



HAL
open science

Modélisation 3D de la diffusion atomique dans les minéraux : applications à l'étude des isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène, et du couple Al-Si

Guillaume Desbois

► **To cite this version:**

Guillaume Desbois. Modélisation 3D de la diffusion atomique dans les minéraux : applications à l'étude des isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène, et du couple Al-Si. Minéralogie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT : . tel-00112585

HAL Id: tel-00112585

<https://theses.hal.science/tel-00112585v1>

Submitted on 9 Nov 2006

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 TOULOUSE III - PAUL SABATIER
U.F.R. SCIENCES DE LA VIE ET DE LA TERRE

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE III

Discipline : Minéralogie

par

Guillaume DESBOIS

Titre :

**Modélisation numérique 3D de la diffusion
atomique dans les minéraux : applications à
l'étude des isotopes de l'hydrogène et de
l'oxygène, et du couple Al-Si**

Directeur de thèse : Jannick INGRIN

Soutenue le 28 Septembre 2006 devant la commission d'examen :

Mr.	M. Rabinowicz	Président
Mme.	I. Daniel	Rapporteur
Mme.	V. Sautter	Rapporteur
Mr.	F. Brunet	Examineur

Remerciements

En premier lieu, je remercie vivement mon directeur de thèse Jannick Ingrin. Je suis ravi d'avoir rencontré un encadrant dont les qualités scientifiques ont toujours été un support précieux et attisées ma curiosité. Je n'oublie pas non plus son enthousiasme, son amitié et son soutien de tous les instants. L'ensemble de ses qualités m'a permis de mener ce projet avec succès.

Je remercie également les membres du jury, Isabelle Daniel, Violaine Sautter, Fabrice Brunet et Michel Rabinowicz pour avoir accepté de juger mon travail.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans l'aide de Etienne Deloule et Michel Champenois pour les études préliminaires des profils d'oxygène dans un diopside du massif des Adirondacks (microsonde ionique, CRPG, Nancy), J.W. Valley pour les échantillons de diopside des Adirondacks et les mesures de profils d'oxygène (microsonde ionique, Madison, USA), Philippe de Parseval pour les analyses à la microsonde électronique, Andréas Kurka pour les échantillons de tourmaline, Pierre Costeseque pour son aide à l'orientation des échantillons de diopside des Adirondacks, Marc Monnereau pour ses conseils à propos de la méthode des différences finies pour la modélisation numérique, François Fontan pour ses connaissances expertes en minéralogie, et Pierre Harrichoury ainsi qu'Alain Castillo pour leur aide technique.

Je remercie également Jérôme Viers qui m'a donné l'opportunité de faire de l'enseignement.

Au long de ces trois dernières années, Birgit Hertweck, Emmanuel Gardés, Andréas et Teresa Roncal Herrero ont partagé mon bureau. À chaque fois, la cohabitation fut très enrichissante et ces personnes sont devenues des amis. Je les en remercie.

Au quotidien, j'ai beaucoup apprécié l'ambiance au sein de l'équipe de minéralogie et lors des pauses-café. C'est important, en plus de la passion, c'est une des raisons qui a fait que mon travail au laboratoire n'a jamais été une corvée mais toujours un plaisir. C'est donc chaleureusement que je tiens à remercier Paul Eichène, Michelle Terral, Mischa Bystricky, Frédéric Béjina, François Martin, Jean Marc Montel, Damien Guillaume, Anne Magalie Seydoux-Guillaume et Marie José Wallez.

Mes pensées vont également à Olivier Jaoul qui nous a quitté prématurément.

Encore merci à Andréas de m'avoir inculqué le virus du chasseur de minéraux et d'avoir été un colocataire formidable.

Enfin, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma compagne Anne qui m'a soutenu et accompagné tout au long de ce périple, dans les moments de joie et de doutes. Merci pour tout, sincèrement.

“ Il est possible que tous les faux pas conduisent à un bien inestimable „

[Goethe]

Table des matières

Table des matières	7
Avant-propos	13

Chapitre I : Introduction

I.1 Zonation dans les minéraux	17
<i>I.1.1 Définition</i>	17
<i>I.1.2 Zonation due aux conditions de cristallisation</i>	17
<i>I.1.3 Zonation due au processus de diffusion</i>	18
I.2 Exemple de zonations traitées au cours de cette étude	21
<i>I.2.1 L'étude des zonations en hydrogène dans les minéraux : enregistrement d'évènements très rapides à l'échelle géologique</i>	21
<i>I.2.2 L'étude des zonations en oxygène, une mémoire de l'histoire thermique du minéral : géothermométrie et géovélocimétrie</i>	24
<i>I.2.2 L'étude des profils de concentration dans le cas d'éléments majeurs ou traces</i>	26
I.3 Les modélisations des profils de diffusion utilisées pour l'interprétation des zonations mesurées dans les minéraux	29
<i>I.3.1 L'approche analytique</i>	29
<i>La solution analytique de la diffusion dans une plaque infinie</i>	30
<i>La solution analytique de la diffusion isotrope dans un cylindre infini</i>	30

<i>La solution analytique de la diffusion isotrope dans une sphère</i>	31
<i>I.3.1 L'approche numérique</i>	32
I.4 L'intérêt de notre modèle numérique 3D pour l'étude de la diffusion dans les minéraux	33
I.5 Plan de la thèse	34

Chapitre II : La diffusion atomique – Théorie

II.1 Equation de Fick	39
II.2 Thermodynamique de la diffusion	40
<i>II.2.1 Défauts ponctuels et mécanismes de diffusion</i>	40
<i>II.2.2 Expression du coefficient de diffusion en fonction de la température</i>	42
<i>II.2.3 Anisotropie de diffusion</i>	44
II.3 L'autodiffusion	45
<i>II.3.1 Différents types d'expériences de diffusion</i>	45
<i>II.3.2 Autodiffusion : effet isotopique</i>	46

Chapitre III : Modélisation 3D de la diffusion dans un monocristal - le modèle numérique 3D

III.1 Le principe	51
III.2 Discrétisation de l'espace	52
III.3 Algorithme	54
III.4 Conditions initiales et conditions aux limites	57
<i>III.4.1 Distribution et concentrations initiales</i>	57
<i>III.4.2 L'évolution de la température</i>	57
<i>III.4.3 Anisotropie et forme du monocristal</i>	58
<i>III.4.4 Les conditions aux limites</i>	60
III.5 Le critère de convergence	60
III.6 La validité du modèle	61
<i>III.6.1 Comparaison de la modélisation numérique 3D avec les simulations analytiques</i>	61
<i>III.6.2 Résolution de la maille et temps de calcul</i>	65
III.7 Programmation de l'algorithme	67
<i>III.7.1. Mise en forme matricielle</i>	67
<i>III.7.2. Résumé</i>	72

Chapitre IV : Echantillons et techniques expérimentales

IV.1 Les échantillons utilisés dans cette thèse	77
<i>IV.1.1 Diopside</i>	77
<i>Généralités</i>	77
<i>Diopsides du massif des Adirondacks (NY, USA)</i>	77
<i>Diopside de l'Oural (Russie)</i>	80
<i>IV.1.2. Tourmaline</i>	81
<i>Généralités</i>	81
<i>Tourmaline de la mine de Hyakule (Népal)</i>	81
<i>IV.1.3 Lawsonite : généralités et présentation des échantillons analysés par Marion et al. (2001)</i>	84
IV.2 : Les techniques expérimentales	84
<i>IV.2.1. Les recuits : expériences de diffusion</i>	84
<i>IV.2.2. Analyse à la microsonde électronique</i>	86
<i>IV.2.3. Analyse à la microsonde ionique</i>	86
<i>Concepts de base</i>	86
<i>Les conditions de mesure</i>	89
<i>IV.2.4. Analyse par microspectroscopie infrarouge</i>	90
<i>Concepts de base</i>	90
<i>Absorption IR des groupes OH et OD</i>	92
<i>Instrumentation</i>	92
<i>Les conditions de mesure</i>	93

Chapitre V : Exemples d'applications du modèle numérique 3D

V.1 Echange H-D dans un monocristal de diopside (Oural, Russie) : confirmation des coefficients de diffusion et validité du modèle pour décrire la diffusion anisotrope.....	97
<i>V.1.1 Introduction.....</i>	<i>97</i>
<i>V.1.2 Protocole expérimental.....</i>	<i>97</i>
<i>V.1.3 Modélisation 3D.....</i>	<i>98</i>
<i>V.1.4 Résultats et discussion.....</i>	<i>98</i>
V.2 Echange H-D dans la tourmaline (Mine de Hyakule, Népal) : anisotropie de diffusion	103
<i>V.2.1 Introduction.....</i>	<i>103</i>
<i>V.2.2 Protocole expérimental.....</i>	<i>103</i>
<i>V.2.3 Modélisation 3D.....</i>	<i>104</i>
<i>V.2.4 Résultats.....</i>	<i>105</i>
<i>Spectres FTIR.....</i>	<i>105</i>
<i>Détermination du coefficient β.....</i>	<i>107</i>
<i>Les profils de diffusion.....</i>	<i>111</i>
<i>Les mesures ponctuelles au centre des échantillons.....</i>	<i>116</i>
<i>Les lois expérimentales de diffusion.....</i>	<i>119</i>
<i>V.2.5 Discussion.....</i>	<i>120</i>
<i>Stabilité des échantillons de tourmaline.....</i>	<i>120</i>
<i>Lois de diffusion et implications géologiques.....</i>	<i>123</i>
V.3 Echange H-D à partir dans une poudre de lawsonite (Tiburon, California, USA) : prise en compte de l'anisotropie de diffusion.....	127
<i>V.3.1 Introduction.....</i>	<i>127</i>
<i>V.3.2 Données expérimentales, Marion et al. (2001).....</i>	<i>128</i>

<i>V.3.3 Modélisation 3D</i>	128
<i>V.3.4 Résultats</i>	129
<i>V.3.5 Discussion</i>	131
V.4 Profils de diffusion de l'oxygène et de l'aluminium dans les diopsides des Adirondacks (New York, USA) : nouvelles contraintes sur l'histoire métamorphique et la géovélocimétrie	133
<i>V.4.1 Introduction</i>	133
<i>V.4.2 Protocole expérimental</i>	134
<i>V.4.3 Modélisation 3D des profils d'aluminium et de silicium</i>	134
<i>V.4.4 Résultats</i>	135
<i>Les profils d'aluminium et de silicium</i>	135
<i>Les profils d'oxygène</i>	145
<i>Géovélocimétrie</i>	148
<i>V.4.5 Discussion</i>	150
<i>Vitesses de diffusion et homogénéité en $\delta^{18}O$</i>	150
<i>Implications géologiques</i>	151
Conclusion générale	153
Bibliographie	161
Liste des figures	171
Liste des tableaux	181
Annexe : code source du programme de modélisation numérique 3D de la diffusion atomique dans les minéraux.....	183

Avant – propos

Les zonations dans les minéraux renseignent sur l'histoire géologique de la roche qui les contient.

Dans cette thèse, je me suis principalement intéressé aux zonations induites par le processus de diffusion. L'amélioration continue des moyens analytiques tant au niveau de la résolution spatiale que du seuil de détection, permet d'avoir accès à des zonations de plus en plus fines à l'échelle du grain. Ceci ouvre de nouvelles perspectives pour l'utilisation des profils mesurés pour comprendre l'histoire métamorphique des roches. Néanmoins, mesurer un profil de diffusion reste peu intéressant s'il ne peut pas être interprété correctement. Les zonations mesurées dans les minéraux sont couramment interprétées par des modèles analytiques peu flexibles ou des modèles numériques dans lesquels l'effet 3D de la diffusion, l'anisotropie de diffusion pourtant fréquemment observée dans les minéraux et, les morphologies variées observées dans la nature ne sont que très rarement pris en compte et jamais simultanément.

C'est pourquoi, pour s'affranchir des limitations rencontrées par l'utilisation de ces modèles, nous avons développé un modèle numérique 3D simulant la diffusion atomique qui permet : (1) de prendre en compte l'anisotropie de diffusion, (2) de générer un large choix de formes de cristal, (3) de considérer n'importe quelle distribution initiale de concentration. (4) de faire évoluer la concentration de surface en fonction du temps, (5) de choisir, sans restriction, la fonction de température en fonction du temps.

Bien que le thème principal de cette thèse soit la modélisation, elle a aussi nécessité de faire de l'expérimentation. Afin de valider l'utilisation du modèle 3D et d'en démontrer le potentiel d'application, nous l'avons mis en situation réelle pour quatre études distinctes : (1) L'échange H-D dans un monocristal de diopside (Oural, Russie), (2) l'échange H-D dans la tourmaline (elbaite, Mine de Hyakule, Népal), (3) l'échange H-D dans une poudre de lawsonite (Tiburon, Californie, USA), et (4) l'étude d'un cas naturel : les diopsides de la région des Highlands dans le massif des Adirondacks (NY, USA).

Chapitre I : Introduction

En réponse à des changements de température, de pression ou de composition chimique dans son environnement, la composition d'équilibre d'un minéral évolue. Dans ce cas, un cristal peut enregistrer des zonations, témoins des changements de concentration du minéral en fonction du temps.

À partir de l'exemple de la diffusion des isotopes stables de l'oxygène dans le diopside, j'explique comment un cristal peut enregistrer des profils de concentration et en quoi ces profils contiennent des informations sur les conditions de cristallisation et l'histoire thermique de la roche.

Après une description des exemples de profils de concentration qui seront traités dans cette étude (isotopes stables de l'oxygène et de l'hydrogène, et éléments traces ou majeurs), je décris brièvement les approches analytiques et numériques utilisées jusqu'à maintenant pour l'interprétation des profils de concentration mesurés dans les minéraux. L'utilisation des solutions analytiques de l'équation différentielle de la diffusion atomique ne peut se faire que dans des cas de conditions limites restreintes. Seul des modèles numériques de diffusion permet de généraliser l'étude des profils de diffusion dans les minéraux et de s'approcher le plus possible des conditions réelles (3D, histoires thermiques complexes, anisotropie, morphologies variées, etc...).

Enfin, ce chapitre se termine par l'énoncé des buts de cette thèse.

I.1. Zonation dans les minéraux

I.1.1. Définition

En réponse à des changements de température, de pression ou de composition chimique dans son environnement, un cristal peut enregistrer des zonations qui sont les témoins des changements de concentration du minéral en fonction du temps (majeurs, traces, isotopes). Typiquement, les minéraux enregistrent des zonations de deux manières différentes. Dans le cas d'une zonation due uniquement aux conditions de cristallisation, celle-ci est caractéristique des variations thermodynamiques survenues au cours de la cristallisation. Dans cette thèse, nous ne nous intéresserons qu'aux cas simples de zonations dues aux processus de diffusion. Celles-ci ont enregistré l'évolution thermodynamique du système depuis la fin de cristallisation lorsque le cristal a atteint sa taille finale. Bien sûr ces minéraux peuvent également enregistrer des profils de concentration qui sont les résultats de la surimpression des deux processus de zonation cités précédemment

I.1.2. Zonation due aux conditions de cristallisation

Très fréquemment, les fluides jouent un rôle important dans la cristallisation, ce sont les variations, au cours du temps, de la composition des fluides qui circulent dans l'environnement de cristallisation qui va permettre aux minéraux d'enregistrer des zonations. La composition des fluides peut évoluer en système fermé ou ouvert :

- Le processus de cristallisation en milieu fermé :

Le monocristal croît dans un environnement de composition globale homogène mais qui varie au cours du temps majoritairement du fait que le monocristal, lors de sa croissance, a prélevé certains éléments pour les incorporer dans sa structure. Plus biensûr, les éventuelles modifications de pression (P) et de température (T) au cours de la cristallisation. Le monocristal aura donc enregistré une distribution d'éléments représentatifs de l'évolution de la composition de son environnement de cristallisation et des conditions P, T au cours du temps.

- Le processus de cristallisation en milieu ouvert :

Dans ce cas, la composition des fluides évolue par l'intermédiaire d'apports extérieurs au système considéré. De même que pour la cristallisation en milieu fermé, le minéral va intégrer les variations de composition du fluide, de pression et de température lors de sa croissance cristalline. Les phénomènes de dissolution - reprécipitation sont plus fréquents dans ce type de contexte.

Pour illustrer les zonations dans les minéraux dues aux conditions de cristallisation, citons par exemple, pour le cas de l'hydrogène qui nous intéressera plus loin dans cette thèse, Andrut et al. (2003) qui ont interprété les zonations en hydrogène mesurées dans des diopsides bicolores d'Autriche (Zillertal) comme les témoins des conditions de cristallisation et comme des indicateurs de l'activité en eau durant la formation du minéral. En général, l'étude des zonations est très utile pour contraindre le contexte de cristallisation du minéral considéré.

1.1.3. Zonation due au processus de diffusion

C'est le cas de zonation qui sera exclusivement abordé dans cette thèse. Pour illustrer le processus de zonation par diffusion, je m'appuie sur l'exemple de l'oxygène dans d'un système calcite – diopside.

Lors de la formation d'une roche, les minéraux n'ont pas tous le même rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Ce rapport dépend des coefficients de fractionnement des isotopes stables ^{18}O et ^{16}O entre les différents minéraux de cette même roche. La dépendance en pression du fractionnement sera négligée, même si des études, telles que Rumble (1982), mettent en évidence un effet possible de la pression sur la qualité du fractionnement isotopique. En raison de la faiblesse des variations naturelles des rapports isotopiques, le fractionnement entre deux isotopes est généralement exprimé par la variation δ du rapport R d'un isotope lourd à un isotope léger, par rapport à un standard, pour l'oxygène on a :

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\left(\frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{standard}}} \right) - 1 \right] \times 10^3 = \left[\left(\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{VSMOW}}} \right) - 1 \right] \times 10^3 \quad (1.1)$$

Dans le cas de l'oxygène, le fractionnement isotopique noté $\delta^{18}O$ est obtenu en comparant le rapport $^{18}O/^{16}O$ observé à celui du standard VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). D'une façon générale l'importance des fractionnements diminue lorsque la température augmente, le coefficient de fractionnement α (i.e. le rapport d'abondance de l'isotope lourd sur celle de l'isotope léger) étant de la forme (Bottinga et Javoy, 1973):

$$\ln \alpha \propto \frac{1}{T^2} \quad (1.2)$$

La différence de $\delta^{18}O$ entre deux phases solides à l'équilibre suit une loi de la forme (Faure, 1986) :

$$1000 \ln \alpha_{\text{phase a-phase b}} \approx \delta_{\text{phase a}} - \delta_{\text{phase b}} \approx \frac{A \times 10^6}{T^2} + B \quad (1.3)$$

où A et B sont des constantes déterminées expérimentalement et caractéristiques des phases a et b en présence. Dans le cas du système diopside - calcite en contact, la différence de composition isotopique à l'équilibre entre ces deux minéraux suit la loi (Chiba et al., 1989) :

$$1000 \ln \alpha_{\text{calcite-diopside}} \approx \delta^{18}O_{\text{calcite}} - \delta^{18}O_{\text{diopside}} = \frac{2,37 \times 10^6}{T^2} \quad (1.4)$$

où B = 0 .

Au cours d'un refroidissement, la différence $\delta^{18}O_{\text{calcite}} - \delta^{18}O_{\text{diopside}}$ augmente : le rapport isotopique de la calcite augmente alors que celui du diopside diminue. Le diopside perd son ^{18}O en le cédant à la calcite.

L'évolution des concentrations en fonction du temps et de la température se fait en accord avec l'équation de diffusion (voir chapitre II). Lors du refroidissement de la roche, les deux phases minérales calcite/diopside réajustent leur concentration de ^{18}O et ^{16}O selon un coefficient de fractionnement qui dépend de la température. Ce réajustement n'est immédiat qu'au niveau de l'interface. Il se crée alors un gradient de concentration qui tend à réhomogénéiser le cristal. La diffusion de l'oxygène est très rapide dans la phase calcite. Nous considérerons d'ailleurs dans toute notre étude que des cas où la diffusion dans le milieu extérieur est beaucoup plus rapide que dans le cristal étudié. Tant que la diffusion de

l'oxygène dans la phase diopside est suffisamment rapide, le système peut se rééquilibrer et la concentration initiale aura évolué de façon homogène à l'intérieur du cristal. À l'inverse, dès que la diffusion devient trop lente par rapport à la vitesse de refroidissement, la concentration à l'intérieur de chaque phase n'a pas le temps d'évoluer. Ce qui m'intéressera dans cette thèse, c'est le cas médian où le réajustement de la concentration dans le cristal au cours du refroidissement est partiel (Figure 1.1) ; dans ce dernier cas, le cristal de diopside enregistre un profil de concentration au cours du refroidissement. Ce profil est alors le témoin de l'évolution de la température au cours du temps et peut être utilisé comme « géovélocimètre ».

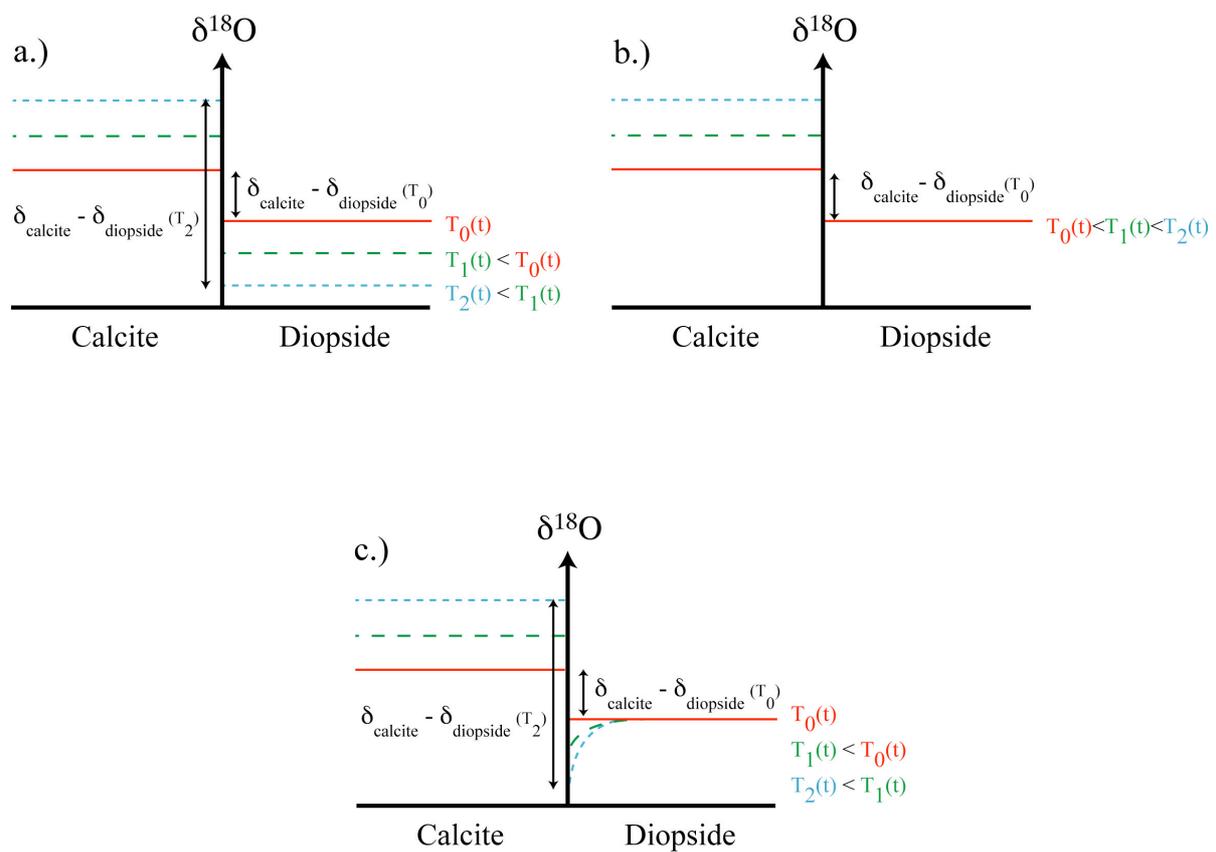


Figure 1.1 : Profils de diffusion – Compétition entre vitesse de diffusion et vitesse de refroidissement. a.) La diffusion est rapide par rapport au refroidissement, b.) la diffusion est très lente par rapport au refroidissement, c.) cas médian le monocristal de diopside enregistre des profils de diffusion.

Comme nous venons de le voir avec le cas des isotopes de l'oxygène, les zonations sont susceptibles de contenir des informations relatives à l'histoire métamorphique survenue après la fin de la cristallisation.

L'amélioration des moyens analytiques tant au niveau de la résolution spatiale que du seuil de détection (microsonde ionique, microsonde électronique, microscopie infrarouge ...) permet d'avoir accès à des zonations de plus en plus fines à l'échelle du grain. Ceci ouvre de nouvelles perspectives pour l'utilisation des profils mesurés pour comprendre l'histoire métamorphique des roches étudiées. Cependant, cela nécessite aussi d'avoir des moyens de modélisation de ces profils suffisamment efficaces afin de traiter des processus de plus en plus complexes. C'est un des buts de cette étude.

I.2. Exemples de zonations traitées au cours de cette étude

I.2.1. L'étude de zonations en hydrogène dans les minéraux : enregistrement d'évènements très rapides à l'échelle géologique

La majorité des minéraux nominaleme nt anhydres contiennent de l'hydrogène (Bell et Rossman, 1992 ; Ingrin et Skogby 2000) et particulièrement les minéraux provenant du manteau. L'analyse et la prise en compte systématique de l'hydrogène dans l'analyse des minéraux nominaleme nt anhydres sont récentes. Jusqu'à maintenant, peu de zonations en hydrogène ont été observées dans les roches naturelles. Ce n'est que récemment que deux études ont rapporté l'existence de zonation dans des olivines d'origine mantellique (Figure 1.2 et 1.3 ; Demouchy et al., 2006 ; Peslier et Luhr, 2006). L'acquisition de ces zonations par l'olivine s'est faite de manière analogue à celle expliquée dans le chapitre précédent (I.1.3.) pour le système calcite – diopside. Dans le cas présent, il s'agit d'un système olivine – fluide pour lequel la diffusion de l'hydrogène est infiniment rapide dans la phase fluide.

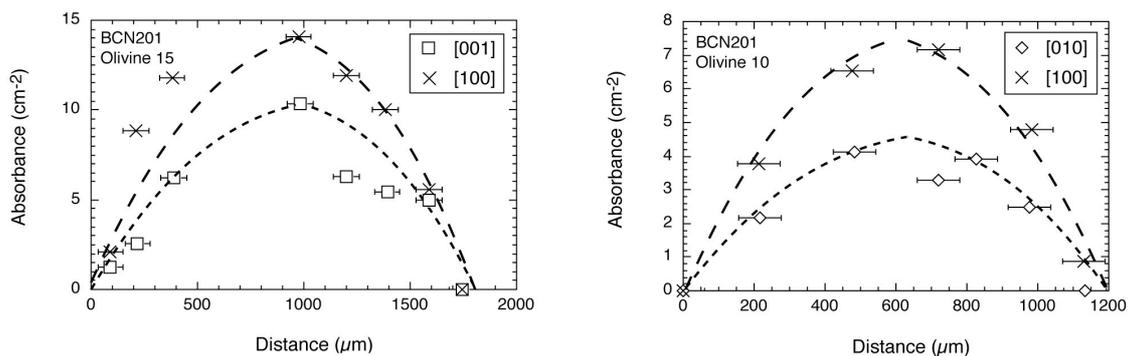


Figure 1.2 : Absorbance des pics de OH mesurée dans deux olivines mantelliques de Simcoe (Washington, USA) en fonction de la position dans les monocristaux et à chaque fois pour deux directions de polarisation différentes. Les analyses ont été faites d'un bord à l'autre des grains. Les courbes en pointillés sont des courbes de tendance et non pas des courbes de modélisation. Reproduit à partir de Peslier et Luhr (2006).

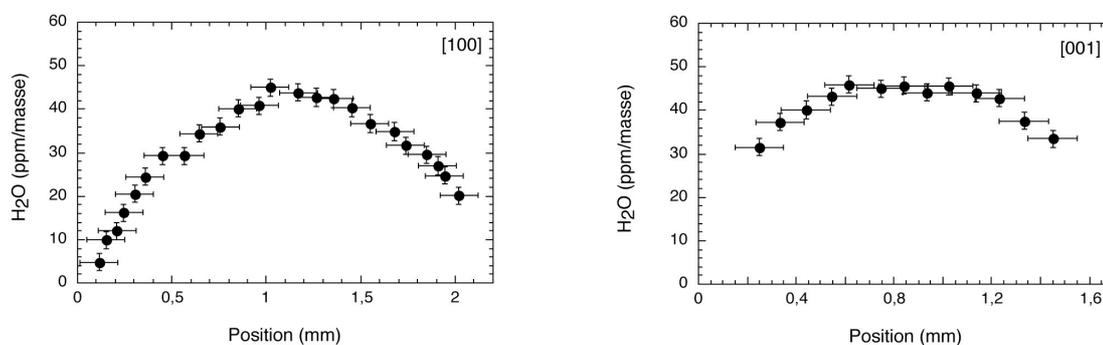


Figure 1.3 : Concentration d'eau (en ppm d'H₂O par unité de masse) mesurée dans des olivines d'origine mantellique (extraites du basalte de Pali – Aike en Patagonie, Chili) par microscopie infrarouge en fonction de la position dans les monocristaux le long de deux orientations cristallographiques distinctes ([100] et [001]). Ces graphiques montrent des zonations prononcées en OH : près des bords, les olivines sont appauvries en groupements OH. Reproduit à partir de Demouchy et al. (2006).

Il est certain que de nombreux profils de ce type vont être observés dans les années qui vont venir, du fait des progrès techniques réalisés par les microscopes infrarouges modernes, et de l'intérêt de ce type de profils. En effet, l'analyse de l'hydrogène dans les minéraux nominaleme nt anhydres a au moins deux atouts :

- Compte tenu de la vitesse de diffusion de l'hydrogène, l'hydrogène permet de mesurer des évènements rapides à l'échelle géologique.
- L'hydrogène sert aussi de marqueur des défauts ponctuels dans les minéraux et permet de sonder d'éventuelles zonations en défauts ponctuels liés, par exemple à des changements de conditions redox, ou des zonations en éléments traces.

De même, depuis peu (Deloule et al., 1991), de nouvelles procédures analytiques ont été développées pour être capable de mesurer, in situ, à la microsonde ionique les rapports isotopiques D/H dans les minéraux nominaleme nt hydratés à l'échelle de quelques dizaines de microns avec une précision de $\pm 10\%$. Étant donné que les compositions isotopiques de la croûte et du manteau sont clairement distinctes, l'utilisation de cette approche analytique appliquée aux isotopes de l'hydrogène peut fournir des informations, par exemple, sur l'origine et les effets du métasomatisme mantellique et des interactions eaux - roches dans les conditions du manteau (Xia et al. ; 2002, 2004). À l'heure actuelle, cette même précision ne permet pas encore d'envisager d'utiliser cette approche analytique pour mesurer des profils de diffusion, cela est fortement envisageable dans les prochaines années.

On l'aura compris l'amélioration des techniques analytiques, notamment pour la mesure des isotopes stables de l'hydrogène, promet de mesurer toujours plus finement les variations des rapports isotopiques à l'échelle du grain. Pour tirer pleinement partie de ces améliorations, cela nécessite, aussi, d'avoir des moyens de modélisation suffisamment efficaces et flexibles pour interpréter les informations contenues dans les profils mesurés.

I.2.2. L'étude de zonations en oxygène, une mémoire de l'histoire thermique du minéral : géothermométrie et géovélocimétrie

Les différences de $\delta^{18}\text{O}$ mesurées dans les minéraux cogénétiques peuvent servir de géothermomètres (Attendorn et Bowen, 1997). Dans le cas d'un système de deux minéraux de nature différente qui ont atteint leur état d'équilibre à partir du même réservoir d'oxygène et à la même température, et en supposant qu'ils n'ont pas subi de remaniement isotopique, la différence de $\delta^{18}\text{O}$ mesurée entre ces deux phases minérales coexistantes est fonction de l'inverse de la température au carré, à laquelle les deux phases en question se sont équilibrées (Equation 1.2).

Cependant, l'interdiffusion entre les minéraux coexistants peut causer une réhomogénéisation (totale ou partielle) des isotopes stables de l'oxygène et rendre obsolète le géothermomètre tel qu'il a été décrit précédemment. Contrairement au cas de l'hydrogène présenté dans le paragraphe précédent, les mesures expérimentales (Ryerson et McKeegan, 1994 ; Pacaud et al., 1999 ; Ingrin et al., 2001) montrent que la diffusion de l'oxygène est excessivement lente ; c'est pourquoi les isotopes de l'oxygène permettent de tracer des événements très lents et très anciens. Ainsi, dans le cas des roches volcaniques, comme le refroidissement après le pic du métamorphisme est rapide par rapport à la diffusion, la composition isotopique établie à la température d'équilibre est préservée : c'est le cas idéal pour la géothermométrie. Pour les roches métamorphiques, le refroidissement est beaucoup plus lent et la composition en oxygène a le temps de se rééquilibrer partiellement par diffusion au cours de la chute de température. Ainsi, la composition isotopique n'est plus représentative de la température atteinte à l'équilibre mais du refroidissement après le pic du métamorphisme. Dans ce cas les mesures peuvent être utilisées comme géovélocimètre¹. En associant les variations de températures aux coefficients de diffusion lents de l'oxygène, la vitesse de refroidissement des roches peut être estimée.

Les pionniers de la géovélocimétrie sont Dodson (1973) et Lasaga (1983). Actuellement, les modèles les plus aboutis sont ceux d' Edwards et Valley (1998) et Jaoul et Sautter (1999) repris et étendus par Jaoul et Béjina (2001, 2005). Ces modèles proposent une

¹ Eiler et al. (1991, 1992) ont élaborés un modèle qui prend en compte ce phénomène de réhomogénéisation (modèle Fast Grain Boundary), qui permet de réinterpréter de manière fiable les données de géothermométrie.

méthode pour déterminer la vitesse de refroidissement d'une roche à partir des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ moyens dans des grains de diopside. Le modèle (Jaoul et Bějina, 2005) étudie les cas de diffusion dans une symétrie orthogonale (1D) et sphérique (3D). La force de l'approche de Jaoul et Bějina est de déterminer l'énergie d'activation (E) à partir du profil de diffusion lui-même et, ensuite, de trouver le coefficient préexponentiel de diffusion (D_0) en utilisant la « loi de compensation » (i.e. une corrélation linéaire entre E et $\ln D_0$) supposant la vitesse de refroidissement (s) constante tout au long du refroidissement (Jaoul et Bějina, 2003, 2005). Ce modèle a été testé à partir des mesures de $\delta^{18}\text{O}$ moyens faites par Edwards et Valley (1998) sur des diopsides issus de marbres du massif des Adirondacks. Dans le cas naturel de monocristaux de diopside provenant des Adirondacks (NY, USA), Edwards et Valley (1998) ont mesuré, à la microsonde ionique, une différence de $2,38 \pm 1,49$ ‰, pour $\delta^{18}\text{O}$, entre le cœur et le bord des monocristaux. Cette différence significative est attribuée au refroidissement après le pic du métamorphisme qui a pu réajuster isotopiquement l'oxygène dans les premières centaines de microns près du bord du monocristal (Edwards et Valley, 1998). Deux lots d'échantillons ont été analysés, les échantillons 1 et 8 (Figure 1.4). Pour l'échantillon 8, la gamme de taille de grain est suffisamment large pour appliquer la méthode de Jaoul et Bějina (2005) ce qui leur a permis de déterminer précisément la vitesse de refroidissement et l'énergie d'activation de la diffusion de ces échantillons (0,7 K/Ma et $E = 219$ kJ/mol). Pour l'échantillon 1, il ne leur a pas été possible de remonter à la vitesse de refroidissement et à l'énergie d'activation.

Cependant bien que la diffusion de l'oxygène dans le diopside soit anisotrope (Ingrin et al., 2001), cela n'a pas été pris en compte dans l'approche de Jaoul et Bějina (2001, 2005). De plus, l'interprétation des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ moyens est dépendante de la morphologie des échantillons considérés. Aussi, un modèle de diffusion capable d'intégrer l'anisotropie de diffusion fréquemment observée dans les minéraux et d'implémenter des morphologies variées serait très utile pour interpréter de manière fiable ces profils de diffusion.

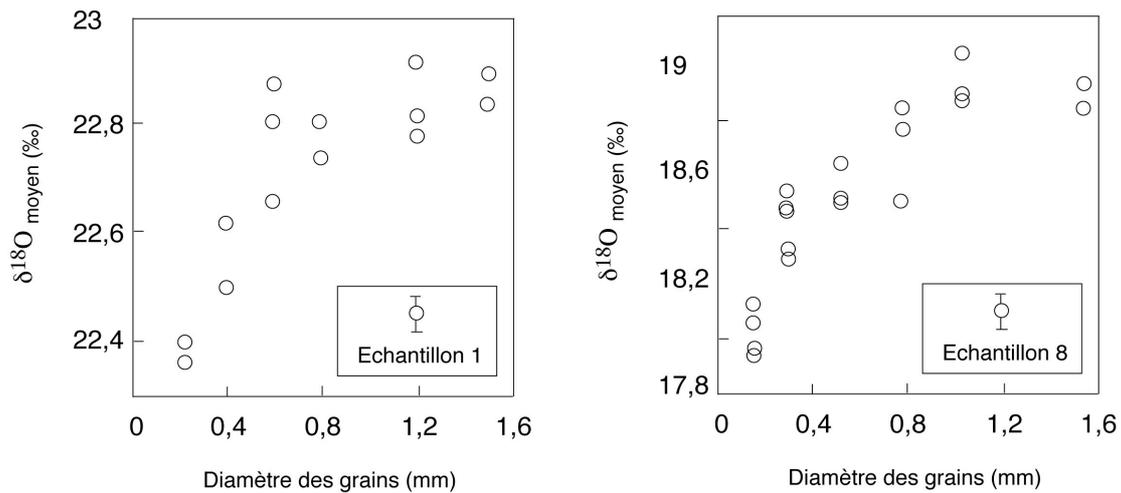


Figure 1.4 : Composition moyenne en $\delta^{18}\text{O}$ mesurée dans deux diopsides extraits d'un marbre du massif des Adirondacks (NY, USA) en fonction de la taille de grain. L'échantillon 1 provient de la région des Highlands et l'échantillon 8 de la région des Lowlands. Reproduit à partir de Edwards et Valley (1998).

1.2.3. L'étude des profils de concentration dans le cas d'éléments majeurs ou traces

La détermination des temps de résidence des magmas et la vitesse de différenciation des roches ignées sont des paramètres importants pour la compréhension de l'évolution thermique et chimique de la croûte. Bien que les méthodes isotopiques aient été utilisées pour accéder à ces paramètres, ces méthodes s'adaptent mal à la résolution à ce genre de problèmes car l'échelle de temps des processus cités plus haut (de l'ordre de quelques centaines d'années ou moins) est très courte du point de vue géologique, et ne correspond pas idéalement à la résolution en temps des méthodes isotopiques. Costa et al. (2003) ont montré que l'étude des profils de concentration de certains éléments majeurs dans les plagioclases offrent une bien meilleur résolution. Le plagioclase est : (1) un des minéraux communs des roches ignées, (2) il cristallise pratiquement pour tous le domaine de température et de composition de la différenciation des roches ignées et, (3) il montre des zonations prononcées pouvant couvrir un large domaine de composition. A cette liste de caractéristiques favorables à l'utilisation du plagioclase, il faut rajouter que les coefficients de diffusion de différents éléments dans le plagioclase couvrent sept ordres de grandeur. Par exemple, à 1273 K, pour le magnésium, le strontium et le couple NaSi – CaAl, on a (Grove et al., 1984 ; Giletti et Casserly, 1994 ; LaTourette et Wassenburg, 1998) :

$$D_{\text{Mg}} \approx 100 \times D_{\text{Sr}} \approx 100\,000 \times D_{\text{NaSi-CaAl}}$$

Ces différents éléments vont pouvoir être utilisés pour tracer des événements thermiques de durées différentes et ainsi, contraindre différents aspects de l'histoire thermique des plagioclases. En particulier, Costa et al. (2003) se sont intéressés à l'interdiffusion Fe – Mg afin d'estimer le temps de résidence magmatique du complexe volcanique de Tartara San Pedro à partir de profils de diffusion mesurés dans des plagioclase issu d'une dacite. L'utilisation du couple interdiffusif Fe - Mg pour contraindre des durées d'événements thermiques ou des vitesses de refroidissement est très répandue dans la littérature. On peut citer Morgan et al. (2004) qui, comme Costa et al. (2003), ont utilisé ce couple diffusif pour contraindre le temps de résidence et le volume de la chambre magmatique à partir de clinopyroxènes de l'éruption du Vésuve de 1944. Dans un autre domaine d'application, le couple Fe – Mg a été utilisé pour déterminer des vitesses de refroidissement rapides à partir de profils de diffusion dans des olivines provenant d'une météorite de type pallasite (Miyamoto et al., 2004).

D'autres éléments peuvent bien sûr être étudiés, comme dans Vielzeuf et al. (2005), où le phosphore (en traces) dans le grenat est utilisé comme marqueur du changement des conditions de cristallisation. Dans ce cas, les profils de concentration en phosphore mesurés montrent un brutal changement de concentration entre le cœur et le bord des grenats. Le coefficient de diffusion du phosphore dans le grenat étant extrêmement lent, la zonation mesurée ne peut être attribuée qu'aux conditions de cristallisation.

Dans cette thèse, je me suis intéressé à la diffusion du couple Al – Si à l'intérieur de diopsides du massif des Adirondacks (NY, USA) en dehors de tout échange avec l'extérieur. En effet, dans cet exemple, les diopsides étudiés présentaient une zonation marquée en Al – Si en fin de cristallisation. Nous avons pu étudier comment a évolué cette zonation au cours de l'histoire métamorphique de la roche.

Ces exemples ne sont pas exhaustifs et montrent que l'étude des profils de diffusion des éléments majeurs et traces permet également de retracer l'histoire thermique et les conditions de cristallisation du minéral considéré. Récemment, en étudiant des profils de diffusion acquis en conditions naturelles, Usuki (2002) a mis en évidence que la diffusion du couple Fe – Mg

dans la biotite était anisotrope (Figure 1.5). On sait également que les coefficients de diffusion peuvent être dépendants de la composition chimique du minéral dans lequel il diffuse. Il est donc nécessaire d'avoir un modèle assez flexible pour pouvoir intégrer la complexité des processus étudiés. La modélisation de la diffusion dans les minéraux par l'approche numérique permet cela.

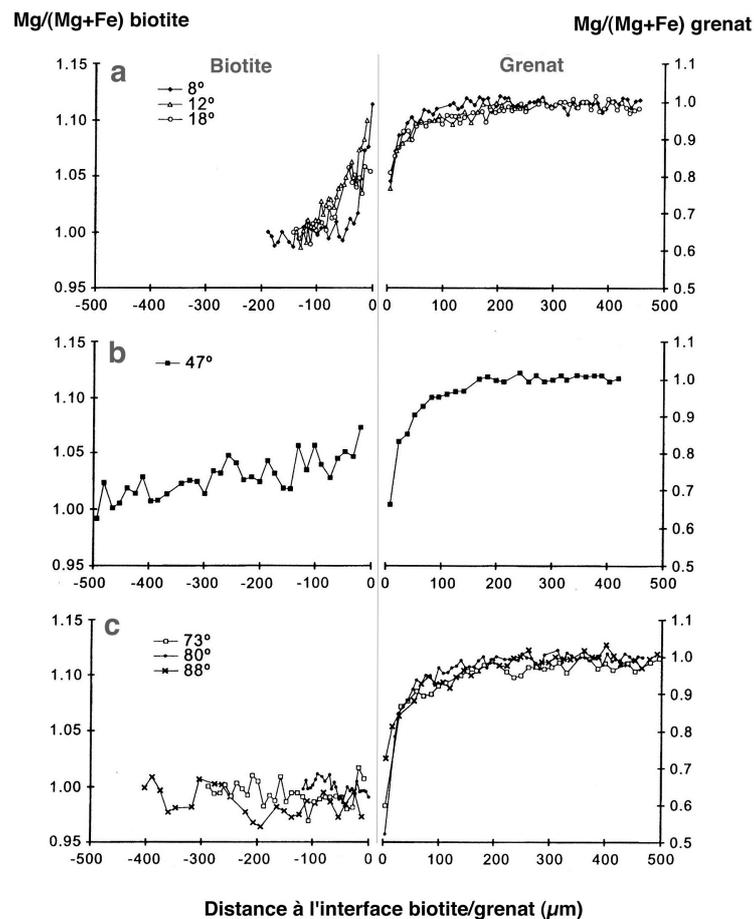


Figure 1.5 : Comparaison des profils de $Mg/(Mg+Fe)$ mesurés dans la biotite et le grenat en contact en fonction de θ , l'angle entre la normale au plan (001) de la biotite et l'interface avec le grenat. Dans le but de comparer les profils, les mesures de $Mg/(Mg+Fe)$ dans la biotite ont été normalisées à la composition mesurée au point situé le plus loin de l'interface biotite/grenat. Pour le grenat, les mesures de $Mg/(Mg+Fe)$ ont été normalisées à la composition mesurée en son cœur. a. θ petits ($8 - 18^\circ$), b. θ intermédiaire (47°), c. θ grands ($73 - 88^\circ$). On voit que pour les petits angles, la diffusion du couple Mg-Fe dans la biotite est plus rapide que pour les grands angles. Modifié de Usuki (2002)

I.3. Les modélisations des profils de diffusion utilisées pour l'interprétation des zonations mesurées dans les minéraux

Les profils de diffusion peuvent être mesurés par différentes techniques suivant la nature des éléments considérés telles la microsonde ionique pour ^{18}O et D, la microscopie infrarouge pour H et la microsonde électronique pour les majeurs et traces. Dans certains cas, pour des raisons de conditions d'analyse (épaisseur de l'échantillon, limite de détection, résolution spatiale...) la mesure constitue en elle même un premier challenge. Cependant, mesurer un profil de diffusion reste peu intéressant s'il ne peut être interprété correctement. L'interprétation se fait par l'intermédiaire de simulation de profils « synthétiques ». Ainsi, l'ajustement du profil synthétique (pour lequel l'utilisateur contrôle les paramètres d'évolution) aux mesures permet d'extraire l'information contenue dans les profils de diffusion mesurés. On distingue deux types différents d'approche de calcul : (1) l'approche analytique qui permet de calculer les solutions exactes de la seconde loi de Fick (voir chapitre II) et, (2) l'approche numérique qui autorise le calcul de solutions approchées de la seconde loi de Fick mais qui permet de traiter des cas limites plus complexes.

I.3.1 L'approche analytique

Le problème du calcul des profils de diffusion atomique et thermique a été décrit par Carslaw et Jaeger (1959) et aussi par Crank (1975). Ces auteurs proposent des solutions analytiques pour résoudre la seconde loi de Fick (voir chapitre II) dont s'inspirent très largement les publications utilisant la modélisation analytique, dans les domaines des Sciences de la Terre. Les auteurs font fréquemment référence aux solutions correspondant aux cas présentés dans les paragraphes suivants. L'approche analytique demeure la plus utilisée en minéralogie expérimentale. Nous détaillerons ici certaines des solutions analytiques car nous verrons ultérieurement que certaines de ces solutions nous serviront à vérifier la validité de notre modélisation.

La solution analytique de la diffusion dans une plaque infinie

La concentration de l'espèce diffusante à la position x et au temps t pour un cristal d'épaisseur $2L$ ($-L < x < +L$) est donnée par (Carslaw et Jaeger, 1959) :

$$C(x, t) = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(\frac{-Dt(2n+1)^2\pi^2}{4L^2}\right) \cos\frac{(2n+1)\pi x}{2L} \quad (1.5)$$

où C_0 est la concentration initiale à $t = 0$, et D le coefficient de diffusion.

L'équation 1.5 peut aussi s'exprimer en terme de concentration moyenne (C_{bulk}) intégrée sur l'épaisseur du cristal ($2L$) :

$$\frac{C_{\text{bulk}}(t)}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-Dt(2n+1)^2\pi^2}{4L^2}\right) \quad (1.6)$$

Cette solution est en fait une solution 1D, on considère qu'il n'y a pas de contribution latérale de la diffusion. En pratique, cela reste vrai, au centre du cristal, si l'épaisseur $2L$ suivant la direction de diffusion considérée est « petite » par rapport aux deux autres dimensions. En d'autres termes, il faut que la diffusion latérale n'affecte pas la valeur au centre du cristal d'épaisseur $2L$ pour que ces solutions conviennent à l'étude de la diffusion. Ces solutions se révèlent très intéressantes dans le cas de la détermination expérimentale des coefficients de diffusion dans les minéraux puisqu'au laboratoire, l'épaisseur $2L$ du cristal étudié peut souvent être contrôlée de façon à pouvoir négliger la contribution latérale de la diffusion.

La solution analytique de la diffusion isotrope dans un cylindre infini

En considérant que la concentration de l'espèce diffusante à la surface d'un cylindre (C_1) de rayon $r = a$ est constante au cours du temps, la concentration de l'espèce diffusante à l'intérieur du cylindre initialement homogène en concentration (C_0), à la position r et au temps t est donnée par (Crank, 1975) :

$$\frac{C(r,t) - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D\alpha_n^2 t J_0(r\alpha_n))}{\alpha_n J_1(a\alpha_n)} \quad (1.7)$$

où α_n sont les racines positives de l'équation de Bessel à l'ordre 0 ($J_0(a\alpha_n) = 0$), et $J_1(x)$ est la fonction de Bessel à l'ordre 1.

Dans ce même cas, la quantité d'espèce diffusante entrant ou quittant le cylindre au temps t (M_t) est donnée par :

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{a^2 \alpha_n^2} \exp(-D\alpha_n^2 t) \quad (1.8)$$

où M_{∞} représente la variation totale de l'espèce diffusante (i.e après un temps infini).

Puisque dans cette description, une des dimensions de l'espace est encore considérée comme infinie par rapport aux deux autres dimensions du cristal, ce cas décrit le cas d'une diffusion 2D. En pratique, cette solution reste peu utilisée. On peut tout de même mentionner Guo et Qian (1997) qui ont utilisé cette solution afin d'interpréter leurs données expérimentales de diffusion de l'hydrogène dans la tourmaline.

La solution analytique de la diffusion isotrope dans une sphère

En considérant que la concentration de l'espèce diffusante à la surface d'une sphère (C_1) de rayon $r = a$ est constante au cours du temps, la concentration de l'espèce diffusante à l'intérieur de la sphère initialement homogène en concentration (C_0), à la position r et au temps t est donnée par (Crank, 1975) :

$$\frac{C(r,t) - C_0}{C_1 - C_0} = 1 + \frac{2a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \exp\left(\frac{-Dn^2 \pi^2 t}{a^2}\right) \quad (1.9)$$

Dans ce même cas, la quantité d'espèce diffusante entrant ou quittant la sphère au temps t (M_t) est donnée par :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{a^2}\right) \quad (1.10)$$

où M_∞ représente la variation totale de l'espèce diffusante (i.e après un temps infini).

