugacité d'oxygène proche de $\Delta\text{NNO}+0.8$. Les verres expérimentaux obtenus dans ces conditions sont différents des inclusions vitreuses (figure II.76). Ce raisonnement démontre que les inclusions vitreuses ne peuvent pas être à l'équilibre avec l'assemblage de phénocristaux naturels. Ces inclusions ont probablement enregistré un stade plus précoce de la chambre où la composition chimique du liquide interstitiel n'était pas modifiée par des injections de liquide plus basiques. La chambre fonctionnait alors probablement en système fermé (pas ou peu d'apport de magmas plus mafiques).

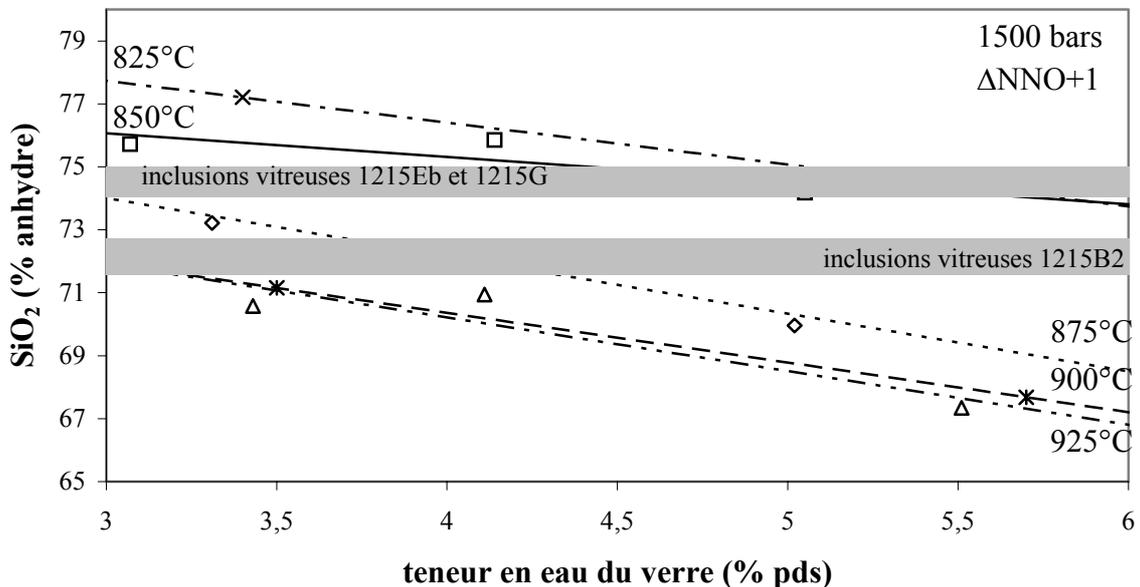


Figure II.77 : Composition des verres expérimentaux (SiO_2) à 1500 bars et $\Delta\text{NNO}+1$ pour différentes températures et teneurs en eau et comparaison avec la composition des inclusions vitreuses naturelles.

Nous avons ainsi démontré que les inclusions vitreuses ne peuvent pas être à l'équilibre avec l'assemblage de phénocristaux que l'on observe dans les produits naturels. On peut donc se poser la question suivante : quelle est la composition du liquide à l'équilibre avec les phénocristaux ? Si l'on compare les compositions de verres expérimentaux à l'équilibre avec un assemblage minéralogique correspondant à l'assemblage naturel, c'est à dire à 1500 bars, $\Delta\text{NNO}+1$, 875-900°C et 5 % pds d'eau avec les compositions des verres interstitiels, on se rend compte que les phénocristaux semblent à l'équilibre avec les verres interstitiels des

produits 1215B2 et 1215G qui sont relativement proches en terme de composition (figures II.78, II.79 et II.80). En revanche, il apparaît clairement qu'il n'est pas possible dans ces mêmes conditions expérimentales de reproduire le verre interstitiel de 1215Eb. Or, les verres interstitiels de 1215G et 1215B2 sont sensiblement moins différenciées que le verre interstitiel de 1215Eb (figures II.73 et II.74). Ceci confirme la présence d'un zonage chimique important dans la composition du liquide résiduel au sein de la chambre. Cette interprétation permet aussi d'expliquer le fait que plus le produit est basique, plus la différence entre la composition des inclusions vitreuses et du verre interstitiel est importante.

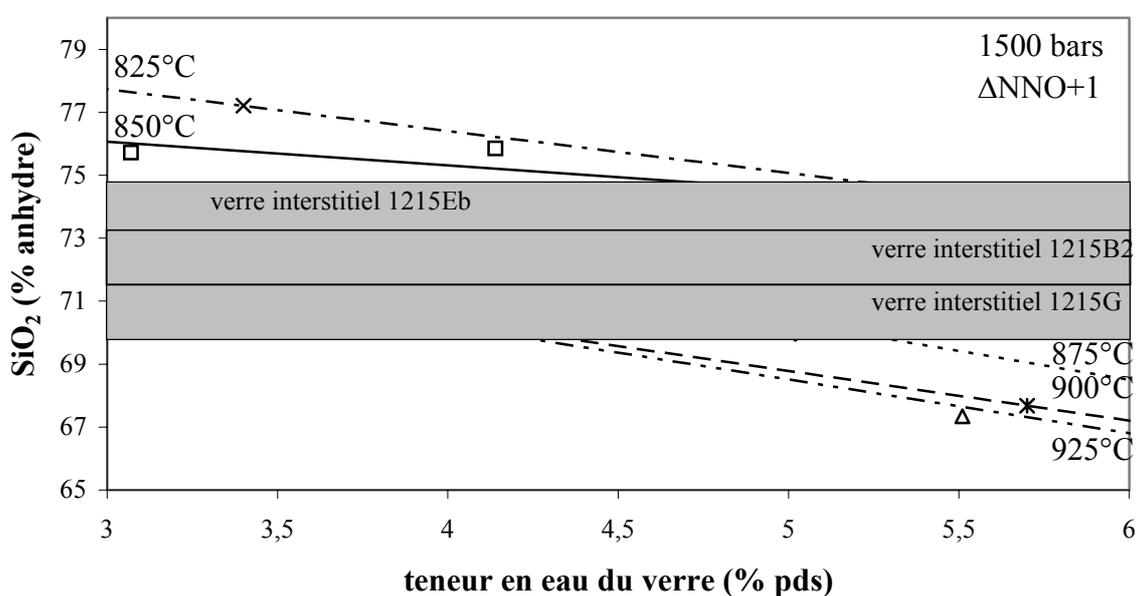


Figure II.78 : Composition des verres expérimentaux (SiO_2) à 1500 bars et $\Delta\text{NNO}+1$ pour différentes températures et teneurs en eau et comparaison avec la composition des verres interstitiels.

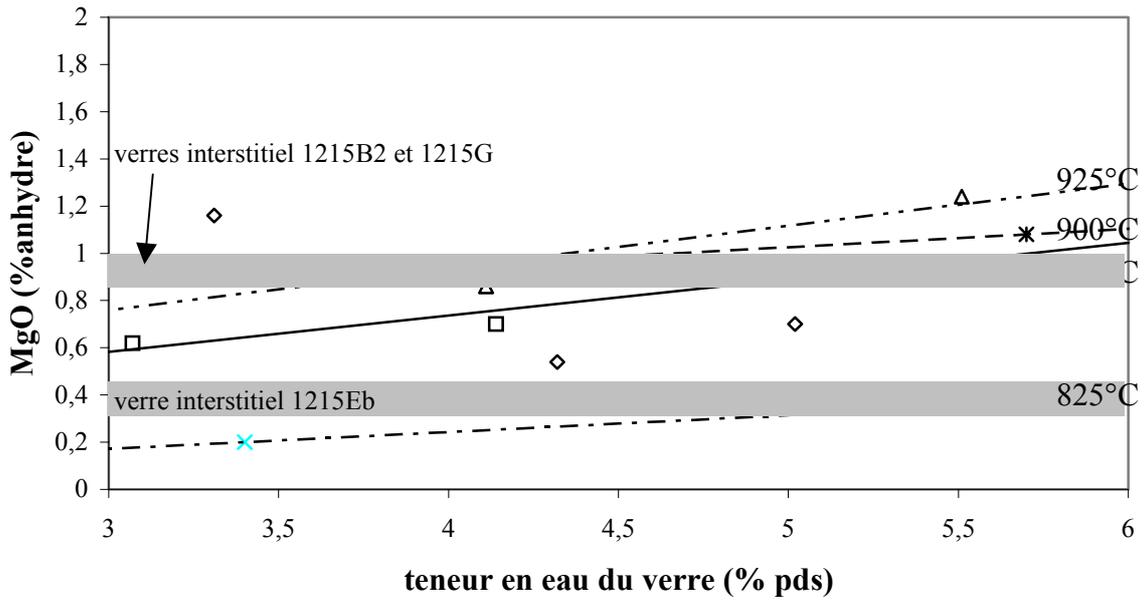


Figure II.79 : Composition des verres expérimentaux (MgO) à 1500 bars et $\Delta NNO+1$ pour différentes températures et teneurs en eau et comparaison avec la composition des verres interstitiels.

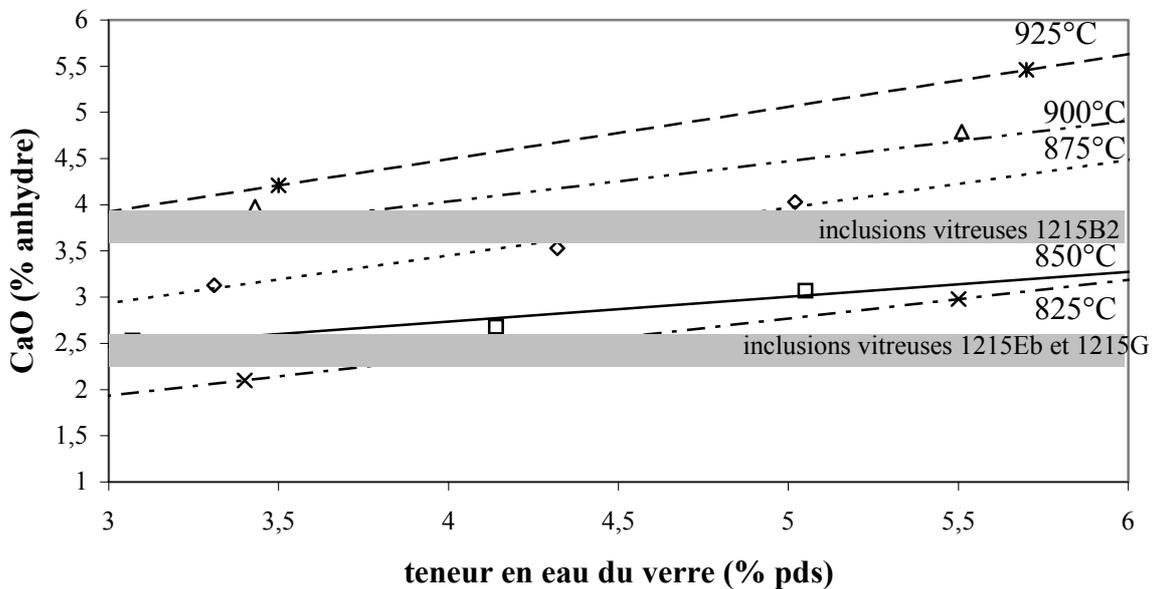


Figure II.80 : Composition des verres expérimentaux (CaO) à 1500 bars et $\Delta NNO+1$ pour différentes températures et teneurs en eau et comparaison avec la composition des inclusions vitreuses naturelles.

L'ensemble des données (naturelles et expérimentales) semblent indiquer que le magma andésitique tel qu'on l'observe à partir des produits émis lors de l'éruption de 1440 AD est probablement le résultat du mélange d'un magma différencié de basse température (800-825°C) riche en cristaux avec un liquide plus basique très peu riche en cristaux voire même aphyrique de plus haute température.

II.3.3) Implications sur la dynamique de la chambre et modèle

Afin de mieux comprendre la dynamique de notre chambre magmatique, il peut être intéressant de reprendre le diagramme représentant la proportion volumique des cristaux en fonction de la teneur en SiO₂ de la roche totale en le complétant. La figure II.81 résume l'ensemble de nos observations. Les losanges bleus correspondent aux produits naturels de l'éruption de 1440 AD dont la proportion de cristaux a été déterminée par bilan de masse, les croix correspondent aux données de comptages de points obtenus sur trois échantillons. Les carrés roses représentent la gamme de composition du verre interstitiel au sein de la chambre andésite (1215EB mais aussi 1215G). Le carré et le triangle noirs correspondent aux pôles cristallisés de 1215Eb et de 1215G obtenu à partir des calculs de bilan de masse. Cette figure fait apparaître plusieurs éléments importants pour comprendre les mécanismes dynamiques de notre chambre magmatique.

Tout d'abord, il apparaît de façon certaine que les produits émis ne peuvent pas résulter d'un mélange mécanique entre le pôle liquide (représenté par les verres interstitiels) et le pôle cristallisé (représenté par la fraction cristalline de 1215Eb et 1215G). Si tel était le cas, la dispersion chimique des produits de 1440 AD serait due uniquement à des variations dans la proportion des cristaux. Or, on s'aperçoit que les points s'alignent bien, mais qu'ils sont situés systématiquement sous cette droite. Il est donc nécessaire de faire intervenir un troisième pôle, et ce dernier doit nécessairement être caractérisé par des teneur en SiO₂ et des cristallinités basses, correspondant à un magma basaltique. Pour représenter ce troisième pôle, on peut reporter en guise d'exemple la composition et la cristallinité du basalte de l'Echelle. Ce basalte a été étudié en détail par Lesne, 2004. Sa teneur en SiO₂ est de 51 % pds pour une proportion volumique de cristaux de 35 % (mesurée par comptage de points). Il est représenté sur la figure II.77 par le point marron. Il est même probable que le pôle basaltique soit caractérisé par une quasi-absence de cristaux du fait de la rareté des xénocristaux dans les produits de 1440 AD. Il apparaît qu'il est donc tout à fait possible de reproduire l'ensemble

des produits naturels de 1440 AD par un mélange entre les trois pôles (un pôle liquide rhyolitique, un pôle cristaux, et un pôle basaltique avec ses cristaux. Il apparaît aussi qu'il est tout à fait possible d'obtenir la dacite pce77 qui est pourtant chimiquement très particulière. La dacite pce77 pourrait donc correspondre au stade le plus différencié de la chambre magmatique, stade qui en volume serait négligeable, en accord avec la rareté des compositions dacitiques émises lors de l'éruption de 1440 AD.

Le second point extrêmement important concerne la composition du pôle cristaux (carré noir et triangle noir). Il apparaît clairement que la composition calculée pour ce pôle est différente entre l'andésite 1215Eb et l'andésite basique 1215G (près de 3 % de différence en terme de SiO₂). Cette différence s'explique par la combinaison de deux facteurs. En effet, les proportions volumiques de chaque phase minérale diffèrent entre les deux échantillons (tableau II.10) mais il faut aussi tenir compte de la légère différence de composition des phénocristaux entre l'andésite et l'andésite basique (chapitre II.1). Par conséquent, la seule possibilité pour expliquer cela est que la chambre superficielle de la Soufrière de Guadeloupe soit légèrement zonée chimiquement avant le phénomène de mélange déclencheur de l'éruption de 1440 AD. Il est probable que la chambre n'avait pas le temps de complètement se ré-équilibrer thermiquement et chimiquement entre les recharges successives.

	Proportion volumique (%)			
	Plagioclase	Orthopyroxène	Clinopyroxène	Ti-Magnétite
1215Eb	72	26	1	1
1215G	71	25	2	2

Tableau II.31 : Calcul des proportions volumiques des phases minérales à 100 % de cristaux pour l'andésite et l'andésite basique.

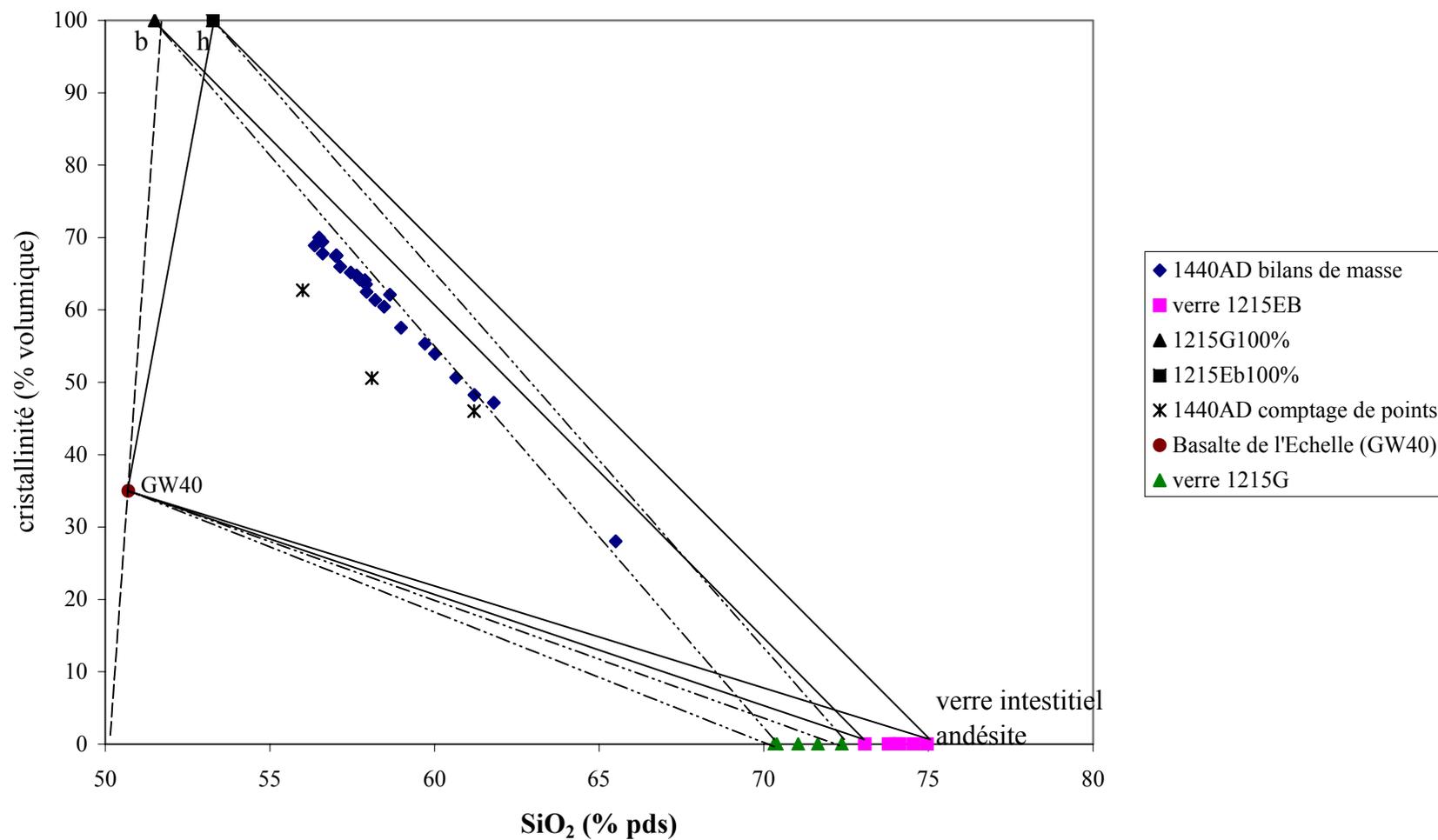


Figure II.81 : Diagramme interprétatif des compositions de la chambre superficielle de la Soufrière de Guadeloupe obtenu à partir des calculs de proportions volumiques des cristaux.

D'après les données issues de l'étude des compositions des plagioclases, il est apparu que les plagioclases de l'andésite basaltique sont légèrement plus riches en anorthite que ceux de l'andésite et qu'il est nécessaire d'entretenir un déséquilibre thermique sur une durée importante. Deux mécanismes peuvent servir de source de chaleur. Tout d'abord, la première source de chaleur peut correspondre à l'apport thermique dû à des petites recharges de faible volume de magmas plus profonds et plus basiques. Un second moteur thermique peut aussi être envisagé. La chaleur peut être apportée par des fluides (H_2O-CO_2) chauds exsolvés à partir d'un magma mafique plus profond qui percolent à travers de notre chambre (Bachmann et Bergantz, 2003; Bachmann et Bergantz, 2005). Dans notre cas, ces deux moteurs thermiques sont probablement présents et le déséquilibre thermique de la chambre andésitique est peut être dû à une combinaison de ces deux phénomènes. La percolation de fluides chauds est capable, selon Bachmann et Bergantz, 2005, d'entraîner des variations rapides de température pour des chambres magmatiques de petits volumes. En effet, ce phénomène de percolation de fluides chauds transfère la chaleur 10 fois plus rapidement que par conduction. Il est donc possible d'entretenir par ce mécanisme un apport continu de chaleur à une chambre magmatique de faible volume et ainsi de la maintenir à une température au dessus de son solidus. Le zonage chimique peut s'expliquer surtout par la contribution de petites injections de liquides basiques qui en quelque sorte "nourrissent" la chambre superficielle. De plus, ces injections de basalte, de par leur apport ponctuel de chaleur, peuvent aussi expliquer la présence des variations très brutales de la composition des plagioclases (zonages oscillants). Elles peuvent expliquer aussi les teneurs supérieures à An85 observée dans certains plagioclases par un effet très ponctuel de cristallisation directement à partir du liquide basaltique après une courte phase de fusion due à l'apport direct de chaleur. Cependant, l'injection d'un volume plus important de magma basique semble rester le phénomène déclencheur de l'éruption.

A la vue de tous ces éléments, il nous est possible de proposer un modèle de chambre magmatique pour l'éruption de 1440 AD. Ce modèle est résumé par la figure II.82. Une chambre andésitique est présente à environ 6 km de profondeur sous la Soufrière de Guadeloupe. Cette chambre subit un apport de chaleur entretenu par percolation de fluides chauds exsolvés d'un magma basique plus profond ainsi que par des injections ponctuelles de liquides basaltiques chaud qui entraîne un zonage thermique mais aussi chimique de celle-ci. A un instant t , un volume important du réservoir basaltique remonte et entre en collision avec la chambre andésitique. Il en résulte un mélange mécanique entre le magma andésitique de la

chambre riche en cristaux et le magma basique aphyrique plus chaud et moins visqueux. L'injection du magma basique entraîne une surpression des fluides et/ou une fracturation du toit de la chambre et déclenche l'éruption qui trempe le système.

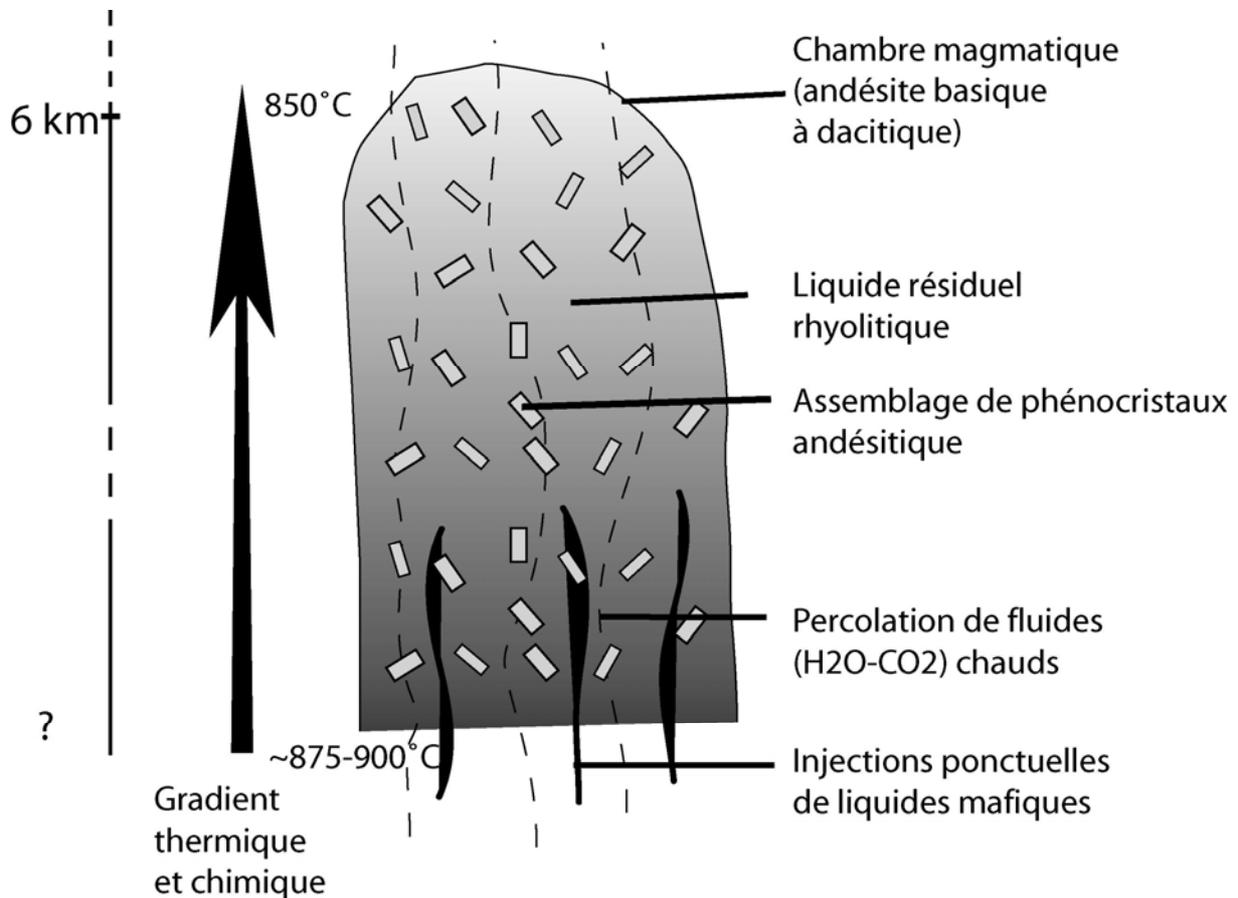


Figure II.82 : Modèle interprétatif de la chambre andésitique avant l'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe. La géométrie de la chambre est totalement arbitraire.

II.3.4) Conclusions

La combinaison de l'étude pétrographique avec les données expérimentales a permis de préciser les conditions pré-éruptives de l'éruptions de 1440 AD mais aussi de mieux comprendre la dynamique de la chambre magmatique qui est responsable de cette éruption. Il nous est possible d'estimer une profondeur de la chambre entre 6 km et 7 km sous le niveau de la mer. Cette chambre est chimiquement et thermiquement zonée (875°C – 900°C). Les

conditions redox apparaissent relativement stable (proche de $\Delta\text{NNO}+0.8$). La teneur en eau du liquide est comprise entre 4.5 et 5.5 % pds.

Enfin, Les données expérimentales ont permis d'apporter une interprétation des compositions des phases naturelles et d'apporter ainsi des éléments nouveaux pour la compréhension de la dynamique de la chambre andésitique de l'éruption de 1440 AD et d'en apporter un modèle d'évolution. Le fait nouveau qui apparaît est que la chambre andésitique est légèrement zonée avant même l'évènement de mélange qui lui reste le déclencheur de l'éruption. L'impact de ce mélange semble relativement limité sur la chimie de la chambre car l'éruption s'est produite dans un laps de temps très court après le mélange. Il est cependant difficile d'estimer cette période entre le mélange et l'éruption. Cette étude confirme donc la nécessité d'étudier en détails le mélange à partir des échantillons les plus basiques (et aussi les plus susceptibles d'enregistrer des perturbations) afin de mieux contraindre l'échelle de temps entre le mélange et l'éruption. Pour comparaison, à la Soufrière de Montserrat, sur la base des observations des amphiboles et des magnétites, il apparaît un laps de temps de 30 jours entre un réchauffement observé et le déclenchement d'une éruption (Devine et al., 2003; Rutherford et Devine, 2003).

Chapitre III.

DYNAMIQUE DES MAGMAS ANDESITIQUES DEGAZES : APPLICATION A LA MONTAGNE PELEE (MARTINIQUE)

III.1) INTRODUCTION

Le risque volcanique associé à la mise en place des dômes andésitiques réside dans la génération d'écoulements pyroclastiques à partir du dôme. Certains de ces écoulements restent canalisés par les vallées alors que d'autres couvrent la totalité de la topographie dans un secteur plus ou moins large avec un effet totalement destructeur. Les éruptions récentes du Merapi, de l'Unzen ou de Montserrat suffisent à illustrer l'impact matériel et surtout humain de ce type de dynamisme volcanique. D'un point de vue historique, la plus grande catastrophe humaine liée à la génération d'écoulement pyroclastiques est l'éruption à dôme de mai-août 1902 de la Montagne pelée qui détruisit les ville de Saint-Pierre et Morne Rouge et fit près de 30000 victimes à la Martinique (Lacroix, 1904).

Les écoulements pyroclastiques traduisent en fait l'instabilité des dômes. Les dômes sont d'abord instables gravitairement du fait de leur mode de mise en place sur des pentes fortes et par poussée interne. Les parois du dôme dépassent alors leur pente d'équilibre et s'écroulent. Ce type d'écoulements gravitaires et les nuées ardentes associées sont bien documentés dans les exemples du Merapi. Cependant, les dômes de lave sont parfois capable d'auto explosivité par dégazage magmatique superficiel ou par interaction entre la lave et de l'eau d'origine météorique. Dans les deux cas, il apparaît une fragmentation partielle ou totale et une décompression explosive. Ce dernier cas représente le plus grand danger pour les populations voisines du volcan.

Comprendre ce comportement instable des dômes passe nécessairement par une bonne connaissance de leur comportement dynamique, de leurs propriétés rhéologique et de leur mode de dégazage. Cette connaissance est un enjeu majeur en volcanologie et est loin d'être satisfaisante. Il n'est donc pas possible de déterminer à l'avance le comportement du dôme et surtout de connaître le déclenchement d'écoulements pyroclastiques. Les dômes sont soumis à de fort gradients de température et de pression et sont fortement cristallisés (jusqu'à 70% de fraction solide en volume), ce qui en fait des milieux rhéologiquement complexes.

L'autre point important concerne le liquide résiduel, très différencié (liquides rhyolitiques qui correspondent aux liquides interstitiels des magmas andésitiques partiellement cristallisés) et appauvri en eau par dégazage précoce depuis sa remontée de la chambre magmatique. Ces caractéristiques participent à la viscosité élevée de la lave et donc rendent plus difficile le dégazage ce qui peut favoriser le comportement explosif.

Pour apporter des éléments nouveaux pour la compréhension de la dynamique des dômes andésitiques, nous avons choisi comme support à cette étude, les produits issus des deux dernières éruptions de la Montagne Pelée ayant générées des nuées ardentes. Le dynamisme éruptif "peléen" se caractérise par l'édification d'un dôme andésitique et par sa destruction partielle qui entraîne la génération de nuées ardentes. Les deux dernières éruptions de la Montagne Pelée de 1902-1905 et de 1929-1932 présentent toutes les deux un dynamisme éruptif "peléen". L'éruption de 1929-1932 (Perret, 1935; Bourdier et al., 1989) a produit exclusivement des nuées ardentes de type "Mérapi" (écoulements gravitaires et explosivité modérée du dôme) alors que l'activité éruptive de 1902-1905 se distingue par des épisodes explosifs particulièrement violents et destructeurs (8 Mai 1902 et 30 août 1902 par exemple) détruisant une grande partie du dôme et produisant des déferlantes (Lacroix, 1904; Fisher et al., 1980; Fisher et Heiken, 1982; Boudon et Lajoie, 1989; Bourdier et al., 1989; Charland et Lajoie, 1989).

Cette étude se présente selon deux parties distinctes. Tout d'abord, une étude systématique, qualitative et quantitative des mésostases (forme, taille et abondance, teneur en eau des verres interstitiels) a été entreprise sur des andésites de la Montagne Pelée dans la gamme des vésicularités émises. Cette partie apporte des informations sur les conditions d'ascension et de dégazage syn-éruptif de ces magmas. La seconde partie apporte des données expérimentales sur les liquides silicatés différenciés et plus particulièrement des données de solubilité de l'eau à basse pression et viscosité. Ces données expérimentales sont très importantes pour compléter les modèles de solubilité qui présentent des lacunes dans les conditions de formation des dômes (Burnham, 1979; Burnham, 1994; Holloway et Blank, 1994; Moore et al., 1998; Zhang, 1999). Ces données expérimentales sont couplées dans une troisième partie avec nos données naturelles acquises sur les dômes.

III.2) APPROCHE PETROSTRUCTURALE : CARACTERISATION DES MESOSTASES DES PRODUITS DE LA MONTAGNE PELEE

III.2.1) Choix des échantillons

III.2.1.1) Descriptifs des éruptions choisies

Les produits issus de trois épisodes éruptifs ont été choisis pour cette étude : 8 mai 1902, 30 août 1902, deux nuées de 1929 et le dôme de 1929.

L'épisode éruptif du 8 mai 1902 illustre une éruption de type "peléen" avec la mise en place d'un dôme et sa destruction partielle. Elle se caractérise par une forte explosivité du dômes avec génération de nuées ardentes de haute énergie.

L'épisode éruptif du 30 août 1902, comme celui du 8 mai, correspond à un épisode très fortement explosif du dôme caractérisé par la génération de déferlantes.

L'éruption de 1929-1932 se démarque des deux précédentes. En effet, il s'agit ici aussi de produits liés à la mise en place d'un dôme et sa destruction partielle mais les nuées ardentes associées sont de type "Merapi" (écoulements gravitaire, faible explosivité).

III.2.1.2) Porosité et choix des produits

Le choix des échantillons pour l'étude pétrostructurale des mésostases a été effectué en fonction de la vésicularité des produits. Des mesures de porosités ont déjà été réalisées par Martel et al. (2000) sur des produits de l'épisode du 8 mai 1902 et sur une nuée de l'épisode de 1929. Nous avons complété ces porosité par des mesures sur les produits de l'éruption du 30 août 1902 selon le même protocole. La mesure de porosité utilisée est celle des doubles pesées dans l'air et dans l'eau selon le principe d'archimède. Cette technique est détaillée en annexe 1.5.

Les résultats de nos mesures et celles de Martel et al. (2000) sont reportés dans la figure IV.1 (le détail de toutes les mesures est reporté dans le tableau A.9, annexe 1.5). Les produits peléens (déferlantes de 1902 et nuées de 1929) ont un mode entre 30 et 40% de porosité. Les histogrammes des épisodes de 1902 sont unimodaux mais le mode de la

déferlante du 8 mai 1902 est beaucoup plus marqué que pour la déferlante du 30 août 1902 et pour la nuée de 1929. L'histogramme des produits de 1929 est quant à lui légèrement bimodal. La déferlante du 30 août 1902 présente la plus large gamme de vésicularité (10 à 60%) et la nuée de 1929 présente une gamme de 15 à 55% alors que la gamme de la déferlante du 8 mai 1902 est comprise entre 20 et 45%.

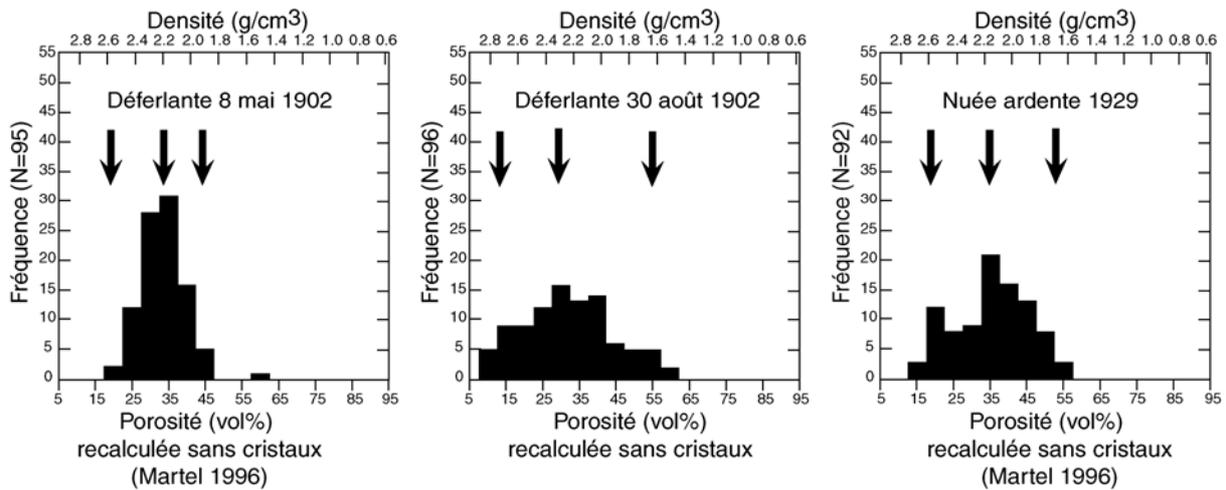


Figure III.1 : Histogrammes de porosités des lapilli des différents épisodes éruptifs de type "peléen" de la période récente de la Montagne pelée (les valeurs de porosité (n) ont été recalculées sans cristaux à partir des pourcentages volumiques de cristaux). Les flèches noires représentent le choix des produits pour l'étude texturale.

Pour notre étude, nous avons choisi de couvrir toute la gamme de vésicularité des produits émis pour chaque éruption (flèches noires, figure III.1). Le choix des échantillons est résumé dans le tableau III.1. Tous les échantillons se présentent sous la forme de lapilli entre 1 et 2 cm de diamètre sauf l'échantillon du dôme de 1929 qui se présente sous la forme d'un bloc massif non vésiculé.

	8 mai 1902			30 août 1902			1929	dôme 1929		
	37B17	37B23	37B92	36V15	36V2	36V3	37N58	37N89	37N1	MT34P
Vésicularité (% vol)	21	34	44	15	22	37	19	35	55	nd

Tableau III.1 : Choix des échantillons en fonction de leur vésicularité.

III.2.2) Analyse texturale qualitative et quantitative des mésostases

Chaque échantillon a été observé au MEB afin de caractériser texturalement sa mésostase. Ces observations sont illustrées par les figures III.2, III.3, III.4 et IV.5. Pour l'analyse quantitative, les images sont binarisées afin de séparer les microlites de la matrice (les plages analysées sont des plages sans bulles). Cette séparation est effectuée à la main car le faible contraste entre les microlites de plagioclases et le verre interstitiel ne permet pas un traitement informatique précis. Les différents paramètres de ces images binaires sont ensuite mesurés par traitement d'image avec le logiciel SPO2002 (Launeau et Robin, 1996; Launeau et Cruden, 1998). Les résultats des observations qualitatives et quantitatives sont résumés dans le tableau III.2.

Les mésostases des produits de l'éruption du 8 mai 1902 sont illustrées par la figure IV.2. Tout d'abord, il apparaît que quelque soit la vésicularité, les mésostases présentent le même aspect. Elles sont toutes fortement cristallisées. Les microlites peuvent être soit des plagioclases (la majorité), soit des orthopyroxènes et des magnétites. On note la présence de plages de silice pure (figure III.2A et C) qui semblent se localiser dans les pores qui peut être interprété comme une exsolution tardive à partir de la silice du verre. Cette silice amorphe correspond en fait à de la cristobalite (déterminée par spectroscopie Raman). On note aussi la présence de fractures qui affectent à la fois les phénocristaux et les microlites. En ce qui concerne la morphologie des microlites, ils apparaissent pour la plupart très squelettiques.

Les mésostases des produits issus de l'éruption du 30 août 1902 se démarquent de celles du 8 mai par leur plus grande diversité texturale (figure III.3). A faible vésicularité (figure III.3E et F), les textures sont comparables au 8 mai hormis la forme globale des microlites qui semblent moins squelettiques. Cependant, à plus forte vésicularité, les textures sont beaucoup moins claires (figure III.3A, B, C et D). En effet, il devient difficile de séparer les microlites du verre interstitiel à cause de l'apparition de silice amorphe disséminée dans tout l'échantillon et non pas localisé dans les pores comme dans les produits du 8 mai. Comme pour le 8 mai, les mésostases sont traversées par des fractures tardives qui affectent les microlites. Les mésostases des produits du 30 août 1902 offre la plus grande diversité texturale.

Les mésostases des produits de la nuée de 1929 (figure III.4) sont texturalement différentes des deux éruptions précédemment décrites. En effet, il apparaît clairement que les mésostases sont moins cristallisées. L'autre caractéristique concerne la forme des microlites.

Ils présentent des formes généralement prismatiques et la proportion de formes squelettiques y reste très faible.

La mésostase du dôme de 1929 est très riche en microlites, le verre y est quasiment absent. La présence de cristobalite y est systématique (figure III.5). On note également la présence d'un grand nombre de fractures tardives qui affecte à la fois les phénocristaux et la mésostase.

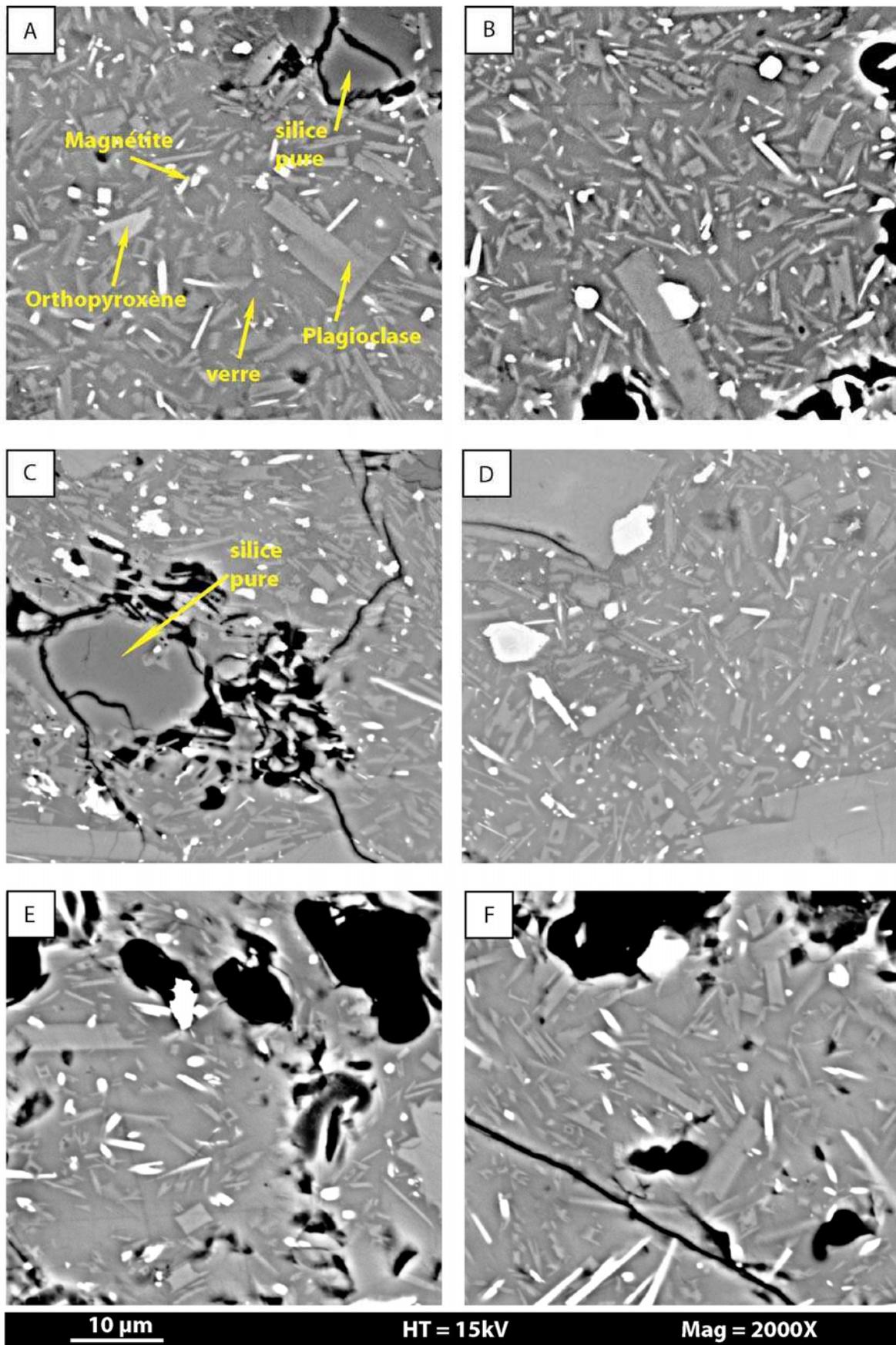


Figure III.2 : Mésostases des produits de l'éruption du 8 mai 1902. A et B = 37B17 (21 % vol), C et D = 37B23 (34 % vol), E et F = 37B92 (44 % vol).

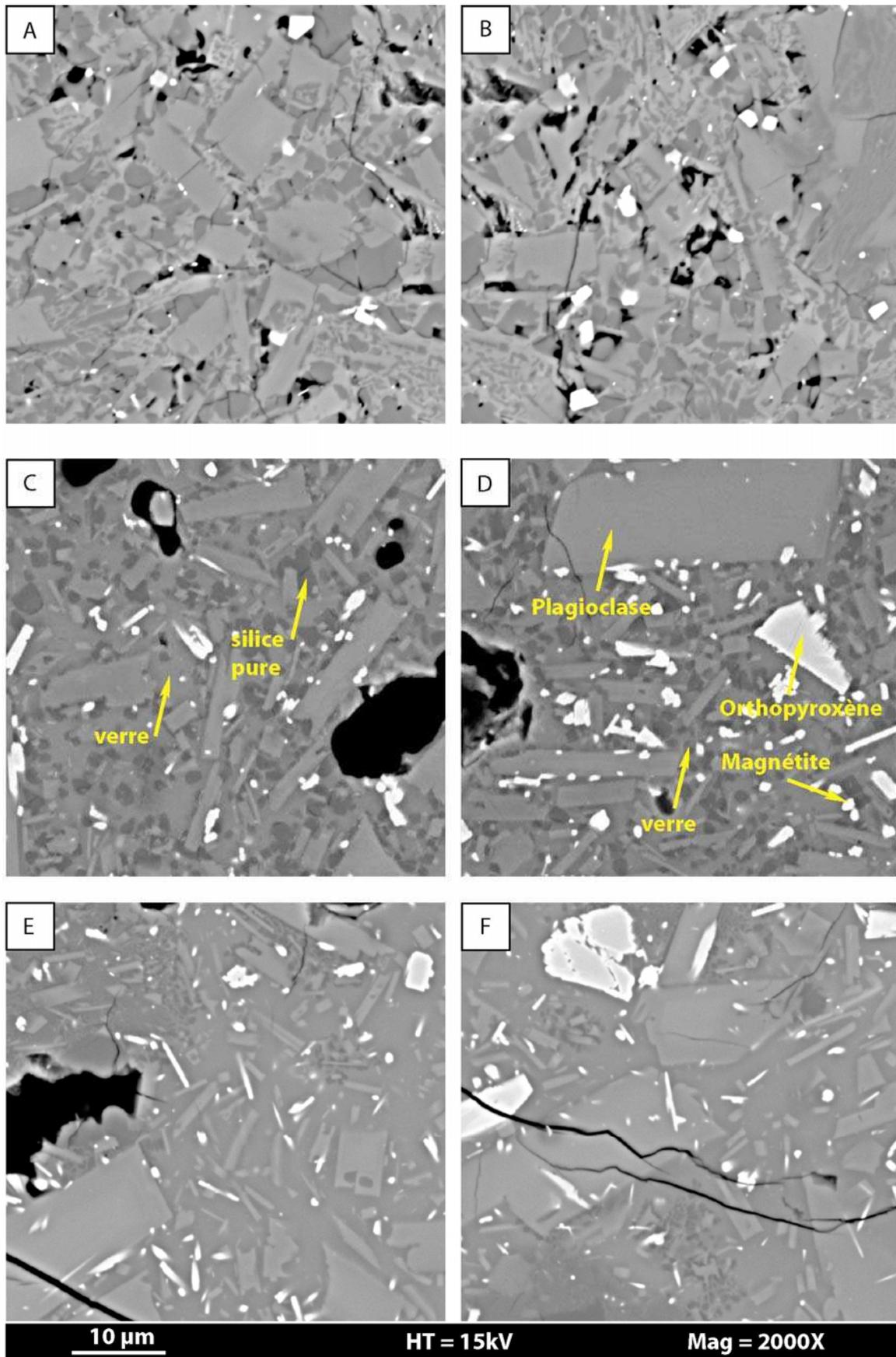


Figure III.3 : Mésostases des produits de l'éruption du 30 août 1902. A et B = 36V15 (15 % vol), C et D = 36V2 (22 % vol), E et F = 36V3 (37 % vol).

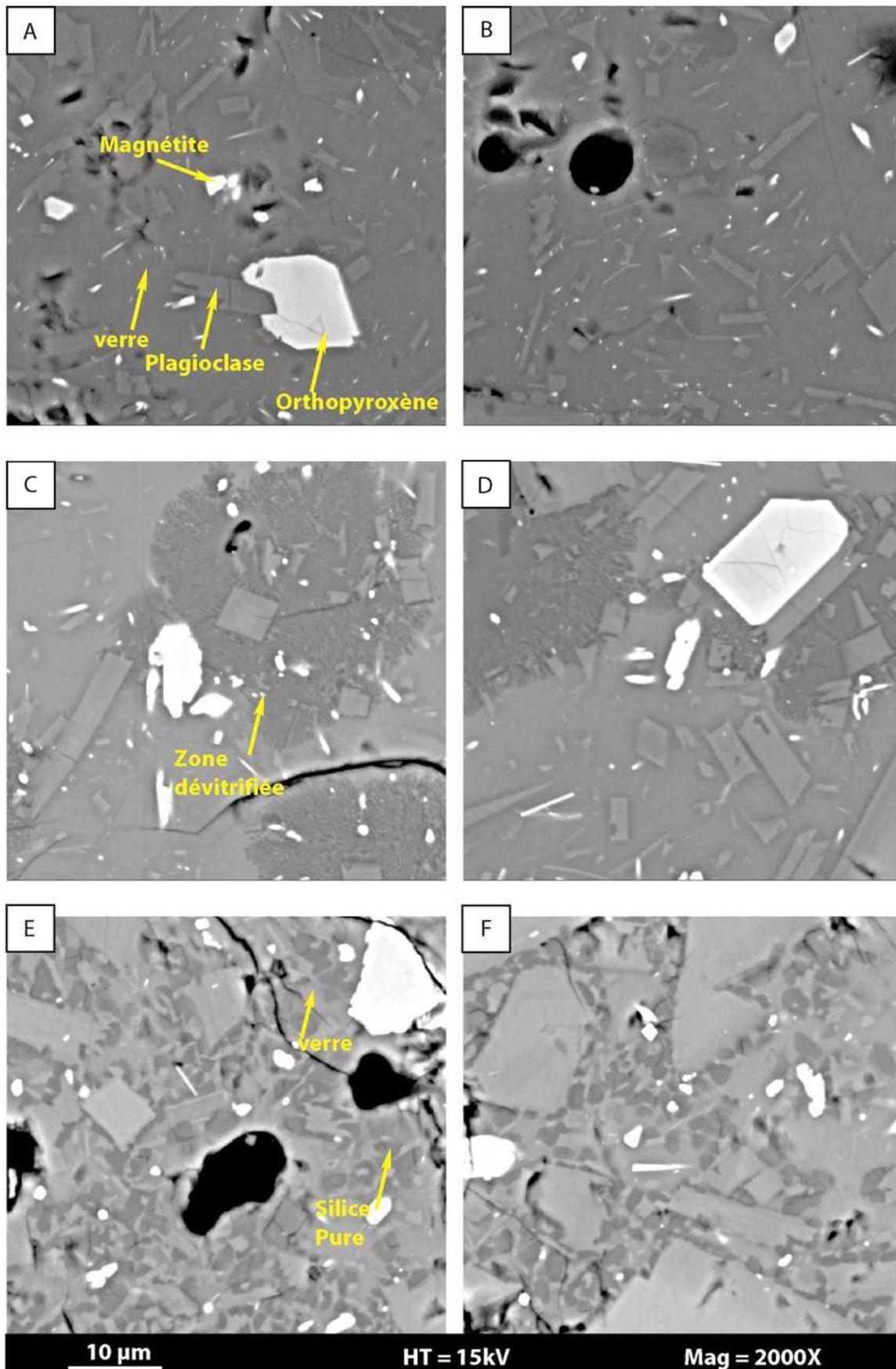


Figure III.4 : Mésostases des produits d'une nuée de l'éruption de 1929. A et B = 37N58 (19 % vol), C et D = 37N89 (35 % vol), E et F = 37N1 (55 % vol).

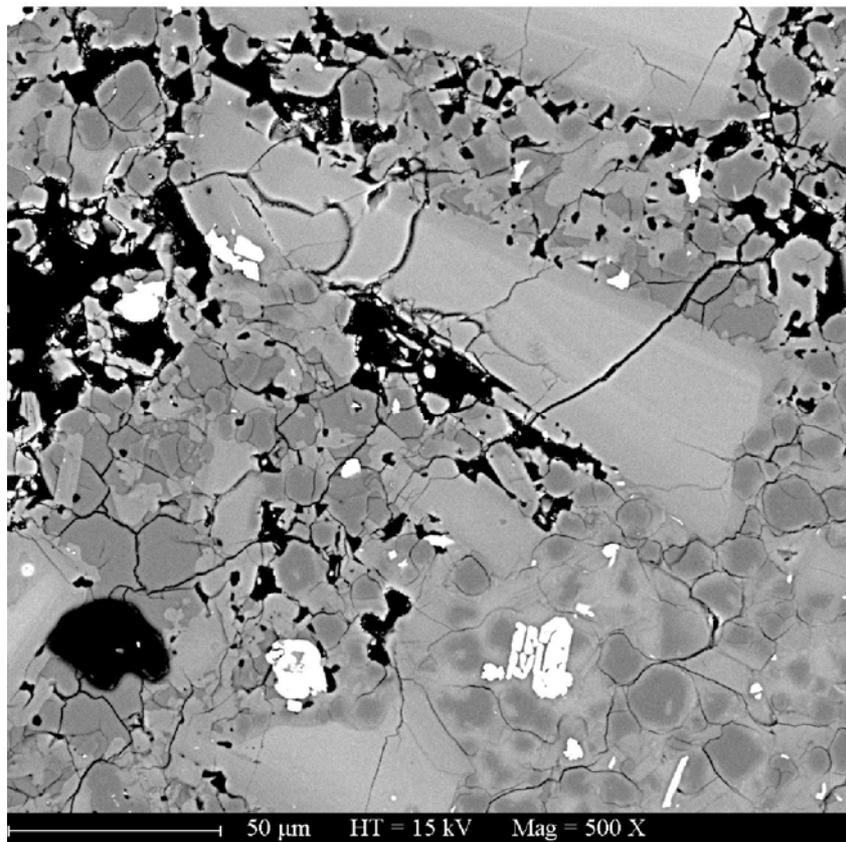
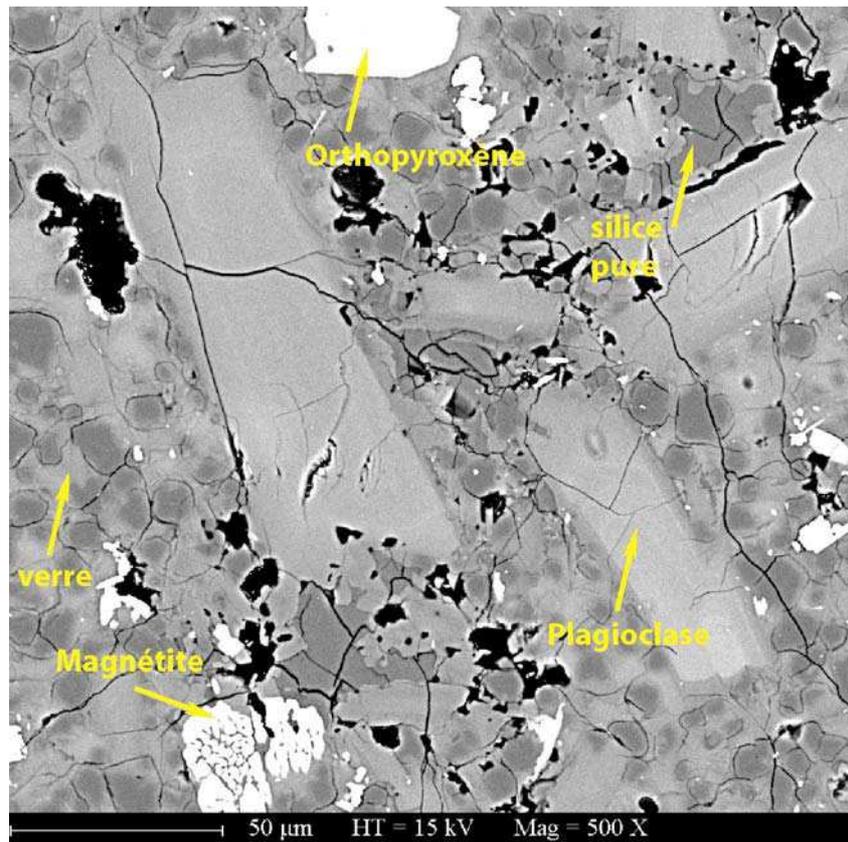


Figure III.5 : Mésostases du dôme issu de l'éruption de 1929.

La figure III.6 représente les mesures de cristallinité des mésostases obtenues par analyse d'images en fonction de la vésicularité des produits. Ces mesures de cristallinité représentent la proportion des microlites au sein de la mésostase et ne tiennent pas compte de la proportion des phénocristaux. Cette figure fait apparaître deux points importants. Tout d'abord, Les mésostases des produits les plus riches en microlites sont issus de l'éruption du 30 août 1902. Les mésostases des produits de la nuée de 1929 sont clairement les moins riches en microlites (de l'ordre de 20 % en volume). Les mésostases de l'éruption du 8 mai 1902 possèdent des cristallinités intermédiaires. Le second point que l'on peut remarquer est que la cristallinité des mésostases ne semble pas dépendante de la vésicularité du produit sauf peut être pour les produits du 30 août où les produits fortement vésiculés sont aussi les plus riches en microlites.

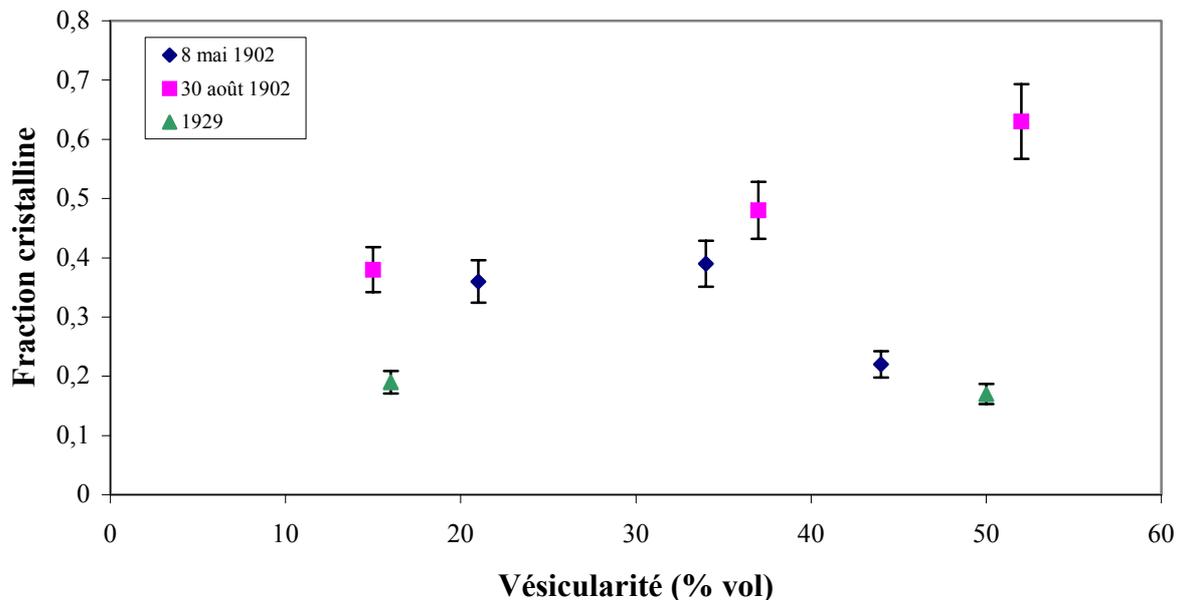


Figure III.6 : Cristallinité des mésostases en fonction de la vésicularité des produits.

En ce qui concerne la taille des bulles des produits, on s'aperçoit que la taille des pores isolés est relativement constante (de l'ordre d'une dizaine de microns) quelle que soit la vésicularité (figure III.7 et tableau III.2). Seule la taille des ensembles de bulles coalescées varie fortement en fonction de la vésicularité. Plus le produit est vésiculé, plus la taille moyenne des bulles qui ont coalescées est importante (figure III.8).

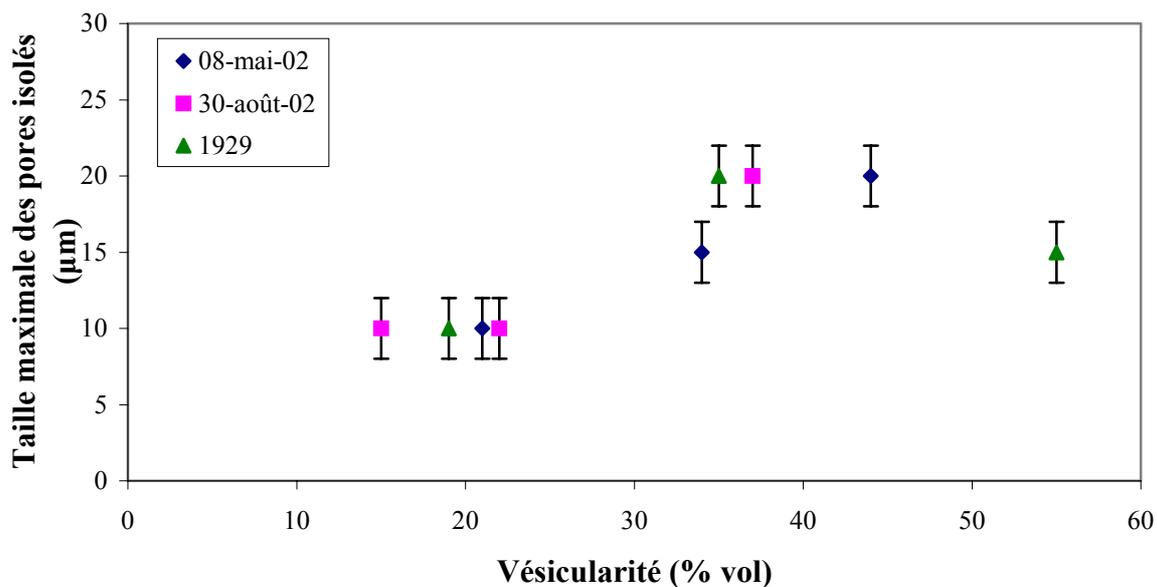


Figure III.7 : Taille maximale des pores isolés en fonction de la vésicularité des produits.

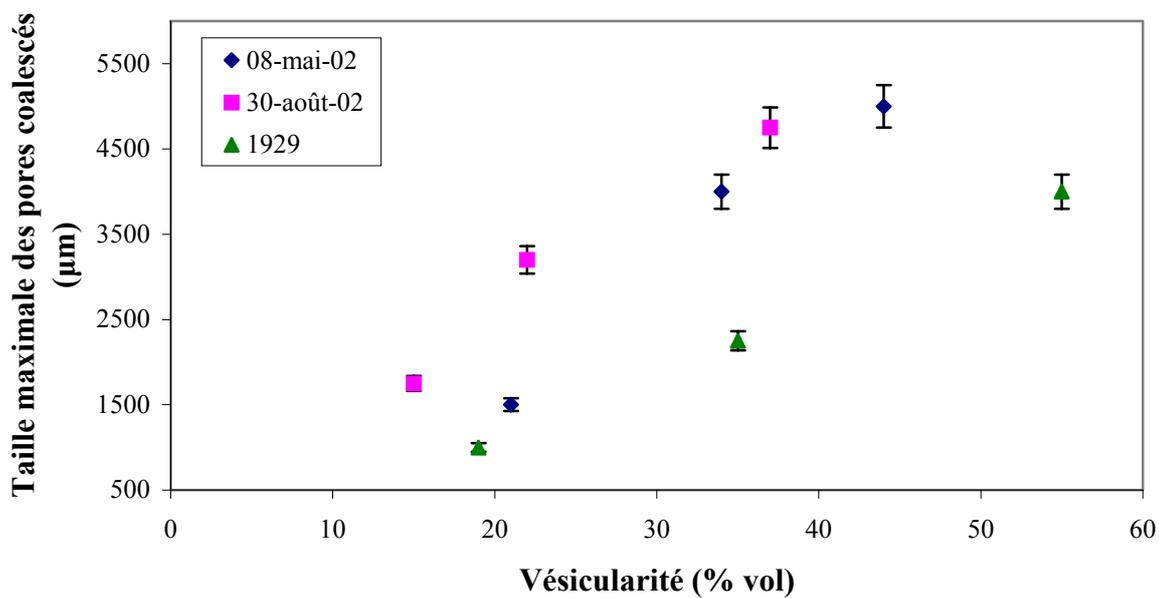


Figure III.8 : Taille maximale des pores coalescés en fonction de la vésicularité des produits.

III. Dynamique des magmas andésitiques : application à la Montagne Pelée (Martinique)

	8 mai 1902			30 août 1902			Nuée de 1929			dôme 1929
	37B17	37B23	37B92	36V15	36V2	36V3	37N58	37N89	37N1	MT34P
Vésicularité (% vol)^a	21	34	44	15	22	37	19	35	55	nd
taille apparente des pores (µm)										
- isolés	1-10	1-15	1-20	1-10	1-10	1-20	1-10	1-20	1-10	1-15
- coalescés	10-1500	10-4000	20-5000	10-1750	10-4750	10-3200	10-1000	20-2250	10-4000	10-1200
microlite/verre^b	0,2-0,3	0,3-0,4	0,2-0,3	0,3-0,4	0,4-0,5	0,4-0,6	0,1-0,2	0,3-0,4	0,2-0,3	0,7-0,8
longueur apparente des microlites (µm)^b										
- gamme	1-10	<1-11	<1-5	<1-8	nd	nd	<1-10	nd	<1-9	2-10
- moyenne	2,5	3	2	2	nd	nd	2	nd	1	
rapport I/L^b										
- gamme	0,1-0,9	0,1-0,9	0,1-0,9	0,1-0,9	nd	nd	0,1-0,9	nd	0,1-0,9	
- moyenne	0,5	0,4	0,5	0,5	nd	nd	0,5	nd	0,5	
phase riche en silice	oui	oui	non	oui	oui	oui	oui	oui	non	oui

^a Obtenue par la méthode de la double pesée (voir annexe),

^b Obtenue par analyse d'image,

nd. Non déterminé.

Tableau III.2 : tableau récapitulatif des observations qualitatives et quantitatives des mésostases des produits étudiés.

Les observations texturales ont permis de dégager les points suivants :

- Les mésostases sont fortement cristallisées quel que soit l'éruption considérée même pour les échantillons les plus vésiculés. La proportion de verre interstitiel reste faible dans tous les cas, particulièrement dans les échantillons du dôme.
- D'un point de vue textural, les microlites de l'éruption du 8 mai et du 30 août 1902 se démarquent par leur forme généralement plus squelettique que les microlites des produits de l'éruption de 1929 où ils sont de forme plus prismatique et régulière.
- On note aussi la présence quasi systématique de remplissages secondaires de silice amorphe (cristobalite) au sein des pores mais aussi au sein de la mésostase elle-même.
- Enfin, il apparaît dans tous les fragments de nuées une fissuration recoupant à la fois la mésostase et les phénocristaux et le long de laquelle les pores semblent s'échelonner préférentiellement.
- D'un point de vue quantitatif, il apparaît que les mésostases des produits de 1929 sont systématiquement moins riches que les mésostases des épisodes éruptifs du 8 mai et du 30 août 1902. De plus, ce sont les mésostases du 30 août 1902 qui sont les plus riches en cristaux et notamment pour les échantillons les plus vésiculés.

IV.2.3) Anisotropie de susceptibilité magnétique (ASM) des produits des éruptions de 1902 et de 1929

Afin de déceler d'éventuelles différences texturales entre les différents produits, une approche magnétique a été entreprise dans le but de caractériser leur anisotropie de susceptibilité magnétique.

III.2.3.1) Caractérisation du porteur magnétique

Préliminairement aux mesures ASM, une analyse magnétique en champ fort a été menée sur un échantillon du dôme de 1902 de la Montagne Pelée afin d'identifier le porteur magnétique. L'hystérésis magnétique obtenue (figure III.9) montre une augmentation rapide puis une saturation du moment magnétique de l'échantillon lorsque le champs magnétique appliqué est supérieur à environ 400 mT. Ce résultat indique que le porteur magnétique principal dans l'échantillon est de nature ferrimagnétique. Les observations MEB et des analyses à la microsonde électronique ont montrées que le minéral porteur correspond à une titano-magnétite.

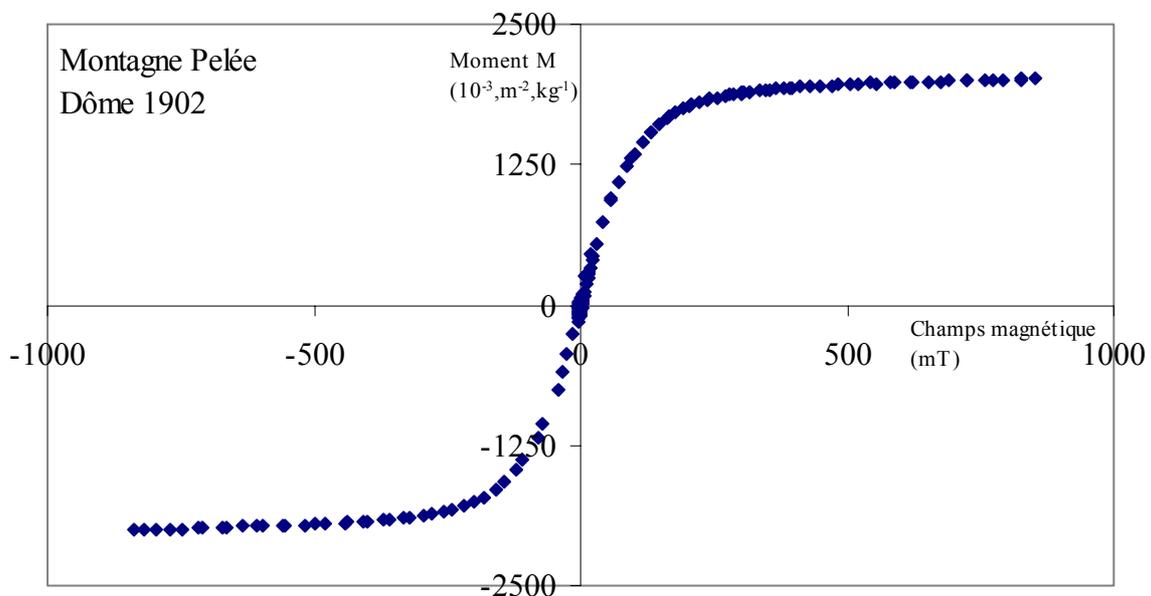


Figure III.9 : Hystérésis magnétique obtenus sur un échantillon du dôme de 1902 de la Montagne Pelée.

Les mesures ASM ont été réalisées dans un appareil de type Kappabridge KLY3 (Geofyzika, Brno), travaillant à une intensité de 300 A.m^{-1} et une fréquence de 875 Hz. 14 échantillons des nuées du 8 mai 1902, 11 du 30 août 1902 et 11 de 1929 ont été mesurés. Parallèlement, 7 échantillons du dôme de 1902 et 8 échantillons du dôme de 1929 ont été analysés. Enfin, 4 échantillons du dôme andésitique de la Soufrière de Guadeloupe (Petites Antilles) ont été mesurés à titre de comparaison.

III.2.3.2) Susceptibilité magnétique

En raison de la taille des produits (en moyenne toujours inférieure à 2 cm, à l'exception des produits de dôme), il n'est pas possible d'utiliser des carottes de taille standard (cylindre de 25 mm de diamètre et de 22 mm de hauteur). La taille de nos cylindres de produits naturels est de 7 mm de diamètre et de 6 mm de haut afin de conserver le même rapport hauteur/diamètre de 0.88 afin de se rapprocher géométriquement d'une sphère qui représente la forme idéale pour ce type de mesure. D'un point de vue pratique, les cylindres de roches cylindres sont inclus dans un porte échantillon en résine époxy de taille standard lors de la mesure (figure III.10). Bien sûr, la réponse magnétique du porte-échantillon, même si elle est extrêmement faible, est soustraite pour chaque mesure.

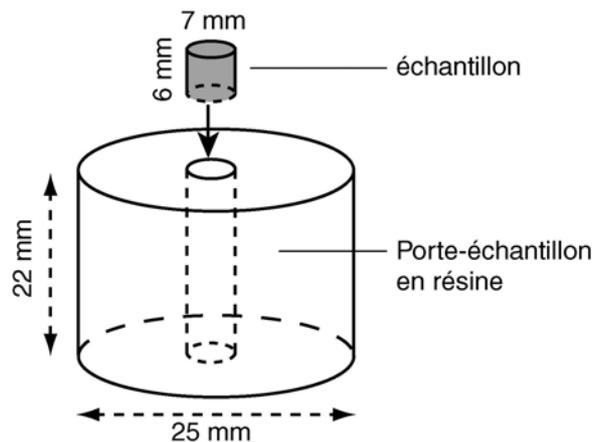


Figure III.10 : Schéma du dispositif de porte-échantillon adapté pour la mesure ASM de petits cylindres de roche.

La susceptibilité magnétique des produits de la déferlante du 8 mai 1902 est homogène, variant d'environ 6 à 10.5×10^{-4} SI, avec une moyenne de $8.31 \pm 1.22 \times 10^{-4}$ SI

(figure III.11). La déferlante du 30 août 1902 est légèrement plus hétérogène puisque les mesures varient d'environ 2 à 15×10^{-4} SI avec une moyenne de $10.10 \pm 3.11 \times 10^{-4}$ SI. Cette hétérogénéité de la susceptibilité magnétique se retrouve dans les produits des nuées ardentes de 1929 qui varie d'environ 2 à 12×10^{-4} SI mais avec une moyenne de $6.24 \pm 2.70 \times 10^{-4}$ SI, significativement plus basse que les produits des deux épisodes éruptifs de 1902. Enfin, les échantillons du dôme de 1929 ont une susceptibilité magnétique très homogène avec une moyenne de $7.47 \pm 1.23 \times 10^{-4}$ SI, proche des produits des nuées de la même éruption.

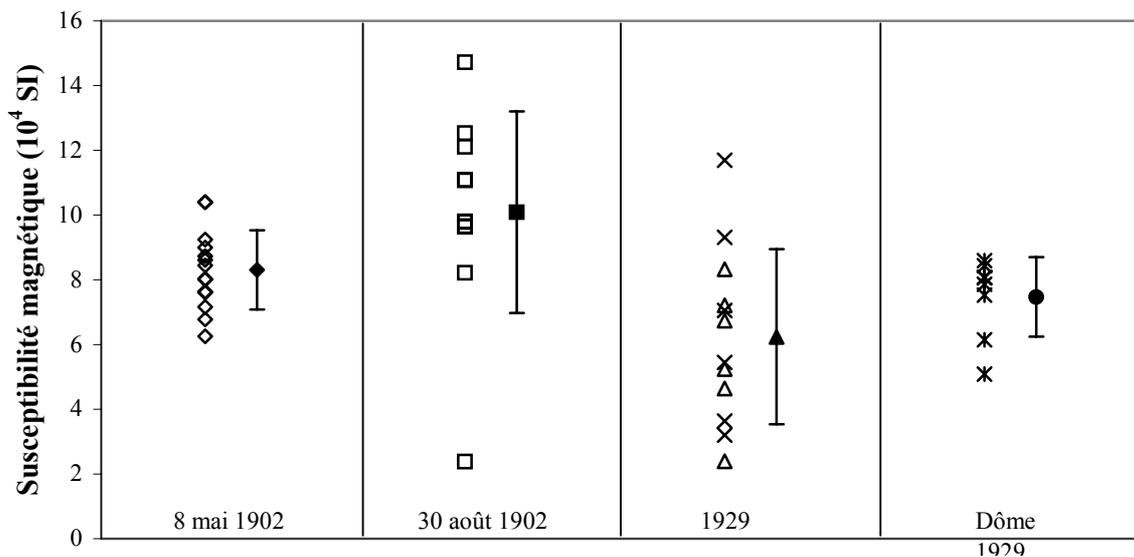


Figure III.11 : Susceptibilité magnétique des produits des déferlantes de 1902 et des nuées de 1929 et du dôme de 1929 de la Montagne Pelée. Pour chaque colonne : à gauche les mesures obtenues et à droite la moyenne et l'écart type correspondant. Noter que 2 nuées de 1929 ont été analysées et moyennées.

III.1.3.3) Forme de l'ellipsoïde d'ASM

La forme de l'ellipsoïde d'ASM peut être complètement définie par les paramètres de Jelinek (Jelinek, 1981) qui sont sa symétrie T qui varie de -1 (ellipsoïde allongée) à 1 (ellipsoïde aplatie) et son excentricité P' qui caractérise son anisotropie de forme et varie de 1 (sphère) à l'infini.

Les produits des déferlantes du 8 mai et 30 août 1902 sont caractérisés par une excentricité variant de moins de 1.01 à 1.05 environ (figure III.12 A et B). Le paramètre de

forme T est aussi très variable de -0.71 à 0.62 sans que l'on puisse dégager de corrélation entre les variations des deux paramètres. La nuée ardente de 1929 est aussi caractérisée par des P' et T variant dans les mêmes gammes (figure III.12 C). Toutefois, bien que le faible nombre de mesures effectuées au regard de la dispersion des résultats limite toute interprétation, on note moins de dispersion dans les mesures obtenues sur les échantillons des nuées de 1929 que dans les produits de 1902. Enfin, les mesures sur les dômes de la Montagne pelée (figure III.12 D) montrent des valeurs du paramètre de forme T en majorité moyennement négatives mais avec encore une forte dispersion puisque T varie de -0.56 à 0.94 . Par contre l'excentricité reste toujours faible, inférieure à 1.023 . En ce qui concerne les mesures effectuées sur l'échantillon du dôme de la Soufrière de Guadeloupe, un échantillon montre une valeur anormalement élevée de l'excentricité P' supérieure à 1.084 par rapport aux autres échantillons du même dôme. Cet échantillon est caractérisé par une forte altération qui pourrait expliquer l'augmentation importante de l'excentricité selon un processus probable de néo-cristallisation d'une phase ferro ou ferrimagnétique tardive).

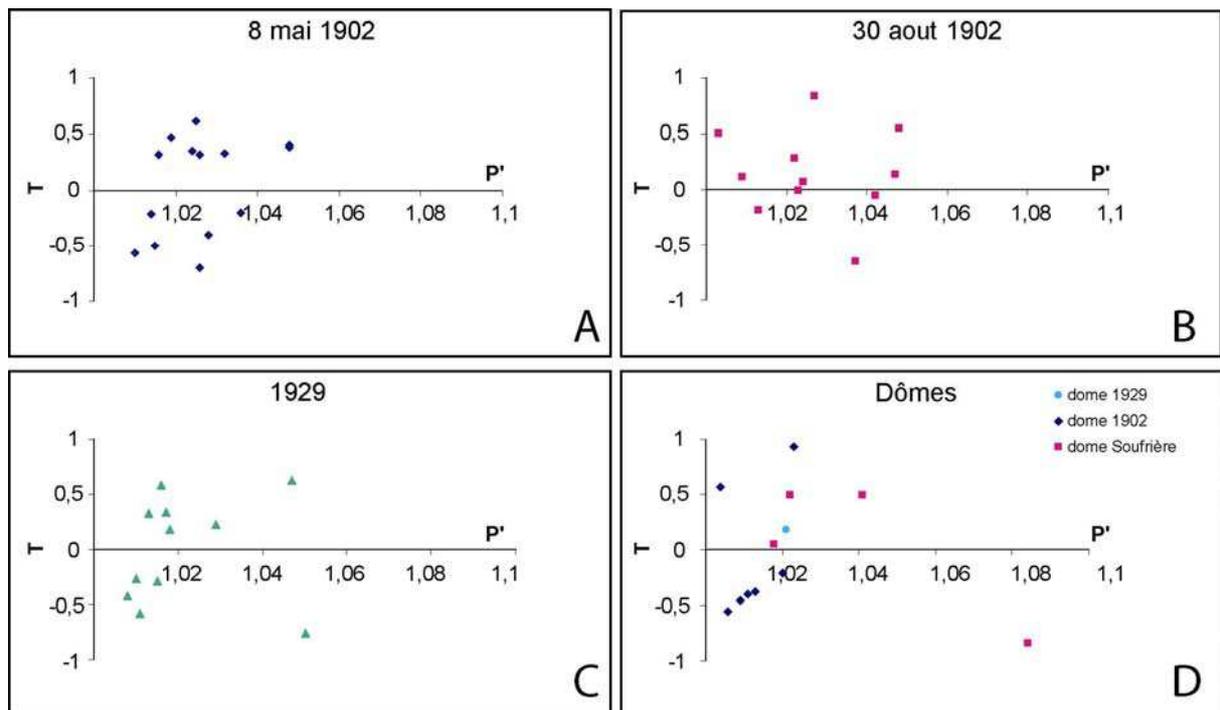


Figure III.12 : Paramètre de forme T en fonction de l'excentricité P' des ellipsoïdes d'ASM obtenus sur les produits des nuées et des dômes de 1902 et 1929 de la Montagne Pelée. Les résultats sur les échantillons du dôme de la Soufrière sont donnés à titre de comparaison.

L'ensemble des résultats obtenus par la méthode de l'ASM permettent de dégager quelques éléments distinctifs entre les déferlantes, les nuées ardentes et les dômes. Ainsi, les dômes et les nuées ardentes de 1929 sont caractérisés par une excentricité P' et une susceptibilité en moyenne plus faible que les déferlantes de 1902.

III.2.4) Bilan de l'étude pétrostructurale

A ce stade de l'étude, l'approche pétrostructurale (observations qualitatives et quantitatives des microlites, ASM) ne permet pas de clairement dégager des caractéristiques communes à un dynamisme éruptif. Cette difficulté est en grande partie due à la grande variabilité texturale des mésostases des produits des éruptions récentes de la Montagne Pelée. Il est donc nécessaire de compléter nos observations par une étude détaillée des verres interstitiels de ces produits et plus particulièrement de tenter de mesurer leur teneur en eau.

III.3) TENEURS EN EAU DES VERRES INTERSTITIELS

Dans les produits de dômes, le liquide résiduel très différencié (rhyolitique) et appauvri en eau par dégazage précoce, participe à la viscosité apparente élevée de la lave et par là à un dégazage difficile qui favorise le comportement auto-explosif. La teneur en eau dans les verres résiduels apparaît donc comme étant un paramètre essentiel pour la compréhension des différents dynamismes éruptifs. C'est pourquoi, il est indispensable pour une étude détaillée de mésostases d'être capable de mesurer avec précision les teneurs en eau des verres interstitiels. Cependant, l'étude texturale des produits de la Montagne Pelée (paragraphe précédent) a montré que les mésostases étaient fortement cristallisées quel que soit l'épisode éruptif considéré. Les plages de verre sont donc dans tous les cas de petites tailles et difficilement analysables par microsonde électronique avec un faisceau défocalisé. De plus, du fait du dégazage, les teneurs en eau doivent être relativement faibles ce qui impose l'utilisation de méthodes analytiques particulièrement sensibles et précises pour des basses teneurs en eau.

Pour parvenir à mesurer les teneurs en eau des verres interstitiels, nous avons choisi de coupler plusieurs techniques analytiques : une méthode globale (titration Karl-Fischer) et une méthode ponctuelle (microsonde ionique).

III.3.1) Mesure des teneurs en eau des verres interstitiels par titration Karl-Fischer

La titration Karl-Fischer est une méthode globale et absolue de dosage très précise de teneur en eau au sein des verres silicatés (Turek et al., 1976; Westrich, 1987; Behrens et al., 1996). Les détails de cette méthode analytique sont présentés dans l'annexe 1.2. Les mesures sont effectuées sur des blocs de roches d'au moins 50 mg afin de limiter les effets dus à la présence des phénocristaux, dans la gamme de vésicularité émise pour les trois épisodes éruptifs : 8 mai 1902, 30 août 1902 et une nuée de 1929. Chaque bloc est préalablement observé au microscope électronique à balayage afin d'en observer la texture.

Etant donné que la titration Karl-Fischer est une méthode globale et destructrice, les mesures s'effectuent en deux étapes. Tout d'abord, la mesure est effectuée sur un bloc de roche entier (phénocristaux + microlites + verre) afin d'extraire la totalité de l'eau présente

dans l'échantillon. Cependant, nos produits sont très fortement cristallisés, il est donc impératif de corriger les teneurs en eau en fonction de la quantité de verre (masse) réellement présente au sein du bloc. Lors de cette phase de correction, tous les minéraux sont supposés anhydres. Afin de voir les éventuels effets des phénocristaux et aussi l'éventuelle hétérogénéité de la teneur en eau à cette échelle, trois titrations sont effectuées pour chaque échantillon. Le tableau III.3 résume l'ensemble des mesures de teneurs en eau effectuées. Sur ce tableau, il apparaît des écart-types très faibles des teneurs en eau mesurées ce qui indique une bonne reproductibilité des mesures (pas d'effet dû à une répartition hétérogène des phénocristaux) ainsi qu'une relative homogénéité des teneurs en eau à cette échelle.

	8 mai 1902			30 août 1902			Nuée de 1929			dôme 1929
	37B82	37B6	37B55	36V50	36V57	36V52	37N14	37N6	37N39	MT34P
Vésicularité (% vol)^a	17	30	44	13	30	51	12	40	49	nd
Teneur en eau brute (% pds)^b	0.27	0.34	0.74	0.13	0.33	0.56	0.18	0.53	0.66	0.19
Ecart type	0.08	0.05	0.09	0.02	0.12	0.15	0.02	0.03	0.01	nd
Cristallinité (% massique)^c	0.64	0.60	0.60	0.68	0.64	0.60	0.51	0.55	0.51	nd
Teneur en eau corrigée (% pds)	0.73	0.84	1.82	0.40	0.92	1.40	0.37	1.19	1.34	nd

^a mesurée par la méthode de la double pesée (figure IV.1 et tableau A.8, annexe 1),

^b moyenne de trois titrations,

^c calculée à partir de la proportion volumique de cristaux déduite de l'analyse d'images.

Tableau III.3 : Récapitulatif des caractéristiques des échantillons analysés et des résultats des titrations Karl-Fischer (teneurs en eau brutes et corrigées).

La figure III.13 représente les teneurs en eau brutes en fonction de la vésicularité des produits. A partir de ces données, il est possible de mettre en évidence une relation entre la vésicularité des produits et la teneur en eau globale de l'échantillon. En effet, il apparaît que plus la vésicularité est forte, plus la teneur en eau est importante, et ce quel que soit l'épisode éruptif. Cette figure fait apparaître aussi que les produits du 8 mai 1902 semble très légèrement plus riches en eau que les produits du 30 août 1902 et de 1929 qui eux possèdent des teneurs en eau très proches.

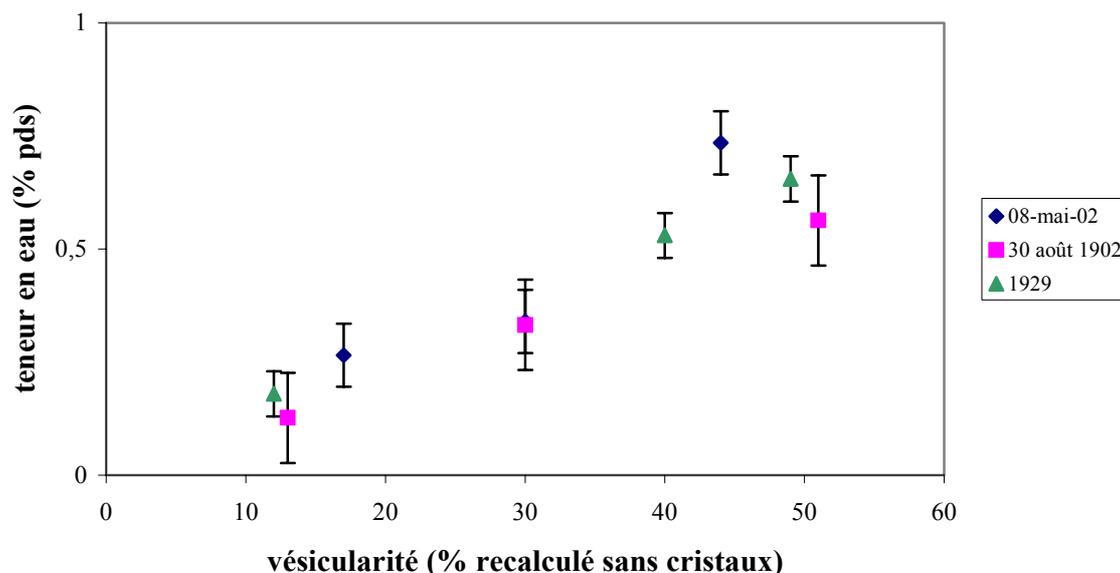


Figure III.13 : teneurs en eau (% pds) des échantillons bruts (sans correction de cristallinité) obtenues par titration Karl-Fischer en fonction de la vésicularité des produits.

La figure III.14 représente les teneurs en eau corrigées à partir de la cristallinité des produits et en fonction de la vésicularité des produits. Cette figure confirme les observations faites à partir des données brutes. Il existe une bonne corrélation entre la vésicularité des produits et la teneur en eau des verres interstitiels. Il apparaît aussi sur la figure III.13 qu'étant donné les marges d'erreurs analytiques, il n'est pas possible de distinguer des caractéristiques propres à un épisode éruptif. Chaque éruption semble présenter un dégazage similaire.

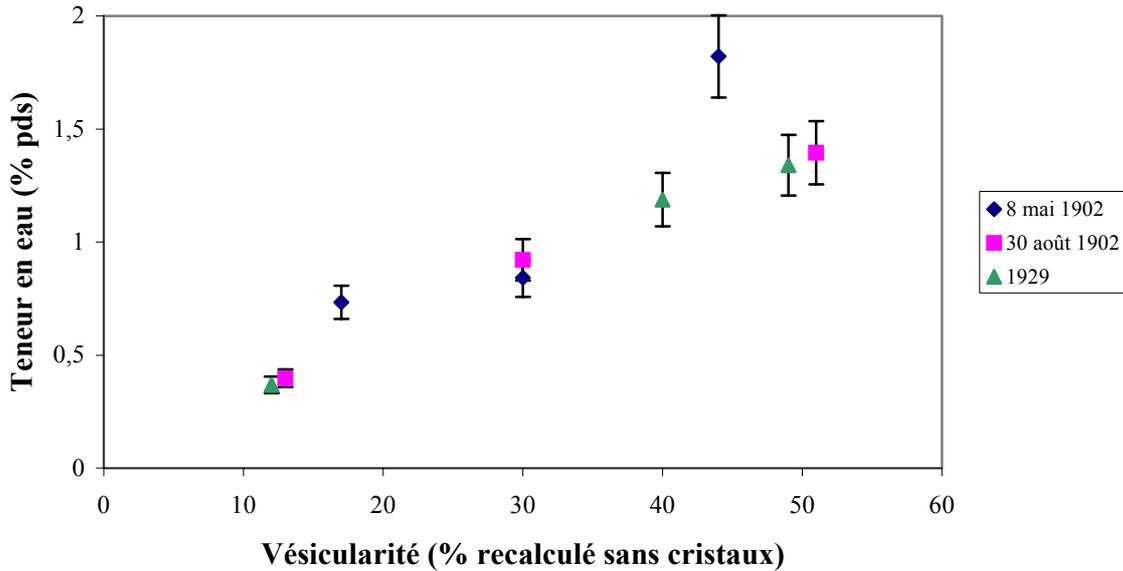


Figure III.14 : teneurs en eau (% pds) des verres interstitiels (avec correction de cristallinité) obtenues par titration Karl-Fischer en fonction de la vésicularité des produits.

Les résultats issus des titrations Karl-Fisher offrent des éléments très intéressants sur les relations entre vésicularités et teneurs en eau des produits mais ne renseignent pas clairement sur l'éventuelle hétérogénéité des teneurs en eau au sein des verres interstitiels. C'est pourquoi, il apparaît indispensable de mettre en œuvre une méthode ponctuelle de dosage de l'eau dans les verres en complément.

III.3.2) Mesure des teneurs en eau par sonde ionique

La méthode ponctuelle que nous avons choisi est le dosage de l'eau par sonde ionique. Les éléments suivants ont motivé ce choix. Du fait de la cristallinité élevée des mésostases des produits de la Montagne Pelée, il n'est pas possible de mesurer la teneur en eau des verres interstitiels par des méthodes ponctuelles classiques comme la microspectrométrie infrarouge (IR). En effet, les plages de verre à analyser dans les produits éruptifs sont de très petite taille (<25 μm^2). A titre de comparaison, la taille minimum des plages de verre analysables par microspectrométrie IR est typiquement de 20x20 μm . Cette taille peut être réduite à environ 5x5 μm en utilisant un microscope infrarouge couplé à un rayonnement synchrotron (LURE, Orsay). Cependant, les déterminations quantitatives de l'eau par infrarouge s'effectuant par transmission. Pour éviter la présence de cristaux sur le trajet optique, il est impératif de

disposer d'échantillons d'épaisseur inférieure à 20 μm ; voire $< 5 \mu\text{m}$ s'il s'avère nécessaire de travailler avec le maximum possible de résolution spatiale. La réalisation pratique de tels échantillons à partir de matériaux peu indurés tels que des mésostases pose un certain nombre de difficultés. En revanche, il n'est pas indispensable de disposer d'échantillons d'épaisseur très mince pour des analyses par sonde ionique puisque ce sont uniquement les couches superficielles de l'échantillon qui sont analysées. Cette technique peut s'appliquer à des produits fortement cristallisés en focalisant le faisceau d'ion. Enfin, cette méthode est extrêmement sensible et permet donc un bonne fiabilité pour des basses teneurs en eau caractéristiques de produits qui ont dégazé de façon superficielle. Toutes les mesures de teneur en eau par sonde ionique qui vont suivre ont été réalisées sur la sonde IMS 3f du CRPG de Nancy en collaboration avec Etienne Deloule (Deloule et al., 1995).

La mise en œuvre de cette technique analytique (Deloule et al., 1995, Devine et al., 1995) est détaillée en annexe 1.4. Pour rappel, le principe de la méthode de détermination de l'eau par sonde ionique est de construire une courbe de calibration du rapport $\text{H}^+ / {}^{30}\text{Si}^+$ vs. H_2O en % poids sur des verres standards dont la teneur en eau est déjà connue par d'autres méthodes analytiques (titration Karl-Fischer et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier). Afin de limiter les effets de matrice (Deloule et al., 1995), nos verres standards sont de composition très proche (composition du verre interstitiel des produits ponceux de l'éruption de P1 de la Montagne Pelée) que le verre résiduel naturel dont on souhaite connaître la teneur en eau. Le calcul du rapport isotopique ${}^{29}\text{Si}/{}^{30}\text{Si}$ nous permet de contrôler la bonne qualité de nos analyses. Une fois la calibration effectuée, il nous est possible de mesurer le rapport $\text{H}/{}^{30}\text{Si}$ des verres résiduels des échantillons naturels dont on ne connaît pas la teneur en eau et de déterminer leur teneur en eau à partir de la droite de calibration préalablement construite.

La droite de calibration est reportée sur la figure III.15. Il apparaît que sur un même verre standard, les mesures sont extrêmement reproductibles et ce même pour de très basses teneurs en eau (0.7 % pds). Il apparaît aussi que tous les points de mesure s'alignent parfaitement, ce qui nous permet par une régression linéaire de déterminer aisément l'équation de la droite de calibration. On note que le coefficient de détermination (R^2) est excellent (plus de 0.99). C'est à partir de cette équation que nous allons calculer les teneurs en eau des verres interstitiels des produits naturels. Tous les résultats des mesures par sonde ionique sont reportés dans le tableau III.4.

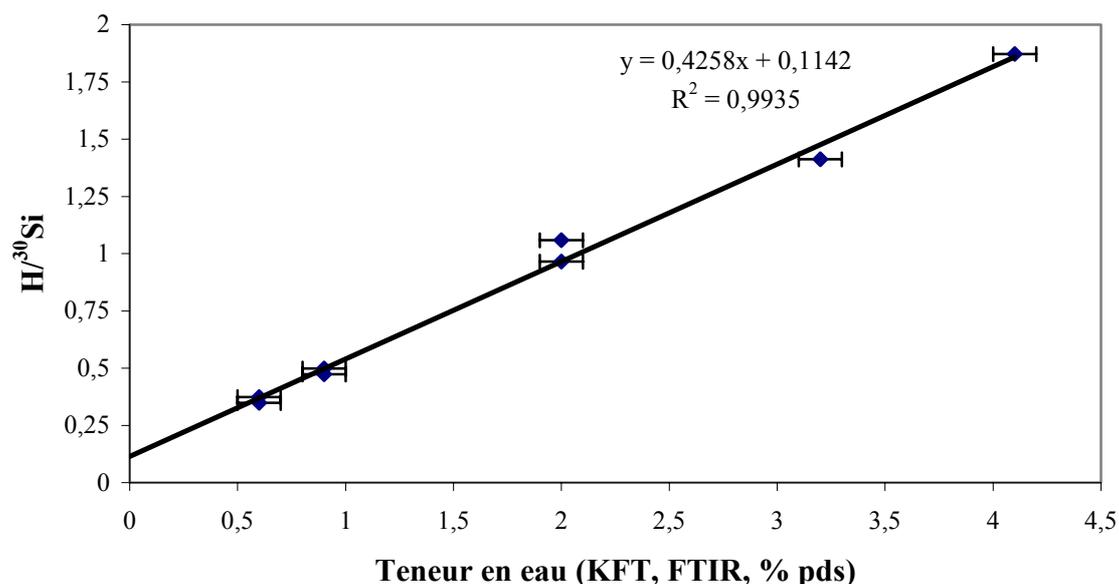


Figure III.15 : Construction de la droite de calibration à partir de 5 verres standards dont la teneur en eau a été déterminée par titration Karl-Fischer et spectroscopie infrarouge.