Cette solution décrit effectivement un cas de diffusion en 3D. De nombreuses études font références à cette solution car elle demeure une solution facile à mettre en œuvre afin d'aborder l'effet 3D dans l'étude de la diffusion. Dans la détermination des coefficients de diffusion expérimentaux à partir de poudre, cette solution est bien adaptée en première approximation. Citons, par exemple, Marion et al. (2001) pour leur étude de la deutération de la lawsonite.

1.3.2. L'approche numérique

Les solutions analytiques sont certes des solutions exactes de la seconde loi de Fick (voir chapitre II) cependant elles ne s'appliquent que pour des conditions limites imposées qui se révèlent très restrictives. S'affranchir de ces limites est possible en adoptant une approche numérique pour la résolution de l'équation différentielle de diffusion (Carslaw et Jaeger, 1959).

Les publications en Sciences de la Terre font de plus en plus fréquemment référence à des modèles de diffusion numérique. Par exemple, Coogan et al. (2005) ont utilisé la méthode numérique des différences finies afin de modéliser la diffusion du calcium dans l'olivine en 1D. En effet, la solution analytique qui correspondait au mieux à leur problème ne permettait pas d'envisager un réservoir source autre qu'infini alors que leurs mesures leur suggéraient le contraire. De même, Costa et al. (2003) ont modélisé la diffusion du magnésium dans des plagioclases par une modélisation numérique, toujours en s'appuyant sur la technique des différences finies, mais en 2D. Encore une fois, c'est parce que les solutions analytiques ne permettent pas de décrire les cas traités que la modélisation numérique est envisagée ; ici l'effet possible de la diffusion en 2D pour les grains de petits diamètres et de formes prismatiques allongées.

Il existe également des modélisations numériques qui prennent en compte une forme de cristal en 3D, il s'agit principalement de la sphère. Smith and Wilson (1985) ont modélisé numériquement l'échange des éléments majeurs Fe-Mg pour le système grenat-olivine dans le cas où ces minéraux prennent une forme sphérique. Ce cas d'étude avait déjà été décrit précédemment par une approche analytique par Lasaga et al. (1977) et Lasaga (1983) mais Smith and Wilson (1985) justifient leur modèle numérique par le fait que des géométries réalistes et des histoires thermiques plus complexes sont bien mieux traitées avec cette approche. L'approche numérique a fréquemment été utilisée pour prendre également en compte la diffusion dans le milieu environnant le minéral étudié. Citons par exemple Eiler et al. (1992) pour leur modèle de diffusion « Fast Grain Boundary » (FGB). Ces auteurs ont formulé un modèle numérique décrivant l'interdiffusion des isotopes afin de prédire les températures apparentes enregistrées entre deux minéraux ou plus, et la distribution intragranulaire de ces isotopes stables dans chaque minéral en fonction de la taille et de la forme simple du grain, des diffusivités, du fractionnement isotopique et de la vitesse de refroidissement de la roche. Ce modèle complet est une réponse aux modèles précédents basés sur l'équation de Dodson (1973) ou ses analogues numériques qui ne tiennent pas compte de l'équilibre de masse qui intervient dans les systèmes à plusieurs composants. Duchêne et al. (1995) présente des simulations numériques de profils d'interdiffusion Fe-Mg dans un système grenat-pyroxène qui font directement références au modèle de Smith and Wilson (1985) dans le cas où le grenat est en inclusion dans le pyroxène et à une analogie du modèle de Eiler et al. (1992) dans le cas où les pyroxènes et les grenats de formes sphériques échangent les cations à travers un milieu intergranulaire dans lequel la diffusion cationique est infiniment rapide. Duchêne (1997) utilise l'approche numérique afin de pouvoir modéliser des histoires thermiques à vitesse de refroidissement non constante.

I.4. L'intérêt de notre modèle numérique 3D pour l'étude de la diffusion dans les minéraux

Puisque les solutions analytiques sont décrites pour des conditions limites restreintes, l'approche analytique reste une approche peu flexible. Dans certains cas expérimentaux, les solutions analytiques peuvent s'avérer satisfaisantes. Mais dans les cas naturels, avec des géométries et des conditions initiales complexes, ces solutions sont très difficilement applicables. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'approche numérique

permet de s'approcher des conditions naturelles complexes. Cependant, même avec les approches numériques déjà développées, les solutions proposées ne prennent pas en compte l'anisotropie de diffusion pourtant fréquemment observée dans les minéraux et le choix de la forme du cristal reste généralement limité à la sphère.

Cette thèse présente une modélisation numérique de la diffusion en trois dimensions intégrant l'anisotropie de diffusion dans la simulation des profils de diffusion. Le modèle traite du cas de la diffusion d'un isotope (ou d'une espèce suffisamment diluée) dans un monocristal « plongé » dans un réservoir infini dans lequel la diffusivité de l'espèce diffusante est infiniment rapide.

Le modèle numérique de diffusion 3D, présenté dans cette thèse, permet :

- De prendre en compte l'anisotropie de diffusion observée dans de nombreux minéraux
- De générer un large choix de formes de cristal 3D
- De considérer n'importe quelle distribution initiale de concentration de l'espèce chimique considérée avant sa diffusion dans la structure cristalline
- De faire évoluer la concentration de surface en fonction du temps
- De choisir, sans restriction, la fonction de température en fonction du temps.

Nous avons essayé de développer un programme de modélisation le plus convivial possible. Les logiciels de base utilisés sont des logiciels libres ce qui facilite son utilisation par un nombre important d'utilisateurs.

I.5. Plan de la thèse

La première partie consiste en l'élaboration d'un modèle numérique de diffusion en trois dimensions :

(1) Création du modèle numérique

La première étape consiste à trouver un algorithme qui convient à la description du problème posé ; i.e. la résolution numérique de l'équation différentielle de la

diffusion en trois dimensions. Une fois le choix de l'algorithme fait, il faut adapter la programmation de l'algorithme aux conditions imposées par les cas naturels (anisotropie, forme du cristal, conditions limites, etc...)

(2) Vérifier la validité du modèle créé

Pour cela, j'ai comparé le résultat des simulations numériques 3D pour des cas simples avec le résultat de solutions analytiques qui, elles, sont considérées comme les solutions exactes de l'équation différentielle de la diffusion.

La seconde partie consiste, une fois le modèle numérique de diffusion 3D validé, à appliquer ce nouvel outil à l'interprétation de profils de diffusion expérimentaux et naturels afin de :

(1) Appliquer le modèle de diffusion 3D à la simulation de la diffusion atomique dans des cristaux de formes différentes.

Dans cette étude, des cristaux naturels de diopside et de tourmaline sont étudiés, la diffusion est simulée dans des cristaux de forme sphérique, parallélépipédique, de prisme à base hexagonale et pentagonale complexe ; formes qui se rapprochent au mieux de la forme naturelle des échantillons analysés.

(2) De mettre en évidence que l'anisotropie de diffusion peut être intégrée dans l'analyse de nombreuses données de diffusion et de déterminer les coefficients de diffusion suivant les axes principaux

Cette étude s'intéresse particulièrement à la diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène dans les minéraux suivants : diopside, tourmaline et lawsonite. Ces minéraux sont anisotropes du point de vue de la diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène. Les données expérimentales sont systématiquement interprétées en intégrant l'effet de l'anisotropie de diffusion. De plus, l'application du modèle de diffusion 3D aux cas de la diffusion de l'hydrogène, de l'oxygène et du couple aluminium - silicium traités dans cette étude apporte de nouvelles contraintes sur les coefficients de diffusion dans les minéraux étudiés.

(3) De résoudre les problèmes géologique et de montrer la force et la supériorité d'utilisation de notre outil de modélisation de la diffusion 3D pour l'étude de cas naturels.

Une étude détaillée de profils de diffusion naturels, en particulier pour l'aluminium et l'oxygène, dans des diopsides de la région des Highlands du massif des Adirondacks, permet de déterminer une vitesse de refroidissement d'un marbre contenant les diopsides sélectionnés et de mettre en évidence le potentiel du modèle de diffusion numérique 3D pour l'étude des zonations naturellement acquises au cours de l'histoire de la roche.

Chapitre II : La diffusion atomique – Théorie

A l'échelle atomique, la diffusion intracristalline est contrôlée par l'agitation thermique et l'existence de défauts ponctuels dans les cristaux. La diffusion résulte de sauts individuels, de site en site, des atomes et des défauts ponctuels dans le cristal.

La loi physique qui décrit le processus de diffusion est la loi de Fick. Elle sera explicitée au début de ce chapitre. Ensuite, après un bref rappel du rôle des défauts ponctuels, j'aborderai brièvement la thermodynamique de la diffusion atomique afin de pouvoir exprimer le coefficient de diffusion en fonction de la température.

II.1 Equation de Fick

Considérons un flux d'atomes dans un cristal qui s'établit dans les trois dimensions de l'espace x, y, z en présence d'un gradient de concentration $\nabla C_{(x,y,z)}^t$. Le flux de particules J , en l'absence d'une force extérieure de transport (qui peut être de type chimique, électrique, due à un gradient de température, etc...) est proportionnel à ce gradient de concentration :

$$J = -\mathbf{D} \times \nabla C_{(x,y,z)}^t \quad (2.1)$$

où \mathbf{D} est le tenseur d'ordre 2 dont les composantes sont les coefficients de diffusion (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), J représente la quantité d'atomes passant à travers une unité de volume par unité de temps. La loi de Fick établie expérimentalement est de nature phénoménologique. Ce n'est donc pas une loi structurelle, mais une loi constitutive, comme la loi de Fourier pour la chaleur et la loi d'Ohm dont elles sont respectivement les analogues pour la chaleur et l'électricité, \mathbf{D} jouant un rôle similaire à la conductivité thermique ou à la conductivité électrique. Lorsque la concentration varie en un point donné avec le temps (régime non permanent), le bilan de matière fait que le flux est aussi modifié en tout point avec le temps. L'équation de conservation exprime ce changement :

$$\nabla J_{(x,y,z)} = -\frac{\partial C_{(x,y,z)}^t}{\partial t} \quad (2.2)$$

La combinaison des équations (2.1) et (2.2) donne dans le cas où \mathbf{D} est considéré indépendant de la concentration :

$$\frac{\partial C_{(x,y,z)}^t}{\partial t} - \mathbf{D} \times \nabla^2 C_{(x,y,z)}^t = 0 \quad (2.3)$$

L'équation 2.3 est l'équation de la diffusion dite « seconde loi de Fick », décrivant l'évolution d'un profil de diffusion dans le temps et l'espace, et permettant de calculer $C_{(x,y,z)}^t$.

II.2 Thermodynamique de la diffusion

II.2.1 Défauts ponctuels et mécanismes de diffusion

La diffusion atomique dans les cristaux est un processus thermiquement activé qui implique des « sauts » d'atomes d'un site à l'autre dans le réseau cristallin. Dans le cas d'un réseau cristallin parfait, le déplacement doit s'effectuer par des mécanismes d'échanges simultanés entre des sites voisins (situations 1 et 2 schématisées sur la figure 2.1). Ce mécanisme a peu de chances de se produire car il met en jeu des énergies d'activation trop importantes (Philibert, 1985). En effet, le rapprochement des deux atomes à mi-chemin est empêché par des forces de répulsion interatomiques. En fait, la plupart des sauts se font grâce à l'existence d'imperfections dans le réseau (Philibert, 1985). On distingue en particulier les défauts ponctuels élémentaires que sont les lacunes, l'absence d'un atome en site normalement occupé et les interstitiels.

Il existe deux types de défauts ponctuels : les défauts ponctuels intrinsèques et extrinsèques. Les défauts extrinsèques résultent d'impuretés ioniques ou de variation des états d'oxydation. Deux exemples pour les défauts ponctuels intrinsèques : les défauts de Schottky et les défauts de Frenkel qui sont des associations de défauts élémentaires. Ils maintiennent l'électroneutralité du cristal et sa stœchiométrie. Le défaut de Schottky se définit par l'absence simultanée de cations et d'anions en proportion correspondant à la stœchiométrie du minéral. Dans le cas du défaut de Frenkel, une lacune d'une espèce donnée est compensée par l'ion correspondant en position interstitielle.

Dans le cas de la diffusion en volume² quatre principaux types de mécanisme de diffusion atomique peuvent exister (Putnis and McConnell, 1980) :

- Les mécanismes d'échange :

Il s'agit d'un échange simultané de position entre deux atomes voisins (cas 1 dans la figure 2.1). Une variante peut être l'échange « en anneau », trois atomes ou plus s'échangent simultanément de proche en proche en décrivant un anneau (cas 2 dans la figure 2.1).

² à opposer à la diffusion au joint de grain ou en surface

- Le mécanisme interstitiel :

Les atomes peuvent occuper un site interstitiel sans induire une déformation importante du réseau cristallin. Si la taille de l'atome interstitiel est petite comparée à l'espace interstitiel, l'atome peut alors migrer d'un site interstitiel à un autre soit directement, soit en passant par l'intermédiaire d'un site propre de réseau (cas 4 et 5 dans figure 2.1).

- Le mécanisme lacunaire :

L'atome migrant prend la place d'une lacune. C'est un type de mécanisme de diffusion important, particulièrement dans les métaux (cas 3 dans figure 2.1).

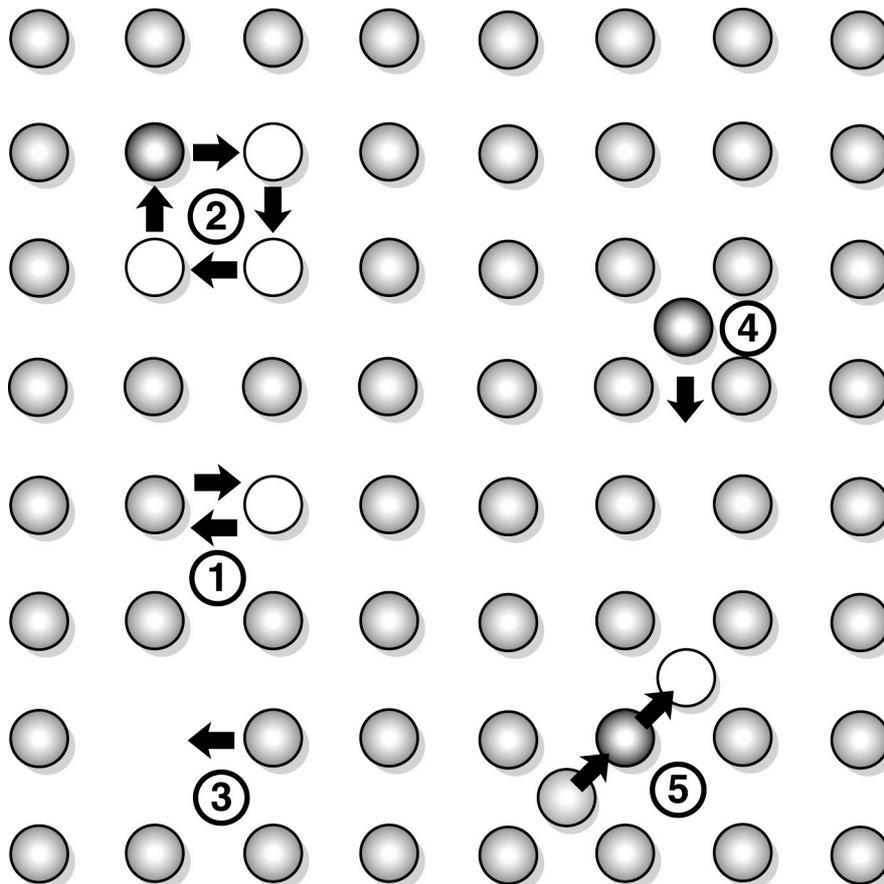


Figure 2.1 : Représentation schématique des principaux mécanismes de diffusion. 1) échange simple, 2) échange cyclique, 3) échange lacunaire, 4) échange interstitiel direct, 5) échange interstitiel indirecte.

II.2.2 Expression du coefficient de diffusion en fonction de la température

La température est le paramètre essentiel d'activation de la diffusion. Elle contrôle la concentration et la mobilité des défauts et par ce biais la mobilité des atomes au sein du réseau. Dans un cristal, chaque atome oscille autour de son site qui représente sa position moyenne. A température croissante, les oscillations s'amplifient et augmentent ainsi les chances de saut d'un atome d'un site à l'autre.

En raisonnant à partir d'un mécanisme de diffusion lacunaire (le raisonnement serait identique pour tout autre mécanisme), on peut montrer que la fréquence de sauts Γ « réussis » de l'atome vers un site lacunaire voisin est égale à la probabilité qu'il y ait une lacune à cette position, multipliée par la fréquence moyenne ω à laquelle l'atome peut sauter dans une lacune :

$$\Gamma = N \times \omega \quad (2.4)$$

où N est la fraction atomique de lacunes à l'équilibre, donnée par la formule de Boltzmann (Adda et Philibert, 1966) :

$$N = \exp\left(\frac{-\Delta G_f}{kT}\right) \quad (2.5)$$

où ΔG_f est l'enthalpie libre de formation des lacunes (en eV), k la constante de Boltzmann et T la température (en Kelvin).

Pour sauter d'un site à la lacune, l'atome doit franchir une barrière de potentiel caractéristique de la structure du cristal et de la nature des proches voisins. Pour cela, il faut fournir une certaine énergie enthalpie libre de migration ΔG_m . L'agitation thermique fait osciller l'atome autour de sa position d'équilibre à une fréquence γ . La probabilité que l'agitation thermique fournisse l'enthalpie libre ΔG_m nécessaire à franchir la barrière est donnée par :

$$p = \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right) \quad (2.6)$$

On peut ainsi exprimer la fréquence moyenne de saut³ ω de l'atome vers une lacune par :

$$\omega = \gamma \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right) \quad (2.7)$$

Et donc la fréquence de saut Γ s'écrit :

$$\Gamma = \gamma \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right) \times \exp\left(\frac{-\Delta G_f}{kT}\right) \quad (2.8)$$

Le coefficient de diffusion D étant proportionnel à la fréquence de saut de l'atome et à la longueur du saut (Adda et Philibert, 1966), on peut écrire :

$$D \propto \gamma \exp\left(\frac{-(\Delta G_m + \Delta G_f)}{kT}\right) \quad (2.9)$$

Si on décompose l'enthalpie libre ΔG en terme d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS , suivant la relation thermodynamique : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, on obtient :

$$D \propto \gamma \exp\left(\frac{-(\Delta H_m + \Delta H_f)}{kT} + \frac{-(\Delta S_m + \Delta S_f)}{k}\right) \propto \gamma \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2.10)$$

avec $\Delta S = \Delta S_f + \Delta S_m$ et $\Delta H = \Delta H_f + \Delta H_m$.

On peut écrire, ainsi, le coefficient de diffusion D , quel que soit le mécanisme de diffusion, de la façon suivante :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2.11)$$

³ Notons que ω et Γ sont bien différents : ω est la fréquence de saut de l'atome vers une lacune qui est placée en site voisin alors que Γ est la fréquence de saut de l'atome dans le cristal.

où D_0 est le coefficient préexponentiel de diffusion (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ΔH l'enthalpie (ou énergie) d'activation de la diffusion par mole d'atomes (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) et R la constante des gaz parfaits ($= 8.32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). ΔH correspond aussi à l'énergie minimale nécessaire au processus d'extraction de l'atome de son site et de sa migration et est différente suivant les mécanismes de diffusion mis en jeu. On remarque également que le coefficient de diffusion augmente de manière exponentielle lorsque que la température augmente.

II.2.3 Anisotropie de diffusion

Les minéraux anisotropes ont des propriétés diffusives différentes suivant leur directions cristallographiques. Par exemple, Hercule et Ingrin (1999) on mesuré que l'hydrogène diffuse dans le diopside un ordre de grandeur moins vite suivant la direction [010] que pour les directions [100]* et [001] ; de même, l'oxygène dans le diopside diffuse plus rapidement dans les directions [001] et [100] que dans la direction [010] (Ingrin et al., 2001). La cause première de l'anisotropie du point de vue de la diffusion atomique est que l'énergie du col à franchir (ΔG_m) est différente suivant la direction. En d'autres termes, cela signifie que les « chemins » de diffusion dans la structure cristalline ne sont pas équivalents, le mouvement de l'espèce diffuse sera alors plus « facile » le long des directions qui comportent le moins « d'obstacles ». D'un point de vue thermodynamique, la fréquence de sauts est privilégiée dans les directions les moins coûteuses en énergie. Ingrin et al. (2001), par exemple, corrèle l'anisotropie de diffusion observée pour l'oxygène dans le diopside avec la nature des sites d'oxygène qui contrôlent la migration des atomes d'oxygène. Dans le diopside, il existe trois sites différents pour l'oxygène : le site O3 pour lesquels les oxygènes sont « pontés » et dont l'énergie de liaison est la plus forte, et les sites O1 et O2 pour les quels les oxygènes sont non pontés et dont l'énergie de liaison est moins forte que pour les oxygènes situés en site O3. Si l'oxygène diffuse moins vite suivant la direction [010] c'est que le chemin de diffusion suivant cette direction fait intervenir les sites O3 alors que pour les autres directions ce n'est pas le cas.

Notons que, dans un minéral, si un élément diffuse de manière anisotrope cela n'implique pas que tous les autres éléments soient aussi anisotropes. Par exemple, c'est le cas du calcium qui diffuse de manière isotrope dans le diopside (Dimanov et al., 1998).

Dans tous les cas, cela ne change pas l'expression du coefficient de diffusion présentée précédemment (Equation 2.11). Dans un cas 3D et anisotrope, dans l'espace des axes principaux de diffusion qui peuvent être ou non les axes cristallographiques, il faut seulement considérer trois coefficients de diffusion différents suivant les trois directions de l'espace x, y et z (Carslaw et Jaeger, 1959) :

$$D_x = D_{0,x} \exp\left(-\frac{\Delta H_x}{RT}\right) \quad (2.12)$$

$$D_y = D_{0,y} \exp\left(-\frac{\Delta H_y}{RT}\right) \quad (2.13)$$

$$D_z = D_{0,z} \exp\left(-\frac{\Delta H_z}{RT}\right) \quad (2.14)$$

II.3 L'autodiffusion

II.3.1 Différents types d'expériences de diffusion

On peut envisager plusieurs types d'expériences de diffusion selon la nature et le nombre d'éléments qui s'échangent au sein du couple de diffusion⁴. On distingue ici trois types d'expériences de diffusion intracristalline qui peuvent être réalisées en laboratoire :

- L'interdiffusion :

Ce processus concerne l'échange de deux espèces (A et B) à travers l'interface de deux matériaux de composition différente en contact. Les espèces A et B diffusent l'une dans l'autre des matrices dont la composition évolue constamment en fonction du temps et de la distance pour former, par exemple une solution solide binaire. Dans ce cas, le coefficient de diffusion mesuré est appelé coefficient d'interdiffusion caractéristique du couple A-B. Ce coefficient est fortement dépendant de la concentration des espèces A et B qui peut varier en fonction de la position dans le cristal.

⁴ On considère ici qu'il n'y a ni changement de phase d'un des minéraux, ni réaction chimique entre eux qui formerait une troisième phase.

- L'hétérodiffusion :

Il s'agit du mouvement d'une impureté A, à l'état de trace dans le solide. L'espèce A n'est pas un élément constitutif essentiel de la matrice dans laquelle elle diffuse. Au cours de l'expérience, la matrice est considérée comme restant à composition constante.

- L'autodiffusion :

C'est le cas le plus simple de diffusion car elle représente la diffusion d'une espèce A dans son propre réseau cristallin, diffusion due simplement à l'agitation thermique (l'espèce A est constitutive de la matrice dans laquelle elle diffuse). Elle se mesure en suivant la progression de l'isotope A* dans le sous réseau de A, ce qui donne le coefficient d'autodiffusion à un facteur de corrélation près.

Dans cette étude je me suis intéressé à l'autodiffusion de l'oxygène et de l'hydrogène ainsi qu'à l'interdiffusion Al – Si à composition pratiquement constante. Pour cela, j'ai considéré les couples isotopiques oxygène 18 – oxygène 16 ($^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$) et deutérium – hydrogène (D – H) ; et le couple interdiffusant aluminium – silicium (Al – Si).

II.3.2 Autodiffusion : effet isotopique

- Le facteur de corrélation :

L'espèce et son isotope se comportent chimiquement de la même façon et les propriétés physiques du cristal dans lequel le traceur diffuse sont pratiquement inchangées. Cependant, la différence de masse des isotopes peut entraîner une légère différence pour les coefficients de diffusion.

L'hypothèse du mouvement aléatoire dans la diffusion, qui est l'indépendance des sauts successifs de l'atome qui diffuse, n'est pas toujours vérifiée. Cela dépend de la nature de la particule diffusante et du mécanisme de saut. Si la particule qui diffuse est un atome marqué (traceur), il introduit une corrélation entre sauts successifs qui diminue la fréquence de sauts réussis par rapport à un atome non marqué ; ainsi le coefficient

d'autodiffusion de l'espèce A et le coefficient de diffusion du traceur A* ne sont pas exactement les mêmes, mais sont reliés par un facteur de corrélation f (Philibert, 1985) :

$$D_A^* = f \times D_A \quad (2.15)$$

où f est compris entre 0,5 et 1 suivant le mécanisme de diffusion et la structure cristallographique du matériau.

- L'effet de masse :

Quel que soit le mécanisme de diffusion, la fréquence de saut n'est pas identique pour les deux isotopes compte tenu de leur différence de masse. Dans ce qui suit, on se limite à un seul mécanisme de saut.

Le rapport des coefficients de diffusion des deux isotopes peut s'écrire (Philibert, 1985 ; Freer et al., 1997) :

$$\frac{D_A^*}{D_A} - 1 = f^* \times \left(\frac{\omega_{A^*}}{\omega_A} - 1 \right) \quad (2.16)$$

où ω_{A^*} et ω_A étant les fréquences de saut des deux isotopes et f^* le facteur de corrélation.

En assimilant l'atome à un oscillateur harmonique, on voit que le rapport des fréquences de saut est inversement proportionnel à la racine carrée du rapport des masses des isotopes :

$$\frac{\omega_{A^*}}{\omega_A} = \left(\frac{m_A}{m_{A^*}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

Ainsi, en combinant les équations (2.16) et (2.17), on obtient :

$$\frac{D_A^*}{D_A} - 1 = f^* \times \left(\left(\frac{m_A}{m_{A^*}} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right) \quad (2.18)$$

Comme nous avons vu que f^* est généralement compris entre 0,5 et 1 ; on peut estimer l'effet de masse pour les couples isotopiques considérés dans cette étude (i.e. H-D et ^{18}O - ^{16}O). Les rapports D_{A^*}/D_A pour les valeurs de f^* compris entre 0,5 et 1 sont donnés dans le tableau (2.1).

Tableau 2.1 : Estimation de l'effet de masse pour les couples isotopiques considérés dans cette thèse en fonction du facteur de corrélation.

f^*	0,5	1
$D_{^{18}\text{O}}/D_{^{16}\text{O}}$	0,97	0,94
$D_{\text{D}}/D_{\text{H}}$	0,85	0,71

L'effet isotopique est sensible au mécanisme de saut atomique. C'est dans ce sens que Freer et al. (1997) ont mesuré les coefficients de diffusion des deux traceurs de l'oxygène : ^{18}O et ^{17}O dans la sanidine pour pouvoir quantifier cet effet et mesurer f^* , et ainsi avoir des informations sur le mécanisme de diffusion. Pour des températures comprises entre 823 K et 923 K, leurs données de diffusion suggèrent un facteur f^* de 0,83 – 1,03, signature d'un mécanisme de diffusion interstitiel.

Chapitre III : Modélisation 3D de la diffusion dans un monocristal - le modèle numérique de diffusion 3D

Le développement d'un modèle numérique de diffusion 3D a pour objectif de simuler l'évolution de la concentration d'un élément (isotope, ou espèce chimique suffisamment diluée) à travers un monocristal en fonction de la variation de température. Dans le cadre de cette thèse, on envisagera uniquement le cas où l'évolution de la concentration de l'élément est uniquement fonction de la température et la force motrice de la diffusion est le gradient de concentration de l'élément. On considérera uniquement des solutions de l'équation de diffusion pour les quelles le coefficient de diffusion est indépendant des variations de composition au cours de la diffusion .

Après avoir explicité l'équation différentielle de la diffusion en trois dimensions, je présente l'algorithme de programmation choisi pour décrire la diffusion en utilisant la méthode des différences finis. Je montre également que l'approche choisie permet de prendre en compte l'anisotropie de diffusion observée dans de nombreux minéraux, de générer un large choix de formes cristalline, de considérer n'importe qu'elle distribution initiale de concentration de l'élément avant sa diffusion dans la structure cristalline et de choisir, sans restriction, la fonction de température en fonction du temps.

Enfin, le critère de convergence ainsi que la vérification de la validité du modèle créé par comparaison avec des cas où des solutions analytiques existent sont abordés afin de démontrer son aptitude à la description de la diffusion pour son application à des études expérimentales ou des cas naturels.

III.1 Le principe

Le but de cette modélisation 3D est de calculer l'évolution de la concentration d'un isotope (ou d'une espèce chimique diluée) en tout point de l'espace dans un monocristal soumis à un changement de température. L'évolution de la concentration de l'élément considéré est uniquement une fonction de la température (qui est elle même fonction du temps) et la force motrice de la diffusion est le gradient de concentration de l'élément.

Modéliser la diffusion en 3D dans le cas présenté précédemment consiste à résoudre l'équation différentielle de la diffusion déjà présentée dans le chapitre II (Equation 2.3) :

$$\frac{\partial C_{(x,y,z)}^t}{\partial t} - \mathbf{D} \cdot \nabla^2 C_{(x,y,z)}^t = 0 \quad (3.1)$$

où $C_{(x,y,z)}^t$ est la concentration de l'isotope qui est fonction du temps et de sa position dans l'espace 3D, \mathbf{D} un tenseur du second ordre dont les composants sont les coefficients de diffusion indépendants de la concentration.

Dans l'espace des axes principaux, seulement les termes diagonaux du tenseur \mathbf{D} sont non nuls (Carslaw et Jaeger, 1959) :

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & 0 \\ 0 & 0 & D_z \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

où D_x , D_y et D_z sont respectivement les diffusivités le long des axes principaux x , y et z du monocristal étudié.

Comme cela a été décrit dans le chapitre II (Equations 2.11, 2.12 et 2.13), chaque diffusivité est une fonction de la température :

$$D_X = D_X(T_{(t)}) = D_{X0} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta E_X}{RT_{(t)}}\right)} \quad (3.3)$$

où $D_X(T_{(t)})$ est le coefficient de diffusion à la température $T_{(t)}$ (en Kelvin) suivant la direction X, D_{X0} le coefficient préexponentiel de diffusion (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et ΔE_X l'énergie d'activation de la diffusion par mole d'atomes (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) suivant l'axe X, et R la constante des gaz parfaits ($8.32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Ainsi, l'équation différentielle de la diffusion peut s'écrire :

$$\frac{\partial C'_{(x,y,z)}}{\partial t} - \left(D_x \cdot \frac{\partial^2 C'_{(x,y,z)}}{\partial x^2} + D_y \cdot \frac{\partial^2 C'_{(x,y,z)}}{\partial y^2} + D_z \cdot \frac{\partial^2 C'_{(x,y,z)}}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (3.4)$$

Dans ce cas, l'équation différentielle de la diffusion ne comporte pas de dérivées croisées.

N'existant pas de solutions analytiques simples pour résoudre exactement l'équation 3.4, cette thèse propose une solution numérique approchée en utilisant la méthode des différences finies.

III.2 Discrétisation de l'espace

La méthode des différences finies consiste à discrétiser un domaine continue en un ensemble de sous-domaines discrets. Pour cela, j'ai supposé une « boîte » qui limite l'espace de calcul subdivisé en cellules élémentaires parallélépipédiques. La taille des cellules élémentaires est constante et est égale à $\Delta x \times \Delta y \times \Delta z$ (où Δx , Δy et Δz sont respectivement les pas de distance suivant les axes x, y et z). Par cette approche, la distribution de

concentration de l'isotope considéré ($C'_{(x,y,z)}$) est approximée comme étant la distribution discrète de la concentration ($C'_{(i,j,k)}$) où les indices i, j et k définissent respectivement la position de la cellule élémentaire dans l'espace discrétisé (i étant associé à la direction x , j à la direction y et k à la direction z). Les indices i, j et k sont des entiers : $0 \leq i \leq n$; $0 \leq j \leq m$ et $0 \leq k \leq p$. Chaque $C'_{(x,y,z)}$ est situé au centre d'une cellule élémentaire (Figure 3.1). Plus la maille est petite (i.e. plus Δx , Δy et Δz sont petits), plus la distribution discrète de concentration ($C'_{(i,j,k)}$) tend vers la distribution continue de concentration $C'_{(x,y,z)}$.

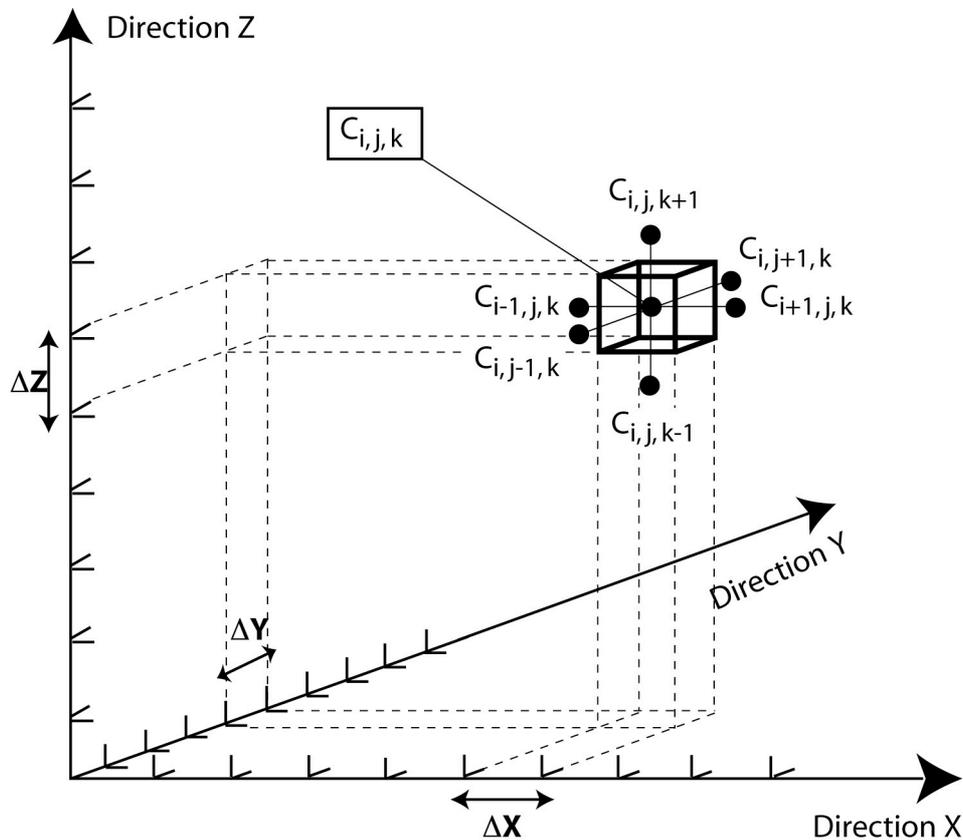


Figure 3.1 : Discretisation d'un domaine continu en sous-domaines discrets. Chaque $C'_{(x,y,z)}$ est situé au centre d'une cellule élémentaire parallélépipédique de taille $\Delta x \times \Delta y \times \Delta z$.

III.3 Algorithme

La méthode des différences finies est utilisée pour approximer la solution de l'équation différentielle de la diffusion (Equation 3.4). Par un développement de Taylor au second ordre, les dérivées secondes ($\partial^2/\partial x^2$, $\partial^2/\partial y^2$ et $\partial^2/\partial z^2$) présentes dans l'équation 3.4 peuvent s'exprimer de la façon suivante :

$$\frac{\partial^2 C_{(x,y,z)}^t}{\partial x^2} \approx \frac{\Delta^2 C_{(i,j,k)}^t}{\Delta x^2} \approx \frac{C_{(i+1,j,k)}^t - 2.C_{(i,j,k)}^t + C_{(i-1,j,k)}^t}{\Delta x^2} \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial^2 C_{(x,y,z)}^t}{\partial y^2} \approx \frac{\Delta^2 C_{(i,j,k)}^t}{\Delta y^2} \approx \frac{C_{(i,j+1,k)}^t - 2.C_{(i,j,k)}^t + C_{(i,j-1,k)}^t}{\Delta y^2} \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial^2 C_{(x,y,z)}^t}{\partial z^2} \approx \frac{\Delta^2 C_{(i,j,k)}^t}{\Delta z^2} \approx \frac{C_{(i,j,k+1)}^t - 2.C_{(i,j,k)}^t + C_{(i,j,k-1)}^t}{\Delta z^2} \quad (3.7)$$

Yanenko (1968) propose un algorithme pour résoudre numériquement l'équation différentielle de la diffusion 3D de la chaleur sans dérivées mixtes. Cet algorithme nommé « algorithme de désintégration » ou « splitting-up » est un algorithme simple faisant intervenir exclusivement des opérateurs implicites. Compte tenu de l'équivalence de l'équation différentielle de la diffusion de la chaleur et de l'équation différentielle de la diffusion atomique, cet algorithme peut être appliqué à notre cas d'étude. Les trois étapes de cet algorithme sont les suivants :

$$\frac{C_{(i,j,k)}^{t+\frac{1}{3}} - C_{(i,j,k)}^t}{\Delta t} = D_x \cdot \frac{\Delta^2 C_{(i,j,k)}^{t+\frac{1}{3}}}{\Delta x^2} \quad (3.8 ; \text{étape 1})$$

$$\frac{C_{(i,j,k)}^{t+\frac{2}{3}} - C_{(i,j,k)}^{t+\frac{1}{3}}}{\Delta t} = D_y \cdot \frac{\Delta^2 C_{(i,j,k)}^{t+\frac{2}{3}}}{\Delta y^2} \quad (3.8 ; \text{étape 2})$$

$$\frac{C_{(i,j,k)}^{t+1} - C_{(i,j,k)}^{t+\frac{2}{3}}}{\Delta t} = D_z \cdot \frac{\Delta^2 C_{(i,j,k)}^{t+1}}{\Delta z^2} \quad (3.8 ; \text{étape 3})$$

Pour l'amélioration de la précision de ce schéma, il est aussi possible d'appliquer ce même algorithme avec un poids α (Yanenko, 1968) :

$$\frac{C_{(i,j,k)}^{t+\frac{1}{3}} - C_{(i,j,k)}^t}{\Delta t} = D_x \cdot \frac{\Delta^2 (\alpha C_{(i,j,k)}^{t+\frac{1}{3}} + (1-\alpha) C_{(i,j,k)}^t)}{\Delta x^2} \quad (3.9 ; \text{étape 1})$$

$$\frac{C_{(i,j,k)}^{t+\frac{2}{3}} - C_{(i,j,k)}^{t+\frac{1}{3}}}{\Delta t} = D_y \cdot \frac{\Delta^2 (\alpha C_{(i,j,k)}^{t+\frac{2}{3}} + (1-\alpha) C_{(i,j,k)}^{t+\frac{1}{3}})}{\Delta y^2} \quad (3.9 ; \text{étape 2})$$

$$\frac{C_{(i,j,k)}^{t+1} - C_{(i,j,k)}^{t+\frac{2}{3}}}{\Delta t} = D_z \cdot \frac{\Delta^2 (\alpha C_{(i,j,k)}^{t+1} + (1-\alpha) C_{(i,j,k)}^{t+\frac{2}{3}})}{\Delta z^2} \quad (3.9 ; \text{étape 3})$$

Pour $\alpha = 1/2$, on obtient finalement l'algorithme utilisé dans cette thèse :

$$\frac{C_{(i,j,k)}^{t+\frac{1}{3}} - C_{(i,j,k)}^t}{\Delta t} \approx \frac{1}{2} D_x \cdot \frac{\Delta^2 (C_{(i,j,k)}^{t+\frac{1}{3}} + C_{(i,j,k)}^t)}{\Delta x^2} \quad (3.10 ; \text{étape 1})$$

$$\frac{C_{(i,j,k)}^{t+\frac{2}{3}} - C_{(i,j,k)}^{t+\frac{1}{3}}}{\Delta t} \approx \frac{1}{2} D_y \cdot \frac{\Delta^2 (C_{(i,j,k)}^{t+\frac{2}{3}} + C_{(i,j,k)}^{t+\frac{1}{3}})}{\Delta y^2} \quad (3.10 ; \text{étape 2})$$

$$\frac{C_{(i,j,k)}^{t+1} - C_{(i,j,k)}^{t+\frac{2}{3}}}{\Delta t} \approx \frac{1}{2} D_z \cdot \frac{\Delta^2 (C_{(i,j,k)}^{t+1} + C_{(i,j,k)}^{t+\frac{2}{3}})}{\Delta z^2} \quad (3.10 ; \text{étape 3})$$

A chaque étape intermédiaire, cet algorithme accompli une partie de l'approximation de l'opérateur $\mathbf{D} \cdot \nabla^2$. L'approximation totale au temps $(t+\Delta t)$ ⁵ (i.e à $t+1$) est obtenue après l'achèvement complet des trois étapes. En d'autres termes, la première étape (3.10 ; étape 1) « balaie » l'espace discrétisé parallèlement à la direction x pour appliquer l'effet de la

⁵ Δt étant le pas de temps fixé pour le calcul (voir paragraphe III.5)

diffusion le long de la direction x ; ensuite, la seconde étape (3.10 ; étape 2) ajuste le résultat de la première étape en « balayant » l'espace discrétisé parallèlement à l'axe y pour appliquer l'effet de la diffusion le long de l'axe y ; finalement, la troisième étape (3.10 ; étape 3) « balaie » l'espace discrétisé parallèlement à l'axe z pour ajuster le résultat obtenu après la seconde étape en appliquant l'effet de la diffusion le long de la direction z. Après la troisième étape, l'éléments considéré a diffusé dans les trois directions et on obtient la nouvelle distribution, discrète, de la concentration de l'élément ($C_{(i,j,k)}^{t+1}$) après une variation de temps Δt .

L'insertion des expressions (3.5), (3.6) et (3.7) dans les équations (3.10 ; étapes 1, 2 et 3), conduit à écrire :

$$C_{(i,j,k)}^{t+\frac{1}{3}} - C_{(i,j,k)}^t = \frac{D_x \Delta t}{2\Delta x^2} \left[\left(C_{(i-1,j,k)}^{t+\frac{1}{3}} - 2C_{(i,j,k)}^{t+\frac{1}{3}} + C_{(i+1,j,k)}^{t+\frac{1}{3}} \right) + \left(C_{(i-1,j,k)}^t - 2C_{(i,j,k)}^t + C_{(i+1,j,k)}^t \right) \right] \quad (3.11 ; \text{étape 1})$$

$$C_{(i,j,k)}^{t+\frac{2}{3}} - C_{(i,j,k)}^{t+\frac{1}{3}} = \frac{D_y \Delta t}{2\Delta y^2} \left[\left(C_{(i,j-1,k)}^{t+\frac{2}{3}} - 2C_{(i,j,k)}^{t+\frac{2}{3}} + C_{(i,j+1,k)}^{t+\frac{2}{3}} \right) + \left(C_{(i,j-1,k)}^{t+\frac{1}{3}} - 2C_{(i,j,k)}^{t+\frac{1}{3}} + C_{(i,j+1,k)}^{t+\frac{1}{3}} \right) \right] \quad (3.11 ; \text{étape 2})$$

$$C_{(i,j,k)}^{t+1} - C_{(i,j,k)}^{t+\frac{2}{3}} = \frac{D_z \Delta t}{2\Delta z^2} \left[\left(C_{(i,j,k-1)}^{t+1} - 2C_{(i,j,k)}^{t+1} + C_{(i,j,k+1)}^{t+1} \right) + \left(C_{(i,j,k-1)}^{t+\frac{2}{3}} - 2C_{(i,j,k)}^{t+\frac{2}{3}} + C_{(i,j,k+1)}^{t+\frac{2}{3}} \right) \right] \quad (3.11 ; \text{étape 3})$$

En posant $\phi_x = (D_x \Delta t)/(2\Delta x^2)$, $\phi_y = (D_y \Delta t)/(2\Delta y^2)$ and $\phi_z = (D_z \Delta t)/(2\Delta z^2)$, les équations (3.11 ; étapes 1, 2 et 3) deviennent :

$$-\phi_x \cdot C_{(i-1,j,k)}^{t+\frac{1}{3}} + (1 + 2\phi_x) \cdot C_{(i,j,k)}^{t+\frac{1}{3}} - \phi_x \cdot C_{(i+1,j,k)}^{t+\frac{1}{3}} = \phi_x \cdot C_{(i-1,j,k)}^t + (1 - 2\phi_x) \cdot C_{(i,j,k)}^t + \phi_x \cdot C_{(i+1,j,k)}^t \quad (3.12 ; \text{étape 1})$$

$$-\phi_y \cdot C_{(i,j-1,k)}^{t+\frac{2}{3}} + (1 + 2\phi_y) \cdot C_{(i,j,k)}^{t+\frac{2}{3}} - \phi_y \cdot C_{(i,j+1,k)}^{t+\frac{2}{3}} = \phi_y \cdot C_{(i,j-1,k)}^{t+\frac{1}{3}} + (1 - 2\phi_y) \cdot C_{(i,j,k)}^{t+\frac{1}{3}} + \phi_y \cdot C_{(i,j+1,k)}^{t+\frac{1}{3}} \quad (3.12 ; \text{étape 2})$$

$$-\phi_z \cdot C_{(i,j,k-1)}^{t+1} + (1 + 2\phi_z) \cdot C_{(i,j,k)}^{t+1} - \phi_z \cdot C_{(i,j,k+1)}^{t+1} = \phi_z \cdot C_{(i,j,k-1)}^{t+\frac{2}{3}} + (1 - 2\phi_z) \cdot C_{(i,j,k)}^{t+\frac{2}{3}} + \phi_z \cdot C_{(i,j,k+1)}^{t+\frac{2}{3}} \quad (3.12 ; \text{étape 3})$$

Ainsi, l'algorithme exprimé par les équations (3.12 ; étapes 1, 2 et 3) permet de calculer l'évolution de la distribution discrète de la concentration de l'élément après une variation de temps Δt (i.e. au temps $t+1$) connaissant la distribution discrète de la concentration de l'élément diffusant au temps t .

III.4 Conditions initiales et conditions aux limites

III.4.1 Distribution et concentrations initiales

Pour calculer l'évolution de la distribution discrète de la concentration de l'isotope après une variation de temps Δt (i.e. au temps $t+1$), il est nécessaire de connaître la distribution discrète de la concentration de l'isotope au temps précédent (i.e. au temps t). En pratique, il faut « amorcer » le programme en fixant la distribution discrète de la concentration de l'isotope au temps $t = 0$: après un temps Δt , le programme aura calculé une nouvelle distribution discrète de la concentration de l'isotope et cette nouvelle distribution pourra alors être réinjectée dans le programme pour un nouveau calcul au temps $t + 2 \times \Delta t$, qui lui même pourra de nouveau être réutilisé pour un calcul au temps $t + 3 \times \Delta t$...etc.

Le programme développé dans cette thèse permet directement d'utiliser soit, une distribution initiale de concentration « plate » (i.e. la concentration est initialement la même en tout point du cristal) ; soit, une distribution initiale de concentration en forme de « créneau » à l'endroit ou à l'envers (i.e. un cœur de cristal enrichie en élément considéré par rapport à ses bordures, ou inversement). Cependant, il n'existe pas de restriction pratique à l'élaboration de types de distribution de concentration discrète initiale plus complexes.

III.4.2 L'évolution de la température

Comme le montre l'équation 3.3, la diffusion est un processus physique thermiquement activé. La température étant également une fonction du temps. Dans cette approche, l'utilisateur peut fixer l'évolution de la température en fonction du temps correspondant au

problème de diffusion qu'il a décidé d'aborder. Typiquement, la détermination expérimentale de coefficients de diffusion est faite à température constante ; dans ce cas, $T_{(t)} = T_0 =$ constante. Pour l'étude des profils de diffusion « gelés » dans des conditions naturelles, la température n'est pas nécessairement constante. Par exemple, dans le cas d'un refroidissement, la température varie au cours du temps. Fréquemment cette variation est assimilée à une fonction linéaire : $T_{(t)} = T_0 - s \times t$, où T_0 est la température initiale de la roche avant le refroidissement, s la vitesse de refroidissement (supposée constante, par exemple) et t le temps de diffusion. Cependant des fonctions plus complexes peuvent être envisagées, il n'existe pas de restrictions dans le choix de la forme de la température en fonction du temps.

III.4.3 Anisotropie et forme du monocristal

Un des avantages de cette modélisation 3D est que l'utilisateur peut utiliser différents coefficients de diffusion pour chaque direction principale et ainsi, reproduire l'anisotropie de diffusion observée dans de nombreux minéraux.

L'espace de calcul est une boîte subdivisée en cellules élémentaires parallélépipédiques de taille fixe égale à $\Delta x \times \Delta y \times \Delta z$. Si la forme du monocristal étudié est un cube ou, en général, un parallélépipède, il est toujours possible de trouver une taille de cellule élémentaire qui s'adapte exactement aux limites physiques du cristal. Dans ce cas, les limites physiques du cristal sont équivalentes aux limites de la boîte qui limite l'espace de calcul.

Par contre, si la forme du cristal étudié n'est pas parallélépipédique, les limites physiques du cristal ne peuvent pas être identiques aux limites de la boîte qui limite l'espace de calcul. Dans ce cas, j'ai utilisé une technique que j'ai nommé «le principe du pochoir». Par exemple, pour un monocristal de forme sphérique, le principe du pochoir consiste à insérer une sphère dans la boîte (Figure 3.2). Par cette approche, les limites physiques de la sphère sont approximées par les cellules élémentaires parallélépipédiques. A l'intérieur de la sphère, la distribution discrète de concentration de l'isotope ($C_{(i,j,k)}^t$) est calculée pas à pas en accord avec la solution de l'équation différentielle de la diffusion ; en dehors de la sphère, la concentration (C_{out}^t) est fixée par les conditions limites (voir chapitre III, paragraphe 4.4) et est réinitialisée après chaque étape de calcul en accord avec la variation de C_{out}^t en fonction du

temps. Dans ce cas, on considère l'espace extérieur à la sphère infini mais pas forcément de concentration constante au cours du temps. De plus, pour être considérées comme appartenant à la sphère, j'ai imposé que les cellules élémentaires doivent être strictement et entièrement contenues dans le cristal (Figure 3.2).

En général, le principe du pochoir permet de créer une infinité de formes si les axes x , y et z de la boîte sont confondus avec les axes principaux du cristal.