	8 mai 1902			30 août 1902			Nuée de 1929		
	37B82	37B6	37B55	36V50	36V66	36V52	37N16	37N17	37N6
Vésicularité (% vol)	17	30	44	13	35	51	12	30	40
Teneur en eau corrigée KFT (% pds)	0.73	0.84	1.82	0.40	0.92	1.40	0.37	1.19	1.34
Teneur en eau Sonde ionique (% pds)									
Moyenne^a	0,36 (7)	0,40 (2)	0,68 (5)	0,41 (3)	0,61 (5)	0,84 (2)	0,17 (2)	0,67 (2)	0,93 (2)
Ecart-type	0.10	0.11	0.10	0.10	0.45	0.65	0.01	0.63	0.10
Max.	0.50	0.48	0.81	0.50	1.14	1.31	0.17	1.12	1.03
Min.	0.21	0.32	0.59	0.30	0.13	0.38	0.16	0.22	0.84

^a le nombre entre parenthèse correspond au nombre d'analyses.

Tableau III.4 : tableau récapitulatif des teneurs en eau obtenues par titration Karl-Fischer et par microsonde ionique sur les produits des éruptions récentes de la Montagne Pelée.

Si l'on reporte la teneur en eau moyenne des mésostases en fonction de la vésicularité des produits (figure III.14), il apparaît assez nettement une relation entre la vésicularité et la teneur en eau moyenne. Plus la vésicularité est forte, plus la teneur en eau du verre interstitiel

est élevée (Figure III.13). Cette relation semble en bon accord avec les données obtenues par titration Karl-Fischer.

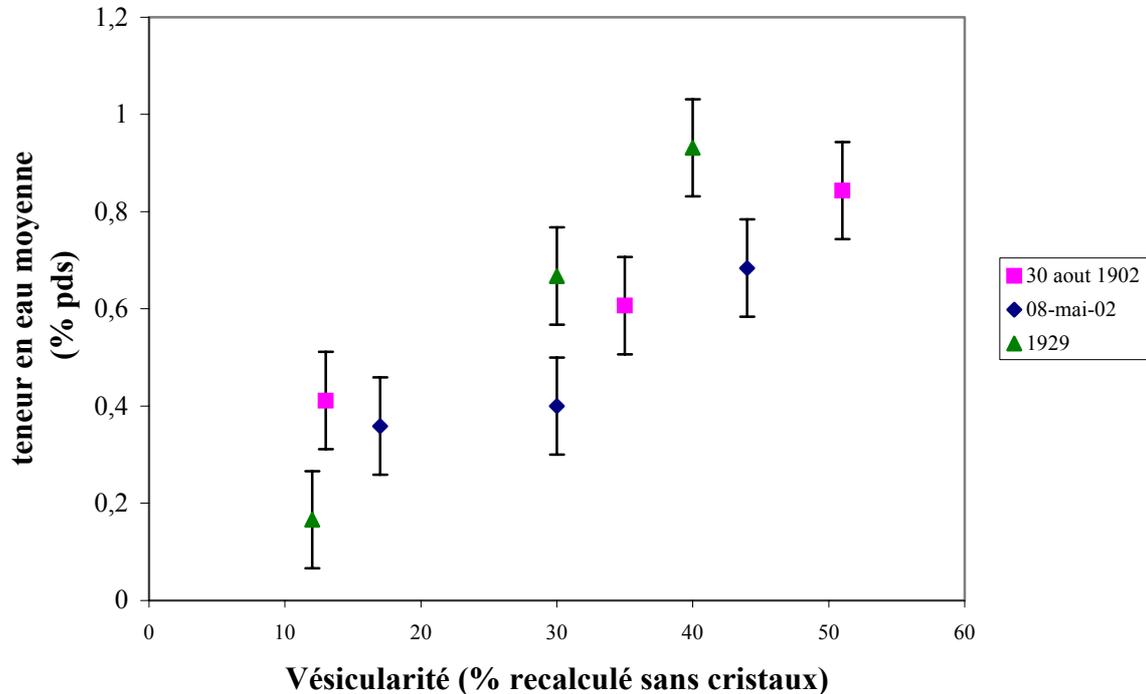


Figure III.16 : Teneurs en eau moyenne des verres interstitiels obtenues à partir des analyses à la sonde ionique en fonction de la vésicularité des produits.

Si l'on examine en détail les teneurs en eau obtenues pour chaque point d'analyse, il apparaît qu'au sein d'un même produit (c'est à dire au niveau d'un échantillon de taille centimétrique), la teneur en eau du verre interstitiel ne semble pas homogène (Figure III.17). On observe aussi que ce sont les produits du 30 août 1902 qui présentent la plus forte hétérogénéité (ceci avait déjà été observé au niveau de l'hétérogénéité texturale) ainsi que les teneurs en eau les plus élevées alors que les produits du 8 mai 1902 semblent les plus homogènes. Cette hétérogénéité de teneur en eau des verres interstitiels est une observation très importante apportant des éléments importants sur le choix des techniques analytiques. En effet, il est clair que sur ce type de mésostases, il est indispensable de coupler une méthode ponctuelle et une méthode globale pour mieux se rendre compte de la teneur en eau des verres interstitiels.

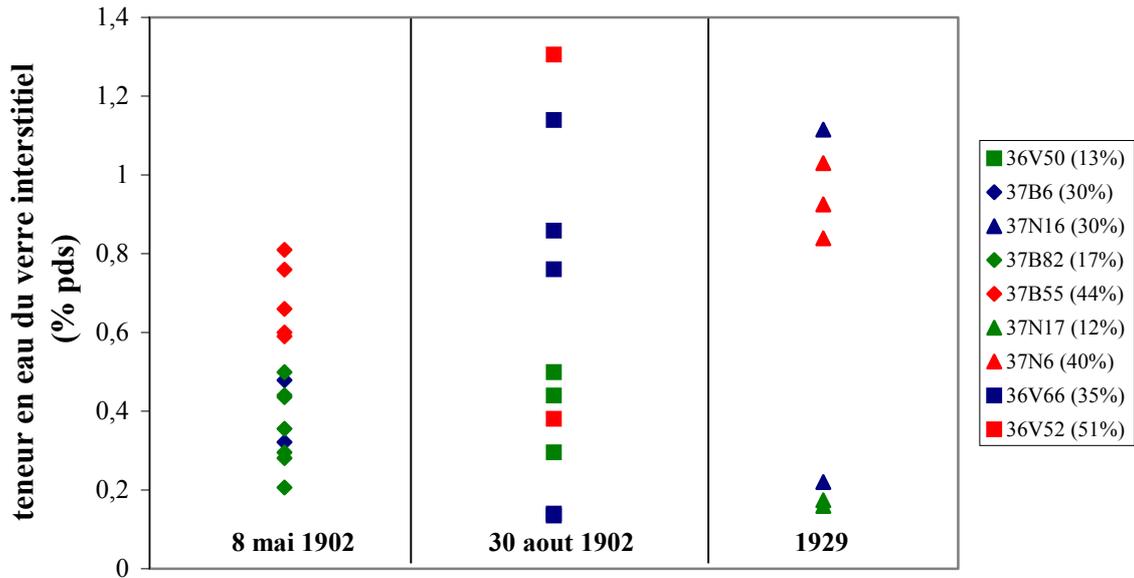


Figure III.17 : Gammes de teneurs en eau des verres interstitiels obtenues par analyse à la sonde ionique pour chaque épisode éruptif. (les pourcentages entre parenthèses dans la légende correspondent à la vésicularité des produits).

Si l'on compare les teneurs en eau obtenues par titration Karl-Fischer et celles obtenues par sonde ionique (moyennes), on observe que l'accord entre les deux méthodes est correct (figure III.18). on note cependant que les teneurs en eau obtenues par titration Karl-Fischer, à vésicularité élevée (et donc à teneur en eau plus forte), sont dans la plupart des cas supérieures aux teneurs en eau moyennes obtenues par sonde ionique. Cette différence peut avoir plusieurs explications. Tout d'abord, il est possible que la correction des teneurs en eau globale apporte un biais sur nos mesures et que l'on ait légèrement sur-estimé la cristallinité de nos produits naturels. La seconde explication possible est le faible nombre de points d'analyse par sonde ionique conjugué avec la forte hétérogénéité en teneur en eau des produits. En effet, du fait de la forte cristallinité des mésostases, le nombre de plages de verre analysables est très faible. De plus, il est possible, malgré toutes nos précautions que le faisceau d'ions ait légèrement "mordu" des minéraux anhydres.

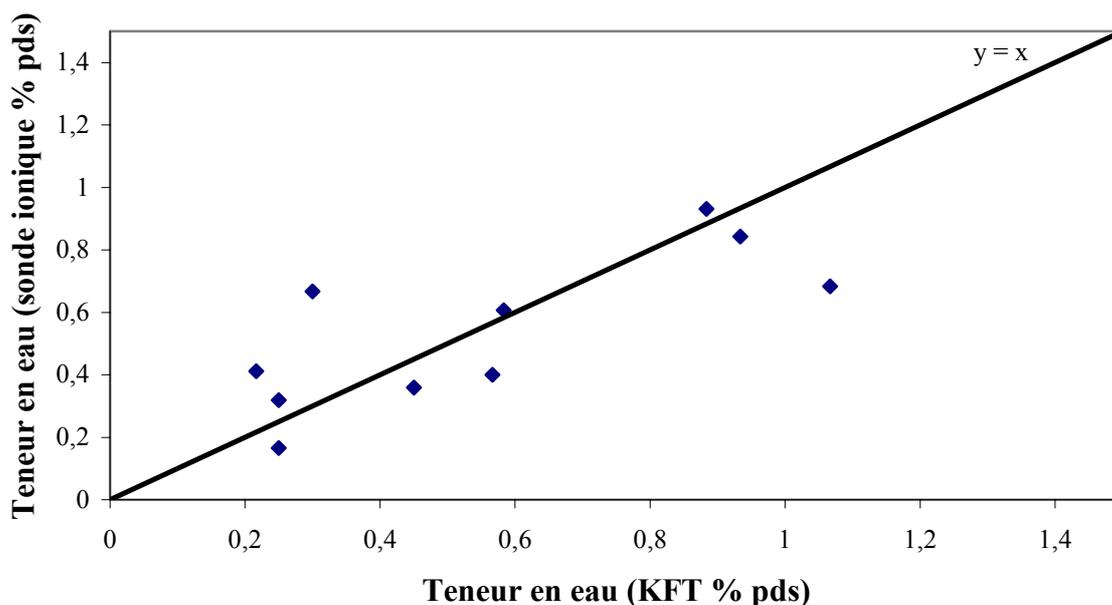


Figure III.18 : Comparaison entre les teneurs en eau obtenues par titration Karl-Fischer avec celles obtenues par sonde ionique.

III.3.3) Bilan des mesures des teneurs en eau des verres interstitiels

Tout d'abord, toutes les mesures ont fait apparaître que quelque soit l'épisode éruptif, les teneurs en eau des verres interstitiels restent faibles (inférieures à 2 % pds). Cependant, il existe une corrélation entre la teneur en eau et la vésicularité des produits (figure III.16 et III.18). Par conséquent, si l'on raisonne en terme de profondeur de dégazage, les produits les plus vésiculés (dont les verres interstitiels sont les plus riches en eau) apparaissent comme étant les produits qui ont fragmentés les plus en profondeur (à plus forte pression) par rapport aux produits moins vésiculés qui eux traduisent plutôt une fragmentation plus superficielle si l'on considère que le dégazage s'effectue à l'équilibre.

Il est très difficile de dégager des différences entre les différents épisodes éruptifs. Les analyses ponctuelles par sonde ionique ont permis d'apporter un élément nouveau très important : la forte hétérogénéité des teneurs en eau au sein d'un même produit. Ce fait complique considérablement l'interprétation des teneurs en eau. De plus, pour interpréter nos faibles teneurs en eau en terme de modalités et de profondeur de dégazage, il est nécessaire d'acquérir des données expérimentales fiables de solubilité de l'eau à basse pression.

Afin de compléter les données obtenues par sonde ionique et ainsi confirmer l'hétérogénéité des teneurs en eau, une seconde méthode ponctuelle a été testée pour la mesure de la teneur en eau au sein des verres interstitiels. Il s'agit de la spectrométrie Raman (Chabiron et al., 2004). Le principal avantage de cette méthode est son excellente résolution spatiale (de l'ordre du micron). Des tests ont été entrepris sur nos échantillons. Malheureusement, nos verres, (standards et naturels) présente une forte fluorescence sous le faisceau laser qui perturbe complètement la lecture des spectres. Cette fluorescence, qui masque entièrement l'effet Raman, est attribuée à la présence d'éléments en trace dans le verre (Chabiron et al., 2004). Ce phénomène de fluorescence est d'autant plus pénalisant que nos verres contiennent peu d'eau. C'est pourquoi, après cette phase de test, il n'a pas été possible de mettre au point un protocole analytique efficace pour la spectroscopie Raman.

III.4) ACQUISITION DE DONNEES EXPERIMENTALES A BASSE PRESSION

Dans le but d'interpréter les données acquises sur les verres interstitiels des produits des éruptions récentes de la Montagne Pelée, il est indispensable d'acquérir des données expérimentales dans des conditions d'éruptions à dômes, c'est à dire à basse pression (solubilité de l'eau, viscosité) sur un liquide rhyolitique analogue en terme de composition chimique, ainsi que d'effectuer des expériences de décompression contrôlées afin de mieux comprendre les modalités de dégazage des liquides très différenciés et appauvris en eau par dégazage précoce.

III.4.1) Solubilité de l'eau à basse pression

Il existe dans la littérature de nombreux modèles de solubilité de l'eau en fonction de la température et la pression dans des liquides silicatés et plus particulièrement dans les liquides rhyolitiques (Burnham, 1979; Holtz et al., 1992; Blank et al., 1993; Burnham, 1994; Holloway et Blank, 1994; Behrens, 1995; Holtz et al., 1995; Moore et al., 1998; Zhang, 1999). La plupart de ces modèles reposent sur des données expérimentales acquises à haute pression (supérieure à 500 bars). A basse pression, ceux-ci reposent exclusivement sur des extrapolations. Il apparaît donc une lacune importante de données expérimentales de solubilité de l'eau à basse pression. Ces données sont indispensables pour compléter les modèles déjà existants et surtout pour permettre une interprétation en terme de profondeur de dégazage de nos produits naturels. Il nous est donc apparu indispensable de mettre au point un protocole expérimental d'acquisition de données de solubilité de l'eau à basse pression.

III.4.1.1) Produits de départ et protocole expérimental

Deux verres de départ ont été sélectionnés : un verre de composition haplogranitique (HPG8, Holtz et al., 1995) ainsi qu'un verre de composition rhyolitique (VM) correspondant à la composition du verre interstitiel des ponces de l'éruption de P1 de la Montagne Pelée (650 BP). Les compositions chimiques exactes de nos deux verres de départ sont reportées

dans le tableau III.5. Le choix du produit de départ s'est porté sur le verre interstitiels de P1 car celui-ci ne possède pas de microlite et donc sa composition reflète parfaitement la composition du liquide résiduel au sein de la chambre magmatique de la Montagne Pelée.

	SiO ₂ (%pds)	TiO ₂ (%pds)	Al ₂ O ₃ (%pds)	FeO (%pds)	MgO (%pds)	Na ₂ O (%pds)	CaO (%pds)	K ₂ O (%pds)	Total
VM^a	76.33	0.29	13.33	2.24	0.45	2.93	2.43	1.89	100
HPG8^a	79.00	0.00	12.20	0.00	0.00	4.60	0.00	4.20	100

^a Moyenne pour chaque oxyde de 10 analyses par microsonde électronique (Cameca[®] SX50, laboratoire BRGM, CNRS d'Orléans) avec corrections de la perte en alcalins sous un faisceau défocalisé à 5x5µm.

Tableau III.5 : Composition chimique des deux verres de départ utilisés pour l'étude de la solubilité de l'eau à basse pression.

Toutes les expériences de solubilité ont été menées dans un autoclave à chauffage interne de type Basset équipé d'un four molybdène à deux enroulements et pressurisé à l'argon pur. Des blocs de verre anhydres (sans bulles et sans cristaux) d'environ 100 mg sont introduits dans une capsule en or avec une quantité d'eau déminéralisée qui correspond à environ 10 % pds (conditions théoriquement très sur-saturées en eau pour des pressions inférieures à 500 bars). Les capsules sont ensuite hermétiquement soudées aux deux extrémités afin d'éviter tout risque de fuites durant les expériences. Toutes les conditions expérimentales sont reportées dans le tableau III.6. On note que toutes les expériences ont été menées à 1040°C, pour trois pressions différentes (500 bars, 250 bars et 100 bars). Une charge expérimentale particulière (REV100) se caractérise par un protocole expérimental légèrement différent. Il s'agit d'une expérience dite "reverse". Le bloc de verre introduit dans la capsule n'est pas anhydre mais contient déjà 2.5 % pds d'eau (mesurée par titration Karl-Fischer). La capsule ne contient pas d'eau ajoutée. Cette expérience "reverse" nous sert en fait de test afin de vérifier si la solubilité est atteinte dans les charges "classiques" et si il n'apparaît pas de problème d'hydratation. A la fin des expériences, les capsules subissent une trempe isobare afin d'éviter l'apparition de bulles donc pour ne pas perturber la teneur en eau.

Charges	Solubilité500		Solubilité250		Solubilité100		
	VM500	HPG500	VM250	HPG250	VM100	HPG100	REV100
Température (°C)	1040	1040	1040	1040	1040	1040	1040
Pression (bars)	530	530	260	260	110	110	110
Temps (heures)	170	170	170	170	170	170	170

Tableau III.6 : Récapitulatif des conditions expérimentales des expériences de solubilité de l'eau à basse pression.

III.4.1.2) Détermination de la teneur en eau au sein des verres expérimentaux

Pour des mesures de solubilité de l'eau à basse pression, étant donné que les teneurs en eau dans les verres sont faibles, il est indispensable de mettre en oeuvre des techniques analytiques très précises et très sensibles. Notre choix s'est porté sur le couplage de deux techniques : la titration Karl-Fischer et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La titration Karl-fischer est particulièrement bien adaptée à la mesure de teneurs en eau au sein de verres sans cristaux, et elle est particulièrement rapide à mettre en oeuvre (pas de préparation particulière des échantillons). La spectroscopie infrarouge est elle aussi particulièrement bien adaptée à la mesure d'eau dans des verres du fait de sa sensibilité. Cette méthode nous permet aussi de rendre compte de la spéciation de l'eau et surtout son caractère ponctuel nous permet de vérifier l'homogénéité des échantillons. Les principes de ces deux méthodes analytiques sont détaillés en annexe 1.2 et 1.3.

Dans un premier temps et en préparation à l'utilisation de la titration Karl-Fischer, l'homogénéité de la teneur en eau au sein des verres expérimentaux obtenus a été vérifiée. Pour cela, un fragment de verre a été extrait à chaque extrémité de la capsule et un spectre infrarouge en absorption a été mesuré sur chacun.

Le spectromètre infrarouge utilisé est de type FT-IR Magna 760 NICOLET™ couplé avec un microscope NICPLAN NICOLET™. Ce spectromètre est équipé d'un système de purge automatique afin de supprimer toute trace d'humidité qui perturberait les mesures et en particulier les mesures d'eau et de CO₂. La source infrarouge est une lampe blanche. La séparatrice est en CaF₂ et le détecteur est de type MCT-A. Le domaine spectral mesuré est compris entre 4000 cm⁻¹ et 6000 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹. La taille du faisceau infrarouge est maintenue à 100 microns (taille de masque standard). Dans ces conditions analytiques, 128 "scans" sont nécessaires pour obtenir un spectre exploitable faiblement bruité et assez précis pour y effectuer des mesures de hauteurs de bandes.

Les deux spectres sont alors normalisés à une même épaisseur (ici 500 microns) afin de pouvoir aisément être comparés. Ce protocole a été mis en oeuvre pour chaque charge expérimentale. Les figures III.19 et III.20 illustrent les spectres obtenus respectivement sur la charge VM250 et sur la charge HPG250. Il apparaît que la teneur en eau des verres est parfaitement homogène. Par conséquent, la durée des expériences semble tout à fait suffisante. Sur la figure III.20, on observe une légère différence entre les spectres mais celle-

ci n'est en fait due qu'à une légère différence de hauteur de la ligne de base des spectres. La hauteur des bandes (par rapport à la ligne de base du spectre) à 4500 cm^{-1} et 5200 cm^{-1} est la même. Ce léger écart de la hauteur de la ligne de base est en fait due à une petite variation de la couleur du verre. L'homogénéité au sein de toutes les charges a ainsi pue être contrôlée et il n'est apparue aucune hétérogénéité. Il nous est donc possible de mesurer avec précision les teneurs en eau au sein des verres par titration Karl-Fischer et spectroscopie infrarouge.

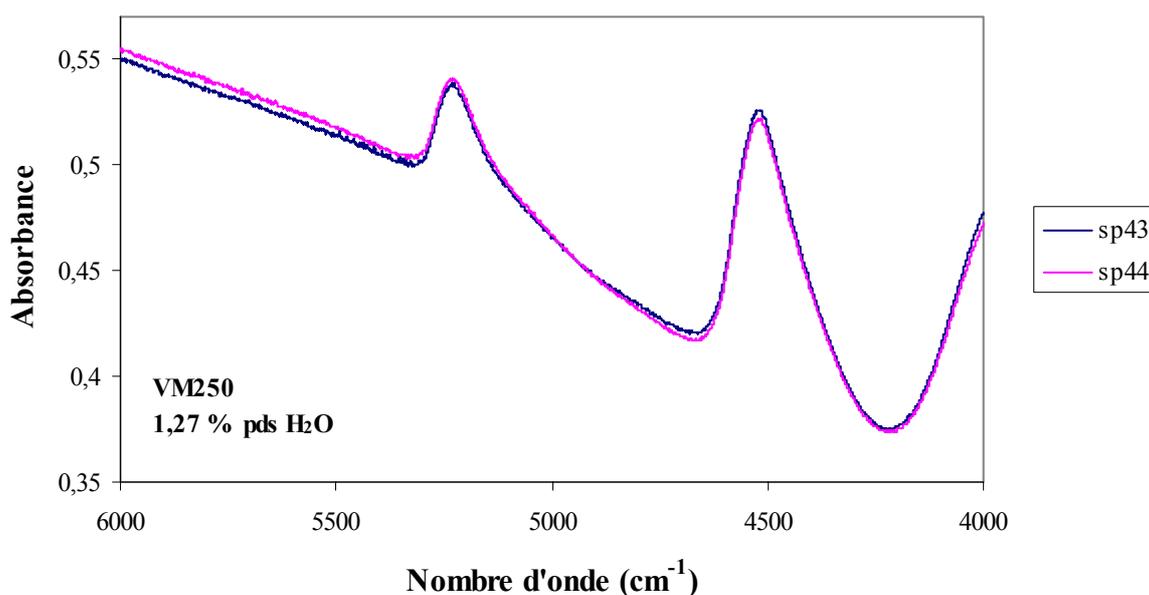


Figure III.19 : Spectres d'absorption infrarouge (4000 à 6000 cm^{-1}) obtenus sur l'échantillon VM250 en deux endroits différents montrant l'homogénéité de teneur en eau de celui-ci (spectres normalisés à 500 microns).

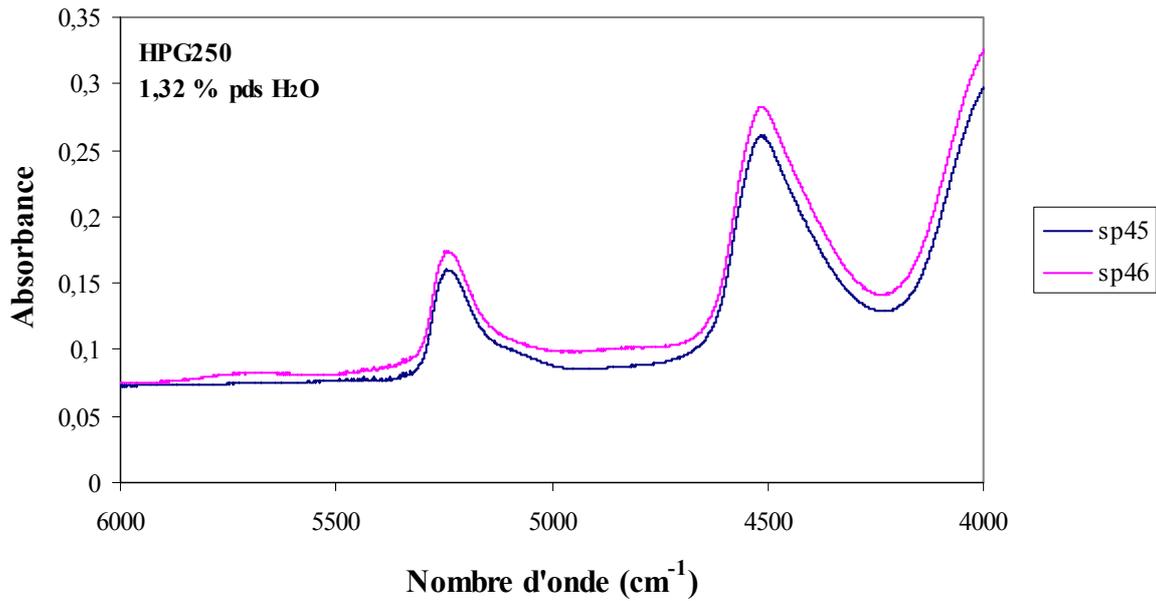
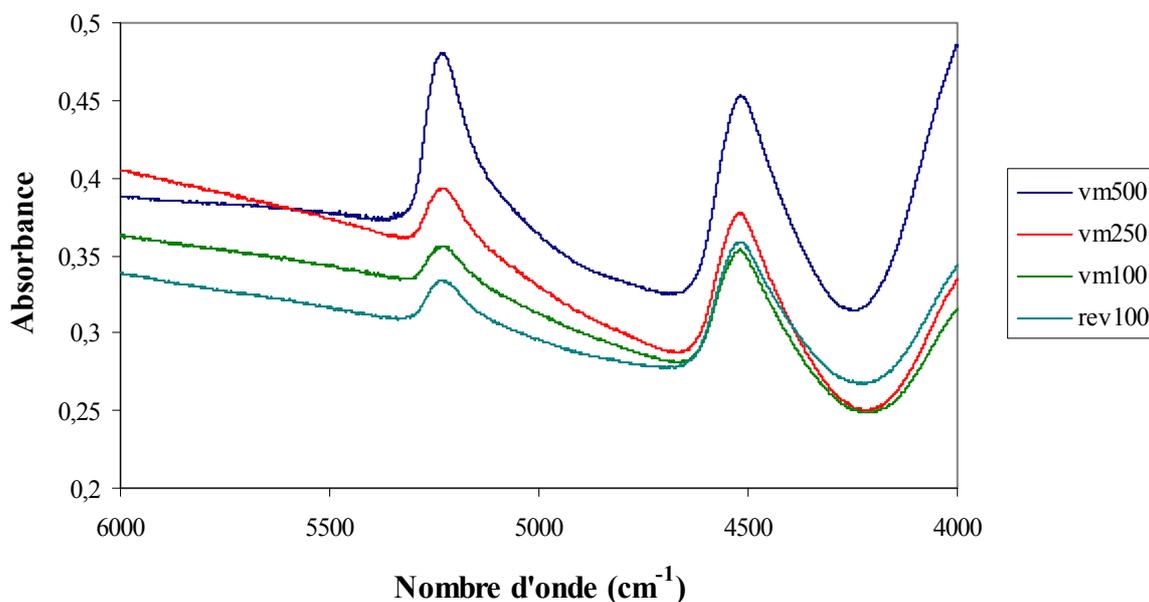


Figure III.20 : Spectres d'absorption infrarouge (4000 à 6000 cm^{-1}) obtenus sur l'échantillon HPG250 en deux endroits différents montrant l'homogénéité de teneur en eau de celui-ci (spectres normalisés à 500 microns).

La figure III.21 illustre les spectres infrarouges obtenus sur les verres expérimentaux de composition VM à partir desquels les mesures de teneurs en eau ont été effectuées en utilisant la hauteur des bandes à 4500 et 5200 cm^{-1} . La figure III.22 illustre les spectres infrarouges obtenues sur les verres expérimentaux de composition haplogranitique (HPG). Les teneurs en eau obtenues à partir des spectres des figures III.21 et III.22 sont reportées dans le tableau III.7. Si l'on compare les spectres de la figure III.21 et ceux de la figure III.22, on remarque qu'ils n'ont pas la même allure et plus particulièrement leur ligne de base est différente. En effet, la ligne de base des spectres obtenues sur les verres VM a tendance à remonter en absorbance vers des nombres d'ondes élevés alors que les verres HPG ne montre pas ce genre d'absorbance. Ce phénomène s'explique par la couleur des verres. En effet, les verres de composition VM sont de couleur brune (présence de fer dans sa composition) alors que les verres haplogranitique sont parfaitement translucide. Or, lorsque que l'on augmente le nombre d'onde, on se rapproche des longueurs d'onde du visible et donc les verres bruns montrent une absorbance beaucoup plus forte dans le visible que les verres translucides qui n'absorbent quasiment pas.

Dans le tableau III.7 sont aussi reportés les teneurs en eau obtenues par titration Karl-Fischer. On note un excellent accord entre les deux techniques analytiques. Ceci confirme la bonne qualité de nos mesures. A 500 bars, pour le liquide de composition VM, la solubilité de l'eau semble se situer aux alentours de 2.1 % pds. A 250 bars, la solubilité est proche de 1.2 % pds alors qu'à 100 bars, elle est de 1 % pds. Pour le liquide de composition haplogranitique, à 500 bars on obtient une solubilité en eau de 2.3 % pds. A 250 bars, on obtient 1.35 % pds alors qu'à 100 bars, on obtient 0.9 % pds.



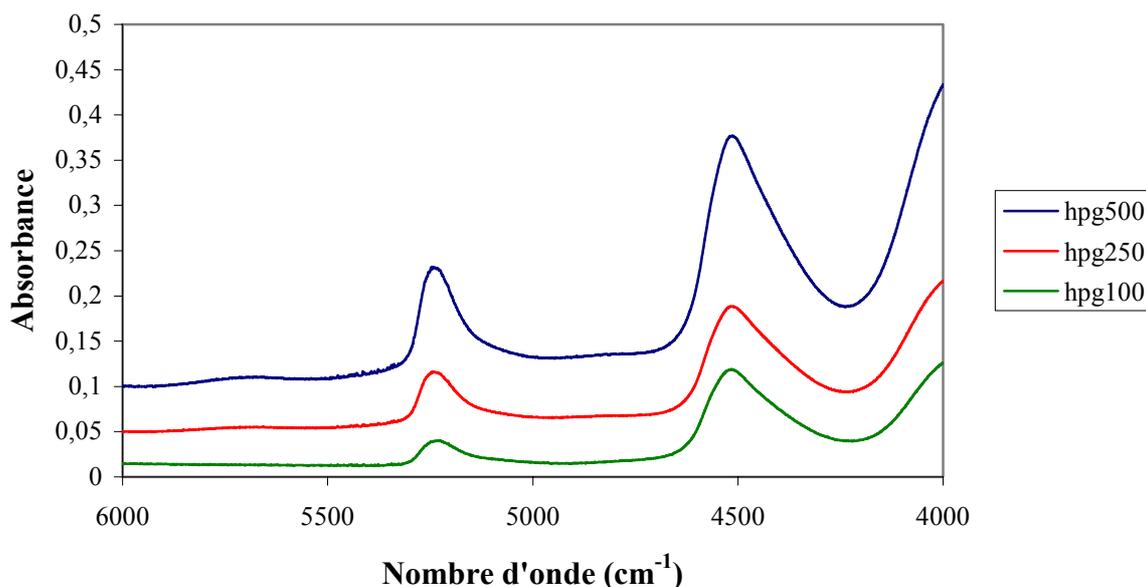


Figure III.22 : Spectres infrarouges en absorption (4000 à 6000 cm⁻¹) obtenus sur les verres haplogranitiques HPG pour les expériences de solubilité à 500, 250 et 100 bars (les spectres sont normalisés à une épaisseur de 600 microns et la hauteur de la ligne de base est corrigée pour une meilleure lisibilité).

	Solubilité500		Solubilité250		Solubilité100		
	VM500	HPG500	VM250	HPG250	VM100	HPG100	REV100
Charges							
Epaisseur ^a (µm)	820	750	700	900	1100	600	850
Densité ^b (g.cm ³)	2.37	2.3	2.37	2.3	2.37	2.3	2.37
E ₅₂₀₀ ^c	0.151	0.162	0.051	0.085	0.048	0.026	0.043
E ₄₅₀₀ ^c	0.179	0.182	0.118	0.163	0.154	0.091	0.12
ε _{H2O} ^d	1.75	1.79	1.75	1.79	1.75	1.79	1.75
ε _{OH} ^d	1.35	1.56	1.35	1.56	1.35	1.56	1.35
H₂O FTIR							
(%pds)	2.03	2.16	1.27	1.32	0.98	0.95	1.01
KFT^e	2.23 (0.01)	2.38 (0.05)	1.13 (0.00)	1.43 (0.04)	0.83 (0.04)	0.85 (0.05)	0.98 (0.07)

^a mesurée au micromètre sous microscope,

^b Densité obtenue par la méthode de la double pesée dans l'eau et dans l'éthanol,

^c Directement mesuré sur les spectres,

^d Coefficients d'absorbances déterminés par nos soins à partir de verres standards pour VM (annexe 1.3) et d'après Behrens et Nowak, 2003 pour HPG,

^e Moyenne de deux titrations, le nombre entre parenthèse correspond à l'écart type.

Tableau III.7 : résultat des mesures de teneurs en eau au sein des verres expérimentaux par spectroscopie infrarouge et titration Karl-Fischer.

III.4.1.3) Modèle de solubilité à basse pression et à 1040°C

A partir des teneurs en eau du tableau III.7, il nous est possible d'élaborer un modèle empirique de solubilité de l'eau à basse pression pour nos deux composition de liquide à 1040°C.

La figure III.23 nous permet de comparer nos données expérimentales acquises précédemment avec trois modèles de solubilité de l'eau (Burnham, 1994; Holloway et Blank, 1994; Newman et Lowenstern, 2002). Les modèles prennent en compte dans les calculs la pression, la température ainsi que la composition chimique du liquide. Dans un premier temps, il apparaît que la solubilité de l'eau est légèrement plus forte dans les liquide de composition HPG8 que dans le liquide de composition VM. Ceci indique que même à basse pression, l'effet de la composition chimique du liquide est non négligeable. Cette différence semble s'atténuer lorsque que la pression, et donc la solubilité, diminue. En effet, à 100 bars, le liquide de composition VM et le liquide de composition HPG8 ont la même solubilité en eau qui est de l'ordre de 0.9 % pds d'eau alors qu'à 500 bars, on observe une différence de plus de 0.3 % pds. Si l'on compare nos données avec les modèles déjà existants, on note que ceux-ci (Burnham, 1994; Holloway et Blank, 1994) ont tendance à surestimer d'une façon non négligeable la solubilité de l'eau à basse pression. En effet, par les calculs, on obtient des teneurs en eau systématiquement supérieures de plus de 0.5 % pds d'eau par rapport aux données expérimentales. Cette différence est d'autant plus grande que la pression est basse. Le modèle de solubilité qui semble le plus proche de nos données expérimentale est celui de Newman et Lowenstern, 2002 (VOLATILCALC). Ce modèle est particulièrement adapté pour des compositions rhyolitiques.

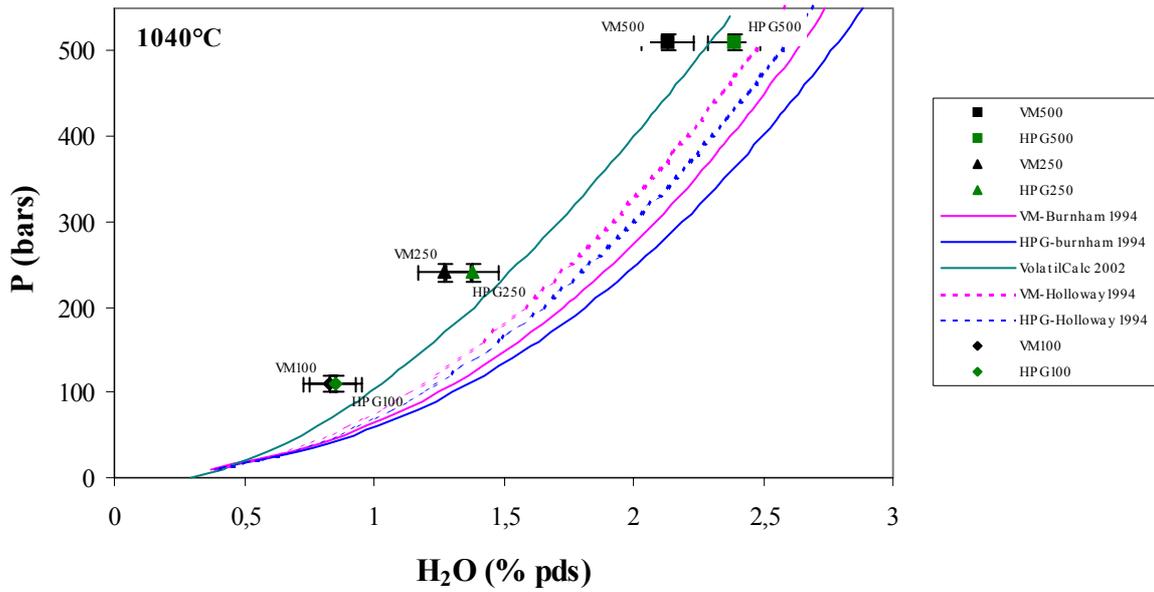


Figure III.23 : Comparaison entre nos données expérimentales de solubilité acquises à basse pression et différents modèles à 1040°C (Burnham, 1994; Holloway et Blank, 1994; Newman et Lowenstern, 2002).

A partir de nos données, il est possible d'établir un modèle empirique de solubilité à 1040°C et à basse pression pour nos deux compositions de liquide. Ces modèles sont illustrés par les figures III.24 et III.25. Ces deux modèles sont construits à partir de régression de type fonction puissance qui permet de parfaitement ajuster les données expérimentales. On obtient donc à 1040°C et pour une pression entre 500 bars et 1 bars (figure III.24 et III.25) les relations suivantes :

$$C_{H_2O(1040^\circ C;P)} = 1.6216 \sqrt{\frac{P}{153.65}}$$

pour une composition VM, où C_{H_2O} est la teneur en eau en % pds et P est la pression en bars.

$$C_{H_2O(1040^\circ C;P)} = 1.4813 \sqrt{\frac{P}{143}}$$

pour une composition HPG8, où C_{H_2O} est la teneur en eau en % pds et P est la pression en bars.

Ces deux équations de type "racine" sont en parfait accord avec les observations de McMillan, 1994, qui avait observé qu'à basse pression, la relation entre la solubilité de l'eau et la pression n'était pas linéaire mais plutôt de type racine carrée.

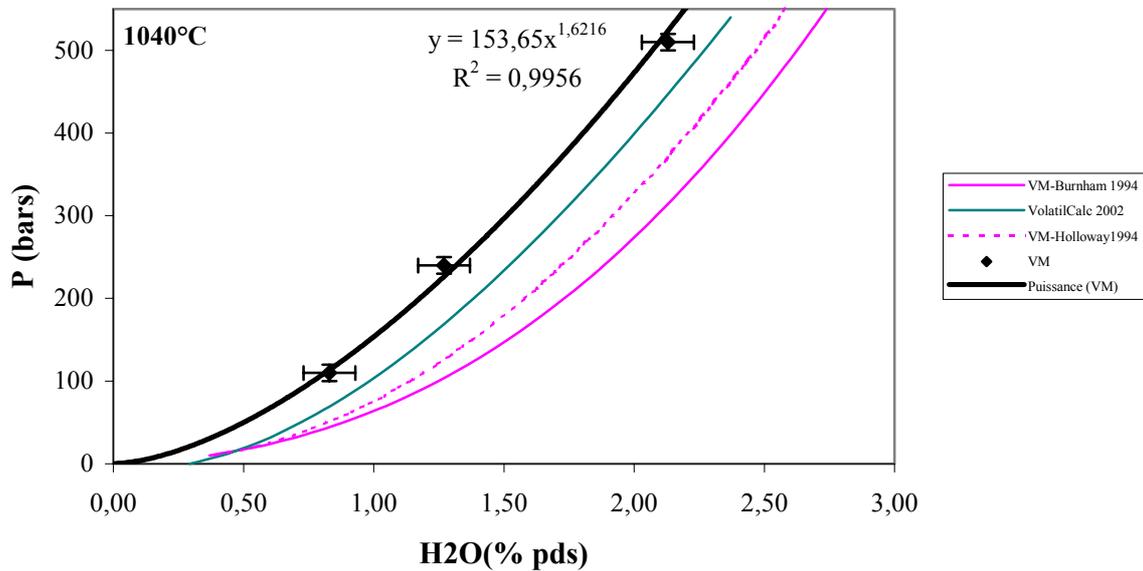


Figure III.24 : Modèle de solubilité de l'eau à basse pression et à 1040°C pour un liquide de composition VM.

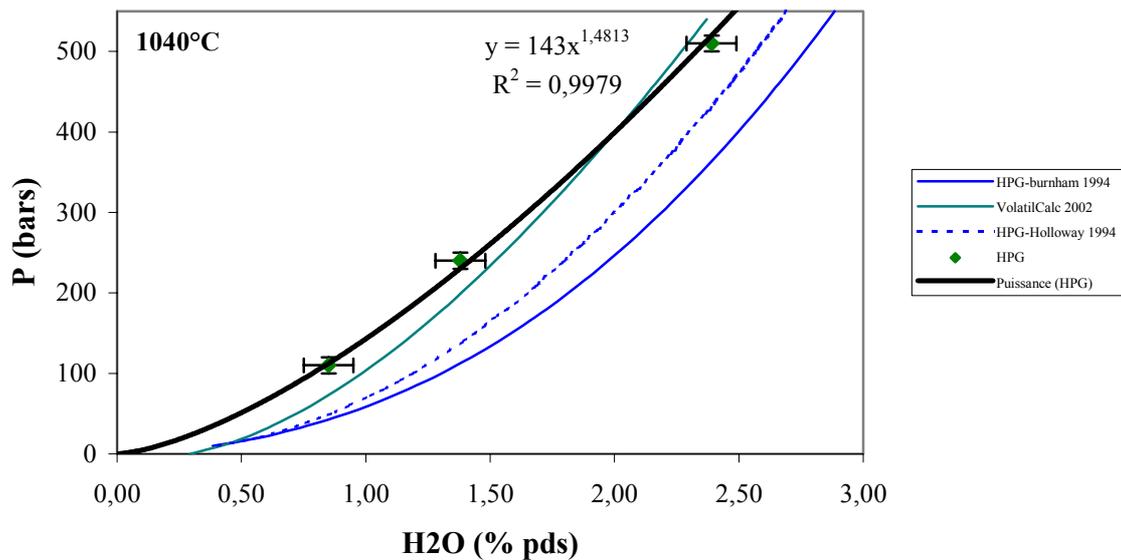


Figure III.25 : Modèle de solubilité de l'eau à basse pression et à 1040°C pour un liquide de composition haplogranitique (HPG8).

III.4.1.4) Effet de la température sur la solubilité de l'eau à basse pression

Toutes nos données expérimentales ont été obtenues pour une seule température de 1040°C. Or, on sait que la température peut avoir un effet sur la solubilité de l'eau (Burnham et al., 1969; Burnham, 1979). Il est donc important de quantifier cet effet pour notre système. Pour y parvenir, on utilise le modèle de Newman et Lowenstern, 2002 qui semble être le plus adapté pour nos liquides à basse pression. La figure III.22 illustre l'effet de la température sur la solubilité de l'eau pour une composition rhyolitique. Plus la température est basse et plus la solubilité de l'eau augmente pour une même pression. Il nous est ainsi possible de modéliser empiriquement l'effet de la température ($\Delta C_{(P,T)}$) à partir de nos données expérimentales acquises à 1040°C et à partir des données calculées de la figure III.26.

La résolution de notre système d'équation nous permet de déterminer la relation suivante :

$$\Delta C_{H_2O(P,T)} = 2.79 \cdot 10^{-4} \times P + 8.66 \cdot 10^{-4} \times (1040 - T)$$

où, P est en bars et T en °C.

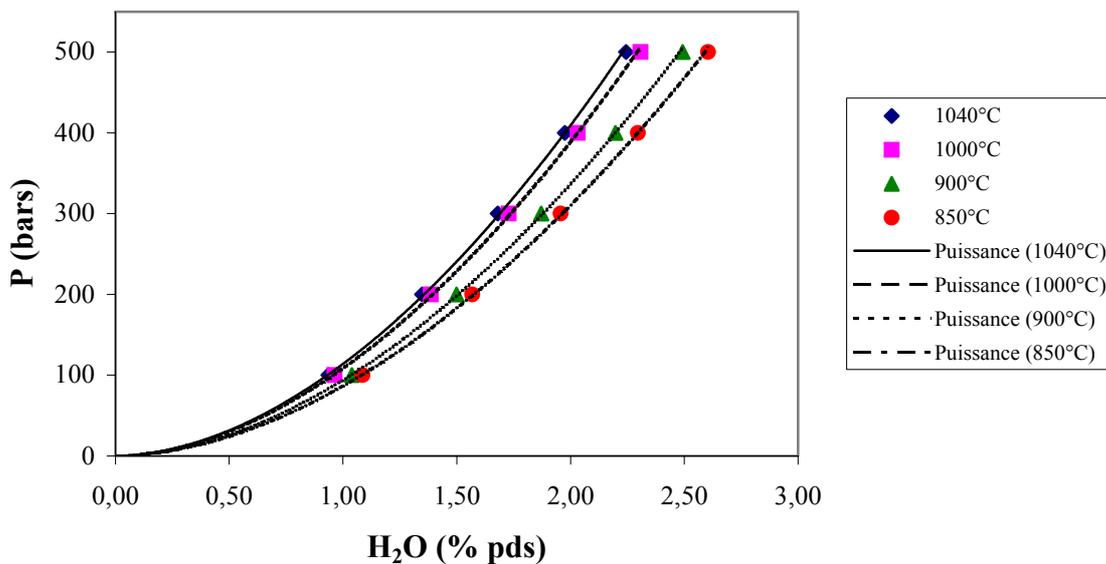


Figure III.26 : Effet de la température sur la solubilité de l'eau à basse pression d'après le modèle de solubilité de l'eau de Newman et Lowenstern, 2002.

A partir de là, il nous est possible de calculer la solubilité ($C_{H_2O(P,T)}$) de l'eau à P ($P < 500$ bars) et pour n'importe quelles températures.

Pour un liquide de composition VM, on obtient :

$$C_{H_2O(P,T)} = 1.6216 \sqrt{\frac{P}{153.65}} + [2.79 \cdot 10^{-4} \times P + 8.66 \cdot 10^{-4} \times (1040 - T)]$$

Pour un liquide de composition haplogranitique (HPG8), on obtient :

$$C_{H_2O(P,T)} = 1.4813 \sqrt{\frac{P}{143}} + [2.79 \cdot 10^{-4} \times P + 8.66 \cdot 10^{-4} \times (1040 - T)]$$

où, $C_{H_2O(P,T)}$ est en % pds, P est en bars et T en °C.

Ces données expérimentales permettent de préciser avec une bonne certitude les modèles déjà existants et peuvent ainsi permettre une détermination plus précise des profondeurs de dégazage de produits naturels possédant un liquide interstitiel rhyolitique lorsque que le dégazage s'avère superficiel (cas des éruptions à dômes de type 1902 et 1929 de la Montagne Pelée).

III.4.2) Viscosité des liquides à basses teneurs en eau

Lors d'une éruption volcanique, la viscosité des liquides silicatés est un paramètre important qui peut contrôler en parti le dynamisme et notamment freiner l'ascension des magmas ou bien la croissance des bulles qui accompagne le dégazage. C'est pourquoi, il est important de bien contraindre ce paramètre. Plusieurs paramètres influent directement sur la viscosité d'un liquide silicaté : sa composition chimique, sa teneur en eau et la température. La pression quant à elle n'influent pas directement sur la viscosité mais plutôt indirectement puisqu'elle contrôle en grande partie la solubilité de l'eau.

Il est possible pour nos liquides à basse pression de calculer les viscosités en utilisant nos données de solubilité d'eau à basse pressions et plus particulièrement à partir du modèle précédemment développé. Pour le calcul de viscosité, le modèle de Hess et Dingwell, 1996 est utilisé. Les viscosités ont été calculées à 850°C et 1040°C pour la gamme de teneurs en eau de 2.6 à 0.1 % pds. Cette gamme de teneur en eau correspond aux valeurs de solubilité pour des pressions inférieures à 500 bars. Les résultats sont illustrés par la figure III.27.

Il apparaît que la température et la teneur en eau influent sur la viscosité du liquide. Cette figure fait surtout apparaître qu'à très faible teneur en eau (moins de 0.50 % pds), on observe une augmentation beaucoup plus brutale de la viscosité quelle que soit la température. En effet, de 0.5 % pds à 0.1 % pds, la viscosité augmente de deux unités log alors que de 2.5 % pds à 1 % pds d'eau, celle-ci n'augmente que d'une unité log.

Bien sûr, toutes les viscosités calculées ici sont issues d'un modèle, il est donc nécessaire de les considérer avec prudence. Afin de vérifier si les calculs sont proche de la réalité, il serait nécessaire d'obtenir des mesures directe de viscosité sur des cylindres de verre préalablement hydratés (teneur en eau faible, inférieures à 2.5 % pds) dans les conditions de température voulue. Pour ce genre de mesure, il est possible d'utiliser un viscosimètre (Richet et al., 1996; Schultze et al., 1999) ou bien la méthode de la chute de bille (Scaillet et al., 1996; Schultze et al., 1996) selon le domaine de viscosité considéré.

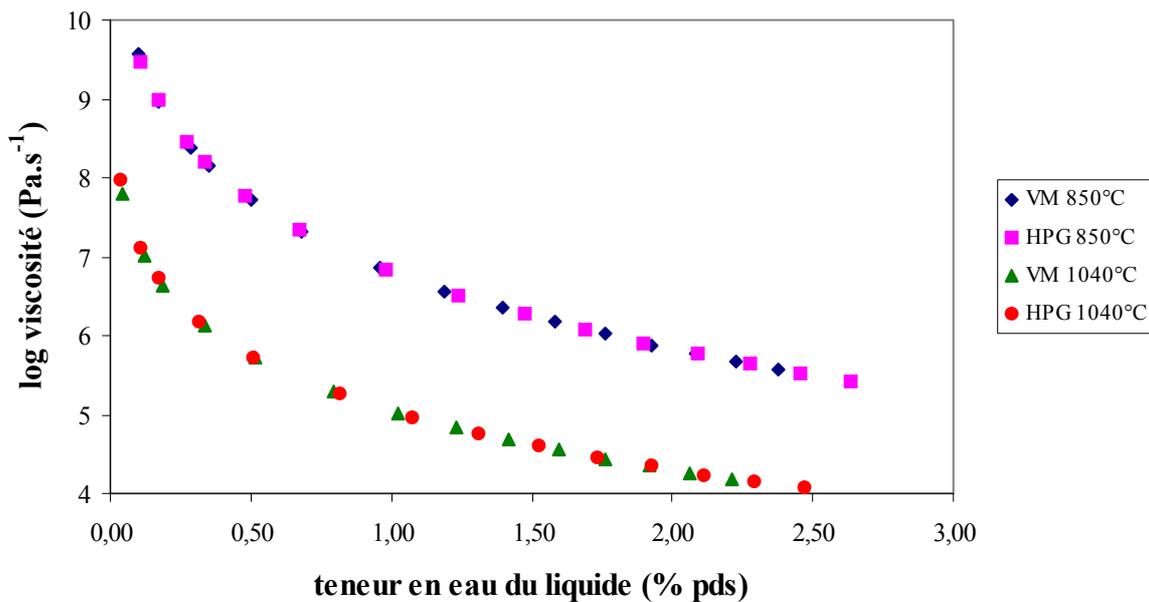


Figure III.27 : Viscosités des liquides de composition VM et HPG8 (sans bulles et sans cristaux) en fonction de leur teneur en eau à 1040°C et 850°C. Les viscosités sont calculées d'après le modèle de Hess et Dingwell, 1996.

III.4.3) Expériences de décompression contrôlée à basse pression

Afin de comprendre l'impact du dégazage des magmas sur le dynamisme éruptif, il est nécessaire d'en comprendre les modalités. Dans les éruptions de type peléen avec formation de dôme et nuées ardentes associées, les liquides résiduels sont appauvris en eau par dégazage superficiel. Comprendre les modalités de dégazage à basse pression de ces liquides différenciés appauvris en eau passe nécessairement par une simulation expérimentale de décompression à basse pression. Des études sur d'autres systèmes volcaniques ont montré le très fort potentiel de ce type d'expériences pour l'estimation des vitesses de remontée de magmas (Rutherford et Hill, 1993; Hammer et Rutherford, 2002, Martel et Schmidt, 2003). Les expériences en décompression peuvent aussi permettre de mieux appréhender les mécanismes de nucléation de bulles (Gardner et al., 1999). Ce chapitre a pour but de présenter quelques expériences préliminaires de décompression obtenues à basse pression.

III.4.3.1) Protocole expérimental et préparation du produit de départ

Dans un premier temps, le problème du choix du produit de départ pour les expériences s'est posé. Dans notre optique de travail sur les produits de la Montagne pelée, notre choix s'est naturellement porté sur le verre de matrice des produits de l'éruption de P1 (650 BP) déjà utilisé pour les expériences de solubilité de l'eau à basse pression (tableau III.5).

Tout d'abord, nous avons décidé de partir de blocs de verre préalablement hydraté à 2.5 % pds d'eau (solubilité de l'eau à 500 bars) afin de s'affranchir de tout problème d'hydratation lors de la montée en température des expériences de décompression. Pour cela, des blocs de verres anhydres et sans bulles sont introduits dans une capsule en or (afin d'éviter les pertes en fer du liquide) avec la quantité exacte d'eau déminéralisée (2.5 % pds, conditions sous-saturées). La capsule est alors soudée aux deux extrémités. L'hydratation se déroule dans un autoclave à chauffage interne de type Basset pressurisé à l'argon et équipé d'un four à double enroulements de molybdène. Les conditions de l'hydratation sont les suivantes : une température de 1040°C, une pression de 2000 bars et une durée d'hydratation de 10 jours (la durée de l'hydratation est estimée d'après les données de diffusion de l'eau dans un liquide haplogranitique de Nowak et Behrens, 1997). A la fin de l'expérience, la capsule subit une trempe isobare. Une observation au microscope électronique à balayage a

permis de vérifier l'absence de minéraux de trempe. La teneur en eau du verre ainsi obtenue a été vérifiée par titration Karl-Fischer et spectroscopie infrarouge. La spectroscopie infrarouge a aussi permis de vérifier l'homogénéité de la teneur en eau (figure III.28). Ce protocole nous permet donc d'obtenir un verre de composition VM, sans cristaux et sans bulles de teneur en eau de 2.5 % pds.

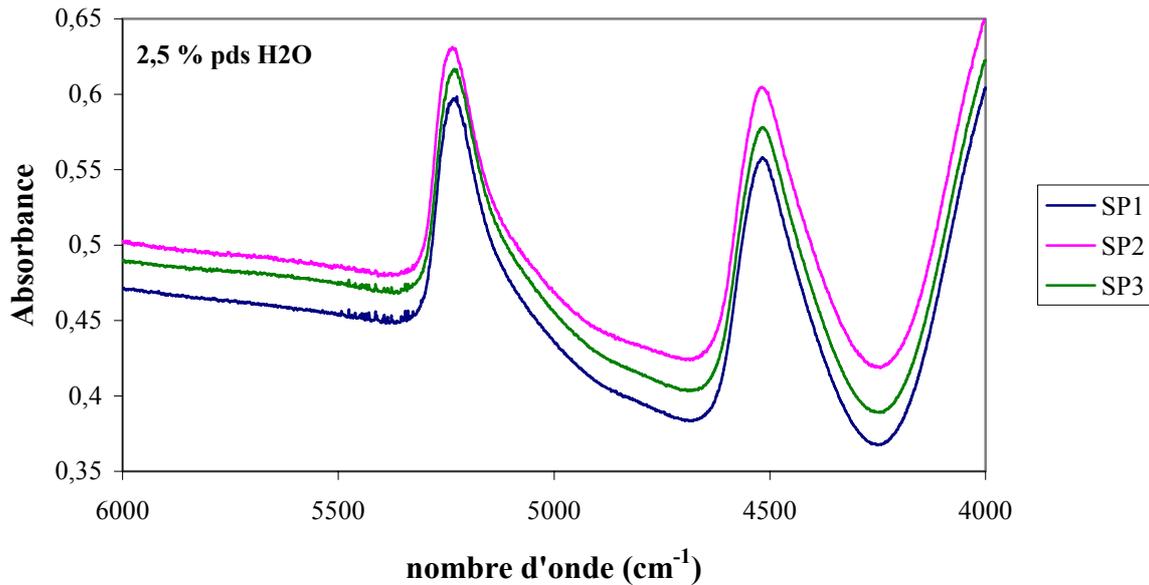


Figure III.28 : Homogénéité de la teneur en eau au sein de notre verre de départ de composition VM (spectres infrarouge en absorption normalisés à 800 microns avec correction de la hauteur de la ligne de base).

Le second point important concerne la mise au point de l'appareillage de décompression. Ces expériences sont menées dans des autoclaves à chauffage externe. La pression est assurée par de l'argon. Le four employé est composé d'un enroulement de kanthal. Toute l'originalité de notre appareillage de décompression repose sur l'utilisation de vannes pneumatiques de décompression automatique pilotées par ordinateur. Le choix de ce type de vannes permet un bon contrôle des paramètres de décompression (pression initiale, pression finale, taux de décompression, paliers, ...) et l'automatisation permet une excellente souplesse d'utilisation. L'installation de ce système a nécessité une longue phase de mise au point et de test mais les vannes s'avèrent pleinement opérationnelles pour nos conditions expérimentales. Le dispositif expérimental permet aussi à la fin des expériences d'effectuer

une trempe rapide des capsules qui est indispensable. Le dispositif expérimental mis au point est illustré sur la figure III.29.

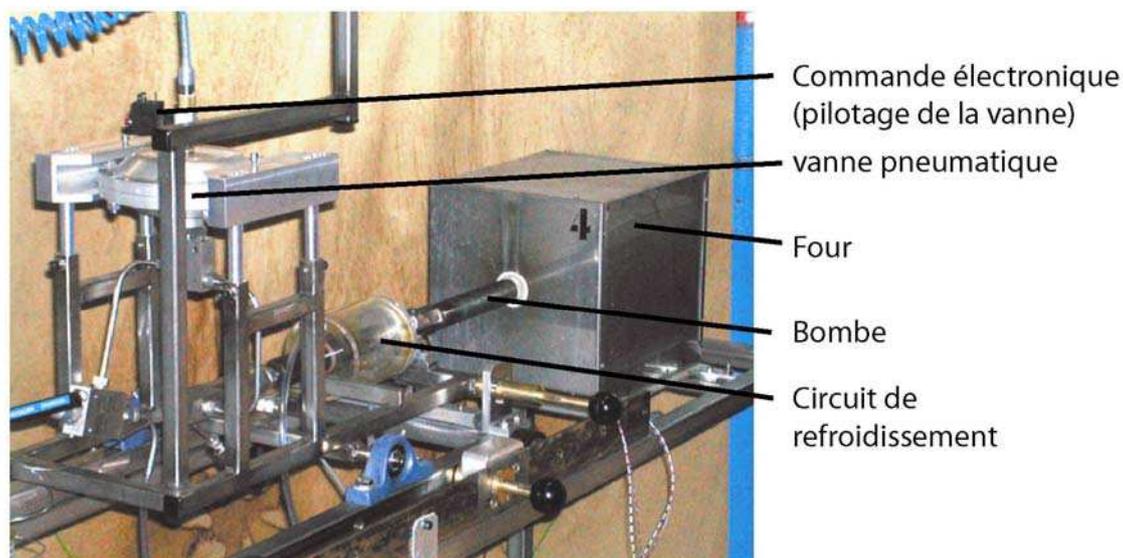


Figure III.29 : Photographie du dispositif de décompression automatique mis au point pour cette étude (Photographie C. Martel).

Le dernier point important consiste à mettre au point un programme expérimental. Toutes les expériences sont menées à 850°C qui correspond à la température pré-éruptive des magmas de la Montagne Pelée déterminée par une étude expérimentale (Martel, 1996; Martel et al., 1998). Plusieurs séries d'expériences de décompression sont menées : de 500 bars à 100 bars (100 bars/heure, 10 bars/heure et 2 bars/heure) et de 500 à 250 bars (100 bars/heure et 10 bars/heure). Ces expériences sont réalisées sans palier, c'est à dire que la décompression débute dès que la température de 850°C est atteinte (la montée en température est isobare) et la trempe s'effectue dès que l'on atteint la pression finale. Enfin, une expérience à 500 bars et 850°C en condition statique a été menée afin de caractériser l'état initial de notre produit de départ. Les conditions expérimentales sont rappelées dans le tableau III.8.

Charges	Stat1	DecVM1	DecVM2	DecVM3	DecVM4	DecVM5
Température (°C)	850	850	850	850	850	850
Pression initiale (bars)	500	500	500	500	500	500
Pression finale (bars)	-	100	100	100	250	250
Taux de décompression (bars/heure)	-	10	100	2	100	10
Durée (heures)	144	40	4	200	2.5	25
Trempe rapide	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui

Tableau III.8 : Récapitulatif des conditions expérimentales des expériences de décompression contrôlée.

Typiquement, pour un dynamisme peléen, la vitesse d'ascension du magma est de l'ordre du cm/s (Rutherford et Hill, 1993; Nakada et Motomura, 1995; Siswowardjojo et al., 1995; Devine et al., 1998). Une vitesse de décompression de 100 bars/h est censée simuler une remontée du magma de 5 mètres par minute (soit 8 cm/s). Une vitesse de 10 bars/h simule une remonté du magma de 50 centimètres par minute (soit 0.8 cm/s). Enfin, une vitesse de 2 bars/h simule une remonté du magma de 10 centimètres par minute (soit 0.2 cm/s).

Un avantage offert par notre dispositif expérimental est la capacité d'enregistrer en temps réel la pression de l'expérience. Ceci nous permet de vérifier directement la qualité de notre décompression et surtout si la rampe de décompression est bien respectée. Les chemins de décompression de toutes les expériences sont représentés sur la figure II.30 (A, B et C) et la figure III.31 (A et B). Ces deux figures font apparaître le très bon contrôle sur la décompression qu'offre notre dispositif expérimental. Seule l'expérience DecVM3 (figure III.30 C) montre une légère déviation par rapport à la consigne. Cette déviation est attribuée à une fuite et non à un problème de contrôle. Le chemin reste relativement parallèle au chemin idéal donc l'expérience est conservée.

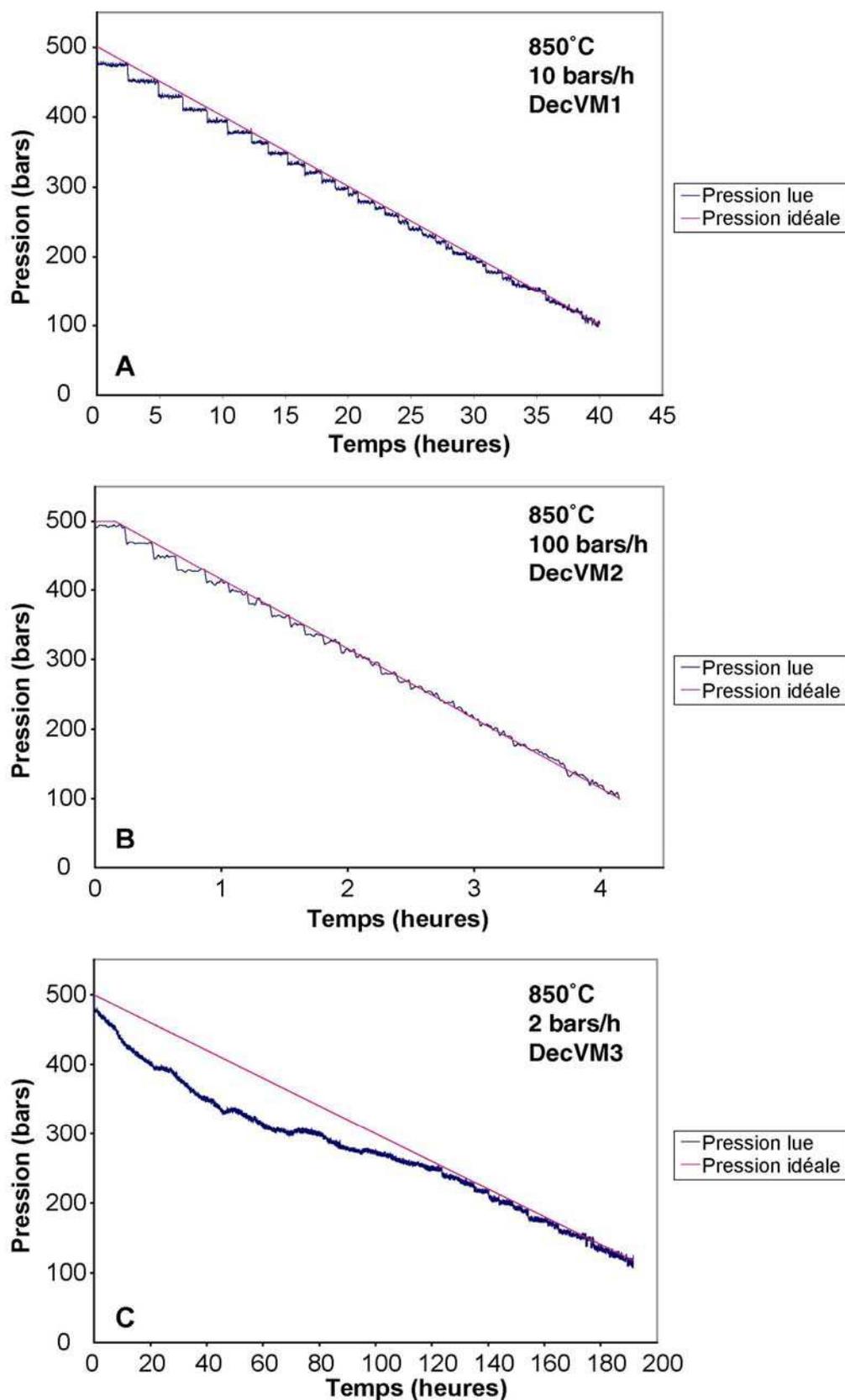


Figure III.30 : Chemins de décompression des expériences de 500 bars à 100 bars. La courbe bleu représente le chemin réel de l'expérience alors que la courbe rose représente le chemin idéal.

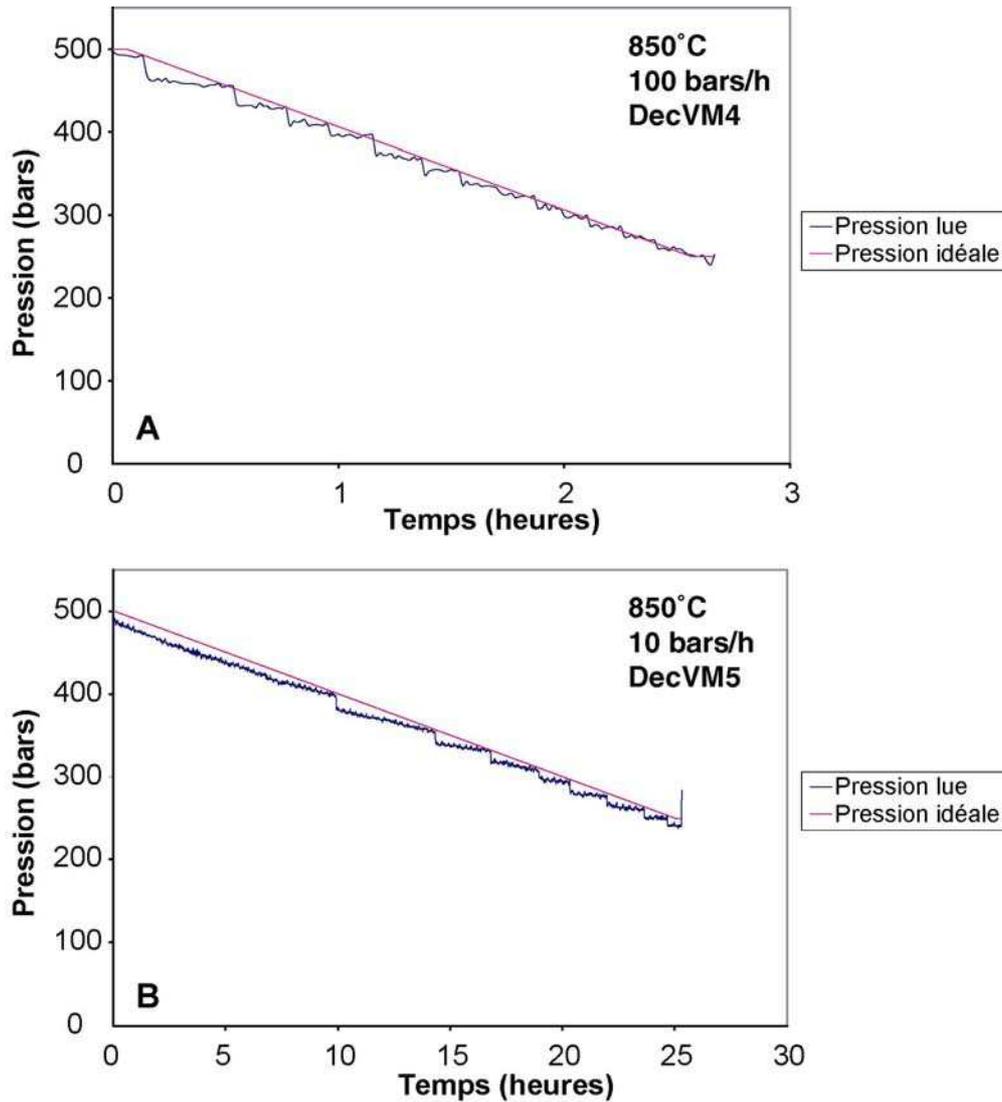


Figure III.31 : Chemins de décompression des expériences de 500 bars à 250 bars. La courbe bleu représente le chemin réel de l'expérience alors que la courbe rose représente le chemin idéal.

III.4.3.2) Résultats obtenus et interprétation des modalités de dégazage à basses pressions et basses teneurs en eau

Les photographies (microscope optique) des charges expérimentales obtenue lors des expériences de décompression sont reportées sur la figure III.32 (pour les expériences de 500 bars à 100 bars) et la figure III.33 (pour les expériences de 500 bars à 250 bars et l'expérience à 500 bars en conditions statiques). Toutes les charges sont observées avec leur capsule afin d'évaluer les éventuels effets de bordures.

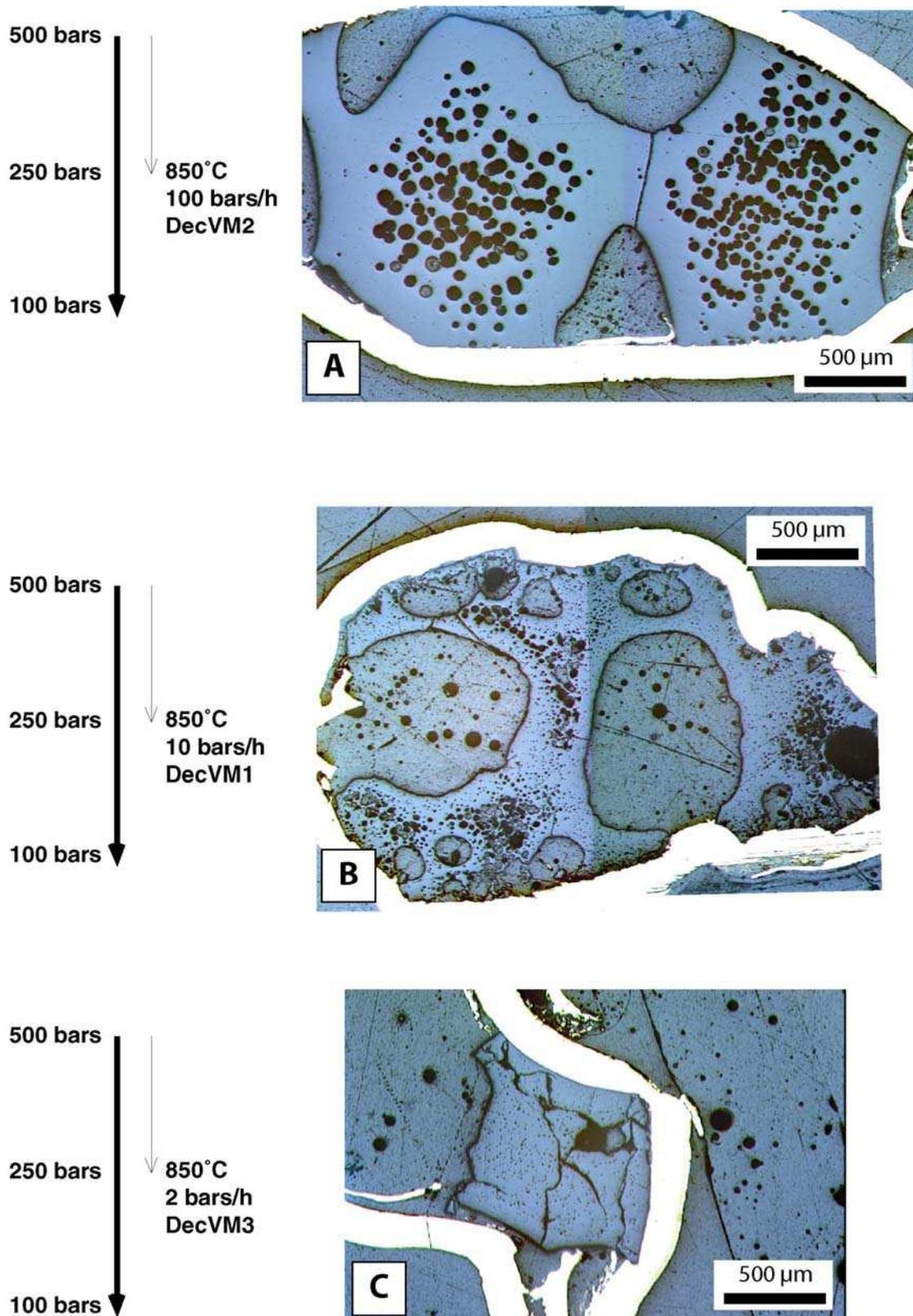


Figure III.32 : photographies (microscope optique) des charges expérimentales obtenues lors des expériences de décompression de 500 bars à 100 bars. La capsule en or est en blanc sur les photographies.

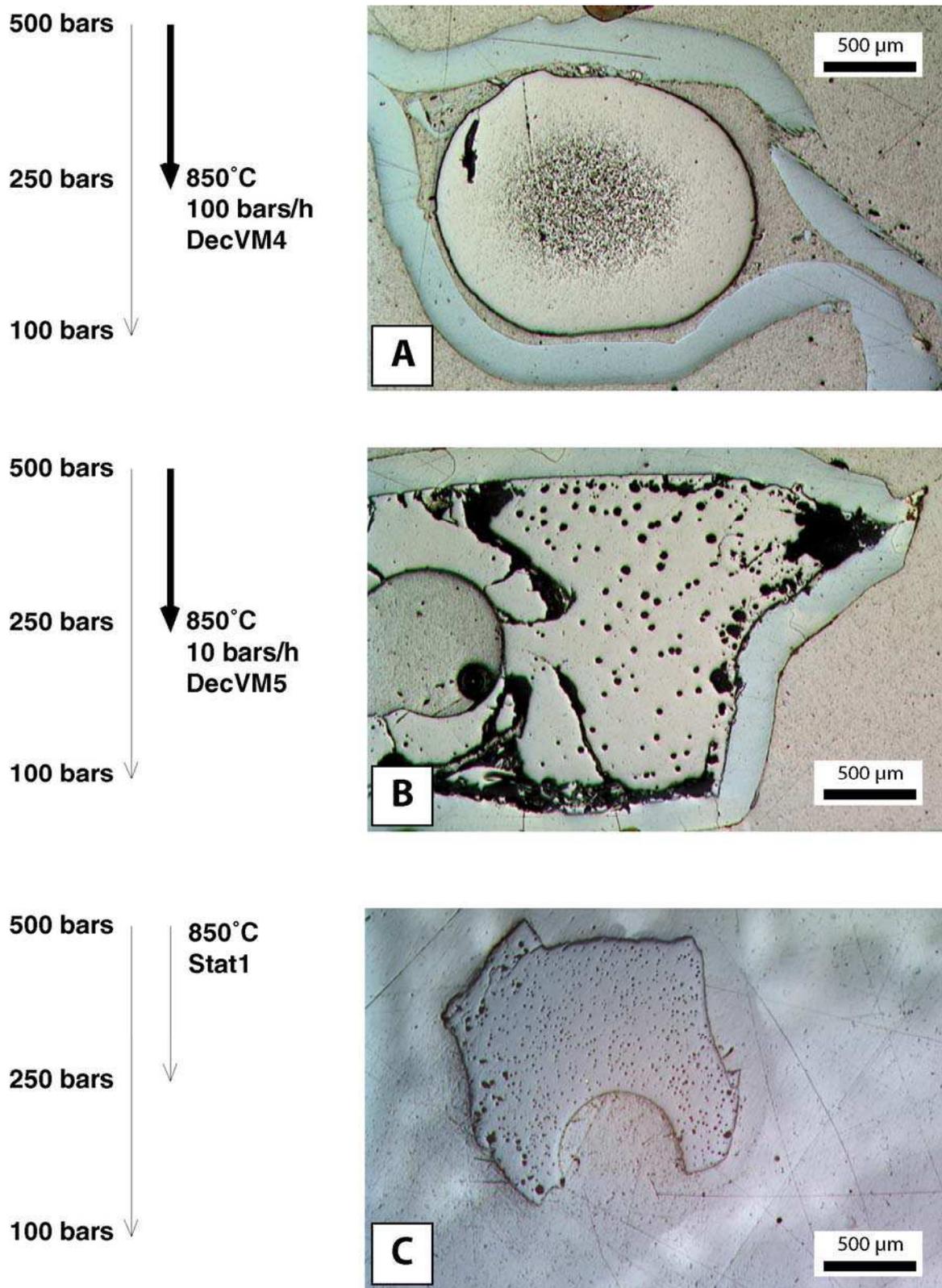


Figure III.33 : photographies (microscope optique) des charges expérimentales obtenues lors des expériences de décompression de 500 bars à 250 bars et dans l'expérience en conditions statiques à 500 bars. La capsule en or est en gris sur les photographies.

Afin de bien caractériser la vésicularité des produits, nous avons choisi d'avoir recours à l'analyse d'image. Cette analyse s'effectue en deux temps. Tout d'abord, les images sont préalablement traitées et binarisées, les bulles étant séparées du verre à l'aide du logiciel NIH. Ensuite, les mesures sont effectuées à l'aide du logiciel SPO2002 (Launeau et Robin, 1996; Launeau et Cruden, 1998). Nous avons mesuré la surface des bulles (que l'on extrapole directement en volume), leur taille (moyenne, minimale et maximale) ainsi que leur rapport de forme moyen. Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau III.9. Les bulles étant toutes rondes, les vésicularités n'ont pas été corrigées.

Charge	Stat1	DecVM1	DecVM2	DecVM3	DecVM4	DecVM5
Vésicularité (% vol)	5	50	50	4	30	20
Taille des bulles (μm)						
moyenne	9	25	57	8	9	15
Min	5	5	6	5	5	5
Max	17	115	102	18	36	71
Rapport de forme	1.06	1.11	1.01	1.30	1.19	1.13

Tableau III.9 : Résultats des mesures par analyse d'images des charges expérimentales des expériences de décompression.

L'expérience statique à 500 bars (stat1, figure III.30 C) montre la présence de quelques bulles (moins de 5 % vol). Ces bulles sont de petites tailles en moyenne (moins de 10 μm) et bien sphérique (rapport de forme proche de 1). Leur présence peut s'expliquer par la combinaison de deux facteurs. Tout d'abord, le produit de départ contient 2.5 % pds d'eau, or, à 500 bars, pour cette composition, notre modèle de solubilité donne une teneur en eau de 2.37 % pds. Notre produit de départ est par conséquent légèrement trop riche en eau. De plus, on observe qu'il est partiellement cristallisé. La cristallisation de ces cristaux entraîne une diminution du volume de verre et donc une exsolution inévitable de l'eau en condition sur-saturée.

L'expérience DECV3 (figure III.29 C) de 500 bars à 100 bars (2 bars par heure) montre la présence de très petites bulles (moins de 10 μm en moyenne) mais aussi la présence de fractures dans le verre. Il semble lui aussi fortement cristallisé. Les bulles représentent seulement 8 % en volume.

Pour l'expérience DecVM1 de 500 bars à 100 bars à 10 bars par heures (figures III.29 B), on observe que la charge expérimentale est fortement vésiculée (50 % vol). On note également que les tailles des bulles sont très variables (de 5 μm à 115 μm pour une taille moyenne de 25 μm). Pour l'expérience DecVM5 (figure III.30 B), on observe également dans une moindre mesure une certaine hétérogénéité de la taille des bulles. La vésicularité est moins importante que dans DecVM1 (25 % vol). Ces deux charges expérimentales sont elles aussi fortement cristallisées.

Les deux expériences à 100 bars/h sont assez remarquables (figures III.29 A et III.30 A). Tout d'abord, elles n'ont pas cristallisées ce qui permettra des mesures de teneur en eau du verre. Le second point concerne la répartition des bulles. On observe que les bulles sont réparties de façon homogène au centre des blocs de verre alors qu'elles sont absentes des bordures. La taille de celles-ci varie entre les deux charges. En effet, les bulles sont de taille plus importante dans DecVM2 (50 μm en moyenne) que dans DecVM4 (seulement 9 μm en moyenne). En terme de volume de bulles, la charge DecVM2 est beaucoup plus vésiculée que la charge DecVM4 ce qui est en accord avec la théorie. En effet, il est possible de calculer une vésicularité théorique (α) d'après l'équation de Jaupart et Tait, 1990.

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{\rho_g}{[x(P_i) - x(P_e)]\rho_l}}$$

où,

P_i est la pression initiale,

P_e est la pression finale (pression d'éruption),

ρ_g est la densité de l'eau à la pression finale (P_e),

ρ_l est la densité du liquide silicaté,

$x(P)$ est la solubilité de l'eau à P .

	DecVM2	DecVM4
Vésicularité mesurée (% vol)	50	30
Pression initiale	500	500
Pression finale	100	250
Solubilité Pfin	0,95974857	1,58440158
Solubilité Pini	2,37421615	2,37421615
densité gaz	0,021	0,05
densité melt	2,4	2,4
100*α (Jaupart et Tait, 1990)	60	26

Tableau III.10 : Comparaison entre nos données de vésicularité mesurées et les vésicularité théoriques calculées d'après Jaupart et Tait, 1990.

Le tableau III.10 fait apparaître que les vésicularités des expériences de décompression à 100 bars/h sont en bon accord avec les vésicularités théoriques calculées d'après Jaupart et Tait, 1990. En effet, pour DecVM2, on mesure une vésicularité de 50 % en volume alors que le calcul nous donne une vésicularité théorique de 60 % vol. Pour l'expérience DecVM4, on mesure une vésicularité de 30 % en volume alors que le calcul nous donne une vésicularité théorique de 26 % vol. Les légères différences observées sont attribuable aux incertitudes sur l'analyse d'image et aussi sur la détermination de la solubilité de l'eau à basse pression.

Il a été possible de mesurer les teneurs en eau au sein de ces deux charges expérimentales du fait de l'absence de cristaux. Les mesures ont été effectuées à la microsonde électronique par la méthode de la différence à 100 %. Des profils analytiques ont été effectués à partir des bordures sans bulles jusqu'au cœur vésiculé (figure III.31 et tableau III.11). Deux profils ont été effectués dans DecVM2 et un dans DecVM4. Ces profils sont repérés sur la figure III.34. Cependant, du fait de la faible teneur en eau de ces verres et de la méthode analytique utilisée (microsonde électronique), l'incertitude analytique est forte (plus ou moins 0.5 %).

	DecVM2		DecVM4	
	Bordure	Cœur	Bordure	Cœur
Teneur en eau (% pds)				
moyenne	0.45	1.25	0.70	1.60
Solubilité	-	0.96	-	1.58

^a Les solubilités sont calculées d'après notre modèle (paragraphe précédent).

Tableau III.11 : résultat des mesures des teneurs en eau au sein des charges DecVM2 et DecVM4 et comparaison avec les valeurs de solubilité de l'eau à la pression finale des expériences.

La figure III.35 fait apparaître que les bordures (caractérisées par l'absence de bulles) sont très pauvre en eau (0.45 % pds en moyenne pour DecVM2 et 0.70 % pds en moyenne pour DecVM4). Ces couronnes déshydratées peuvent être interprétées comme résultant d'une diffusion de l'eau du bord des blocs vers la capsule. Il nous est alors impossible de déterminer la quantité d'eau ainsi perdue. Les cœurs sont quant à eux plus riche en eau. Au niveau des cœurs, les profils oscillent assez fortement autour d'une teneur en eau moyenne. Ces oscillations peuvent être attribuées à des perturbations locales dues à la nucléation des bulles.

Enfin, si l'on compare les teneurs en eau moyennes mesurées avec les données de solubilité de l'eau, on remarque (tableau III.11) que les valeurs sont très proches et plus particulièrement pour DecVM4 qui est pourtant l'expérience la plus courte (2h30min). On peut donc en conclure que le dégazage, même pour une vitesse de 100 bars/h se fait à l'équilibre.

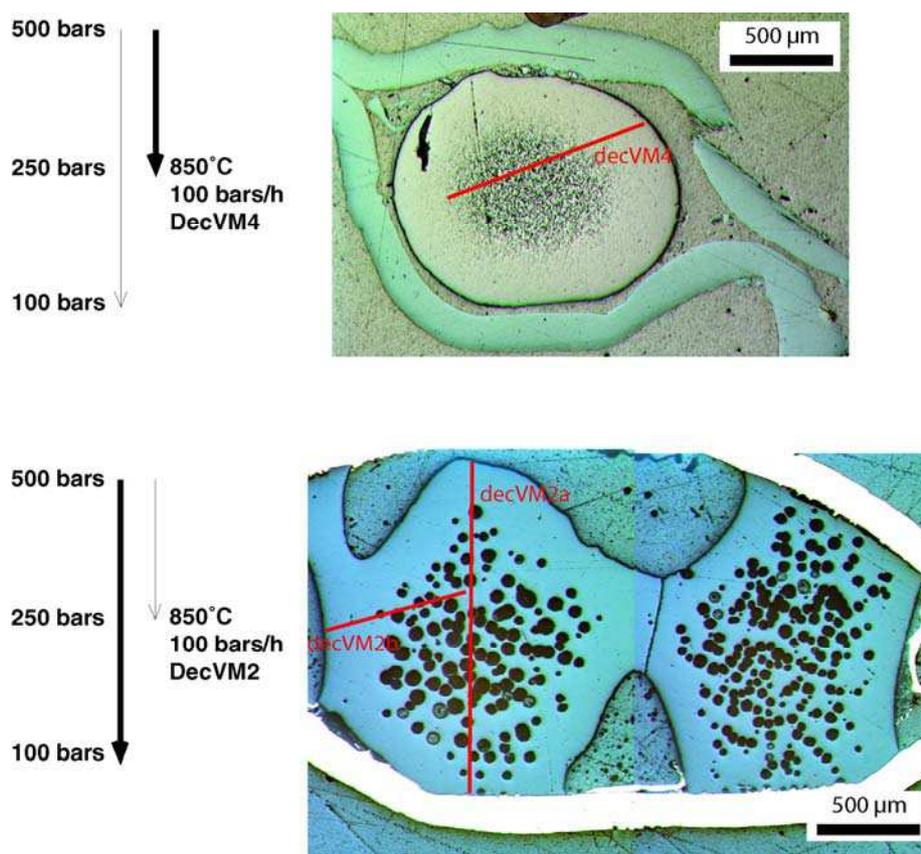


Figure III.34 : Localisation des profils de mesure des teneurs en eau effectués sur les charges expérimentales DecVM2 et DecVM4.

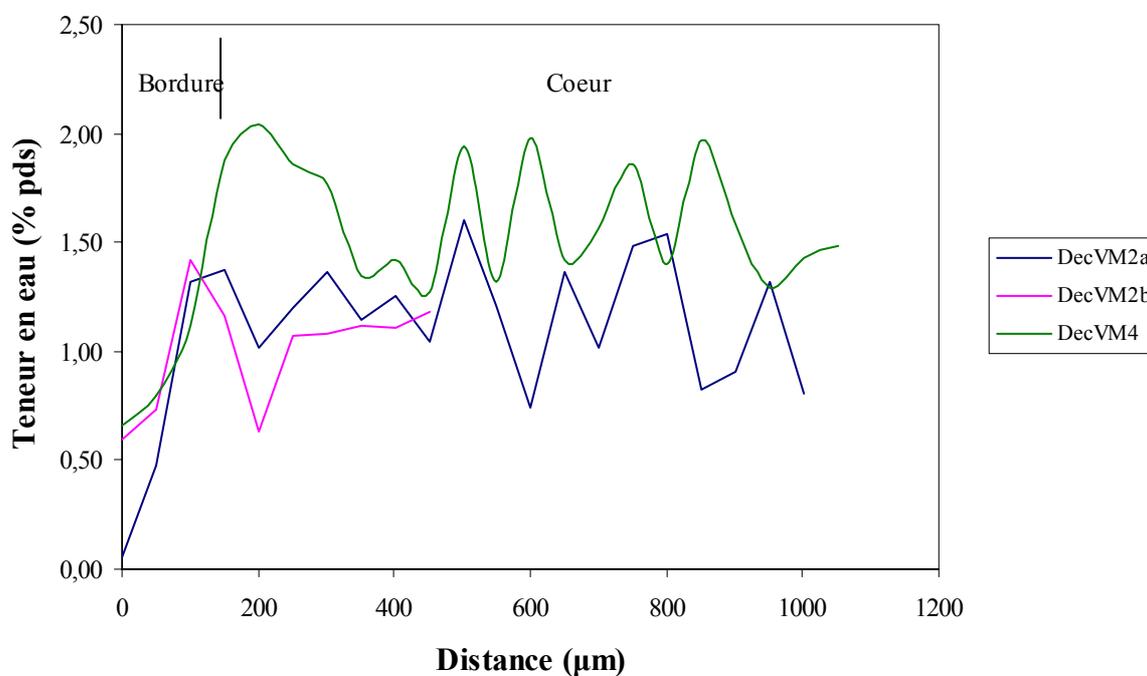


Figure III.35 : Profils d'analyse de la teneur en eau (% pds) des verres des charges expérimentales DecVM2 et DecVM4 (100 bars/h) de la bordure vers le cœur.

III.5) SYNTHÈSE ET DISCUSSION

En compilant les données acquises sur les verres naturels avec nos données expérimentales acquises à basse pression, il nous est possible d'apporter des éléments nouveaux pour une meilleure approche des phénomènes de dégazage et plus particulièrement pour les conditions du dynamisme éruptif de type "peléen".

L'étude pétrostructurale a fait apparaître un point important concernant les produits de 1929. En effet, d'un point de vue textural, les produits des nuées de 1929 sont extrêmement différents du dôme. Cette différence s'observe aussi à partir des résultats de l'étude d'ASM. Les produits offrent une large gamme d'excentricité P' alors que le dôme est plutôt caractérisé par une excentricité P' faible. On peut donc se poser la question suivante : qu'échantillonne-t-on avec les nuées de 1929. L'échantillon de dôme que l'on dispose a été échantillonné à sa surface. On ne dispose pas d'information directe sur les textures des parties internes. Il est donc tout à fait possible que les produits des nuées de 1929 aient échantillonné une partie interne d'un dôme alors en cours d'édification ou bien même une partie du conduit volcanique.

L'étude d'ASM sur les produits de dôme a aussi montré une très forte variabilité du paramètre de forme T de l'ellipsoïde d'ASM. Ces variations peuvent être en relation avec différents domaines dans le dôme (Buisson et Merle, 2002; Buisson et Merle, 2004), et plus particulièrement un domaine de cisaillement pur (plutôt caractérisé par un paramètre de forme T positif) et un domaine en cisaillement simple (caractérisé par un paramètre de forme T négatif). Pour confirmer cette hypothèse, une étude détaillée en ASM d'un dôme en place non altéré est indispensable. Malheureusement, le dôme de la Montagne Pelée ne permet pas ce genre d'étude facilement. Par contre, le dôme de la Soufrière de Guadeloupe semble être une cible beaucoup plus adaptée pour ce genre d'étude du fait de la présence de failles (fente du nord) importantes qui peuvent recouper certaines structures internes du dôme.

Dans un premier temps, les teneurs en eau des verres interstitiels couplées avec nos données expérimentales de solubilité de l'eau nous permettent de contraindre avec une bonne

précision la profondeur de dégazage de nos différents produits. Ce raisonnement ne peut être valide que si l'on considère que le dégazage s'effectue à l'équilibre. Sur ce point, les expériences de décompression ont clairement montré que même pour des vitesses rapides de décompression (100 bars/heure, soit une vitesse de remonté du magma de 5 mètres par minute), le dégazage s'effectue à l'équilibre. On peut donc tenter d'estimer les profondeurs de dégazage des différents produits émis lors des éruptions récentes de la Montagne Pelée. Auparavant, une précaution doit être prise. En effet, les mesures des teneurs en eau au sein des verres interstitiels par sonde ionique ont montré que les verres présentaient une hétérogénéité importante. Il est donc nécessaire de déterminer quelle est la teneur en eau qui est susceptible de représenter le mieux le dégazage subi par l'échantillon. Du fait des perturbations locales qui peuvent être engendrées par la nucléation de bulles, il semble plus judicieux d'utiliser les teneurs en eau moyennes globales et corrigées obtenues par titration Karl-Fischer. La densité globale retenue pour les calculs est de 2.5 g/cm³ (Traineau et al., 1989). Les calculs des profondeurs de dégazage sont reportés dans le tableau III.12.

	8 mai 1902			30 août 1902			Nuée de 1929		
	37B82	37B6	37B55	36V50	36V66	36V52	37N16	37N17	37N6
Vésicularité (% vol)	17	30	44	13	35	51	12	30	40
Teneur en eau corrigée KFT (% pds)	0.73	0.84	1.82	0.40	0.92	1.40	0.37	1.19	1.34
Pression (bars)	60	77	320	15	90	200	11	150	185
Profondeur (m)	250	315	1300	61	370	815	45	610	750

Tableau III.12 : calcul des profondeurs théoriques de dégazage calculées à partir des teneurs en eau des verres interstitiels des produits des éruptions à dômes récentes de la Montagne Pelée.

Le tableau III.12 fait apparaître le lien entre la vésicularité des produits et la profondeur de fragmentation. Tout d'abord, il apparaît que les produits les plus vésiculés traduisent un dégazage plus profond que les produits les moins vésiculés. En effet, il apparaît que les produits entre 40 et 50 % de vésicularité traduisent un dégazage relativement profond dans le conduit (entre 750 m et 1300m). Au contraire, les produits faiblement vésiculés traduisent un dégazage très superficiel (moins de 250 m). Les teneurs en eau des échantillons des nuées de 1929 suggèrent bien que ces nuées auraient échantillonné une partie du conduit et pas seulement du de la partie interne du dôme.

En ce qui concerne les viscosités du liquide résiduel calculées précédemment, il n'est pas possible de les appliquer directement. En effet, Un magma est composé d'un liquide, de cristaux et de bulles. Son comportement n'est pas linéaire. De plus, on parle de viscosité apparente car celle-ci dépend de la vitesse de déformation. Au contraire, une liquide silicaté possède un comportement newtonien. On parle dans ce cas de viscosité dynamique. Pour estimer la viscosité apparente d'un magma il est nécessaire de prendre en compte la viscosité du liquide mais aussi de prendre en compte les effets des cristaux et des bulles. Il est donc indispensable d'estimer les effets des bulles et des cristaux. Pour y parvenir, il est possible d'utiliser des modèles de rhéologie de suspensions concentrées (Chong et al., 1971). La limitation de ce calcul est que les bulles sont considérées comme non déformables. Les résultats des calculs des viscosités apparentes des magmas sont reporté dans le tableau III.13. On observe sur ce tableau III.13 que les viscosités apparentes sont plus élevées de plusieurs ordres de grandeur que la viscosité du liquide résiduel. Ceci démontre le fort impact de la cristallinité sur la viscosité apparente du magma. On observe pas de différences significatives en terme de viscosité apparente entre les différents épisode éruptifs considérés. Cependant, ces viscosités apparentes sont probablement sur-estimées. En effet, notre calcul (Chong et al., 1971) considère que les bulles ne sont pas déformables et qu'elles participe donc à augmenter la viscosité. Cependant, il est probable que dans nos échantillons, les bulles se déforment sous l'effet des contraintes qu'entraîne la remontée du magma dans le conduit. Une étude expérimentale (Bagdassarov et Dingwell, 1992) montre que les bulles déformables diminuent significativement la viscosité apparente du magma. De même, plus les bulles sont nombreuses, plus l'effet sur la viscosité est importante.

En ce qui concerne les effets de la cristallinité et les effets de la présence des bulles dans le magmas, il apparaît qu'il est nécessaire de mieux comprendre le comportement des magmas sous contraintes. Plus particulièrement, L'acquisition de données expérimentales sur le comportement rhéologique des magmas (influence des bulles sur la viscosité, influence du taux de cristaux, étude des fabriques et des structures...) apparaît comme indispensable pour une meilleure compréhension des contraintes subies lors de la remontée des magmas dans le conduit volcanique.

	8 mai 1902			30 août 1902			Nuée de 1929		
	37B82	37B6	37B55	36V50	36V66	36V52	37N16	37N17	37N6
Vésicularité (% vol)	17	30	44	13	35	51	12	30	40
Teneur en eau KFT (% pds)	0.73	0.84	1.82	0.40	0.92	1.40	0.37	1.19	1.34
crystallinité	0.6	0.65	0.7	0.65	0.7	0.75	0.55	0.6	0.6
Viscosité du liquide résiduel^a (log Pa/s)	7.23	7.04	5.97	7.93	6.92	6.34	8.09	6.57	6.40
viscosité apparente^b (log Pa/s)	9.06	12.65	11.57	9.94	12.53	11.95	9.25	12.18	12.01

^a Calculée d'après Hess et Dingwell, 1996,

^b Calculée d'après Chong et al., 1971.

Tableau III.13 : Estimation des viscosités apparentes des magmas des éruptions récentes de la Montagne pelée.