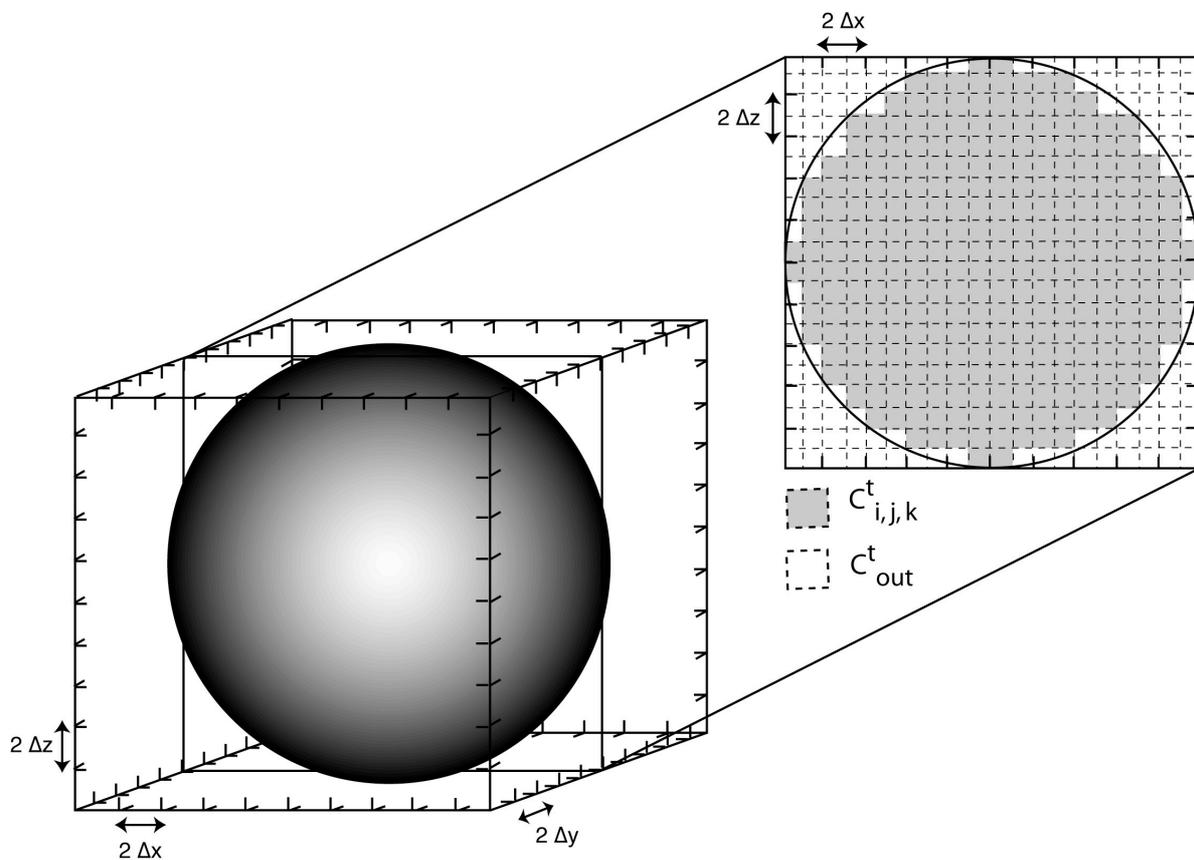


Figure 3.2 : Le principe du « pochoir ». Méthode pour générer des formes de monocristaux dont les limites physiques ne peuvent pas être identiques aux faces de la boîte cubique qui limitent l'espace de calcul : ici, l'exemple de la sphère.

III.4.4 Les conditions aux limites

Lorsque $i = 0$ ou n , $j = 0$ ou m et $k = 0$ ou p , les termes $C_{(-1,j,k)}^t$, $C_{(n+1,j,k)}^t$, $C_{(i,-1,k)}^t$, $C_{(i,m+1,k)}^t$, $C_{(i,j,-1)}^t$, $C_{(i,j,p+1)}^t$ apparaissent dans les équations (3.12 ; étapes 1, 2 et 3). Ces termes sont situés en dehors de l'espace de calcul (i.e. en dehors de la boîte cubique), et ils ne sont donc pas définis. Pour résoudre cette indétermination, j'ai utilisé des conditions aux limites équivalentes (Equation 3.13) pour les trois directions de l'espace. Les conditions limites pour la direction x portant les indices i sont les suivantes :

$$\text{Pour } i = 0 \text{ et } i = n \left\{ \begin{array}{l} \frac{C_{(-1,j,k)}^t + C_{(0,j,k)}^t}{2} = C_{out}(t) \Rightarrow C_{(-1,j,k)}^t = 2 \cdot C_{out}(t) - C_{(0,j,k)}^t \\ \frac{C_{(n+1,j,k)}^t + C_{(n,j,k)}^t}{2} = C_{out}(t) \Rightarrow C_{(n+1,j,k)}^t = 2 \cdot C_{out}(t) - C_{(n,j,k)}^t \end{array} \right. \quad (3.13)$$

où C_{out}^t est la concentration à la surface du cristal au temps t .

III.5 Le critère de convergence

Les pas de distance (Δx , Δy ou Δz) et le pas de temps ne peuvent pas être choisis aléatoirement, ils sont interdépendants. L'analyse de stabilité de la méthode des différences finies par Von Neumann (Press et al., 1986) définit la relation entre le pas de distance et le pas de temps, i.e. le critère de convergence. Le critère de convergence est validé si le facteur d'amplification (β) respecte la condition $|\beta| < 1$ pour les trois directions x , y et z , β étant défini de la façon suivante :

$$\beta_x = 1 - \left[(4 \cdot D_x \cdot \Delta t) / (\Delta X^2) \right] \times [\sin(k \Delta X / 2)]^2 \quad (3.14)$$

D_x étant le coefficient le long de la direction X et k le nombre d'onde (k est un nombre réel). Pour $k = \pi / \Delta X$, la condition $|\beta| < 1$ est satisfaite, pour une direction X , si :

$$\Delta t < \frac{\Delta X^2}{2.D_x} \quad (3.15)$$

Dans le cas de notre modélisation 3D, le pas de temps (Δt) est donné par la valeur la plus restrictive du triplet $\frac{\Delta x^2}{2.D_x}$, $\frac{\Delta y^2}{2.D_y}$, $\frac{\Delta z^2}{2.D_z}$.

Le sens physique de cette restriction est que l'incrément de temps (Δt) autorisé doit être inférieur au temps de diffusion correspondant à une longueur caractéristique de diffusion de la taille de la cellule élémentaire choisie.

III.6 La validité du modèle

III.6.1 Comparaison de la modélisation numérique 3D avec des simulations analytiques

Carslaw et Jaeger (1959) donnent une solution analytique générale de l'équation de Fick pour un flux linéaire de chaleur dans un solide délimité par deux plans parallèles (cas d'une plaque infinie) en considérant la température et les conditions limites comme des fonctions du temps. La solution proposée par Carslaw et Jaeger (1959) peut être appliquée à la diffusion des isotopes dans un monocristal de ce type. La solution 1D donnée par Carslaw et Jaeger (1959) est :

$$C_{x,T(t)} = C_{d,T(t)} + \frac{2}{d} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(\frac{-D_{T(t)}(2n+1)^2 \pi^2 t}{4d^2}\right) \cos\left(\frac{2n+1}{2d} \pi x\right) \times \left[\left(\frac{2d(-1)^{n+1} C_{d,T(t)}}{(2n+1)\pi} \right) + \int_0^d C_{x',T(t)} \cos\left(\frac{2n+1}{2d} \pi x'\right) dx' \right] \quad (3.16)$$

où $C_{x,T(t)}$ est la concentration de l'espèce diffusante à la distance x dans le cristal ($0 < x < d$, où d est la demi épaisseur du cristal et 0 la position au centre du cristal) et à la température $T(t)$, $C_{d,T(t)}$ la concentration de l'espèce diffusante à la surface du cristal (i.e. à la position $x = d$),

$D_{T(t)}$ le coefficient de diffusion à la température $T(t)$, et $C_{x,T(t)}$ la concentration de l'espèce diffusante à la position x' ($0 < x' < d$) et à la température $T'(t) = T(t - \Delta t)$.

En utilisant la modélisation numérique 3D avec deux arêtes de cristal huit fois plus longues que la troisième arête (pour éviter l'influence de la diffusion latérale sur la direction la plus courte), les profils obtenus le long de la direction la plus courte sont équivalents au cas 1D décrit par l'équation (3.16). J'ai modélisé la diffusion atomique dans une plaque infinie d'épaisseur égale à 500 μm . Les coefficients de diffusion le long des directions x , y et z sont pris identiques et suivent la loi : $D = D_0 \exp(-E/RT(t))$ où $D_0 = 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $E = 259 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (cas de la diffusion de l'oxygène dans le diopside suivant l'axe rapide). Au départ ($T(t) = T_0$), la concentration est homogène à travers le cristal, elle est prise égale à 1 une fois normalisée. La température est une fonction linéaire en fonction du temps $T(t) = T_0 - st$, où s est la vitesse de refroidissement ($s = 4 \text{ K} \cdot \text{Ma}^{-1}$ pour le cas considéré). Pour la modélisation 3D, la boîte qui limite l'espace de calcul est subdivisée en $47 \times 47 \times 47$ cellules élémentaires. La taille de chaque cellule élémentaire est $10,64 \times 85,11 \times 85,11 \mu\text{m}^3$. En surface, la concentration de l'élément considéré varie au cours du temps⁶ de la façon suivante :

$$C_{\text{surface}}(t) = 1 - 2,36 \times 10^6 \left[\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_0} \right] \quad (3.17)$$

où $T_0 = 1043 \text{ K}$ et $T(t)$ la température au cours du temps.

Dans la figure 3.3, la concentration normalisée est tracée en fonction de la position à travers le cristal. Les courbes calculées par la modélisation analytique 1D et la modélisation numérique 3D sont tracées sur ce même graphique. On constate que la courbe issue de la modélisation numérique 3D se superpose parfaitement avec celle issue de la modélisation analytique 1D.

⁶ La forme de la variation de la concentration de l'élément considéré au cours du temps n'a pas d'influence sur la convergence des solutions du modèle numérique et du modèle analytique. L'origine de la fonction présentée dans l'équation 3.17 est explicitée dans le chapitre V, paragraphe V.4.4

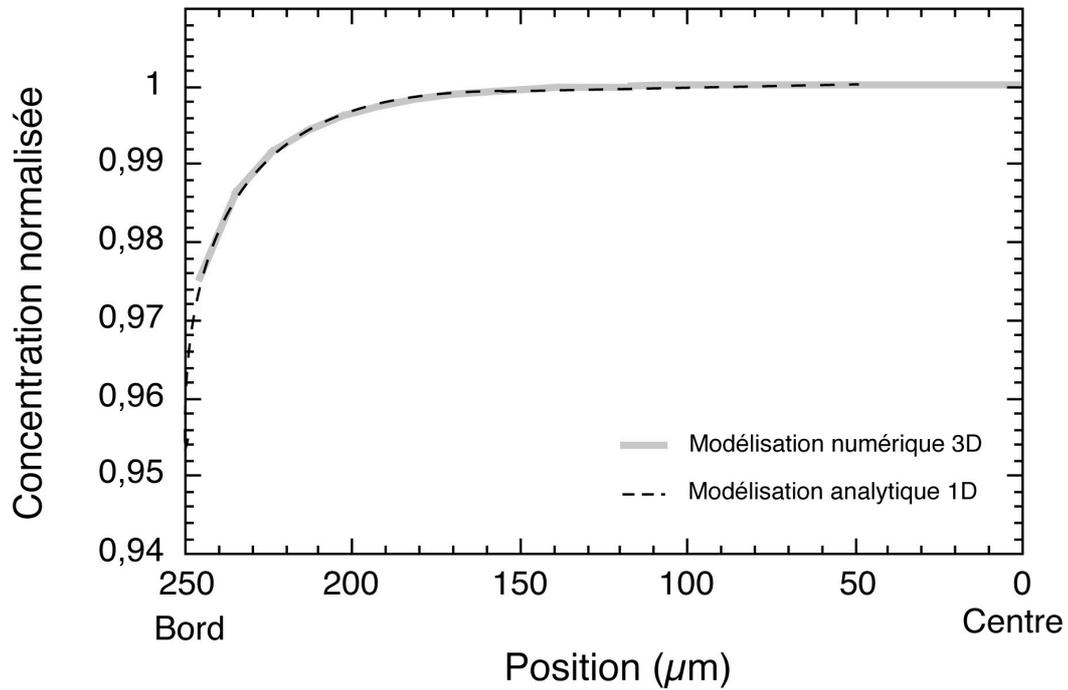


Figure 3.3 : Concentration normalisée calculée dans une plaque infinie en fonction de la position dans le cristal du centre au bord (voir texte pour les conditions du calcul). La simulation numérique 3D a été réalisée dans des conditions qui permettent la comparaison avec le cas analytique 1D (Voir texte). Les calculs issus de la modélisation numérique 1D et les calculs issus de la modélisation numérique 3D sont superposés.

Un autre test de validité a été réalisé en comparant une solution analytique 3D de la diffusion atomique dans une sphère au modèle numérique 3D. Crank (1975) donne la quantité moyenne d'une substance diffusante quittant un cristal de forme sphérique :

$$\frac{M^t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{d^2}\right) \quad (3.18)$$

où M^t/M_∞ est la quantité moyenne de la substance diffusante qui a quitté la sphère après le temps t normalisée à la quantité de substance diffusante qui a quitté la sphère après un temps

infini (M_∞), D le coefficient de diffusion et d le diamètre de la sphère. Ainsi, la quantité moyenne de substance diffusante qui reste dans la sphère au temps t est donné par :

$$\langle C \rangle = 1 - \frac{M^t}{M_\infty} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{d^2}\right) \quad (3.19)$$

J'ai modélisé la diffusion atomique dans un cristal de forme sphérique de rayon 0,2 mm pour une durée de diffusion comprise entre 0 et 2100 s. La température a été fixée constante durant toute la diffusion. La diffusion est isotrope, chaque coefficient de diffusion est égal à $1 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Au départ ($t = 0$), la concentration est homogène à travers le cristal, et égale à 1. En dehors du cristal, la concentration de l'espèce diffusante est fixée à 0 indépendamment du temps. Pour la modélisation 3D, la boîte qui limite l'espace de calcul est subdivisée en $57 \times 57 \times 57$ cellules élémentaires. La taille de chaque cellule élémentaire est $7,02 \times 7,02 \times 7,02 \text{ } \mu\text{m}^3$.

Dans la figure 3.4, la concentration moyenne de la substance diffusive dans la sphère est tracée en fonction du temps. Les courbes calculées par la modélisation analytique et la modélisation numérique 3D sont tracées sur ce même graphique. La courbe issue de la modélisation numérique 3D se superpose parfaitement avec celle issue de la modélisation analytique.

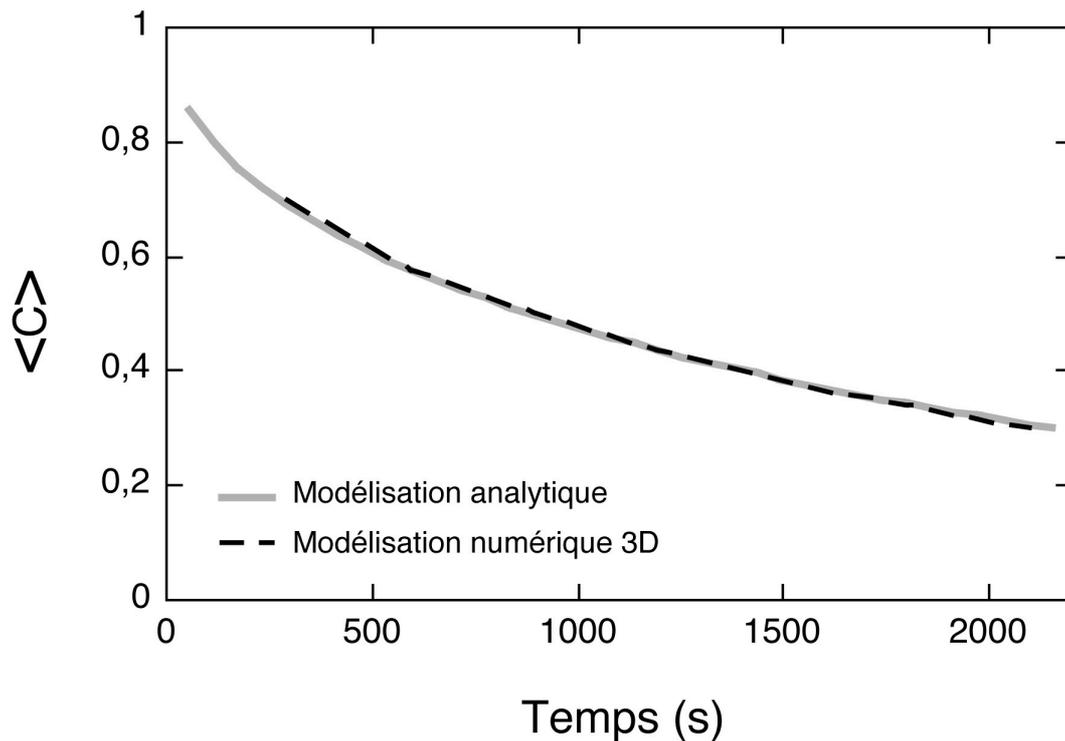


Figure 3.4 : Evolution de la concentration moyenne de la substance diffusante dans une sphère en fonction du temps (voir le texte pour les conditions de calcul). Les calculs issus de la modélisation analytique et les calculs issus de la modélisation numérique 3D se superposent.

Parce que les solutions analytiques sont considérées comme « vraies »⁷, les tests de comparaison valident le modèle numérique 3D développé dans cette thèse.

III.6.2 Résolution de la maille et temps de calcul

Plus la résolution de la maille est élevée, plus la distribution discrète de concentration s'approche de la distribution continue de concentration. Cette affirmation peut devenir problématique car le temps de calcul machine augmente en fonction du nombre de cellules élémentaires qui subdivise l'espace de calcul pour devenir rapidement prohibitif. Donc, le choix de taille de la maille doit être un compromis entre le nombre de cellules élémentaires et

⁷ Les solutions analytiques sont les solutions exactes de l'équation différentielle de la diffusion alors que l'approche numérique est une approximation.

le temps de calcul machine. Dans la figure 3.5, la concentration moyenne normalisée, calculée dans une sphère de rayon $r = 0,2$ mm soumise à une diffusion isotrope ($D = 1,4 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) pendant 1800 s, est tracée en fonction du nombre de cellules élémentaires (N). Au départ ($t = 0$), la concentration est homogène dans le cristal, et est égale à 1. En dehors de la sphère la concentration de l'espèce diffusante est égale à 0 indépendamment du temps. Le temps de calcul machine est également reporté dans la figure 3.5 en fonction de N. Les simulations ont été faites sur un iMac G3 600MHz. La figure 3.5 montre que pour un nombre N supérieur à 35, la concentration varie faiblement (la différence de la valeur obtenue avec la valeur exacte de la solution analytique est inférieure à 3 % dès que $N > 35$). Cela met en évidence qu'un temps de calcul machine prohibitif peut être évité, tout en gardant une bonne précision de mesure, en choisissant une valeur de N comprise, dans ce cas, entre 35 et 60.

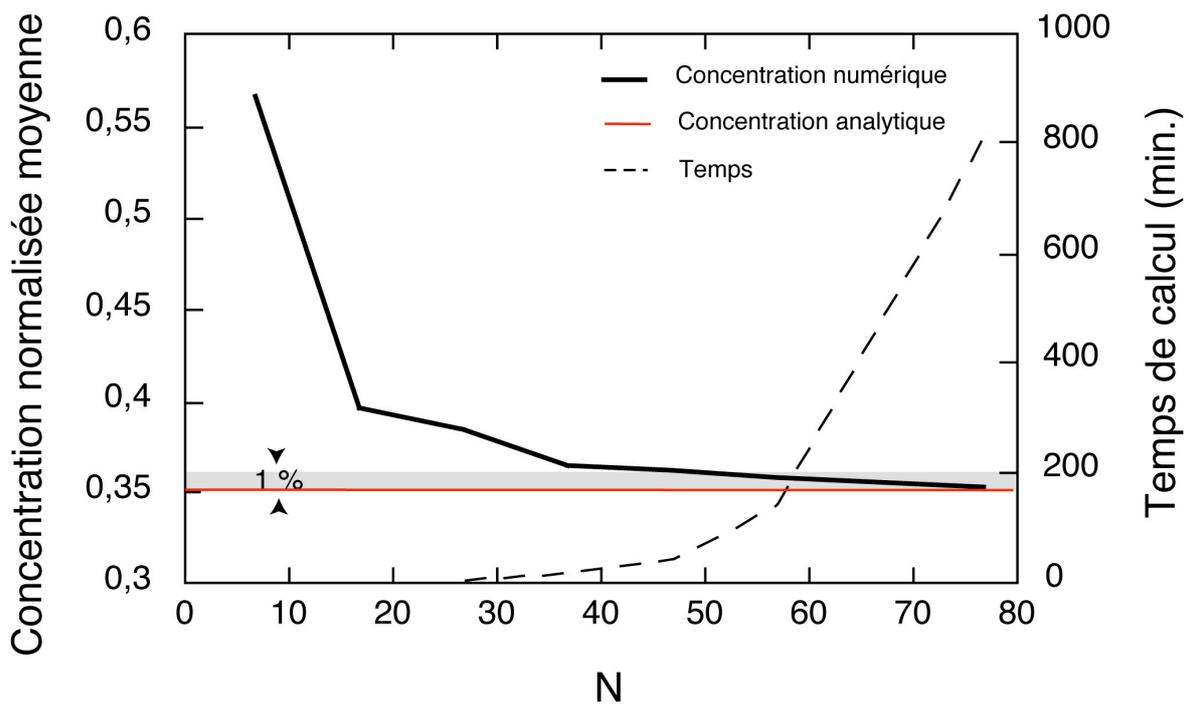


Figure 3.5 : Evolution de la concentration moyenne normalisée calculée numériquement (3D) dans une sphère (voir le texte pour les conditions de calcul) et le temps de calcul machine correspondant en fonction du nombre de cellule élémentaires (N) suivant une direction de l'espace. La valeur de la concentration moyenne calculée par la méthode analytique dans le cas d'une sphère est de 0,35 (trait gris horizontal).

III.7 Programmation de l'algorithme

III.7.1. Mise en forme matricielle

Les équations (3.12 ; étapes 1, 2 et 3), associées aux trois étapes de calcul, permettent d'obtenir la nouvelle distribution discrète de concentration après un temps de diffusion égale à Δt . Dans ce paragraphe, j'explique les équations (3.12 ; étapes 1, 2 et 3) sous forme matricielle en tenant compte des conditions aux limites imposées (chapitre III, paragraphe 4.4). Les formes matricielles explicitées ci-dessous sont celles qui ont été utilisées pour développer la modélisation numérique 3D présentée dans cette thèse.

- Equation 3.12 ; étape 1 :

En posant :

$$\begin{array}{ll} a_{1g} = -\phi_x & a_{1d} = \phi_x \\ b_{1g} = 1 + 2\phi_x & b_{1d} = 1 - 2\phi_x \\ c_{1g} = -\phi_x & c_{1d} = \phi_x \end{array}$$

l'équation 3.12 correspondant à l'étape 1 devient :

$$a_{1g} C_{i-1,j,k}^{t+\frac{1}{3}} + b_{1g} C_{i,j,k}^{t+\frac{1}{3}} + c_{1g} C_{i+1,j,k}^{t+\frac{1}{3}} = a_{1d} C_{i-1,j,k}^t + b_{1d} C_{i,j,k}^t + c_{1d} C_{i+1,j,k}^t \quad (3.20 ; \text{étape 1})$$

Compte tenu des conditions limites (chapitre III, paragraphe 4.4), l'étape 1 se développe pas à pas et localement de la façon suivante :

Pour les tranches $0 \leq k \leq p$

Pour les lignes $0 \leq j \leq m$

Pour la première colonne $i = 0$

$$(b_{1g} - a_{1g})C_{0,j,k}^{t+\frac{1}{3}} + c_{1g}C_{1,j,k}^{t+\frac{1}{3}} = (b_{1d} - a_{1d})C_{0,j,k}^t + c_{1d}C_{1,j,k}^t + 2(a_{1d} - a_{1g})C_{out}$$

Pour les colonnes $0 < i < n$

$$a_{1g}C_{i-1,j,k}^{t+\frac{1}{3}} + b_{1g}C_{i,j,k}^{t+\frac{1}{3}} + c_{1g}C_{i+1,j,k}^{t+\frac{1}{3}} = a_{1d}C_{i-1,j,k}^t + b_{1d}C_{i,j,k}^t + c_{1d}C_{i+1,j,k}^t$$

Pour la dernière colonne $i = n$

$$a_{1g}C_{n-1,j,k}^{t+\frac{1}{3}} + (b_{1g} - c_{1g})C_{n,j,k}^{t+\frac{1}{3}} = a_{1d}C_{n-1,j,k}^t + (b_{1d} - c_{1d})C_{n,j,k}^t + 2(c_{1d} - c_{1g})C_{out}$$

Boucles sur indices

Boucles sur indices

Boucles sur indices

Matriciellement, le schéma présenté ci-dessus pour la boucle i de l'étape 1 s'écrit :

$$\begin{bmatrix} (b_{1g} - a_{1g}) & c_{1g} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ a_{1g} & b_{1g} & c_{1g} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & a_{1g} & b_{1g} & c_{1g} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & a_{1g} & (b_{1g} - c_{1g}) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{0,j,k}^{t+\frac{1}{3}} \\ C_{1,j,k}^{t+\frac{1}{3}} \\ \dots \\ \dots \\ C_{n-1,j,k}^{t+\frac{1}{3}} \\ C_{n,j,k}^{t+\frac{1}{3}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (b_{1d} - a_{1d}) & c_{1d} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ a_{1d} & b_{1d} & c_{1d} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & a_{1d} & b_{1d} & c_{1d} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & a_{1d} & (b_{1d} - c_{1d}) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{0,j,k}^t \\ C_{1,j,k}^t \\ \dots \\ \dots \\ C_{n-1,j,k}^t \\ C_{n,j,k}^t \end{bmatrix} + 2C_{out} \begin{bmatrix} a_{1d} - a_{1g} \\ 0 \\ \dots \\ \dots \\ 0 \\ c_{1d} - c_{1g} \end{bmatrix}$$

Ainsi, la distribution discrète de concentration après la première étape de calcul est calculée comme suit :

$$\begin{bmatrix} C_{0,j,k}^{t+\frac{1}{3}} \\ C_{1,j,k}^{t+\frac{1}{3}} \\ \dots \\ \dots \\ C_{n-1,j,k}^{t+\frac{1}{3}} \\ C_{n,j,k}^{t+\frac{1}{3}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (b_{1g} - a_{1g}) & c_{1g} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ a_{1g} & b_{1g} & c_{1g} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & a_{1g} & b_{1g} & c_{1g} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & a_{1g} & (b_{1g} - c_{1g}) \end{bmatrix} \mathbf{1} \times \begin{bmatrix} (b_{1d} - a_{1d}) & c_{1d} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ a_{1d} & b_{1d} & c_{1d} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & a_{1d} & b_{1d} & c_{1d} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & a_{1d} & (b_{1d} - c_{1d}) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{0,j,k}^t \\ C_{1,j,k}^t \\ \dots \\ \dots \\ C_{n-1,j,k}^t \\ C_{n,j,k}^t \end{bmatrix} + 2C_{out} \begin{bmatrix} a_{1d} - a_{1g} \\ 0 \\ \dots \\ \dots \\ 0 \\ c_{1d} - c_{1g} \end{bmatrix}$$

- Equation 3.12 ; étape 2 :

En posant :

$$\begin{aligned} a_{2g} &= -\phi_y & a_{2d} &= \phi_y \\ b_{2g} &= 1 + 2\phi_y & b_{2d} &= 1 - 2\phi_y \\ c_{2g} &= -\phi_y & c_{2d} &= \phi_y \end{aligned}$$

l'équation 3.12 correspondant à l'étape 2 devient :

$$a_{2g} C_{i,j-1,k}^{t+\frac{2}{3}} + b_{2g} C_{i,j,k}^{t+\frac{2}{3}} + c_{2g} C_{i,j+1,k}^{t+\frac{2}{3}} = a_{2d} C_{i,j-1,k}^{t+\frac{1}{3}} + b_{2d} C_{i,j,k}^{t+\frac{1}{3}} + c_{2d} C_{i,j+1,k}^{t+\frac{1}{3}} \quad (3.20; \text{étape 2})$$

Compte tenu des conditions limites (chapitre III, paragraphe 4.4), l'étape 2 se développe pas à pas et localement de la façon suivante :

Pour les tranches $0 \leq k < p$

Pour les colonnes $0 \leq i < n$

Pour la première ligne $j = 0$

$$(b_{2g} - a_{2g})C_{i,0,k}^{t+\frac{2}{3}} + c_{2g} C_{i,1,k}^{t+\frac{2}{3}} = (b_{2d} - a_{2d})C_{i,0,k}^{t+\frac{1}{3}} + c_{2d} C_{i,1,k}^{t+\frac{1}{3}} + 2(a_{2d} - a_{2g})C_{out}$$

Pour les lignes $0 < j < m$

$$a_{2g} C_{i,j-1,k}^{t+\frac{2}{3}} + b_{2g} C_{i,j,k}^{t+\frac{2}{3}} + c_{2g} C_{i,j+1,k}^{t+\frac{2}{3}} = a_{2d} C_{i,j-1,k}^{t+\frac{1}{3}} + b_{2d} C_{i,j,k}^{t+\frac{1}{3}} + c_{2d} C_{i,j+1,k}^{t+\frac{1}{3}}$$

Pour la dernière ligne $j = m$

$$a_{2g} C_{i,m-1,k}^{t+\frac{2}{3}} + (b_{2g} - c_{2g})C_{i,m,k}^{t+\frac{2}{3}} = a_{2d} C_{i,m-1,k}^{t+\frac{1}{3}} + (b_{2d} - c_{2d})C_{i,m,k}^{t+\frac{1}{3}} + 2(c_{2d} - c_{2g})C_{out}$$

Matriciellement, le schéma présenté ci-dessus pour la boucle j de l'étape 2 s'écrit :

$$\begin{bmatrix} (b_{2g} - a_{2g}) & c_{2g} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ a_{2g} & b_{2g} & c_{2g} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & a_{2g} & b_{2g} & c_{2g} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & a_{2g} & (b_{2g} - c_{2g}) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{i,0,k}^{t+\frac{2}{3}} \\ C_{i,1,k}^{t+\frac{2}{3}} \\ \dots \\ \dots \\ C_{i,m-1,k}^{t+\frac{2}{3}} \\ C_{i,m,k}^{t+\frac{2}{3}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (b_{2d} - a_{2d}) & c_{2d} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ a_{2d} & b_{2d} & c_{2d} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & a_{2d} & b_{2d} & c_{2d} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & a_{2d} & (b_{2d} - c_{2d}) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{i,0,k}^{t+\frac{1}{3}} \\ C_{i,1,k}^{t+\frac{1}{3}} \\ \dots \\ \dots \\ C_{i,m-1,k}^{t+\frac{1}{3}} \\ C_{i,m,k}^{t+\frac{1}{3}} \end{bmatrix} + 2C_{out} \begin{bmatrix} a_{2d} - a_{2g} \\ 0 \\ \dots \\ \dots \\ 0 \\ c_{2d} - c_{2g} \end{bmatrix}$$

Ainsi, la distribution discrète de concentration après la deuxième étape de calcul est calculée comme suit :

$$\begin{bmatrix} C_{i,0,k}^{t+\frac{2}{3}} \\ C_{i,1,k}^{t+\frac{2}{3}} \\ \dots \\ \dots \\ C_{i,m-1,k}^{t+\frac{2}{3}} \\ C_{i,m,k}^{t+\frac{2}{3}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (b_{2g} - a_{2g}) & c_{2g} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ a_{2g} & b_{2g} & c_{2g} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & a_{2g} & b_{2g} & c_{2g} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & a_{2g} & (b_{2g} - c_{2g}) \end{bmatrix} \mathbf{1} \times \begin{bmatrix} (b_{2d} - a_{2d}) & c_{2d} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ a_{2d} & b_{2d} & c_{2d} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & a_{2d} & b_{2d} & c_{2d} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & a_{2d} & (b_{2d} - c_{2d}) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{i,0,k}^{t+\frac{1}{3}} \\ C_{i,1,k}^{t+\frac{1}{3}} \\ \dots \\ \dots \\ C_{i,m-1,k}^{t+\frac{1}{3}} \\ C_{i,m,k}^{t+\frac{1}{3}} \end{bmatrix} + 2C_{out} \begin{bmatrix} a_{2d} - a_{2g} \\ 0 \\ \dots \\ \dots \\ 0 \\ c_{2d} - c_{2g} \end{bmatrix}$$

- Equation 3.12 ; étape 3 :

En posant :

$$\begin{aligned} a_{3g} &= -\phi_z & a_{3d} &= \phi_z \\ b_{3g} &= 1 + 2\phi_z & b_{3d} &= 1 - 2\phi_z \\ c_{3g} &= -\phi_z & c_{3d} &= \phi_z \end{aligned}$$

l'équation 3.12 correspondant à l'étape 3 devient :

$$a_{3g} C_{i,j,k-1}^{t+1} + b_{3g} C_{i,j,k}^{t+1} + c_{3g} C_{i,j,k+1}^{t+1} = a_{3d} C_{i,j,k-1}^{t+\frac{2}{3}} + b_{3d} C_{i,j,k}^{t+\frac{2}{3}} + c_{3d} C_{i,j,k+1}^{t+\frac{2}{3}} \quad (3.13 ; \text{étape 3})$$

Compte tenu des conditions limites (chapitre III, paragraphe 4.4), l'étape 2 se développe pas à pas et localement de la façon suivante :

Pour les lignes $0 \leq j < m$

Pour les colonnes $0 \leq i < n$

Pour la première tranche $k = 0$

$$(b_{3g} - a_{3g})C_{i,j,0}^{t+1} + c_{3g}C_{i,j,1}^{t+1} = (b_{3d} - a_{3d})C_{i,j,0}^{t+\frac{2}{3}} + c_{3d}C_{i,j,1}^{t+\frac{2}{3}} + 2(a_{3d} - a_{3g})C_{out}$$

Pour les tranches $0 < k < p$

$$a_{3g}C_{i,j,k-1}^{t+1} + b_{3g}C_{i,j,k}^{t+1} + c_{3g}C_{i,j,k+1}^{t+1} = a_{3d}C_{i,j,k-1}^{t+\frac{2}{3}} + b_{3d}C_{i,j,k}^{t+\frac{2}{3}} + c_{3d}C_{i,j,k+1}^{t+\frac{2}{3}}$$

Pour la dernière tranche $k = p$

$$a_{3g}C_{i,j,p-1}^{t+1} + (b_{3g} - c_{3g})C_{i,j,p}^{t+1} = a_{3d}C_{i,j,p-1}^{t+\frac{2}{3}} + (b_{3d} - c_{3d})C_{i,j,p}^{t+\frac{2}{3}} + 2(c_{3d} - c_{3g})C_{out}$$

Boucles sur indices
 Boucles sur indices
 Boucles sur indices

Matriciellement, le schéma présenté ci-dessus pour la boucle p de l'étape 3 s'écrit :

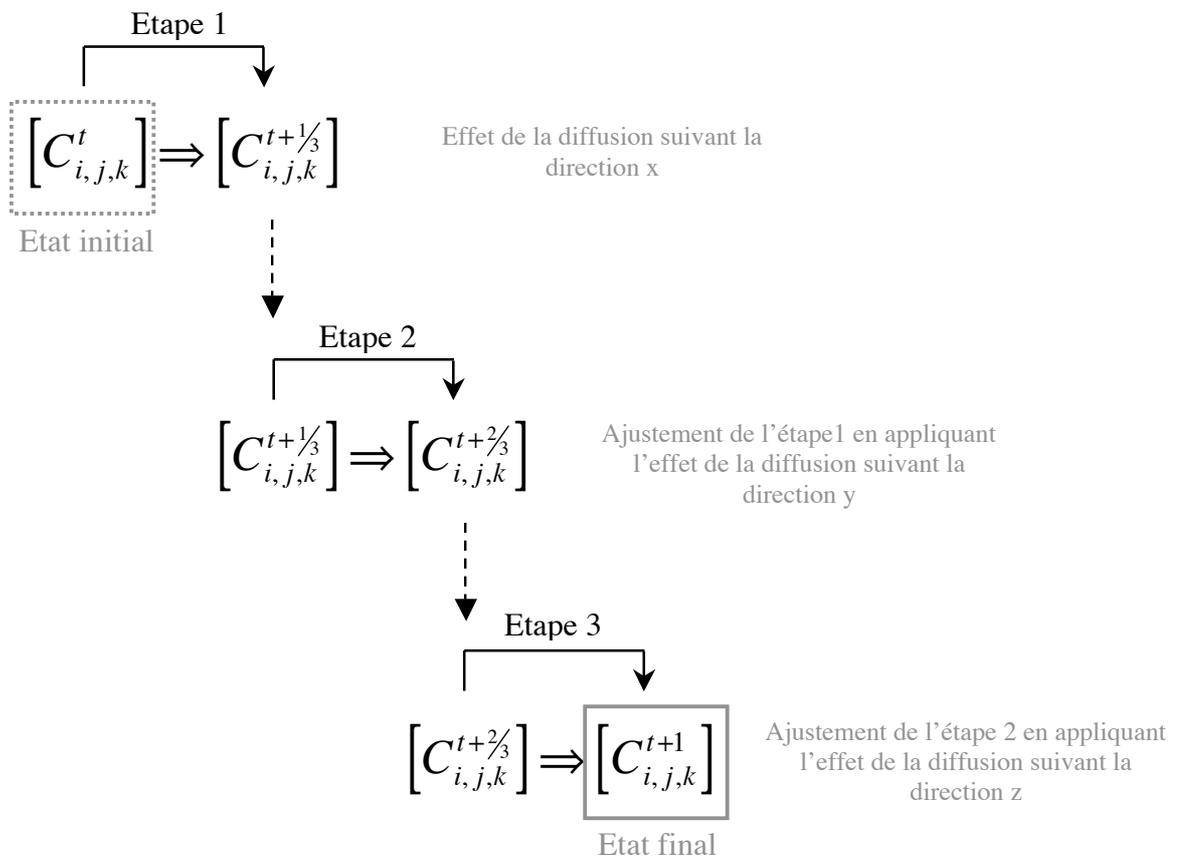
$$\begin{bmatrix} (b_{3g} - a_{3g}) & c_{3g} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ a_{3g} & b_{3g} & c_{3g} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & a_{3g} & b_{3g} & c_{3g} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & a_{3g} & (b_{3g} - c_{3g}) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{i,j,0}^{t+1} \\ C_{i,j,1}^{t+1} \\ \dots \\ C_{i,j,p-1}^{t+1} \\ C_{i,j,p}^{t+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (b_{3d} - a_{3d}) & c_{3d} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ a_{3d} & b_{3d} & c_{3d} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & a_{3d} & b_{3d} & c_{3d} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & a_{3d} & (b_{3d} - c_{3d}) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{i,j,0}^{t+\frac{2}{3}} \\ C_{i,j,1}^{t+\frac{2}{3}} \\ \dots \\ C_{i,j,p-1}^{t+\frac{2}{3}} \\ C_{i,j,p}^{t+\frac{2}{3}} \end{bmatrix} + 2C_{out} \begin{bmatrix} a_{3d} - a_{3g} \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ c_{3d} - c_{3g} \end{bmatrix}$$

Ainsi, la distribution discrète de concentration après la troisième étape de calcul est calculée comme suit :

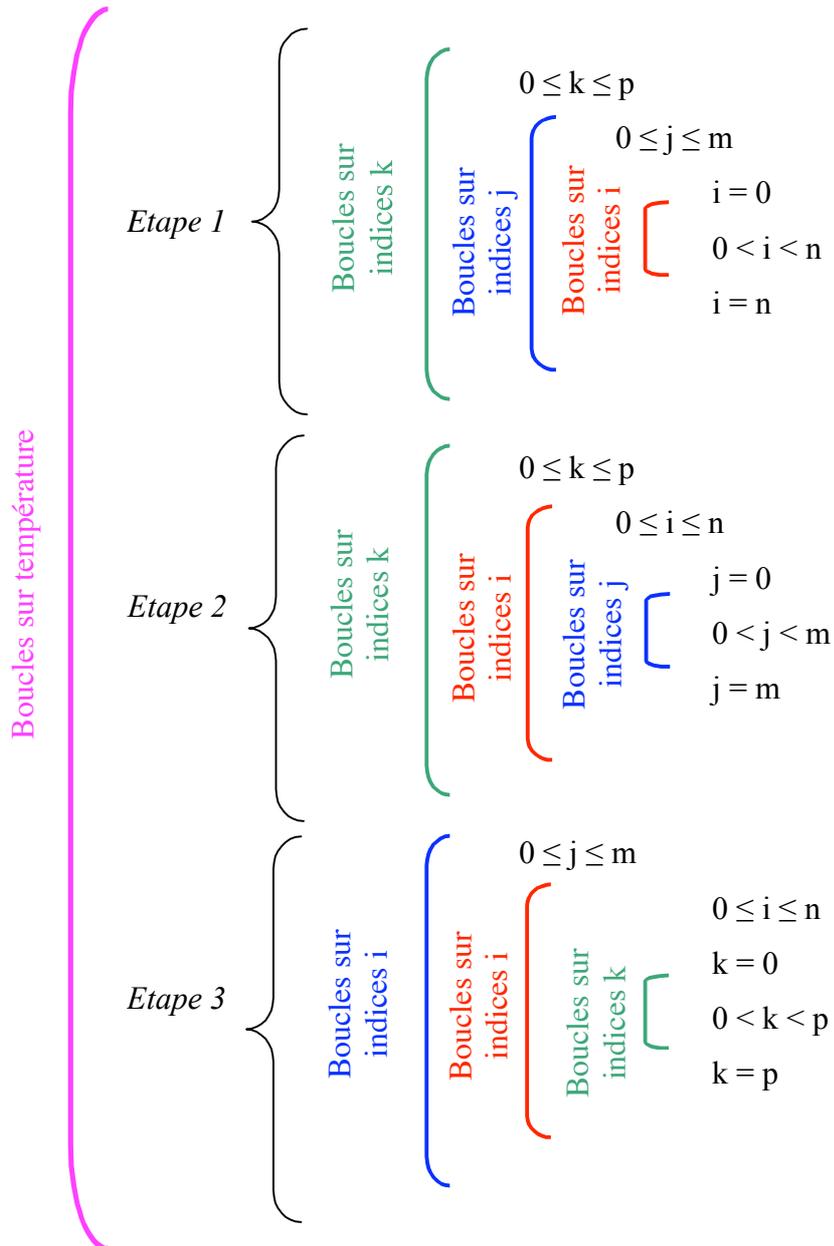
$$\begin{bmatrix} C_{i,j,0}^{t+1} \\ C_{i,j,1}^{t+1} \\ \dots \\ C_{i,j,p-1}^{t+1} \\ C_{i,j,p}^{t+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (b_{3g} - a_{3g}) & c_{3g} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ a_{3g} & b_{3g} & c_{3g} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & a_{3g} & b_{3g} & c_{3g} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & a_{3g} & (b_{3g} - c_{3g}) \end{bmatrix} \mathbf{1} \times \begin{bmatrix} (b_{3d} - a_{3d}) & c_{3d} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ a_{3d} & b_{3d} & c_{3d} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & a_{3d} & b_{3d} & c_{3d} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & a_{3d} & (b_{3d} - c_{3d}) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_{i,j,0}^{t+\frac{2}{3}} \\ C_{i,j,1}^{t+\frac{2}{3}} \\ \dots \\ C_{i,j,p-1}^{t+\frac{2}{3}} \\ C_{i,j,p}^{t+\frac{2}{3}} \end{bmatrix} + 2C_{out} \begin{bmatrix} a_{3d} - a_{3g} \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ c_{3d} - c_{3g} \end{bmatrix}$$

III.7.2. Résumé

Pour visualiser globalement le processus de programmation, on peut résumer les étapes de calcul de la façon suivante :



On peut également représenter schématiquement le processus de programmation en terme de boucle de calcul comme suivant :



Chapitre IV : Echantillons et techniques expérimentales

Une fois le modèle numérique de diffusion 3D validé, il est apte à être utilisé pour l'interprétation de données expérimentales ou naturelles.

Je me suis intéressé, en particulier, à la diffusion expérimentale de l'hydrogène dans les minéraux suivants : diopside de l'Oural (Russie), lawsonite de Tiburon (Californie, USA) et tourmaline de la mine de Hyakule (Népal). De plus, j'ai étudié les profils de diffusion de l'aluminium et de l'oxygène enregistrés dans les diopsides de la région des Highlands du massif des Adirondacks (NY, USA).

Dans la première partie de ce chapitre, les différents échantillons étudiés sont présentés : leur origine, leur structure cristalline, leur préparation pour l'expérimentation et/ou l'analyse, leur morphologie et leur contexte géologique lorsque cela est nécessaire. Dans la seconde partie, sont décrites les techniques expérimentales telles les recuits et les instruments d'analyse (expériences de recuit, microscopie FTIR, microsonde électronique, microsonde ionique) ainsi que leurs conditions d'utilisation.

IV.1 Les échantillons utilisés dans cette thèse

IV.1.1 Diopside

Généralités

Le diopside fait partie de la famille des pyroxènes qui sont les principaux représentants des inosilicates, dont la charpente de base est bâtie sur des chaînes de tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$ alignées suivant la direction cristallographique c . Le diopside est un clinopyroxène, donc monoclinique. Le diopside, pôle calcique, a pour formule générale $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. À température et pression ambiante, les paramètres cristallins du diopside sont $a = 9,746 \text{ \AA}$, $b = 8,920 \text{ \AA}$ et $c = 5,252 \text{ \AA}$, a et c formant un angle $\beta = 105,86^\circ$ (Levien et Prewitt, 1981). Le groupe d'espace est $C2/c$. Les pyroxènes sont des minéraux essentiels des roches magmatiques et métamorphiques. Ils sont présents dans la croûte océanique, la croûte continentale et dans le manteau supérieur au dessus de 410 Km de profondeur. Dans la croûte continentale, on les trouve sous forme de gros monocristaux dans des skarns, roches du métamorphisme de contact des granites. Ces roches sont issues de calcaires magnésiens et de dolomies qui ont subi, au contact du granite, une métasomatose (enrichissement en Si, Al, Fe...) sous l'influence de fluides.

Dans cette thèse, j'ai utilisé des diopsides provenant de deux origines différentes : des diopsides provenant du massif des Adirondacks (NY, USA) et des diopsides originaires de l'Oural (Russie).

Diopsides issus du massif des Adirondacks (NY, USA)

Trois monocristaux de diopside (notés 1.1, 1.2 et 1.3) utilisés pour cette étude sont issus d'un même bloc de marbre échantillonné dans le xénolithe de Cascade Slide du Mont de Marcy au niveau du massif anorthositique des Highlands dans le massif des Adirondacks (NY, USA) (Figure 4.1). Ces cristaux sont identiques à ceux décrits par Edwards et Valley (1998) sous le nom « sample 1 » (95ADK_1).

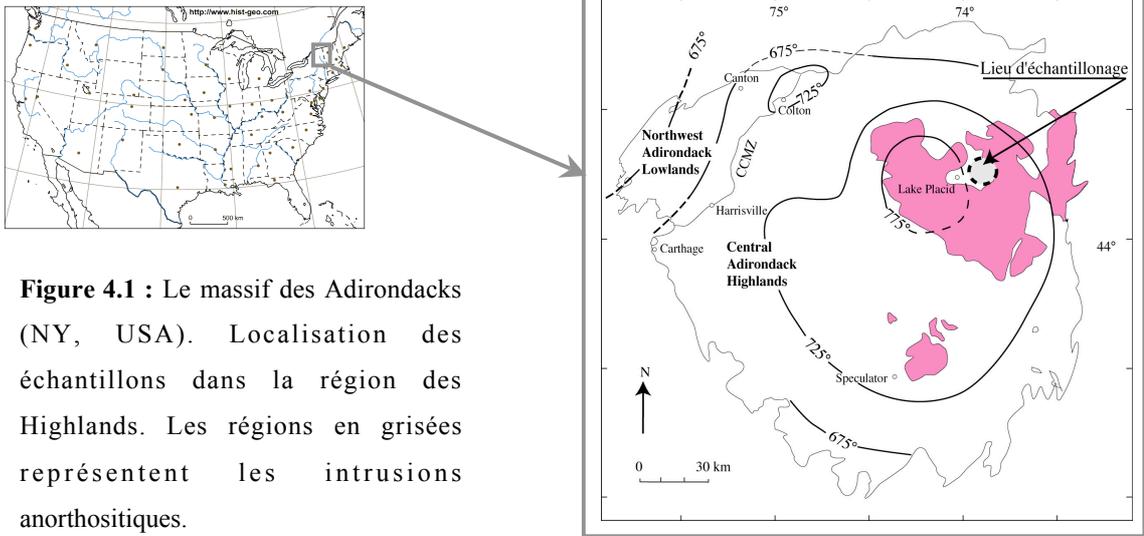


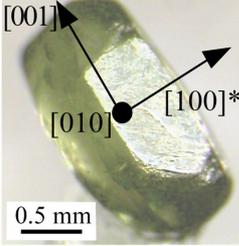
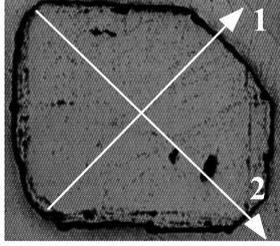
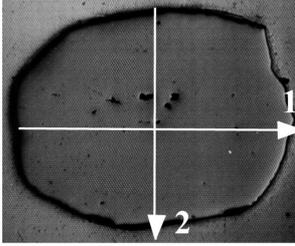
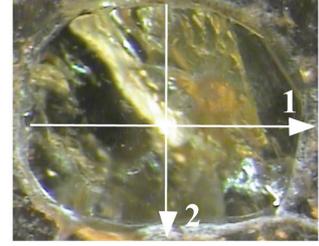
Figure 4.1 : Le massif des Adirondacks (NY, USA). Localisation des échantillons dans la région des Highlands. Les régions en grisées représentent les intrusions anorthositiques.

Les grains de diopside ont été extraits de la matrice de calcite par attaque acide (HCl). Les échantillons ont été choisis pour leur pureté apparente ainsi que pour leur relative absence de fractures et d'inclusions (Figure 4.2). Chaque monocristal sélectionné a été coupé par son milieu soit parallèlement, soit perpendiculairement à l'axe [001] (Tableau 4.1). L'orientation de chacun des cristaux a été estimée par la mesure des angles entre les faces cristallines à l'aide d'un goniomètre théodolite. L'orientation de l'échantillon 1.1 a été confirmée par rayon X. La direction [001] correspond systématiquement à la plus longue direction de croissance cristalline. Les échantillons ont été enrobés dans de la résine époxy et polis dans un premier temps au papier abrasif SiC jusqu'au papier 4000 puis dans un deuxième temps à la poudre Al_2O_3 jusqu'à une taille de grain de $0,3 \mu m$. Comme le montre la Tableau 4.1, les cristaux ont une composition chimique proche d'un diopside pure.

Figure 4.2 : Monocristaux de diopside de la région des Highlands du massif des Adirondacks après leur extraction de leur matrice de calcite. Les monocristaux sont allongés suivant la direction [001].



Tableau 4.1: Echantillons de diopside (Adirondacks, NY - USA), photographies, orientations, taille et composition moyenne

Sections minces	Echantillon 1.1	Echantillon 1.2	Echantillon 1.3
 Sample 1.1			
Directions	1: [100]* 2: [010]	[001] ~ [110]*	[001] -
Dimensions	1: 1,18 mm 2: 1,25 mm	1,90 mm 1,45 mm	1,66 mm 1,43 mm
Composition moyenne	Ca _{1.02} Mg _{0.89} Fe _{0.07} Al _{0.12} Si _{1.90} O ₆	Ca _{1.02} Mg _{0.91} Fe _{0.06} Al _{0.09} Si _{1.93} O ₆	Ca _{1.01} Mg _{0.90} Fe _{0.06} Al _{0.11} Si _{1.92} O ₆

Des profils de diffusion ont été mesurés dans ces échantillons, il est donc nécessaire de faire un rappel détaillé de l'histoire thermique subie par ces échantillons. Comme les diopsides ont été échantillonnés dans un marbre dans les Highlands du massif des Adirondacks, l'histoire thermique subie par ces échantillons est intimement liée à l'histoire thermique du massif anorthositique. L'intrusion de l'anorthosite et des roches associées de la série AMCG (Anorthite, Mangérite, Charnockite, Granite) est estimé à 1155 ± 5 Ma pour les niveaux superficiels de la croûte (Clechenko and Valley, 2003 ; McLelland et al., 2004). La température de cristallisation de l'anorthosite devait être d'environ 1373 K (Bohlen and Esson, 1978). Des mesures de géochronologie U-Pb sur zircon, grenat, sphène, monazite et rutile (McLelland et al., 1988, 1996, 2001, 2004 ; Mezger et al., 1991) montrent que la province de Grenville dans laquelle se situe la région des Highlands a subi un métamorphisme régional de type granulitique vers 1050 Ma durant la phase Ottawan du cycle orogénique grenvillien. La température et la pression du métamorphisme granulitique au niveau du lieu d'échantillonnage des diopsides sont respectivement estimées à 1043 ± 30 K et 7-8 kbar (Bohlen et al., 1985). On pense que ce métamorphisme a duré 50 Ma (Mezger et al., 1991 ; McLelland et al., 2001). Pour le centre du massif des Adirondacks, le refroidissement après le

pic du métamorphisme est lent, il est estimé à environ 1- 4 K/Ma pendant 200 Ma après le pic du métamorphisme (Mezger et al., 1991 ; Jaoul et Béchir, 2005).

Durant le métamorphisme de contact du à l'intrusion du massif anorthositique, les marbres ont pu être saturés en fluides. Localement, le flux de fluides hydrothermaux a causé un métasomatisme comme le suggère la présence de skarns de wollastonite massive notamment à Willsboro (Clechenko and Valley, 2003). Plus tardivement, après l'enfouissement et le réchauffement, les roches ont évolué dans un contexte de métamorphisme granulitique pauvre en fluide. Les marbres et les silicates calciques du xénolithe de la région de Cascade Slide contiennent beaucoup de minéraux formés durant le métamorphisme de contact. Ces minéraux sont par exemple la wollastonite, la monticellite et l'akermatite (Valley et Essene, 1980) ; ils ont été postérieurement préservés durant le métamorphisme granulitique régional.

Nous avons analysé les échantillons à la microsonde électronique pour mesurer les profils de diffusion des éléments majeurs (Al et Si en particulier). L'échantillon 1.1 (Tableau 4.1) a été, de plus, analysé à la microsonde ionique pour mesurer un éventuel profil de diffusion de l'oxygène.

Diopside de l'Oural (Russie)

Un échantillon de diopside, de qualité gemme, de l'Oural a été utilisé dans cette thèse. La composition chimique du cristal de diopside est $\text{Ca}_{0,969} \text{Na}_{0,025} \text{K}_{0,001} \text{Mg}_{0,970} \text{Fe}_{0,036} \text{Cr}_{0,013} \text{Al}_{0,007} \text{Mn}_{0,001} \text{Si}_{1,986} \text{O}_6$. L'échantillon est du même type que ceux utilisés dans Ingrin et al. (1995) et, Hercule et Ingrin (1999).

Le monocristal sélectionné a été découpé de façon à obtenir un échantillon de forme parallélépipédique ($2008 \times 310 \times 2740 \mu\text{m}^3$ respectivement le long des axes a^* , b et c) et poli « double face » d'abord au papier SiC jusqu'à la norme 4000 puis au papier diamanté jusqu'à une taille de grain de $0,3 \mu\text{m}$ (Figure 4.3).

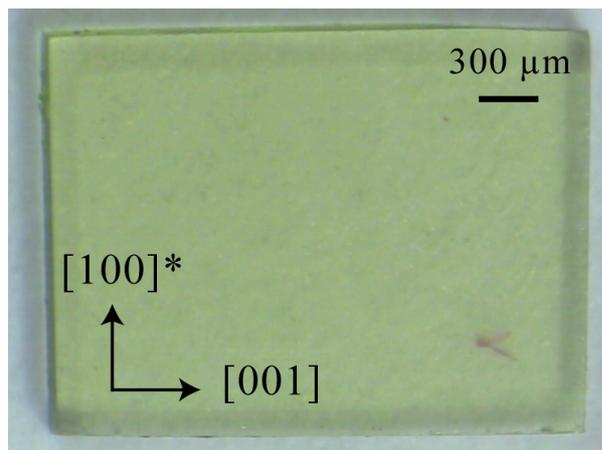


Figure 4.3 : Echantillon de diopside de l'Oural (Russie) étudié dans cette thèse. L'échantillon est orienté suivant le plan (010) (taille : $2008 \times 310 \times 2740 \mu\text{m}^3$).

Cet échantillon a subi des recuits successifs sous atmosphère deutérée puis a été analysé en microscopie FTIR pour mesurer les profils de diffusion expérimentaux de l'hydrogène.

IV.1.2. Tourmaline

Généralités

La tourmaline fait partie de la famille des silicates en anneau et appartient au système cristallin trigonal. La tourmaline a pour formule générale $\text{NaR}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_4$. Il existe trois grands types de tourmaline : la schorlite ($\text{R} = \text{Fe}^{2+}$), la dravite ($\text{R} = \text{Mg}$) et l'elbaite ($\text{R} = \text{Al}+\text{Li}$). A température et pression ambiantes, les paramètres cristallins de la tourmaline en considérant une maille hexagonale sont $a = 15,84 - 16,03 \text{ \AA}$ et $c = 7,10 - 7,25 \text{ \AA}$.

Dans cette étude, j'ai utilisé des tourmalines appartenant à la série elbaite et provenant de la mine de Hyakule (Népal).

Tourmaline de la mine de Hyakule (Népal)

Deux monocristaux de tourmaline provenant de la mine de Hyakule dans la région de Chainpur (Népal) ont été utilisés dans cette thèse. Il s'agit de belles baguettes de couleur verte pâle allongées selon l'axe cristallographique c (Figure 4.4). La composition chimique des

cristaux de tourmaline est en moyenne $(\text{Na}_{0,52}, \text{Ca}_{0,31})(\text{Fe}_{0,06}, \text{Mn}_{0,10}, \text{Li}_{1,23}, \text{Al}_{1,61})\text{Al}_6[\text{Si}_{6,16}\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{O}, \text{OH})_3(\text{OH}, \text{F})$.

Les deux monocristaux sélectionnés ont été découpés soit perpendiculairement à la direction c , soit parallèlement à la direction c . Chacun des échantillons est poli « double face » d'abord au papier SiC jusqu'à la norme 4000 puis au papier diamanté jusqu'à une taille de grain de 0,3 μm .

La figure 4.4 présente les six échantillons préparés à partir des deux monocristaux de tourmaline sélectionnés.

Ces échantillons de tourmaline ont été choisis afin de déterminer expérimentalement les coefficients de diffusion de l'hydrogène.

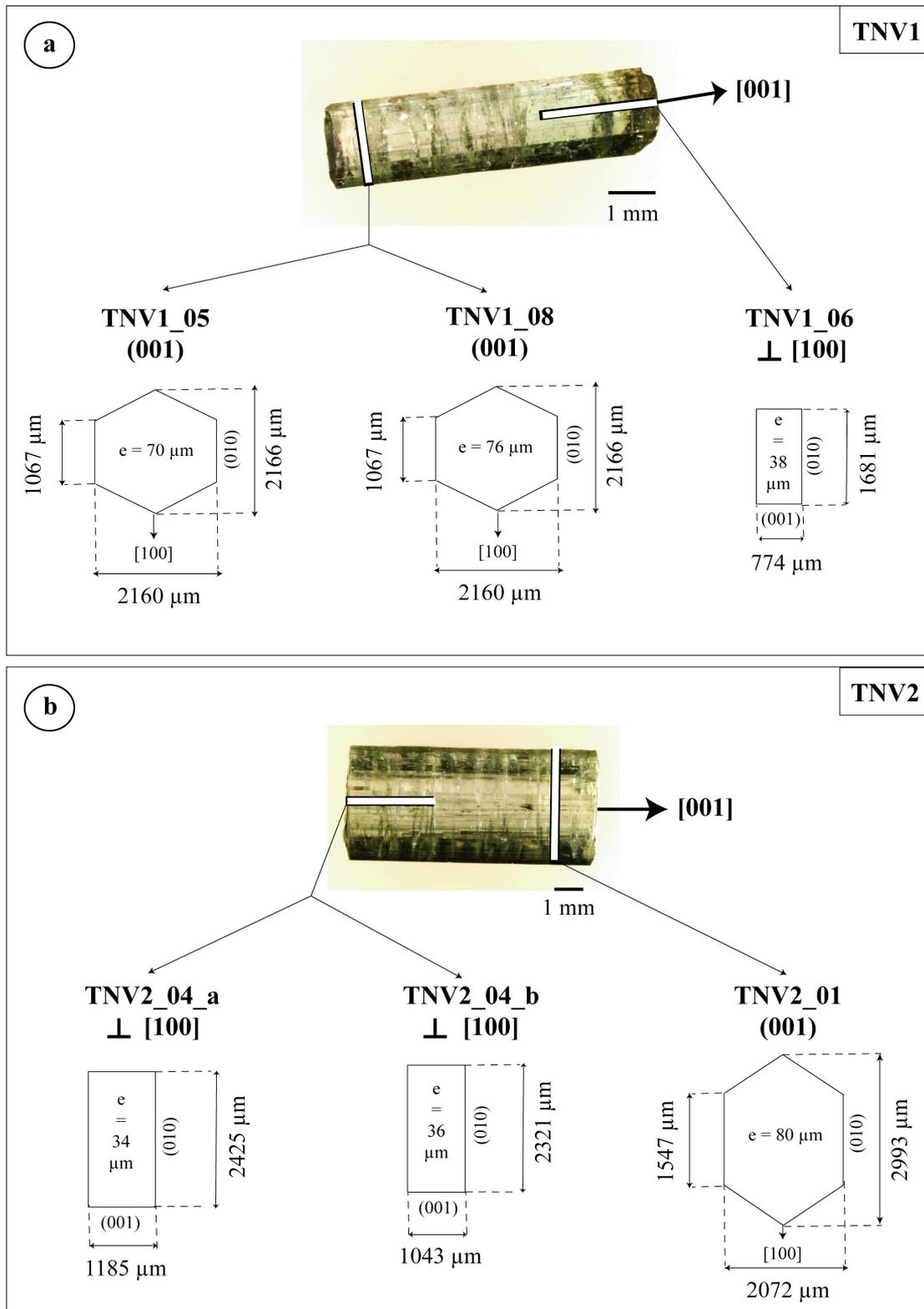


Figure 4.4 : Monocristaux de tourmaline de la mine de Hyakule (Népal), dans lesquels les six échantillons étudiés dans cette thèse ont été taillés. a. Cristal TNV1 dans lequel j'ai taillé trois échantillons, deux perpendiculairement à [001] et un perpendiculairement à [100]. b. Cristal TNV1 dans lequel j'ai taillé trois échantillons, deux perpendiculairement à [100] et un perpendiculairement à [001].

IV.1.3 Lawsonite : généralités et présentation des échantillons analysés par Marion et al. (2001)

La lawsonite est un silicate hydraté, appartenant au système cristallin orthorhombique. La lawsonite a pour formule générale $\text{CaAl}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{H}_2\text{O}$. À température et pression ambiante, les paramètres cristallins de la lawsonite sont $a = 8,795 \text{ \AA}$, $b = 13,142 \text{ \AA}$ et $c = 5,847 \text{ \AA}$. Le groupe d'espace est *Ccmm*. La lawsonite cristallise à basse température et à haute pression dans les roches métamorphiques ; elle est, par exemple, présente dans les schistes à glaucophane.

Je n'ai pas eu accès aux échantillons utilisés par Marion et al. (2001). J'ai utilisé les données expérimentales issues de leur travaux afin de voir si l'on pouvait réinterpréter celles-ci en prenant compte l'anisotropie de diffusion de l'hydrogène dans la lawsonite. Les échantillons utilisés par Marion et al. (2001) proviennent de Tiburon Peninsula, Marin County, California, USA et de Valley Ford, Sonoma County, California, USA. Il s'agit de poudre de lawsonite, où les particules sont assimilées à des sphères de diamètre égale à $77 \mu\text{m}$.

IV.2 : Les techniques expérimentales

IV.2.1. Les recuits : expériences de diffusion

Des expériences de diffusion de l'hydrogène⁸ ou « recuits » ont été faites sur l'échantillon de diopside de l'Oural (Russie) et sur les échantillons de tourmaline (mine de Hyakule, Népal). Pour ce faire, les échantillons ont été introduits dans un four horizontal dont les éléments chauffants sont des résistances en chromite de lanthane qui sont placées de part et d'autre d'un tube d'alumine de 1,8 mm de diamètre dans lequel les échantillons sont introduits (Figure 4.5). Pour éviter des problèmes de contamination, l'échantillon de diopside est déposé dans une capsule en diopside fritté, elle même posée sur une barquette en alumine ; les échantillons de tourmaline sont eux déposés dans un petit creuset en platine, lui même posée sur une barquette en alumine. Les extrémités du tube en alumine sont munis de bouchons étanches refroidis par un circuit d'eau. La température est contrôlée par un

⁸ Plus précisément, il s'agit de l'échange $\text{H} \leftrightarrow \text{D}$

thermocouple Pt-Pt/10%Rh dont la soudure est placée au centre du four, à moins d'un centimètre de l'échantillon (± 5 °C). Les expériences ont été réalisées à pression ambiante. Pour les expériences de diffusion, le réservoir isotopique qui contient le deutérium est un mélange de gaz $\text{Ar}_{(90\%)/\text{D}_2(10\%)}$ bullant dans de l'eau lourde (D_2O à 99,9%). Une fois l'échantillon installé, le gaz circule dans le tube d'alumine environ pendant une heure avant de commencer la montée en température.

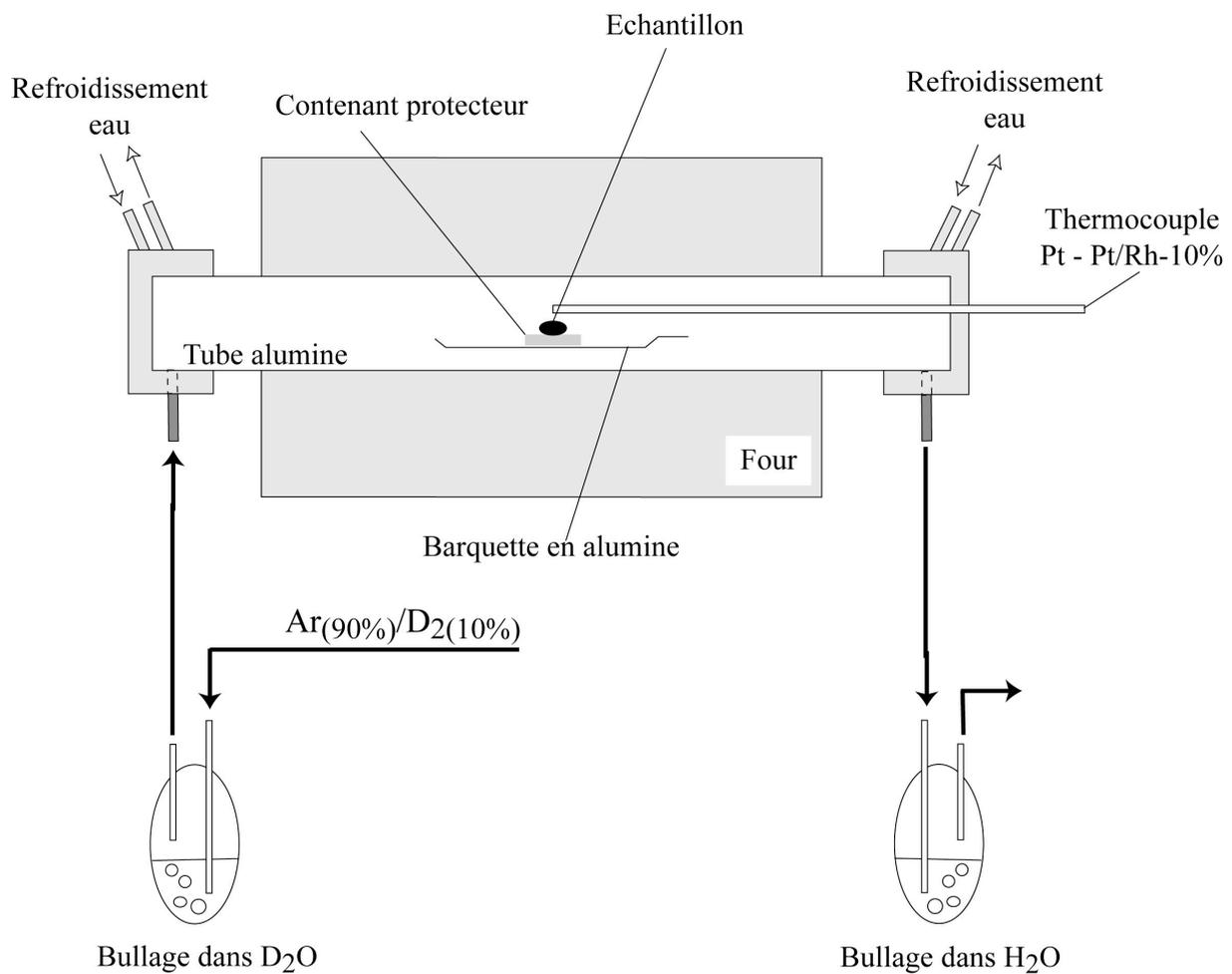


Figure 4.5 : Schéma du four utilisé pour les expériences de recuit sous atmosphère deutérée.

IV.2.2. Analyse à la microsonde électronique

J'ai utilisé une microsonde électronique de type SX50 CAMECA (LMTG, Toulouse) pour mesurer la distribution des éléments majeurs (principalement Al et Si) dans les diopsides provenant du massif des Adirondacks (NY, USA). Pour ces analyses le faisceau électronique a été utilisé à 15 kV et 20 nA. La taille du spot était de 3 μm de diamètre. Les standards utilisés sont les suivants : Si (wollastonite), Ti (MnTiO_3), Al (corindon), Cr (Cr_2O_3), Fe (Fe_2O_3), Mn (MgO), Ca (wollastonite), Na (albite) et K (sanidine). Les échantillons ont été recouverts d'une fine couche de carbone pour rendre la surface conductrice. Pour la mesure des profils, la distance entre deux points de mesure successifs est en moyenne de 7 μm . Pour la cartographie de la distribution d'Al, 421 mesures ont été réalisées avec une distance de 50 μm en moyenne entre chaque point d'analyse.

IV.2.3. Analyse à la microsonde ionique

Concepts de base

L'échantillon est « bombardé » par un flux d'ions dits primaires (10 KeV) ; l'impact du flux d'ions sur la cible induit la pulvérisation de l'échantillon et l'ionisation d'une fraction des particules émises : les ions secondaires. Un spectromètre de masse analyse ces ions secondaires (Secondary Ion Mass Spectrometry) afin de mesurer à l'échelle microscopique les concentrations et les compositions isotopiques de la couche atomique superficielle impactée, même pour des quantités très faibles. Cette technique est théoriquement destructive mais agissant sur un faible volume d'échantillon, la perte de matériel cible est négligeable.

La sonde ionique comporte quatre grandes parties (Figure 4.7) :

1. Les sources et la colonne primaire

Des ions de fortes énergies sont produits et focalisés par un jeu de lentilles sur l'échantillon cible. L'IMS 1270 est équipée de deux sources différentes : un duoplasmatron qui produit des ions d'oxygène et une source à césium qui produit des ions césium. L'interaction faisceau incident/échantillon provoque des collisions en cascade et la création des ions secondaires.

2. La colonne secondaire

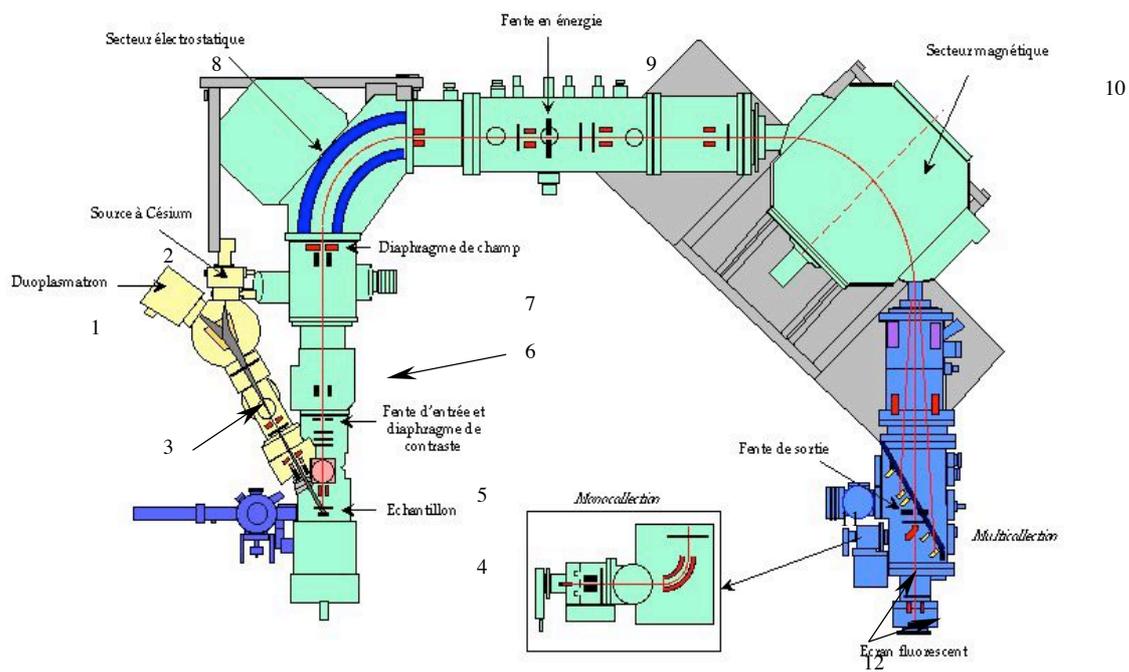
Les ions secondaires sont sélectionnés par polarité et accélérés par hautes tensions à travers un dispositif électromagnétique.

3. Le spectromètre de masse

En sortie de la colonne secondaire, un analyseur électrostatique filtre le faisceau secondaire par énergie cinétique. Après un passage dans le secteur magnétique, les ions secondaires ressortent avec un rayon de déflexion proportionnel à $(M/e)^{0,5}$ (M = masse ; e = charge) caractéristique de la nature de l'échantillon analysé.

4. La détection et la mesure

Il existe deux modes de détection. L'un de manière séquentielle (monocollection) et l'autre en parallèle (multicollection). La détection est assurée par des cages de Faraday ou des multiplicateurs d'électrons.

*Colonne primaire :*

1. duoplasmatron
2. source césium
3. faisceau ions primaires

Colonne secondaire :

4. échantillon
5. fente d'entrée
6. faisceau ions secondaires
7. fente de sortie

Spectromètre de masse :

8. analyseur électrostatique
9. fentes en énergie
10. secteur électromagnétique

Détection et mesure :

11. fente de sortie
12. systèmes de mesure
13. écran fluorescent



Figure 4.6 : Schéma de la sonde ionique IMS_1270 (d'après CRPG, Nancy)

Les conditions de mesure

Une première série de mesures « test » a été réalisée au CRPG à Nancy en collaboration avec E. Deloule sur une sonde ionique CamecaTM IMS_1270. Les mesures présentées dans le chapitre V sont issues d'une deuxième série de mesure, sur le même échantillon, cette fois-ci faites à l'université du Wisconsin (Madison, USA) en collaboration avec John W. Valley sur une sonde ionique CamecaTM IMS_1280. Ci-dessous sont présentées les conditions d'analyse de cette deuxième série de mesure qui m'a permis de mesurer *in situ* les rapports isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ le long des profils de diffusion dans de l'échantillon naturel (Echantillon 1.1) de diopside provenant du Massif des Adirondacks (Cascade Slide, NY, USA).

L'échantillon a été recouvert d'une fine couche d'or et les charges ont été neutralisées par un canon à électrons. La source d'ions primaires était un faisceau $^{133}\text{Cs}^+$ et les ions secondaires O^- ont été analysés en utilisant deux cages de Faraday en mode multi-collecteur. Le courant du faisceau primaire était d'environ 3 nA ce qui a conduit à $3 \cdot 10^9$ cps pour ^{16}O et à $6 \cdot 10^6$ pour ^{18}O . Le diamètre des spots est de l'ordre de 15 μm . Une puissance de résolution de masse égale à 2500 était suffisante pour éviter les interférences hybrides pour la masse 18. Les ions de faibles énergies ont été analysés avec une fenêtre d'énergie égale à 40 eV. Avant chaque analyse, le faisceau secondaire était aligné sur un champ d'ouverture de 4000 μm et focalisé sur une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}$ autour du spot d'analyse à la surface de l'échantillon en utilisant une lentille de grossissement $\times 200$. Chaque analyse consiste en un temps d'intégration total de 80 s et le temps total pour chacune de ces analyses est inférieure à 5 minutes. Les rapports isotopiques sont présentés en notations delta (‰) normalisés au VSMOW et l'erreur à 1σ pour chaque spot d'analyse est de 0,1 ‰. La stratégie d'analyse a été d'utiliser le cœur homogène du cristal de diopside comme standard ($\delta^{18}\text{O} = 23,04 \text{‰}$ VSMOW ; Edwards et Valley, 1998). Les analyses ont été faites sur une distance d'environ 600 μm le long de la direction [001] de l'extérieur vers le cœur du cristal ; et toutes les trois analyses, trois nouvelles mesures de standard au centre du cristal sont répétées. La reproductibilité « spot à spot » des 17 mesures standards au centre du cristal donnent les gammes d'erreurs : 1 std. dev. = 0,10 ‰, 1 std. err. = 0,024 ‰. Les données brutes au centre du cristal de diopside dérivent d'environ 0,01 ‰ par analyse sur un total de 32 analyses. Les

données ont été corrigées en prenant en compte une dérive linéaire de la machine ainsi que le fractionnement de masse induit par l'instrumentation (+5,6 ‰).

IV.2.4. Analyse par microspectroscopie infrarouge

Concepts de base

La détection et l'étude de faibles quantités d'hydrogène dans les minéraux est possible grâce à la spectroscopie FTIR (Fourier Transformed InfraRed). Avec le développement des techniques de transformé de Fourier et de micros analyses, il est possible d'analyser de très petite surface d'échantillon (< 30 μm) avec une bonne précision et un temps d'analyse raisonnable.

Lors des mesures en mode transmission, l'intensité de la lumière transmise est logarithmiquement corrélée à la concentration de l'absorbant (Figure 4.8) :

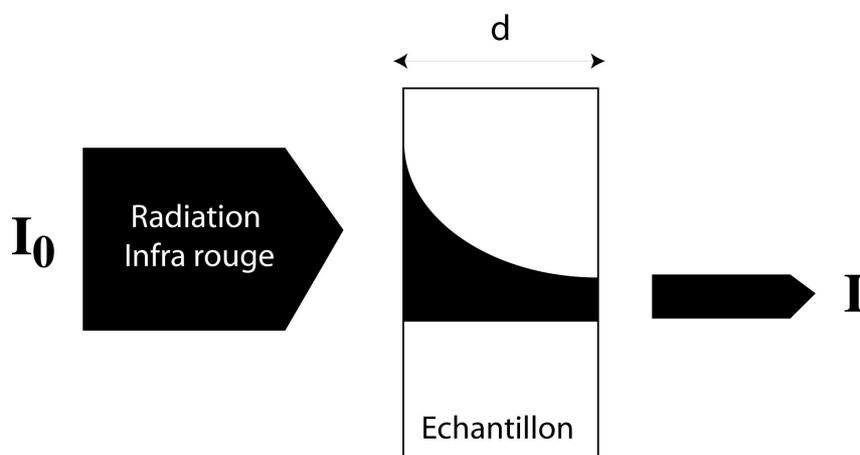


Figure 4.7 : Schéma illustrant la corrélation entre intensité de la radiation IR incidente et entre intensité de la radiation IR transmise

L'absorption est linéairement corrélée à la concentration. Les spectres d'absorption sont calculés à partir des intensités de la lumière transmise comme une fonction de la fréquence utilisant la relation suivante :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (4.2)$$

où A est l'absorbance, I l'intensité de la lumière transmise et I_0 l'intensité de la lumière incidente.

La loi de Beer-Lambert décrit la relation entre l'absorbance et la concentration de l'espèce absorbante :

$$I = I_0 \times 10^{-c\epsilon d} \quad (4.3)$$

où c est la concentration de l'espèce absorbante (mol.l^{-1}), ϵ est le coefficient molaire d'extinction ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et d l'épaisseur de l'échantillon (cm).

L'équation 4.2 est transformée comme suivant :

$$c = \frac{A_i \times m}{\epsilon \times \rho \times d} \quad (4.4)$$

où c est la concentration de l'espèce absorbante exprimée en fraction massique, A_i l'absorbance intégrée pour une bande donnée (cm^{-2}), m la masse moléculaire de l'espèce absorbante, ϵ est le coefficient d'extinction intégré ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), ρ la masse volumique de l'échantillon (g.l^{-1}) et d l'épaisseur de l'échantillon (cm).

Dans l'équation 4.4, le coefficient d'extinction intégré (ϵ) est, en pratique, déterminé par des méthodes analytiques indépendantes telles que la SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), le dosage de Karl Fischer, etc.... Cependant, pour cette étude, connaître ce coefficient est secondaire puisque seul les concentrations relatives seront nécessaires.

Absorption IR des groupes OH et OD

L'ion isolé OH⁻ a un mouvement simple qui absorbe la radiation infra rouge. C'est la vibration d'étirement de la liaison O-H qui absorbe l'énergie dans la région 3735 cm⁻¹. Dans les solides cristallins, l'atome H est également lié à d'autres ions (l'oxygène en particulier) par une liaison hydrogène. La fréquence de vibration exacte de la liaison O-H dépendra de la « force » de la liaison hydrogène (Nakamoto et al., 1955 ; Libowitsky, 1999). En général, la fréquence de l'énergie de vibration est d'autant plus faible que la « force » de la liaison hydrogène dans le couple O-H est forte.

La bande OD apparaît à une valeur de nombre d'onde plus faible que pour la bande OH. Cela est due à la différence de masse entre l'atome d'hydrogène et de deutérium. La position de la bande de OD par rapport à la bande OH peut être calculée en utilisant le concept de masse réduite qui est définie, pour une molécule constituée de deux atomes, par l'équation suivante :

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad (4.5)$$

où m_1 et m_2 sont les masses des deux atomes qui rentrent en compte dans la vibration.

Le rapport entre les fréquences de vibration des groupements OH (ν_{OH}) et OD (ν_{OD}) est donnée par le rapport de masse des deux isotopes de l'hydrogène (H : 1,0078 g/mol et D : 2.0141 g/mol), qui donne en théorie : $\nu_{OH} / \nu_{OD} = 1,374$.

Instrumentation

Les spectromètres FTIR sont des instruments à simple faisceau utilisant un interféromètre qui illumine l'échantillon avec un rayonnement infra rouge afin de mesurer l'intensité de la lumière infra rouge qui n'est pas absorbée par l'échantillon. La transformée de Fourier est appliquée pour convertir le signal digital mesuré en fonction du temps en un signal digital en fonction de la fréquence. La figure 4.9 donne une vue schématique des principaux composants d'un spectromètre FTIR.

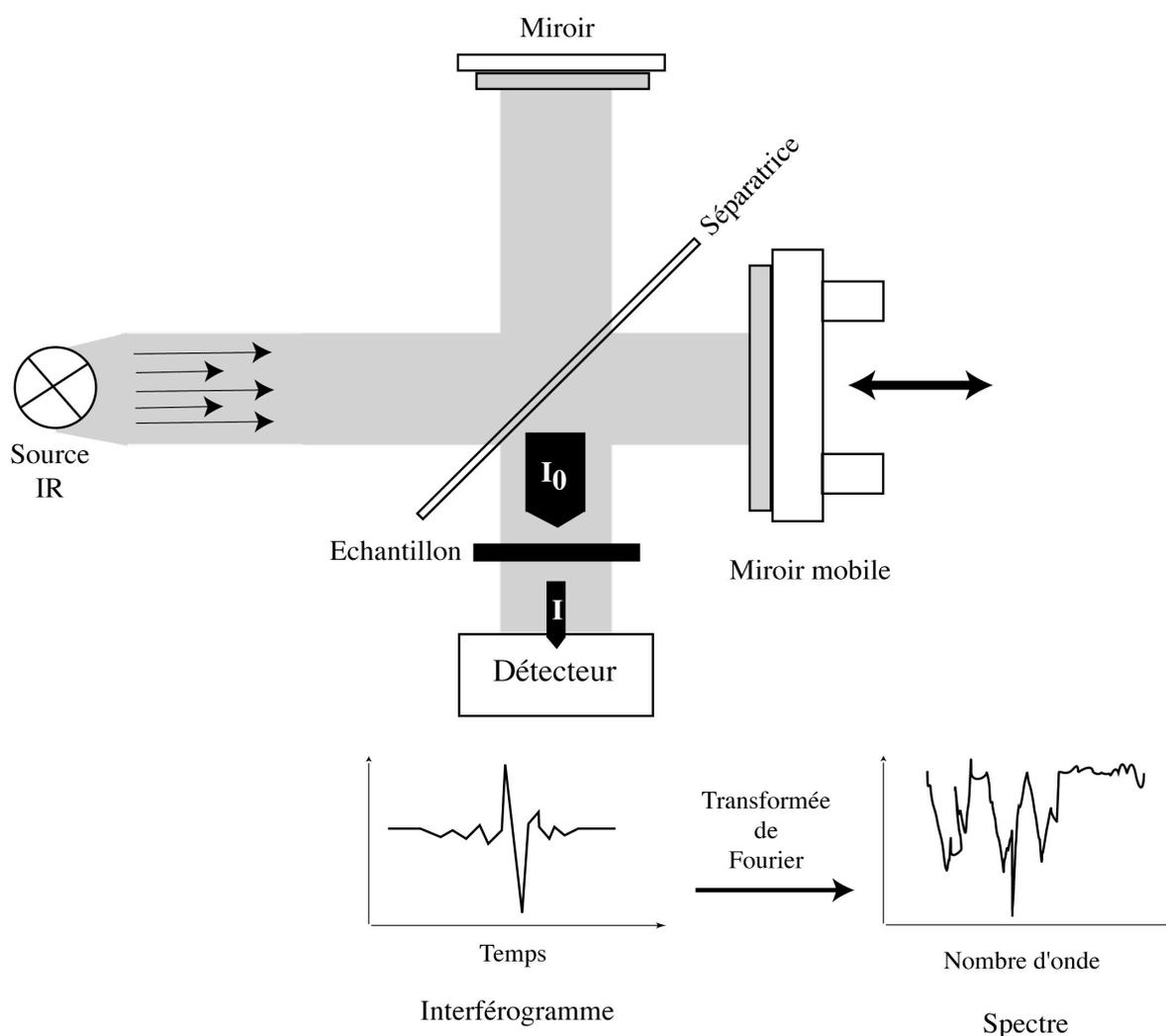


Figure 4.8 : Schéma présentant le principe du spectromètre à transformée de Fourier.

Les conditions de mesure

Les mesures ont été réalisées en utilisant un spectromètre Thermo Nicolet 5700 avec un microscope IR Continuum (de Spectra-Tech) équipé d'un détecteur MCT/B ou A refroidi par azote liquide. L'ensemble du système de mesure est purgé en continu avec de l'air sec afin de minimiser l'effet de contamination atmosphérique. L'échantillon, poli « double face », est placé sur un disque de KBr d'épaisseur 2 mm. Le microscope est équipé d'un objectif de type

cassegrain (32×). Le bruit de fond (le « background ») est mesuré avant chaque série de mesure en ciblant le disque de KBr.

Les conditions de mesure présentées ci-dessus sont communes à toutes les mesures faites dans cette thèse. Deux types d'échantillons ont été analysés en spectrométrie FTIR : du diopside (Oural, Russie) et de la tourmaline (mine de Hyakule, Népal). Ci-dessous sont représentées les conditions d'analyse spécifiques à ces deux types d'échantillons :

- Diopside (Oural, Russie) :

Pour cet échantillon, les analyses consistent essentiellement en la mesure de profils de diffusion « bord à bord » suivant trois directions différentes. Chaque spectre a été mesuré en accumulant 256 scans avec une résolution de 8 cm^{-1} et une taille de spot de $50 \times 50\ \mu\text{m}$. Le spot était focalisé au centre de l'épaisseur de l'échantillon et la distance entre deux spots successifs était de $50\ \mu\text{m}$. Une cartographie de la concentration d'hydrogène a également été mesurée dans ces mêmes conditions.

- Tourmaline (mine de Hyakule, Népal) :

Dans le cas de Tourmaline j'ai effectué soit des mesures ponctuelles au centre des échantillons, soit des mesures de profils de diffusion du bord vers le centre des échantillons. Pour les mesures ponctuelles, chaque spectre a été mesuré en accumulant 256 scans avec une résolution de 4 cm^{-1} et une taille de spot de $50 \times 50\ \mu\text{m}$. Le spot était focalisé à la surface de l'échantillon. Pour ce qui concerne la mesure des profils de diffusion, chaque spectre a été mesuré en accumulant 256 scans avec une résolution de 4 cm^{-1} et une taille de spot de $12,5 \times 25\ \mu\text{m}$, la plus longue dimension étant toujours parallèle au bord de l'échantillon. Le spot était focalisé à la surface de l'échantillon et la distance entre deux spots successifs était de $15\ \mu\text{m}$.

Chapitre V : Exemples d'applications du modèle numérique 3D

Ce chapitre présente quatre exemples d'application du modèle numérique 3D présenté dans cette thèse. Les trois premiers exemples portent sur des expériences de diffusion de l'hydrogène réalisées en laboratoire, le quatrième sur des profils de diffusion naturels dans des diopsides des Adirondacks.

Ces études sont les suivantes :

- Échange H-D dans un monocristal de diopside (Oural, Russie) : confirmation des coefficients de diffusion,
- Échange H-D dans la tourmaline (Mine de Hyakule, Népal) : détermination des coefficients de diffusion et anisotropie,
- Échange H-D à partir de poudre de lawsonite (Tiburon, California, USA) : prise en compte de l'anisotropie de diffusion,
- Profils de diffusion de l'oxygène et de l'aluminium dans le diopside (Adirondacks, New York, USA) : nouvelles contraintes sur l'histoire métamorphique et géovélocimétrie.

Pour chacune de ces études, l'intérêt géologique, le protocole expérimental, les paramètres de modélisation, les résultats et la discussion associée sont décrits. Outre les résultats et leur implication, ces études illustrent le potentiel du modèle numérique 3D pour son application à la description et l'interprétation des données de diffusion résultant de processus expérimentaux ou naturels.

V.1 Echange H-D dans un monocristal de diopside (Oural, Russie) : confirmation des coefficients de diffusion et validité du modèle pour décrire la diffusion anisotrope

V.1.1 Introduction

La connaissance de la quantité d'hydrogène stockée dans les minéraux normalement anhydres est supposée être une clef pour la compréhension de l'évolution pétrologique et géochimique du manteau terrestre. L'échange H – D dans des monocristaux de diopside provenant de l'Oural a déjà été étudié par Hercule et Ingrin (1999). Ces auteurs ont montré que la diffusion de l'hydrogène dans le diopside était anisotrope avec une diffusion selon l'axe b 10 fois moins rapide que suivant les deux autres axes (Hercule et Ingrin, 1999). Les monocristaux de diopside ont été taillés de manière à ce qu'au centre de chacun des échantillons la contribution de la diffusion soit unidirectionnelle⁹ (diffusion 1D).

Comme le modèle numérique 3D n'a été jusqu'ici validé que pour des exemples de diffusion isotrope, l'étude du diopside, du point de vue de l'hydrogène, dont on connaît par ailleurs les coefficients de diffusion, est un exemple idéal pour confirmer l'applicabilité de notre modèle à la simulation de la diffusion anisotrope. L'échantillon utilisé est décrit dans le chapitre IV, paragraphe 1.1. Les profils de diffusion mesurés en spectroscopie FTIR associés à la modélisation 3D a permis d'une part de tester la validité de la modélisation 3D et, d'autre part de vérifier si l'hypothèse d'une diffusion 1D utilisée par Hercule et Ingrin (1999) pour la détermination des coefficients de diffusion était bien justifiée.

V.1.2 Protocole expérimental

L'échantillon, saturé en hydrogène, est placé dans un creuset en MgO pour éviter toutes réactions chimiques avec l'alumine. L'ensemble est recuit¹⁰ à 913 K, à 1 atm, pendant 10 h et 25 h sous atmosphère deutérée. Après chaque expérience de recuit, j'ai mesuré l'absorbance intégrale pour les bandes OH et OD en fonction de la position à travers le cristal au moyen de

⁹ Pour cela, chaque échantillon comporte deux directions de dimension très supérieures à la troisième. Les mesures faites selon la plus courte des ces directions sont peu perturbées par la diffusion latérale.

¹⁰ Voir chapitre IV, paragraphe 2.1

la microspectroscopie FTIR¹¹. Les rapports de concentration, i.e le rapport de concentration OH ou OD après un temps de recuit t sur la concentration de OH ou OD à saturation, sont notés C^t/C_0 et sont supposés égaux aux rapports des absorbance intégrales A^t/A_0 .

V.1.3 Modélisation 3D

Les mesures des rapports C^t/C_0 sont interprétées par le modèle numérique de diffusion 3D paramétré par les lois de diffusion déterminées par Hercule et Ingrin (1999). Pour les directions x et y , qui correspondent respectivement aux directions cristallographiques a^* et c , le facteur préexponentiel et l'énergie d'activation sont respectivement : $D_{0(a^*,c)} = 3,98 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $E_{a^*,c} = 149 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pour la direction z (qui correspond à l'axe cristallographique b), $D_{0(b)} = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $E_b = 143 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La boîte qui limite l'espace de calcul est un cube subdivisé en $57 \times 57 \times 57$ cellules élémentaires. La taille de chaque cellule élémentaire est $35,2 \times 5,4 \times 48,7 \text{ } \mu\text{m}^3$ (a^*, b, c).

A $t = 0$, l'échantillon est homogène, la concentration en OH, $C^t/C_0 = 1$. En dehors du monocristal, la concentration est indépendante du temps : $C^t/C_0 = 0$. Pour OD, à $t = 0$, l'échantillon est également homogène en concentration avec $C^t/C_0 = 0$ et, en dehors du cristal, la concentration est indépendante du temps $C^t/C_0 = 1$.

Puisque chaque mesure FTIR est la somme des absorptions le long du chemin du faisceau à travers le cristal suivant la direction b , j'ai extrait, du résultat de la modélisation, un plan qui est la moyenne de tous les plans perpendiculaires à la direction b (i.e. somme de toutes les cellules le long de la direction z dans la matrice de concentration).

V.1.4 Résultats et discussion

L'absorbance due à la bande OH apparaît à 3645 cm^{-1} et elle est progressivement remplacée par la bande OD à 2689 cm^{-1} au cours de l'augmentation du temps de recuit

¹¹ Voir chapitre IV, paragraphe 2.4

(Figure 5.1). Pour chaque expérience et chaque position de mesure, l'absorbance intégrale des bandes OH et OD sont déterminées pour la même fenêtre de nombre d'onde.

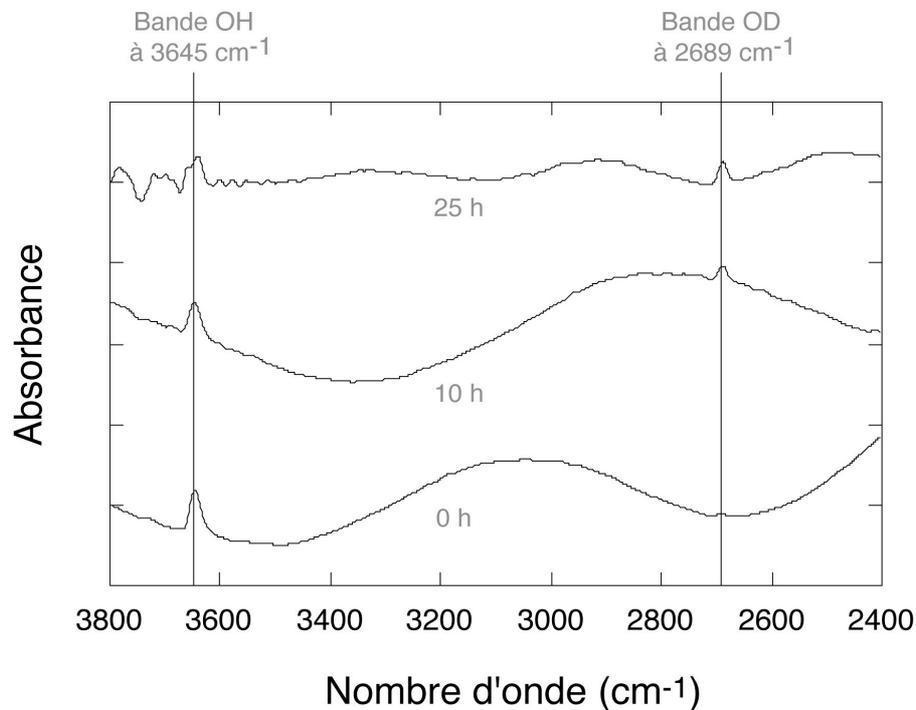


Figure 5.1 : Evolution des spectres FTIR en fonction du temps de recuit au centre de l'échantillon

Les figures 5.2 et 5.3 montrent l'évolution de la concentration normalisée en hydrogène ou deutérium en fonction de la position à travers le cristal pour respectivement 10 et 25 heures de recuit. Pour chaque expérience de recuit, trois profils ont été mesurés. Un premier profil suivant la direction $[100]^*$, un second suivant la direction $[001]$ et un troisième le long de la diagonale. De plus, pour l'expérience de 10 h de recuit, j'ai cartographié par microscopie infrarouge la distribution de OD pour un quart de la surface du cristal (Figure 5.2). Je présente également, dans les figures 5.2 et 5.3, des cartographies de concentration calculées avec le modèle de diffusion 3D (cartographie OD dans la figure 5.2.a et cartographie OH dans la figure 5.3.a).

Les profils de diffusion calculés pour H et D sont en très bon accord avec les profils de diffusion mesurés (Figure 5.2 c, d, e et figure 5.3 b, c, d). La distribution calculée de OD (Figure 5.2 a) et la cartographie de distribution de OD issue des mesures (Figure 5.2 b) sont quasiment identiques.

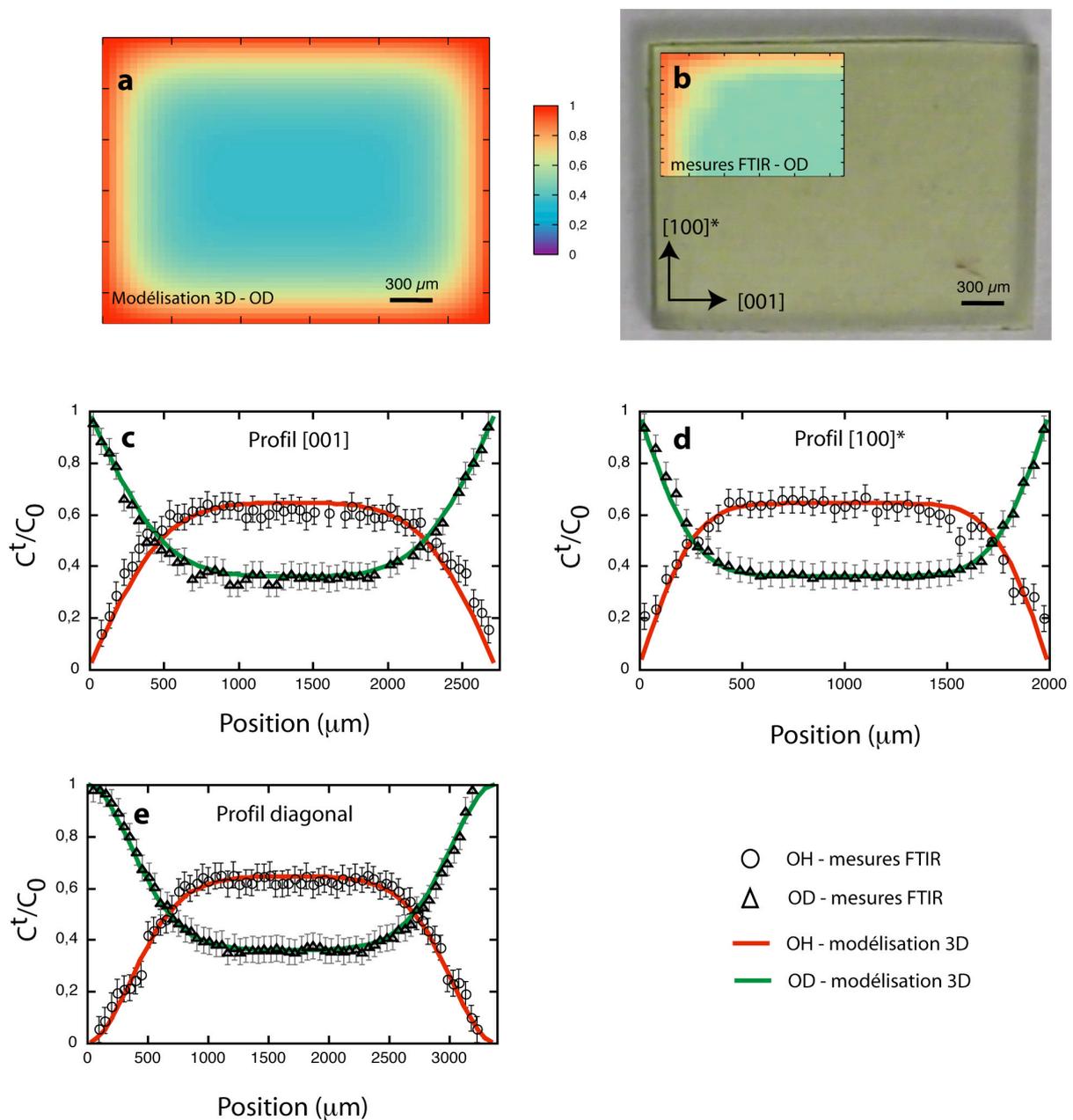


Figure 5.2 : Mesures et calculs de la concentration normalisée de H et D dans un cristal de diopside de l'Oural (Russie) recuit 10 heures à 913 K. a. : Distribution de la concentration normalisée OD calculée à travers tout le cristal. b. : Photographie de l'échantillon de diopside sur laquelle est reportée la cartographie de la concentration normalisée OD, mesurée pour un quart de cristal. c., d., e. : profils mesurés et calculés pour H et D. Les profils calculés pour H et D sont extraits de la distribution de H et D calculée à travers le cristal entier pour les directions [001] (c) et [100]* (d) et, suivant la diagonale (e).