Enfin, les résultats obtenus lors de l'étude préliminaire de décompression contrôlée montre tout le potentiel de ce type d'expériences pour des systèmes rhyolitiques et à basse pression. Cependant, le nombre limité d'expériences effectuées ne nous permet pas d'appréhender de manière complète tous les processus induits par la décompression. Pour cette étude, nous nous sommes limité volontairement à une étude des vésicularités mais il serait très intéressant de parvenir à mesurer d'autres paramètres comme par exemple les compositions chimiques des phases qui cristallisent en réponse à la décompression et de les comparer avec les compositions chimiques des microlites naturels mais aussi l'influence de cette cristallisation sur la composition du liquide résiduel. Ce genre d'étude pose des problèmes analytique du fait de la difficulté que l'on rencontre pour analyser les microlites et le verre interstitiel dans ces conditions. Il apparaît évident que seule ce genre d'étude peut nous permettre de comprendre les mécanismes de cristallisation des microlites et d'en comprendre leur origine.

Pour conclure sur l'étude de la dynamique de remontée des magmas dans le conduit, il est apparu que tous les mécanismes qui entrent en jeu se combinent et participent donc à rendre les systèmes difficiles à contraindre. C'est pourquoi, il est apparu qu'il est nécessaire d'isoler tous les mécanismes et d'en comprendre parfaitement les modalités avant de pouvoir contraindre avec certitude l'ensemble du système.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Rappel de la problématique

La compréhension de la dynamique des éruptions liées à des magmas andésitiques représente un enjeu majeur à l'heure actuelle en volcanologie. De part leur diversité dans les styles éruptifs qu'ils présentent, les volcans andésitiques représentent des systèmes difficiles à prévoir. Globalement, la dynamique d'une éruption peut s'acquérir au niveau de plusieurs zones. Pour comprendre un volcan andésitique, il est indispensable dans un premier temps de contraindre les conditions de stockage des magmas dans la chambre superficielle (pression, température, teneur en eau du liquide et conditions redox). Il est aussi indispensable de comprendre comment fonctionne la chambre et donc sa dynamique interne (chimie, convection, remplissage, ...).

Le second aspect à prendre en compte pour comprendre la dynamique d'un volcan est de déterminer les conditions et les modalités d'ascension des magmas dans le conduit volcanique. Plus particulièrement, il est indispensable de bien contraindre les modalités de dégazage du magma, le dégazage étant un facteur très important dans l'acquisition du style éruptif. Le second facteur à prendre en compte est la croissance des microlites en réponse à la décompression. En effet, la croissance des microlites augmente la viscosité apparente du magma dont le liquide résiduel est déjà très différencié et ainsi participe à freiner la remontée du magma et de ce fait peut jouer un rôle important dans la détermination du dynamisme.

Au cours de cette étude, nous nous sommes attaché à reproduire expérimentalement les conditions naturelles et à toujours appliquer et comparer les résultats expérimentaux avec les observations obtenues sur les produits naturels. Dans un premier temps, les expériences ont été menées en condition d'équilibre afin de simuler les conditions du réservoir magmatique superficiel responsable de l'éruption de 1440AD de la Soufrière de Guadeloupe, mais aussi dans des conditions expérimentales dynamiques par des expériences de décompression simulant la remontée des magmas dans le conduit volcanique lors des éruptions récentes de la Montagne Pelée.

Conditions pré-éruptive et dynamique de la chambre magmatique de la Soufrière de Guadeloupe

L'étude pétrographique, l'étude expérimentale et le couplage de ces deux approches ont permis de mieux comprendre les modalités de fonctionnement de la chambre magmatique responsable de l'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe. La caractéristique principale de cette éruption est l'émission d'une large gamme de compositions chimiques allant des andésites basiques aux dacites. La zonation des produits émis est interprétée comme représentant l'enregistrement d'un corps magmatique andésitique remobilisé par l'arrivée d'une injection d'un magma plus basique. La question que l'on s'est posée est : est ce que la zonation des produits émis est liée uniquement à une injection ponctuelle ou bien est liée à un mode de fonctionnement plus complexe de la chambre?

La combinaison de l'étude pétrographique avec les données expérimentales a permis de préciser les conditions pré-éruptives de l'éruption de 1440 AD mais aussi de mieux comprendre la dynamique de la chambre magmatique qui est responsable de cette éruption. Tout d'abord l'étude des phénocristaux a montré que leur composition peut varier au sein de la chambre. Il est difficile d'attribuer ces variations à une seule injection d'un magma chaud et basique, mais plutôt à un déséquilibre entretenu dans le réservoir. L'étude des verres naturels (inclusions vitreuses et verres interstitiels) confirme ce phénomène. En effet, on s'est aperçu que les inclusions vitreuses sont systématiquement plus différenciées que les verres interstitiels. Elles ont donc probablement enregistré un stade plus précoce de la chambre avant que celle-ci ne soit perturbée thermiquement et chimiquement. L'approche expérimentale couplée à l'étude des phénocristaux naturels a permis de contraindre les conditions pré-éruptives de l'andésite au sein de la chambre. La pression est estimée entre 1500 bars et 1700 bars qui équivaut à une profondeur comprise entre 6 et 7 km. La température est estimée à environs 875°C-900°C. La teneur en eau du liquide est proche de 5 % pds alors que les conditions redox sont légèrement oxydantes ($\Delta\text{NNO}+0.8$). La phase fluide est constituée à 93 % d'eau ce qui en fait l'espèce prédominante. Enfin, l'étude des compositions des phases expérimentales, et plus particulièrement l'étude des compositions des verres a permis de confirmer le caractère zoné de la chambre magmatique mais aussi de pouvoir en faire une première estimation et ainsi de proposer un modèle de fonctionnement de ce réservoir magmatique.

Ce travail sur la chambre magmatique superficielles de la Soufrière de Guadeloupe responsable de l'éruption de 1440 AD permet d'ouvrir plusieurs voies de recherche intéressantes. Tout d'abord, afin de déterminer avec plus de précisions les caractéristiques de la zonation de la chambre magmatique, il serait intéressant de mener une étude expérimentale (équilibre de phases) sur l'andésite basique. En effet, cela nous permettrait de déterminer un jeu de conditions dans lequel il peut être possible de reproduire les compositions des phases naturelles et ainsi contraindre plus précisément l'ampleur de la zonation de la chambre.

Le second aspect qui semble important à développer dans le futur sera de contraindre avec précision le laps de temps entre une injection majeure de magma basique et le déclenchement de l'éruption. De part leur sensibilité par rapport aux changements des conditions pré-éruptives, les plagioclases de l'andésite basique apparaissent comme étant des outils particulièrement bien adaptés à ce genre d'étude. En effet, l'étude détaillée de leur zonation peut permettre une approche des laps de temps entre injection et éruption (études expérimentales et modélisations des apports de chaleur). Ce type de résultats pourrait ainsi être appliqué pour la prévention des éruptions car les méthodes géophysiques sont capable de détecter des mouvements majeurs de magmas en profondeur et donc des déclenchements d'éruptions potentiels.

La dynamique des magmas andésitiques dégazés

L'étude des produits issus des dernières éruptions de type peléen de la Montagne Pelée nous a permis d'apporter des éléments de compréhension à propos de ce dynamisme. Il est apparu dans un premier temps que l'intensité du dynamisme éruptif ne semble pas liée à la texture des produits émis. Il a même été mis en évidence une très forte hétérogénéité des textures au sein d'un même épisode éruptif. Ainsi, pour obtenir une bonne idée des caractéristiques texturales des produits, un échantillonnage très fin et complet s'avère indispensable. Les études d'anisotropie de susceptibilité magnétique ont montré que comme pour les aspects texturaux, l'hétérogénéité des structures magnétiques des produits est très importante. L'étude ASM nous a permis d'observer que l'anisotropie magnétique des dômes est généralement différente de celle des produits de nuée. Cela implique donc que les nuées n'échantillonnent pas le dôme mais plutôt un niveau plus profond dans le conduit. Ce

phénomène s'observe même pour les nuées de 1929 qui pourtant sont identifiées comme provenant d'écoulement gravitaire d'un dôme.

La détermination des teneurs en eau des verres interstitiels des produits de nuées représentait un enjeu majeur pour la compréhension des modalités de dégazage des magmas rhyolitiques à basse pression ainsi qu'un "challenge" analytique. La combinaison de plusieurs méthodes analytiques nous a permis de mesurer de manière relativement précise ces teneurs en eau mais surtout il nous a été possible de démontrer une hétérogénéité importante de la teneur en eau au sein d'un même produit. Le second point important concerne la bonne corrélation entre la teneur en eau des produits et leur vésicularité. En effet, plus la teneur en eau dans le verre interstitiel est forte, plus le produit est vésiculé. Ceci tend donc à indiquer, considérant que le dégazage se déroule à l'équilibre dans le dynamisme peléen que plus un produit est vésiculé, plus il représente un dégazage profond dans le conduit.

L'apport des données expérimentales acquises sur les liquides rhyolitiques à basse pression, et plus particulièrement de la solubilité de l'eau a montré que les modèles de solubilité actuels n'étaient pas très bien contraints dans ces conditions particulières. Ces données sont indispensables pour effectuer une estimation relativement précise des profondeurs de dégazage. Enfin, les expériences de décompression à basse pression, malgré leur caractère préliminaire, ont montré que le dégazage s'effectue à l'équilibre et ce même pour des vitesses de remontée de magmas importantes (8 cm/s).

Ce travail sur les magmas dégazés de la Montagne Pelée a fait apparaître l'importance de combiner plusieurs approches pour en comprendre leur fonctionnement. En effet, de part leur complexité et leur diversité, les produits naturels sont très difficiles à distinguer en fonction du dynamisme de l'éruption.

En guise de conclusion à ce travail, il est important de remarquer que l'apport des données expérimentales et leur couplage avec les données provenant de l'étude des produits naturels représente un "plus" indéniable pour la compréhension de la dynamique des magmas aussi bien en conditions statiques que dynamiques. Ce genre d'approche est encore à développer.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Techniques analytiques mises en oeuvre

1.1. TECHNIQUE DE LA METHODE DE LA DIFFERENCE A 100% A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE POUR LA MESURE DE LA TENEUR EN EAU DES VERRES VOLCANIQUES

1.1.1) Présentation de la technique

Afin de déterminer la teneur en eau dans un verre silicaté, il est possible d'utiliser la technique de la différence à 100% à la microsonde électronique (Devine et al., 1995; Scaillet et al., 1995, Morgan et London, 1996). Cette technique n'est pas directe et nécessite l'utilisation de plusieurs verres standards dont on connaît parfaitement la teneur en eau que l'on a préalablement déterminée par titration Karl-Fischer et/ou par spectrométrie infra-rouge mais aussi la teneur exacte en alcalins (déterminée par absorption atomique). Ces standards doivent être de composition chimique proche de celle du verre que l'on souhaite analyser afin de limiter les erreurs dues aux effets de matrice mais aussi trempés à la même vitesse que les verres à analyser. A partir de ces standards et après corrections de la perte en alcalins, il est possible d'établir une droite de calibration de la teneur en eau des verres (figure A.1). Cette droite de calibration doit être déterminée lors de chaque séance analytique (au début et à la fin) afin de limiter les éventuelles erreurs dues à une dérive de la microsonde électronique au cours de la journée. Les conditions analytiques sont les suivantes:

- une tension d'accélération de 15kV,
- un courant échantillon de 6nA,
- un temps de comptage de 10 secondes sur chaque pic,
- Un faisceau d'électron défocalisé à 5*5 microns au minimum.

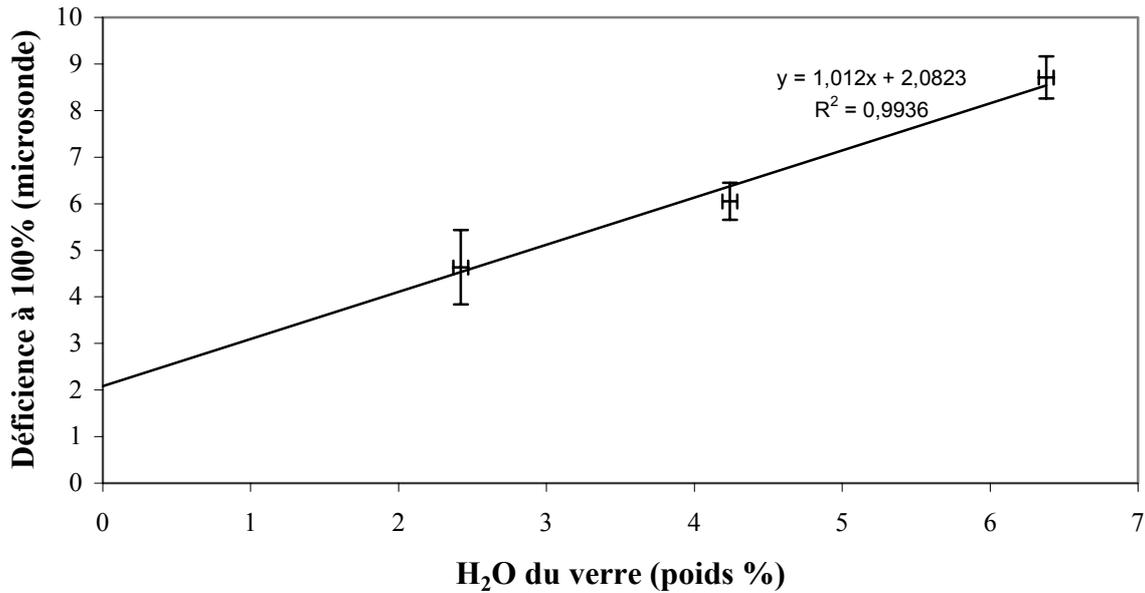


Figure A.1 : Exemple de droite de calibration de la teneur en eau dans les verres silicatés en fonction de la différence à 100%.

1.1.2) Avantages et limitations

Cette méthode est relativement facile à mettre en œuvre mais toutefois sa précision reste moyenne (de l'ordre de 0.5% poids). Mais surtout elle ne permet pas de mesurer des teneurs en eau inférieures à 1% poids (Devine et al., 1995). La résolution spatiale du faisceau électronique nécessite aussi des plages de verres de tailles supérieures à $5 \times 5 \mu\text{m}$ du fait de l'utilisation d'un faisceau électronique défocalisé. Il s'agit d'une méthode indirecte. Ceci nécessite dans la plupart des cas une observation et un repérage préalable des plages de verre au microscope électronique à balayage.

Du fait de sa facilité de mise en œuvre, cette technique est systématiquement utilisée pour la détermination des teneurs en eau des verres expérimentaux au sein de charges qui sont partiellement cristallisées, ce qui représente le cas général dans des expériences de type équilibre de phases).

1.2. LA TITRATION KARL FISCHER

1.2.1) Présentation de la méthode

La titration Karl-Fischer est une méthode d'analyse chimique très générale permettant de doser l'eau dans des échantillons de nature différente (liquide, solide et gazeux). Il s'agit d'une méthode particulièrement précise capable de doser des quantités d'eau de l'ordre du microgramme. Le dispositif utilisé ici, du type *Coulomètre KF DL37* de Mettler[®], est représenté sur la figure A.2.

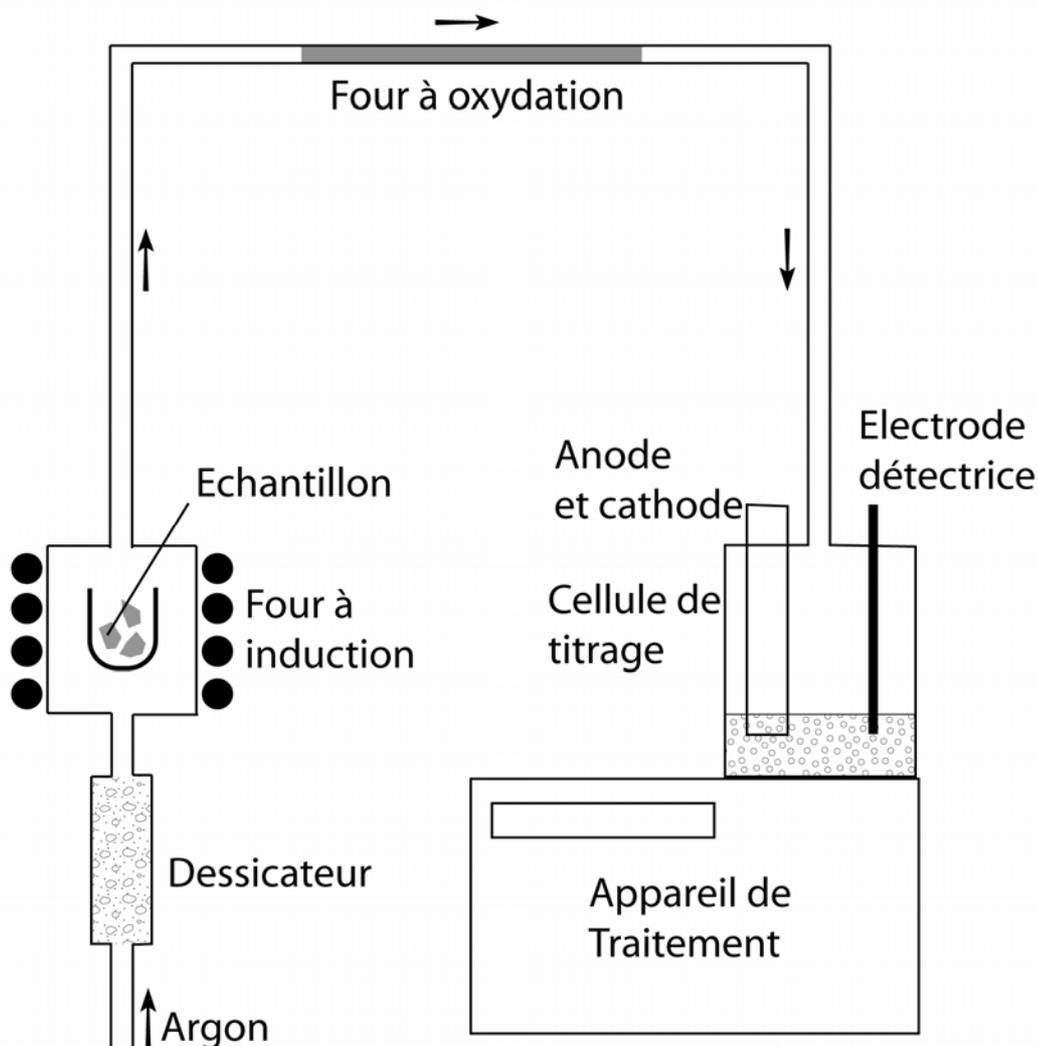
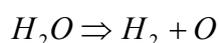
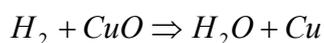


Figure A.2 : Schéma simplifié du dispositif analytique de titration Karl Fischer adapté à l'analyse de l'eau dans les verres silicatés.

Dans notre cas, l'appareillage est adapté pour le dosage de l'eau dans les verres silicatés. En effet, la cellule de titration est couplée à un four à induction qui permet de faire fondre les échantillons dans un creuset en platine. Cette fusion se fait en présence d'un flux d'argon pur préalablement séché par un passage dans des cartouches de pentoxyde de phosphore (P₂O₅), flux qui sert de vecteur à l'eau qui est extraite de l'échantillon par pyrolyse. Par la suite, ce mélange d'argon traverse un four à oxydation (CuO) à 150°C. En effet, à haute température, l'eau peut se dissocier en hydrogène et en oxygène suivant la réaction suivante :



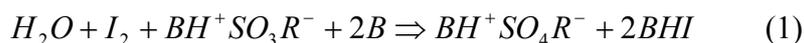
L'hydrogène qui arrive dans la cellule de titration n'est alors pas dosé par le procédé Karl-Fischer. Le four à oxydation sert donc à retransformer cet hydrogène en eau. Dans le détail, le four à oxydation est composé de particules d'oxyde de cuivre et est chauffé par l'intermédiaire d'un fil chauffant enroulé autour du four. Ce fil chauffant est destiné à améliorer la cinétique de la réaction entre l'hydrogène et l'oxyde de cuivre.



1.2.2) Principe chimique du dosage Karl-Fischer

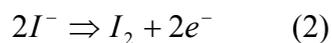
Le principe de dosage utilisé ici est la méthode coulométrique.

La réaction Karl Fischer qui permet de doser l'eau présente dans les échantillons est basée sur une réaction d'oxydo-réduction faisant intervenir l'eau, l'iode ainsi que d'autres composés provenant des réactifs Karl Fischer. La réaction globale du dosage peut s'exprimer de la façon suivante :



Les réactifs de cette réaction, à part l'eau, subissent des transformations antérieures à cette réaction finale. En effet, l'iode (I₂) n'est ni présente dans l'anolyte, ni dans le catholyte.

Dans ces réactifs, l'iode se trouve sous la forme d'ion iodure (I^-). L'iode qui réagit avec l'eau dans la réaction (1) est donc produite au niveau de l'anode suivant l'oxydation suivante :



Les autres composés présents dans l'équation (1), comme la base (B) ou $BH^+SO_3R^-$ proviennent de la transformation des réactifs Karl Fischer au niveau de la cathode. La nature de ces réactions n'est pas complètement documentée en raison du secret professionnel et des brevets qui en découlent.

Tant que de l'eau arrive dans la cellule de titration, l'iode produite suivant la réaction (2) réagit immédiatement avec l'eau suivant la réaction (1). D'après la loi de Faraday, la quantité d'iode formée est proportionnelle au courant d'électrolyse. Dans la réaction (1), I_2 et H_2O réagissent dans le rapport 1:1. Comme une mole d'eau (18g) correspond à $2 \cdot 96500$ coulombs; la quantité de courant consommée par milligramme d'eau est de 10.72 coulombs. La consommation totale de courant nécessaire à la réaction revient donc à une mesure de la quantité globale d'eau. Connaissant précisément la masse de l'échantillon introduit, on peut calculer facilement le pourcentage en poids d'eau. Pour chaque titration, on obtient un pyrogramme (figure A.3) qui permet de contrôler la qualité de la mesure et aussi la stabilité du bruit de fond qui est une garantie d'une bonne précision de mesure.

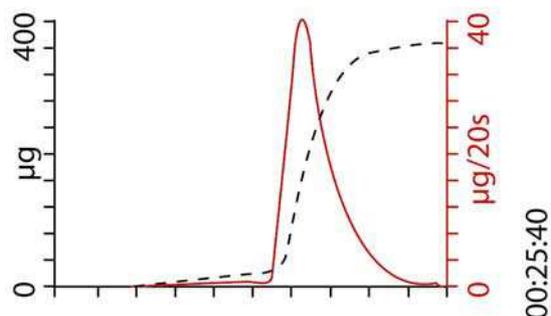


Figure A.3 :Exemple de pyrogramme obtenu lors d'une titration Karl Fischer (en rouge : quantité d'eau en microgramme mesurée pendant 20 secondes, en pointillés noirs : courbe cumulée de la quantité d'eau en microgramme. La durée totale de la titration est indiquée en bas à droite).

1.2.3) Avantages et limitations

La titration Karl Fischer offre l'avantage d'être une méthode absolue qui ne nécessite à priori pas d'utilisation de verres standards ce qui peut constituer un gain de temps. De plus, la précision est très bonne et ce même pour de très faibles teneurs en eau, de l'ordre de ± 0.1 % poids (Westrich, 1987, Behrens et al., 1996, Holtz et al., 1992; Behrens, 1995; Holtz et al., 1995). Malheureusement, cette méthode n'offre pas que des avantages. En effet, il s'agit d'une méthode globale et destructrice ce qui ne renseigne pas sur les éventuelles hétérogénéités au sein d'un même échantillon. De plus, pour de faibles teneurs en eau, elle nécessite une quantité assez importante de matériel ($>50\text{mg}$) pour s'assurer d'une bonne précision de mesure. Enfin, cette méthode reste adaptée aux verres qui ne contiennent pas de cristaux car la masse des cristaux (supposés anhydres) entraînerait inévitablement une sous-estimation de la teneur en eau et imposerait d'utiliser un facteur de correction qui nécessite une détermination très précise du taux de cristallinité.

Un point critique qui concerne toutes les techniques de mesure de quantité d'eau par déshydratation d'un échantillon de verre consiste à savoir si oui ou non l'on a bien extrait toute l'eau de celui-ci. Des mesures par spectroscopie infra-rouge sur des échantillons de verres déjà déshydratés ont montré qu'il restait systématiquement 0.1 ± 0.05 % pds dans l'échantillon

après la pyrolyse (Behrens, 1995). C'est pourquoi, il est indispensable de corriger chaque valeur obtenue par titration KFT en ajoutant cette valeur de 0.1 % pds. De ce fait, il est indispensable de coupler des mesures de titration Karl-Fischer avec d'autres méthodes ponctuelles et non destructrices (spectroscopie infra-rouge, microsonde ionique et électronique).

1.3. PRINCIPE DE LA DETERMINATION DE LA TENEUR EN EAU DES VERRES VOLCANIQUES PAR L'UTILISATION DE LA MICROSONDE IONIQUE

L'utilisation de la microsonde ionique pour la détermination de teneur en eau remonte au milieu des années 1970. Hinthorne et Andersen, 1975 sont les premiers à avoir déterminé des teneurs dans des silicates par sonde ionique. Le principe de leur méthode de détermination de l'eau est de construire une courbe de calibration du rapport H^+/Si^+ vs. H_2O en % poids en utilisant des minéraux standards dont la teneur en eau est déjà connue par d'autres méthodes. Cependant Delaney et Karsten, 1981 ont déterminée trois courbes différentes de calibration de H^+/O^+ vs. H_2O en % poids pour trois verres de composition basaltique, albitique et rhyolitique. Cette étude a donc permis de démontrer l'importance de l'effet de la composition chimique sur la précision des mesures par sonde ionique.

La procédure analytique que l'on utilise lors de cette étude est décrite en détail dans Deloule et al., 1995 et Ihinger et al., 1994.

Dans un premier temps, la construction de la courbe de calibration nécessite la préparation de plusieurs verres standards de teneurs en eau connues mais aussi de composition quasiment identique à celle des verres naturels dont on souhaite déterminer la teneur en eau.

1.3.1) Préparation des verres standards

Cinq verres standards avec cinq teneurs en eau différentes ayant la composition du verre de matrice des produits de l'éruption de P1 de la Montagne Pelée (650 BP) ont été préparés dans une autoclave à chauffage interne de type Basset. Des blocs de verres synthétiques anhydres (prélevé à partir d'un verre préparée par la Compagnie Schott®) de tailles millimétriques ont été placés avec de l'eau pure dans des capsules en platine hermétiquement soudées aux deux extrémités. Notre but est de balayer une gamme de teneur en eau qui se situe entre 0 et 4% poids. La quantité d'eau introduite dans les capsules correspond exactement à la teneur en eau souhaitée (expérience en sous-saturation). Ces capsules sont ensuite placées dans l'autoclave à chauffage interne. Les conditions expérimentales d'hydratation sont les suivantes : la pression est de 2 kbars, la température de

1200°C et la durée de l'hydratation est de 7 jours. A la fin de l'expérience une trempe isobare (arrêt du four et maintien de la pression constante) est effectuée afin d'éviter la nucléation de bulles. Par la suite, chaque verre standard est analysé à la microsonde électronique et sa teneur en eau est mesurée par titration Karl Fischer (méthode décrite dans le paragraphe précédent) et par spectrométrie infra-rouge, ce qui nous permet de nous assurer de l'homogénéité des verres. Le tableau A.1 résume l'ensemble des analyses. Il apparaît clairement un phénomène de perte en fer dans nos échantillons. Ceci s'explique par l'utilisation de capsule en platine qui forme un alliage avec le fer du liquide. On observe que plus la teneur en eau du verre est élevée, plus la perte en fer est importante.

	P (kbar)	T (°C)	SiO ₂ ^a (%pds)	TiO ₂ ^a (%pds)	Al ₂ O ₃ ^a (%pds)	FeO ^a (%pds)	MgO ^a (%pds)	MnO ^a (%pds)	Na ₂ O ^a (%pds)	CaO ^a (%pds)	K ₂ O ^a (%pds)	Total	H ₂ O ^c (%pds)
Pel0^b			76.33	0.29	13.33	2.24	0.45	0.10	2.93	2.43	1.89	100	0
Pel0.5	2	1200	77.60	0.32	13.63	0.14	0.41	0.05	3.50	2.43	1.92	100	0.6
Pel1	2	1200	75.69	0.31	14.43	0.68	0.52	0.09	3.50	2.91	1.87	100	0.9
Pel2	2	1200	77.43	0.27	13.54	0.32	0.46	0.03	3.52	2.47	1.96	100	2
Pel3	2	1200	77.52	0.31	13.70	0.03	0.43	0.09	3.35	2.62	1.94	100	3.2
Pel4	2	1200	77.67	0.30	13.67	0.03	0.45	0.19	3.29	2.41	1.99	100	4.1

^a Moyenne de 10 analyses par microsonde électronique (Cameca[®] SX50, laboratoire BRGM, CNRS d'Orléans) avec corrections de la perte en alcalins sous un faisceau défocalisé à 5x5µm,

^b Verre de départ anhydre (Schott[®]),

^c Moyenne de 3 titrations Karl Fischer pour chaque standard.

Tableau A.1 : compositions chimiques et teneurs en eau des verres standards.

1.3.2) Procédure analytique sur les verres standards

Toutes les mesures ont été réalisées sur la microsonde ionique Cameca[®] IMS 3f du CRPG de Nancy en collaboration avec Etienne Deloule.

Des fragments de verres standards sont montés dans une résine époxy. Cette pastille de standards est préalablement polie, avant d'être métallisée à l'or afin d'assurer une bonne conduction électrique. Pour minimiser l'adsorption d'eau ambiante, la pastille qui contient les standards et les échantillons est stockée dans une étuve à 70°C. Pendant les analyses, un piège à azote liquide est utilisé pour ôter toutes humidités instrumentales.

Des d'ions primaires O⁻ sont fabriqués dans un duoplasmatron par décharge électrique dans un gaz et accélérés par une tension d'accélération. Ils sont ensuite focalisés pour produire un faisceau de 10µm de diamètre. Ce faisceau frappe alors l'échantillon avec un angle d'incidence de 45°. Sous l'effet de ce bombardement, une zone de l'échantillon dont on contrôle la taille, est pulvérisée et émet une partie de ses éléments constitutifs sous la forme d'ions positifs ou négatifs (appelés ions secondaires). Ces ions secondaires sont alors extraits

par une tension (positive ou négative selon la polarité des ions que l'on souhaite extraire) appliquée entre l'échantillon et une lentille (lentille d'immersion) et analysés dans la partie secondaire de la sonde par un secteur électrostatique et magnétique. Ils sont soit projetés sur un écran fluorescent qui permet d'observer "l'image ionique" de l'échantillon, soit comptés sur une cage de Faraday ou bien un multiplicateur d'électrons (Chaussidon, 1988).

Pour la mesure des teneurs en eau, les isotopes $^1\text{H}^+$, $^{29}\text{Si}^+$ et $^{30}\text{Si}^+$ sont mesurés. Les éventuelles interférences ou bien les problèmes instrumentaux sont contrôlés par le calcul du rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{30}\text{Si}$ qui doit être égal à 1.6 (Figure A.4). Ceci nous permet donc de nous assurer de la bonne qualité des analyses. Il est aussi systématiquement observé que le rapport H^+/Si^+ dans les verres silicatés décroît rapidement dans les premières minutes de la mesure pour finalement atteindre un palier (Deloule et al., 1995). Par conséquent, le rapport isotopique H^+/Si^+ doit être calculé lorsque le palier est atteint, en ignorant la baisse initiale de ce rapport.

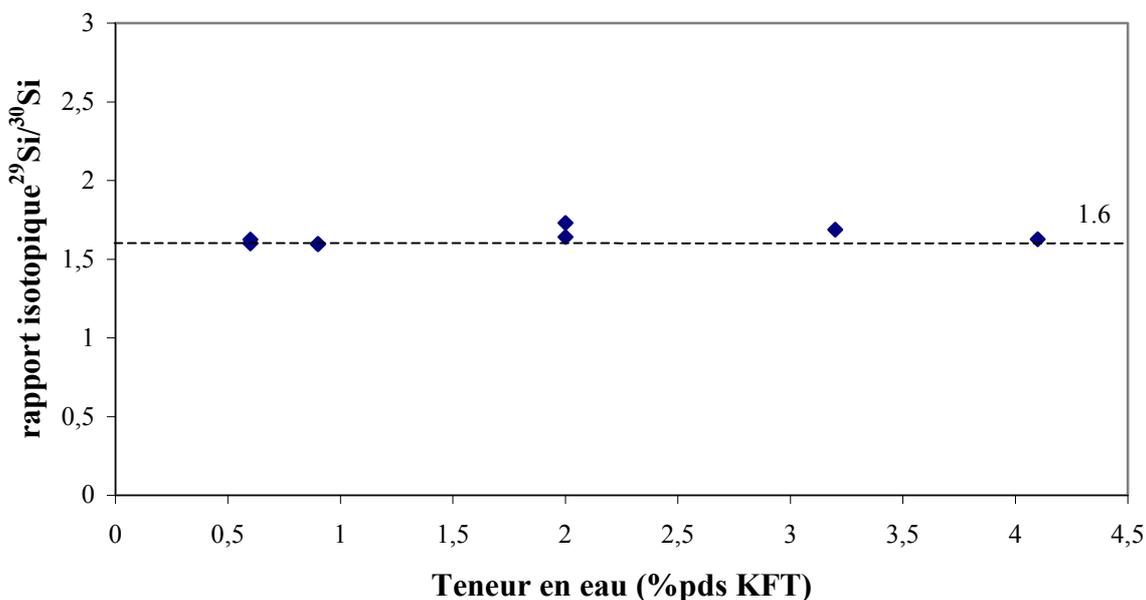


Figure A.4 : rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{30}\text{Si}$ des verres standards en fonction de leur teneur en eau mesurée par titration Karl Fischer.

Après avoir vérifié la qualité de nos analyses sur les standards, il nous est possible de construire la courbe de calibration (figure A.5). Il apparaît sur cette figure

A.5 une relation linéaire entre la teneur en eau et le rapport isotopique $H/^{30}Si$. Il nous est alors facile de déterminer l'équation de cette droite par régression linéaire.

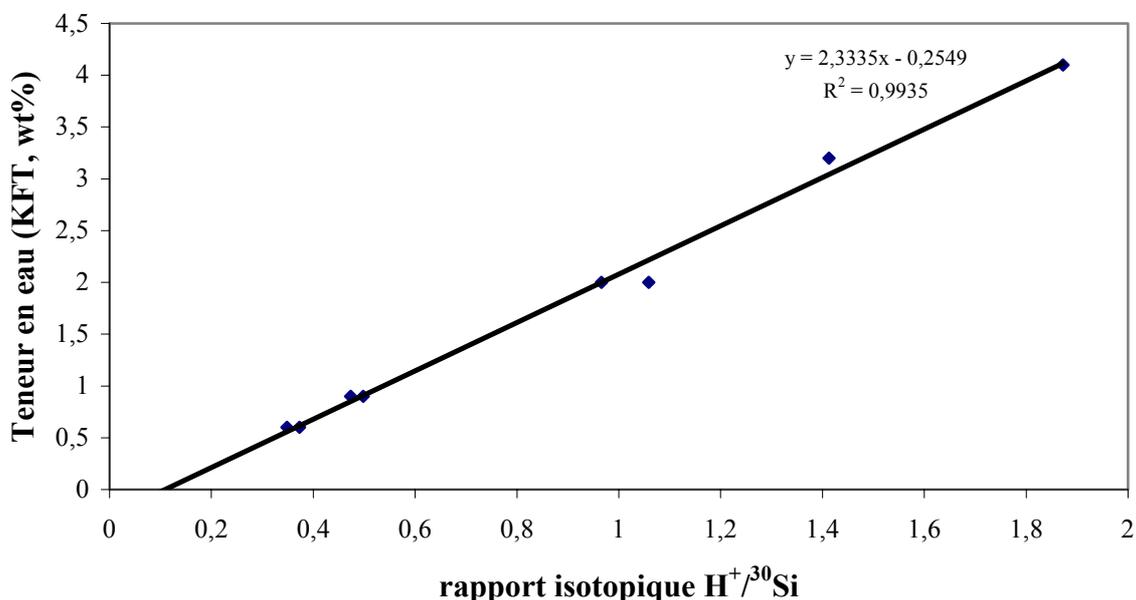


Figure A.5 : Courbe de calibration de la teneur en eau dans les verres standards en fonction du rapport isotopique $H/^{30}Si$.

Une fois la droite de calibration obtenue, on peut mesurer le rapport $H/^{30}Si$ dans les échantillons naturels dont on ne connaît pas la teneur en eau et calculer cette teneur en eau à partir de la régression linéaire obtenue sur les verres standards.

1.3.3) Avantages et limitations de la technique

le principal avantage de la détermination de la teneur en eau dans des verres silicatés à la microsonde ionique est la très bonne résolution spatiale du faisceau d'ion ($<20\mu m^2$). Ceci permet donc d'analyser des plages de verre ou bien même des inclusions vitreuses de très petites tailles. De plus, si l'on se base sur la bonne reproductibilité des analyses, la microsonde ionique apparaît comme étant un outil extrêmement précis (imprécision inférieure à 5% pour des teneurs en eau supérieures à 1 % poids).

Le principal désavantage de l'utilisation de la sonde ionique est que son accès reste assez difficile. De plus, elle nécessite l'utilisation de standards de même composition que le produit que l'on souhaite analyser à cause de l'effet de matrice qui peut être important. Pour

une excellente précision de mesure, il est même fortement conseillé que les standards et les échantillons soient sur le même montage époxy. Enfin, la métallisation à l'or des échantillons peut poser des problèmes de repérage car l'or est optiquement opaque. Ce problème n'est pas très gênant pour les verres standards mais peut devenir très pénalisant pour des verres volcaniques partiellement cristallisés. Le repérage des plages de verre impose une observation et un repérage précis avant la métallisation au microscope optique mais aussi au microscope électronique à balayage. En effet, seul le MEB nous permet de voir les cristaux de plagioclase dans un verre de composition rhyolitique (figure A.6). Une grande partie de la qualité des résultats dépend de cette phase de repérage.

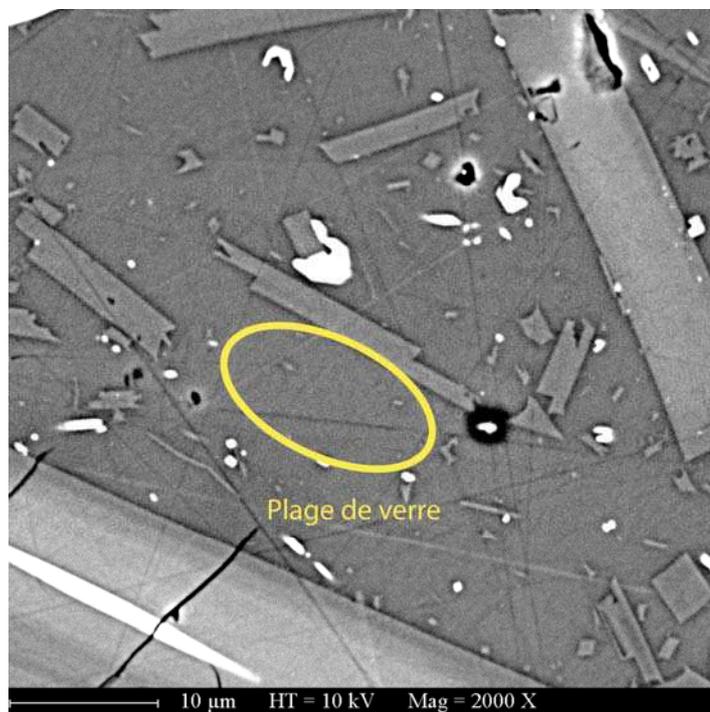


Figure A.6 : Exemple de repérage au microscope électronique à balayage d'une plage de verre (ellipse jaune) au sein d'un échantillon naturel issu d'une nuée de l'éruption de 1929 de la Montagne Pelée. Les plagioclases apparaissent en gris clair.

1.4. PRINCIPE DE LA DETERMINATION DE LA TENEUR EN EAU DES VERRES VOLCANIQUES PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORME DE FOURIER (FTIR)

L'eau contenue dans les verres silicatés peut être mesurée par spectrométrie infra-rouge (Stolper, 1982; Newman et al., 1986; Anderson et al., 1989; Pandya et al., 1992; Devine et al., 1995; Behrens et al., 1996; Ohlhorst et al., 2001; Schmidt et al., 2001, Silver et Stolper, 1989). Cette méthode permet d'observer la spéciation de l'eau (H₂O – OH) mais aussi de doser d'autres espèces volatiles telles que le CO₂; le Cl, le F...

1.4.1) Bases théoriques de la spectroscopie infra-rouge

Avant d'utiliser une méthode analytique, il est important d'en comprendre les bases. Le but de ce paragraphe n'est pas de décrire en détail la spectroscopie infra-rouge mais plutôt de rappeler certaines bases indispensables.

Tout d'abord, lors d'une mesure d'absorption infra-rouge, lorsqu'un faisceau infra-rouge avec une intensité d'incidence I_0 traverse un échantillon d'épaisseur d , celui-ci est atténué à la fréquence vibrationnelle ν_i par des interactions avec les espèces absorbantes dans l'échantillon. Ces interactions avec les dipôles moléculaires oscillants et les absorptions se produisent à des fréquences correspondant aux énergies de transitions vibrationnelles.

Les spectres d'absorptions sont calculés à partir des intensités mesurées de la lumière transmise :

$$A = -\log \frac{I_t}{I_0}$$

où A est l'absorbance, I_t l'intensité de la lumière transmise et I_0 l'intensité de la lumière incidente.

L'absorbance est directement reliée à la concentration de l'espèce qui absorbe par une loi de Bouguer-Lamber-Beer :

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-c\epsilon d}$$

où c est la concentration de l'espèce qui absorbe (mol/l), ϵ est le coefficient d'extinction molaire (l/mol/cm) et d est l'épaisseur de l'échantillon (cm).

1.4.2) Principe de la méthode de mesure des teneurs en eau

Dans la pratique, on d'utilise dans la majorité des cas les bandes d'absorption à 5230 cm^{-1} (H_2O) et 4500 cm^{-1} (OH) pour la mesure de la teneur en eau dans des verres silicatés. Il est aussi possible dans certains cas (échantillons peu riches en eau ou très minces) d'utiliser la bande fondamentale d'élongation des OH à 3570 cm^{-1} (Stolper, 1982; Newman et al., 1986; Ihinger et al., 1994).

La teneur en eau ($C_{\text{H}_2\text{O}}$) d'un échantillon dosée par spectrométrie infrarouge est donnée par la relation suivante (Stolper, 1982 et Silver et Stolper, 1989, Ohlhorst et al., 2001), dérivée de la loi de Bouguer-Lambert-Beer :

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{d \times \rho} \times \left(\frac{E_{5200}}{\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{E_{4500}}{\varepsilon_{\text{OH}}} \right)$$

où,

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/mol) est la masse moléculaire de l'eau pure, soit 18.02g/mol,

d (cm) est l'épaisseur de l'échantillon,

ρ (g/l) est la masse volumique de l'échantillon,

E_{5200} et E_{4500} (unité d'absorbance) sont les absorbances des bandes à 5200 et 4500 cm^{-1} , respectivement eau moléculaire (H-O-H) et eau dissoute sous la forme de groupements hydroxyles (T-O-H),

$\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ et ε_{OH} (l/mol/cm) sont les coefficients d'absorbance de référence respectivement de l'eau moléculaire et de l'eau dissoute sous la forme de groupements hydroxyles.

Les coefficients d'absorbance $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ et ε_{OH} correspondent aux ordonnées à l'origine des équations des droites ci-dessous, déterminées par des verres standards de composition la plus proche possible de nos échantillons et de teneur en eau connue (Behrens et al., 1996) :

$$\frac{M_{\text{H}_2\text{O}} \times E_{5200}}{d \times \rho \times C_{\text{H}_2\text{O}}} = \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}}{\varepsilon_{\text{OH}}} \times \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} \times E_{4500}}{d \times \rho \times C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\frac{M_{\text{H}_2\text{O}} \times E_{4500}}{d \times \rho \times C_{\text{H}_2\text{O}}} = \varepsilon_{\text{OH}} - \frac{\varepsilon_{\text{OH}}}{\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} \times E_{5200}}{d \times \rho \times C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Pour la détermination des coefficients d'absorption des verres de composition rhyolitique, nous avons décidé utiliser les mêmes verres standards que pour les dosages de l'eau par microsonde ionique (voir paragraphe précédent pour la description de la préparation de ces verres). Leurs compositions chimiques ainsi que leurs teneurs en eau sont rappelées dans le tableau A.2. Afin de déterminer de la manière la plus précise possible les coefficients d'absorbance pour cette composition rhyolitique, il est nécessaire au préalable de parfaitement déterminer certains paramètres sur ces verres standards :

- La teneur en eau (C_{H_2O}) :

Les teneurs en eau de tous nos verres standards ont été déterminées par titration Karl-Fischer (voir annexe A.II). Le résultat final correspond à la moyenne de 3 titrations (tableau A.2). La précision de ces mesures est estimée à $\pm 0.15\%$.

	Teneur en eau (% pds)
Pel0.5	0.6
Pel1	0.8
Pel1.5	1
Pel2.5	3.2
Pel3.5	4.1

Tableau A.2 : synthèse des teneurs en eau (en % pds) obtenues par titration Karl-Fischer (moyenne de 3 titrations) sur nos verres standards.

- L'épaisseur des échantillons (d) :

Pour les mesure en spectrométrie infrarouge en transmission, les échantillons doivent être préalablement préparés en lames polies sur les deux faces. Cette préparation est importante et l'épaisseur de la lame double polie est un facteur que l'on doit précisément connaître. Pour effectuer cette mesure, nous avons utilisé une platine micrométrique sous microscope. Cette installation permet des mesures extrêmement précises de l'ordre du micromètre. Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau A.3.

	Épaisseur (d) en μm
Pel0.5	150
Pel1	155
Pel1.5	215
Pel2.5	140
Pel3.5	278

Tableau A.3 : Mesures des épaisseurs en microns des lames doubles polies à la platine micrométrique sous microscope.

- Les densités (ρ) :

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer les densités de nos verres standards. La première est la méthode de la double pesée dans l'air et dans l'eau selon le principe d'Archimède. Cette méthode est facile à mettre en œuvre mais est souvent limitée par la faible quantité de verre qui rend la pesée dans l'eau imprécise. De nombreux travaux ont été menés sur les mesures de densité des verres silicatés en fonction de leur teneur en eau et ces données expérimentales ont permis l'élaboration de modèles (Knoche et al., 1995; Richet et al., 2000) qui permettent des prédictions relativement satisfaisantes des densités. Dans notre cas, nous avons utilisé le modèle de Richet et al., 2000. Les résultats de ces densités sont reportés dans le tableau A.4.

	Densité (ρ) en g/cm^3
Pel0.5	2.43
Pel1	2.42
Pel1.5	2.41
Pel2.5	2.40
Pel3.5	2.38

Tableau A.4 : Calcul des densités en g/cm^3 de nos verres standards d'après Richet et al., 2000.

- Les absorbances des bandes E_{5200} et E_{4500} (unité d'absorbance) :

Ces absorbances sont directement mesurées à partir des spectres d'absorption pour chaque verre standard (figure A.8). Il s'agit en fait de mesurer la hauteur des pics à 5200 et 4500 cm^{-1} .

Ces hauteurs sont mesurées entre la valeur maximale du pic et la ligne de base du spectre (figure A.7). Les valeurs d'absorbance mesurées sont reportées dans le tableau A.5.

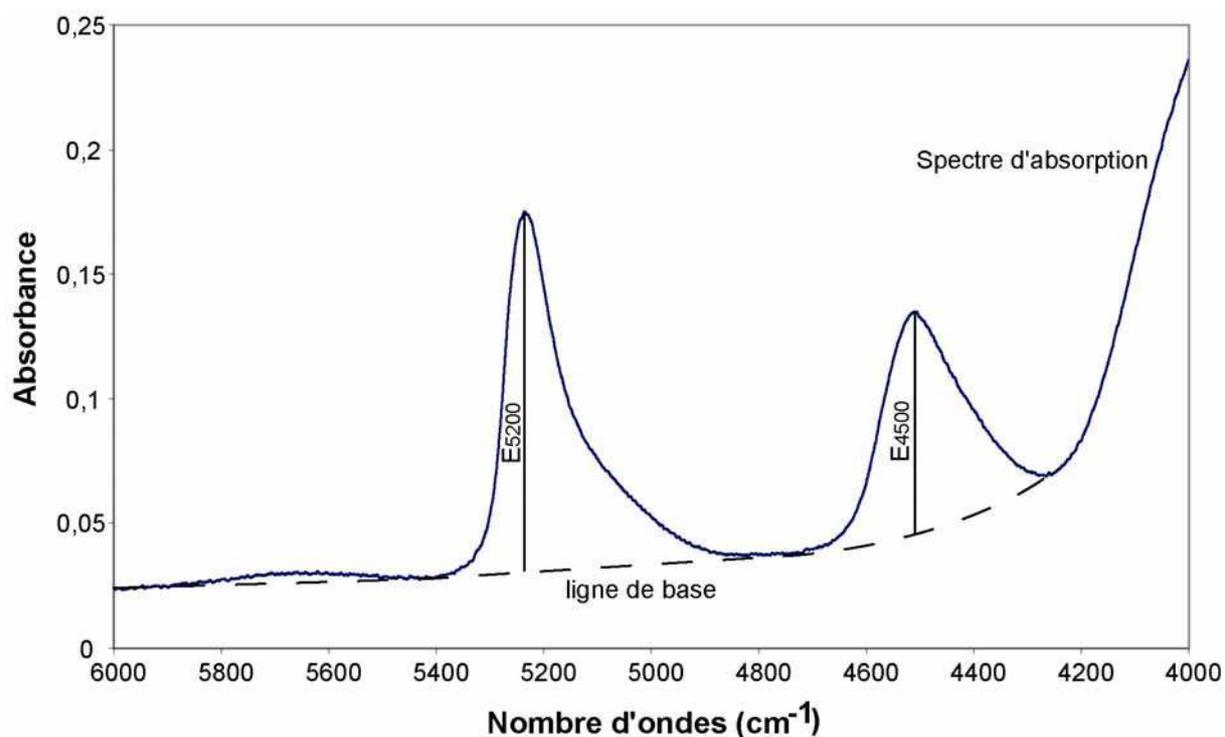


Figure A.7 : Modélisation de la ligne de base d'un spectre d'absorption et mesure de E_{5200} et E_{4500} pour un verre silicaté hydraté (4.1 % pds).

	E_{5200} (unité d'absorbance)	E_{4500} (unité d'absorbance)
Pel0.5	0.0044	0.0011
Pel1	0.0040	0.0184
Pel1.5	0.0085	0.0313
Pel2.5	0.0548	0.0348
Pel3.5	0.1440	0.0830

Tableau A.5 : Détermination des absorbances E_{5200} et E_{4500} de nos verres standards d'après les spectres de la figure A.8.

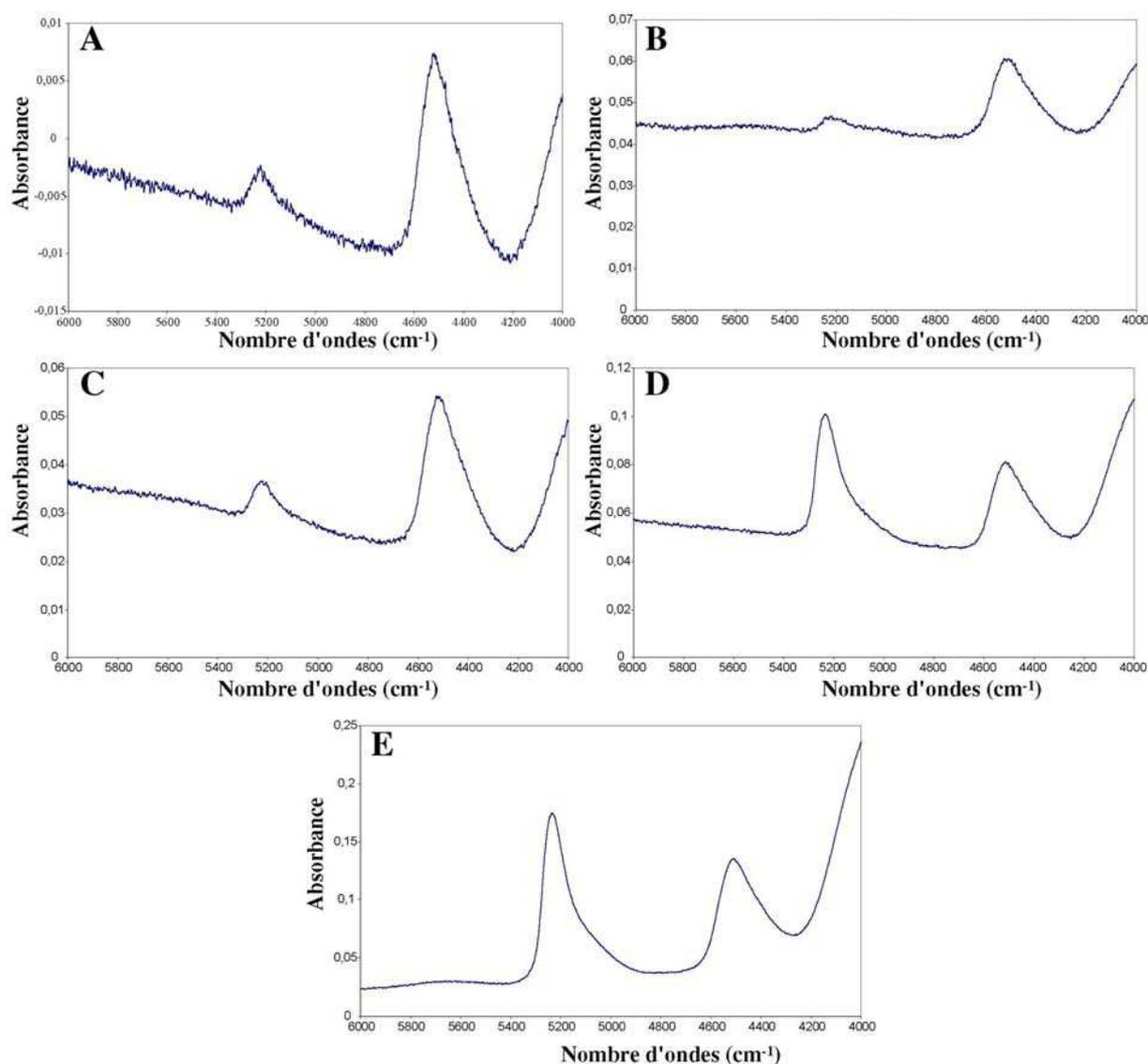


Figure A.8 : Spectres d'absorption infrarouge de nos cinq verres standards. **A** : 0.6%pds, **B** : 0.8%pds, **C** : 1%pds, **D** : 3.2%pds, **E** : 4.1%pds. Les échelles en absorbance sont différentes pour chaque spectre.

- Homogénéité des standards.

Le dernier paramètre auquel il est nécessaire de prêter attention est l'homogénéité de la teneur en eau au sein d'un même standard. La spectrométrie infrarouge est l'outil idéal et surtout le plus rapide pour vérifier cette homogénéité. Pour chaque verre standard, cinq points d'analyse ont été effectués en différents endroits. La figure A.9 représente cinq spectres d'absorption infrarouge qui ont été obtenus sur l'échantillon Pe13.5 (4.1 %poids d'eau) en différents endroits sur celui-ci. On remarque sur cette figure que les hauteurs des pics à 5200 et 4500 cm⁻¹ sont similaires quel que soit l'endroit analysé. La hauteur de la ligne de base des

pics est différente mais ceci n'est dû qu'à des légères variations dans l'épaisseur de la lame double polie et non à des variations de teneur en eau.

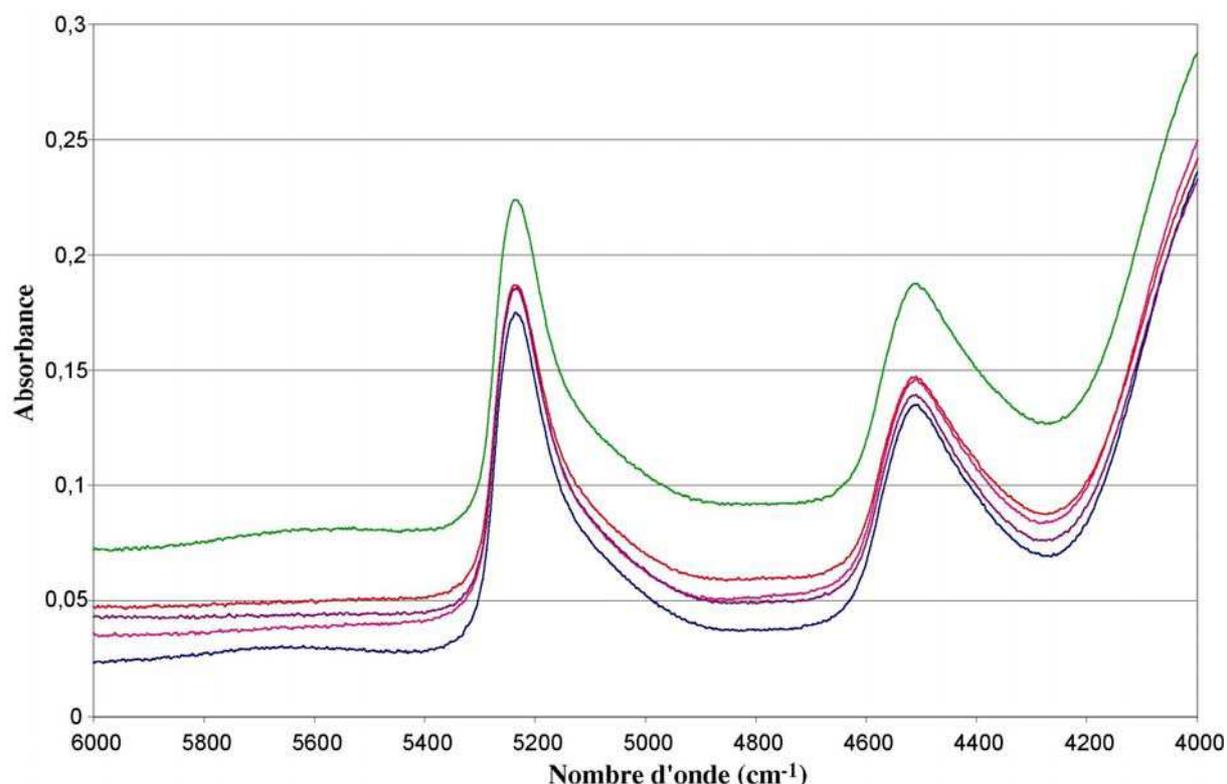


Figure A.9 : spectres d'absorption infrarouge obtenus sur le standard Pel3.5 (4.1% pds d'eau) en différents endroits montrant l'homogénéité de celui-ci.

Le tableau A.6 récapitule l'ensemble des paramètres qui nous sont utiles pour la détermination des coefficients d'absorbance de notre verre rhyolitique.

	Teneur en eau (% poids)	Epaisseur (d) en μm	Densité (ρ) en g/cm^3	E_{5200} (unité d'absorbance)	E_{4500} (unité d'absorbance)
Pel0.5	0.6	150	2.43	0.0044	0.0011
Pel1	0.8	155	2.42	0.0040	0.0184
Pel1.5	1	215	2.41	0.0085	0.0313
Pel2.5	3.2	140	2.40	0.0548	0.0348
Pel3.5	4.1	278	2.38	0.1440	0.0830

Tableau A.6 : Récapitulatif des caractéristiques de nos verres standards.

A partir des données du tableau A.6, il nous est possible de déterminer les coefficients d'absorbance pour cette composition de verre. Ces coefficients sont calculés à partir de la figure A.10 et on obtient :

$$\epsilon_{H_2O}=1.75 \text{ l/mol/cm}$$

$$\epsilon_{OH}=1.35 \text{ l/mol/cm}$$

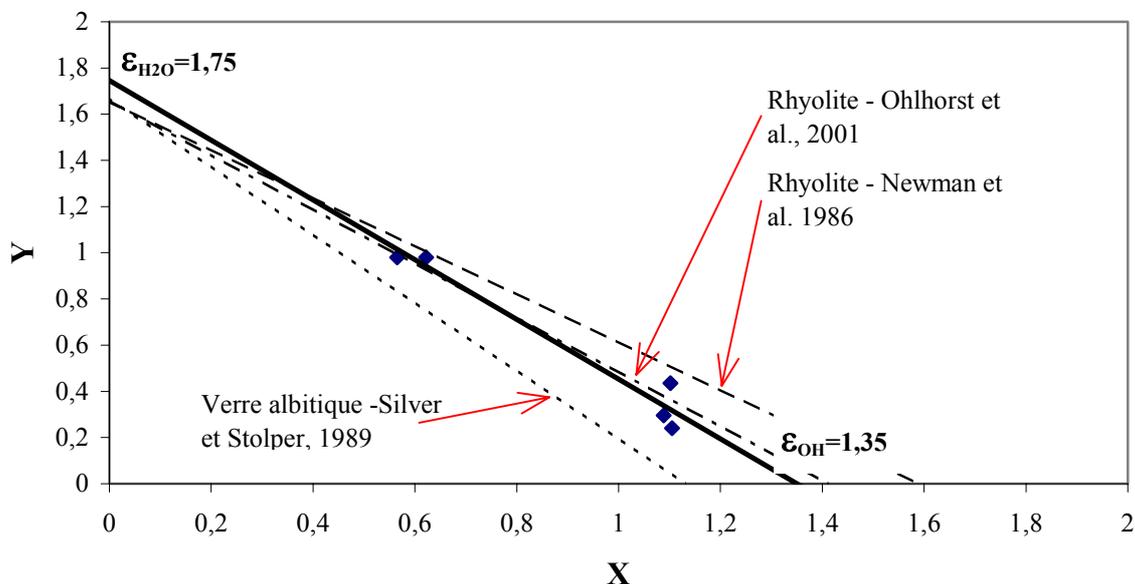


Figure A.10 : Détermination graphique des coefficients d'absorbance ϵ_{H_2O} et ϵ_{OH} à partir de nos verres standards et comparaison avec des données issus de la littérature,

$$\text{où, } Y = \frac{18.02 \times E_{5200}}{d \times \rho \times C_{H_2O}} \text{ et } X = \frac{18.02 \times E_{4500}}{d \times \rho \times C_{H_2O}}$$

Si l'on compare nos coefficients d'absorbances avec ceux déterminés par Newman et al., 1986; Silver et Stolper, 1989; Ohlhorst et al., 2001, (figure A.10 et tableau A.7) pour des compositions rhyolitiques et albitiques, on note un bon accord entre tous ces coefficients. Les petites différences que l'on peut observer sur la figure A.10 peuvent être attribuées aux légères différences de composition chimique entre notre rhyolite et celle de Newman et al., 1986. Par contre, l'accord est quasiment parfait avec les données sur la rhyolite d'Ohlhorst et al., 2001 qui possède une composition proche de la notre (tableau A.7). Ceci confirme donc la forte influence de la composition chimique des verres sur les coefficients d'absorbance et confirme aussi la bonne qualité de notre détermination à partir de nos standards. Par conséquent, pour s'assurer d'une bonne qualité de mesure en infrarouge, il apparaît indispensable d'utiliser des standards strictement identiques en terme de composition chimique au verre naturel que l'on souhaite étudier.

	SiO ₂ (%pds)	TiO ₂ (%pds)	Al ₂ O ₃ (%pds)	FeO (%pds)	MgO (%pds)	Na ₂ O (%pds)	CaO (%pds)	K ₂ O (%pds)	Tot.	ε5200	ε4500
VM^a	76.33	0.29	13.33	2.24	0.45	2.93	2.43	1.89	100	1.75	1.35
Ohlhorst et al., 2001	77.04	0.11	12.76	0.68	0.08	4.07	0.58	4.79	100	1.66	1.41
Silver et Stolper, 1989	68.05	n.c.	19.98	0.03	n.c.	11.60	0.16	0.18	100	1.67	1.13
Newman et al., 1986	77.58	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	1.62	1.58

^a Moyenne pour chaque oxyde de 10 analyses par microsonde électronique (Cameca® SX50, laboratoire BRGM, CNRS d'Orléans) avec corrections de la perte en alcalins sous un faisceau défocalisé à 5x5µm.

VM : verre de matrice standard de notre étude, n.c. : non communiqué.

Sources des données : Newman et al., 1986; Silver et Stolper, 1989; Ohlhorst et al., 2001.

Tableau A.7 : compositions chimiques et coefficients d'absorbance de différents verres albitiques et rhyolitiques.

1.4.3) Avantages et limitations de la méthode

Les principaux avantages de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier sont (1) l'excellente sensibilité analytique pour l'eau (de l'ordre de 10 ppm minimum), sa très grande précision (inférieure à 0.1%) et, (2) sa capacité d'apporter des informations sur la spéciation de l'eau dans le verre (H₂O, OH) en fonction de sa teneur en eau. De plus, cette technique offre la possibilité d'étudier en même temps d'autres volatiles tels que le CO₂, Cl ou F (Anderson et al., 1989). Un autre avantage non négligeable est la rapidité de l'acquisition des spectres (de l'ordre de quelques minutes).

En ce qui concerne les désavantages de cette méthode, le principal est la préparation des échantillons en lames doubles polies relativement minces. Ceci n'est pas trop délicat pour des verres qui résistent bien à l'abrasion mais la préparation peut poser des problèmes pour des échantillons fragiles et fracturés (petites inclusions vitreuses dans des minéraux fragiles, plagioclase par exemple) qui supportent très mal le traitement et nécessitent beaucoup de précaution et donc demandent des temps de préparation importants. De plus, pour les petites inclusions (inférieure à 80 µm), le double poli est particulièrement difficile à réaliser sur de si faibles épaisseurs. Une autre limitation de cette technique concerne sa résolution spatiale moyenne (supérieure à 30µm) sur des sources classiques d'infrarouge. Il est possible d'obtenir des faisceaux très ponctuels (de l'ordre de la dizaine de µm) mais cela demande une source très lourde (type synchrotron). Enfin, la détermination des coefficients d'absorbance demande la préparation de standards précisément connus en terme de composition chimique et de

teneur en eau (voir paragraphe précédent). En effet, les coefficients d'absorbance apparaissent être extrêmement dépendants de la composition chimique du verre (Newman et al., 1986; Pandya et al., 1992; Ohlhorst et al., 2001).

1.5. PRINCIPE DE LA MESURE DE LA POROSITE PAR LA METHODE DE LA DOUBLE PESEE

1.5.1) Principe de la méthode

La porosité totale (notée n) d'un échantillon est égale au volume des pores sur le volume total de l'échantillon. Le volume des pores (V_p) représente le volume des pores ouverts (V_{po}) et des pores fermés (V_{pf})

Afin d'accéder à la porosité fermée, il est nécessaire de passer par la mesure de la densité apparente (d_{app}). Cette densité apparente s'exprime de la façon suivante :

$$d_{app} = \frac{m1}{V_s + V_{po} + V_{pf}} = \frac{m1}{m3 - m2} \times d_{eau}$$

où

$m1$: masse de l'échantillon sec dans l'air,

$m2$: masse de l'échantillon saturé en eau dans l'eau,

$m3$: masse de l'échantillon saturé en eau dans l'air,

V_s : volume de l'échantillon broyé (sans trou),

d_{eau} : densité de l'eau,

d_s : densité solide de l'échantillon,

d_{air} : densité de l'air.

Et la porosité n s'exprime :

$$n = \frac{d_s - d_{app}}{d_s}$$

1.5.2) Limitations de cette méthode

Le problème que l'on rencontre avec cette méthode correspond à la mesure de la masse de l'échantillon saturé en eau dans l'air ($m3$). En effet, l'eau ne resterait pas à l'air libre dans des pores ouverts jusqu'à 2mm de diamètre. Afin de contourner cette difficulté, on peut

mesurer la masse dans l'eau de l'échantillon saturé en air. Pour effectuer cette mesure, il est nécessaire d'imperméabiliser les échantillons. Deux méthodes sont envisageables, soit on vaporise l'échantillon avec un spray de silicone, soit on l'enrobe avec du parafilm. C'est cette seconde méthode que nous avons employée. En effet, l'utilisation du spray de silicone entraîne le risque de négliger la porosité ouverte si le silicone pénètre dans les pores.

Il est donc nécessaire d'adapter le calcul en fonction des modifications du protocole expérimental. Les nouveaux paramètres sont les suivants :

m_2 : masse dans l'eau de l'échantillon enrobé de parafilm,

m_3 : masse dans l'air de l'échantillon enrobé de parafilm,

d_f : densité du parafilm (donnée par le constructeur),

V_f : volume de parafilm.

Tous les autres paramètres restent inchangés.

Sachant que :

$$(1) \quad m_3 = m_1 - m_f$$

$$(2) \quad m_2 = (V_s \times d_s - V_s \times d_{eau}) - (V_{po} \times d_{air} - V_{po} \times d_{eau}) - (V_{pf} \times d_{air} - V_{pf} \times d_{eau}) - (V_f \times d_f - V_f \times d_{eau})$$

$$m_2 = V_s \times (d_s - d_{eau}) - (V_{po} - V_{pf}) \times d_{eau} + V_f \times (d_f - d_{eau})$$

De ce fait, on s'aperçoit dans l'équation 2 que les porosités ouvertes et fermées ne sont pas indépendantes et que l'on peut donc les regrouper en volume des pores V_p .

D'où l'expression de la porosité :

$$n = \frac{V_p}{V_p + V_s} = \frac{V_p}{V_p + \frac{m_1}{d_s}}$$

avec $V_p = m_1 \frac{m_1}{d_s} + m_3 \frac{m_3}{d_f} - m_2$ qui a été déduit des équations 1 et 2.

1.5.3) Protocole expérimental et tableau de mesures

Avant d'effectuer les pesées, tous les échantillons sont préalablement nettoyés aux ultrasons afin d'éliminer les éventuelles microparticules présentes dans les pores et séchés dans une étuve à 60°C pendant 24 heures afin d'éliminer toute trace d'eau résiduelle.

Les mesures ont été effectuées sur une centaine de lapilli de 1 à 2 cm provenant d'une nuée du 30 août 1902. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure A.11 et le tableau A.8.

n° ech	m1 (g)	m2 (g)	m3 (g)	Vp (cm ³)	n (sans cristaux)
1	5,32	2,77	5,75	0,37	0,28
2	4,39	2,54	4,66	0,08	0,09
3	1,93	0,95	2,24	0,14	0,30
4	2,00	1,01	2,25	0,14	0,28
5	2,32	0,97	2,56	0,38	0,55
6	3,49	1,98	3,73	0,10	0,12
7	3,72	2,09	3,94	0,14	0,16
8	1,48	0,65	1,69	0,20	0,47
9	3,66	1,70	3,90	0,48	0,47
10	4,03	1,98	4,44	0,37	0,35
11	2,41	1,13	2,65	0,28	0,42
12	3,21	1,49	3,43	0,42	0,46
13	1,60	0,67	1,78	0,26	0,54
14	4,17	1,77	4,43	0,72	0,56
15	2,41	1,42	2,62	0,00	0,01
16	4,01	2,12	4,34	0,25	0,26
17	2,80	1,43	3,06	0,21	0,30
18	4,01	2,03	4,34	0,34	0,33
19	3,74	2,08	3,99	0,15	0,17
20	4,17	2,15	4,42	0,34	0,32
21	3,79	1,89	4,00	0,38	0,38
22	2,53	0,82	2,87	0,64	0,72
23	2,33	1,19	2,48	0,20	0,33
24	3,24	1,59	3,42	0,35	0,40
25	4,12	2,09	4,31	0,39	0,36
26	2,89	1,62	3,14	0,08	0,12
27	2,94	1,52	3,15	0,22	0,30
28	4,63	2,47	4,88	0,30	0,26
29	2,04	1,13	2,16	0,09	0,18
30	1,28	0,57	1,41	0,18	0,48
31	5,51	2,28	5,80	1,02	0,59
32	3,44	1,49	3,75	0,53	0,52
33	2,32	1,23	2,54	0,13	0,24
34	1,90	1,04	2,11	0,06	0,15
35	4,66	2,34	4,89	0,46	0,37
36	3,46	1,57	3,76	0,47	0,47
37	1,83	1,01	2,01	0,06	0,15
38	3,86	1,96	4,16	0,33	0,33
39	2,30	1,05	2,53	0,30	0,46
40	2,11	1,01	2,35	0,21	0,38
41	2,65	1,39	2,85	0,18	0,27
42	1,77	0,75	1,96	0,28	0,53
43	5,08	2,88	5,28	0,18	0,15
44	3,07	1,67	3,34	0,14	0,19
45	4,06	2,20	4,23	0,25	0,25
46	3,66	1,84	3,87	0,35	0,36
47	2,59	1,19	2,83	0,33	0,45
48	9,84	5,56	10,04	0,43	0,19
49	1,95	1,02	2,18	0,11	0,24

n° ech	m1 (g)	m2 (g)	m3 (g)	Vp (cm ³)	n (sans cristaux)
50	7,64	4,32	8,13	0,23	0,13
51	4,02	2,17	4,28	0,23	0,23
52	6,37	2,83	6,85	0,94	0,51
53	2,74	1,44	2,92	0,19	0,28
54	3,16	1,66	3,32	0,24	0,30
55	1,42	0,68	1,60	0,14	0,38
56	2,23	1,13	2,49	0,16	0,29
57	3,99	2,07	4,24	0,31	0,30
58	1,68	0,90	1,85	0,08	0,20
59	4,87	2,41	5,16	0,50	0,38
60	2,31	0,91	2,53	0,45	0,61
61	1,76	0,87	1,91	0,17	0,37
62	2,23	1,18	2,48	0,12	0,22
63	1,66	0,79	1,90	0,16	0,36
64	2,75	1,52	2,97	0,11	0,17
65	2,74	1,39	2,95	0,24	0,33
66	5,16	2,59	5,55	0,47	0,35
67	1,93	0,97	2,10	0,17	0,33
68	1,29	0,63	1,40	0,13	0,39
69	1,80	0,95	1,98	0,11	0,24
70	2,23	0,75	2,49	0,55	0,71
71	2,53	1,22	2,72	0,28	0,41
72	3,28	1,59	3,52	0,36	0,40
73	1,96	1,02	2,11	0,14	0,28
74	1,64	0,89	1,80	0,07	0,19
75	3,55	1,81	3,88	0,27	0,30
76	1,92	1,03	2,09	0,10	0,21
77	2,26	1,26	2,46	0,07	0,13
78	2,60	1,44	2,77	0,11	0,17
79	3,19	1,38	3,43	0,52	0,54
80	1,79	0,86	1,96	0,19	0,40
81	3,40	1,81	3,61	0,22	0,26
82	4,56	2,01	4,83	0,71	0,52
83	2,94	1,43	3,13	0,32	0,40
84	3,18	1,64	3,40	0,25	0,31
85	1,00	0,45	1,20	0,11	0,39
86	4,11	2,23	4,39	0,22	0,22
87	4,39	2,19	4,67	0,43	0,37
88	3,97	2,14	4,24	0,22	0,23
89	3,03	1,61	3,21	0,20	0,26
90	1,71	0,93	1,93	0,06	0,15
91	1,78	0,97	1,89	0,10	0,22
92	1,66	0,79	1,86	0,17	0,38
93	2,37	1,34	2,58	0,05	0,10
94	3,97	2,27	4,22	0,10	0,11
95	3,22	1,71	3,46	0,20	0,26
96	3,17	1,45	3,39	0,43	0,48

Tableau A.8 : Détail des mesure de porosité effectuée sur une centaine de lapilli de l'éruption du 30 août 1902.

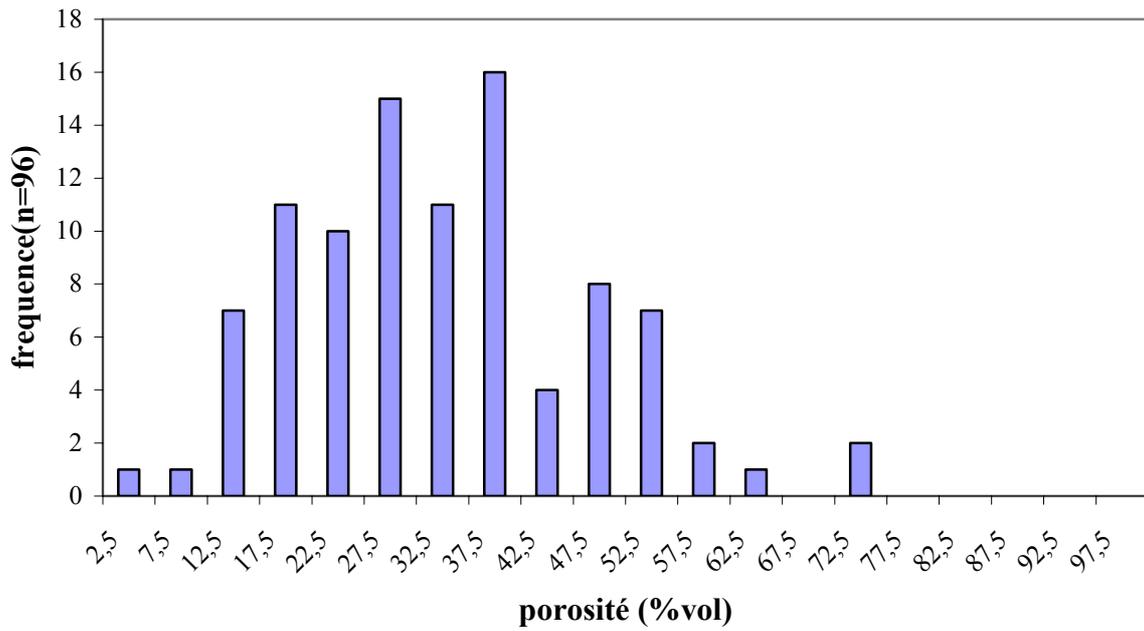


Figure A.11 : Histogramme de porosité des lapilli de la nuée du 30 août 1902 (recalculé sans cristaux).

**ANNEXE 2 : Tableau de synthèse des analyses en roches
totales des produits de la Soufrière de Guadeloupe**

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	total
	(% pds)	(% pds)	(% pds)	(% pds)	(% pds)	(% pds)	(% pds)	(% pds)	(% pds)	(% pds)	
Eruption de 1440AD (cette étude, Semet et al., 1981, IPG, communication personnelle)											
SG 5 A-1	58.20	0.63	18.09	8.20	0.16	3.19	7.48	3.05	0.89	0.12	100.00
SG 5 A-2	60.01	0.62	17.58	7.71	0.15	2.82	6.91	3.11	0.97	0.10	100.00
SG 5 A-3	59.71	0.62	17.64	7.81	0.15	2.90	7.06	3.08	0.94	0.09	100.00
SG 6 A-1	58.98	0.66	17.69	8.13	0.16	2.99	7.33	3.05	0.92	0.10	100.00
SG 7 B-1	61.21	0.62	16.90	7.56	0.15	2.69	6.50	3.18	1.09	0.12	100.03
pce 77	65.50	0.84	12.42	9.05	0.21	3.29	4.31	2.49	1.20	0.08	99.38
GS79	58.64	0.70	18.68	7.92	0.17	3.19	7.51	3.30	0.91	0.13	101.16
LCA	61.80	0.66	17.14	7.53	0.16	2.38	6.60	3.05	1.08	0.11	100.50
1215B2	57.14	0.68	18.05	8.81	0.17	3.60	7.78	2.84	0.80	0.12	100.00
1215C	56.61	0.72	17.59	9.28	0.18	3.94	8.07	2.75	0.76	0.11	100.01
1215D-102	57.92	0.67	17.87	8.40	0.16	3.46	7.83	2.72	0.83	0.12	100.00
1215D-104	57.88	0.67	17.93	8.38	0.16	3.48	7.90	2.65	0.84	0.11	100.00
1215D-105	57.63	0.67	17.85	8.47	0.16	3.58	7.96	2.74	0.82	0.12	100.01
1215EA	56.49	0.69	17.98	8.83	0.17	3.97	8.33	2.71	0.72	0.09	99.99
1215EB	60.65	0.63	17.10	7.81	0.16	2.75	6.66	3.10	1.02	0.11	99.99
1215-E58	57.02	0.69	17.82	8.77	0.17	3.87	8.06	2.72	0.75	0.11	99.99
1215-E59	58.46	0.67	17.54	8.34	0.16	3.35	7.64	2.84	0.88	0.10	99.99
1215-E83	57.46	0.70	17.81	8.61	0.16	3.65	7.92	2.76	0.81	0.11	100.00
1215-E102	56.60	0.68	17.96	8.69	0.17	3.91	8.36	2.78	0.74	0.10	100.00
1215F-1	57.02	0.66	17.78	8.70	0.17	3.85	8.17	2.80	0.74	0.10	100.00
1215F-52	57.93	0.67	17.70	8.65	0.17	3.43	7.64	2.93	0.78	0.10	100.00
1215F-97	57.00	0.70	17.74	8.74	0.17	3.88	8.14	2.78	0.74	0.10	100.00
1215F-111	57.73	0.65	17.78	8.30	0.16	3.56	7.98	2.90	0.82	0.11	100.00
1215G	56.36	0.73	17.65	9.32	0.18	4.01	8.13	2.79	0.73	0.10	100.00
1227A	55.55	0.68	18.46	8.72	0.17	4.15	8.81	2.73	0.62	0.10	100.00
1227B	57.52	0.68	19.94	7.13	0.14	3.61	7.55	2.66	0.63	0.13	100.00
1228	58.05	0.69	17.31	8.78	0.17	3.72	7.49	2.82	0.85	0.11	100.00
SG3	57.33	0.65	18.11	8.24	0.16	3.59	7.85	2.92	0.83	0.11	99.81
Echelle (Lesne, 2004 ; Semet M. et Metrich N., communication personnelle)											
SG2	52.96	0.79	21.12	9.90	0.19	3.81	7.66	2.90	0.35	0.14	99.81
inf	53.86	0.78	19.85	9.55	0.18	3.69	8.25	3.00	0.43	0.23	99.83
sup	53.82	0.81	21.68	9.62	0.21	3.64	7.37	2.86	0.33	0.11	100.45
Citerne	52.12	0.78	21.47	9.98	0.18	4.18	8.29	2.39	0.26	0.16	99.81
GW40	50.60	1.00	19.40	8.90	0.19	5.42	9.90	2.63	0.30	0.11	98.45
Pascaline et Jérémie, 1981											
z2	57.07	0.79	18.51	7.92	0.18	2.42	8.52	2.92	0.67	0.18	99.18
y2	52.59	0.94	17.86	9.21	0.18	4.67	9.22	3.11	0.7	0.18	98.66
x2	58.04	0.76	17.47	8.15	0.18	3.31	7.4	3.15	0.85	0.2	99.51
w2	55.85	0.69	18.38	8.17	0.22	4.04	7.53	2.82	0.81	0.18	98.69
u2	56.25	0.69	17.42	7.94	0.2	4.27	8.07	2.97	0.78	0.18	98.77
u2	56.38	0.81	18.07	8.39	0.18	3.19	7.39	3.11	0.81	0.2	98.53
r2	55.24	0.84	17.57	8.59	0.2	4.03	3.72	3.13	0.8	0.2	94.32
e3	56.98	0.75	16.89	8.55	0.22	3.14	7.07	3.16	0.82	0.28	97.86
e2	59.21	0.77	17.04	7.93	0.2	2.04	7.12	3.41	1.08	0.22	99.02
d3	56.14	0.79	17.7	8.44	0.18	2.86	8.56	3.08	0.86	0.2	98.81
c2	56.13	0.73	18.91	8.44	0.22	2.79	8.66	2.84	0.78	0.16	99.66
b4	55.6	0.73	17.53	8.38	0.22	4.36	8.23	2.82	0.72	3.16	101.75
b3	59.85	0.69	16.69	7.71	0.2	1.78	6.3	3.29	1.12	0.2	97.83

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	total
n1	57.13	0.71	17.14	8.5	0.2	3.76	7.47	3.23	0.77	0.2	99.11
m4	55.12	0.87	17.68	8.74	0.22	3.99	8.74	3.1	0.83	0.2	99.49
m2	53.32	0.72	18.9	8.81	0.18	4.14	8.57	2.71	0.5	0.16	98.01
j2	56.32	0.79	17.27	8.51	0.18	3.08	7.2	3.1	0.83	0.2	97.48
p1	60.48	0.72	16.92	7.76	0.16	1.81	7.18	3.14	0.9	0.18	99.25
g4	57.45	0.73	17.15	8.29	0.18	3.78	8.19	2.97	0.78	0.14	99.66
b1	59.28	0.97	16.78	8	0.2	1.98	6.9	3.29	1.05	0.2	98.65
a2	56.12	0.98	18.2	7.84	0.16	2.89	8.5	2.93	0.83	0.18	98.63
pc	66.67	0.8	11.30	9.21	0.18	3.59	4.28	2	1.21	0	99.24

Laves du massif Madeleine-Soufrière (Lefèvre et Cocusse, 1985)

3	54.80	0.85	17.40	8.65	0.18	4.35	8.65	3	0.8	0.14	98.82
4	57.10	0.7	17.25	8.55	0.21	4.35	7.35	3	0.75	0.12	99.38
5	58.52	0.64	16.57	8.78	0.16	3.67	7.77	3.45	0.88	0.12	100.56
6	54.58	0.73	17.17	8.45	0.06	3.68	8.10	3.39	0.79	0.12	97.07
8	56.20	0.68	18.37	9.32	0.18	4.32	8.70	2.46	0.72	0.1	101.05
9	54.79	0.73	18.40	8.58	0.18	4.07	8.47	2.27	0.69	0.16	98.34
10	52.59	0.94	17.86	9.21	0.18	4.67	9.22	3.11	0.7	0.18	98.66
13	58.04	0.76	17.47	8.15	0.18	3.31	7.49	3.15	0.85	0.2	99.60
15	53.1	0.73	19.42	8.88	0.18	4.12	9.39	1.93	0.6	0.13	98.48
17	57.02	0.67	18.51	7.92	0.18	2.42	8.52	2.94	0.79	0.18	99.15
18	55.7	0.79	18.8	8.4	0.19	3.9	8.6	2.75	0.75	0.12	100.00
19	56.4	0.78	17.3	8.25	0.2	4.3	8.15	2.95	0.8	0.12	99.25
20	55.6	0.89	18.6	8.37	0.18	4.1	8.3	2.9	0.46	0.12	99.52
21	55.71	0.67	19.45	7.75	0.17	3.57	8.03	2.24	0.74	0.12	98.45
22	58.26	0.76	17.29	8.26	0.17	2.92	6.94	2.88	0.87	0.09	98.44
23	54.4	0.84	17.8	8.75	0.19	4.3	8.05	2.95	0.7	0.14	98.12
24	59.85	0.69	16.69	7.71	0.2	1.78	6.3	3.29	1.12	0.2	97.83
25	56.6	0.75	16.9	8.15	0.19	4.5	8	3.05	0.8	0.1	99.04
26	54.67	0.73	16.78	8.34	0.07	3.82	8.2	3.41	0.78	0.11	96.91
28	57.28	0.73	17.93	7.87	0.17	3.28	7.24	2.58	0.72	0.17	97.97
29	56.39	0.74	18.32	8.64	0.19	3.92	8.08	2.71	0.73	0.13	99.85

Samper, N., 2004 (communication personnelle)

98GU32	52.6	0.92	18.68	9.87	0.17	4.51	9.56	2.88	0.62	0.1	99.91
01GU61	52.6	0.91	18.9	9.82	0.16	4.47	9.32	2.87	0.63	0.12	99.80

Tableau A.8 : synthèse des analyses en roches totales (publiées ou communiquées) des produits volcaniques du Massif de la Soufrière de Guadeloupe.

**ANNEXE 3 : Tableau de synthèse des compositions
chimiques des charges expérimentales**

		XH ₂ O	Phases ^a	SiO ₂ ^b	TiO ₂ ^b	Al ₂ O ₃ ^b	FeO ^b	MgO ^b	MnO ^b	CaO ^b	Na ₂ O ^b	K ₂ O ^b	total	
Souf 1, 1495 bars, 850°C, fH₂ = 4,5 bars, 240 heures, trempe rapide														
SOUF1	SG1	1	verre (10)	74.18 (0.41)	0.51(0.04)	13.73 (0.17)	3.85 (0.21)	0.93 (0.14)	n.a.	4.03 (0.22)	3.74 (0.18)	1.66 (0.07)	91.97	
			plag (3)	56.98 (0.46)	0.11 (0.09)	25.09 (0.58)	1.41 (0.08)	0.22 (0.02)	0.08 (0.11)	10.86 (0.54)	3.25 (0.21)	0.61 (0.02)	98.84	An61.8
			opx (7)	53.35 (0.44)	0.30 (0.15)	2.37 (0.68)	21.62 (0.88)	20.27 (0.80)	0.76 (0.13)	2.04 (0.21)	0.15 (0.10)	0.03 (0.02)	100.98	En60Wo4
			cpx (1)	52.84	0.29	2.39	16.50	17.17	0.74	10.71	0.21	0.02	100.93	En54Wo24
			mt (4)	0.46 (0.26)	11.02 (0.26)	2.9 (0.13)	78.08 (1.42)	1.82 (0.09)	0.40 (0.18)	0.11 (0.02)	0.02 (0.05)	0.03 (0.08)	95.55	Mt64.7
	SG2	0.9	verre (11)	75.85 (0.22)	0.50 (0.06)	12.96 (0.18)	3.56 (0.18)	0.70 (0.03)	n.a.	3.53 (0.11)	3.45 (0.24)	1.74 (0.1)	93.53	
			plag (6)	61.31 (1.20)	0.33 (0.31)	21.93 (1.19)	1.79 (0.58)	0.35 (0.13)	0.06 (0.07)	8.61 (0.35)	3.33 (0.18)	0.83 (0.04)	97.63	An56.6
			opx (6)	53.50 (1.42)	0.25 (0.03)	1.55 (0.14)	23.46 (0.47)	20.17 (0.28)	0.75 (0.07)	1.77 (0.12)	0.14 (0.09)	0.04 (0.03)	101.42	En58Wo4
			mt (2)	0.34 (0.17)	11.95 (0.38)	2.56 (0.04)	77.99 (0.20)	1.64 (0.07)	0.45 (0.02)	0.16 (0.07)	0.01 (0.01)	0.03 (0.02)	95.28	Mt 63.7
	SG3	0.8	verre (6)	75.72 (0.69)	0.52 (0.06)	12.24 (0.72)	3.23 (0.13)	0.62 (0.04)	n.a.	3.13 (0.06)	3.44 (0.16)	1.96 (0.05)	94.62	
			plag (2)	58.87 (0.53)	0.14 (0.00)	23.89 (1.59)	1.77 (0.36)	0.33 (0.11)	0.05 (0.01)	9.97 (1.01)	3.50 (0.27)	0.71 (0.27)	99.25	An56.7
			opx (4)	51.67 (0.99)	0.27 (0.06)	1.35 (0.21)	24.95 (0.27)	19.28 (0.05)	0.84 (0.10)	2.19 (0.14)	0.03 (0.03)	0.04 (0.06)	99.99	En57Wo5
			cpx (1)	51.55	0.30	1.33	20.09	16.80	0.51	8.77	0.07	0.04	99.45	En49Wo18
			mt (1)	0.19	13.15	2.58	77.79	1.63	0.38	0.11	0.06	0.02	96.92	Mt58.4
	SG4	ss	verre (13)	70.50 (0.76)	0.50 (0.08)	14.87 (0.04)	3.93 (0.24)	0.83 (0.07)	n.a.	4.05 (0.40)	3.44 (0.14)	1.62 (0.09)	93.36	
			plag (2)	55.13 (1.14)	0.20 (0.17)	25.93 (0.09)	2.27 (0.99)	0.28 (0.01)	0.07 (0.10)	11.43 (0.54)	3.78 (0.10)	0.39 (0.05)	99.52	An61.0
		opx (6)	53.94 (0.58)	0.17 (0.07)	1.74 (0.60)	21.92 (0.69)	20.53 (0.75)	0.82 (0.16)	1.76 (0.28)	0.19 (0.11)	0.07 (0.05)	101.16	En58Wo3	
		cpx (1)	52.2	0.38	2.34	13.31	15.7	0.46	15.43	0.26	0.04	100.56	En46Wo32	
		mt (1)	0.07	11.01	2.72	79.41	1.70	0.41	0.11	0.02	0.03	95.12	Mt60.0	
Souf 2, 1903 bars, 850°C, fH₂ = 5,1 bars, 240 heures, trempe rapide														
SOUF2	SG5	1	verre (4)	66.89 (1.95)	0.48 (0.05)	16.78 (0.95)	4.20 (0.29)	1.08 (0.28)	n.a.	5.51 (0.28)	3.32 (0.32)	1.38 (0.13)	90.09	
			plag (2)	59.63 (0.03)	0.40 (0.07)	19.63 (0.05)	3.27 (0.02)	0.70 (0.04)	0.04 (0.01)	7.69 (0.00)	2.27 (0.37)	0.99 (0.03)	94.63	An59.3
			opx (6)	52.48 (0.55)	0.18 (0.09)	2.16 (1.28)	22.43 (0.99)	20.24 (0.85)	0.78 (0.11)	2.15 (0.64)	0.10 (0.14)	0.03 (0.03)	100.57	En59Wo4
			cpx (3)	52.13 (1.03)	0.39 (0.05)	2.58 (1.02)	11.64 (0.70)	13.05 (0.91)	0.49 (0.03)	19.22 (0.69)	0.32 (0.11)	0.09 (0.05)	99.90	En38Wo42
			mt (4)	0.15 (0.02)	12.64 (0.16)	2.90 (0.06)	77.29 (0.58)	1.71 (0.08)	0.43 (0.07)	0.19 (0.08)	0.05 (0.10)	0.03 (0.02)	95.72	Mt61.2
	SG6	0.9	verre (7)	70.12 (0.28)	0.59 (0.09)	14.77 (0.15)	4.17 (0.22)	0.81 (0.04)	n.a.	3.96 (0.14)	3.54 (0.13)	1.72 (0.07)	92.28	
			plag (3)	60.05 (0.77)	0.21 (0.10)	22.54 (1.34)	2.15 (0.53)	0.39 (0.11)	0.01 (0.02)	9.05 (1.04)	3.46 (0.66)	0.82 (0.15)	98.68	An55.6
			opx (10)	52.33 (0.82)	0.23 (0.065)	2.73 (1.30)	23.20 (1.33)	18.11 (1.11)	0.74 (0.16)	2.82 (1.27)	0.22 (0.11)	0.03 (0.05)	100.60	En53Wo5
			mt (2)	1.52 (0.36)	14.03 (0.08)	3.02 (0.01)	74.14 (0.53)	1.52 (0.36)	0.46 (0.12)	0.30 (0.14)	0.14 (0.06)	0.04 (0.09)	95.48	Mt53.3
	SG7	0.8	verre (7)	70.71 (0.95)	0.46 (0.07)	14.91 (0.67)	3.86 (0.26)	0.70 (0.17)	n.a.	4.06 (0.58)	3.28 (0.24)	1.76 (0.15)	93.90	
			plag (2)	60.14 (0.00)	0.25 (0.01)	22.41 (1.26)	1.71 (0.25)	0.33 (0.11)	0.06 (0.04)	9.21 (0.92)	3.39 (0.06)	0.97 (0.11)	97.07	An52.2
			opx (7)	52.09 (0.48)	0.30 (0.08)	1.71 (0.87)	25.97 (0.82)	17.76 (0.57)	0.77 (0.09)	2.02 (0.34)	0.05 (0.11)	0.01 (0.01)	100.83	En52Wo4
			cpx (2)	52.59 (0.19)	0.46 (0.09)	2.78 (0.13)	14.52 (1.05)	12.39 (0.79)	0.35 (0.10)	18.14 (1.28)	0.36 (0.03)	0.10 (0.00)	101.52	En39Wo32
		mt (2)	0.39 (0.01)	14.38 (0.03)	2.69 (0.16)	73.81 (1.18)	1.43 (0.04)	0.37 (0.03)	0.18 (0.05)	0.03 (0.03)	0.03 (0.02)	93.88	Mt50.0	