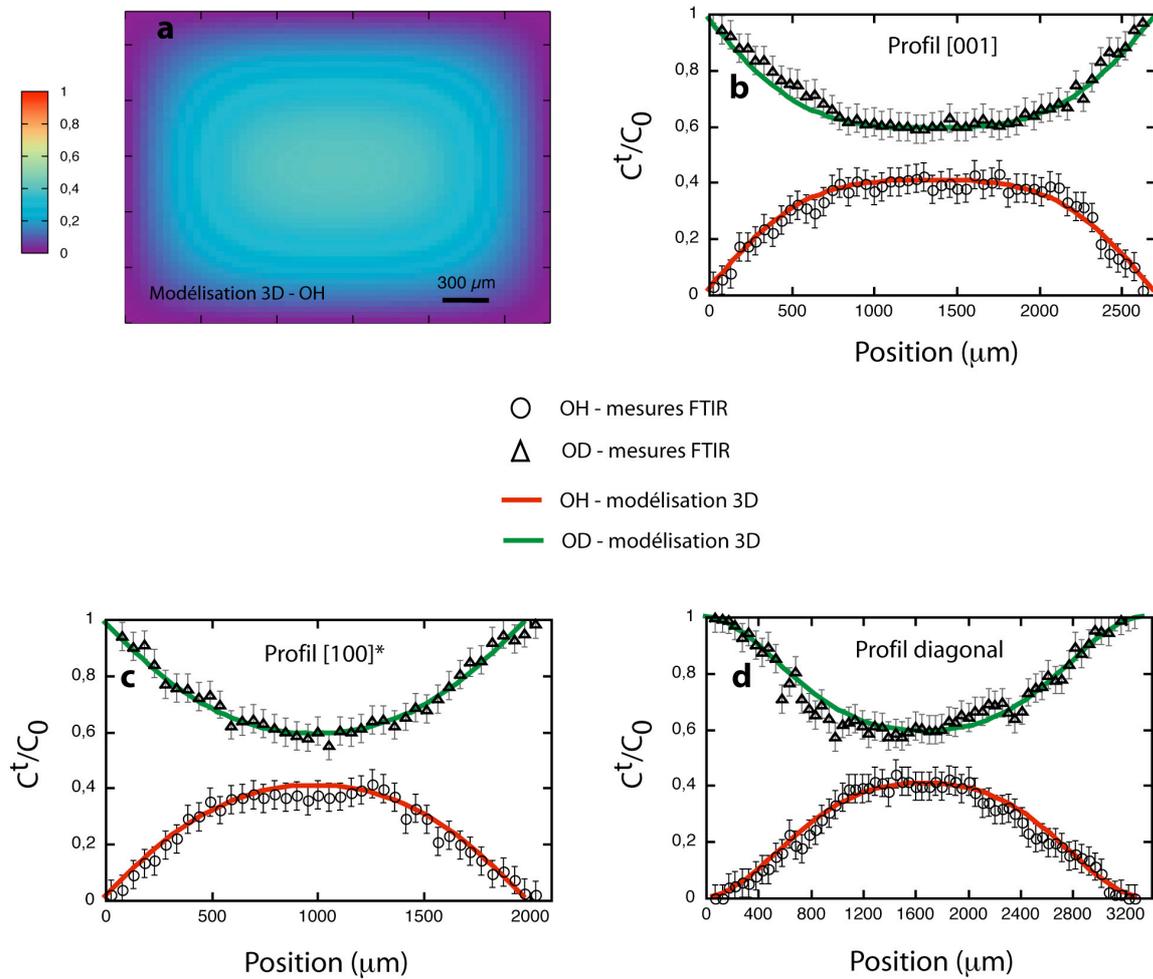


Figure 5.3 : Mesures et calculs de la concentration normalisée de H et D dans un cristal de diopside de l'Oural (Russie) recuit 25 heures à 913 K. a. : Distribution de la concentration normalisée OH calculée à travers tout le cristal. b., c., d. : profils mesurés et calculés pour H et D. Les profils calculés pour H et D sont extraits de la distribution de H et D calculée à travers le cristal entier pour les directions [001] (c) et [100]* (d) et, suivant la diagonale (d).

Ainsi, ces résultats montrent, d'une part, que le modèle numérique de diffusion 3D est efficace et fiable pour décrire la diffusion anisotrope dans un monocristal et d'autre part qu'il est maintenant facile à partir de quelques expériences et de quelques profils de diffusion de déduire les coefficients de diffusion pour chaque direction cristallographique. La modélisation 3D des profils de diffusion confirme également que, au moins jusqu'à 25 h de recuit, l'hypothèse de diffusion 1D utilisée par Hercule et Ingrin (1999) est effectivement justifiée pour des mesures au centre du cristal. Les lois de diffusion déterminées par Hercule et Ingrin (1999) sont donc ici confirmées.

La diffusion de l'hydrogène dans l'olivine et les pyroxènes est connue pour être fortement anisotrope (Mackwell et Kohlstedt, 1990 ; Hercule et Ingrin, 1999 ; Stalder et Skogby, 2003). D'ailleurs, des profils de diffusion de l'hydrogène ont été récemment mis en évidence dans des olivines provenant de xénolithes mantelliques (Demouchy, 2006 ; Peslier et Luhr, 2006). La disponibilité d'un nouveau logiciel, comme celui développé dans cette thèse, capable de simuler les profils de diffusion dans des monocristaux anisotropes du point de vue de la diffusion et de formes variées, sera très utile pour comprendre l'origine de ces zonations.

V.2 Echange H-D dans la tourmaline (Mine de Hyakule, Népal) : anisotropie de diffusion

V.2.1. Introduction

Guo et Qian (1997) ont étudié le fractionnement des isotopes de l'hydrogène ainsi que la diffusion de l'hydrogène dans le système tourmaline - eau. Etudier la cinétique de l'échange isotopique de l'hydrogène entre la tourmaline et l'eau permet de mieux contraindre l'interaction de la tourmaline avec son environnement et de déterminer la température de blocage du système. Dans cette étude, j'ai étudié la diffusion de l'hydrogène dans le système tourmaline-atmosphère deutérée afin de déterminer les coefficients de diffusion de l'hydrogène suivant la direction cristallographique [001] et perpendiculairement à celle-ci dans le plan basal, dans des tourmalines appartenant à la série elbaïte provenant de la mine de Hyakule (Népal)¹². Au vue de sa structure cristalline, il y a de fortes présomptions que la tourmaline soit anisotrope du point de vue de la diffusion de l'hydrogène. On s'attend à ce que l'hydrogène diffuse plus rapidement le long de la direction [001] que dans les directions équivalentes contenues dans le plan (001). La tourmaline, appartenant au groupe des silicates en anneau, présente des chenaux orientés suivant la direction [001] qui pourraient favoriser la diffusivité de l'hydrogène suivant cette direction. C'est ce que je vais vérifier ici. Les mesures expérimentales collectées par spectroscopie FTIR seront interprétées par le modèle de diffusion numérique 3D développé dans cette thèse.

V.2.2 Protocole expérimental

Chacun des 6 échantillons considérés, est placé dans une nacelle en platine. Les températures de recuit de la tourmaline sont : 973 K, 1023 K et 1073 K, à 1 atm, pour des durées allant de 24 h à 477 h sous atmosphère deutérée. Le tableau 5.1 résume les conditions de recuits pour chacun des échantillons. Après chaque expérience de recuit, j'ai mesuré, au moyen de la microspectroscopie FTIR, l'absorbance intégrale pour les bandes OH et OD au centre de l'échantillon et, pour quatre expériences (Tableau 5.1), l'absorbance intégrale en fonction de la position à travers le cristal. Les conditions de la mesure sont présentées dans le

¹² Une description détaillée des échantillons est donnée dans le chapitre IV, paragraphe 1.2

chapitre IV, paragraphe 2.4. Les rapports de concentration, i.e le rapport de concentration OH après un temps de recuit t sur la somme des concentrations (OH + OD) au temps t , sont notés C^t/C_0 et sont supposés égaux aux rapports des absorbance intégrales $A_{OH}^t/(A_{OH} + \beta \cdot A_{OD})^t$. β étant le rapport des coefficients d'extinction de OD sur OH : $(A_{OD}^\infty / A_{OH}^0) = \beta$

Tableau 5.1 : Conditions de recuit des échantillons de tourmaline sous atmosphère deutérée

Orientation	[100]			[001]		
Température (K)	973	1023	1073	973	1023	1073
Échantillon	TNV2_04_a	TNV1_06	TNV2_04_b	TNV2_01	TNV1_08	TNV1_05
Temps de recuit	72, 144, 216, 288*	48, 119, 217	44, 90, 161, 257*	24, 48, 144, 312, 403, 477*	48, 119, 217	48, 119, 214*

* expériences pour lesquelles des profils de diffusion près du bord ont été mesurés

V.2.3 Modélisation 3D

Si dans certains cas, notamment au centre de l'échantillon, les valeurs infrarouges mesurées peuvent être interprétées à l'aide de diffusion 1D, les profils mesurés au bord des échantillons ne peuvent être interprétés que par un modèle de diffusion 3D (près des bords, la diffusion latérale n'est plus négligeable). Dans un premier temps, les profils de diffusion mesurés sont interprétés par le modèle 3D en choisissant les coefficients de diffusion suivant les trois directions principales de diffusion ($D_{[001]}$, $D_{[100]}$ et $D_{[010]^*}$) qui ajustent au mieux les profils mesurés. Ensuite, les mesures faites au centre des échantillons après chaque expérience de recuit seront également interprétées¹³ par le modèle 3D afin d'en déduire les coefficients de diffusion dans cette direction.

¹³ Dans ce cas, comme la diffusion latérale au centre des échantillons peut être négligée, on force le modèle 3D à considérer que deux des trois coefficients de diffusion sont nuls.

La boîte qui limite l'espace de calcul est subdivisée soit en $75 \times 75 \times 75$ cellules élémentaires pour les échantillons les plus épais (70 – 80 μm), soit en $47 \times 47 \times 47$ cellules élémentaires pour les échantillons les plus minces (30 – 40 μm) de façon à ce que la résolution de maille suivant la plus courte des dimensions soit de l'ordre de 1 μm . Pour toutes les simulations (profils ou mesures ponctuelles au centre), on considère qu'à $t = 0$, l'échantillon est homogène, la concentration en OH $C^t/C_0 = 1$. En dehors du monocristal, la concentration en OH est indépendante du temps : $C^t/C_0 = 0$. Pour OD, à $t = 0$, l'échantillon est également homogène en concentration avec $C^t/C_0 = 0$ et, en dehors du cristal, la concentration est indépendante du temps $C^t/C_0 = 1$.

Puisque chaque mesure FTIR est l'absorption intégrale le long du chemin du faisceau à travers le cristal suivant la direction [001] ou [100], on extrait, du résultat de la modélisation, un plan qui est la moyenne de tous les plans perpendiculaires à la direction [001] ou [100], respectivement.

V.2.4 Résultats

Spectres FTIR

L'absorbance due aux bandes OH apparaît dans la zone proche de 3645cm^{-1} et est progressivement remplacée par les bandes OD dans la zone proche de 2689cm^{-1} (Figure 5.4). Pour chaque expérience et chaque position de mesure, l'absorbance intégrale des bandes OH et OD est déterminée pour la même fenêtre de nombre d'onde ($3786 - 3164\text{cm}^{-1}$ pour les bandes OH, et $2861 - 2400\text{cm}^{-1}$ pour les bandes OD). Dans la figure 5.4, on remarque, qu'à $t = 0$, une autre bande d'absorption est déjà présente dans la zone des bandes OD¹⁴. Cela étant observé pour tous les échantillons, il ne s'agit pas d'un artefact de mesure (variation de CO_2 ou de l'humidité atmosphérique ou *background* non représentatif) mais d'un caractère intrinsèque au minéral analysé. Afin de ne pas prendre en compte cet effet dans la mesure des aires de pics dans la région des bandes OD, j'ai soustrait le spectre mesuré à $t = 0$ aux spectres

¹⁴ Particulièrement visible pour les mesures faites sur les échantillons TNV1_05, TNV1_08 et TNV2_01, mais également présent pour les trois autres échantillons

mesurés à $t > 0$. Les spectres « synthétiques » ainsi obtenus ont été utilisés pour calculer les aires de pic dues à l'absorbance OD.

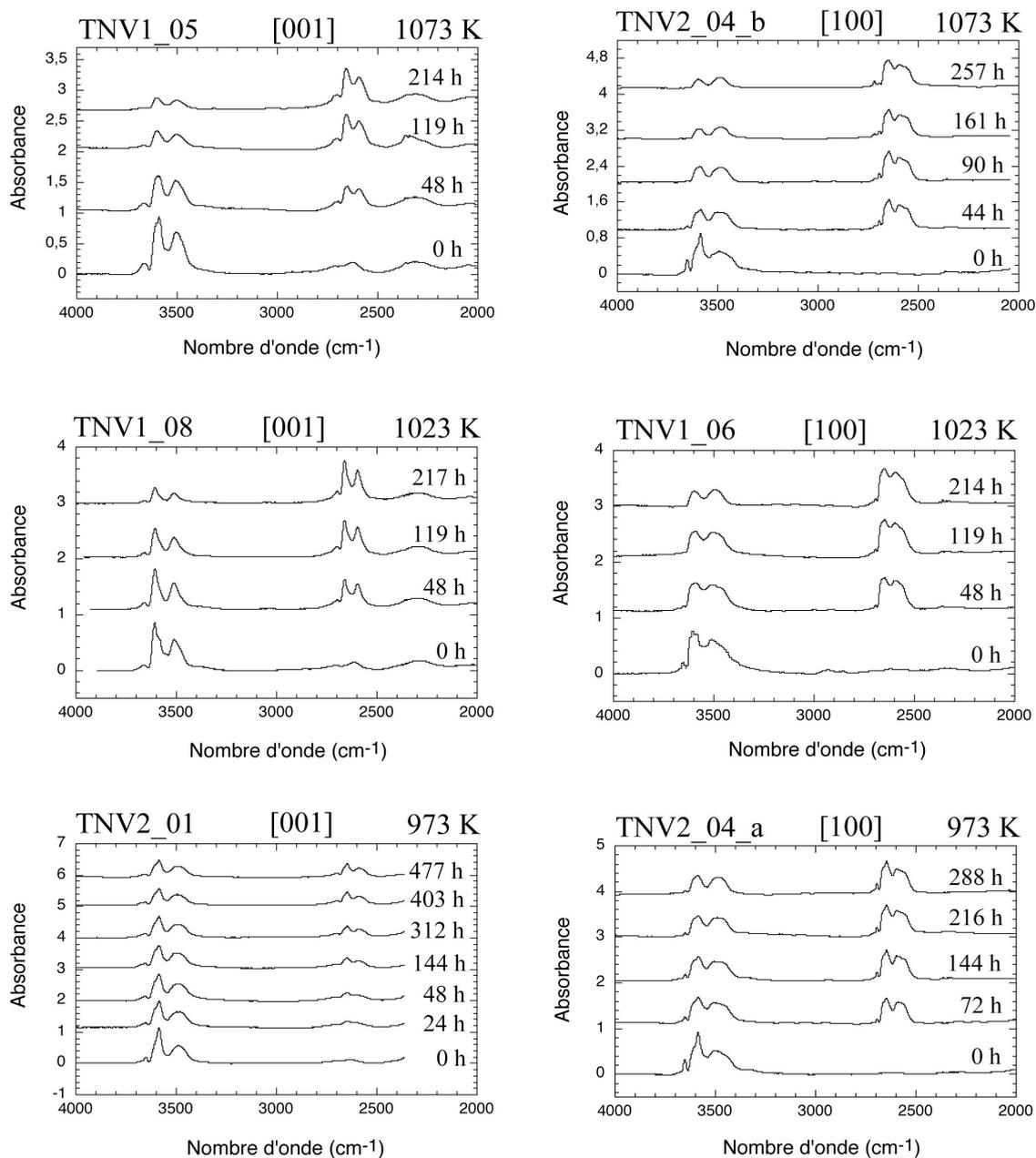


Figure 5.4 : Evolution des spectres bruts FTIR mesurés au centre de chaque échantillon en fonction du temps de recuit

Détermination du coefficient β

β est le rapport des coefficients d'extinction de OD sur OH : $(A_{OD}^{\infty} / A_{OH}^0) = \beta$. Dans le cas idéal, le coefficient β est déterminé lorsque l'on a accès à la valeur de l'absorbance des bandes OD à $t = \infty$ (A_{OD}^{∞}) ; i.e. lorsque l'hydrogène contenu dans l'échantillon s'est échangé totalement avec le deutérium. Compte tenu que les temps de recuit exigés pour saturer les échantillons en deutérium sont trop importants pour des expériences en laboratoire, l'échange $H \rightarrow D$ n'a jamais été total. Dans ce cas, le coefficient β ne peut pas être déterminé de cette façon.

Si l'évolution des aires de pics pour les bandes OH et OD est uniquement due à la diffusion, il faut que la somme $(A_{OH} + \beta.A_{OD})^t$ soit constante quel que soit le temps de recuit:

$$A_{OH}^t + \beta.A_{OD}^t = cste \quad (5.1)$$

Ainsi, grâce à l'équation 5.1 et avec $A_{OD}^{t_0} = 0$, on peut écrire :

$$A_{OH}^{t_0} = A_{OH}^t + \beta.A_{OD}^t \rightarrow (A_{OH}^{t_0} - A_{OH}^t) = \beta.A_{OD}^t \quad (5.2)$$

L'équation 5.2 est l'équation d'une droite de pente β . Dans la figure 5.5 est reportée la différence $(A_{OH}^{t_0} - A_{OH}^t)$ en fonction de A_{OD}^t pour les directions cristallographiques [001] et [100] pour les mesures ponctuelles faites au centre des échantillons (Tableau 5.3).

En théorie, les mesures reportées dans la figure 5.5 devraient s'aligner suivant la même droite qui doit passer par le point de coordonnées (0;0). D'après la figure 5.5, on voit que :

- Les deux groupes de données relatifs aux deux directions cristallographiques étudiées ne s'alignent pas suivant la même droite.
- Pour la direction [100], si les mesure faites à $t = 0$ (i.e. $A_{OD}^{t_0} = 0$) sont exclues des données on remarque que les deux droites ont une pente équivalente.

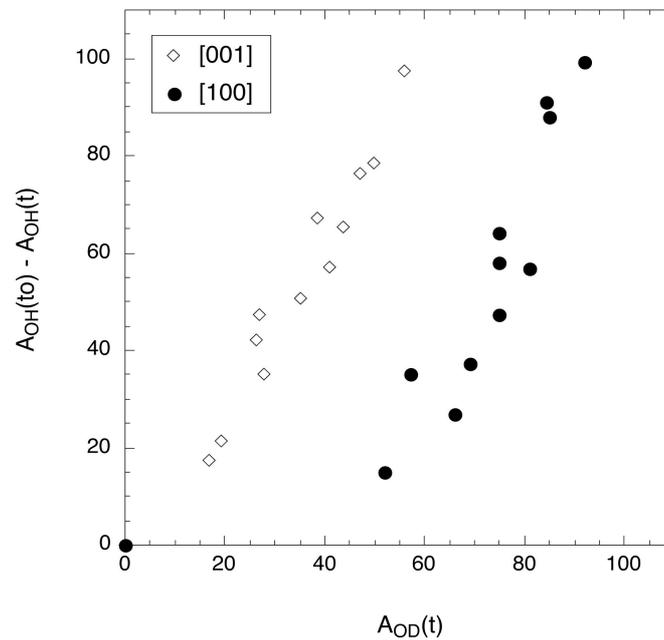


Figure 5.5 : Différence ($A_{OH}^{t_0} - A_{OH}^t$) en fonction de A_{OD}^t pour les directions cristallographiques [001] et [100] pour des mesures ponctuelles faites au centre des échantillons (Tableau 5.3).

Ces deux observations suggèrent qu'à $t = 0$ (i.e. $A_{OD}^{t_0} = 0$), et au moins pour la direction [100], les valeurs de l'absorbance en hydrogène ($A_{OH}^{t_0}$) sont sous estimées, due à la saturation de l'absorption dans l'échantillon. Ce phénomène provoque dans la figure 5.5 une translation vers le bas de toutes les données suivant [100] hormis 0. Pourtant, bien que les échantillons analysés suivant la direction [001] sont environ deux fois plus épais que ceux analysés suivant la direction [100] (Figure 4.6), les mesures faites à $t = 0$ suivant la direction [001] ne sont pas saturées. L'observation fine de la structure de l'elbaïte montre que les groupes OH sont, en grande majorité, orientés suivant la direction [001], ce qui explique que, même si les échantillons analysés suivant la direction [001] sont environ deux fois plus épais, les bandes OH ne sont saturées que pour des valeurs d'épaisseur beaucoup plus fortes.

Pour déterminer β , je me suis donc basé sur le fait que $A_{OH}^{to} = A_{OH}^t + \beta \cdot A_{OD}^t$ (Equation 5.2) et j'ai alors procédé de la façon suivante :

(1) Pour chaque échantillon analysé suivant la direction [100], je calcule un coefficient β' qui minimise l'écart type de l'ensemble des valeurs $A_{OH}^t + \beta' \cdot A_{OD}^t$ mesurées pour les différents temps de recuit considérés.

(2) Pour chaque échantillon, je calcule une nouvelle valeur moyenne de A_{OH}^{to} tel que :

$$A_{OH}^{to} = \langle A_{OH}^t + \beta' \cdot A_{OD}^t \rangle$$

(3) En tenant compte des nouvelles valeurs de A_{OH}^{to} calculées dans l'étape précédente, je retrace la différence $(A_{OH}^{to} - A_{OH}^t)$ en fonction de A_{OD}^t pour les directions cristallographiques [001] et [100] (Figure 5.6).

(4) Comme le montre la figure 5.6, cette fois ci toutes les mesures sont alignées suivant une droite d'équation $(A_{OH}^{to} - A_{OH}^t) = \beta \cdot A_{OD}^t$. L'application d'une régression linéaire à l'ensemble de ces données, en forçant la courbe de régression à passer par 0, donne $\beta \approx 1,6$ (pente) : c'est la valeur qui sera utilisée pour cette étude.

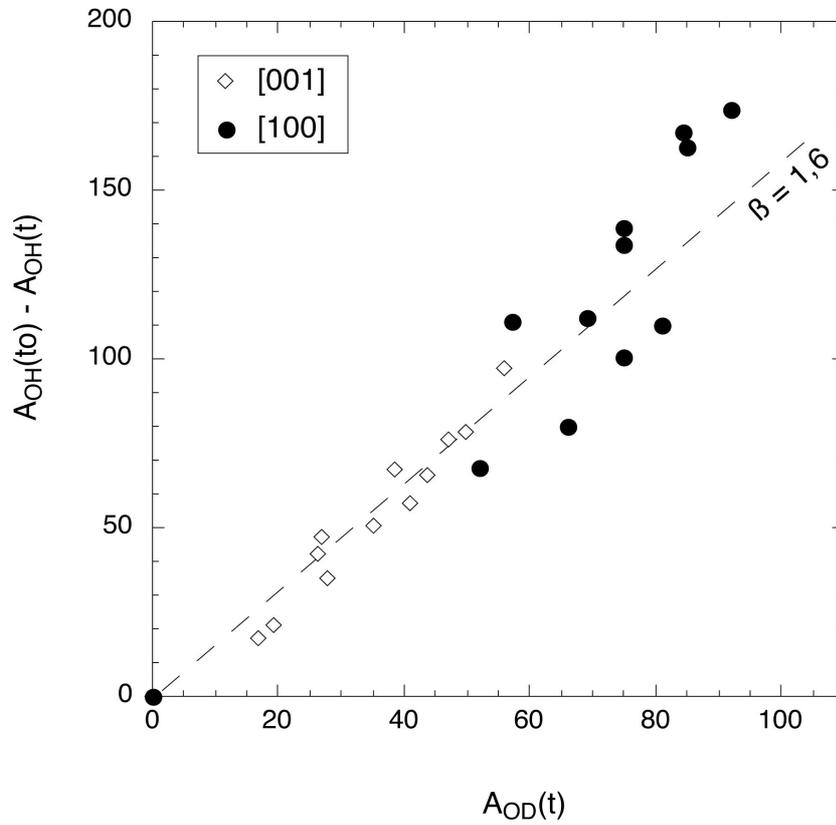


Figure 5.6 : Différence $(A_{OH}^{t_0} - A_{OH}^t)$ en fonction de A_{OD}^t pour les directions cristallographiques [001] et [100] pour des mesures ponctuelles faites au centre des échantillons (Tableau 5.3) où les valeurs $A_{OH}^{t_0}$ ont été corrigées.

Les profils de diffusion

Le tableau 5.2 présente les paramètres qui ont été pris en compte pour la modélisation des profils de diffusion mesurés. Les valeurs de coefficients de diffusion données dans ce même tableau sont ceux qui permettent aux simulations d'ajuster au mieux les profils mesurés. Les figures 5.7, 5.8, 5.9 et 5.10 montrent l'évolution de la concentration normalisée en hydrogène en fonction de la position dans le cristal pour un temps de recuit et une orientation cristallographique donnés.

Tableau 5.2 : Paramètres de modélisation 3D pris en compte pour la simulation des profils de diffusion mesurés dans les échantillons TNV2_01, TNV1_05, TNV2_04-a et TNV2_04_b.

Echantillon	TNV2_01	TNV1_05	TNV2_04_a	TNV2_04_b	
Orientation	(001)		\perp [100]		
Temps de recuit (h)	477	214	288	257	
Température (K)	973	1073	973	1073	
Coefficients de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	[001]	$2,3 \times 10^{-16}$	8×10^{-16}	$2,3 \times 10^{-16}$	8×10^{-16}
	[100][010]*	$1,2 \times 10^{-16}$	$3,3 \times 10^{-16}$	$1,2 \times 10^{-16}$	$2,8 \times 10^{-16}$
Nombre de cellules élémentaires	$75 \times 75 \times 75$	$75 \times 75 \times 75$	$47 \times 47 \times 47$	$47 \times 47 \times 47$	
Taille des cellules élémentaires (μm^3)	$39,91 \times 27,62 \times 1,07$	$28,88 \times 28,80 \times 0,93$	$51,59 \times 15,8 \times 0,72$	$49,38 \times 22,19 \times 0,77$	

Les profils simulés sont en très bon accord avec les mesures expérimentales. Les coefficients de diffusion choisis pour ces simulations sont donc bien représentatifs de la cinétique de l'échange $\text{H} \rightarrow \text{D}$ pour les températures considérées. On vérifie que la diffusion est isotrope dans le plan basal (Figures 5.9 et 5.10). L'interprétation des profils de diffusion mesurés près des bords par le modèle 3D permet donc la détermination simultanée des trois coefficients de diffusion tout en considérant une diffusion anisotrope. Les simulations dans le plan (001) montrent également que le modèle numérique de diffusion 3D est capable d'implémenter des formes complexes comme ici la forme d'un prisme à base hexagonale.

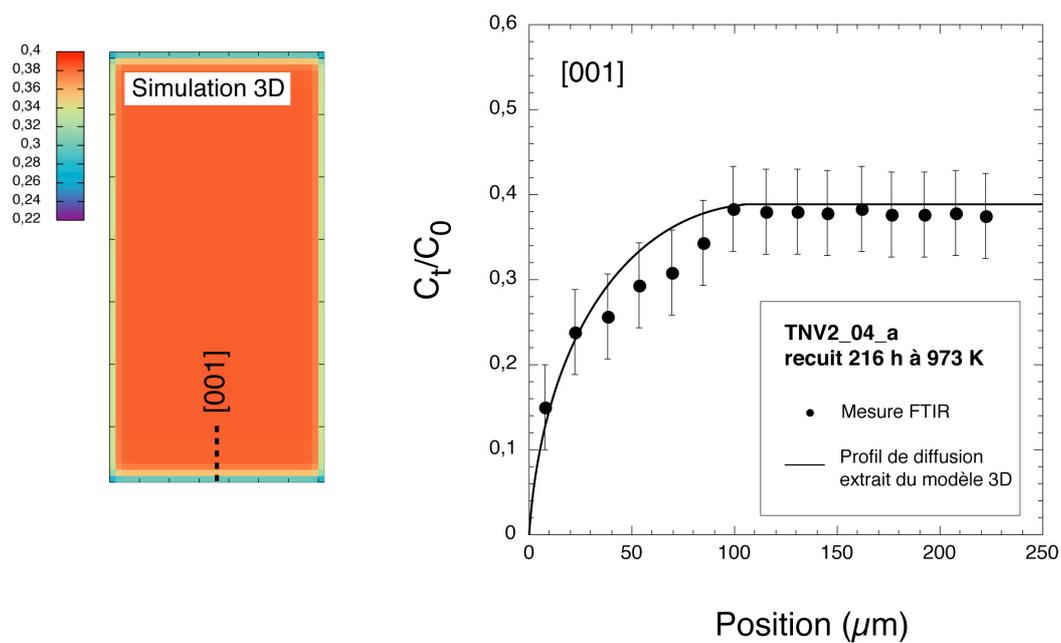


Figure 5.7 : Profil de diffusion dans l'échantillon TNV2_04_a recuit 216 h à 973 K. (a) Simulation 3D de la diffusion de l'hydrogène représentée dans le plan $\perp[100]$. (b) Evolution de la concentration normalisée en hydrogène (C_t/C_0) en fonction de la position dans le monocristal suivant la direction cristallographique $[001]$.

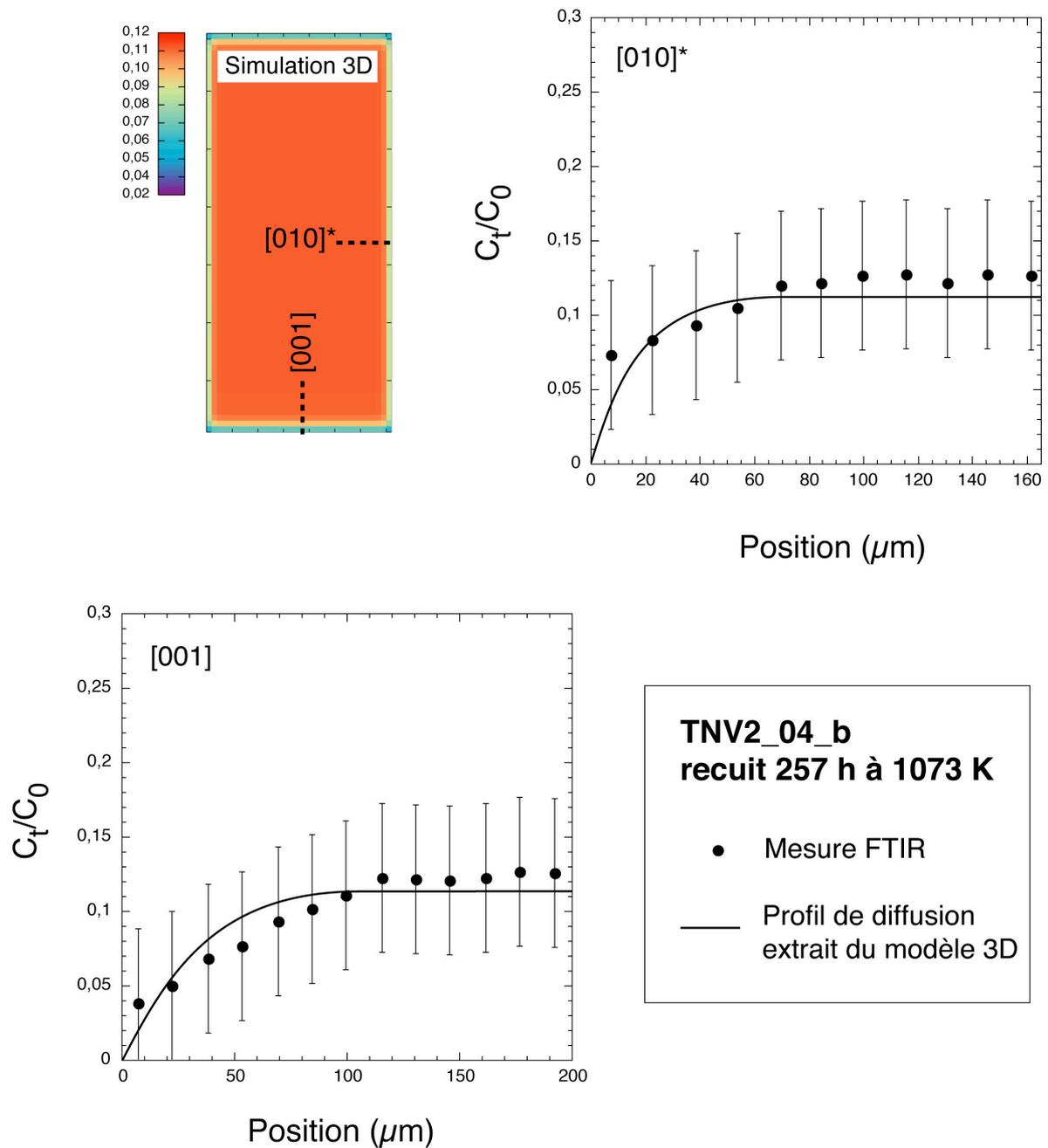


Figure 5.8 : Profils de diffusion dans l'échantillon TNV2_04_b recuit 257 h à 1073 K. (a) Simulation 3D de la diffusion de l'hydrogène représentée dans le plan $\perp[100]$. (b) et (c) Evolution de la concentration normalisée en hydrogène (C_t/C_0) en fonction de la position dans le monocristal respectivement suivant les directions cristallographiques [001] et [010]*.

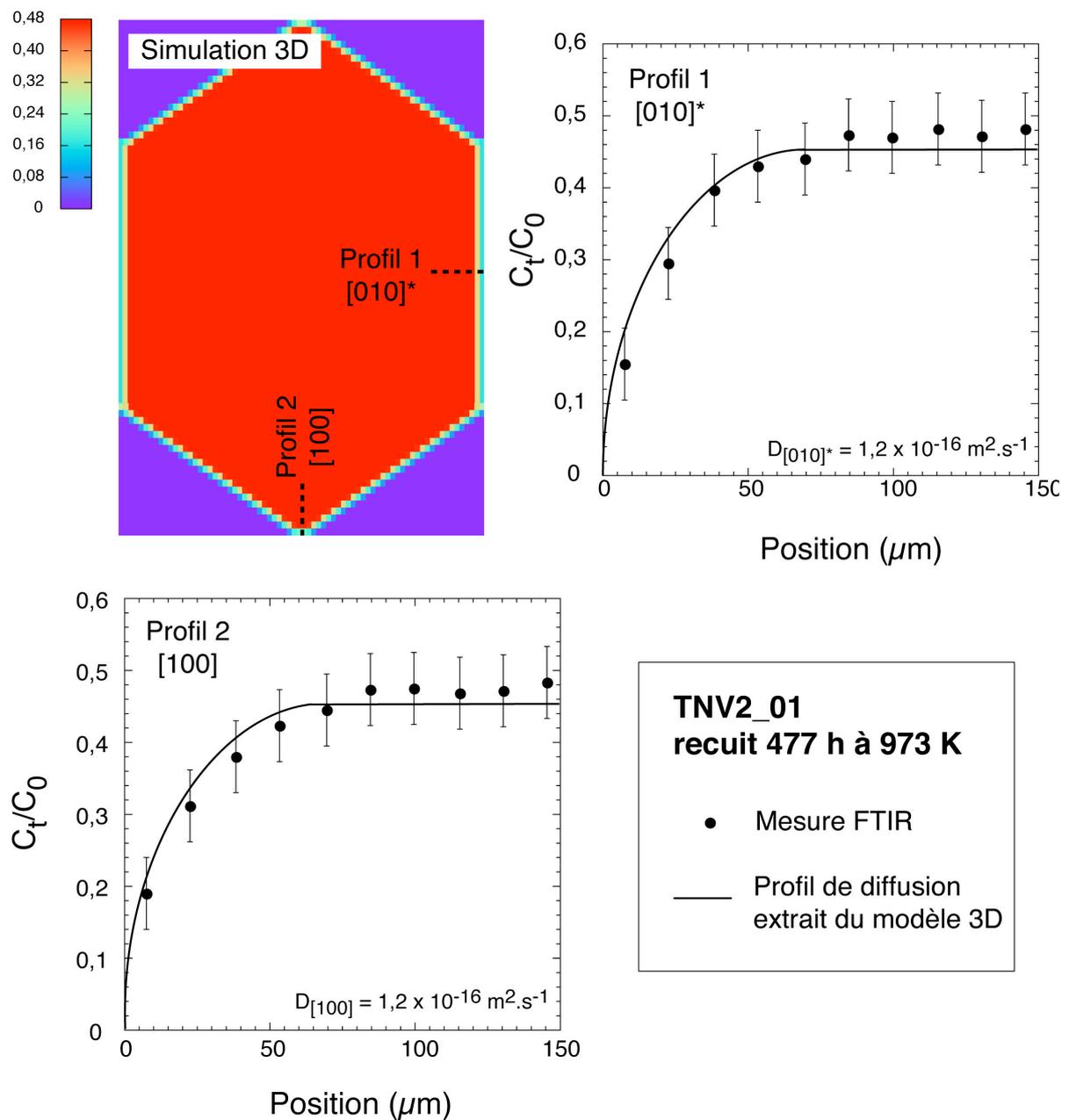


Figure 5.9 : Profils de diffusion dans l'échantillon TNV2_01 recuit 477 h à 973 K. (a) Simulation 3D de la diffusion de l'hydrogène représentée dans le plan (001). (b) et (c) Evolution de la concentration normalisée en hydrogène (C_t/C_0) en fonction de la position dans le monocristal suivant les deux directions cristallographiques [100] et [010]*.

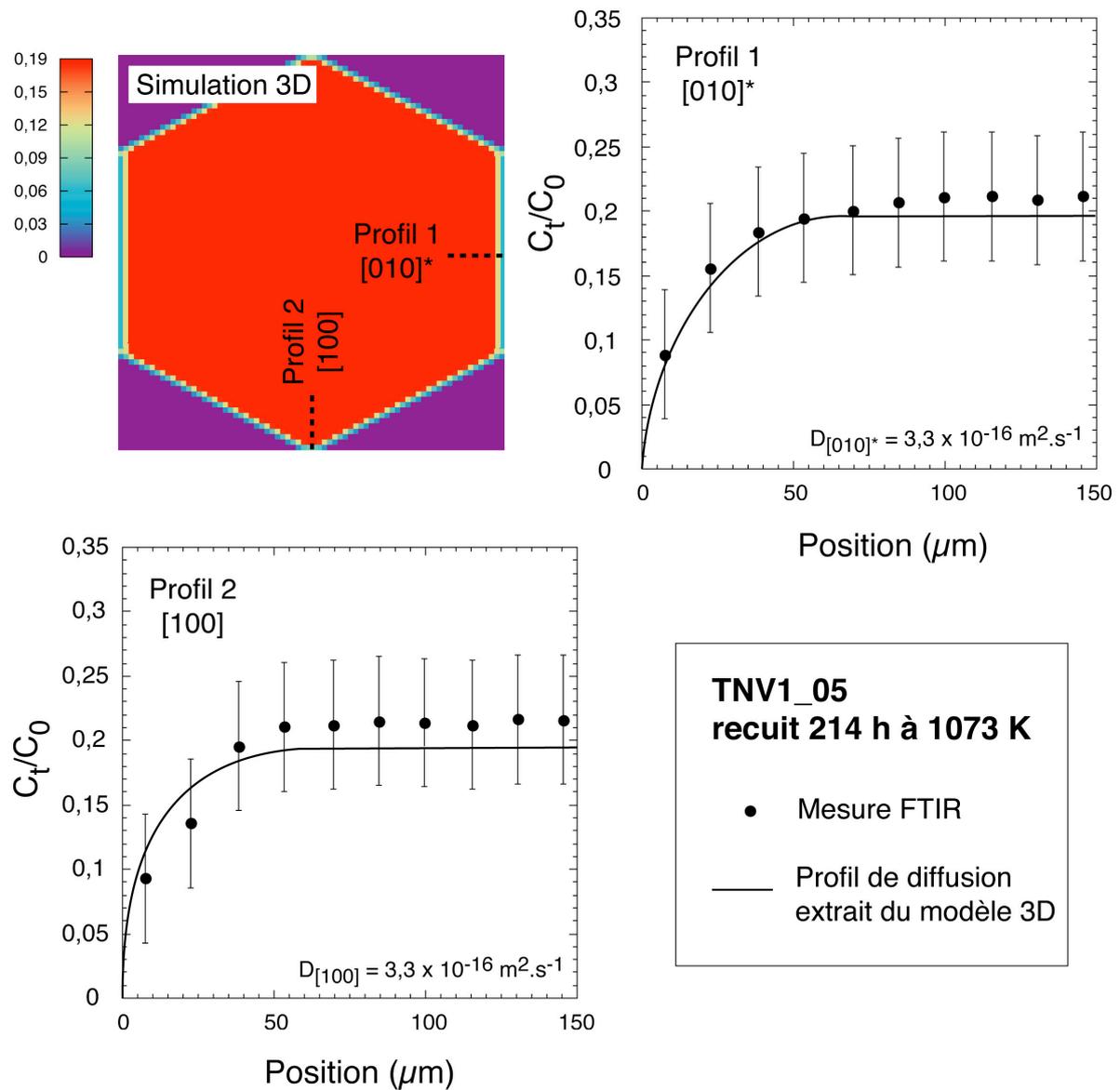


Figure 5.10 : Profils de diffusion dans l'échantillon TNV1_05 recuit 214 h à 1073 K. (a) Simulation 3D de la diffusion de l'hydrogène représentée dans le plan (001). (b) et (c) Evolution de la concentration normalisée en hydrogène (C_t/C_0) en fonction de la position dans le monocristal suivant les deux directions cristallographiques [100] et [010]*.

Les mesures ponctuelles au centre des échantillons

La figure 5.11 montre l'évolution de la concentration normalisée en hydrogène (C^t/C_0) en fonction du temps de recuit et de l'orientation cristallographique considérée. Le détail des mesures est présenté dans le tableau 5.3. Pour chaque courbe, les mesures sont interprétées par une modélisation équivalente à un cas 1D (en fait une modélisation 3D ou deux des trois coefficients de diffusion sont nuls). Plusieurs coefficients de diffusion ont été testés pour ajuster au mieux les données expérimentales, la figure 5.11 présente les courbes calculées qui s'ajustent au mieux à ces données. Trois courbes calculées sont représentées sur chacun des graphiques : la courbe en trait plein représente la courbe qui décrit le mieux toutes les données et les deux courbes en tirets décrivent l'enveloppe des ajustements acceptables. Cette enveloppe donne une estimation de l'incertitude sur la détermination du coefficient de diffusion.

Les différents coefficients de diffusion retenus pour décrire les mesures expérimentales sont reportées dans chacun des graphiques présentés dans la figure 5.11.

On remarque que les coefficients choisis dans le paragraphe précédent pour modéliser les profils de diffusion sont confirmés par l'interprétation des mesures ponctuelles au centre des échantillons. Le modèle 3D présenté dans cette thèse est donc un nouvel outil efficace et puissant pour l'interprétation des données de diffusion.

Tableau 5.3 : Données expérimentales donnant l'absorbance intégrale des bandes OH et OD et les rapports de concentration normalisés de OH mesurés après chaque expérience de recuit au centre des échantillons de tourmaline de la mine de Hyakule (Népal).

Temps de recuit (h)	A_{OH}	A_{OD}	$A_{OH}^t / (A_{OH} + \beta A_{OD})^t = C^t / C_0$
TNV2_01 ; T = 973 K ; [001] ; épaisseur = 80 μm			
0	124,44	0	1
24	107,06	16,68	0,80
48	103,16	19,4	0,77
144	89,32	27,77	0,67
312	73,85	35	0,57
403	57,18	38,58	0,48
477	59,10	43,56	0,46
TNV2_04 b ; T = 1073 K ; [100] ; épaisseur = 36 μm			
0	122,18 (197,12)	0	1
44	85	69	0,44
90	58,15	75	0,33
161	34,26	85	0,20
257	23	92	0,14
TNV1_05 ; T = 1073 K ; [001] ; épaisseur = 70 μm			
0	118,4	0	1
48	71	27	0,62
119	42	47	0,36
214	21	56	0,19
TNV1_04 a ; T = 973 K ; [100] ; épaisseur = 34 μm			
0	120 (173,01)	0	1
72	105	52	0,56
144	93	66	0,47
216	72,68	74,92	0,38
288	63,06	80,95	0,33
TNV1_06 ; T = 1023 K ; [100] ; épaisseur = 38 μm			
0	140 (216,16)	0	1
48	105	57	0,54
119	82	75	0,41
217	49	84,4	0,27
TNV1_08 ; T = 1023 K ; [001] ; épaisseur = 76 μm			
0	110,93	0	1
48	68,61	26,31	0,62
119	53,71	41,08	0,45
217	32,44	49,93	0,29

Remarques : $\beta = 1,6$. Pour chaque échantillon et chaque durée de recuit, les mesures rapportées dans ce tableau sont des moyennes obtenues à partir de 5 ou 6 mesures au centre des échantillons. Les mesures entre parenthèses correspondent aux valeurs de A_{OH}^{to} corrigées.

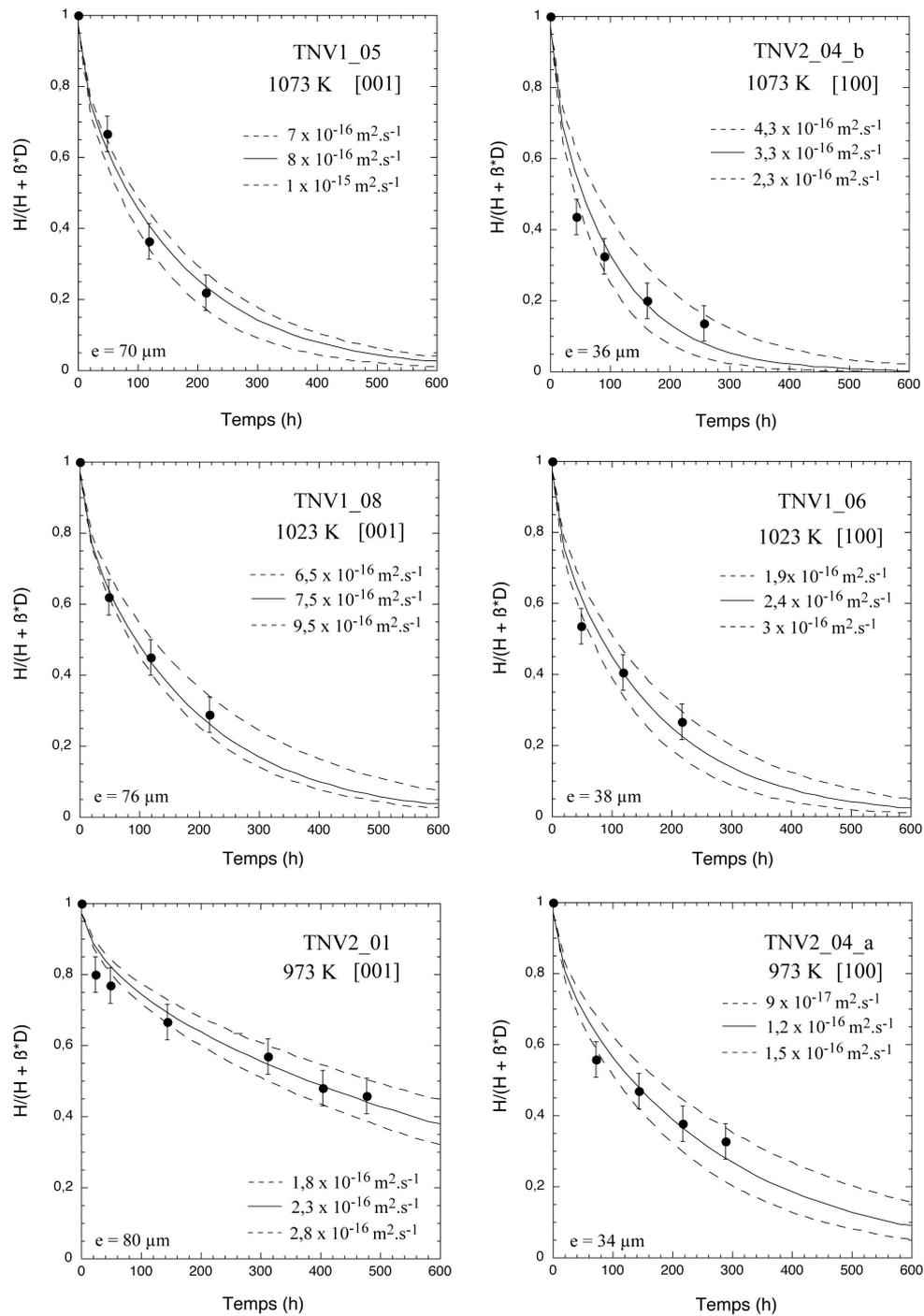


Figure 5.11 : Evolution de la concentration normalisée en hydrogène (C^t/C_0), mesurée au centre des échantillons de tourmaline étudiés, en fonction du temps de recuit et courbes modèles qui permettent d'ajuster au mieux les données expérimentales. La courbe en trait plein représente la courbe qui décrit le mieux les données et les deux courbes en tirets donnent une estimation de l'incertitude sur la détermination du coefficient de diffusion. Les différents coefficients de diffusion retenus pour décrire les mesures expérimentales sont reportés dans chacun des graphiques.

Les lois expérimentales de diffusion

Les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans la tourmaline calculés et présentés dans la figure 5.11 sont tracés dans un diagramme d'Arrhenius, i.e. $\text{Log } D \text{ [m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{]}$ en fonction de $10000 \times (1/T) \text{ [K}^{-1}\text{]}$ (Figure 5.12) pour les trois directions cristallographiques principales. La diffusion de l'hydrogène dans la tourmaline est anisotrope pour ces trois directions. Chaque groupe de données relatif aux directions cristallographiques considérées est ajusté par une régression linéaire de type « moindres carrés » par la méthode de York (1966). Les droites de régression linéaires calculées, qui donnent les lois de diffusion sont intégrées à la figure 5.12. Notons que la diffusion est considérée comme isotrope dans le plan basal $D_{[100]} = D_{[010]^*}$ (Figures 5.9 et 5.10).

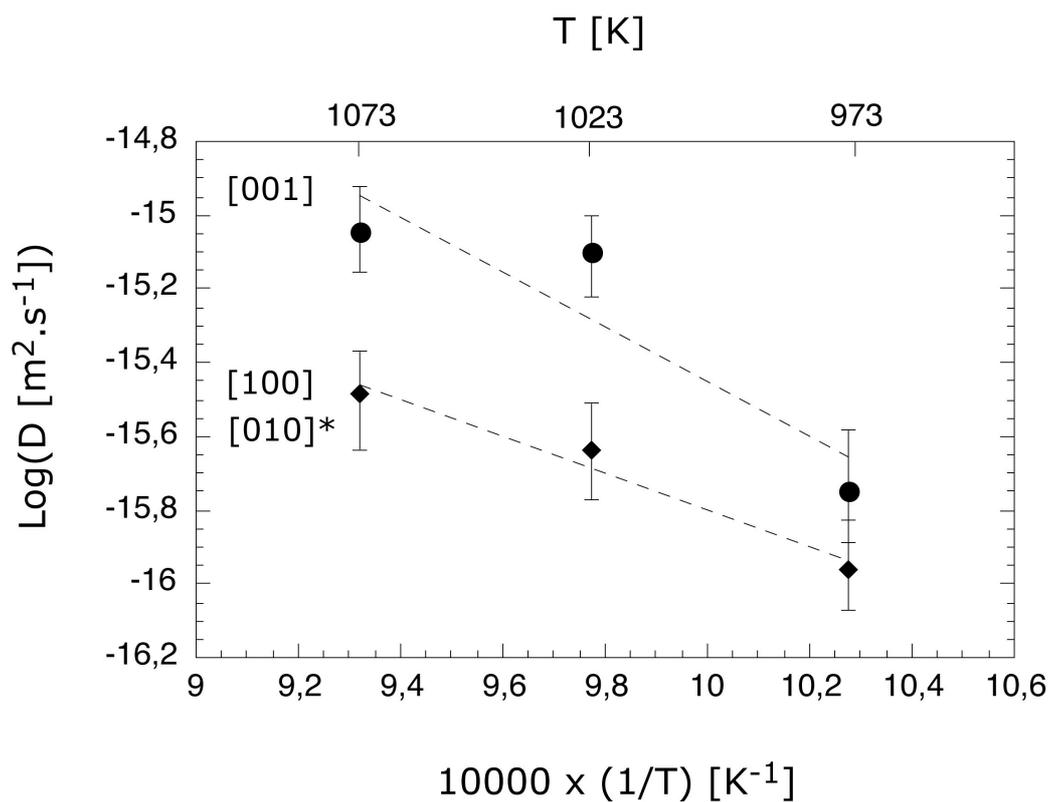


Figure 5.12 : Lois de diffusion de l'hydrogène dans la tourmaline (elbaite) obtenues pour les directions cristallographiques [001] (cercles) et [100], [010]* (losanges).

Les lois de diffusion déduites des mesures sont les suivantes :

$$\text{Log}D(m^2.s^{-1}) = \text{Log}D_0(m^2.s^{-1}) - \frac{E(J.mol^{-1})}{2,3 \times R \times T}$$

Pour [100] et [010]* :

$$\text{Log}D_{0[100]} = \text{Log}D_{0[010]^*} = -11,0 \pm 0,9 m^2.s^{-1}$$

$$E_{[100]} = E_{[010]^*} = 90,8 \pm 18,3 kJ.mol^{-1}$$

Pour [001] :

$$\text{Log}D_{0[001]} = -9,0 \pm 2,1 m^2.s^{-1}$$

$$E_{[001]} = 123,0 \pm 41,4 kJ.mol^{-1}$$

Dans la tourmaline, l'hydrogène diffuse environ deux à trois fois plus rapidement dans la direction [001] que dans les directions [100] et [010]* pour le domaine de température étudié. Bien que l'énergie d'activation trouvée pour la direction [001] soit plus forte que pour les directions [100] et [010]*. Compte tenu des incertitudes, il n'est cependant pas possible d'affirmer qu'il y a une différence significative d'énergie d'activation entre ces directions.

V.2.5 Discussion

Stabilité des échantillons de tourmaline

La tourmaline est métastable à pression atmosphérique, je me suis toujours assuré que les échantillons ne s'étaient pas déstabilisés après chacune des expériences. Dans les

conditions de température et pour les temps de recuit réalisés (Tableau 5.2), il n'a pas été constaté optiquement d'évidence de déstabilisation des échantillons de tourmaline. Pour les échantillons TNV1_05 et TNV2_01, j'ai continué les recuits pour des durées supérieures à celles présentées dans le tableau 5.2 et j'ai vu apparaître, dans certains cas, des figures de recristallisation et des zones optiquement opaques au sein de l'échantillon. Une expérience a également été faite à 1173 K pour 48 heures de recuit : l'échantillon est ressorti opaque dans le visible. Les expériences à 1173 K et au-dessus n'ont donc pas été poursuivies. Les échantillons étudiés ne semblent pas avoir perdu d'H durant les recuits : on peut contrôler ceci à partir des mesures des profils de diffusion. En effet, près du bord l'échange $H \rightarrow D$ est plus avancé qu'au centre de l'échantillon ; ainsi si il n'y a pas de pertes, la quantité $A_{OH} + \beta.A_{OD}$ doit rester constante. Pour tous les profils mesurés, cette affirmation est vérifiée, ce qui suggère que les échantillons n'ont pas subi de pertes au cours des différentes expériences de recuit. À titre d'exemple, j'ai représenté dans la figure 5.13 la quantité $A_{OH} + \beta.A_{OD}$ mesurée en bordure de l'échantillon TNV2_04_a, celle-ci reste constante.

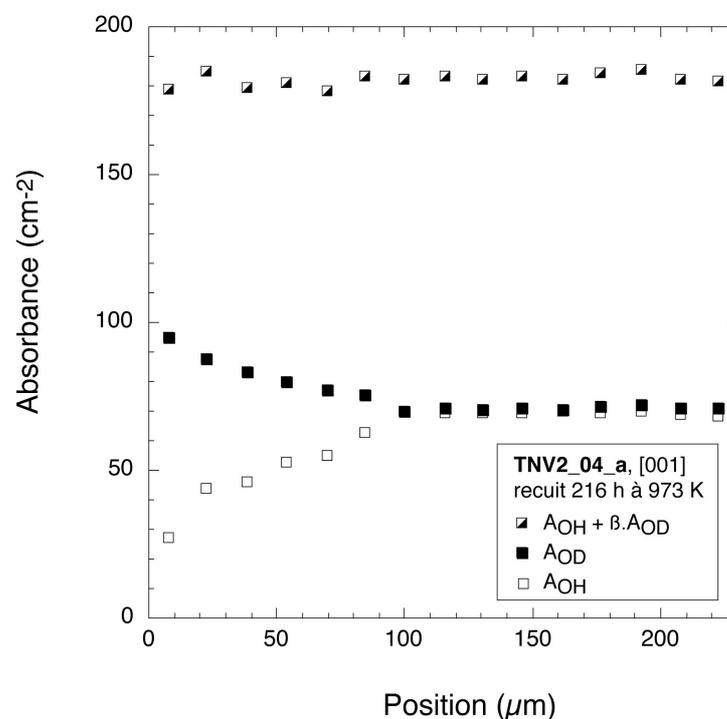


Figure 5.13 : Evolution des absorbances des bandes OH (carrés vides), OD (carrés pleins) et de la somme ($A_{OH} + \beta.A_{OD}$) (carrés mixtes) en fonction de la position dans l'échantillon TNV2_04_a suivant la direction [001] après un recuit de 216 h à 973 K.

Afin de s'assurer définitivement que l'unique cause de l'évolution des aires de pics mesurés est l'échange $H \rightarrow D$, j'ai réalisé l'échange inverse $D \rightarrow H$ pour les échantillons TNV1_06 et TNV1_08. Pour cela j'ai utilisé le même montage de recuit sauf que la gaz utilisé a été remplacé par de l'argon à 10 % de H_2O et que le bulleur était rempli d'eau distillée pour obtenir une atmosphère riche en hydrogène. J'ai recuit les échantillons 217 h puis 400 h à 1023 K. Les spectres mesurés au centre de chacun des échantillons, après ce recuit, sont présentés dans la figure 5.14.

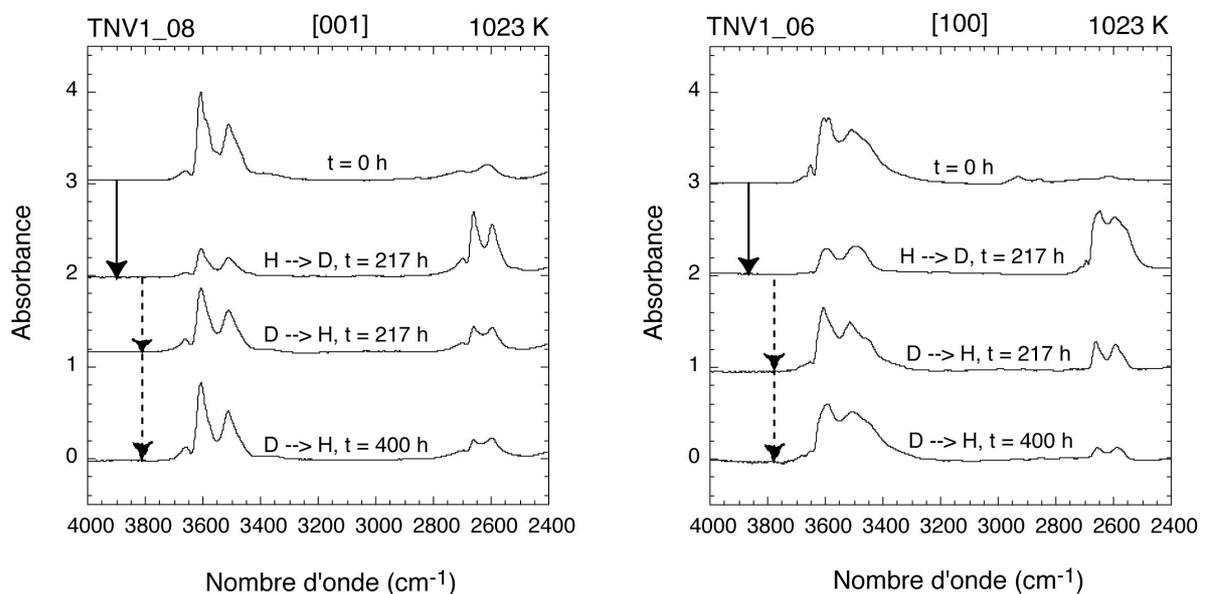


Figure 5.14 : Evolution des absorbances des bandes OH (3786 – 3164 cm⁻¹) et OD (2861 – 2400 cm⁻¹) mesurée pour les échantillons TNV1_08 et TNV1_06 en considérant deux types d'expérience de diffusion : soit l'échange $H \rightarrow D$ (flèche pleine) pour un recuit de 217 h à 1023 K, soit l'échange inverse $D \rightarrow H$ (flèche en pointillés) pour des recuits de 217 h et 400 h à 1023 K.

La figure 5.14 montre que, lors des expériences d'échange $D \rightarrow H$, l'évolution des absorbances des bandes OH (3786 – 3164 cm⁻¹) et OD (2861 – 2400 cm⁻¹) se fait bien de manière inverse à ce qui a été observée lors des expériences d'échange $H \rightarrow D$ (Figure 5.4). Après 400 h de recuit, l'échange $D \rightarrow H$ n'a pas été total (Figure 5.14). Cela est attribué au fait qu'au départ de l'échange $D \rightarrow H$, les échantillons avaient déjà enregistré un profil de

diffusion hérité des expériences de diffusion effectuées dans le sens $H \rightarrow D$. On remarque, après les 217 h et 400 h de recuit des expériences d'échange $D \rightarrow H$, que les échantillons ne montrent toujours pas d'indices optiques de déstabilisation et que la somme des absorbances $A_{OH}^t + \beta.A_{OD}^t$ reste toujours constante. Cela confirme que le processus étudié est bien uniquement l'échange $H \leftrightarrow D$.

Lois de diffusion et implications géologiques

L'approche utilisée pour la détermination des coefficients de diffusion, à la fois par l'interprétation des profils de diffusion mesurés près des bords et des mesures ponctuelles mesurées aux centres des échantillons, confère à ces coefficients une bonne précision.

Les lois de diffusion calculées montrent que l'hydrogène diffuse dans la tourmaline plus vite dans nos expériences de diffusion que dans celles de Guo et Qian (1997). En comparant la loi de diffusion issue du modèle cylindrique obtenue par Guo et Qian (1997) avec les lois expérimentales obtenues dans cette étude, les diffusivités sont au minimum¹⁵ un ordre de grandeur plus rapide dans mes expériences de diffusion (Figure 5.15). Blamart et al. (1989), mesurent, qu'en 20 h et à 873 K, l'échange H-D dans des tourmalines de type schorlite - dravite ($X_{Fe} = 0,5$) est de 92 % pour une granulométrie de 1 – 3 μm . A partir de ces données, une estimation ($D = \lambda^2/(4.t)$) du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la tourmaline donne $1 \times 10^{-19} < D \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) < 1 \times 10^{-18}$. Cette valeur est reportée dans la figure 5.15. A 873 K, cette valeur est inférieure d'environ deux ordres de grandeur aux valeurs obtenues en extrapolant les lois de diffusion calculées dans cette étude.

¹⁵ « Au minimum » car le modèle cylindrique est équivalent à une interprétation 2D des données de diffusion de Guo et Qian (1997). Une interprétation 3D des mêmes données de diffusion conduirait à des diffusivités encore plus faibles.

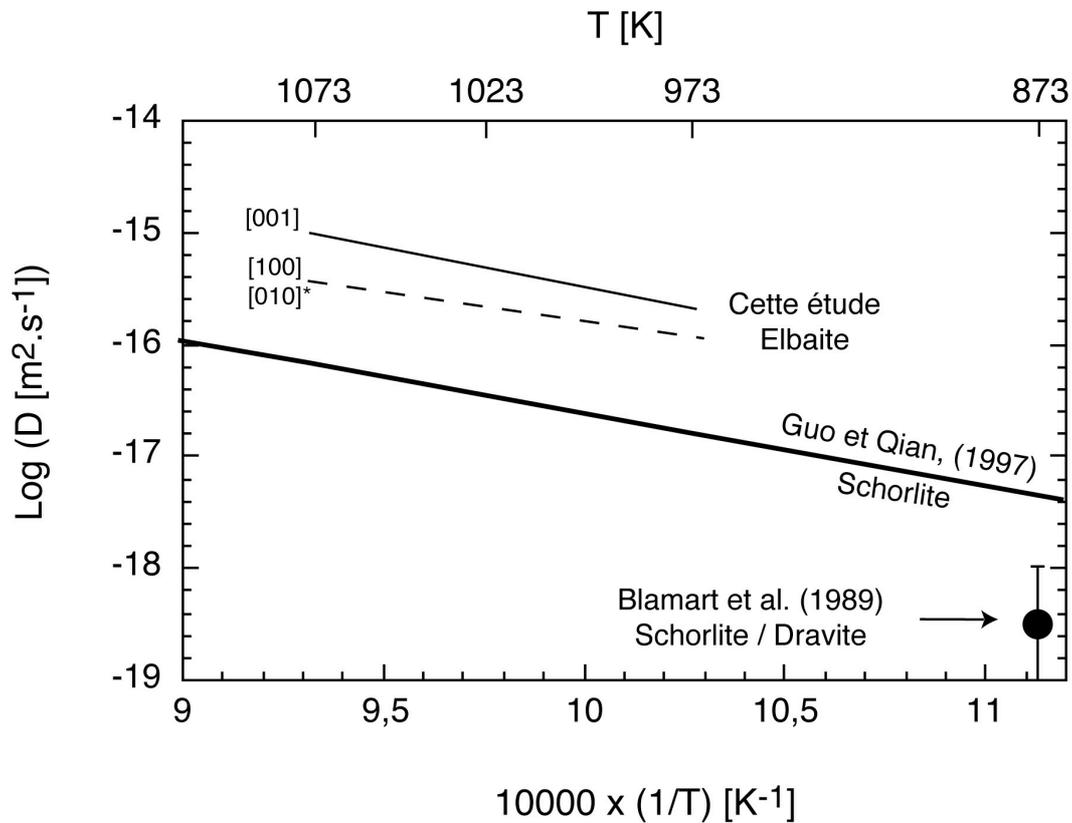


Figure 5.15 : Comparaison des lois de diffusion de l'hydrogène dans la tourmaline obtenues pour l'elbaite (traits fin et tiretets) avec celle déterminée par Guo et Qian (1997) dans la schorlite (trait épais) et la valeur du coefficient de diffusion à 873K estimée à partir des mesures de Blamart et al. (1989) dans une solution solide de schorlite - dravite.

La raison probable de ces différences, est la différence de composition des échantillons étudiés. Guo et Qian (1997) ont étudié de la poudre de tourmaline appartenant à la série schorlite Blamart et al. (1989) des tourmaline de type schorlite – dravite ($X_{Fe} = 0,5$), alors que dans notre étude les échantillons sont des tourmalines de la série elbaite. Néanmoins, l'énergie d'activation calculée pour la diffusion de l'hydrogène dans la schorlite par Guo et Qian (1997) et dans l'elbaite (cette étude) sont comparables : les mécanismes de diffusion sont sans doute très proches. Notre étude montre que la tourmaline de la série elbaite est anisotrope du point de la diffusion de l'hydrogène, il n'y a pas de bonnes raisons de penser que cela c'est aussi le cas pour les tourmalines des autres séries.

Enfin, puisque cette étude conduit à des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans l'elbaite, plus élevés que ceux obtenues par Guo et Qian (1997) dans la schorlite, la température de fermeture de l'échange $H \rightarrow D$ dans l'elbaite est logiquement inférieure à celle estimée dans la schorlite pour le même échange isotopique (Guo et Qian, 1997). La température de fermeture pour l'elbaite est ainsi du même ordre de grandeur que celle estimée pour d'autres minéraux hydratés comme¹⁶ l'hornblende (Graham et al., 1984), l'ilvaite (Qian et Guo, 1993) et l'épidote (Graham, 1981). Dans ce cas et contrairement aux conclusions de Guo et Qian (1997) pour la tourmaline de type schorlite, la tourmaline de type elbaite peut être affectée par les fluides tardifs de basse température lors de la diagenèse ou de la formation des gîtes minéralifères.

¹⁶ Ces données sont compilées dans Guo et Qian (1997).

V.3 Echange H-D dans une poudre de lawsonite (Tiburon, California, USA) : prise en compte de l'effet de l'anisotropie de diffusion

V.3.1 Introduction

Un autre exemple d'application concerne l'interprétation des lois de diffusion déduites des données moyennes obtenues à partir d'expérience de diffusion sur poudre. Comme présenté dans le chapitre IV, paragraphe 1.3, la lawsonite est un minéral riche en eau. La forte quantité d'eau présente dans ce minéral, environ 11 % en poids, fait de la lawsonite un candidat possible pour le transport de l'eau vers l'intérieur de la Terre au niveau des zones de subduction (Pawley, 1994 ; Schmidt et Poli, 1998 ; Daniel et al., 2000). Marion et al. (2001) ont étudié l'échange H – D à partir de poudre de lawsonite. Dans leur publication, Marion et al. (2001) présentent des expériences de deutération en supposant que la diffusion de l'hydrogène dans la lawsonite était isotrope. Libowitzky et Rossman (1996) suggèrent que $D_{[100]} < D_{[010]} < D_{[001]}$, avec une vitesse de diffusion plus grande d'au moins un ordre de grandeur suivant la direction [001] que suivant la direction [100]. Ces estimations ont été obtenues par des mesures en spectroscopie IR sur des lames extra fines (60 – 200 μm) de lawsonite (Tiburon, Californie, USA) faites après des recuits sous atmosphère deutérée à 623 K. Une analyse plus détaillée des données de Libowitzky et Rossman (1996) suggère que $D_{[001]} \cong 30 \times D_{[100]}$ (Tableau 5.4). Dans cette étude, je réinterprète les données de Marion et al. (2001) en prenant compte l'anisotropie de diffusion de l'hydrogène dans la lawsonite à partir des données de Libowitzky et Rossman (1996).

Tableau 5.4 : Coefficients de diffusion de l'hydrogène dans la lawsonite à 623 K déduit de Libowitzky et al. (1996).

Direction cristallographique	[100]	[001]
D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$7\text{e-}17$	$2\text{e-}15$
Conditions	Correspond à la simulation 1D de 25 % de deutération pendant 14 jours dans une lame infinie de 80 μm d'épaisseur	Correspond à la simulation 1D de 30 % de deutération pendant 3.5 jours dans une lame infinie de 200 μm d'épaisseur

V.3.2 Données expérimentales, Marion et al. (2001)

Les modélisations d'échange H – D dans la lawsonite ont été faites en utilisant les données thermogravimétriques produites par Marion et al. (2001). Ces auteurs ont deutéré une poudre de lawsonite, à environ 93 %, à l'aide un système composé d'une balance introduite dans un four sous atmosphère riche en deutérium (gaz H₂O – D₂O) et pour des températures comprises entre 648 et 698 K. Marion et al. (2001) rapportent le changement de masse en fonction du temps seulement pour deux expériences de recuit faites à 698 et 655 K. En considérant que la perte maximale d'hydrogène dans ces échantillons de lawsonite est de 93 %, j'ai ajusté le modèle de diffusion numérique 3D aux courbes présentées par Marion et al. (2001).

V.3.3 Modélisation 3D

J'ai supposé un grain sphérique de diamètre égal à 77 µm, comme celui estimé par Marion et al. (2001). Dans un premier temps, j'ai considéré que $D_{[001]} = 30 \times D_{[100]}$ et parce que je n'ai pas de contraintes sur la diffusivité suivant la direction [010], j'ai supposé deux cas extrêmes :

$$(1) : D_{[010]} = D_{[001]}$$

$$(2) : D_{[010]} = D_{[100]}$$

Ensuite, les valeurs numériques des coefficients de diffusion ont été choisis de façon à ce que les courbes calculées décrivent, au mieux, les données expérimentales de Marion et al. (2001) (Figure 5.16). La boîte qui limite l'espace de calcul est subdivisée en $37 \times 37 \times 37$ cellules élémentaires. La taille de chacune de ces cellules élémentaires est $2,081 \times 2,081 \times 2,081 \mu\text{m}^3$. Pour chaque simulation, à $t = 0$, l'échantillon est supposée homogène, la concentration de l'hydrogène est égale à 1. En dehors du cristal, la concentration de l'hydrogène est fixée à 0.

IV.2.4 Résultats

La figure 5.16 montre le pourcentage de perte d'hydrogène en fonction du temps de recuit pour les températures 698 et 655 K. Sur chaque courbe, j'ai reporté les courbes résultantes de la modélisation numérique 3D en considérant les deux cas extrêmes d'anisotropie de diffusion. Les calculs issus de la modélisation 3D s'ajustent très bien avec les données mesurées par Marion et al. (2001).

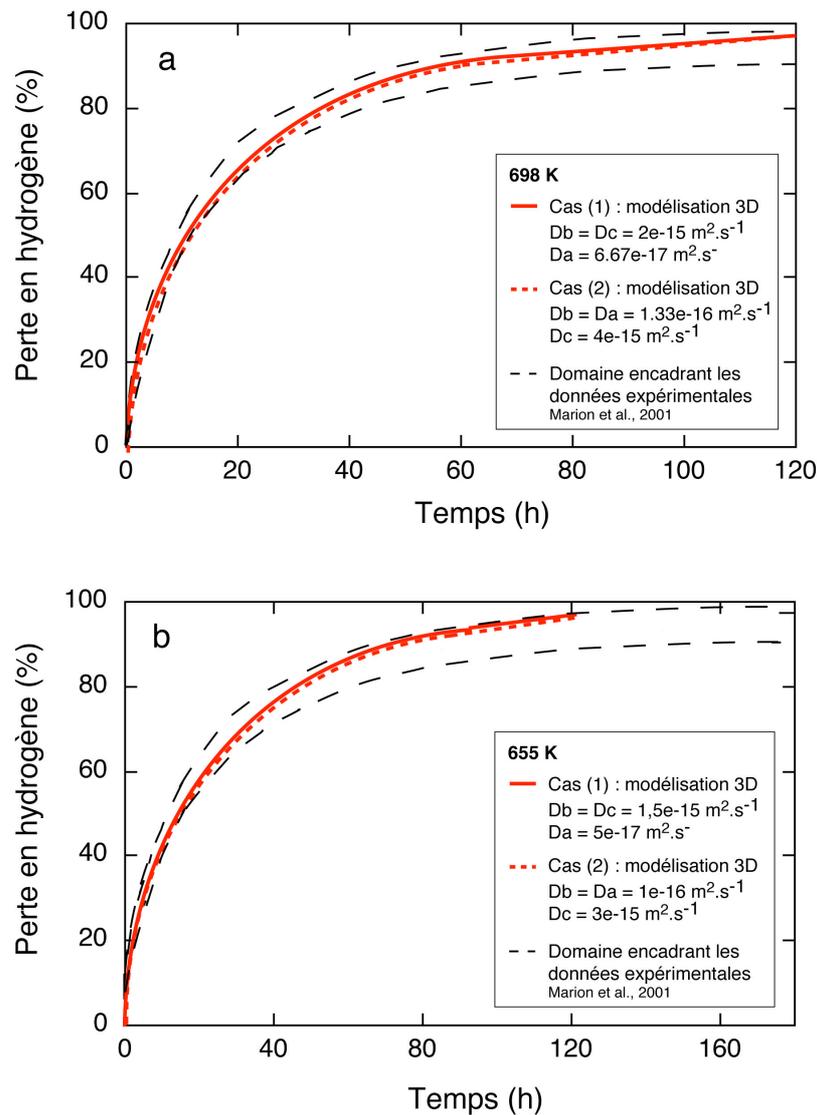


Figure 5.16 : Pourcentages, calculé et mesuré, d'hydrogène perdu par un grain sphérique de lawsonite (diamètre = $77 \mu\text{m}$) en fonction du temps de recuit, à 698 K (a) ou 655 K (b). L'enveloppe des mesures issues de Marion et al. (2001) est délimité par les courbes en tirés noirs, et les courbes simulée en tirets de couleur (Cas (1) : $D_{[010]} = D_{[001]}$) ou en ligne de couleur ((Cas (2) : $D_{[010]} = D_{[100]}$)).

Les coefficients de diffusion déduits de Libowitsky et Rossman (1996) et ceux issus de la modélisation numérique 3D sont comparés dans la figure 5.17. Dans cette figure est également reportée la loi de diffusion moyenne proposée par Marion et al. (2001). Les lois de diffusion pour les directions [001] et [100] peuvent être formulées en prenant en compte la même énergie d'activation (80 kJ.mol^{-1}) que celle proposée par Marion et al. (2001) :

$$D_{[100]} = D_{0,[100]} \exp\left(\frac{-80 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right), \text{ avec } D_{0,[100]} = (2,52 \pm 0,5) \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$$

$$D_{[001]} = D_{0,[001]} \exp\left(\frac{-80 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right), \text{ avec } D_{0,[001]} = (7,66 \pm 0,5) \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$$

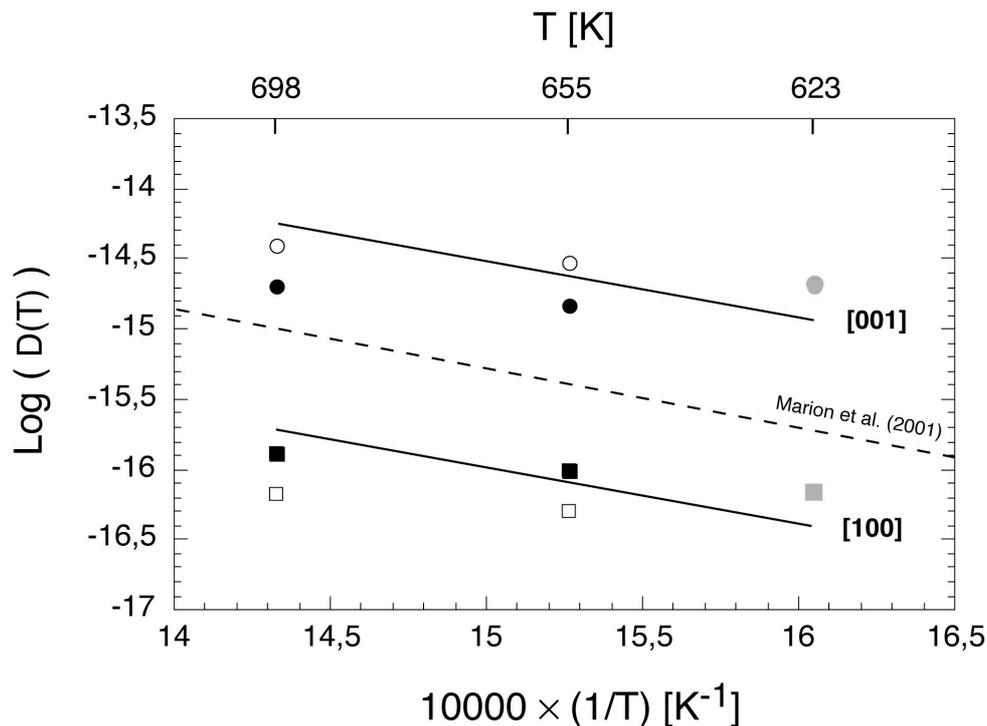


Figure 5.17 : Lois de diffusion obtenues à partir des données de Libowitsky et Rossman (1996) mesurées à 623 K (figuré gris) et des calculs issus de la modélisation 3D (le noir correspond au cas extrême (1) : $D_{[010]} = D_{[001]}$ et le blanc correspond au cas extrême (2) : $D_{[010]} = D_{[100]}$) pour deux température 698 K et 655 K. Le figuré carré représente la direction [100] et le figuré cercle représente la direction [001]. Il est également reporté la loi de diffusion moyenne déterminée par Marion et al. (2001).

V.3.5 Discussion

La réinterprétation des données de diffusion sur poudre de lawsonite de Marion et al. (2001) par le modèle numérique de diffusion 3D a permis d'intégrer l'effet de l'anisotropie de diffusion de l'hydrogène suggérée par Libowitsky et Rossman (1996) et montre ainsi l'utilité de la modélisation 3D pour l'interprétation des données expérimentales de diffusion mesurées à partir de poudre.

D'après les mesures de Libowitsky et Rossman (1996), à 623 K, la diffusivité de l'hydrogène le long de la direction cristallographique [001] est 30 fois plus rapide que celle le long de la direction [100]. En imposant $D_{[001]} = 30 \times D_{[100]}$ et considérant deux cas extrêmes $D_{[001]} = D_{[010]}$ et $D_{[100]} = D_{[010]}$ les courbes de mesures décrivant la perte en hydrogène en fonction du temps sont parfaitement interprétées par le modèle numérique de diffusion 3D. Certes, cette étude ne contraint pas précisément la diffusivité de l'hydrogène le long de la direction [010], cependant la considération de deux cas extrêmes pour la valeur de cette diffusivité montre que la diffusion de l'hydrogène le long de l'axe [001] est plus rapide de 1 – 1,5 ordre de grandeur que suivant l'axe [100].

En comparant les lois de diffusion estimées dans cette étude pour les directions [001] et [100] (moyennées sur la base des deux cas extrêmes considérés pour la diffusivité de l'hydrogène le long de la direction [010]) avec la loi de diffusion déterminée par Marion et al. (2001) (Figure 5.17), il est clair que cette étude n'infirme pas les conclusions de Marion et al. (2001). En effet, la figure 5.17 montre que la loi de diffusion déterminée par Marion et al. (2001) est une valeur moyenne. Cela n'est pas surprenant puisque Marion et al. (2001) ont mesuré des coefficients de diffusion moyens sans tenir compte de l'orientation cristallographique. En tenant compte de l'anisotropie de diffusion suggérée par Libowitsky et Rossman (1996), cette étude a finalement « déconvolué » la loi de diffusion moyenne de Marion et al. (2001) en plusieurs lois de diffusion relatives aux différentes directions cristallographiques.

En général, cette étude confirme que c'est la direction [001] qui diffuse la plus vite. Ce fait contribue également à appuyer Marion et al. (2001) qui suppose que l'eau devrait entrer dans la structure cristallographique de la lawsonite préférentiellement par la direction cristallographique [001] en échangeant les protons des groupes OH^- via le mécanisme de Grotthuss (1806) : les alignements de molécules d'eau sont de bons conducteurs des protons, il se produit un basculement successif des liaisons H de la première à la dernière molécule d'eau simulant un déplacement de protons. La connaissance des lois de diffusion pour chaque

direction cristallographique permet de quantifier correctement les cinétiques d'échange dans ce minéral, pour différentes morphologies.

V.4 Profils de diffusion de l'oxygène et de l'aluminium dans les diopsides des Adirondacks (New York, USA) : nouvelles contraintes sur l'histoire métamorphique et la géovélocimétrie

V.4.1 Introduction

Comme il a été vu dans le chapitre I, un monocristal peut enregistrer un profil de concentration en $\delta^{18}\text{O}$ qui est le témoin des changements de $\delta^{18}\text{O}$ en fonction du temps. La zonation de $\delta^{18}\text{O}$ qui en résulte peut être utilisée pour déterminer la durée d'évènements métamorphiques ou la vitesse de refroidissement des roches (Dodson, 1973 ; Lasaga, 1983, Farver, 1989 ; Eiler et al., 1992, 1993 ; Valley, 2001). Les diopsides provenant d'un marbre du massif des Adirondacks (NY, USA) sont des échantillons idéaux pour réaliser ce type d'étude (Edwards et Valley, 1998).

Les études antérieures (Edwards et Valley, 1998 ; Johnson et al., 2002 ; Jaoul et Bějina, 2005) se sont intéressées au processus de diffusion de l'oxygène dans les diopsides de la région des Highlands du massif des Adirondacks. Ces études sont toutes basées sur des mesures moyennes de $\delta^{18}\text{O}$ mesurées sur des grains de différentes tailles. Ces auteurs ont systématiquement supposé que les échantillons avaient été isotopiquement homogénéisés à la fin du dernier événement métamorphique (métamorphisme granulitique) subit par la roche (Eiler et al., 1995 ; Edwards et Valley, 1998). Un des objectifs de cette étude est de vérifier la validité de cette hypothèse et de vérifier que les diopsides n'ont pas préservé de zonation chimique ou isotopique plus complexe enregistrée lors de l'histoire polymétamorphique de la région des Highlands du massif des Adirondacks. Dans cette étude, j'ai fait des mesures fines de profils de concentration, d'une part, d'éléments majeurs à l'aide de la microsonde électronique sur trois monocristaux de diopside des Adirondacks (Highlands) et, d'autre part, de $\delta^{18}\text{O}$ à l'aide de la microsonde ionique sur un monocristal. Les résultats obtenus sont interprétés en fonction de l'histoire métamorphique connue et les lois expérimentales de diffusion dans le diopside (Farver, 1989 ; Elphick et Graham, 1990 ; Jaoul et al., 1991 ; Ryerson et McKeegan, 1994 ; Bějina et Jaoul, 1996 ; Pacaud et al., 1999 ; Ingrin et al., 2001).

V.4.2 Protocole expérimental

Les échantillons de diopside étudiés dans cette partie sont présentés en détails dans le chapitre IV, paragraphe 1.1. Les trois échantillons ont été analysés à la microsonde électronique pour mesurer la distribution des éléments majeurs, en particulier Al, Si, Fe et Mg, le long de traverses partantes du bord du cristal vers le bord opposé. Les directions analysées sont résumées dans le tableau 4.1. De plus, l'échantillon 1.1, a été cartographié pour obtenir la distribution de l'aluminium à travers toute la surface du cristal. Seul l'échantillon 1.2 a été analysé à la microsonde ionique pour mesurer le profil de $\delta^{18}\text{O}$ du centre du cristal vers le bord dans la direction [001] (jusqu'à environ 150 μm du bord).

Les conditions de mesure pour la microsonde électronique et ionique sont présentées dans le chapitre IV, paragraphes 2.2 et 2.3, respectivement.

V.4.3 Modélisation 3D des profils d'aluminium et de silicium

Pour interpréter les profils d'aluminium mesurés, j'ai utilisé le modèle de diffusion 3D présenté dans cette thèse de façon à simuler l'interdiffusion Al – Si lors du métamorphisme granulitique à la température de 1043 K pendant 50 Ma. J'ai testé plusieurs valeurs de coefficient de diffusion jusqu'à obtenir celui qui permet d'ajuster au mieux les profils d'aluminium mesurés à la microsonde électronique.

J'ai supposé que la concentration au bord du cristal a atteint l'équilibre avec son environnement extérieur lors du métamorphisme granulitique et qu'elle est égale à la valeur mesurée à la microsonde électronique ($\approx 0,11$ pfu). Il n'y a pas de gradient de température dans le cristal. J'ai testé deux types de distribution originale pour l'aluminium : le profil « plat » et le profil en forme de « créneau » (à l'endroit ou à l'envers). Lorsque le profil « plat » est envisagé la concentration initiale en aluminium est homogène à travers tous le cristal et est égale à la valeur mesurée au centre des échantillons. Si c'est le profil en forme de créneau qui est initialement utilisé, la concentration dans la partie centrale du « créneau » est égale à la valeur mesurée au centre des cristaux ($\approx 0,065 - 0,14$ pfu) et la concentration dans les parties extérieures du « créneau » est égale à la concentration en aluminium mesurée au niveau des bords ($\approx 0,104 - 0,11$ pfu).

En ce qui concerne les formes des cristaux, j'ai reproduit numériquement les formes de chaque échantillon en considérant les dimensions présentées dans le tableau 4.1. L'échantillon 1.2 a été assimilé à un parallélépipède de dimension égale à $1900 \times 1450 \times 1250 \mu\text{m}^3$ ($x \times y \times z$) et l'échantillon 1.1 a une forme pentagonale complexe reproduisant le plus fidèlement la forme originelle (Tableau 4.1). Pour les modélisations, les formes numériques ont été orientées de façon à ce que les axes analysés à la microsonde électronique (Tableau 4.1) soient alignés avec les axes x et y de la boîte qui limite l'espace de calcul. La boîte qui limite l'espace de calcul est subdivisée en $37 \times 37 \times 37$ cellules élémentaires. Les dimensions choisies suivant la direction z pour décrire ces échantillons sont des dimensions estimées : pour tous les cristaux (Figure 4.2), le rapport $\left(\frac{L_{1001}}{\varnothing_{\text{section}(001)}} \right) = 1,2 - 1,4$. Enfin, lorsque le profil initial en aluminium considéré est de type « créneau », la forme de la distribution en aluminium au cœur des monocristaux suit les contours de la forme extérieure et pour le plan (x,y) les dimensions sont imposées par la position et la dimension moyenne des cœurs des profils mesurés. Pour la direction z , le cœur est centré et de largeur égale à la moitié de la hauteur.

V.4.4 Résultats

Les profils d'aluminium et de silicium

Pour les cations Al, Si, Mg et Fe, les analyses à la microsonde électronique mettent en évidence des zonations. La figure 5.18 présente les profils mesurés pour l'échantillon 1.1 le long de la direction $[100]^*$. Les concentrations calculées pour six atomes d'oxygène sont tracées en fonction de la position dans le cristal, d'un bord du cristal au bord opposé.

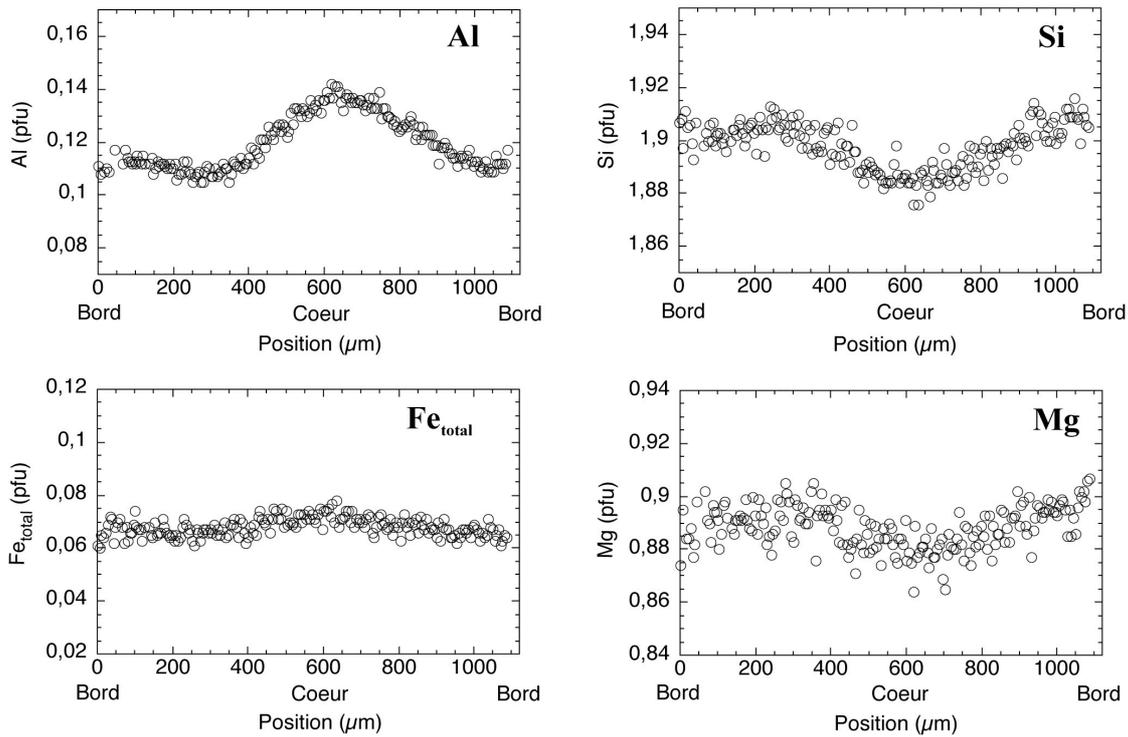


Figure 5.18 : Analyse à la microsonde électronique de Al, Si, Mg et Fe pour l'échantillon 1.1 suivant la direction $[100]^*$. La distance entre deux points d'analyse successifs est en moyenne de 7 μm .

Les profils présentés dans la figure 5.18, mettent en évidence la solution solide d'aluminium et de silicium dans le diopside partiellement couplée avec la substitution Mg et Fe. Les cations Al et Si montrent des variations d'amplitude beaucoup plus grandes que pour les cations Mg et Fe. La figure 5.19 montre également que le cœur du cristal de diopside 1.1 est enrichi en Al comparé à la concentration en Al mesurée au bord. L'enrichissement est notable puisqu'il correspond à une augmentation de près de 25 %.

La figure 5.19 montre les profils d'Al et Si mesurés pour les trois échantillons de diopside sélectionnés et suivant deux directions différentes pour chacun d'eux. On remarque que les variations d'Al et de Si sont anti-corrélées.

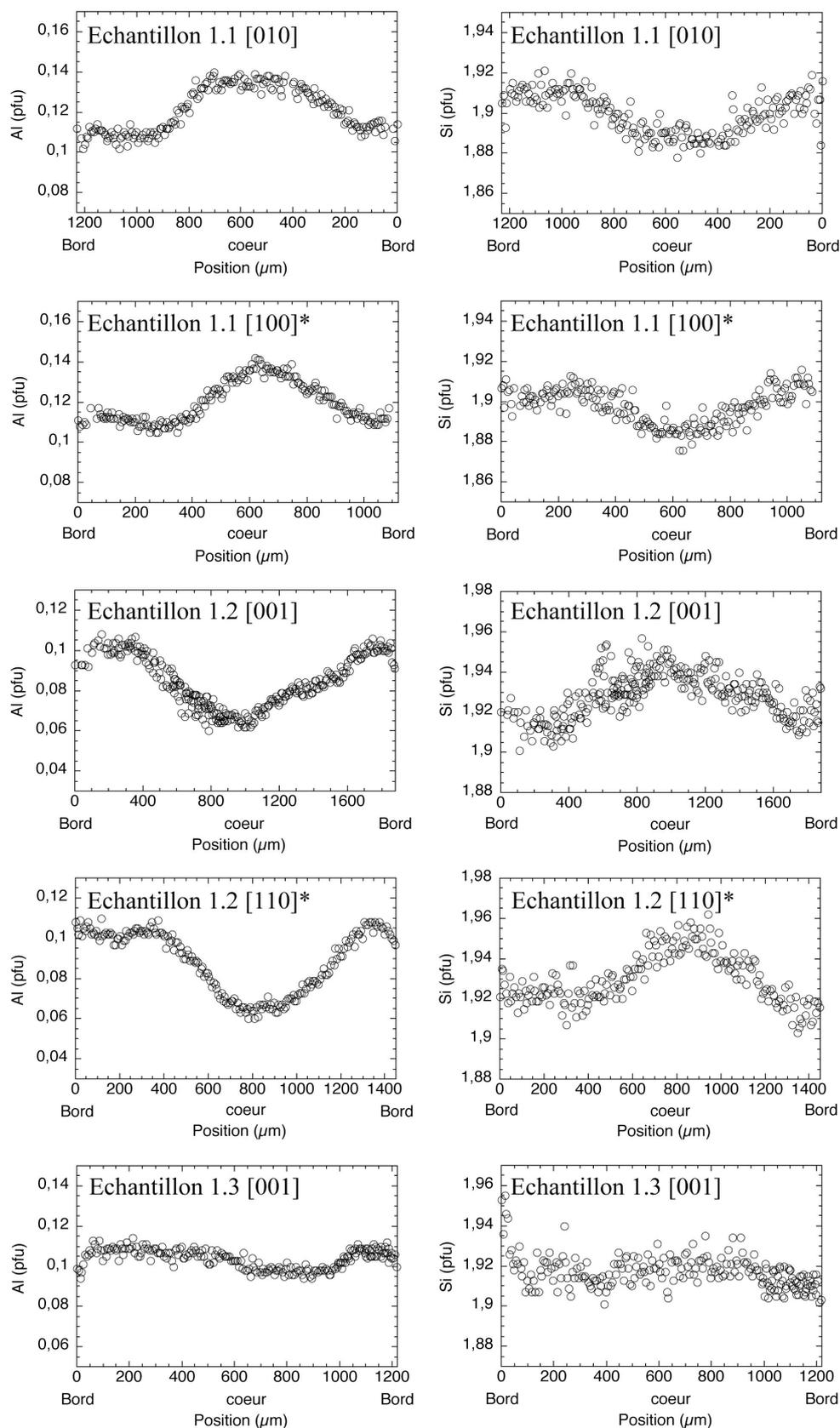


Figure 5.19 : Profils d'aluminium et de silicium mesurés à la microsonde électronique pour les échantillons 1.1, 1.2 et 1.3.

Les analyses (Figure 5.19) montrent que la concentration en aluminium sur les bords des monocristaux (0,10 – 0,11 pfu) est la même pour tous les échantillons. Cependant, la concentration en aluminium au cœur des monocristaux est différente pour chaque échantillon, elle varie de 0,06 à 0,14 pfu. La concentration en aluminium est maximum pour l'échantillon 1.1, minimum pour l'échantillon 1.2 et pratiquement homogène pour l'échantillon 1.3.

Une cartographie de la distribution en aluminium relevée pour l'échantillon 1.1 à l'aide de la microsonde électronique (Figure 5.20) ainsi que le profil mesuré pour ce même échantillon suivant la direction $[100]^*$ (Figure 5.21) montre que la zonation en aluminium observée dans l'échantillon 1.1 n'est pas symétrique suivant la direction $[100]^*$. Cette asymétrie est probablement due au fait, que durant la croissance cristalline, une des faces (100) a stoppé sa croissance plus tôt que les autres faces (la plus grande des faces (100) est une face naturelle). Ainsi, le véritable centre du cristal, i.e. son site de nucléation, est localisé plus près de cette face ($\approx 450 \mu\text{m}$) que du bord opposé ($\approx 650 \mu\text{m}$). Si les mesures du profil, le long de la direction $[100]^*$, sont « pliées » l'une sur l'autre suivant l'axe passant par le site de nucléation, elles se superposent exactement (Figure 5.21).

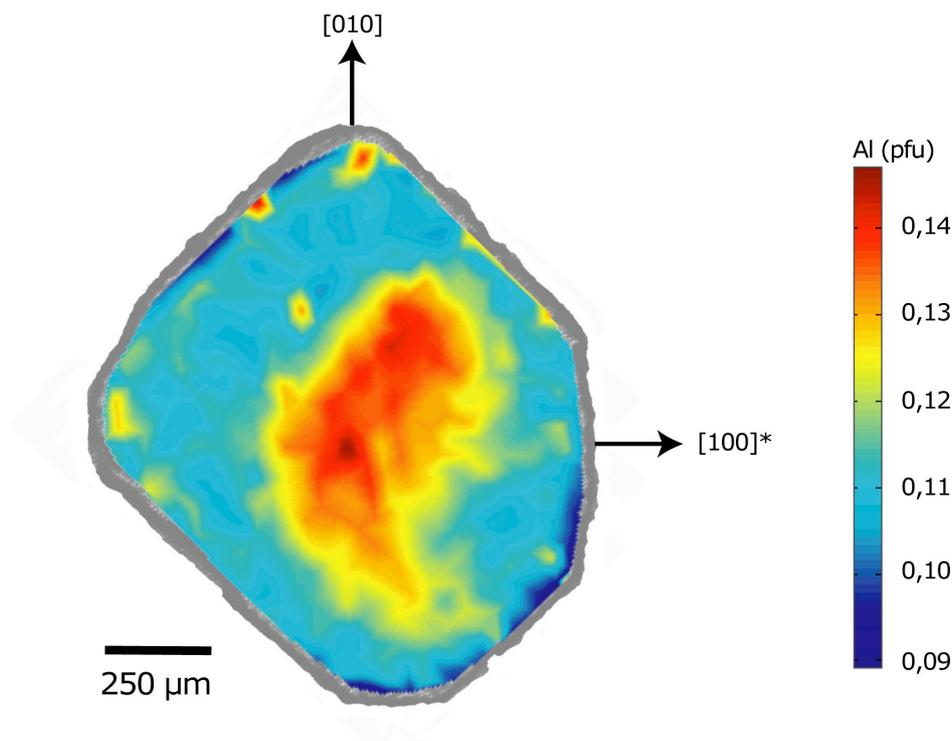


Figure 5.20 : Cartographie de la distribution en aluminium pour l'échantillon 1.1 mesurée à l'aide de la microsonde électronique.