ANNEXES

		XH ₂ O	Phases ^a	SiO ₂ ^b	TiO ₂ ^b	Al ₂ O ₃ ^b	FeO ^b	MgO ^b	MnO ^b	CaO ^b	Na ₂ O ^b	K ₂ O ^b	total	
		ss	verre (8)	68.68 (0.71)	0.54 (0.08)	15.51 (0.21)	4.63 (0.63)	1.03 (0.04)	n.a.	4.38 (0.24)	3.44 (0.51)	1.50 (0.11)	91.97	
	SG8		plag (3)	53.64 (1.34)	0.08 (0.06)	28.77 (0.47)	1.62 (0.46)	0.18 (0.05)	0.08 (0.05)	13.40 (0.42)	2.89 (0.09)	0.30 (0.12)	100.97	An70.6
			opx (4)	52.46 (0.92)	0.28 (0.08)	1.92 (0.52)	22.54 (0.60)	20.53 (0.43)	0.55 (0.10)	2.12 (0.33)	0.04 (0.03)	0.03 (0.02)	100.47	En59Wo4
			cpx (3)	51.50 (0.36)	0.51 (0.47)	2.79 (0.25)	12.70 (0.48)	13.53 (0.46)	0.33 (0.15)	18.99 (0.71)	0.34 (0.04)	0.04 (0.01)	101.26	En41Wo41
			mt (3)	0.11 (0.09)	10.03 (0.25)	3.64 (0.10)	74.91 (0.59)	1.74 (0.13)	0.38 (0.10)	0.05 (0.04)	0.01 (0.01)	0.03 (0.02)	96.66	Mt63.1
Souf 3, 1020 bars, 850°C, fH₂ = 3,5 bars, 240 heures, trempe rapide														
		1	verre (12)	73.18 (0.49)	0.52 (0.05)	13.58 (0.12)	3.53 (0.2)	0.64 (0.04)	n.a.	3.27 (0.08)	3.08 (0.39)	1.88 (0.12)	91.32	
	SG9		plag (1)	58.01	0.22	24.61	1.52	0.35	0.13	11.02	3.55	0.53	99.93	An61.0
			opx (12)	53.48 (1.42)	0.27 (0.08)	1.39 (0.72)	23.80 (0.56)	19.24 (0.83)	0.81 (0.14)	1.94 (0.35)	0.10 (0.13)	0.04 (0.06)	101.04	En54Wo4
			cpx (1)	53.00	0.43	2.38	12.66	13.52	0.40	17.99	0.25	0.06	100.77	En39Wo37
			mt (1)	1.19	12.75	2.73	76.79	1.74	0.65	0.50	0.07	0.05	97.48	Mt58.9
		0.9	verre (6)	73.03 (1.62)	0.47 (0.09)	13.48 (0.92)	3.38 (0.79)	0.85 (0.59)	n.a.	3.38 (0.59)	3.15 (0.07)	2.04 (0.18)	95.05	
	SG10		plag (3)	59.08 (0.80)	0.20 (0.08)	24.51 (0.49)	1.65 (0.03)	0.26 (0.07)	0.06 (0.07)	9.99 (0.28)	3.89 (0.28)	0.66 (0.12)	100.31	An56.1
			opx (5)	51.97 (0.54)	0.68 (0.66)	3.80 (2.21)	23.67 (1.63)	15.31 (1.46)	0.67 (0.09)	4.99 (1.37)	0.48 (0.35)	0.03 (0.03)	102.17	En46Wo11
			mt (2)	0.63 (0.51)	14.12 (0.62)	2.43 (0.35)	74.60 (0.74)	1.62 (0.00)	0.35 (0.11)	0.25 (0.18)	0.03 (0.02)	0.03 (0.01)	95.40	Mt53.0
SOUF3		0.8	verre (5)	68.57 (1.41)	0.29 (0.04)	16.06 (0.89)	3.71 (1.18)	1.25 (1.00)	n.a.	5.18 (0.34)	3.09 (0.07)	1.66 (0.21)	97.03	
	SG11		plag (1)	62.39	0.32	22.19	1.89	0.20	0.12	8.64	3.61	0.97	99.24	An50.0
			opx (4)	53.11 (1.09)	0.29 (0.07)	2.94 (1.34)	23.24 (2.18)	14.86 (1.46)	0.78 (0.19)	6.11 (2.44)	0.35 (0.15)	0.09 (0.12)	101.82	En44Wo12
			mt (2)	0.57 (0.41)	14.35 (0.04)	2.24 (0.09)	75.29 (0.53)	1.51 (0.11)	0.32 (0.10)	0.26 (0.11)	0.01 (0.01)	0.03 (0.01)	95.11	Mt70.6
		ss	verre (10)	72.75 (0.61)	0.51 (0.06)	13.50 (0.60)	3.75 (0.86)	0.89 (0.58)	n.a.	3.35 (0.22)	3.30 (0.16)	1.86 (0.09)	94.56	
	SG12		plag (2)	54.71 (0.35)	0.08 (0.11)	26.50 (1.89)	1.96 (0.04)	0.32 (0.13)	0.00	12.11 (0.57)	3.89 (0.10)	0.35 (0.12)	99.91	An70.6
			opx (8)	52.21 (0.81)	0.29 (0.04)	1.50 (0.58)	24.58 (0.35)	19.08 (0.57)	0.78 (0.16)	2.04 (0.36)	0.05 (0.06)	0.02 (0.02)	100.73	En56Wo4
			cpx (4)	53.04 (0.36)	0.43 (0.02)	2.83 (0.04)	14.99 (0.02)	13.23 (0.41)	0.44 (0.00)	14.41 (1.43)	0.40 (0.05)	0.11 (0.06)	100.01	En39Wo30
			mt (1)	0.43	12.93	2.50	76.38	1.73	0.61	0.22	0.02	0.00	95.27	Mt60.3
Souf 4, 2040 bars, 800°C, fH₂ = 8,53 bars, 384 heures, trempe rapide														
		1	verre (4)	72.19 (1.47)	0.28 (0.06)	14.64 (1.04)	2.87 (1.40)	0.88 (0.99)	n.a.	3.97 (0.35)	2.77 (0.46)	1.84 (0.13)	92.00	
	SG13		plag (2)	57.65 (0.42)	0.01 (0.01)	24.64 (1.22)	1.10 (0.64)	0.22 (0.29)	0.02 (0.03)	9.62 (0.33)	5.06 (0.07)	0.39 (0.16)	98.71	An49.9
			opx (5)	52.12 (1.09)	0.18 (0.07)	3.43 (0.97)	28.85 (1.08)	13.32 (0.67)	0.96 (0.15)	2.45 (0.35)	0.39 (0.18)	0.11 (0.07)	101.84	En40Wo5
			amph (5)	47.03 (0.29)	1.47 (0.16)	8.04 (0.75)	19.32 (0.79)	10.88 (0.75)	0.41 (0.05)	9.62 (0.68)	1.32 (0.12)	0.19 (0.05)	98.11	
			ilm (2)	0.32 (0.30)	47.36 (1.09)	0.13 (0.08)	48.16 (0.46)	1.36 (0.07)	0.63 (0.15)	0.24 (0.12)	0.01 (0.00)	0.02 (0.01)	98.27	
Souf 5, 1525 bars, 875°C, fH₂ = 3 bars, 200 heures, trempe rapide														
SOUF5	SG14	1	verre (7)	69.96 (0.49)	0.46 (0.05)	14.99 (0.25)	2.27 (0.27)	0.70 (0.05)	n.a.	3.07 (0.17)	3.32 (0.19)	1.76 (0.05)	93.01	
			plag (4)	55.27 (1.16)	0.09 (0.03)	27.23 (0.26)	1.21 (0.08)	0.18 (0.01)	0.11 (0.14)	12.04 (0.37)	3.52 (0.03)	0.28 (0.10)	99.35	An64.2
			opx (7)	53.45 (0.44)	0.22 (0.05)	2.52 (0.53)	15.75 (0.67)	25.08 (0.45)	0.90 (0.06)	1.73 (0.44)	0.09 (0.12)	0.03 (0.02)	100.24	En69Wo5
			cpx (2)	52.04(0.04)	0.36 (0.07)	3.35 (0.82)	8.38 (0.69)	14.65 (0.44)	0.53 (0.02)	20.32 (0.01)	0.45 (0.26)	0.00 (0.00)	100.10	En44Wo43

ANNEXES

		XH ₂ O	Phases ^a	SiO ₂ ^b	TiO ₂ ^b	Al ₂ O ₃ ^b	FeO ^b	MgO ^b	MnO ^b	CaO ^b	Na ₂ O ^b	K ₂ O ^b	total	
			mt (5)	0.27 (0.11)	6.28 (0.26)	2.48 (0.13)	82.41 (0.60)	2.13 (0.11)	0.52 (0.10)	0.23 (0.07)	0.02 (0.02)	0.01 (0.00)	94.63	Mt81.2
	0.9		verre (5)	72.16 (0.29)	0.45 (0.06)	14.10 (0.22)	2.03 (0.13)	0.54 (0.04)	n.a.	2.68 (0.08)	3.21 (0.14)	1.95 (0.07)	95.16	
			plag (3)	54.62 (0.28)	0.02 (0.02)	27.46 (0.43)	1.29 (0.15)	0.17 (0.07)	0.13 (0.10)	12.01 (0.04)	3.95 (0.00)	0.27 (0.05)	100.18	An60.4
			opx (5)	54.42 (0.74)	0.23 (0.07)	2.50 (0.66)	17.24 (0.53)	23.56 (1.26)	0.90 (0.13)	2.10 (0.36)	0.16 (0.14)	0.05 (0.07)	101.16	En66Wo4
			cpx (3)	55.67 (1.22)	0.51 (0.07)	6.27 (1.15)	8.34 (0.92)	11.43 (1.54)	0.57 (0.09)	17.28 (0.48)	0.78 (0.10)	0.39 (0.05)	101.27	En33Wo36
			mt (6)	0.30 (0.14)	6.62 (0.18)	2.41 (0.41)	80.81 (1.06)	1.96 (0.09)	0.60 (0.19)	0.23 (0.09)	0.01 (0.02)	0.02 (0.01)	93.59	Mt80.3
	0.8		verre (5)	73.21 (0.05)	0.36 (0.07)	13.64 (0.10)	2.67 (0.38)	1.16 (0.42)	n.a.	2.53 (0.36)	3.03 (0.09)	1.97 (0.17)	95.05	
			plag (2)	58.87 (0.53)	0.14 (0.00)	23.89 (1.59)	1.77 (0.36)	0.33 (0.11)	0.05 (0.01)	9.97 (1.01)	3.50 (0.27)	0.71 (0.27)	99.25	An56.7
			opx (5)	54.03 (0.74)	0.21 (0.08)	2.30 (1.54)	19.06 (0.87)	22.65 (1.65)	0.95 (0.22)	2.04 (0.92)	0.15 (0.19)	0.06 (0.05)	101.66	En63Wo5
			cpx (1)	55.51	0.30	8.23	11.37	11.78	0.70	9.90	1.05	0.43	99.30	En35Wo21
			mt (1)	0.45	6.81	2.46	78.83	1.80	0.66	0.33	0.07	0.03	93.11	Mt77.7
Souf 6, 1485 bars, 925°C, fH₂ = 3 bars, 96 heures, trempe rapide														
	1		verre (8)	67.34 (0.64)	0.57 (0.1)	15.58 (0.48)	5.18 (0.25)	1.24 (0.07)	n.a.	4.79 (0.34)	3.56 (0.12)	1.32 (0.04)	93.85	
			plag (2)	50.69 (0.43)	0.06 (0.01)	30.03 (0.92)	1.08 (0.07)	0.13 (0.03)	0.02 (0.02)	14.39 (0.82)	3.24 (0.44)	0.10 (0.00)	99.79	An70.6
			opx (7)	53.20 (0.46)	0.26 (0.08)	3.48 (1.44)	16.71 (1.42)	23.34 (2.08)	0.75 (0.07)	2.57 (0.70)	0.17 (0.10)	0.03 (0.03)	100.54	En66Wo6
			cpx (3)	50.44 (3.02)	0.63 (0.17)	3.27 (0.35)	12.72 (0.86)	15.38 (2.51)	0.32 (0.03)	17.23 (2.79)	0.21 (0.04)	0.05 (0.00)	100.26	En49Wo32
			mt (4)	0.29 (0.11)	9.92 (0.08)	3.28 (0.15)	79.16 (0.69)	1.95 (0.13)	0.48 (0.07)	0.13 (0.05)	0.04 (0.02)	0.00 (0.00)	95.48	Mt69.7
	0.9		verre (8)	70.94 (0.31)	0.55 (0.04)	14.11 (0.16)	4.37 (0.30)	0.86 (0.02)	n.a.	3.80 (0.11)	3.29 (0.19)	1.69 (0.09)	94.95	
			plag (3)	53.80 (0.28)	0.40 (0.28)	26.26 (0.64)	2.51 (1.11)	0.31 (0.19)	0.06 (0.06)	12.62 (0.64)	3.59 (0.29)	0.30 (0.04)	98.68	An61.5
			opx (5)	51.7 (1.12)	0.27 (0.06)	1.47 (0.21)	23.81 (0.34)	19.91 (0.19)	0.73 (0.09)	1.89 (0.14)	0.05 (0.05)	0.04 (0.02)	99.88	En58Wo4
			cpx (4)	52.70 (1.62)	0.57 (0.13)	3.39 (0.57)	14.29 (1.18)	13.34 (1.28)	0.60 (0.16)	15.61 (1.32)	0.42 (0.12)	0.15 (0.10)	101.07	En39Wo33
			mt (3)	0.51 (0.37)	12.29 (0.28)	2.83 (0.88)	77.85 (0.56)	1.75 (0.16)	0.53 (0.05)	0.26 (0.04)	0.01 (0.01)	0.00 (0.00)	96.61	Mt60.9
SOUF6	0.8		verre (6)	70.58 (0.68)	0.64 (0.10)	14.05 (0.46)	4.15 (0.30)	0.90 (0.15)	n.a.	3.98 (0.34)	3.53 (0.22)	1.66 (0.08)	94.43	
			plag (3)	60.18 (1.86)	0.35 (0.03)	22.10 (0.40)	2.56 (0.17)	0.49 (0.05)	0.09 (0.01)	8.75 (0.52)	3.40 (0.13)	0.88 (0.02)	98.79	An54.7
			opx (4)	51.59 (0.70)	0.26 (0.04)	1.52 (0.23)	24.35 (0.46)	19.90 (0.16)	0.80 (0.18)	1.82 (0.09)	0.04 (0.08)	0.01 (0.01)	100.31	En58Wo4
			cpx (5)	52.75 (1.29)	0.45 (0.03)	3.61 (1.56)	13.59 (1.09)	12.69 (1.40)	0.55 (0.03)	16.48 (1.14)	0.44 (0.24)	0.15 (0.17)	100.86	En39Wo34
			mt (2)	0.29 (0.03)	13.30 (0.16)	2.72 (0.08)	77.24 (0.47)	1.70 (0.04)	0.45 (0.27)	0.18 (0.07)	0.03 (0.02)	0.01 (0.00)	96.07	Mt57.0
	ss		verre (3)	65.81 (0.25)	0.57 (0.02)	16.68 (0.03)	4.55 (0.09)	1.27 (0.03)	n.a.	5.91 (0.18)	3.45 (0.12)	1.34 (0.15)	95.56	
			plag (3)	57.22 (0.79)	0.23 (0.04)	23.73 (0.87)	2.69 (0.36)	0.57 (0.04)	0.06 (0.03)	10.39 (0.40)	2.83 (0.18)	0.64 (0.14)	98.36	An63.8
			opx (4)	52.87 (0.77)	0.22 (0.05)	2.42 (0.71)	20.68 (0.93)	20.90 (0.71)	0.63 (0.12)	2.35 (0.50)	0.11 (0.08)	0.05 (0.02)	100.30	En60Wo5
			cpx (3)	52.57 (1.30)	0.45 (0.04)	3.48 (0.83)	11.18 (0.86)	13.93 (0.87)	0.37 (0.01)	18.47 (1.00)	0.50 (0.16)	0.14 (0.07)	101.28	En45Wo34
			mt (5)	0.18 (0.03)	10.34 (0.07)	3.14 (0.07)	78.12 (0.85)	1.86 (0.13)	0.36 (0.09)	0.21 (0.07)	0.05 (0.03)	0.00 (0.00)	94.69	Mt67.9
Souf 7, 1525 bars, 825°C, fH₂ = 2,7 bars, 216 heures, trempe rapide														
SOUF7	SG23	1	verre (1)	74.41	0.22	13.73	3.13	0.35	0.00	2.98	2.82	2.04	93.00	
			plag (2)	59.50 (0.62)	0.11 (0.03)	24.87 (0.33)	1.25 (0.32)	0.21 (0.19)	0.06 (0.08)	10.66 (0.11)	3.88 (0.29)	0.47 (0.02)	101.01	An58.7
			opx (3)	51.85 (0.29)	0.20 (0.02)	1.28 (0.26)	28.97 (0.13)	17.01 (0.24)	1.02 (0.02)	1.91 (0.41)	0.03 (0.03)	0.00 (0.00)	102.27	En50Wo4

ANNEXES

		XH ₂ O	Phases ^a	SiO ₂ ^b	TiO ₂ ^b	Al ₂ O ₃ ^b	FeO ^b	MgO ^b	MnO ^b	CaO ^b	Na ₂ O ^b	K ₂ O ^b	total	
			amph (1)	47.24	1.28	7.34	19.56	11.82	0.43	8.90	1.29	0.18	98.04	
			mt	0.18	10.34	3.14	78.12	1.86	0.12	0.21	0.05	0.00	93.9	Mt68
	0.91		verre (1)	na	na	na	na	na	na	na	na	na		
		SG24	plag (1)	61.14	0.27	25.42	2.35	0.59	0.05	8.44	3.99	0.56	104.81	An51.7
			opx (1)	52.09	0.24	0.86	29.07	15.46	0.69	3.25	0.05	0.05	101.76	En45Wo7
			mt	na	na	na	na	na	na	na	na	na	n.d.	
	0.9		verre (2)	77.21 (0.05)	0.20 (0.15)	12.07 (1.85)	2.90 (2.23)	0.20 (1.30)	0.32 (0.07)	2.11 (0.16)	2.74 (0.79)	1.94 (0.11)	96.06	
		SG29	plag (1)	60.10	0.19	24.53	2.65	0.19	0.24	9.19	4.92	0.64	99.57	An48.7
			opx (5)	52.87 (1.89)	0.18 (0.05)	2.33 (1.60)	26.86 (1.94)	16.59 (0.97)	0.75 (0.09)	2.12 (0.57)	0.21 (0.36)	0.08 (0.08)	101.99	En50Wo5
			mt (1)	1.25	10.61	2.33	78.38	1.23	0.16	0.35	0.13	0.08	94.52	Mt64.4
Souf 8, 2077 bars, 875°C, fH₂ = 3,2 bars, 168 heures, trempe rapide														
	1		verre (3)	67.95 (1.40)	0.44 (0.00)	15.69 (1.14)	5.40 (0.19)	0.82 (0.16)	0.05 (0.07)	4.63 (0.23)	3.31 (0.04)	1.48 (0.10)	95.65	
		SG26	plag (1)	55.55	0.08	27.24	1.37	0.17	0.12	11.87	3.38	0.39	100.17	An64.4
			opx (2)	52.53 (1.30)	0.22 (0.09)	2.77 (1.97)	23.07 (0.76)	18.92 (1.44)	0.94 (0.09)	2.25 (0.91)	0.21 (0.21)	0.01 (0.00)	100.92	En56Wo5
			cpx (5)	51.63 (0.20)	0.32 (0.04)	2.79 (0.22)	13.95 (0.77)	13.24 (0.21)	0.61 (0.13)	18.86 (1.06)	0.27 (0.03)	0.02 (0.02)	101.69	En39Wo40
			mt (3)	0.22 (0.03)	10.28 (0.23)	2.93 (0.02)	79.33 (1.13)	1.68 (0.04)	0.53 (0.09)	0.29 (0.17)	0.08 (0.03)	0.01 (0.00)	95.51	Mt67.8
	0.9		verre (7)	71.51 (0.77)	0.36 (0.05)	14.17 (0.65)	4.77 (0.41)	0.54 (0.04)	0.10 (0.10)	3.46 (0.52)	3.10 (0.16)	1.77 (0.15)	95.70	
		SG27	plag (2)	57.36 (3.73)	0.06 (0.06)	25.25 (2.52)	1.34	0.21 (0.08)	0.05 (0.07)	10.41 (1.69)	3.73 (0.33)	0.50 (0.40)	98.91	An58.4
			opx (5)	53.31 (1.21)	0.26 (0.06)	2.68 (1.56)	24.32 (1.96)	17.98 (1.58)	0.72 (0.21)	2.38 (0.76)	0.18 (0.20)	0.08 (0.11)	101.48	En54Wo5
			cpx (1)	54.66	0.22	6.94	11.69	9.99	0.74	16.80	0.96	0.27	102.27	En35Wo42
			mt (2)	0.19 (0.08)	11.34 (0.08)	2.68 (0.14)	78.78 (0.10)	1.38 (0.02)	0.36 (0.18)	0.18 (0.07)	0.08 (0.03)	0.01 (0.00)	95.00	Mt64.6
	0.8		verre (4)	71.52 (1.24)	0.34 (0.06)	14.36 (1.28)	4.55 (0.49)	0.52 (0.06)	0.30 (0.15)	3.44 (0.76)	2.99 (0.19)	1.74 (0.26)	95.89	
		SG28	plag (2)	58.92 (1.55)	0.15 (0.06)	24.49 (0.13)	1.64 (0.05)	0.18 (0.06)	0.04 (0.05)	10.08 (0.00)	3.83 (0.03)	0.60 (0.00)	99.93	An56.8
			opx (3)	52.70 (0.66)	0.26 (0.05)	2.45 (0.74)	25.23 (2.04)	18.06 (0.76)	0.86 (0.06)	2.23 (0.55)	0.17 (0.03)	0.07 (0.02)	101.57	En53Wo5
			cpx (2)	51.62 (0.03)	0.48 (0.11)	2.66 (0.64)	17.52 (1.34)	13.76 (0.17)	0.63 (0.27)	13.26 (2.59)	0.26 (0.03)	0.04 (0.05)	100.23	En42Wo29
			mt (2)	0.21 (0.08)	11.33 (0.72)	2.58 (0.02)	80.26 (0.87)	1.34 (0.11)	0.36 (0.06)	0.15 (0.04)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	96.23	Mt65.3
Souf 10, 1752 bars, 875°C, fH₂ = 2,7 bars, 120 heures, trempe rapide														
	1		verre (10)	70.96 (0.31)	0.38 (0.04)	14.36 (0.17)	4.93 (0.33)	0.70 (0.06)	0.25 (0.24)	3.49 (0.19)	3.01 (0.44)	1.61 (0.11)	93.76	
		SG32	plag (1)	53.54	0.21	27.23	2.48	0.15	0.13	12.21	3.83	0.30	100.08	An62.7
			opx (11)	52.62 (1.07)	0.28 (0.18)	2.28 (0.72)	23.33 (1.16)	19.42 (0.75)	0.72 (0.13)	2.09 (0.40)	0.15 (0.10)	0.05 (0.03)	100.94	En57Wo4
			mt (2)	0.54 (0.54)	11.17 (0.09)	2.56 (0.09)	78.76 (0.70)	1.53 (0.04)	0.40 (0.00)	0.11 (0.04)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	95.07	Mt65.3
	0.9		verre (2)	72.00 (0.49)	0.43 (0.06)	14.14 (0.15)	4.41 (0.24)	0.56 (0.01)	0.24 (0.25)	3.33 (0.09)	2.77 (0.40)	1.80 (0.04)	93.84	
		SG33	plag (3)	58.39 (1.95)	0.34 (0.14)	24.13 (0.44)	2.29 (1.23)	0.21 (0.01)	0.12 (0.05)	9.72 (0.43)	3.53 (0.33)	0.72 (0.11)	98.99	An56.7
			opx (5)	53.16 (0.55)	0.20 (0.07)	1.86 (1.05)	24.89 (0.82)	18.78 (0.66)	0.89 (0.18)	1.90 (0.45)	0.10 (0.14)	0.02 (0.02)	101.80	En55Wo4
			cpx (1)	53.42	0.30	3.41	13.70	11.96	0.58	15.69	0.21	0.16	99.43	En39Wo36
			mt (1)	0.41	11.68	2.39	76.16	1.04	0.49	0.33	0.09	0.03	93.36	Mt61.6

ANNEXES

		XH ₂ O	Phases ^a	SiO ₂ ^b	TiO ₂ ^b	Al ₂ O ₃ ^b	FeO ^b	MgO ^b	MnO ^b	CaO ^b	Na ₂ O ^b	K ₂ O ^b	total	
Souf 11, 1560 bars, 900°C, fH₂ = 0.2 bar, 144 heures, trempe isobare														
		1	verre (4)	72.96 (0.39)	0.41 (0.04)	14.55 (0.15)	3.28 (0.25)	0.59 (0.11)	0.20 (0.06)	3.04 (0.09)	2.70 (0.42)	1.88 (0.07)	91.78	
	SG36		plag (2)	53.84 (1.13)	0.08 (0.04)	28.23 (0.62)	1.55 (0.89)	0.20 (0.09)	0.01 (0.01)	12.83 (0.23)	3.65 (0.11)	0.22 (0.01)	100.61	An65.1
			opx (2)	55.32 (0.29)	0.21 (0.01)	2.11 (0.05)	11.52 (0.49)	28.84 (0.15)	0.92 (0.00)	1.59 (0.13)	0.01 (0.01)	0.05 (0.03)	100.57	En79Wo3
			cpx (2)	54.08 (0.18)	0.40 (0.06)	4.73 (0.86)	7.40 (0.12)	13.45 (0.69)	0.61 (0.08)	19.23 (0.24)	0.52 (0.13)	0.16 (0.02)	100.58	
			mt (3)	0.40 (0.48)	5.63 (0.01)	2.65 (0.03)	82.43 (0.86)	2.51 (0.07)	0.49 (0.01)	0.40 (0.09)	0.07 (0.03)	0.01 (0.00)	95.19	Mt83.5
		0.9	verre (6)	74.25 (0.93)	0.43 (0.03)	13.77 (0.48)	3.09 (0.34)	0.49 (0.06)	0.16 (0.24)	2.79 (0.26)	2.70 (0.34)	1.96 (0.08)	92.68	
	SG37		plag (1)	58.78	0.18	24.05	1.63	0.14	0.12	9.75	3.32	0.57	98.54	An59.3
			opx (3)	54.00 (0.59)	0.30 (0.22)	3.76 (1.60)	14.43 (1.19)	23.92 (1.80)	0.81 (0.20)	2.32 (0.46)	0.23 (0.19)	0.07 (0.08)	99.84	En71Wo5
			cpx (3)	53.22 (0.65)	0.49 (0.04)	3.30 (0.58)	8.55 (0.60)	14.43 (0.83)	0.43 (0.11)	19.61 (0.50)	0.37 (0.12)	0.15 (0.08)	100.55	En44Wo43
			mt (1)	0.68	6.36	2.62	82.03	2.00	0.53	0.33	0.00	0.06	94.61	Mt79.8
		0.8	verre (1)	73.54	0.51	13.39	2.96	0.79	0.00	3.41	2.85	1.94	94.94	
	SG38		plag (1)	62.86	0.18	19.83	1.95	0.54	0.01	6.93	2.93	0.97	96.20	An55.2
			opx (2)	53.97 (0.63)	0.16 (0.08)	4.77 (0.69)	14.52 (1.02)	21.63 (0.90)	1.07 (0.19)	3.51 (0.32)	0.46 (0.05)	0.06 (0.03)	100.15	En67Wo7
			cpx (4)	53.06 (0.99)	0.54 (0.06)	4.28 (1.65)	10.43 (1.10)	14.47 (1.80)	0.75 (0.15)	18.03 (0.60)	0.53 (0.30)	0.11 (0.10)	102.52	En46Wo37
			mt (3)	0.45 (0.19)	7.38 (0.26)	2.41 (0.14)	80.49 (0.56)	1.92 (0.01)	0.39 (0.09)	0.31 (0.17)	0.08 (0.07)	0.05 (0.03)	93.58	Mt77.6
Souf 12, 1554 bars, 900°C, fH₂ = 3.7 bars, 168 heures, trempe isobare														
		1	verre (4)	70.32 (0.32)	0.47 (0.10)	14.96 (0.55)	3.40 (0.74)	0.27 (0.09)	0.19 (0.22)	3.27 (0.51)	2.72 (0.11)	1.94 (0.26)	91.06	
	SG39		plag (2)	55.07 (0.59)	0.19 (0.01)	25.85 (0.17)	1.25 (0.21)	0.08 (0.03)	0.01 (0.02)	11.53 (0.15)	3.42 (0.12)	0.41 (0.03)	97.81	An63.4
			opx (7)	53.17 (0.70)	0.27 (0.06)	2.22 (1.36)	21.90 (0.52)	20.54 (0.97)	0.81 (0.10)	1.90 (0.43)	0.13 (0.19)	0.04 (0.05)	102.98	En60Wo4
			cpx (2)	54.52 (0.97)	0.48 (0.09)	5.13 (0.72)	10.86 (0.53)	11.71 (0.19)	0.59 (0.21)	17.62 (0.81)	0.57 (0.21)	0.14 (0.05)	101.62	En39Wo42
			mt (5)	0.51 (0.24)	10.20 (0.34)	2.69 (0.10)	79.50 (0.99)	1.68 (0.12)	0.41 (0.14)	0.26 (0.15)	0.04 (0.03)	0.03 (0.00)	94.58	Mt68.8
		0.9	verre (3)	70.42 (2.32)	0.44 (0.06)	15.60 (1.89)	4.09 (0.39)	0.40 (0.03)	0.18 (0.05)	3.97 (1.13)	2.72 (0.12)	1.90 (0.23)	94.48	
	SG40		plag (2)	56.21 (0.00)	0.10 (0.09)	25.46 (0.79)	1.83 (0.42)	0.38 (0.30)	0.08 (0.02)	11.19 (0.19)	3.93 (0.26)	0.38 (0.04)	100.30	An59.7
			opx (4)	53.14 (2.10)	0.40 (0.18)	3.38 (2.26)	21.31 (3.08)	17.74 (2.79)	0.66 (0.05)	3.29 (1.81)	0.27 (0.28)	0.13 (0.23)	100.32	En55Wo8
			cpx (3)	53.02 (1.03)	0.38 (0.04)	3.12 (0.92)	13.87 (0.60)	13.45 (0.85)	0.37 (0.10)	16.21 (0.94)	0.50 (0.29)	0.12 (0.07)	101.04	En41Wo35
			mt (3)	0.33 (0.14)	11.03 (0.34)	2.62 (0.01)	78.97 (0.07)	1.60 (0.04)	0.31 (0.00)	0.30 (0.08)	0.01 (0.00)	0.02 (0.00)	95.13	Mt65.8
		0.8	verre (1)	72.66	0.31	13.95	4.10	0.35	0.16	3.25	2.95	2.00	95.19	
	SG41		plag (1)	64.27	0.28	20.78	1.41	0.21	0.02	7.52	3.31	1.02	96.90	An51.1
			opx (4)	53.42 (1.04)	0.23 (0.02)	1.92 (0.87)	24.46 (1.95)	18.27 (1.60)	0.91 (0.18)	3.31 (2.14)	0.17 (0.17)	0.06 (0.07)	102.75	En53Wo7
			mt (1)	0.19	11.40	2.38	76.82	1.59	0.30	0.26	0.11	0.02	94.48	Mt62.8
Souf 13, 2081 bars, 950°C, fH₂ = 3.2 bars, 120 heures, trempe isobare														
	SG35	1	verre (4)	59.93 (0.44)	0.76 (0.07)	16.38 (0.31)	10.30 (0.74)	2.03 (0.04)	0.27 (0.19)	6.20 (0.20)	3.00 (0.14)	0.93 (0.08)	96.75	
			plag (5)	48.79 (1.58)	0.09 (0.09)	31.78 (1.43)	1.18 (0.50)	0.19 (0.15)	0.01 (0.03)	16.63 (0.83)	2.05 (0.20)	0.10 (0.08)	100.82	An80.3
			opx (6)	53.68 (0.24)	0.24 (0.08)	2.20 (0.44)	18.17 (2.14)	23.96 (1.50)	0.66 (0.11)	2.03 (0.38)	0.02 (0.04)	0.03 (0.03)	100.99	En68Wo4

ANNEXES

		XH ₂ O	Phases ^a	SiO ₂ ^b	TiO ₂ ^b	Al ₂ O ₃ ^b	FeO ^b	MgO ^b	MnO ^b	CaO ^b	Na ₂ O ^b	K ₂ O ^b	total	
			mt (3)	0.15 (0.04)	9.48 (0.39)	4.12 (0.06)	76.77 (0.21)	2.52 (0.13)	0.46 (0.16)	0.25 (0.17)	0.01 (0.00)	0.00 (0.00)	93.76	Mt70.1
Souf 14, 1515 bars, 900°C, fH₂ = 10.08 bars, 168 heures, trempe isobare														
	1	verre (3)	69.90 (0.12)	0.59 (0.03)	15.33 (0.51)	3.85 (1.05)	0.99 (0.15)	0.19 (0.12)	4.25 (0.25)	3.05 (0.20)	1.88 (0.12)		91.65	
		plag (2)	53.58 (1.17)	0.22 (0.01)	27.23 (0.76)	1.49 (0.62)	0.19 (0.17)	0.03 (0.04)	12.49 (0.65)	3.03 (0.05)	0.36 (0.04)		98.61	An68
	SG42	opx (5)	51.51 (0.22)	0.21 (0.07)	2.44 (1.59)	23.59 (1.47)	17.16 (0.87)	0.73 (0.23)	2.44 (0.76)	0.12 (0.05)	0.04 (0.03)		98.24	En53Wo5
		cpx (1)	52.71	0.53	1.55	18.27	14.93	0.58	11.99	0.1	0.01		100.72	En44Wo25
		mt (2)	0.34 (0.18)	16.26 (0.19)	2.88 (0.00)	69.48 (1.62)	1.75 (0.05)	0.62 (0.32)	0.23 (0.17)	0.00 (0.01)	0.00 (0.00)		91.91	Mt46.7
		ilm (3)	0.13 (0.09)	48.07 (0.11)	0.27 (0.03)	44.81 (0.13)	2.65 (0.03)	0.62 (0.18)	0.22 (0.06)	0.03 (0.05)	0.00 (0.00)		96.85	
	0.9	verre (2)	70.87 (1.02)	0.67 (0.03)	15.27 (0.31)	3.82 (0.51)	0.44 (0.16)	0.13 (0.05)	3.70 (0.29)	3.13 (0.27)	1.98 (0.08)		92.05	
		plag (2)	56.54 (1.85)	0.15 (0.13)	24.88 (2.98)	1.68 (0.40)	0.13 (0.04)	0.00 (0.00)	10.64 (1.37)	3.34 (0.31)	0.61 (0.23)		97.98	An61
	SG43	opx (5)	51.09 (0.45)	0.26 (0.07)	2.30 (1.29)	22.92 (1.93)	15.41 (1.45)	0.71 (0.18)	5.25 (2.22)	0.21 (0.20)	0.02 (0.03)		98.21	EN52Wo7
		cpx (1)	51.15	0.38	3.31	20.16	13.92	0.68	8.39	0.29	0.01		98.38	En45Wo19
		mt (2)	0.20 (0.05)	16.36 (0.47)	2.89 (0.19)	69.12 (0.48)	1.64 (0.11)	0.42 (0.11)	0.09 (0.01)	0.04 (0.05)	0.05 (0.03)		92.66	Mt49
		ilm (4)	1.30 (1.07)	46.91 (1.17)	0.49 (0.24)	43.64 (0.63)	2.56 (0.31)	0.56 (0.13)	0.31 (0.21)	0.09 (0.04)	0.03 (0.01)		95.98	
	0.8	verre (3)	72.84 (0.06)	0.52 (0.04)	14.60 (0.01)	3.56 (0.66)	0.40 (0.20)	0.02 (0.02)	3.36 (0.21)	2.34 (0.88)	2.36 (0.06)		89.72	
		plag (3)	56.04 (0.65)	0.18 (0.06)	24.79 (2.30)	2.38 (1.52)	0.46 (0.56)	0.09 (0.13)	10.82 (1.04)	3.65 (0.22)	0.49 (0.09)		98.95	An61
		opx (4)	50.99 (0.67)	0.24 (0.04)	2.06 (1.53)	23.55 (1.07)	15.89 (1.55)	0.77 (0.19)	4.41 (1.99)	0.21 (0.25)	0.04 (0.04)		98.17	En49Wo10
		ilm (4)	0.94 (0.54)	46.54 (0.43)	0.45 (0.31)	44.48 (0.52)	2.26 (0.07)	0.53 (0.11)	0.38 (0.04)	0.01 (0.01)	0.04 (0.04)		95.76	
Souf 15, 1530 bars, 800°C, fH₂ = 3 bars, 240heures, trempe isobare														
	1	verre (1)	65.9	0.32	15.73	4.8	2.65	0	6.4	2.98	1.22		95.67	
		plag (1)	57.33	0.15	24.04	1.84	0.46	0	10.05	3.47	0.53		97.92	An60
	SG45	opx (5)	51.74 (1.56)	0.32 (0.25)	2.41 (1.22)	24.43 (1.79)	17.85 (0.74)	0.91 (0.15)	1.96 (0.50)	0.21 (0.22)	0.02 (0.03)		99.7	En55Wo4
		amph (2)	47.28 (0.37)	1.32 (0.16)	8.71 (0.10)	14.28 (0.25)	14.39 (0.17)	0.30 (0.12)	10.87 (0.08)	1.65 (0.01)	0.21 (0.01)		99.01	
	SOUF15	mt (2)	0.98 (0.12)	8.89 (0.17)	2.09 (0.06)	78.80 (1.84)	1.39 (0.29)	0.52 (0.06)	0.28 (0.00)	0.00 (0.00)	0.04 (0.02)		93.04	Mt73
	0.9	verre	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		nd	
		plag (3)	59.38 (1.87)	0.11 (0.03)	22.93 (2.12)	1.45 (0.32)	0.08 (0.06)	0.00 (0.00)	8.62 (1.21)	3.55 (0.52)	0.81 (0.26)		96.88	An54
		opx (5)	51.42 (0.42)	0.17 (0.10)	1.29 (0.17)	24.74 (1.14)	17.85 (0.74)	0.83 (0.21)	2.31 (1.57)	0.05 (0.05)	0.01 (0.01)		99.14	En54Wo5
		mt (2)	0.22 (0.00)	9.35 (0.63)	2.00 (0.05)	78.05 (0.98)	0.98 (0.02)	0.24 (0.02)	0.25 (0.01)	0.03 (0.02)	0.00 (0.00)		91.74	Mt65
Souf 16, 1505 bars, 900°C, fH₂ = 3.1 bars, 100heures, trempe rapide														
	1	verre (2)	71.16 (1.15)	0.50 (0.04)	14.81 (0.20)	4.18 (0.24)	1.11 (0.23)	0.15 (0.21)	4.21 (0.12)	2.28 (0.79)	1.59 (0.13)		89.71	
		plag (1)	60.36	0.36	20.43	2.74	0.52	0.13	8.07	2.88	0.83		96.31	An56
	SG48	opx (4)	51.94 (0.32)	0.21 (0.06)	4.30 (2.41)	18.81 (1.86)	18.12 (1.45)	0.57 (0.07)	3.87 (1.79)	0.39 (0.34)	0.05 (0.02)		98.27	En58Wo9
		mt (3)	0.59 (0.39)	12.28 (0.72)	2.80 (0.07)	74.39 (1.72)	1.58 (0.59)	0.46 (0.02)	0.22 (0.04)	0.01 (0.02)	0.01 (0.01)		92.95	Mt60
	0.8	verre (1)	67.68	0.33	16.51	3.89	1.07	0.14	5.46	3.43	1.48		96.14	
		plag (6)	58.96 (2.52)	0.43 (0.34)	20.10 (1.40)	4.04 (2.71)	1.30 (1.38)	0.09 (0.06)	7.76 (0.31)	3.04 (0.11)	0.91 (0.20)		96.64	An54

ANNEXES

XH₂O	Phases^a	SiO₂^b	TiO₂^b	Al₂O₃^b	FeO^b	MgO^b	MnO^b	CaO^b	Na₂O^b	K₂O^b	total	
	opx (4)	51.08 (0.43)	0.23 (0.03)	1.29 (0.20)	25.86 (0.20)	17.16 (0.40)	0.82 (0.04)	2.06 (0.18)	0.02 (0.03)	0.02 (0.02)	98.63	En54
	mt (1)	0.78	15.20	2.45	72.39	1.41	0.31	0.23	0.04	0.08	93.46	Mt50

n.a. : non analysé,

^a Le nombre entre parenthèses correspond au nombre d'analyses,

^b Teneur en oxyde moyenne, le nombre entre parenthèse correspond à l'écart type.

Tableau A.10 : Récapitulatif des compositions chimiques de toutes les phases expérimentales (verre et cristaux) obtenues par analyses à la microsonde électronique.

Bibliographie

- Andersen, D.J. et Lindsley, D.H., 1988. Internally consistent solution models for Fe-Mg-Mn-Ti oxides. *Am. Mineral.*, 73, 714-726.
- Andersen, D.J., Lindsley, D.H. et Davidson, P.M., 1993. QUILF: A pascal program to assess equilibria among Fe---Mg---Mn---Ti oxides, pyroxenes, olivine, and quartz. *Computeur & Geosciences*, 19(9), 1333-1350.
- Anderson, A.T., Newman, S., Williams, S.N., Druitt, T.H., Skirius, C. et Stolper, E.M., 1989. H₂O, CO₂, Cl, and gas in Plinian and ash-flow Bishop rhyolite. *Geology*, 17, 221-225.
- Bacon, C.R. et Hirschmann, M.M., 1988. Mg/Mn partitioning as a test for equilibrium between coexisting Fe-Ti oxides. *Am. Mineral.*, 73, 57-61.
- Barclay, J., Rutherford, M.J., Carroll, M.R., Murphy, M.D., Devine, J.D., Gardner, J.E. et Sparks, R.S.J., 1998. Experimental phase equilibria constraints on pre-eruptive storage conditions of the Soufriere Hills magma. *geophysical research letters*, 25(18), 3437-3440.
- Behrens, H., 1995. Determination of water solubilities in high viscosity melts : An experimental study on NaAlSi₃O₈ and KAlSi₃O₈ melts. *Eur. J. Mineral.*, 7, 905-920.
- Behrens, H. et Nowak, M., 1997. The mechanisms of water diffusion in polymerized silicate melts. *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 126, 377-385.
- Behrens, H., Romano, C., Nowak, M., Holtz, F. et Dingwell, D.B., 1996. Near-infrared spectroscopic determination of water species in glasses of the system MAlSi₃O₈ (M=Li, Na, K) : an interlaboratory study. *Chemical geology*, 128, 41-63.
- Blanc, F., 1983. Corrélation chronologique et géochimiques des formation volcaniques du sud de la Basse-Terre de Guadeloupe (Petites Antilles). Début du cycle récent. thèse de 3ième cycle, Univ. Sci. Médic., Grenoble, 171 pp.
- Blank, J.G., Stolper, E. et Carroll, M.R., 1993. Solubilities of carbon dioxide and water in rhyolitic melts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 119, 27-36.
- Boudon, G., 1987. Mécanisme éruptifs et mode de mise en place des dépôts d'éruptions explosives dirigées. Exemple de la Soufriere (Guadeloupe) et de la Montagne Pelée (Martinique). thèse d'état, Univ Paris VII, Paris, 382 pp.
- Boudon, G., Dagain, J., Semet, M. et Westercamp, D., 1988. Le massif volcanique de la Soufrière (département de la Guadeloupe, Petites Antilles). Carte géologique au 1/20000ème, BRGM.
- Boudon, G., Semet, M. et Vincent, P.M., 1984. Flank-failure, directed blast eruption at Soufrière, Guadeloupe, French West Indies : a 3000 yr-old Mt St-helens? *Geology*, 12(330-353).
- Boudon, G., Semet, M. et Vincent, P.M., 1987. Magma and hydrothermally-driven sector collapses : the 3100 and 11500 B.P. eruptions of la Grande Découverte (la Soufrière) volcano, Guadeloupe, French West Indies. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 33, 317-323.
- Boudon, G., Semet, M. et Vincent, P.M., 1992. Les éruptions à écroulement de flanc sur le volcan de la Grande-Découverte (La Soufrière) de Guadeloupe : implications sur le risque volcanique. *Bulletin de la société géologique de France*, 163(2), 159-167.
- Bouysse, P. et Guennoc, P., 1983. Données sur la structure de l'arc insulaire des Petites Antilles, entre Sainte Lucie et Anguilla. *Marine Geology*, 53, 131-166.
- Bouysse, P. et Westercamp, D., 1990. Subduction of Atlantic aseismic ridges and Late Cenozoic evolution of the Lesser Antilles island arc. *Tectonophysics*, 175(4), 349-355.
- Buddington, A.F. et Lindsley, D.H., 1964. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *Journal of Petrology*, 5, 310-357.

- Burnham, C.W., 1979. The importance of volatile constituents. In: H.S. Yoder (Editor), *The evolution of igneous rocks*. Princetown university press, Princetown, pp. 439-482.
- Burnham, C.W., 1994. Development of the Burnham model for prediction of H₂O Solubility in Magmas. *Rev. Mineral.*, 30, 123-129.
- Burnham, C.W., Holloway, J.R. et Nicholas, F.D., 1969. Thermodynamic properties of water to 1000°C and 10000 bars, 132. *Geol soc Am sp*, 96 p.
- Chabiron, A., Pironon, J. et Massare, D., 2004. Characterization of water in synthetic rhyolitic glasses and natural melt inclusions by Raman spectroscopy. *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 146, 485-492.
- Chaussidon, M., 1988. Géochimie du soufre dans le manteau et la croûte océanique : apports de l'analyse isotopique in situ par sonde ionique, INPL.
- Chou, I.M., 1978. Calibration of oxygen buffers at elevated P and T using the hydrogen fugacity sensor. *Am. Mineral.*, 63, 690-703.
- Clemente, B., 1998. Etude expérimentale et modélisation du soufre dans les liquides magmatiques. 3ème cycle, Université d'Orléans, Orléans, 227 pp.
- Clemente, B., Scaillet, B. et Pichavant, M., 2004. The solubility of Sulphur in Hydrous Rhyolitic Melts. *Journal of Petrology*, 45(11), 2171-2196.
- Costa, F., Scaillet, B. et Gourgaud, A., 2003. Massive atmospheric sulfur loading of the AD 1600 Huaynaputina eruption and implications for petrologic sulfur estimates. *geophysical research letters*, 30(2).
- Costa, F., Scaillet, B. et Pichavant, M., 2004. Petrological and experimental constraints on the Pre-eruption conditions of Holocene dacite from Volcan San Pedro (36°S, Chilean Andes) and the importance of sulphur in silicic subduction-related magmas. *Journal of Petrology*, 45(0), 1-26.
- Dagain, J., 1981. La mise en place du massif Madeleine-Soufrière, Basse-Terre de Guadeloupe, Antilles. thèse de 3ème cycle, Paris sud, Orsay, 156 pp + annexes pp.
- Dagain, J., Paterne, M. et Westercamp, D., 1981. La mise en place du massif volcanique Madeleine-Soufrière, Basse-Terre de Guadeloupe, Antilles. *compte rendu de l'académie des Sciences*, 292, 921-926.
- De Mets, C. et al., 2000. GPS geodetic constraints on Caribbean-North America plate motion. *geophysical research letters*, 27, 437-440.
- Delaney, J.R. et Karsten, J.L., 1981. Ion microprobe studies of water in silicate melts : concentration-dependant water diffusion in obsidian. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 52, 191-202.
- Deloule, E., Paillat, O., Pichavant, M. et Scaillet, B., 1995. Ion microprobe determination of water in silicate glasses : methods and applications. *Chemical geology*, 125, 19-28.
- Devine, J.D., 1995. Petrogenesis of the basalt-andesite-dacite association of Grenada, Lesser Antilles island arc, revisited. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 69, 1-33.
- Devine, J.D., Gardner, J.E., Brack, H.P., Layne, G.D. et Rutherford, M.J., 1995. Comparison of microanalytical methods for estimating H₂O contents of silicic volcanic glasses. *Am. Mineral.*, 80, 319-328.
- Devine, J.D., Rutherford, M.J., Norton, G.E. et Young, S., 2003. Magma storage region processes inferred from geochemistry of Fe-Ti oxides in andesitic magma. *Journal of Petrology*, 44(8), 1375-1400.
- Dixon, T.H., Farina, F., De Mets, C., Jansma, P.E., Mann, P. et Calais, E., 1998. Relative motion between the Caribbean and North American plates and related boundary zone deformation from a decade of GPS observations. *J Geophys Res*, 103, 15157-15182.
- Dixon, T.H. et Mao, A., 1997. A GPS estimates of relative motion between North and South America. *geophysical research letters*, 103, 535-538.