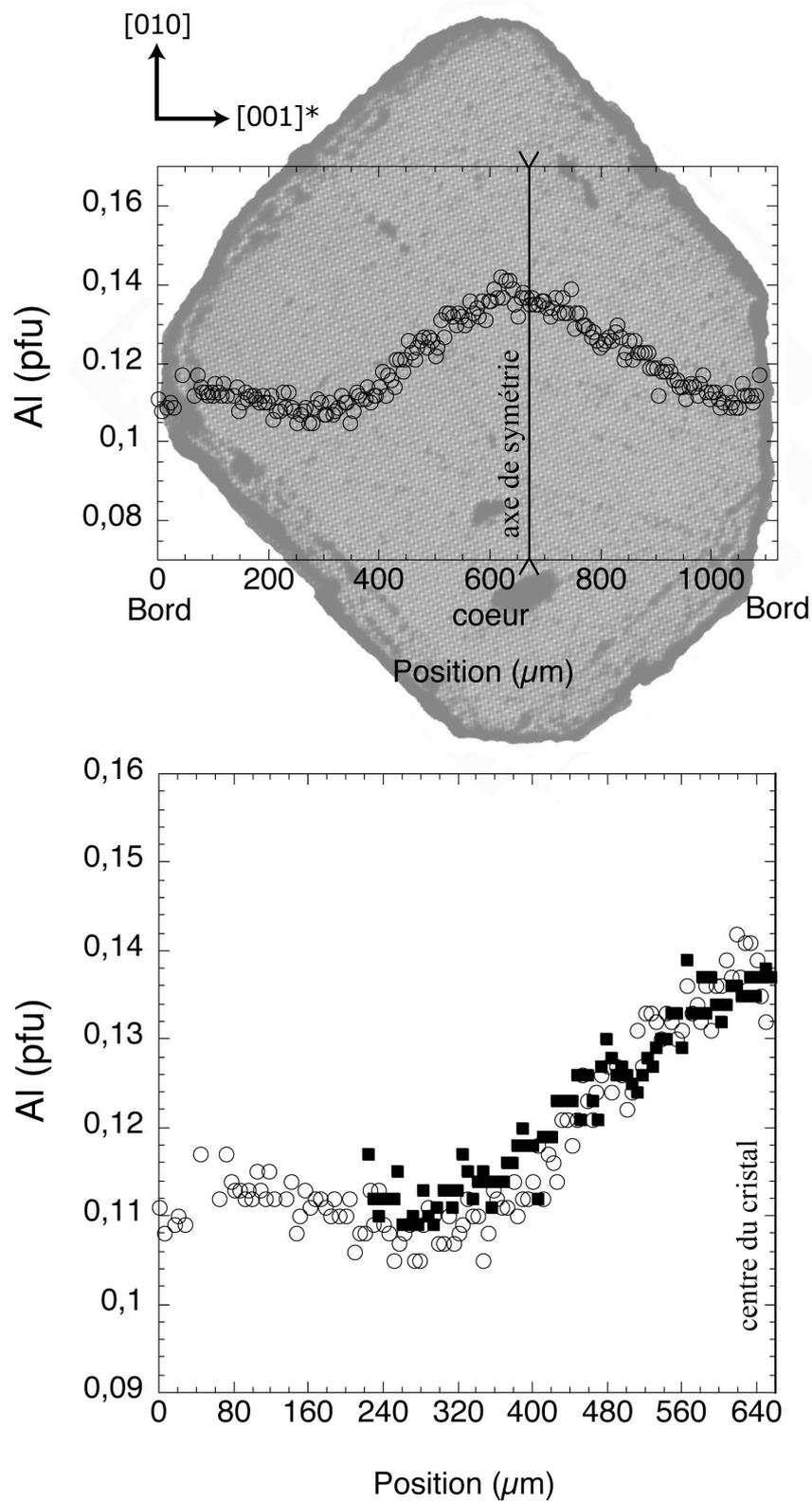


Figure 5.21 : Symétrie du profil de concentration en aluminium pour l'échantillon 1.1. a. Profil d'aluminium le long de la direction $[100]^*$ et localisation du site de nucléation supposé. b. Symétrie du profil d'aluminium observée lorsque les mesures sont « pliées » l'une sur l'autre suivant l'axe passant par le site de nucléation.

À la lumière de ces observations, on peut dire que la zonation observée au cœur du cristal a préservé l'histoire de la croissance cristalline du diopside et qu'elle n'est pas le résultat d'un échange postérieur entre le cristal et son environnement. L'effet du réchauffement lors du métamorphisme, une fois la croissance cristalline terminée, est alors un lissage, par le processus de diffusion, du profil hétérogène originel.

Pour renforcer l'interprétation des profils d'aluminium mesurés, j'ai modélisé ces profils en prenant compte deux types de distribution originelle pour l'aluminium : le profil « plat » et le profil en forme de « créneau » (à l'endroit ou à l'envers).

Après de nombreux tests de simulation, je remarque qu'il est impossible de simuler les profils de concentration d'Al mesurés pour les monocristaux 1.1, 1.2 et 1.3 en prenant en compte une distribution originelle en aluminium de type « plat » (concentration homogène égale à la concentration mesurée au cœur de chacun des échantillons). Cependant, les figures 5.22 et 5.23 montrent que la modélisation des profils de concentration d'aluminium est possible, pour toutes les directions d'analyse et pour tous les échantillons, si l'on suppose que la distribution originelle pour l'aluminium est du type « créneau ».

En supposant que le métamorphisme granulitique s'est déroulé pendant 50 Ma, le coefficient de diffusion qui permet, au mieux, d'ajuster toutes les simulations aux mesures est $2.10^{-24} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Cette valeur correspond parfaitement avec la valeur prévue par l'extrapolation des lois expérimentales de diffusion à 1043 K (Figure 5.24).

On peut également prendre en compte l'effet du refroidissement après le pic du métamorphisme dans la simulation des profils mesurés (prenons $s = 2 \text{ K/Ma}$ en supposant $E = 211 \text{ kJ/mol}$ (Jaoul et al., 1991). Pour ce refroidissement et en considérant qu'à 923 K la diffusion Al – Si n'est plus assez efficace pour faire évoluer les profils de diffusion ($D_{923 \text{ K}} = 8,5 \times 10^{-26} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$), le temps équivalent (où « temps compressé » dans Lasaga, 1983) à une diffusion à la température du pic du métamorphisme (1043 K) est d'environ 50 Ma. Ainsi, l'effet du refroidissement, rajouté à l'effet du métamorphisme de type granulitique, peut donc être vue comme un doublement de la durée du métamorphisme ; ou bien comme un doublement du coefficient de diffusion à la température du métamorphisme. Dans ce cas, la prise en compte de l'effet du refroidissement après le pic du métamorphisme ne change pas l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion présentés dans les figures 5.22 et 5.23, ni l'interprétation des profils.

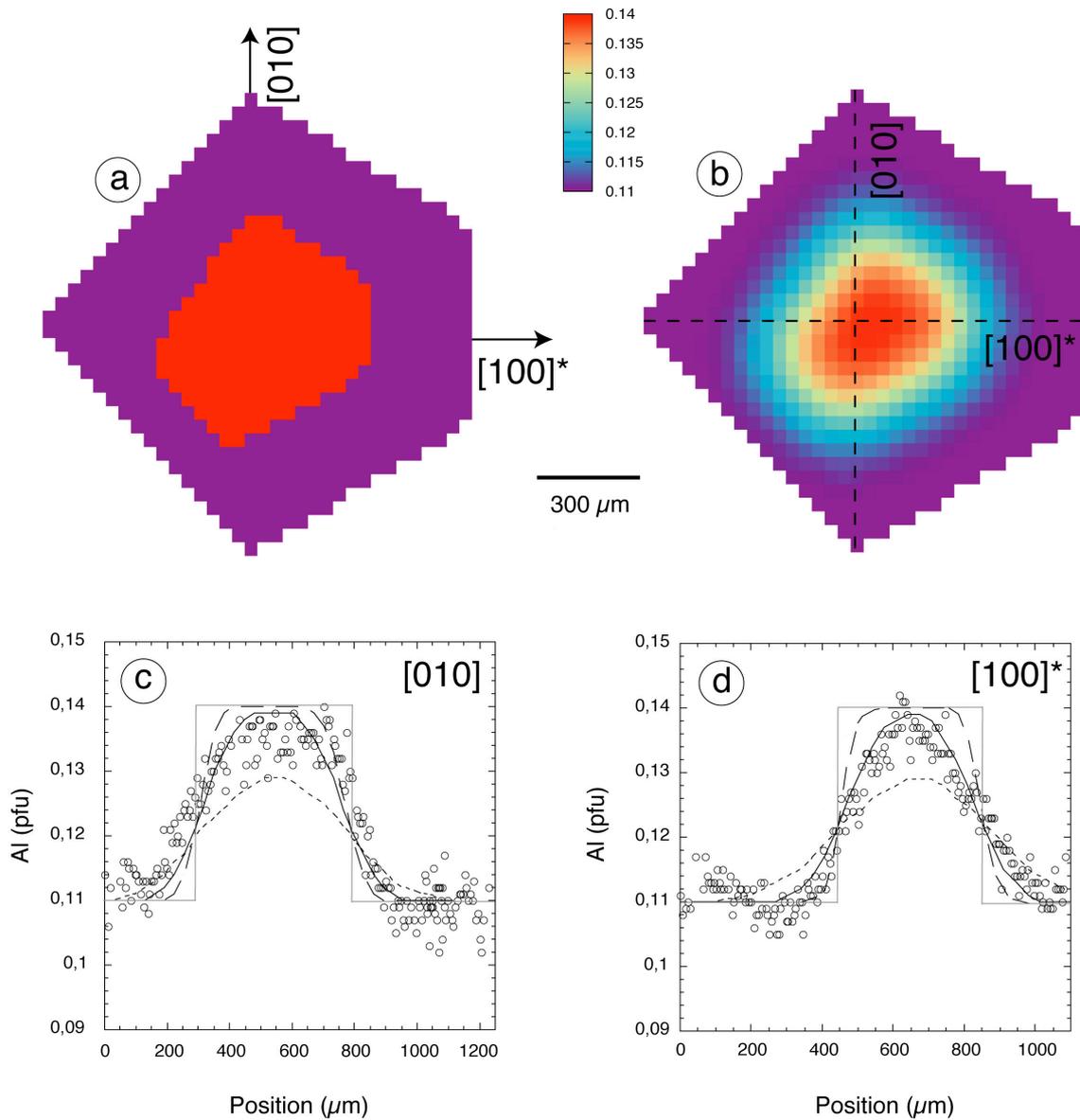


Figure 5.22 : Modélisation 3D de l'évolution des profils de concentration d'aluminium dans le monocristal de diopside 1.1 en considérant un métamorphisme de 50 Ma à 1043 K. (a) Distribution initiale en aluminium dans le plan médian de l'échantillon 1.1. (b) Distribution en aluminium, dans le plan médian de l'échantillon 1.1, après 50 Ma à 1043 K en considérant un coefficient de diffusion $D = 2 \times 10^{-24} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. (c) et (d) Simulation des profils de diffusion en aluminium mesurés suivant les directions [010] et [100]* en considérant un métamorphisme de 50 Ma à 1043 K et trois valeurs de coefficient de diffusion : $D = 2 \times 10^{-24} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (trait plein), $D = 8 \times 10^{-24} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (trait en pointillés courts) et $D = 8 \times 10^{-25} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (trait en pointillés longs). Les courbes en gris sont les profils originaux le long des directions considérées.

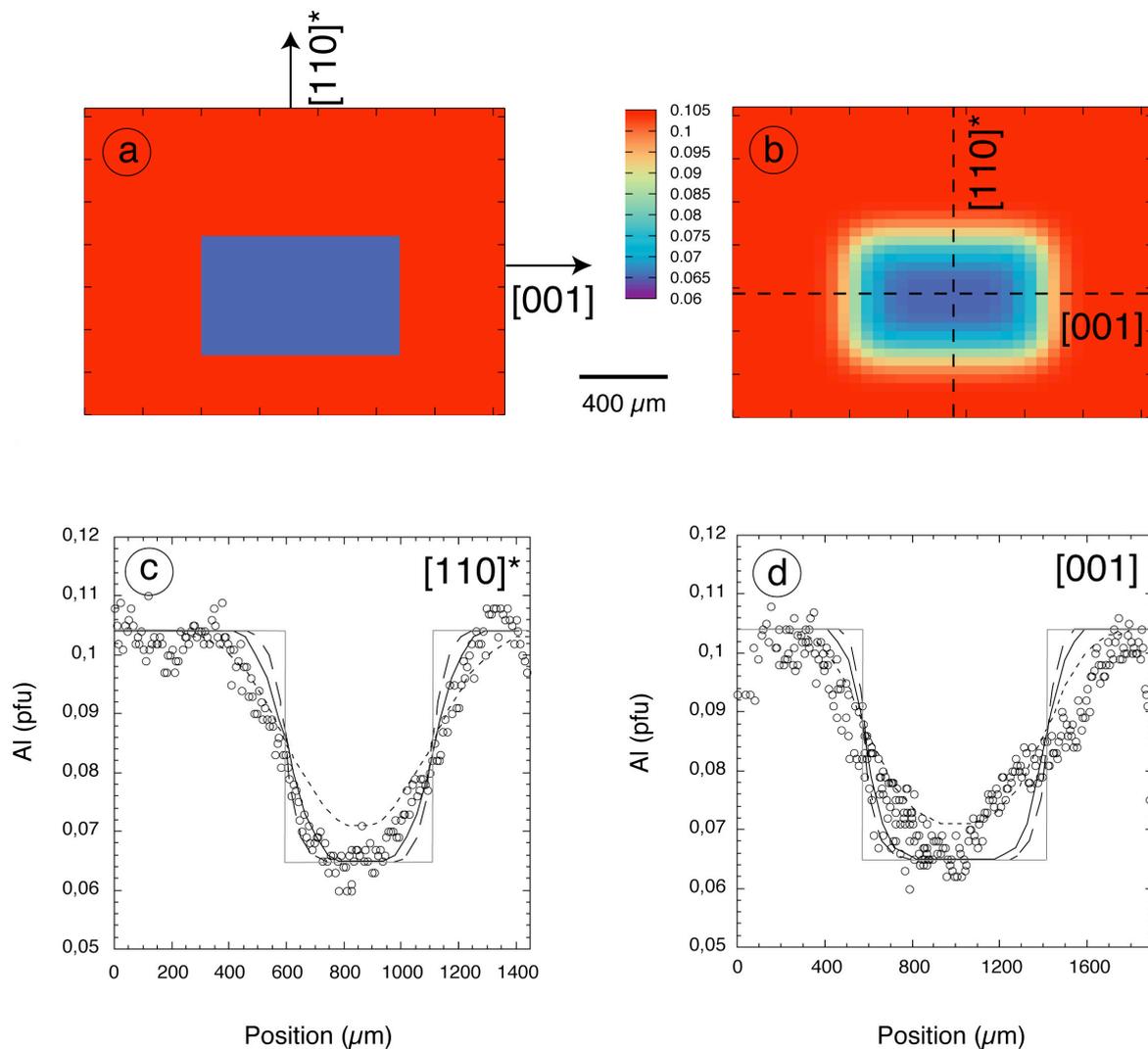


Figure 5.23 : Modélisation 3D de l'évolution des profils de concentration d'aluminium dans le monocristal de diopside 1.2 en considérant un métamorphisme de 50 Ma à 1043 K. (a) Distribution initiale en aluminium dans le plan médian de l'échantillon 1.1. (b) Distribution en aluminium, dans le plan médian de l'échantillon 1.1, après 50 Ma à 1043 K en considérant un coefficient de diffusion $D = 2 \times 10^{-24} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. (c) et (d) Simulation des profils de diffusion en aluminium mesurés suivant les directions $[110]^*$ et $[001]$ en considérant un métamorphisme de 50 Ma à 1043 K et trois valeurs de coefficient de diffusion : $D = 2 \times 10^{-24} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (trait plein), $D = 8 \times 10^{-25} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (trait en pointillés courts) et $D = 8 \times 10^{-25} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (trait en pointillés longs). Les courbes en gris sont les profils originels le long des directions considérées.

Le pic de température du métamorphisme régional de type granulitique est estimé se dérouler entre 1090 – 1035 Ma durant l'orogénie Ottawan (McLelland et al., 2001). Ici, il a été supposé que le métamorphisme a duré 50 Ma, cette valeur peut être considérée comme la durée maximale (Clechenko et Valley, 2003). Une durée plus courte à une température plus élevée affecterait de manière marginale les coefficients de diffusion utilisés dans la modélisation des profils. Par contre, si la durée du métamorphisme est divisée par deux (i.e. 25 Ma), la modélisation conclurait sur des coefficients de diffusion deux fois plus rapides. Cela ne change, en aucun cas, les conclusions de cette étude. De plus, comme pour la prise en compte de l'effet du refroidissement, cet effet est inférieur à l'incertitude des coefficients de diffusion déduits de la modélisation ou de l'extrapolation des données expérimentales.

Dans les simulations, il a été aussi supposé que le métamorphisme local de haute température due à l'intrusion de l'anorthosite¹⁷ de Mt. Marcy à 1155 ± 5 Ma n'a pas induit de profil de diffusion notable comparé à celui induit par le métamorphisme régional de type granulitique. Cette supposition est justifiée par la courte durée du métamorphisme local et superficiel induit par l'intrusion de l'anorthosite de Mt. Marcy (McLelland et al. 1996).

Si l'on considère un profil originel où le passage entre le cœur et le bord n'est pas aussi brutal que celui supposé jusque là, il faudrait envisager un coefficient de diffusion plus faible pour pouvoir ajuster les simulations aux mesures. Étant donné qu'à 1043 K, un coefficient de $2.10^{-24} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ correspond déjà à la limite « basse » de l'extrapolation des lois de diffusion (Figure 5.24), le cas d'un profil originel moins « brutal » est difficilement envisageable. Ainsi, les résultats de ces simulations sont consistants avec la conclusion que la zonation originelle de l'aluminium était franche et correspondait à un changement rapide des conditions de cristallisation.

Les différences de composition des profils originels suggèrent deux étapes de cristallisation :

- (1) Les cœurs ont cristallisé à partir d'environnements locaux différents ce qui s'exprime par des cœurs de compositions différentes.
- (2) Un changement brutal des conditions de cristallisation qui conduit à des bords de concentration homogène.

¹⁷ Voir chapitre IV, paragraphe 1.1

Les simulations présentées dans les figures 5.22 et 5.23 suggèrent un commentaire supplémentaire sur le coefficient de diffusion de l'inter-diffusion Al – Si dans le diopside : le profil mesuré le long de la direction [001] de l'échantillon 1.2 est mieux simulé avec un coefficient de diffusion plus grand que celui pris en compte pour la simulation des autres profils ($8 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Cela suggère que l'inter-diffusion Al – Si dans le diopside pourrait être anisotrope, la diffusivité la plus rapide serait suivant la direction des chaînes silicatées (direction [001]). Ce point mériterait d'être vérifié expérimentalement.

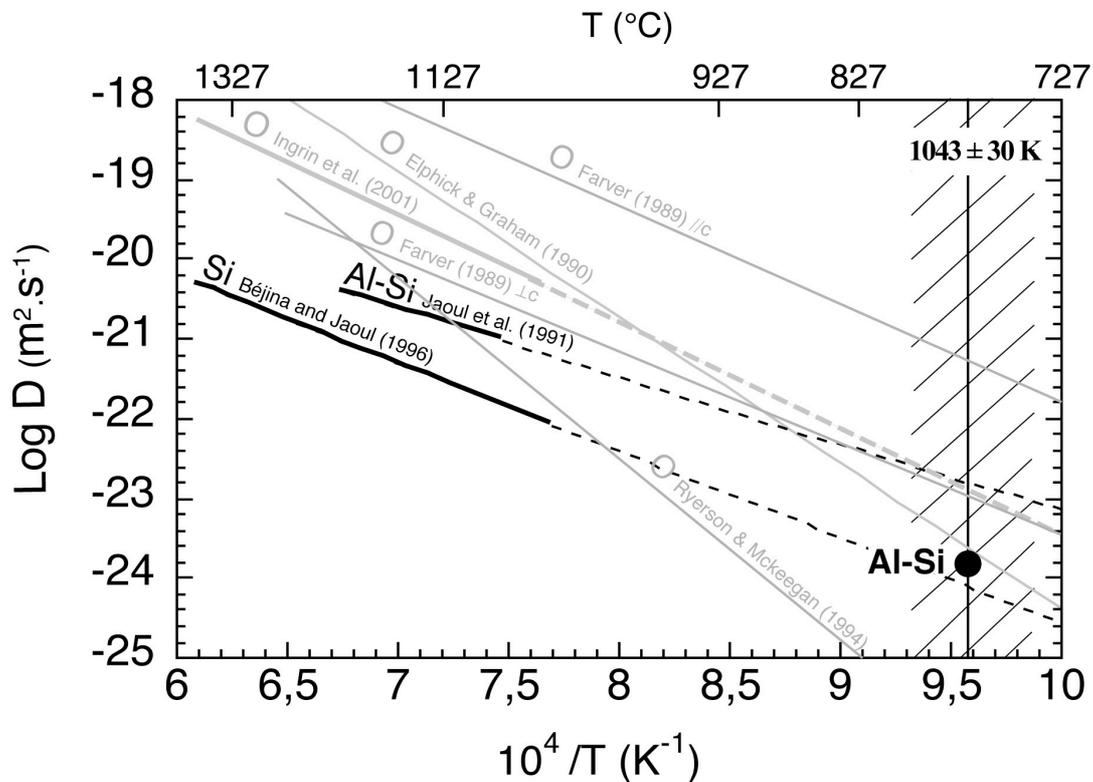


Figure 5.24 : Lois de diffusion expérimentales pour Si, inter-diffusion Al-Si et autodiffusion O et leurs extrapolations. Lois de diffusion tirées de Jaoul et al (1991), Béjina et Jaoul (1996), Ingrin et al. (2001), Elphick et Graham (1990), Farver (1989) et, Ryerson et McKeegan (1994). Le disque noir représente le coefficient de diffusion de l'aluminium déduit des simulations à la température du pic de métamorphisme (1043 K).

Les profils d'oxygène

Le tableau 5.5 montre les résultats des analyses faites à la microsonde ionique le long de la direction [001] dans le cristal 1.2. Dans la figure 5.25, ces mesures de $\delta^{18}\text{O}$ sont tracées en fonction de la distance, le bord du cristal (direction [001]) est considéré comme l'origine ($x = 0$). Les mesures de concentration en $\delta^{18}\text{O}$ observées entre le cœur de l'échantillon et la région proche du bord (à $\approx 150 \mu\text{m}$ du bord) sont comprises dans un domaine de concentration dont la largeur ne dépasse pas 0,2 ‰. Cette différence est inférieure à l'erreur à 2σ obtenue lors des mesures ; le cristal peut donc être considéré comme homogène en terme de $\delta^{18}\text{O}$, au moins jusqu'au $150 \mu\text{m}$ près du bord. Nous n'avons pas pour l'instant d'analyses dans les $150 \mu\text{m}$ près du bord. Cette zone près du bord est sensée contenir une zonation en $\delta^{18}\text{O}$ due à l'échange isotopique post-métamorphique (Edwards et Valley, 1998). Ainsi, contrairement aux analyses des profils d'aluminium faites à la microsonde électronique, la concentration en isotope de l'oxygène est homogène (variation de concentration $< 0,2 \text{ ‰}$) du cœur vers les $150 \mu\text{m}$ près du bord, pour cet échantillon de diopside provenant de la région des Highlands du massif des Adirondacks.

L'hypothèse, faites par Edwards et Valley (1998), d'une composition homogène en $\delta^{18}\text{O}$ dans les diopsides avant et après le métamorphisme Grenvillien est donc ici vérifiée pour les échantillons de diopside de la région des Highlands dans le massif des Adirondacks.

Tableau 5.5 : Mesures de $\delta^{18}\text{O}$ réalisées à la microsonde ionique de Madison (Wisconsin, USA) sur l'échantillon de diopside 1.2.

Analyse #	Position	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ brut ($\times 10^{-3}$)	er 1σ (%)	Distance au bord (μm)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (‰)	Analyses #*	Moyenne $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (‰)
2	Std - coeur	2,062625	0,955	Coeur	23,03		
3	Std - coeur	2,062999	1,060	Coeur	23,21		
4	Std - coeur	2,062533	0,957	Coeur	22,96	I	23,06
5	Std - coeur	2,062544	1,165	Coeur	22,96		
6	Std - coeur	2,062900	1,147	Coeur	23,13		
7	≠ coeur	2,063326	1,339	170	23,33		
8	≠ coeur	2,063491	1,072	220	23,40	II	23,26
9	≠ coeur	2,062800	1,097	270	23,05		
10	Std - coeur	2,062472	1,185	Coeur	22,88		
11	Std - coeur	2,062976	1,060	Coeur	23,12	III	23,04
12	Std - coeur	2,063012	1,145	Coeur	23,13		
13	≠ coeur	2,063345	1,035	320	23,28		
14	≠ coeur	2,063337	0,946	380	23,27	IV	23,25
15	≠ coeur	2,063194	0,877	430	23,19		
16	Std - coeur	2,062971	1,226	Coeur	23,07		
17	Std - coeur	2,062895	1,138	Coeur	23,02	V	22,97
18	Std - coeur	2,062560	1,317	Coeur	22,84		
19	≈ coeur	2,063573	1,209	480	23,34		
20	≈ coeur	2,063155	1,030	520	23,12	VI	23,16
21	≈ coeur	2,062979	1,045	580	23,02		
22	Std - coeur	2,063051	1,046	Coeur	23,05		
23	Std - coeur	2,063190	1,005	Coeur	23,11	VII	23,03
24	Std - coeur	2,062 874	1,295	Coeur	22,94		
25	≈ coeur	2,063283	1,058	630	23,14		
26	≈ coeur	2,063203	0,964	700	23,09	VIII	23,09
27	≈ coeur	2,063145	0,882	760	23,05		
28	Std - coeur	2,063452	0,945	Coeur	23,19		
29	Std - coeur	2,063127	2,416	Coeur	23,02	IX	23,08
30	Std - coeur	2,063174	0,790	Coeur	23,03		
31	≠ coeur	2,063344	0,806	180	23,11		
32	≠ coeur	2,063501	0,861	240	23,18	X	23,20
33	≠ coeur	2,063762	0,938	290	23,30		

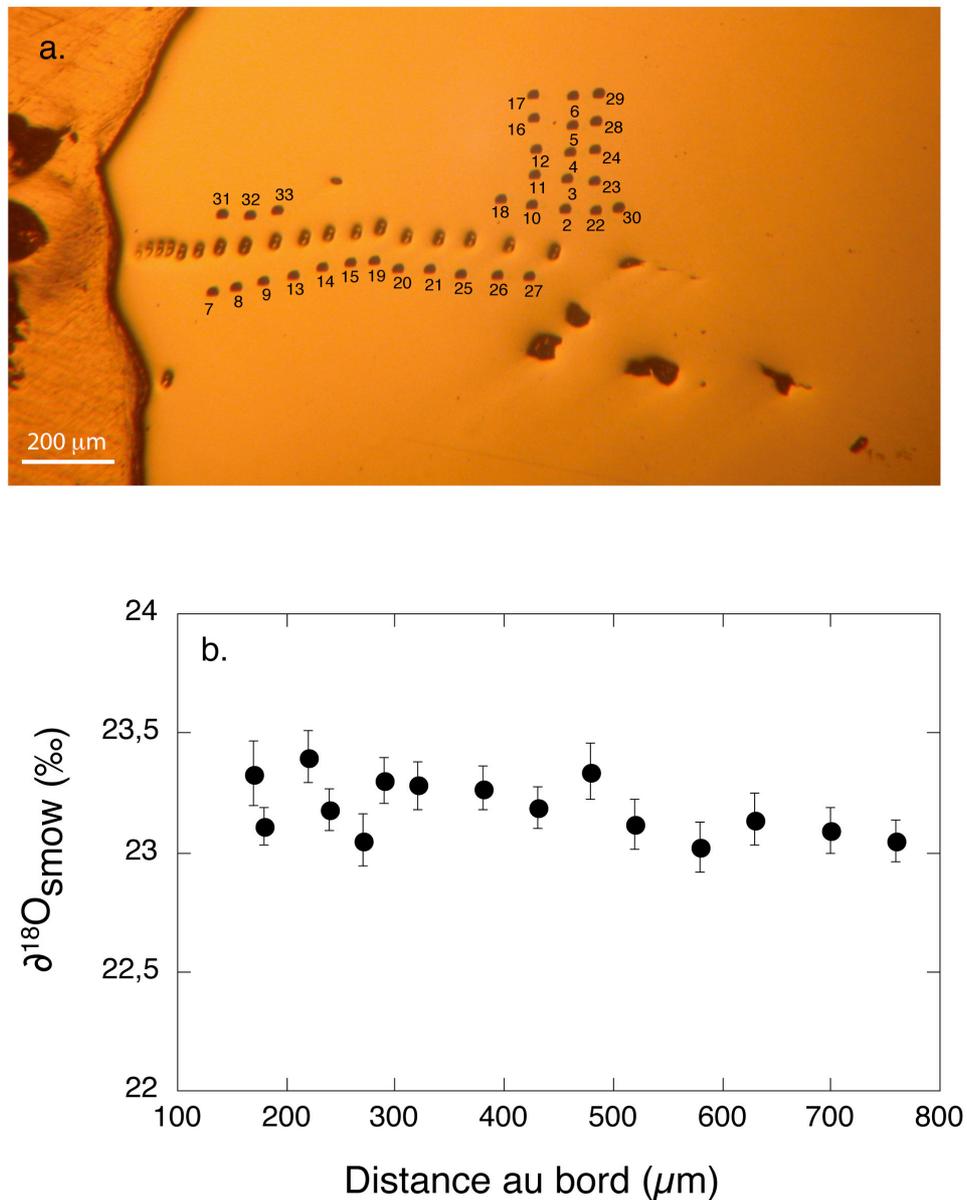


Figure 5.25 : Analyses $\delta^{18}\text{O}$ à la microsonde ionique obtenues pour l'échantillon 1.2, le long de la direction [001]. a. Photographie de la zone analysée. Les cratères d'analyse sont numérotés dans l'ordre croissant d'analyse, chaque cratère a un diamètre d'environ 15 μm . Les cratères d'analyse non-numérotés correspondent à des tests d'analyse antérieurs. b. $\delta^{18}\text{O}$ VSMOW en fonction de la distance au bord du cristal. Les données sont corrigées de la dérive machine observée lors de la période d'analyse. Les barres d'erreur représentent $\pm 1 \sigma$.

Geovélocimétrie

Les analyses de $\delta^{18}\text{O}$ à la microsonde ionique démontrent que la concentration en isotope de l'oxygène est homogène du cœur de l'échantillon jusque vers les 150 μm près du bord, pour ce diopside provenant de la région des Highlands du massif des Adirondacks. Ces mesures donnent ainsi une contrainte fiable pour interpréter les données d'Edwards et Valley (1998), qui décrivent la concentration moyenne en $\delta^{18}\text{O}$ des grains en fonction de la taille de grain, en prenant en compte l'anisotropie de diffusion de l'oxygène dans le diopside mise en évidence par Ingrin et al. (2001) et l'effet de la diffusion en 3D. Les variations de concentration mesurées pour les différentes tailles de grain sont interprétées comme étant dues au refroidissement après le pic du métamorphisme au cours duquel le cristal de diopside échange ses isotopes de l'oxygène et imprime un profil de concentration au bord.

Pour ce faire, j'ai repris les données de l'échantillon 1 d'Edwards et Valley (1998) en considérant la diffusion anisotrope dans une sphère¹⁸ de diopside dans une matrice infinie de calcite¹⁹ où $D_a = D_c = 1.10^{-10} \times \exp(-259000/RT)$ et $D_b = 1.10^{-11} \times \exp(-259000/RT)$ (Ingrin et al., 2001). La boîte qui limite l'espace de calcul est subdivisée en $37 \times 37 \times 37$ cellules élémentaires. Pour chaque simulation, à $t = 0$, l'échantillon est supposé homogène, la concentration de $\delta^{18}\text{O}$ est égale à 23,04 ‰²⁰. En dehors du cristal, i.e. au bord, la valeur en $\delta^{18}\text{O}$ est fonction de la température (donc du temps) et suit la loi suivante :

$$C_{out}(T_{(t)}) = C_o - \left(\left[\delta^{18}O_{calcite} - \delta^{18}O_{diopside} \right]_{T_{(t)}} - \left[\delta^{18}O_{calcite} - \delta^{18}O_{diopside} \right]_{T_o} \right)$$

¹⁸ Forme justifiée par le fait que la majorité des échantillons de diopside des Highlands des Adirondacks sont naturellement de forme très arrondie

¹⁹ Dans le cas naturel, deux minéraux constituent essentiellement la roche : la calcite (84 %) et le diopside (12%) (Edwards et Valley, 1998). Les coefficients de diffusion de l'oxygène dans la calcite étant beaucoup plus élevés que ceux dans le diopside (Farver, 1994), je suppose, comme les auteurs antérieurs, que la calcite se rééquilibre très rapidement par rapport au diopside. À la vue des proportions de calcite par rapport au diopside et les faibles quantités de ^{18}O affectées par la rétrogression, on peut considérer le réservoir de calcite comme infini. Le rapport isotopique $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite ne varie pas au cours de la rétrogression. Ce fait est, par ailleurs, confirmé par les analyses d'Edwards et Valley (1998) qui mettent en évidence une concentration homogène dans la phase calcite.

²⁰ Correspondant à la valeur de $\delta^{18}\text{O}$ mesurée au centre des échantillons de diopside et à la valeur vers laquelle tend la concentration moyenne en $\delta^{18}\text{O}$ pour les grains de plus grande taille, dans Edwards et Valley (1998).

Avec C_0 la concentration homogène à $t = 0$, T_0 la température au temps $t = 0$ (i.e. au pic du métamorphisme) et $[\delta^{18}O_{\text{calcite}} - \delta^{18}O_{\text{diopside}}]_{T(t)} = \frac{2,37 \times 10^6}{T(t)^2}$ (Chiba et al., 1989).

Le domaine de température considéré est délimité par la température au pic du métamorphisme (voir chapitre IV, paragraphe 1.1) $T_0 = 1043$ K et la température final du calcul $T_f = 843$ K, température assez basse pour considérer que l'oxygène ne diffuse plus dans le diopside. L'évolution de la température, ici le refroidissement, en fonction du temps suit une loi linéaire de la forme :

$$T_{(t)} = T_0 - s \times t$$

avec s la vitesse du refroidissement ($[K.Ma^{-1}]$).

La figure 5.26 montre l'évolution de la concentration moyenne en $\delta^{18}O$ des grains de diopside en fonction de la taille de grain. Ces données sont interprétées par la modélisation de la diffusion 3D dont les paramètres de simulation sont décrits précédemment. Plusieurs vitesses de refroidissement ont été testées pour ajuster au mieux les données expérimentales, la figure 5.26 présente les courbes calculées qui s'ajustent au mieux à ces données. Trois courbes calculées sont représentées sur chacun des graphiques : la courbe en trait plein représente la courbe qui ajuste le mieux l'ensemble des données, les deux courbes en tiret forment l'enveloppe des courbes calculées acceptables. Cette enveloppe donne la précision sur la détermination des vitesses de refroidissement.

Les simulations présentées dans la figure 5.26 montrent que les diopsides ont été exhumés à des vitesses faibles de l'ordre du degré par million d'années. Les simulations donnent une valeur de vitesse de refroidissement qui est la suivante :

$$0,4K.Ma^{-1} < s < 1,5K.Ma^{-1}$$

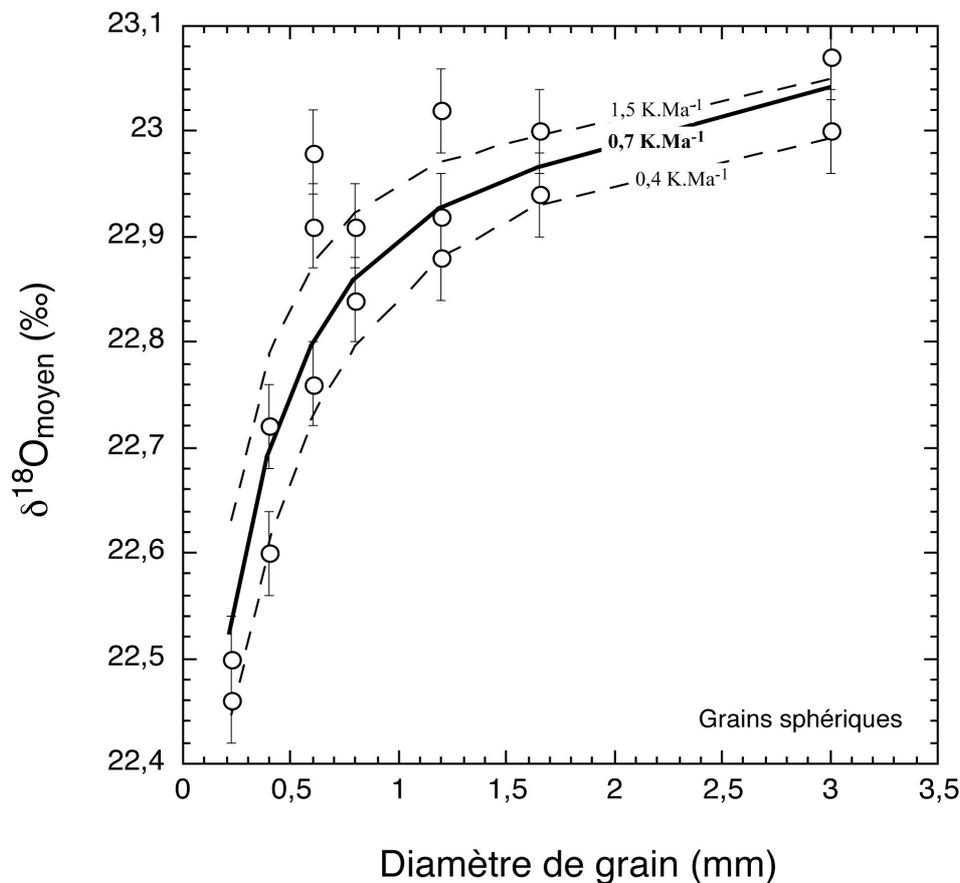


Figure 5.26 : Modélisation du refroidissement après le pic du métamorphisme à partir des données de $\delta^{18}\text{O}$ mesurées par Edwards et Valley (1998) dans l'échantillon 1 provenant de la région des Highlands dans le massif des Adirondacks. Les courbes modèles ont été calculées à l'aide du modèle numérique présenté dans cette thèse en considérant trois vitesses de refroidissement différentes ($s = 0,4 - 0,7 - 1,5 \text{ K/Ma}$). Les conditions de modélisation sont explicitées dans le texte.

V.4.5 Discussion

Vitesses de diffusion et homogénéité en $\delta^{18}\text{O}$

La valeur du coefficient de diffusion obtenu pour l'inter-diffusion Al – Si ($2 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est en très bon accord avec les extrapolations des données expérimentales de Jaoul et al. (1991) et Bějina et Jaoul (1996) (Figure 5.24). L'extrapolation des lois de diffusion expérimentales pour l'oxygène à 1043 K à partir des données de Elphick et Graham (1990) et

Ingrin et al. (2001) pour toutes les directions et de Farver (1989) pour la direction perpendiculaire à [100] donne des coefficients de diffusion comparables à ceux de l'inter-diffusion Al – Si ; alors que les données de diffusion de Ryerson et McKeegan (1994) fournissent des valeurs plus faibles (Figure 5.24). Seule l'extrapolation des données expérimentales de Farver (1989) le long de la direction [001] donne des coefficients de deux ordre de grandeur plus grand que les coefficients de l'inter-diffusion Al – Si (Figure 5.24). Pour ces données, la possibilité d'un artefact a déjà été discutée dans Ingrin et al. (2001). Les données de Farver ont été acquises en condition de saturation en eau, cette condition est très éloignée des conditions qui règnent lors d'un métamorphisme de type granulitique. Les expériences réalisées en condition « sèche » de Ryerson et McKeegan (1994) et, de Ingrin et al. (2001) se rapprochent plus des conditions du métamorphisme de type granulitique. Ainsi, l'effet du métamorphisme Grenvillien²¹ à 1043 K sur n'importe quelle zonation préexistante de $\delta^{18}\text{O}$ devrait être le même que celui qui affecte les profils d'aluminium et de silicium : la longueur totale de diffusion de l'oxygène durant le pic de $\delta^{18}\text{O}$ observée a été acquise durant la croissance cristalline et a subi peu de variations par diffusion lors métamorphisme granulitique.

Implications géologiques

Connaissant l'histoire polymétamorphique complexe du massif des Adirondacks, il n'est pas surprenant que les diopsides aient enregistré une zonation en aluminium antérieurement au métamorphisme Grenvillien. La préservation de la zonation acquise lors de la cristallisation du diopside permet d'identifier trois étapes différentes de l'évolution du marbre²² en relation avec l'infiltration de fluides :

- (1) Une cristallisation des cœurs des diopsides avec des compositions en aluminium localement hétérogènes dues à une circulation restreinte des fluides ou à une composition locale différente mais à $\delta^{18}\text{O}$ constant.

²¹ Voir chapitre IV, paragraphe 1.1

²² D'où sont issus les monocristaux de diopside

- (2) Une infiltration de fluide à grande échelle qui est à l'origine de la cristallisation homogène des diopsides sur leur pourtour tant pour l'Al que pour $\delta^{18}\text{O}$.
- (3) Enfin, l'application du métamorphisme régional de type granulitique n'a pas modifié les valeurs homogènes en $\delta^{18}\text{O}$ des diopsides mais a, par contre, étalé les profils Al-Si originels acquis lors de la cristallisation.

Durant les trois étapes décrites ci-dessus, il n'y a pas de changement significatif de la composition en $\delta^{18}\text{O}$. Le changement brutal de la composition en aluminium dans les diopsides entre l'étape (1) et (2) suggère que l'infiltration de fluide généralisée est corrélée à un événement brutal, probablement durant le métamorphisme de contact lié à l'intrusion de l'anorthosite.

Enfin, l'interprétation des données d'Edwards et Valley (1998), pour l'échantillon 1 (Figure 5.26) provenant de la région des Highlands, montre que le refroidissement après le pic du métamorphisme s'est fait à pour une vitesse de l'ordre du degré par millions d'années, plus vraisemblablement $0,7 \text{ K.Ma}^{-1}$ ($0,4 \text{ K.Ma}^{-1} < s < 1,5 \text{ K.Ma}^{-1}$). Dans la thèse de Pacaud (1999) et dans Edwards et Valley (1998), les auteurs avaient estimé cette même valeur à 4 K/Ma . La différence observée entre la vitesse de refroidissement calculée dans cette thèse et celle calculée dans la thèse de Pacaud (1999) est attribuée au fait que, dans cette étude, les données d'Edwards et Valley (1998) sont traitées en 3D ce qui a, non seulement permis d'intégrer l'effet 3D, mais également l'effet de l'anisotropie de diffusion de l'oxygène pour une interprétation fiable des valeurs moyennes de $\delta^{18}\text{O}$ mesurées par Edwards et Valley (1998).

Conclusion générale

Dans cette thèse, je me suis essentiellement intéressé aux zonations induites par le processus de diffusion. Les profils de diffusion peuvent être mesurés par différentes techniques suivant la nature des éléments considérés telles la microsonde électronique pour ^{18}O et D, la microscopie infrarouge pour H et la sonde ionique pour les majeurs et certains éléments traces. Dans certains cas, pour des raisons de conditions d'analyse (épaisseur des échantillons, limite de détection, résolution spatiale...) la mesure constitue en elle même un premier challenge. Cependant, l'amélioration continue des moyens analytiques tant au niveau de la résolution spatiale que du seuil de détection, permet d'avoir accès à des zonations de plus en plus fines à l'échelle du grain. Ceci ouvre de nouvelles perspectives pour l'utilisation des profils mesurés pour comprendre l'histoire métamorphique des roches. D'ailleurs, des profils de diffusion mesurés dans des cas naturels sont de plus en plus fréquemment rapportés dans la littérature (Usuki, 2002 ; Vielzeuf et al., 2005 ; Demouchy et al., 2006 ; Peslier et Luhr, 2006).

L'interprétation de ces profils se fait par l'intermédiaire de simulation de profils « synthétiques ». L'ajustement du profil synthétique (pour lequel l'utilisateur contrôle les paramètres d'évolution) permet d'extraire l'information contenue dans les profils de diffusion mesurés.

Nous avons développé un nouveau modèle numérique qui permet de rendre compte de la diffusion 3D pour une large gamme d'applications. À notre connaissance, un tel modèle n'est actuellement pas disponible dans le domaine des Sciences de la Terre. Ce modèle, qui utilise la méthode des éléments finies pour approximer la solution de l'équation différentielle de la

diffusion en utilisant un algorithme nommé « algorithme de désintégration » ou « splitting-up » (Yanenko, 1968) qui ne fait intervenir que des opérateurs implicites. Ainsi, le modèle numérique de diffusion présenté dans cette thèse permet :

- De prendre en compte l'anisotropie de diffusion observée dans de nombreux minéraux.
- De générer un large choix de formes de cristal
- De considérer n'importe quelle distribution initiale de concentration de l'espèce chimique considérée avant sa diffusion dans la structure cristalline.
- De faire évoluer la concentration de surface en fonction du temps.
- De choisir, sans restriction, la fonction de température en fonction du temps.

La seconde partie de cette thèse est consacrée à l'application du modèle créé à des cas expérimentaux ou naturels afin de mettre en évidence la force de ce nouvel outil pour l'interprétation des profils de diffusion.

Nous avons, dans un premier temps, appliqué ce modèle à l'échange H-D dans un monocristal de diopside (Oural, Russie) afin de confirmer les coefficients de diffusion précédemment calculés par Hercule et Ingrin (1999) et de valider le modèle 3D pour des conditions de diffusion anisotrope. L'interprétation des profils de diffusion mesurés par microscopie infra rouge (LMTG, Toulouse) à travers tous le cristal montrent, d'une part, que le modèle est efficace et fiable pour décrire la diffusion anisotrope dans

un monocristal et d'autre part qu'il est maintenant facile, à partir de quelques expériences et quelques profils de diffusion de déduire les coefficients de diffusion pour chaque direction cristallographique. La modélisation 3D des profils de diffusion confirme également que, au moins jusqu'à 25 h de recuit, l'hypothèse de diffusion 1D utilisée par Hercule et Ingrin (1999) était effectivement justifiée pour des mesures au centre du cristal.

Dans un deuxième temps, le modèle 3D a été appliqué à l'échange H-D dans la tourmaline (type elbaïte, Mine de Hyakule, Népal) afin de mesurer les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans ce minéral en fonction des directions cristallographiques. Deux types de mesures ont été réalisés à l'aide de la microscopie infra rouge (LMTG, Toulouse) : soit des mesures des profils de diffusion près des bords pour pouvoir déterminer simultanément les coefficients de diffusion suivant les trois axes cristallographiques considérés, soit des mesures ponctuelles au centre des échantillons afin de valider les résultats obtenus à partir des profils de diffusion. L'approche 3D a permis de mettre en évidence l'anisotropie de diffusion de l'hydrogène dans la tourmaline. L'hydrogène diffuse environ deux à trois fois plus rapidement dans la direction [001] que dans les directions [100] et [010]* pour le domaine de température étudié (973 K – 1073 K). Les lois de diffusion obtenues sont les suivantes :

$$D_{[100]}(m^2 \cdot s^{-1}) = D_{[010]^*}(m^2 \cdot s^{-1}) = 10^{(-11,0 \pm 0,9)} \exp\left(\frac{-(90,0 \pm 18,3 kJ \cdot mol^{-1})}{RT}\right)$$

$$D_{[001]}(m^2 \cdot s^{-1}) = 10^{(-9,0 \pm 2,1)} \exp\left(\frac{-(123,0 \pm 41,4 kJ \cdot mol^{-1})}{RT}\right)$$

La comparaison avec les coefficients de diffusion calculés dans des tourmalines appartenant à des séries différentes (Guo et Qian, 1997 pour la schorlite et Blamart et al., 1986 pour la solution schorlite – dravite) montre que les lois de diffusion dépendent fortement de la composition. L'hydrogène diffuse dans l'elbaite au minimum un ordre de grandeur plus rapidement que dans la schorlite et environ deux ordres de grandeur plus rapidement que dans la dravite. Néanmoins, l'énergie d'activation calculée pour la diffusion de l'hydrogène dans la schorlite et dans l'elbaite sont comparables. Ainsi, en traduisant ces différences de vitesse de diffusion en terme de température de fermeture, la tourmaline de type elbaite peut être affectée par les fluides tardifs de basse température lors de la diagenèse ou de la formation des gîtes métallifères, contrairement aux conclusions de Guo et Qian (1997) considérant la tourmaline de type schorlite.

La troisième application présentée dans cette thèse est l'échange H-D dans une poudre de lawsonite (Tiburon, California, USA). Lors de cette étude, les données de diffusion issues de Marion et al. (2001) ont été retraitées en prenant compte de l'anisotropie de diffusion mis en évidence par Libowitzky et Rossman (1997). N'ayant pas de contraintes sur la diffusivité suivant la direction [010], deux cas extrêmes ont été considérés : $D_{[010]} = D_{[001]}$ ou $D_{[010]} = D_{[100]}$. Dans ces deux cas, l'interprétation 3D des courbes de pertes moyennes en hydrogène en fonction du temps de recuit a permis de déterminer les lois de diffusion pour les deux directions [100] et [001]. En considérant une énergie d'activation égale à celle estimée par Marion et al. (2001) (80 kJ.mol^{-1}) :

$$D_{[100]}(m^2.s^{-1}) = [(2,52 \pm 0,5) \times 10^{-10}] \exp\left(\frac{-80 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right)$$

$$D_{1001}(m^2 \cdot s^{-1}) = [(7,66 \pm 0,5) \times 10^{-9}] \exp\left(\frac{-80kJ \cdot mol^{-1}}{RT}\right)$$

Cette application montre l'utilité de la modélisation 3D pour l'interprétation des données expérimentales de diffusion mesurées à partir de poudre.

Le modèle 3D développé a également été utilisé pour l'étude d'un cas naturel : les diopsides de la région des Highlands dans le massif des Adirondacks (NY, USA). Des profils de diffusion de l'aluminium et de l'oxygène ont été mesurés dans trois de ces échantillons à l'aide de la microsonde électronique (LMTG, Toulouse) et de la microsonde ionique de l'Université de Madison (Wisconsin, USA). Les profils de diffusion d'aluminium ont été interprétés en reproduisant fidèlement les formes cristallines des échantillons étudiés. Il en résulte que la zonation en aluminium observé au cœur du cristal a préservé l'histoire de la croissance cristalline du diopside et qu'elle n'est pas le résultat d'un échange postérieur entre le cristal et son environnement. Il est montré que l'effet du réchauffement lors du métamorphisme granulitique subi par la roche, n'a fait qu'étaler les profils d'aluminium originels qui avaient à l'origine une forme de « créneau ». Le résultat de ces simulations suggère deux étapes de cristallisation :

- (1) Les cœurs ont cristallisé à partir d'environnements locaux différents qui s'exprime par des cœurs de compositions variées.
- (2) Un changement brutal des conditions de cristallisation affectant tous les cristaux qui a conduit à des bords de concentration homogène.

Les simulations des profils de diffusion de l'aluminium permettent de contraindre le coefficient de diffusion du couple Al – Si dans le diopside à la température du pic du métamorphisme à la valeur suivante :

$$8 \times 10^{-25} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} < D_{\text{Al-Si}}^{1043\text{K}} < 8 \times 10^{-24} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Plus vraisemblablement $D_{\text{Al-Si}}^{1043\text{K}} = 2 \times 10^{-24} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Les simulations effectuées suggèrent également que la diffusion de l'aluminium dans le diopside pourrait être anisotrope, la diffusivité la plus rapide serait suivant la direction des chaînes silicatées (direction [001]).