- Eichelberger, J.C., 1978. Andesites in island arcs and continental margins : relationship to crustal evolution. *Bull Volcanol*, 41(4), 480-500.
- Feuillet, N., Manighetti, I. et Tapponier, P., 2002. Arc parallel extension and localization of volcanic complexes in Guadeloupe, Lesser Antilles. *J Geophys Res*, 107(b12).
- Fine, G. et Stolper, E., 1985. The speciation of carbon dioxide in sodium aluminosilicate glasses. *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 91, 105-121.
- Flowers, G.C., 1979. Correction of Holloway (1977) adaptation of the Modified Redlich-Kwong equation of state for calculation of the fugacities of molecular species in supercritical fluids of geologic interest. *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 69, 315-318.
- Froese, E. et Gunter, A.E., 1976. A note on the pyrrhotite-sulfur vapor equilibrium. *Economic Geology*, 71, 1589-1594.
- Ghiorso, M.S., 1997. Thermodynamic analysis of the effect of magnetic ordering on miscibility gaps in the FeTi cubic and rhomboedral oxide minerals and the FeTi oxide geothermometer. *Physical and Chemical Minerals*, 25, 28-38.
- Ghiorso, M.S. et Sack, R.O., 1991. Fe-Ti oxide geothermometry : thermodynamic formulation and the estimation of intensive variables in silicic magmas. *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 108, 485-510.
- Gstalter, N., 1986. Les formations ponceuses à quartz de la région sud de Basse-Terre (Guadeloupe), pétrologie, géochimie, thermobarométrie et chimie des inclusions vitreuses. thèse de 3ème cycle, Paris sud, Orsay, 296 pp.
- Hammouda, T. et Pichavant, M., 2000. Melting of fluorophlogopite-plagioclase pairs at 1 atmosphere. *Eur. J. Mineral.*, 12, 315-328.
- Hinthorne, J.R. et Andersen, C.A., 1975. Microanalysis for fluorine and Hydrogen in silicates with the ion microprobe mass analyser. *Am. Mineral.*, 60, 143-147.
- Hirn, A. et Michel, B., 1979. Evidence of migration of main shocks during major seismo-volcanic crises of la Soufrière (Guadeloupe, Lesser Antilles) in 1976. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 6, 295-304.
- Holloway, J.R., 1977. Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids. In: D.G. Fraser (Editor), *Thermodynamics in Geology*. D. Reidel Publishing Compagny, Dordrecht, pp. 161-181.
- Holloway, J.R. et Blank, J.G., 1994. Application of experimental results to C-O-H species in natural melts. *Rev. Mineral.*, 30, 187-230.
- Holtz, F., Behrens, H., Dingwell, D.B. et Johannes, W., 1995. H₂O solubility in haplogranitic melts : Compositional, pressure, and temperature dependence. *Am. Mineral.*, 80, 94-108.
- Holtz, F., Behrens, H., Dingwell, D.B. et Taylor, R.P., 1992a. Water solubility in aluminosilicate melts of haplogranite composition at 2 kbar. *Chemical geology*, 96, 289-302.
- Holtz, F., Pichavant, M., Barbey, P. et Johannes, W., 1992b. Effects of H₂O on liquidus phase relations in the haplogranitique system at 2 and 5 kbar. *Am. Mineral.*, 77, 1223-1241.
- Holtz, F., Sato, H., Lewis, J., Behrens, H. et Nakada, S., 2005. Experimental petrology of the 1991-1995 Unzen dacite, Japan. Part I : phase relations, phase composition and pre-eruptive conditions. *Journal of Petrology*, 46(2), 319-337.
- Ihinger, P.D., Hervig, R.L. et McMillan, P.F., 1994. Analytical methods for volatiles in glasses. *Rev. Mineral.*, 30, 67-121.
- Jarrard, R.D., 1986. Relation among subduction parameters. *Rev. Geophys.*, 24, 217-284.
- Johnson, M.C., Anderson, A.T. et Rutherford, M.J., 1994. Pre-eruptive volatile contents of magmas. *Rev. Mineral.*, 30, 281-330.
- Knoche, R., Dingwell, D.B. et Webb, L., 1995. Melt densities for leucogranites and granitic pegmatites : Partial molar volumes for SiO₂, Al₂O₃, K₂O, Li₂O, Rb₂O, Cs₂O, MgO,

- CaO, SrO, BaO, B₂O₃, P₂O₅, F₂O-1, TiO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅ and WO₃. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(22), 4645-4652.
- Kress, V.C. et Carmichael, I.S.E., 1991. The compressibility of silicate liquids containing Fe₂O₃ and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 108, 82-92.
- Lacroix, A., 1904. *La Montagne Pelée et ses éruptions*. Masson, Paris, 662 p.
- Lefèvre, C. et Cocusse, P., 1985. *Pétrologie des laves du massif Madeleine-Soufrière*, Bulletin PIRPSEV-CNRS, pp. 21.
- Leschik, M. et al., 2004. Determination of H₂O and D₂O contents in rhyolitic glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 45(4), 238-251.
- Lesne, P., 2004. *Les conditions pré éruptives d'un liquide basique de la Soufrière, Guadeloupe*, DEA, Orléans, pp. 40.
- Macdonald, K.C. et Holcombe, T.L., 1978. Investigation of magnetic anomalies and sea floor spreading in the Cayman Trough. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 40, 407-414.
- Macdonald, R., Hawkesworth, C.J. et Heath, E., 2000. The Lesser Antilles volcanic chain : a study in arc magmatism. *Earth-Science Reviews*, 49, 1-76.
- Martel, C., 1996. *Conditions pré-éruptives et dégazage des magmas andésitiques de la Montagne Pelée (Martinique) : étude pétrologique et expérimentale*. 3e cycle, Université d'Orléans, Orléans, 249 pp.
- Martel, C., Pichavant, M., Bourdier, J.L., Traineau, H., Holtz, F. et Scaillet, B., 1998. Magma storage conditions and control of eruption regime in silicic volcanoes : experimental evidence from Mt. Pelée. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 156, 89-99.
- Martel, C., Pichavant, M., Holtz, F., Scaillet, B., Bourdier, J.L. et Traineau, H., 1999. Effects of fO₂ and H₂O on andesite phase relations between 2 and 4 kbar. *J Geophys Res*, 104(29), 453-470.
- Mervoyer, B., 1974. *Le massif de la Soufrière. Livret guide des excursions aux Antilles françaises*, 7è conf. géol. des Caraïbes, Pointe-à-Pitre, pp. 1-10.
- Moore, G., Vennemann, T. et Carmichael, I.S.E., 1998. An empirical model for the solubility of H₂O in magma in magmas to 3 kilobars. *Am. Mineral.*, 83, 36-42.
- Morgan, G.B. et London, D., 1996. Optimizing the electron microprobe analysis of hydrous alkali aluminosilicate glasses. *Am. Mineral.*, 81, 1176-1185.
- Morimoto, N., Fabriès, J., Ferguson, A.K., Ginzburg, I.V., Ross, M., Seifert, F.A. et Zussman, J., 1988. Nomenclature of pyroxenes. *Bull. Minéral.*, 111, 535-550.
- Nakamura, M., 1995. Continuous mixing of crystal mush and replenished magma in the ongoing Unzen eruption. *Geology*, 23(9), 807-810.
- Newman, S., Stolper, E.M. et Epstein, S., 1986. Measurement of water in rhyolitic glasses : Calibration of an infrared spectroscopic technique. *Am. Mineral.*, 71, 1527-1541.
- Nielsen, R.L. et Drake, M.J., 1979. Pyroxene-melt equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1259-1272.
- Ohlhorst, S., Behrens, H. et Holtz, F., 2001. Compositional dependence of molar absorptivities of near-infrared OH- and H₂O bands in rhyolitic to basaltic glasses. *Chemical geology*, 174, 5-20.
- O'Neill, H. et Pownceby, M.I., 1993. Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. I. An experimental and theoretical assessment of the electrochemical method using stabilized zirconia electrolytes, with revised values for the Fe-"FeO", Co-CoO, Ni-NiO and Cu-Cu₂O oxygen buffers, and new data for the W-WO₂ buffer. *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 114, 296-314.
- Pandya, N., Muenow, D.W. et Sharma, S.K., 1992. The effect of bulk composition on the speciation of water in submarine volcanic glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1875-1883.

- Pascaline, H. et Jérémie, J.J., 1981. Caractéristiques pétrographiques du massif de la Soufrière de Guadeloupe-Petites Antilles. *compte rendu de l'académie des Sciences*, 292, 1221-1224.
- Pichavant, M., 1987. Effects of B and H₂O on liquidus phase relations in the haplogranite system at 1kbar. *Am. Mineral.*, 72, 1056-1070.
- Pichavant, M., Martel, C., Bourdier, J.L. et Scaillet, B., 2002. Physical conditions, structure, and dynamics of a zoned magma chamber : Mount Pelée (Martinique, Lesser Antilles Arc). *J Geophys Res*, 107(B5).
- Powell, R. et Powell, M., 1977. Geothermometry and oxygen barometry using coexisting iron-titanium oxides : a reappraisal. *Min. Mag.*, 41, 257-263.
- Pownceby, M.I. et O'Neil, H., 1994. Thermodynamic data from redox reactions at high temperature. III. Activity-composition relations in Ni-Pd alloys from EMF measurements at 850-1250 K, and calibration of the NiO+Ni-Pd assemblage as a redox sensor. *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 116, 327-339.
- Pozzi, J.P., Le Mouel, J.L., Rossignol, J.C. et Zlotnicki, J., 1979. Magnetic observations made on la Soufrière volcano (Guadeloupe) during the 1976-1977 crisis. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 5, 217-237.
- Rea, W.J., 1982. The Lesser Antilles. In: R.S. Thorpe (Editor), *Andesites*. John Wiley and Sons.
- Richet, P., Wittington, A., Holtz, F., Behrens, H., Ohlhorst, S. et Wilke, M., 2000. Water and the density of silicate glasses. *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 138, 337-347.
- Ricke, W., 1960. Ein Beitrag zur Geochemie des Schwefels. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 21, 35-80.
- Robock, A., 2000. Volcanic eruptions and climate. *Rev. Geophys.*, 38, 191-219.
- Roobol, M.J. et Smith, A.L., 1976. Mount Pelée, Martinique : A pattern of alternating eruptive style. *Geology*, 4, 521-524.
- Rosencrantz, E. et Sclater, J.G., 1986. Depth and age of the Cayman Trough. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 79, 133-144.
- Roux, J. et Lefèvre, A., 1992. A fast-quench device for internally heated pressure vessels. *European journal of mineralogy* 1989, 4(2), 279-281.
- Rutherford, M.J. et Devine, J.D., 1996. Pre-eruption pressure-temperature conditions and volatiles in the 1991 dacitic magma of Mount Pinatubo. In: R.S. Punongbayan C.G. Newhall (Editor), *Fire and Mud : Eruptions and lahars of Mount Pinatubo, Philippines*. PHILVOLCS and University of Washington press, Seattle, pp. 751-766.
- Rutherford, M.J. et Devine, J.D., 2003. Magmatic conditions and magma ascent as indicated by hornblende phase equilibria and reactions in the 1995-2002 Soufrière Hills magma. *Journal of Petrology*, 44(8), 1433-1453.
- Rutherford, M.J., Sigurdsson, H., Carey, S. et Davis, A., 1985. The May 18, 1980, eruption of Mount St. Helens 1. Melt composition and experimental phase equilibria. *J Geophys Res*, 90(B4), 2929-2947.
- Scaillet, B. et Evans, B.W., 1999. The 15 June 1991 eruption of Mount Pinatubo. I. Phase equilibria and pre-eruption P-T-fO₂-fH₂O conditions of the dacite magma. *Journal of Petrology*, 40(3), 381-411.
- Scaillet, B. et Pichavant, M., 2003. Experimental constraints on volatile abundance in arc magmas and their implications for degassing processes. In: D.M. Pyle and J. Barclay C. Oppenheimer (Editor), *Volcanic Degassing*. Geological Society, London, Special Publication, London, pp. 23-52.
- Scaillet, B. et Pichavant, M., 2005. A model of sulphur solubility for hydrous mafic melts : application to the determination of magmatic fluid compositions of Italian volcanoes. *Annals of Geophysics*, in press.

- Scaillet, B., Pichavant, M. et Roux, J., 1995. Experimental crystallization of leucogranite magmas. *Journal of Petrology*, 36(3), 663-705.
- Scaillet, B., Pichavant, M., Roux, J., Humbert, G. et Lefevre, A., 1992. Improvements of the Shaw membrane technique for measurement and control of H_2 at high temperatures and pressures. *Am Mineral*, 77(5-6), 647-655; 2.
- Schmidt, B.C., 1996. Conditions de fusion partielle et mécanismes d'incorporation de H_2 et H_2O dans les magmas haplogranitiques. 3ème cycle, Université d'Orléans, Orléans, 221 pp.
- Schmidt, B.C., Behrens, H., Riemer, T., Kappes, R. et Dupree, R., 2001. Quantitative determination of water speciation in aluminosilicate glasses : a comparative NMR and IR spectroscopic study. *Chemical geology*, 174, 195-208.
- Schneider, A., 1970. The sulphur isotopic composition of basaltic rocks. *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 25, 95-124.
- Semet, M., Vatin-Perignon, N., Vincent, P.M. et Joron, J.L., 1981. L'éruption volcanique du XVI^{ème} siècle de la Soufrière de Guadeloupe. Mélanges de magmas et dynamisme éruptif, Bulletin PIRPSEV-CNRS, pp. 42 + tables et figures.
- Shaw, H.R., 1963. Hydrogen-water vapor mixture : control of hydrothermal atmospheres by hydrogen osmosis. *Science*, 139, 1220-1222.
- Shaw, H.R., 1967. Hydrogen osmosis in hydrothermal experiments. In: P.H. Abelson (Editor), *Researchs in Geochemistry*, pp. 521-541.
- Shaw, H.R. et Wones, D.R., 1964. Fugacity coefficients for hydrogen gas between 0° and 1000°C, for pressure to 3000 atm. *American Journal of Science*, 262, 918-929.
- Silver, L.A. et Stolper, E., 1989. Water in albitic glasses. *Journal of petrology*, 30(3), 667-709; 5.
- Smith, A.L. et Roobol, M.J., 1990. Mt. Pelée, Martinique, A study of an active island-arc volcano, 175. *Mem. Geol. Soc. Am.*, 105 p.
- Speed, R.C., Smith-Horowitz, P.L., Perch-Nielsen, K.S., Saunders, J.B. et Sanfilippo, A.B., 1993. Southern Lesser Antilles arc platform : pre-late Miocene stratigraphy, structure and tectonic evolution, *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, pp. 98.
- Stolper, E.M., 1982a. The speciation of water in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 2609-2620.
- Stolper, E.M., 1982b. Water in silicate Glasses : an infrared spectroscopic study. *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 81, 1-17.
- Stolper, E.M., Fine, G., Johnson, T. et Newman, S., 1987. Solubility of carbon dioxide in albitic melt. *Am. Mineral.*, 72, 1071-1085.
- Tamic, N., Behrens, H. et Holtz, F., 2001. The solubility of H_2O and CO_2 in rhyolitic melt in equilibrium with a mixed CO_2 - H_2O fluid phase. *Chemical geology*, 174, 333-347.
- Taylor, J.R., Wall, V.J. et Pownceby, M.I., 1992. The calibration and application of accurate redox sensors. *Am. Mineral.*, 77, 284-295.
- Tsuchiyama, A. et Takahashi, E., 1983. Melting kinetics of a plagioclase feldspar. *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 84, 345-354.
- Vincent, P.M., Vatin-Perignon, N., Semet, M. et Cheminée, J.L., 1979. Le dôme de la Soufrière (Guadeloupe) : son age et son mode de mise en place. *compte rendu de l'académie des Sciences*, 288, 51-54.
- Wadge, G., 1986. The dykes and structural setting of the volcanic front in the Lesser Antilles island arc. *Bull Volcanol*, 48, 349-372.
- Wadge, G. et Shepherd, J.B., 1984. Segmentation of the Lesser Antilles subduction zone. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 71, 297-304.

- Wallace, P.J., Anderson, A.T. et Davies, A.M., 1995. Quantification of pre-eruptive exsolved gas contents in silicic magmas. *Nature*, 377, 612-616.
- Watson, I.M. et al., 2000. The relationship between degassing and ground deformation at Soufriere Hills Volcano, Montserrat. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 98(1-4), 117-126.
- Wells, P., 1977. Pyroxene Thermometry in Simple and Complex systems. *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 62, 129-139.
- Westercamp, D., 1988. Magma generation in the Lesser Antilles : geological constraints. *Tectonophysics*, 149(1-2), 145-163.
- Westercamp, D. et Mervoyer, B., 1976. Les séries volcaniques de la Martinique et de la Guadeloupe (F.W.I.). *Bull. BRGM*, IV, 4, 229-242.
- Westercamp, D. et Tazieff, H., 1980. Martinique-Guadeloupe- Saint-Martin- La désirade. In: Masson (Editor), *Guides Géologiques Régionaux*, Paris, pp. 135.
- Westercamp, D. et Tomblin, J.L., 1979. Le volcanisme récent et les éruptions historiques dans la partie centrale de l'arc insulaire des Petites Antilles. *Bull. BRGM*, 2(IV, 3/4), 293-319.
- Westercamp, D. et Traineau, H., 1983. The past 5000 years of volcanic activity at Mount Pelée, Martinique (F.W.I.) : implication for assesement of volcanic hazards. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 17, 159-185.
- Westrich, H.R., 1987. Determination of water in volcanic glasses by Karl-Fischer titration. *Chemical geology*, 63, 335-340.
- Zhang, Y., 1999. H₂O in rhyolitic glasses and melts : measurement, speciation, solubility and diffusion. *Rev. Geophys.*, 37, 493-516.
- Zhang, Y., Belcher, R., Ihinger, P.D., Wang, L., Xu, Z. et Newman, S., 1997. New calibration of infrared measurement of water in rhyolitic glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 3089-3100.

Liste des figures :

Chapitre I. : Contexte géographique et géologique des Petites Antilles

Figure I.1 : Unités morphologiques et limites de la Plaque Caraïbe (modifiée d'après Gstalter, 1986).....	18
Figure I.2 : Carte de l'archipel des Petites Antilles et localisation des principaux appareils volcaniques (modifié d'après Macdonald et al., 2000).	19
Figure I.3 : Schéma simplifié de l'évolution du Nord de l'arc des Petites Antilles depuis l'Eocène (d'après Bouysse et Westercamp, 1990).....	21
Figure I.4 : Situation géographique de la Guadeloupe.....	24
Figure I.5 : Localisation des principaux ensembles volcano-structuraux de la Basse-Terre de Guadeloupe (d'après Gstalter, 1986).....	27
Figure I.6 : Carte géologique simplifiée de la partie sud de Basse-Terre (modifiée d'après Boudon et al., 1988 et Feuillet et al., 2002).....	31
Figure I.7 : Les trois étapes de l'évolution des parties sommitales du Massif de la Soufrière (d'après Boudon et al., 1988). Les coupes sont toutes orientées N-S.	32
Figure I.8 : illustration schématique du déroulement de l'éruption de 1440AD (d'après Semet et al., 1981; Boudon et al., 1988).....	36
Figure I.9 : extension des dépôts de retombées et sens des écoulements pyroclastiques de l'éruption de 1440 AD de la Soufrière (d'après Vincent et al., 1979).	37

Chapitre II. : L'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe

Figure II.1 : Localisation de notre échantillonnage 2002 (ellipse rouge) des produits de l'éruptions de 1440 AD sur la Soufrière de Guadeloupe.....	41
Figure II.2 : Planche photographique des différents échantillons homogènes macroscopiques échantillonnés en 2002. A et B : ponces grises homogènes; C : scorie noire.....	42
Figure II.3 : Planche photographique des différents échantillons rubanés macroscopiques échantillonnés en 2002.	43
Figure II.4 : Diagramme de classification (Lebas et al. 1986) des laves récentes représentatives du massif Madeleine-Soufrière. Sources des données : Madeleine, Quidelleur et Samper, communication personnelle 2004, Lefèvre et Cocusse, 1985; Echelle, Citerne et 1440 AD, Metrich, communication personnelle 2004, Semet, communication personnelle 2004, Dagain, 1981, Pascaline et Jérémie, 1981, Semet et al., 1981 et analyses propres à cette étude.	45
Figure II.5 : Diagramme Al_2O_3 en fonction de SiO_2 des produits de l'éruption de 1440 AD et de l'Echelle.	46
Figure II.6 : Diagramme Fe_2O_3 en fonction de SiO_2 des produits de l'éruption de 1440 AD et de l'Echelle.	47
Figure II.7 : Diagramme MgO en fonction de SiO_2 des produits de l'éruption de 1440 AD et de l'Echelle.	47
Figure II.8 : Diagramme CaO en fonction de SiO_2 des produits de l'éruption de 1440 AD et de l'Echelle.	48
Figure II.9 : Diagramme K_2O en fonction de SiO_2 des produits de l'éruption de 1440 AD et de l'Echelle.	48
Figure II.10 : représentation des pourcentages volumiques des phénocristaux en fonction des produits de l'éruption de 1440 AD de la Soufrière.	50
Figure II.11 : Proportions de cristaux en fonction de la teneur en SiO_2 des produits de l'éruption de 1440 AD obtenus par bilan de masse et comparaisons avec nos comptages de points.	52
Figure II.12 : Planche photographique des différents plagioclases vus au microscope optique (LPNA et LPA). A , C et E sont issus de la scorie noire et B , D et F sont quant à eux issus de la ponce blanche.....	54
Figure II.13 : Profil analytique de bordure à bordure en passant par le cœur des plagioclases de 1215B2 et 1215Eb.	58

Figure II.14 : Cartographie X de la répartition du calcium (à gauche) et du sodium (à droite) au sein d'un plagioclase de l'échantillon d'andésite basique (1215G).....	58
Figure II.15 : profils analytiques des orthopyroxènes pour chaque échantillon. Tous les profils sont de bordure à bordure en passant par le cœur.....	60
Figure II.16 : Planche photographique des différents pyroxènes vus au microscope optique (LPNA et LPA). A, B et C sont issues de la ponce blanche de composition andésitique (1215Eb). C, D, E et F sont issues de la scorie noire de composition d'andésite basaltique (1215G).....	61
Figure II.17 : Représentation de la composition des orthopyroxènes et des clinopyroxènes dans un diagramme Wollastonite-Enstatite-Ferrosilite (nomenclature d'après Morimoto et al., 1988) et détail de la composition des orthopyroxènes.....	66
Figure II.18 : Planche photographique des oxydes ferro-titanés vus au microscope optique (LPNA). A, C et D sont issues de l'échantillon andésitique. B, E et F sont issues de l'andésite basaltique.....	68
Figure II.19 : diagramme de compositions des oxydes ferro-titanés et détail de la composition des magnétites sur le joint Ulvospinelle-Magnétite.....	70
Figure II.20 : profils analytiques des magnétites pour chaque échantillon.....	70
Figure II.21 : Planche photographique des inclusions vitreuses vues au microscope optique (LPNA). A, B et F dans plagioclase (1215B2), C et D dans orthopyroxène (125Eb), E dans titano-magnétite (1215Eb).....	74
Figure II.22 : Vérification de la qualité des inclusions vitreuses piégées dans les plagioclases de l'échantillon 1215Eb.....	75
Figure II.23 : Diagramme SiO ₂ vs Al ₂ O ₃ de représentation des compositions des inclusions vitreuses des différents produits émis lors de l'éruption de 1440 AD.....	80
Figure II.24 : Diagramme SiO ₂ vs CaO de représentation des compositions des inclusions vitreuses des différents produits émis lors de l'éruption de 1440 AD.....	80
Figure II.25 : Diagramme SiO ₂ vs Al ₂ O ₃ de représentation des compositions des verres interstitiels des différents produits émis lors de l'éruption de 1440 AD.....	85
Figure II.26 : Diagramme SiO ₂ vs CaO de représentation des compositions des verres interstitiels des différents produits émis lors de l'éruption de 1440 AD.....	85
Figure II.27 : Teneurs en eau des inclusions vitreuses de l'échantillon andésitique déterminées par la méthode de la différence à 100 % à la microsonde électronique.....	88
Figure II.28 : Teneurs en eau des inclusions vitreuses de l'échantillon de composition intermédiaire déterminées par la méthode de la différence à 100 % à la microsonde électronique.....	89
Figure II.29 : Teneurs en eau des inclusions vitreuses de l'échantillon andésitique basique déterminées par la méthode de la différence à 100 % à la microsonde électronique.....	89
Figure II.30 : Teneurs en eau des mésostases de l'échantillon andésitique déterminées par la méthode de la différence à 100 % à la microsonde électronique.....	90
Figure II.31 : Teneurs en eau des mésostases de l'échantillon de composition intermédiaire déterminées par la méthode de la différence à 100 % à la microsonde électronique.....	90
Figure II.32 : Teneurs en eau des mésostases de l'échantillon andésitique basique déterminées par la méthode de la différence à 100 % à la microsonde électronique.....	91
Figure II.33 : Exemple de spectres d'absorption infrarouge obtenus pour les combinaisons à 5200 et 4500 cm ⁻¹ pour des inclusions vitreuses dans des plagioclases de SG5A-1.....	93
Figure II.34 : Exemple de spectres d'absorption infrarouge obtenus pour la vibration fondamentale de l'eau à 3570 cm ⁻¹ pour les inclusions vitreuses les moins épaisses dans des plagioclases de SG5A-1.....	94
Figure II.35 : Droite de calibration et mesure de la teneur en soufre des inclusions vitreuses par microsonde électronique des produits de l'éruption de 1440 AD.....	97
Figure II.36 : Test d'équilibre des couples d'ilménite-magnétite d'après la répartition du magnésium et du manganèse (Bacon et Hirschmann, 1988).....	100
Figure II.37 : Diagramme températures vs. fugacités d'oxygène déterminées à partir des couples d'ilménite-magnétite calculées à 2000 bars. Le tampon NNO a été calculé d'après Chou, 1978.....	101
Figure II.38 : Composition du produit de départ choisi pour l'étude expérimentale.....	107
Figure II.39 : Schéma à l'échelle du dispositif d'autoclave à chauffage interne modifié d'après Roux et Lefèvre, 1992.....	111
Figure II.40 : Dispositif de trempe rapide Roux et Lefèvre, 1992, modifié.....	112

Figure II.41 : Constitution d'un sensor solide à une solution solide binaire de deux compositions différentes (modifié d'après Taylor et al., 1992).....	115
Figure II.42 : Principe de la technique des sensors solides.....	116
Figure II.43 : exemple de la courbe de calibration de la composition d'un sensor Ni-Pd à 850°C en fonction de la fO ₂ d'après Taylor et al., 1992.	116
Figure II.44 : Schéma simplifié de la membrane de Shaw utilisée pour cette étude (schéma non à l'échelle), modifié d'après Scaillet et al., 1992.....	118
Figure II.45 : Diagramme fO ₂ -Température pour les principaux assemblages minéralogiques "tampons" à 1500 bars (les fugacités sont calculées d'après Chou, 1978).....	120
Figure II.46 : Exemple de détermination du facteur de correction sur Na ₂ O en fonction de la différence à 100% à la microsonde électronique.....	122
Figure II.47 : Conditions de fugacités d'oxygène en fonction de la température de nos expériences d'équilibre de phases par rapport aux principaux tampons minéralogiques calculés à 2000 bars (Chou, 1978).	123
Figure II.48 : Planche MEB des différents assemblages de phases observables dans des expériences à 1500 bars pour différentes températures et teneurs en eau.....	128
Figure II.49 : Planche MEB des différents assemblages de phases observables dans des expériences à 2000 bars pour différentes températures et en conditions de saturation en eau.....	129
Figure II.50 : Courbe de stabilité de l'amphibole en fonction de la pression et de la température dans des conditions de saturation en eau.....	131
Figure II.51 : Diagramme d'équilibre de phases à 1500 bars et $\sim\Delta\text{NNO}+1$	132
Figure II.52 : Diagramme d'équilibre de phases à 2000 bars et $\sim\Delta\text{NNO}+1$	132
Figure II.53 : Diagramme de stabilité de la magnétite et de l'ilménite à 900°C et 1500 bars en fonction de la teneur en eau du verre et de la fugacité d'oxygène au sein de la charge.	133
Figure II.54 : Composition des plagioclases expérimentaux à 1500 bars et $\Delta\text{NNO}+1$ pour différentes température et comparaison avec la composition de bordure des phénocristaux.....	136
Figure II.55 : Effets de la pression sur la teneur en anorthite des plagioclases expérimentaux à 850°C et $\Delta\text{NNO}+1$	137
Figure II.56 : Effets de la pression sur la teneur en anorthite des plagioclases expérimentaux à 875°C et $\Delta\text{NNO}+1$	138
Figure II.57 : représentation de la qualité du modèle de teneur en anorthite des plagioclases.....	140
Figure II.58 : Courbes isoplèthes de la teneur en anorthite des plagioclases expérimentaux à 1500 bars et $\Delta\text{NNO}+1$	141
Figure II.59 : Composition des orthopyroxènes expérimentaux à 1500 bars et $\Delta\text{NNO}+1$ pour différentes températures et teneur en eau et comparaison avec la composition des bordures des phénocristaux naturels.....	142
Figure II.60 : Effets de la pression sur la teneur en enstatite des orthopyroxènes expérimentaux à 875°C et environ $\Delta\text{NNO}+1$	143
Figure II.61 : Effet de la fugacité d'oxygène sur la composition des orthopyroxènes à 900°C et 1500 bars.	144
Figure II.62 : Diagramme de comparaison des compositions des magnétites expérimentales avec les compositions des magnétites naturelles à 1500 bars et $\Delta\text{NNO}+1$	145
Figure II.63 : Effet de la pression sur la composition des magnétites expérimentales à 875°C et $\Delta\text{NNO}+1$ et comparaison avec les compositions naturelles.	146
Figure II.64 : Effet de la fugacité d'oxygène sur la composition des magnétites expérimentales à 900°C et 1500bars et comparaison avec les compositions naturelles.	147
Figure II.65 : Composition des verres expérimentaux (SiO ₂) à 1500 bars et $\Delta\text{NNO}+1$ pour différentes températures et teneurs en eau et comparaison avec la composition des inclusions vitreuses naturelles.	149
Figure II.66 : Composition des verres expérimentaux (MgO) à 1500 bars et $\Delta\text{NNO}+1$ pour différentes températures et teneurs en eau et comparaison avec la composition des inclusions vitreuses naturelles.	149
Figure II.67 : Composition des verres expérimentaux (K ₂ O) à 1500 bars et $\Delta\text{NNO}+1$ pour différentes températures et teneurs en eau et comparaison avec la composition des inclusions vitreuses naturelles.	150

Figure II.68 : Composition des verres expérimentaux (CaO) à 1500 bars et Δ NNO+1 pour différentes températures et teneurs en eau et comparaison avec la composition des inclusions vitreuses naturelles.	151
Figure II.69 : Effet de la pression sur la teneur en SiO ₂ des verres expérimentaux à 875°C et Δ NNO+1.....	152
Figure II.70 : profils analytiques des orthopyroxènes pour chaque échantillon. Tous les profils sont effectués de bordure à bordure en passant par le cœur.....	160
Figure II.71 : profils analytiques des magnétites pour chaque échantillon.	161
Figure II.72 : Zonations des plagioclases au sein des produits naturels de l'éruption de 1440 AD.	163
Figure II.73 : Diagramme MgO vs. SiO ₂ de comparaison entre les compositions des inclusions vitreuses (symboles vides) et des verres interstitiels (symboles pleins) des produits de l'éruption de 1440 AD.....	166
Figure II.74 : Diagramme CaO vs. SiO ₂ de comparaison entre les compositions des inclusions vitreuses (symboles vides) et des verres interstitiels (symboles pleins) des produits de l'éruption de 1440 AD.....	166
Figure II.75 : Effet de l'interaction entre les inclusions vitreuses et le verre interstitiel pour l'échantillon le plus basique.....	167
Figure II.76 : Relation entre la composition moyenne des bordures des plagioclases en fonction de la teneur en SiO ₂ de la roche totale (les données sur pce77, LC A et LC B sont issues de Semet et al., 1981.....	169
Figure II.77 : Composition des verres expérimentaux (SiO ₂) à 1500 bars et Δ NNO+1 pour différentes températures et teneurs en eau et comparaison avec la composition des inclusions vitreuses naturelles.	171
Figure II.78 : Composition des verres expérimentaux (SiO ₂) à 1500 bars et Δ NNO+1 pour différentes températures et teneurs en eau et comparaison avec la composition des verres interstitiels.....	172
Figure II.79 : Composition des verres expérimentaux (MgO) à 1500 bars et Δ NNO+1 pour différentes températures et teneurs en eau et comparaison avec la composition des verres interstitiels.....	173
Figure II.80 : Composition des verres expérimentaux (CaO) à 1500 bars et Δ NNO+1 pour différentes températures et teneurs en eau et comparaison avec la composition des inclusions vitreuses naturelles.	173
Figure II.81 : Diagramme interprétatif des compositions de la chambre superficielle de la Soufrière de Guadeloupe obtenu à partir des calculs de proportions volumiques des cristaux.	176
Figure II.82 : Modèle interprétatif de la chambre andésitique avant l'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe. La géométrie de la chambre est totalement arbitraire.	178

Chapitre III. : Dynamique des magmas andésitiques dégazés : application à la Montagne Pelée

Figure III.1 : Histogrammes de porosités des lapilli des différents épisodes éruptifs de type "peléen" de la période récente de la Montagne pelée (les valeurs de porosité (n) ont été recalculées sans cristaux à partir des pourcentages volumiques de cristaux). Les flèches noires représentent le choix des produits pour l'étude texturale.	185
Figure III.2 : Mésostases des produits de l'éruption du 8 mai 1902. A et B = 37B17 (21 % vol), C et D = 37B23 (34 % vol), E et F = 37B92 (44 % vol).	188
Figure III.3 : Mésostases des produits de l'éruption du 30 août 1902. A et B = 37V15 (15 % vol), C et D = 37V2 (22 % vol), E et F = 37V3 (37 % vol).	189
Figure III.4 : Mésostases des produits d'une nuée de l'éruption de 1929. A et B = 37N58 (19 % vol), C et D = 37N89 (35 % vol), E et F = 37N1 (55 % vol).	190
Figure III.5 : Mésostases du dôme issu de l'éruption de 1929.	191
Figure III.6 : Cristallinité des mésostases en fonction de la vésicularité des produits.	192
Figure III.7 : Taille maximale des pores isolés en fonction de la vésicularité des produits.....	193
Figure III.8 : Taille maximale des pores coalescés en fonction de la vésicularité des produits.....	193
Figure III.9 : Hystérésis magnétique obtenus sur un échantillon du dôme de 1902 de la Montagne Pelée.	195
Figure III.10 : Schéma du dispositif de porte-échantillon adapté pour la mesure ASM de petits cylindres de roche.....	196

Figure III.11 : Susceptibilité magnétique des produits des déferlantes de 1902 et des nuées de 1929 et du dôme de 1929 de la Montagne Pelée. Pour chaque colonne : à gauche les mesures obtenues et à droite la moyenne et l'écart type correspondant. Noter que 2 nuées de 1929 ont été analysées et moyennées.....	197
Figure III.12 : Paramètre de forme T en fonction de l'excentricité P' des ellipsoïdes d'ASM obtenus sur les produits des nuées et des dômes de 1902 et 1929 de la Montagne Pelée. Les résultats sur les échantillons du dôme de la Soufrière sont donnés à titre de comparaison.....	198
Figure III.13 : teneurs en eau (% pds) des échantillons bruts (sans correction de cristallinité) obtenues par titration Karl-Fischer en fonction de la vésicularité des produits.....	202
Figure III.14 : teneurs en eau (% pds) des verres interstitiels (avec correction de cristallinité) obtenues par titration Karl-Fischer en fonction de la vésicularité des produits.....	203
Figure III.15 : Construction de la droite de calibration à partir de 5 verres standards dont la teneur en eau a été déterminée par titration Karl-Fischer et spectroscopie infrarouge.....	205
Figure III.16 : Teneurs en eau moyenne des verres interstitiels obtenues à partir des analyses à la sonde ionique en fonction de la vésicularité des produits. (les pourcentages entre parenthèses dans la légende correspondent à la vésicularité des produits).....	206
Figure III.17 : Gammes de teneurs en eau des verres interstitiels obtenues par analyse à la sonde ionique pour chaque épisode éruptif.....	207
Figure III.18 : Comparaison entre les teneurs en eau obtenues par titration Karl-Fischer avec celles obtenues par sonde ionique.....	208
Figure III.19 : Spectres d'absorption infrarouge (4000 à 6000 cm^{-1}) obtenus sur l'échantillon VM250 en deux endroits différents montrant l'homogénéité de teneur en eau de celui-ci (spectres normalisés à 500 microns).....	213
Figure III.20 : Spectres d'absorption infrarouge (4000 à 6000 cm^{-1}) obtenus sur l'échantillon HPG250 en deux endroits différents montrant l'homogénéité de teneur en eau de celui-ci (spectres normalisés à 500 microns).....	214
Figure III.21 : Spectres infrarouges en absorption (4000 à 6000 cm^{-1}) obtenus sur les verres VM pour les expériences de solubilité à 500, 250 et 100 bars (les spectres sont normalisés à une épaisseur de 600 microns et la hauteur de la ligne de base est corrigée pour une meilleure lisibilité).....	215
Figure III.22 : Spectres infrarouges en absorption (4000 à 6000 cm^{-1}) obtenus sur les verres haplogranitiques HPG pour les expériences de solubilité à 500, 250 et 100 bars (les spectres sont normalisés à une épaisseur de 600 microns et la hauteur de la ligne de base est corrigée pour une meilleure lisibilité).....	216
Figure III.23 : Comparaison entre nos données expérimentales de solubilité acquises à basse pression et différents modèles à 1040°C (Burnham, 1994; Holloway et Blank, 1994; Newman et Lowenstern, 2002).....	218
Figure III.24 : Modèle de solubilité de l'eau à basse pression et à 1040°C pour un liquide de composition VM.....	219
Figure III.25 : Modèle de solubilité de l'eau à basse pression et à 1040°C pour un liquide de composition haplogranitique (HPG8).....	219
Figure III.26 : Effet de la température sur la solubilité de l'eau à basse pression d'après le modèle de solubilité de l'eau de Newman et Lowenstern, 2002.....	220
Figure III.27 : Viscosités des liquides de composition VM et HPG8 (sans bulles et sans cristaux en fonction de leur teneur en eau à 1040°C et 850°C. Les viscosités sont calculées d'après le modèle de Hess et Dingwell, 1996.....	222
Figure III.28 : Homogénéité de la teneur en eau au sein de notre verre de départ de composition VM (spectres infrarouge en absorption normalisés à 800 microns avec correction de la hauteur de la ligne de base).....	224
Figure III.29 : Photographie du dispositif de décompression automatique mis au point pour cette étude (Photographie C. Martel).....	225
Figure III.30 : Chemins de décompression des expériences de 500 bars à 100 bars. La courbe bleu représente le chemin réel de l'expérience alors que la courbe rose représente le chemin idéal.....	227
Figure III.31 : Chemins de décompression des expériences de 500 bars à 250 bars. La courbe bleu représente le chemin réel de l'expérience alors que la courbe rose représente le chemin idéal.....	228

Figure III.32 : photographies (microscope optique) des charges expérimentales obtenues lors des expériences de décompression de 500 bars à 100 bars. La capsule en or est en blanc sur les photographies.....	229
Figure III.33 : photographies (microscope optique) des charges expérimentales obtenues lors des expériences de décompression de 500 bars à 250 bars et dans l'expérience en conditions statiques à 500 bars. La capsule en or est en gris sur les photographies.	230
Figure III.34 : Localisation des profils de mesure des teneurs en eau effectués sur les charges expérimentales DecVM2 et DecVM4.	235
Figure III.35 : Profils d'analyse de la teneur en eau (% pds) des verres des charges expérimentales DecVM2 et DecVM4 (100 bars/h) de la bordure vers le cœur.	235

Annexes :

Figure A.1 : Exemple de droite de calibration de la teneur en eau dans les verres silicatés en fonction de la différence à 100%.	248
Figure A.2 : Schéma simplifié du dispositif analytique de titration Karl Fischer adapté à l'analyse de l'eau dans les verres silicatés.	249
Figure A.3 : Exemple de pyrogramme obtenu lors d'une titration Karl Fischer (en rouge : quantité d'eau en microgramme mesurée pendant 20 secondes, en pointillés noirs : courbe cumulée de la quantité d'eau en microgramme. La durée totale de la titration est indiquée en bas à droite).	252
Figure A.4 : rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{30}\text{Si}$ des verres standards en fonction de leur teneur en eau mesurée par titration Karl Fischer.	256
Figure A.5 : Courbe de calibration de la teneur en eau dans les verres standards en fonction du rapport isotopique $\text{H}/^{30}\text{Si}$	257
Figure A.6 : Exemple de repérage au microscope électronique à balayage d'une plage de verre (ellipse jaune) au sein d'un échantillon naturel issu d'une nuée de l'éruption de 1929 de la Montagne Pelée. Les plagioclases apparaissent en gris clair.	258
Figure A.7 : Modélisation de la ligne de base d'un spectre d'absorption et mesure de E_{5200} et E_{4500} pour un verre silicaté hydraté (4.1 % pds).	263
Figure A.8 : Spectres d'absorption infrarouge de nos cinq verres standards. A : 0.6%pds, B : 0.8%pds, C : 1%pds, D : 3.2%pds, E : 4.1%pds. Les échelles en absorbance sont différentes pour chaque spectre.	264
Figure A.9 : spectres d'absorption infrarouge obtenus sur le standard Pel3.5 (4.1% pds d'eau) en différents endroits montrant l'homogénéité de celui-ci.	265
Figure A.10 : Détermination graphique des coefficients d'absorbance $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ et ϵ_{OH} à partir de nos verres standards et comparaison avec des données issus de la littérature, où, $Y = \frac{18.02 \times E_{5200}}{d \times \rho \times C_{\text{H}_2\text{O}}}$ et $X = \frac{18.02 \times E_{4500}}{d \times \rho \times C_{\text{H}_2\text{O}}}$	266
Figure A.11 : Histogramme de porosité des lapilli de la nuée du 30 août 1902 (recalculé sans cristaux).	273

Liste des tableaux :

Chapitre I. : Contexte géographique et géologique des Petites Antilles

Chapitre II. : L'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe

Tableau II.1 : Analyses chimiques en roches totales des ponces grises homogènes échantillonnées par nos soins en mai 2002 (analyses obtenues par ICP-AES, CRPG Nancy).....	44
Tableau II.2 : Sélection d'analyses de plagioclases de l'échantillon 1215Eb (ponce claire de composition andésitique).....	55
Tableau II.3 : Sélection d'analyses de plagioclases de l'échantillon 1215B2 (ponce grise de composition intermédiaire).....	55
Tableau II.4 : Sélection d'analyses de plagioclases de l'échantillon 1215G (scorie noires de composition d'andésite basique).....	56
Tableau II.5 : Sélection d'analyses de pyroxènes de l'échantillon 1215Eb (ponce blanche homogène de composition andésitique).....	63
Tableau II.6 : Sélection d'analyses de pyroxènes de l'échantillon 1215B2 (ponce grise de composition intermédiaire).....	64
Tableau II.7 : Sélection d'analyses de pyroxènes de l'échantillon 1215G (scorie noire de composition d'andésite basaltique).....	65
Tableau II.8 : Tableau de composition des clinopyroxènes alumineux de l'échantillon 1215G.....	67
Tableau II.9 : Sélection d'analyses de Fe-Ti Oxydes de 1215Eb (roche andésitique).....	71
Tableau II.10 : Sélection d'analyses de Fe-Ti Oxydes de 1215B2.....	71
Tableau II.11 : Sélection d'analyses de Fe-Ti Oxydes de 1215G.....	72
Tableau II.12 : Sélection d'analyses d'inclusions vitreuses dans l'échantillons 1215Eb.....	77
Tableau II.13 : Sélection d'analyses d'inclusions vitreuses dans l'échantillons 1215b2.....	78
Tableau II.14 : Sélection d'analyses d'inclusions vitreuses dans l'échantillons 1215G ^a	79
Tableau II.15 : Sélection d'analyses du verre interstitiel dans l'échantillon 1215Eb ^a	82
Tableau II.16 : Sélection d'analyses du verre interstitiel dans l'échantillon 1215B2 ^a	83
Tableau II.17 : Sélection d'analyses du verre interstitiel dans l'échantillon 1215G ^a	84
Tableau II.18 : Tableau de synthèse des différents teneurs en eau mesurées dans les inclusions vitreuses et dans les verres interstitiels par la méthode de la différence à 100% à la microsonde électronique.....	87
Tableau II.19 : Sélection de mesures de teneur en eau par spectroscopie infrarouge sur des inclusions vitreuses piégées au sein de plagioclases.....	92
Tableau II.20 : récapitulatif des teneurs en soufre des inclusions vitreuses des produits de l'éruption de 1440 AD.....	96
Tableau II.21 : Synthèse des calculs de températures et de fugacités d'oxygène d'après les compositions des couples d'ilménite-magnétite. (calcul à 2000 bars).....	100
Tableau II.22 : Calculs des fugacités d'oxygène à partir des rapport FeO/Fe ₂ O ₃ des roches totales d'après Kress et Carmichael, 1991.....	102
Tableau II.23 : résultat du calcul de la fugacité de soufre à partir de la teneur en soufre moyenne des inclusions vitreuses d'après le modèle de Scaillet et Pichavant, 2005).....	103
Tableau II.24 : comparaison entre la composition chimique en roche totale de l'échantillon naturel et du verre anhydre obtenu après les deux fusions.....	108
Tableau II.25 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales et de l'assemblage de phases correspondant.....	126
Tableau II.26 : Récapitulatifs de la fugacité d'oxygène et des proportions massiques des phases pour les charges saturées en eau à 1500 bars et 900°C.....	133
Tableau II.27 : Synthèse des paramètres pré-éruptifs déduits à partir de l'ensemble de cette étude.....	154
Tableau II.28 : Fugacités pré-éruptives des volatils de l'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe et comparaison avec les fugacités de la Montagne Pelée (Martinique) et la Soufrière de Montserrat.....	156

Tableau II.29 : Composition de la phase fluide pré-éruptive de l'éruption de 1440 AD de la Soufrière de Guadeloupe et comparaison avec les compositions de la phase fluide de la Montagne Pelée (Martinique) et la Soufrière de Montserrat.	156
Tableau II.30 : Résultats des calculs des teneurs en anorthite théoriques des plagioclases en fonction des paramètres pré-éruptifs à partir de notre modèle empirique.....	170
Tableau II.31 : Calcul des proportions volumiques des phases minérales à 100 % de cristaux pour l'andésite et l'andésite basique.	175

Chapitre III. : Dynamique des magmas andésitiques dégazés : application à la Montagne Pelée

Tableau III.1 : Choix des échantillons en fonction de leur vésicularité.....	185
Tableau III.2 : tableau récapitulatif des observations qualitatives et quantitatives des mésostases des produits étudiés.....	194
Tableau III.3 : Récapitulatif des caractéristiques des échantillons analysés et des résultats des titrations Karl-Fischer (teneurs en eau brutes et corrigées).	201
Tableau III.4 : tableau récapitulatif des teneurs en eau obtenues par titration Karl-Fischer et par microsonde ionique sur les produits des éruptions récentes de la Montagne Pelée.	205
Tableau III.5 : Composition chimique des deux verres de départ utilisés pour l'étude de la solubilité de l'eau à basse pression.....	211
Tableau III.6 : Récapitulatif des conditions expérimentales des expériences de solubilité de l'eau à basse pression.	211
Tableau III.7 : résultat des mesures de teneurs en eau au sein des verres expérimentaux par spectroscopie infrarouge et titration Karl-Fischer.	216
Tableau III.8 : Récapitulatif des conditions expérimentales des expériences de décompression contrôlée.	226
Tableau III.9 : Résultats des mesures par analyse d'images des charges expérimentales des expériences de décompression.....	231
Tableau III.10 : Comparaison entre nos données de vésicularité mesurées et les vésicularité théoriques calculées d'après Jaupart et Tait, 1990.	233
Tableau III.11 : résultat des mesures des teneurs en eau au sein des charges DecVM2 et DecVM4 et comparaison avec les valeurs de solubilité de l'eau à la pression finale des expériences.	234
Tableau III.12 : calcul des profondeurs théoriques de dégazage calculées à partir des teneurs en eau des verres interstitiels des produits des éruptions à dômes récentes de la Montagne Pelée.	237
Tableau III.13 : Estimation des viscosités apparentes des magmas des éruptions récentes de la Montagne pelée.	239

Annexes :

Tableau A.1 : compositions chimiques et teneurs en eau des verres standards.....	255
Tableau A.2 : synthèse des teneurs en eau (en % pds) obtenues par titration Karl-Fischer (moyenne de 3 titrations) sur nos verres standards.....	261
Tableau A.3 : Mesures des épaisseurs en microns des lames doubles polies à la platine micrométrique sous microscope.	262
Tableau A.4 : Calcul des densités en g/cm ³ de nos verres standards d'après Richet et al., 2000.	262
Tableau A.5 : Détermination des absorbances E ₅₂₀₀ et E ₄₅₀₀ de nos verres standards d'après les spectres de la figure A.8.	263
Tableau A.6 : Récapitulatif des caractéristiques de nos verres standards.	265
Tableau A.7 : compositions chimiques et coefficients d'absorbance de différents verres albitiques et rhyolitiques.....	267
Tableau A.8 : Détail des mesure de porosité effectuée sur une centaine de lapilli de l'éruption du 30 août 1902.	272
Tableau A.9 : synthèse des analyses en roches totales (publiées ou communiquées) des produits volcaniques du Massif de la Soufrière de Guadeloupe.....	276
Tableau A.10 : Récapitulatif des compositions chimiques de toutes les phases expérimentales (verre et cristaux) obtenues par analyses à la microsonde électronique.	284

Dynamique des magmas andésitiques : approche expérimentale et pétrostructurale ; application à la Soufrière de Guadeloupe et à la Montagne Pelée

Résumé :

L'activité des volcans andésitiques au niveau des arcs insulaires est caractérisée par une grande diversité dans leur style éruptif. Le dynamisme d'un même édifice volcanique peut aussi bien s'exprimer par une alternance d'éruptions de type "plinien" ou bien de type "peléen". Le sujet comporte deux aspects liés au fonctionnement local de la Soufrière de Guadeloupe et de la Montagne Pelée : l'étude de la dynamique d'une chambre magmatique superficielle et l'étude des phénomènes liés au dégazage des produits lors de la remontée dans le conduit volcanique.

Le premier aspect repose sur l'étude d'une éruption particulière de la Soufrière de Guadeloupe (1440 AD). La stratégie d'étude a été de coupler une étude pétrographique des produits émis avec une étude expérimentale. Cette approche nous a permis de contraindre avec précision les conditions pré-éruptives ainsi que la dynamique de la chambre magmatique qui s'est avérée être zonée thermiquement et chimiquement.

Le second aspect a consisté en l'acquisition des données naturelles et expérimentales sur les produits des éruptions historiques de la Montagne Pelée afin d'apporter des éléments nouveaux pour la compréhension du dynamisme des magmas andésitiques dégazés. La nature des produits a nécessité de coupler différentes approches (étude texturale des produits naturels, teneur en eau des verres résiduels, anisotropie de susceptibilité magnétiques sur les produits de dômes, expériences de décompressions contrôlées et acquisition de données expérimentales à basse pression).

Mots-cles :

Volcanologie, Petites Antilles, pétrologie expérimentale, mélanges de magmas, dégazage

Dynamics of andesitic magmas : experimental and petrostructural approach ; application to the Soufriere of Guadeloupe and the Mount Pelee

Abstract

Volcanic activity at island arcs is typically characterized by a large variety of eruptive styles. The dynamism of the same volcano can as well be expressed by an alternance of "plinian" or "pelean" eruptions. The subject comprises two aspects related to the local activity of the Soufriere of Guadeloupe and the Mount Pelee : the study of the dynamics of a superficial magmatic chamber and the study of the phenomena related to the degassing of the products during magma ascent.

The first aspect consists in the study of a particular eruption of the Soufriere of Guadeloupe (1440 AD). The strategy of study was to couple a petrographic study of the products with an experimental study. This approach enabled us to well constrain the pre-eruptive conditions as well as the dynamics of the magmatic chamber which appears to be thermally and chemically zoned.

The second aspect consisted in the acquisition of natural and experimental data on the products of the historical eruptions of the Mount Pelee in order to bring new elements for the comprehension of the dynamism of the degassed andesitic magmas.

The nature of the products required to couple various approaches (textural study of the natural products, water content in residual glasses, anisotropy of magnetic susceptibility on domes, decompression experiments and experimental data acquisition at low pressure on a rhyolitic system).

Keywords :

Volcanology, Lesser Antilles, experimental petrology, magmas mixing, degassing

DISCIPLINE : Sciences de la Terre et de l'Univers

INSTITUT DES SCIENCES DE LA TERRE D'ORLEANS, 1A rue de la Ferrollerie 45071 Orléans cedex 2