Contrairement aux analyses des profils d'aluminium, les mesures réalisées à la microsonde ionique mettent en évidence que la concentration en isotope de l'oxygène est homogène (variation de concentration $< 0,2 \text{ ‰}$) du cœur vers les $150 \text{ }\mu\text{m}$ près du bord et n'a pas changé au cours de la cristallisation. L'hypothèse d'une composition homogène en $\delta^{18}\text{O}$ avant et pendant le métamorphisme Grenvillien (Edwards et Valley, 1998) est donc ici vérifiée. Cette vérification donne une contrainte fiable pour réinterpréter, avec ce nouveau modèle 3D, les données d'Edwards et Valley (1998) qui décrivent la concentration moyenne en $\delta^{18}\text{O}$ des grains de diopsides, provenant de la région des Highlands du massif des Adirondacks, en fonction de la taille de grain, en prenant en compte l'anisotropie de diffusion mis en évidence par Ingrin et al. (2001) et l'effet 3D.

Les calculs réalisés montrent qu'après le pic du métamorphisme de type granulitique, ces échantillons se sont refroidis à la vitesse suivante :

$$0,4K.Ma^{-1} < s < 1,5K.Ma^{-1}$$

Ces résultats ont permis d'identifier trois étapes d'évolution du marbre, d'où sont issus les monocristaux de diopside, en relation avec l'infiltration fluide :

- (1) Cristallisation des cœurs des diopsides avec des compositions en aluminium localement hétérogènes dues à une circulation restreinte des fluides ou à une composition locale différente mais à $\delta^{18}O$ constant.
- (2) Infiltration d'un fluide à grande échelle qui est à l'origine de la cristallisation homogène des diopsides sur leur pourtour tant pour Al que pour $\delta^{18}O$.
- (3) Enfin, l'application du métamorphisme régional de type granulitique n'a pas modifié les valeurs homogènes en $\delta^{18}O$ des diopsides mais a, par contre étalée les profils Al-Si originels acquis lors de la cristallisation.

Le changement brutal de la composition en aluminium dans les diopsides entre l'étape (1) et (2) suggère que l'infiltration de fluide généralisée est corrélée à un événement brutal, probablement durant le métamorphisme de contact lié à l'intrusion de l'anorthosite.

Les applications présentées ci-dessus montrent le potentiel du modèle 3D de diffusion développé dans cette thèse à l'étude fine des profils de diffusion dans les cas expérimentaux et naturels. De nombreuses autres applications de ce modèle sont envisagées.

Bibliographie :

- Adda Y. and Philibert J. (1966) La diffusion dans les solides. Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires, tome I et tome II, Presses Universitaires de France, Paris.
- Andrut M., Brandstatter F., Beran A. (2003) Trace hydrogen zoning in diopside. *Mineralogy and Petrology*, 78, 231-241.
- Attendorf H.G. and Bowen R. (1997) Radioactive and stable isotope geology. Chapman & Hall, New York.
- Béjina, F. and Jaoul, J. (1996) Silicon self-diffusion in quartz and diopside measured by nuclear microanalysis methods, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 97, 145-162.
- Bell D.R. and Rossman G.R. (1992) Water in the earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals. *Science*, 255, 1391-1397.
- Blamart D., Pichavant M. and Sheppard S.M.F. (1989) Détermination expérimentale du fractionnement isotopique D/H entre tourmaline et eau à 600, 500°C et 3kbar. *C. R. Académie des Sciences de Paris*, 308, série II, 39-44.
- Bohlen S.R. et Essene E.J. (1978) Igneous pyroxenes from metamorphose anorthosite massifs. *Contribution to Mineralogy Petrology*, 65, 433-442.
- Bohlen S.R., Valley J.W., Essene E.J. (1985) Metamorphism in the Adirondacks I. *Petrology*, pressure and temperature. *Journal of Petrology*, 26, 971-992.
- Bottinga Y. and Javoy M. (1973) Comments on oxygen isotope geothermometry. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 20, 250-265.
- Carslaw H.S. et Jaeger J.C. (1959) Conduction of heat in solids. Oxford Science Publications, 2nd Ed., Oxford, pp 510.

- Chiba H., Chacko T., Clayton R.N., Goldsmith J.R. (1989) Oxygen isotope fractionations involving diopside, forsterite, magnetite and calcite : Application to geothermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 2985-2995.
- Clechenko C.C. and Valley J.W. (2003) Oscillatory zoning in garnet from the Willsboro wollastonite skarn, Adirondack Mts, New York: a record of shallow hydrothermal processes preserved in a granulite facies terrane. *Journal of Metamorphic Geology*, 21, 771-784.
- Costa F., Chakraborty S. and Dohmen R. (2003) Diffusion coupling between trace and major elements and a model for calculation of magma residence times using plagioclase. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 2189-2200.
- Coogan L.A., Hain A., Stahl S. and Chakraborty S. (2005) Experimental determination of the diffusion coefficient for calcium in olivine between 900°C and 1500°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 3683-3694.
- Crank J. (1975) *The mathematics of diffusion*. Oxford Science Publications, 2nd Ed., Oxford, 414 pp.
- Daniel I., Fiquet G., Gillet P., Schmidt M.W. and Hanfland M. (2000) High-pressure behaviour of lawsonite: A phase transition at 8.6 GPa. *European Journal of Mineralogy*, 12 (4), 721 – 734.
- Dodson M.H. (1973) Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology.*, 40, 259-274
- Deloule E., Albarède F. and Sheppard S.M.F (1991) Hydrogen isotope heterogeneities in the mantle from ion probe analysis of amphiboles from ultramafic rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 105, 543-553.
- Demouchy S., Jacobsen S.D., Gaillard F. and Stern C.R. (2006) Rapid magma ascent recorded by water diffusion profiles in mantle olivine. *Geology*, 34, 429-432.

-
- Dimanov A. and Jaoul O. (1998) Calcium self-diffusion in diopside at high temperature : implication for transport properties. *Physics and Chemistry for Minerals*, 26, 116-127.
- Dodson M.H. (1973) Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 40, 259-274.
- Duchêne S., Albarède F. and Lardeaux F. (1995) Cooling rates in eclogites as estimated from modelling of diffusion in minerals. *Terra Abstracts*, 7, 152.
- Edwards K.J. et Valley J.W. (1998) Oxygen isotope diffusion and zoning in diopside : the importance of water fugacity during cooling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(13), 2265-2277.
- Eiler, J.M., Baumgartner, L.P. and Valley, J.W. (1992) Numerical modeling of diffusive exchange of stable isotopes in the lithologic settings. *Geological Society of America*, abstract w. prog., 23, A447.
- Eiler, J.M., Baumgartner, L.P. and Valley, J.W. (1992) Intercrystalline stable isotope diffusion: a fast grain boundary model. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 112, 543-557.
- Eiler J.M., Valley J.W., Baumgartner L.P. (1993) A new look at stable isotope thermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2571-2583.
- Eiler J.M., Valley J.W., Graham C.M., Baumgartner L.P. (1995) Ion microprobe evidence for the mechanisms of stable isotope retrogression in high-grade metamorphic rocks. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 118, 365-378.
- Elphick, S.C. and Graham, C.M. (1990) Hydrothermal oxygen diffusion in diopside at 1Kb, 900-1200°C, a comparison with oxygen diffusion in forsterite and constraints on oxygen isotope disequilibrium in peridotite nodules. *Terra Abstract*, 7, 72 (abstr.).

- Faure G. (1986) Principles of isotope geology. 2nd ed., John Wiley & Sons.
- Farver J.R. (1989) Oxygen self-diffusion in diopside with application to cooling rate determinations. *Earth and Planetary Sciences Letters.*, 92, 386-396.
- Freer R., Wright K., Kroll H. and Gottlicher J. (1997) Oxygen diffusion in sanidine feldspar and a critical appraisal of oxygen isotope-mass effect measurement in non cubic materials. *Philosophical Magazine A*, 75, N°2, 485-503.
- Giletti B.J. and Casserly J.E.D. (1994) Strontium diffusion kinetics in plagioclase feldspars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 3785-3797.
- Graham C.M. (1981) Experimental hydrogen isotope studies III : Diffusion of hydrogen in hydrous minerals, and stable isotope exchange in metamorphic rocks. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 76, 216-228.
- Graham C.M., Harmon R.S. and Sheppard S.M.F. (1984) Experimental hydrogen isotope studies :hydrogen isotope exchange between amphibole and water. *American Mineralogist*, 69, 128-138.
- Grove T.L., Baker M.B. and Kinzler R.J. (1984) Coupled CaAl-NaSi diffusion in plagioclase feldspar :Experiments and applications to cooling rate speedometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2113-2121.
- Grotthus, C.T.J. (1806) *titre inconnu*. *Annales de Chimie*, LVIII, 54.
- Guo J. and Qian Y. (1997) Hydrogen isotope fractionation and hydrogen diffusion in the tourmaline-water system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 4679-4688.
- Hercule S. et Ingrin J. (1999) Hydrogen in diopside : Diffusion, kinetics of extraction-incorporation, and solubility. *Amer. Mineral.*, 84, 1577-1587.
- Ingrin J., Pacaud L., Jaoul O. (2001) Anisotropy of oxygen diffusion in diopside. *Earth and Planetary Sciences Letters.*, 192, 347-361.

- Ingrin J. et Skogby H. (2000) Hydrogen in nominally anhydrous upper-mantle minerals : concentration levels and implications. *Eur. J. Mineral.*, 12, 543-570.
- Ingrin J., Hercule S. and Charton T. (1995) Hydrogen diffusion in diopside : results of dehydration experiments . *Journal of Geophysical Research*, 100, 15489 – 15499.
- Jaoul O. et B ejina F. (2001) Diffusion and geophysics : geospeedometry and compensation rule. In: Limoge Y., Bocquet J.L. (Eds.), *Defect and diffusion forum*, 194-199. Scitec publications, Switzerland, 983-1000.
- Jaoul, O. and B ejina, F. (2005) Empirical determination of diffusion coefficients and geospeedometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 1027-1040.
- Jaoul, O. and Sautter, V. (1999) A new approach to geospeedometry based on the “compensation law”. *Physics for the earth and planetary interiors*, 110, 95-114.
- Jaoul, O., Sautter, V., and Abel, F. (1991) Nuclear microanalysis: a powerful tool for measuring low atomic diffusivity with mineralogical application. In *Diffusion, Atomic ordering and Mass Transport. Selected Topics in Geochemistry. Advances in Physical Geochemistry*, J. Ganguly editor, Springer-Verlag, New York, pp. 198-220
- Johnson E.A., Rossman G.R., Dyar M.D., Valley J.W. (2002) Correlation between OH concentration and oxygen isotope diffusion rate in diopside from the Adirondack mountains, New York. *American Mineralogist*, 87, 899-908.
- Lasaga A.C. (1983) Geospeedometry : an extension of geothermometry, in *advances in physical geochemistry, kinetics and equilibrium in mineral reactions*. 3, 81-114, Springer, Heidelberg.
- Lasaga A.C., Richardson S.M. and Holland H.D. (1977) The mathematics of cation diffusion and exchange between silicate minerals during retrograde metamorphism. In *Energetics of Geological Processes* (ed. S.K. Saxena, S. Bhattacharji). 358-388, Springer Verlag, New York.

- LaTourette T. and Wassenburg G.J. (1998) Mg diffusion in anorthite : Implications for the formation of early solar system planetesimals. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 158, 91-108.
- Levien L. and Prewitt C.T. (1981) High-pressure structural study of diopside. *American Mineralogist*, 66, 315-323.
- Libowitzky E. (1999) Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monatshefte Chemie*, 130, 1047-1059.
- Libowitzky E. and Rossman G.R. (1996) FTIR spectroscopy of lawsonite between 82 K and 325 K. *American Mineralogist*, 80, 1080 – 1091.
- Mackwell , S.J., Kohlstedt , D.L., (1990) Diffusion of hydrogen in olivine: implications for water in the mantle, *Journal of Geophysical Research*, 95, 5079-5088
- Marion S., Meyer H-W, Carpenter M. and Norby T. (2001) H₂O-D₂O exchange in lawsonite. *American Mineralogist*, 86, 1166 – 1169.
- McLelland, J.M., Bickford, M.E., Hill, B.M., Clechenko, C.C., Valley, JW., and Hamilton, M.A. (2004) Direct dating of Adirondack massif anorthosite by U-Pb SHRIMP analysis of igneous zircons: Implications for AMCG complexes. *Geological Society of America, Bull* 116: 1299-1317.
- McLelland J., Chiarenzelli J., Whitney P., Isachen Y. (1988) U-Pb zircon geochronology of the Adirondacks mountains and implications for their geologic evolution. *Geology*, 16, 920-924.
- McLelland J., Daly J.S., McLelland J.M. (1996) The Grenville orogenic cycle (ca. 1350-1000 Ma) : an Adirondack perspective. *Tectonophysics*, 265, 1-28.

- McLelland, J., Hamilton, M.S., Selleck, B., McLelland, J., Walker, D. and Orrell, S. (2001) Zircon U-Pb geochronology of the Ottawan orogeny, Adirondack highlands, New York: regional and tectonic implications. *Precambrian research*, 109, 39-72.
- Mezger K., Rawnsley C.M., Bohlen S.R., Hanson G.N. (1991) U-Pb garnet, sphene, monazite, and rutile ages : implications for the duration of high-grade metamorphism and cooling histories, Adirondack Mts., New York. *Journal of. Geology*, 99, 415-428.
- Miyamoto M., Monkawa A., Koizumi E. and Mikouchi T. (2004) Variable initial zoning profiles and Fe-Mg diffusion coefficients for olivine : Effects on cooling rates calculated by diffusion modeling in a pallasite. *Antartic Meteorite Research*, 17, 252-258.
- Morgan D.J., Blake S., Rogers N.W., DeVivo B., Rolandi G., Macdonald R. and Hawkesworth C.J. (2004) Time scales of crystal residence and magma chamber volume from modelling of diffusion profiles in phenocrysts : Vesuvius 1944. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 222, 933-946.
- Nakamoto K., Margoshes M. and Rundle R.E. (1955) Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 77, 6480-6486.
- Pacaud L., Ingrin J., Jaoul O. (1999) High temperature diffusion of oxygen in synthetic diopside measured by nuclear reaction analysis. *Mineralogical Magazine*, 63, 673-686.
- Pacaud L. (1999) Mesure de l'autodiffusion de l'oxygène et du magnésium dans le diopside et applications. *Thèse de l'université Paris XI, Orsay*, pp 169.
- Pawley A.R. (1994) The pressure and temperature stability limits of lawsonite : implications for H₂O recycling ion subduction zones. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 118, 99 – 108.
- Peslier A.H. and Luhr J.F. (2006) Hydrogen loss from olivines in mantle xenoliths from Simcoe (USA) and Mexico : mafic alkalic magma ascent rates and water budget of the sub-continental lithosphere. *Earth and Planetary Science Letter*, 242, 302-319.

-
- Philibert J. (1985) Diffusion et transport de matière dans les solides. Monographies de Physique. Les éditions de Physique de France. Les Ulis, France, pp 472.
- Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A. and Vetterling W.T. (1986) Numerical recipes. The art of scientific computing. Cambridge University Press, New York, pp 818.
- Putnis A. and McConnell J.D.C. (1980) Principles of mineral behaviour. Blackwell Sciences Publications.
- Qian Y. and Guo J. (1993) Study of hydrogen isotope equilibrium and kinetic fractionation in the ilvaite-water system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3073-3082
- Rumble D. (1982) Stable isotope fractionation during metamorphic devolatilization reactions. Dans *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 10, 327-353.
- Ryerson F.J. and McKeegan K.D. (1994) Determination of oxygen self diffusion in akermatite, anorthite, diopside, and spinel : implications for oxygen isotopic anomalies and the thermal histories of Ca-Al-rich inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 3713-3734.
- Schmidt, M. W., and S. Poli (1998), Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation, *Earth Planetary Science Letter*, 163, 361-379.
- Smith D. and Wilson C.R. (1985) Garnet – olivine equilibration during cooling in the mantel. *American Mineralogist*, 70, 30-39.
- Stalder R. and Skogby H. (2003) . Hydrogen diffusion in natural and synthetic orthopyroxene. *Physics and Chemistry for Minerals*. 711. 30, 12–19.
- Usuki T. (2002) Anisotropic Fe-Mg diffusion in biotite. *American Mineralogist*, 87, 1014-1017.

- Valley, J.W. (2001) Stable isotope thermometry at high temperature In: Valley JW, Cole DR (eds) Stable isotope geochemistry. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 43, 365-414.
- Valley J.W. et Essene E.J. (1980) Akermanite in the Cascade Slide xenolith and its significance for regional metamorphism in the Adirondacks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 74, 143-152.
- Vielzeuf D., Veschambre M. and Brunet F. (2005) Oxygen isotope heterogeneities and diffusion profile in composite metamorphic-magmatic garnet from the Pyrenees. *American Mineralogist*, 90, 463-472.
- Xia Q.-K., Dallai L. and Deloule E. (2004) Oxygen and hydrogen isotope heterogeneity of clinopyroxene megacrysts from Nushan Volcano, SE China. *Chemical Geology*, 209, 137-151.
- Xia Q.-K., Deloule E., Wu Y.-B., Chen D.-G. and Cheng H. (2002) Anomalously high δD in the mantle. *Geophysical Research Letters*, 29(21), 2008, doi:10.1029/2001GL013887, 2002.
- Yanenko, N.N. (1968) Méthode à pas fractionnaires: résolutions de problèmes polydimensionnels de physique mathématique. Translated by P.A. Nepomiastchy. A. Colin editor, collection Intersciences (Paris); pp 205.
- York D. (1966) : Least-squares fitting of a straight line. *Canadian Journal of Physics* 44: 1079–1086

Liste des figures :

Figure.....	Page
Figure 1.1 :	20
Profils de diffusion – Compétition entre vitesse de diffusion et vitesse de refroidissement. a.) La diffusion est rapide par rapport au refroidissement, b.) la diffusion est très lente par rapport au refroidissement, c.) cas médian le monocristal de diopside enregistre des profils de diffusion.	
Figure 1.2 :	22
Absorbance des pics de OH mesurée dans deux olivines mantelliques de Simcoe (Washington, USA) en fonction de la position dans les monocristaux et à chaque fois pour deux directions de polarisation différentes. Les analyses ont été faites d'un bord à l'autre des grains. Les courbes en pointillés sont des courbes de tendance et non pas des courbes de modélisation. Reproduit à partir de Peslier et Luhr (2006).	
Figure 1.3 :	22
Concentration d'eau (en ppm d'H ₂ O par unité de masse) mesurée dans des olivines d'origine mantellique (extraites du basalte de Pali – Aike en Patagonie, Chili) par microscopie infrarouge en fonction de la position dans les monocristaux le long de deux orientation cristallographique distincte ([100] et [001]). Ces graphiques montrent des zonations prononcées en OH : près des bords, les olivines sont appauvries en groupements OH. Reproduit à partir de Demouchy et al. (2006).	
Figure 1.4 :	26
Composition moyenne en $\delta^{18}\text{O}$ mesurée dans deux diopsides extraits d'un marbre du massif des Adirondacks (NY, USA) en fonction de la taille de grain. L'échantillon 1 provient de la région des Highlands et l'échantillon 8 de la région des Lowlands. Reproduit à partir de Edwards et Valley (1998).	

- Figure 1.5 :** **28**
- Comparaison des profils de Mg/(Mg+Fe) mesurés dans la biotite et le grenat en contact en fonction de θ qui est l'angle entre la normale au plan (001) de la biotite et l'interface avec le grenat. Dans le but de comparer les profils, les mesures de Mg/(Mg+Fe) dans la biotite ont été normalisées à la composition mesurée au point situé le plus loin de l'interface biotite/grenat. Pour le grenat, les mesures de Mg/(Mg+Fe) ont été normalisées à la composition mesurée en son cœur. a. petits θ ($8 - 18^\circ$), b. θ intermédiaire (47°), c. grands θ ($73 - 88^\circ$). On voit que pour les petits angles, la diffusion du couple Mg-Fe dans la biotite est plus rapide que pour les grands angles. Modifié de Usaki (2002)
- Figure 2.1 :** **41**
- Représentation schématique des principaux mécanismes de diffusion. 1) échange simple, 2) échange cyclique, 3) échange lacunaire, 4) échange interstitiel direct, 5) échange interstitiel indirecte.
- Figure 3.1 :** **53**
- Discretisation d'un domaine continu en sous-domaines discrets. Chaque $C_{(x,y,z)}^t$ est situé au centre d'une cellule élémentaire parallélépipédique de taille $\Delta x \times \Delta y \times \Delta z$.
- Figure 3.2 :** **59**
- Le principe du « pochoir ». Méthode pour générer des formes de monocristaux dont les limites physiques ne peuvent pas être identiques aux faces de la boîte cubique qui limitent l'espace de calcul : ici, l'exemple de la sphère.
- Figure 3.3 :** **63**
- Concentration normalisée calculée dans une plaque infinie en fonction de la position dans le cristal du centre au bord (voir texte pour les conditions du calcul). La simulation numérique 3D a été réalisée dans des conditions qui permettent la comparaison avec le cas analytique 1D (Voir texte). Les calculs issus de la modélisation numérique 1D et les calculs issus de la modélisation numérique 3D sont superposés.

-
- Figure 3.4 :** 65
Evolution de la concentration moyenne de la substance diffusante dans une sphère en fonction du temps (voir le texte pour les conditions de calcul). Les calculs issus de la modélisation analytique et les calculs issus de la modélisation numérique 3D se superposent.
- Figure 3.5 :** 66
Evolution de la concentration moyenne normalisée calculée dans un sphère (voir le texte pour les conditions de calcul) et le temps de calcul machine correspondant en fonction du nombre de cellule élémentaires (N) suivant une direction de l'espace. La valeur de la concentration moyenne calculée par la méthode analytique dans le cas d'une sphère est de 0,35 (trait de couleur horizontal).
- Figure 4.1 :** 78
Le massif des Adirondacks (NY, USA). Localisation des échantillons dans la région des Highlands. Les régions en grisées représentent les intrusions anorthositiques.
- Figure 4.2 :** 78
Monocristaux de diopside de la région des Highlands du massif des Adirondacks après leur extraction de leur matrice de calcite.
- Figure 4.3 :** 81
Echantillon de diopside de l'Oural (Russie) étudié dans cette thèse. L'échantillon est orienté suivant le plan (010) (taille : $2008 \times 310 \times 2740 \mu\text{m}^3$).
- Figure 4.4 :** 83
Monocristaux de tourmaline de la mine de Hyakule (Népal), dans lesquels les six échantillons étudiés dans cette thèse ont été taillés. a. Cristal TNV1 dans lequel j'ai taillé trois échantillons, deux perpendiculairement à [001] et un perpendiculairement à [100]*. b. Cristal TNV1 dans lequel j'ai taillé trois échantillons, deux perpendiculairement à [100]* et un perpendiculairement à [001].

Figure 4.5 :	85
Schéma du four utilisé pour les expériences de recuit sous atmosphère deutérée.	
Figure 4.6 :	88
Schéma de la sonde ionique IMS_1270 (d'après CRPG, Nancy)	
Figure 4.7 :	90
Schéma illustrant la corrélation entre intensité de la radiation IR incidente et entre intensité de la radiation IR transmise	
Figure 4.8 :	93
Schéma présentant le principe du spectromètre à transformée de Fourier.	
Figure 5.1 :	99
Evolution des spectres FTIR en fonction du temps de recuit au centre de l'échantillon	
Figure 5.2 :	100
Mesures et calculs de la concentration normalisée de H et D dans un cristal de diopside de l'Oural (Russie) recuit 10 heures à 913 K. a. : Distribution de la concentration normalisée OD calculée à travers tout le cristal. b. : Photographie de l'échantillon de diopside sur laquelle est reportée la cartographie de la concentration normalisée OD, mesurée pour un quart de cristal. c., d., e. : profils mesurés et calculés pour H et D. Les profils calculés pour H et D sont extraits de la distribution de H et D calculée à travers le cristal entier pour les directions [001] (c) et [100]* (d) et, suivant la diagonale (d).	
Figure 5.3 :	101
Mesures et calculs de la concentration normalisée de H et D dans un cristal de diopside de l'Oural (Russie) recuit 25 heures à 913 K. a. : Distribution de la concentration normalisée OH calculée à travers tout le cristal. b., c., d. : profils mesurés et calculés pour H et D. Les profils calculés pour H et D sont extraits de la distribution de H et D calculée à travers le cristal entier pour les directions [001] (c) et [100]* (d) et, suivant la diagonale (d).	

-
- Figure 5.4 :** 106
Évolution des spectres bruts FTIR mesurés au centre de chaque échantillon en fonction du temps de recuit
- Figure 5.5 :** 108
Différence $(A_{OH}^{to} - A_{OH}^t)$ en fonction de A_{OD}^t pour les directions cristallographiques [001] et [100] pour des mesures ponctuelles faites au centre des échantillons (Tableau 5.3).
- Figure 5.6 :** 110
Différence $(A_{OH}^{to} - A_{OH}^t)$ en fonction de A_{OD}^t pour les directions cristallographiques [001] et [100]* pour des mesures ponctuelles faites au centre des échantillons (Tableau 5.3) où les valeurs A_{OH}^{to} ont été corrigées pour les mesures correspondantes à la direction [100]*.
- Figure 5.7 :** 112
Profil de diffusion dans l'échantillon TNV2_04_a recuit 216 h à 973 K. (a) Simulation 3D de la diffusion de l'hydrogène représentée dans le plan $\perp[100]$. (b) Evolution de la concentration normalisée en hydrogène (C_t/C_o) en fonction de la position dans le monocristal suivant la direction cristallographique [001].
- Figure 5.8 :** 113
Profils de diffusion dans l'échantillon TNV2_04_b recuit 257 h à 1073 K. (a) Simulation 3D de la diffusion de l'hydrogène représentée dans le plan $\perp[100]$. (b) et (c) Evolution de la concentration normalisée en hydrogène (C_t/C_o) en fonction de la position dans le monocristal respectivement suivant les directions cristallographiques [001] et [010]*.
- Figure 5.9 :** 114
Profils de diffusion dans l'échantillon TNV2_01 recuit 477 h à 973 K. (a) Simulation 3D de la diffusion de l'hydrogène représentée dans le plan (001). (b) et (c) Evolution de la concentration normalisée en hydrogène (C_t/C_o) en fonction de la position dans le monocristal suivant les deux directions cristallographiques [100] et [010]*.

-
- Figure 5.10 :** 115
- Profils de diffusion dans l'échantillon TNV1_05 recuit 214 h à 1073 K. (a) Simulation 3D de la diffusion de l'hydrogène représentée dans le plan (001). (b) et (c) Evolution de la concentration normalisée en hydrogène (C_t/C_0) en fonction de la position dans le monocristal suivant les deux directions cristallographiques [100] et [010]*.
- Figure 5.11 :** 118
- Evolution de la concentration normalisée en hydrogène (C^t/C_0), mesurée au centre des échantillons de tourmaline étudiées, en fonction du temps de recuit et courbes modèles qui permettent d'ajuster au mieux les données expérimentales. La courbe en trait plein représente la courbe qui décrit le mieux toutes les données et les deux courbes en tirets donnent une estimation d'incertitude sur la détermination du coefficient de diffusion. Les différents coefficients de diffusion retenus pour décrire les mesures expérimentales sont reportées dans chacun des graphiques.
- Figure 5.12 :** 119
- Lois de diffusion de l'hydrogène dans la tourmaline (elbaite) obtenues pour les directions cristallographiques [001] (cercles) et [100] , [010]* (losanges).
- Figure 5.13 :** 121
- Evolution des absorbances des bandes OH (carrés vides), OD (carrés pleins) et de la somme ($A_{OH} + \beta.A_{OD}$) (carrés mixtes) en fonction de la position dans l'échantillon TNV2_04_a suivant la direction [001] après un recuit de 216 h à 973 K.
- Figure 5.14 :** 122
- Evolution des absorbances des bandes OH ($3786 - 3164 \text{ cm}^{-1}$) et OD ($2861 - 2400 \text{ cm}^{-1}$) mesurée pour les échantillons TNV1_08 et TNV1_06 en considérant deux types d'expérience de diffusion : soit l'échange $H \rightarrow D$ (flèche pleine) pour un recuit de 217 h à 1023 K, soit l'échange inverse $D \rightarrow H$ (flèche en pointillés) pour des recuits de 217 h et 400 h à 1023 K.

- Figure 5.15 :** **124**
- Comparaison des lois de diffusion de l'hydrogène dans la tourmaline obtenues pour l'elbaite (traits fin et en tiret) avec celle déterminée par Guo et Qian (1997) dans la schorlite (trait épais) et la valeur du coefficient de diffusion à 873K estimée à partir des mesures de Blamart et al. (1989) dans une solution solide de schorlite - dravite.
- Figure 5.16 :** **129**
- Pourcentages, calculés et mesurés, d'hydrogène perdu par un grain sphérique de lawsonite (diamètre = 77 μ m) en fonction du temps de recuit, à 698 K (a) ou 655 K (b). L'enveloppe des mesures issues de Marion et al. (2001) est délimité par les courbes en tirés noirs, et les courbes simulées en tiretes de couleur (Cas (1) : $D_{[010]} = D_{[001]}$) ou en ligne de couleur ((Cas (2) : $D_{[010]} = D_{[100]}$)).
- Figure 5.17 :** **130**
- Lois de diffusion obtenues à partir des données de Libowitzky et Rossman (1996) mesurées à 623 K (figuré gris) et des calculs issus de la modélisation 3D (le noir correspond au cas extrême (1) : $D_{[010]} = D_{[001]}$ et le blanc correspond au cas extrême (2) : $D_{[010]} = D_{[100]}$) pour deux températures 698 K et 655 K. Le figuré carré représente la direction [100] et le figuré cercle représente la direction [001]. Il est également reporté la loi de diffusion moyenne déterminée par Marion et al. (2001).
- Figure 5.18 :** **136**
- Analyse à la microsonde électronique de Al, Si, Mg et Fe pour l'échantillon 1.1 suivant la direction [100]*. La distance entre deux points d'analyse successifs est en moyenne de 7 μ m.
- Figure 5.19 :** **137**
- Profils d'aluminium et de silicium mesurés à la microsonde électronique pour les échantillons 1.1, 1.2 et 1.3.
- Figure 5.20 :** **138**
- Cartographie de la distribution en aluminium pour l'échantillon 1.1 mesurée à l'aide de la microsonde électronique.

- Figure 5.21 :** 139
- Symétrie du profil de concentration en aluminium pour l'échantillon 1.1. a. Profil d'aluminium le long de la direction $[100]^*$ et localisation du site de nucléation supposé. b. Symétrie du profil d'aluminium observée lorsque les mesures sont « pliées » l'une sur l'autre suivant l'axe passant par le site de nucléation.
- Figure 5.22 :** 141
- Modélisation 3D de l'évolution des profils de concentration d'aluminium dans le monocristal de diopside 1.1 en considérant un métamorphisme de 50 Ma à 1043 K. (a) Distribution initiale en aluminium dans le plan médian de l'échantillon 1.1. (b) Distribution en aluminium, dans le plan médian de l'échantillon 1.1, après 50 Ma à 1043 K en considérant un coefficient de diffusion $D = 2 \times 10^{-24} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. (c) et (d) Simulation des profils de diffusion en aluminium mesurés suivant les directions $[010]$ et $[100]^*$ en considérant un métamorphisme de 50 Ma à 1043 K et trois valeurs de coefficient de diffusion : $D = 2 \times 10^{-24} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (trait plein), $D = 8 \times 10^{-24} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (trait en pointillés courts) et $D = 8 \times 10^{-25} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (trait en pointillés longs). Les courbes en gris sont les profils originels le long des directions considérées.
- Figure 5.23 :** 142
- Modélisation 3D de l'évolution des profils de concentration d'aluminium dans le monocristal de diopside 1.2 en considérant un métamorphisme de 50 Ma à 1043 K. (a) Distribution initiale en aluminium dans le plan médian de l'échantillon 1.1. (b) Distribution en aluminium, dans le plan médian de l'échantillon 1.1, après 50 Ma à 1043 K en considérant un coefficient de diffusion $D = 2 \times 10^{-24} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. (c) et (d) Simulation des profils de diffusion en aluminium mesurés suivant les directions $[110]^*$ et $[001]$ en considérant un métamorphisme de 50 Ma à 1043 K et trois valeurs de coefficient de diffusion : $D = 2 \times 10^{-24} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (trait plein), $D = 8 \times 10^{-24} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (trait en pointillés courts) et $D = 8 \times 10^{-25} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (trait en pointillés longs). Les courbes en gris sont les profils originels le long des directions considérées.
- Figure 5.24** 144
- Lois de diffusion expérimentales pour Si, inter-diffusion Al-Si et autodiffusion O et leurs extrapolations. Lois de diffusion tirées de Jaoul et al (1991), Bějina et Jaoul (1996), Ingrin et al. (2001), Elphick et Graham (1990), Farver (1989) et, Ryerson et McKeegan (1994). Le disque noir représente le coefficient de diffusion de l'aluminium déduit des simulations à la température du pic de métamorphisme (1043 K).

Figure 5.25 :**147**

Analyses $\delta^{18}\text{O}$ à la microsonde ionique obtenues pour l'échantillon 1.2, le long de la direction [001]. a. Photographie de la zone analysée. Les cratères d'analyse sont numérotés dans l'ordre croissant d'analyse, chaque cratère a un diamètre d'environ 15 μm . Les cratères d'analyse non-numérotés correspondent à des tests d'analyse antérieurs. b. $\delta^{18}\text{O}$ VSMOW en fonction de la distance au bord du cristal. Les données sont corrigés de la dérive machine observée lors de la période d'analyse. Les barres d'erreur représentent $\pm 1 \sigma$.

Figure 5.26 :**150**

Modélisation du refroidissement après le pic de métamorphisme à partir des données de $\delta^{18}\text{O}$ mesurées par Edwards et Valley (1998) dans l'échantillon 1 provenant de la région des Highlands dans le massif des Adirondacks. Les courbes modèles ont été calculées à l'aide du modèle numérique présenté dans cette thèse en considérant trois vitesses de refroidissement différentes ($s = 0,4 - 0,7 - 1,5$ K/Ma). Les conditions de modélisation sont explicitées dans le texte.

Liste des tableaux :

TABLEAU	Page
Tableau 2.1 : Estimation de l'effet de masse pour les couples isotopiques considérés dans cette thèse en fonction du facteur de corrélation.	48
Tableau 4.1 : Echantillons de diopside (Adirondacks, NY, USA) : photographies, orientations, taille et composition chimique moyenne.	79
Tableau 5.1 : Conditions de recuit des échantillons de tourmaline sous atmosphère deutérée	104
Tableau 5.2 : Paramètres de modélisation 3D pris en compte pour la simulation des profils de diffusion mesurés dans les échantillons TNV2_01, TNV1_05, TNV2_04-a et TNV2_04_b.	111
Tableau 5.3 : Données expérimentales donnant l'absorbance intégrale des bandes OH et OD et les rapports de concentration normalisés de OH mesurés après chaque expérience de recuit au centre des échantillons de tourmaline de la mine de Hyakule (Népal).	117
Tableau 5.4 : Coefficients de diffusion de l'hydrogène dans la lawsonite à 623 K déduit de Libowitzky et al. (1996).	127
Tableau 5.5 : Mesures de $\delta^{18}\text{O}$ réalisées à la microsonde ionique de Madison (Wisconsin, USA) sur l'échantillon de diopside 1.2.	146

Annexe :

Code source du programme de modélisation numérique 3D de
la diffusion atomique dans les minéraux


```
115 double c_2g ; /* parametre c_2g des matrices de passage */
116
117 double a_3g ; /* parametre a_3g des matrices de passage */
118 double b_3g ; /* parametre b_3g des matrices de passage */
119 double c_3g ; /* parametre c_3g des matrices de passage */
120
121 double a_1d ; /* parametre a_1d des matrices de passage */
122 double b_1d ; /* parametre b_1d des matrices de passage */
123 double c_1d ; /* parametre c_1d des matrices de passage */
124
125 double a_2d ; /* parametre a_2d des matrices de passage */
126 double b_2d ; /* parametre b_2d des matrices de passage */
127 double c_2d ; /* parametre c_2d des matrices de passage */
128
129 double a_3d ; /* parametre a_3d des matrices de passage */
130 double b_3d ; /* parametre b_3d des matrices de passage */
131 double c_3d ; /* parametre c_3d des matrices de passage */
132
133
134 double phi_x ; /* parametre phi_x */
135 double phi_y ; /* parametre phi_y */
136 double phi_z ; /* parametre phi_z */
137
138 int ligne = L ; /* nbre de ligne dans matrice = nombre de mesures suivant y */
139 int colonne = C ; /* nbre de colonne dans matrice = nombre de mesures suivant x */
140 int tranche = T ; /* nbre de tranche dans matrice = nombre de mesures suivant z */
141
142 float Cout ; /* concentration au bord Cout = alpha - (beta / (T*T)) chiba et al. 1989 */
143 float alpha ;
144 float beta ;
145
146 float T_moyenne ; /* temperature moyenne en kelvins */
147 float T_o ; /* temperature au debut du programme en kelvins */
148 float T_v ; /* temperature vraie a chaque pas de temperature en kelvins */
149
150 float E_x ; /* energie d activation suivant x J.mol-1 */
151 float E_y ; /* energie d activation suivant y J.mol-1 */
152 float E_z ; /* energie d activation suivant z J.mol-1 */
153
154
155 float R = 8.32 ; /* constante des gaz parfaits */
156
157 int indice_T = 0 ; /* increment virtuel pour la boucle de temperature */
158
159 int nombre_boucle ; /* nombre de boucle sure temperature ou sur le temps */
160
161 float rayon_sphere_ext_metre ;
162 float rayon_sphere_int_metre ;
163
164 float rayon_sphere_ext_case ;
165 float rayon_sphere_int_case ;
166
167 printf ("\n") ;
168 printf ("\n") ;
169
170 /***** SAISIE DES PARAMETRES *****/
171
172 printf (">>>>>> VEUILLEZ SAISIR LES PARAMETRES SUIVANTS : \n\n") ;
173
174 printf ("\n") ;
175 printf ("\n") ;
176
177 printf ("NOTE: Si au depart la distribution de concentration dans le cube est homogene, sai
178
179 cout << "Arrete du cube exterieure (m) = " << endl ; /*rayon de la sphere exterieure*/
180 cin >> rayon_sphere_ext_metre ;
181 cout << "Arrete du cube interieure (m) = " << endl ; /*rayon de la sphere interieure*/
182 cin >> rayon_sphere_int_metre ;
183
184 printf ("\n") ;
185
186 delta_x = rayon_sphere_ext_metre / L ;
187 delta_y = delta_x ;
188 delta_z = delta_x ;
189 printf ("\n") ;
190
191 printf ("NOTE: Si au depart la distribution de concentration dans le cube est homogene, sai
192
193 rayon_sphere_ext_case = floor(rayon_sphere_ext_metre / delta_x) ;
194 rayon_sphere_int_case = floor(rayon_sphere_int_metre / delta_x) ;
195
196 float edge ;
197 float core ;
198
199 cout << "La concentration dans la partie exterieure du cube = " << endl ; /*rayon de la sp
200 cin >> edge ;
201 cout << "La concentration au coeur du = " << endl ; /*rayon de la sphere exterieure*/
202 cin >> core ;
203
204 printf ("\n") ;
205
206 int choix_cout ;
207 cout << "La concentration de l'environnement est elle une fonction de la temperature ? (si c
208 cin >> choix_cout ;
209
210 float Cout_cste ;
211 string_t Cout_info ;
212
213 if (choix_cout == 2) {
214     printf ("\n") ;
215     cout << "La concentration de l'environnement Cout est constante. Quel est la conce
216     cin >> Cout_cste ;
217     Cout_info = "Cout = constante";
218 }
219
220 else {
221     printf ("La concentration de l'environnement Cout est une fonction de la temperature
222     printf ("\n") ;
223
224     cout << "Saisir le parametre A : " << endl ; /*parametre alpha pour calcul Cout*/
225     cin >> alpha ;
226     cout << "Saisir le parametre B : " << endl ; /*parametre beta pour calcul Cout*/
227     cin >> beta ;
228     Cout_info = "Cout = f(temperature)";
229 }
```



```
457 T_v = T_o - ((indice_T + 1) * (pas_de_temperature)) ; /*temperature vraie pour affiche;
458 //Cout = 22.17861 - (2.37e6 / pow(T_v,2)) ; /*concentration au bord a t+2*/
459 //Cout = 20 ;
460
461 if (choix_cout == 2) {
462     Cout = Cout_cste;
463 }
464
465 else {
466     Cout = alpha - (beta / pow(T_v,2)) ;
467 }
468
469
470
471 /***** CALCUL DES DIFFUSIVITES ET DES PHI *****/
472
473 T_moyenne = T_v + ((pas_de_temperature / 2)) ; /*temperature moyenne pour le calcul de l
474
475 diffusivite_x = d_o_x * exp(-E_x/(R*T_moyenne)) ;
476 diffusivite_y = d_o_y * exp(-E_y/(R*T_moyenne)) ;
477 diffusivite_z = d_o_z * exp(-E_z/(R*T_moyenne)) ;
478
479 phi_x = (diffusivite_x * (delta_t * 3.1536e13)) / (2 * pow(delta_x , 2)) ;
480 phi_y = (diffusivite_y * (delta_t * 3.1536e13)) / (2 * pow(delta_y , 2)) ;
481 phi_z = (diffusivite_z * (delta_t * 3.1536e13)) / (2 * pow(delta_z , 2)) ;
482
483
484
485 /***** ETAPE 1 *****/
486
487 /***** CALCUL DES COEFFICIENTS DES MATRICES *****/
488
489 a_1g = -(phi_x) ;
490 b_1g = (2*phi_x + 1) ;
491 c_1g = a_1g ;
492
493 a_1d = phi_x ;
494 b_1d = (1 - 2 * phi_x) ;
495 c_1d = phi_x ;
496
497 a_2g = -(phi_y) ;
498 b_2g = (2*phi_y + 1) ;
499 c_2g = a_2g ;
500
501 a_2d = phi_y ;
502 b_2d = (1 - 2 * phi_y) ;
503 c_2d = a_2d ;
504
505 a_3g = -(phi_z) ;
506 b_3g = (2*phi_z + 1) ;
507 c_3g = a_3g ;
508
509 a_3d = phi_z ;
510 b_3d = (1 - 2*phi_z) ;
511 c_3d = a_3d ;
512
513
```

```
514
515 /***** CONSTRUCTION DES MATRICES DE PASSAGE *****/
516
517
518 /***** MATRICES *****/
519
520 /* M_I_1 et M_I_2*/
521
522 int u = 1 ; /* indice des lignes dans matrices de passage */
523 int v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
524
525 matrice_M_I_1 [0][0] = b_1g - a_1g ;
526 matrice_M_I_1 [0][1] = c_1g ;
527
528 for (u = 1 ; u<(colonne-1) ; u++) {
529
530     matrice_M_I_1 [u][v] = a_1g ;
531     matrice_M_I_1 [u][(v+1)] = b_1g ;
532     matrice_M_I_1 [u][(v+2)] = c_1g ;
533
534     v = v + 1 ;
535 }
536
537 matrice_M_I_1 [(C-1)][(C-2)] = a_1g ;
538 matrice_M_I_1 [(C-1)][(C-1)] = b_1g - c_1g ;
539
540 u = 1 ; /* indice des lignes dans matrices de passage */
541 v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
542
543 matrice_M_I_2 [0][0] = b_1d - a_1d ;
544 matrice_M_I_2 [0][1] = c_1d ;
545
546 for (u = 1 ; u<(colonne-1) ; u++) {
547
548     matrice_M_I_2 [u][v] = a_1d ;
549     matrice_M_I_2 [u][(v+1)] = b_1d ;
550     matrice_M_I_2 [u][(v+2)] = c_1d ;
551
552     v = v + 1 ;
553 }
554
555 matrice_M_I_2 [(C-1)][(C-2)] = a_1d ;
556 matrice_M_I_2 [(C-1)][(C-1)] = b_1d - c_1d ;
557
558
559 /* M_II_1 et M_II_2 */
560
561 u = 1 ; /* indice des lignes dans matrices de passage */
562 v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
563
564 matrice_M_II_1 [0][0] = b_2g - a_2g ;
565 matrice_M_II_1 [0][1] = c_2g ;
566
567
568
```

```
571 for (u = 1 ; u<(colonne-1) ; u++) {
572
573     matrice_M_II_1 [u][v] = a_2g ;
574     matrice_M_II_1 [u][(v+1)] = b_2q ;
575     matrice_M_II_1 [u][(v+2)] = c_2g ;
576
577     v = v + 1 ;
578
579 }
580
581 matrice_M_II_1 [(C-1)][(C-2)] = a_2g ;
582 matrice_M_II_1 [(C-1)][(C-1)] = b_2g - c_2g ;
583
584
585 u = 1 ; /* indice des lignes dans matrices de passage */
586 v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
587
588
589 matrice_M_II_2 [0][0] = b_2d - a_2d ;
590 matrice_M_II_2 [0][1] = c_2d ;
591
592
593 for (u = 1 ; u<(colonne-1) ; u++) {
594
595     matrice_M_II_2 [u][v] = a_2d ;
596     matrice_M_II_2 [u][(v+1)] = b_2d ;
597     matrice_M_II_2 [u][(v+2)] = c_2d ;
598
599     v = v + 1 ;
600
601 }
602
603 matrice_M_II_2 [(C-1)][(C-2)] = a_2d ;
604 matrice_M_II_2 [(C-1)][(C-1)] = b_2d - c_2d ;
605
606
607 /* M_III_1 et M_III_2 */
608
609 u = 1 ; /* indice des lignes dans matrices de passage */
610 v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
611
612
613 matrice_M_III_1 [0][0] = b_3g - a_3g ;
614 matrice_M_III_1 [0][1] = c_3g ;
615
616
617 for (u = 1 ; u<(colonne-1) ; u++) {
618     matrice_M_III_1 [u][v] = a_3g ;
619     matrice_M_III_1 [u][(v+1)] = b_3g ;
620     matrice_M_III_1 [u][(v+2)] = c_3g ;
621
622     v = v + 1 ;
623
624 }
625
626 matrice_M_III_1 [(C-1)][(C-2)] = a_3g ;
627 matrice_M_III_1 [(C-1)][(C-1)] = b_3g - c_3g ;
```

```
628
629 u = 1 ; /* indice des lignes dans matrices de passage */
630 v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
631
632 matrice_M_III_2 [0][0] = b_3d - a_3d ;
633 matrice_M_III_2 [0][1] = c_3d ;
634
635
636 for (u = 1 ; u<(colonne-1) ; u++) {
637
638     matrice_M_III_2 [u][v] = a_3d ;
639     matrice_M_III_2 [u][(v+1)] = b_3d ;
640     matrice_M_III_2 [u][(v+2)] = c_3d ;
641
642     v = v + 1 ;
643
644 }
645
646 matrice_M_III_2 [(C-1)][(C-2)] = a_3d ;
647 matrice_M_III_2 [(C-1)][(C-1)] = b_3d - c_3d ;
648
649
650 /****** INVERSIONS MATRICES *****/
651 /* M_I */
652
653 int status ;
654
655 matrice_M_I_1_inv = inverse(matrice_M_I_1, &status) ; /* inverse matrice M_I */
656
657
658 if (status == 0)
659     printf("r " ) ;
660 else
661     printf("ERROR: numerical error in inverse" ) ;
662
663
664 /* M_II_1 */
665
666 matrice_M_II_1_inv = inverse(matrice_M_II_1, &status) ; /* inverse matrice M_II_1 */
667
668
669 if (status == 0)
670     printf("r " ) ;
671 else
672     printf("ERROR: numerical error in inverse" ) ;
673
674
675 /* M_III_1 */
676
677 matrice_M_III_1_inv = inverse(matrice_M_III_1, &status) ; /* inverse matrice M_III_1 */
678
679
680 if (status == 0)
681     printf("r " ) ;
682 else
683     printf("ERROR: numerical error in inverse" ) ;
684
```

```
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
```

```

        second_membre_tmp_I_1 = (matrice_M_I_1_inv * second_membre_tmp_I_1) ;
    /***** Etape 1 *****/
    for (k = 0; k<L; k++) {
        for (j = 0; j<L; j++) {
            for (i = 0; i<L; i++) {
                second_membre_tmp_I_1 [i] = finalarray [k] [j] [i] ;
            }
            second_membre_tmp_I_1 = matrice_M_I_2 * second_membre_tmp_I_1 ;
            second_membre_tmp_I_1 [0] = second_membre_tmp_I_1 [0] + (2*cout*(a_ld-a_lg)) ;
            second_membre_tmp_I_1 [(L-1)] = second_membre_tmp_I_1 [(L-1)] + (2*cout*(c_ld-c_lg)) ;
            second_membre_tmp_I_1 = (matrice_M_I_1_inv * second_membre_tmp_I_1) ;
            i = 0 ;
            for (i = 0; i<L; i++) {
                finalarray_tmp_I [k][j][i] = second_membre_tmp_I_1 [i] ; /* stockage des données
            }
        }
    }
    /***** Etape 2 *****/
    for (k = 0; k<L; k++) {
        for (i = 0; i<L; i++) {
            for (j = 0; j<L; j++) {
                second_membre_tmp_II_1 [j] = finalarray_tmp_I [k] [j] [i] ;
            }
        }
        second_membre_tmp_II_1 = matrice_M_II_2 * second_membre_tmp_II_1 ;
        second_membre_tmp_II_1 [0] = second_membre_tmp_II_1 [0] + (2*cout*(a_2d-a_2g))
        second_membre_tmp_II_1 [(L-1)] = second_membre_tmp_II_1 [(L-1)] + (2*cout*(c_2c
```

```
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
```

```

        second_membre_tmp_III_1 = (matrice_M_III_1_inv * second_membre_tmp_III_1) ;
    for (j = 0; j<L; j++) {
        finalarray_tmp_III [k][j][i] = second_membre_tmp_III_1 [j] ; /* stockage des données
    }
}
/***** Etape 3 *****/
for (j = 0; j<L; j++) {
    for (i = 0; i<L; i++) {
        for (k = 0; k<L; k++) {
            second_membre_tmp_IV_1 [k] = finalarray_tmp_III [k] [j] [i] ;
        }
        second_membre_tmp_IV_1 = matrice_M_IV_2 * second_membre_tmp_IV_1 ;
        second_membre_tmp_IV_1 [0] = second_membre_tmp_IV_1 [0] + (2*cout*(a_3d-a_3g)) ;
        second_membre_tmp_IV_1 [(L-1)] = second_membre_tmp_IV_1 [(L-1)] + (2*cout*(c_3c
    }
}
second_membre_tmp_IV_1 = (matrice_M_IV_1_inv * second_membre_tmp_IV_1) ;
for (k = 0; k<L; k++) {
    finalarray_tmp_IV [k][j][i] = second_membre_tmp_IV_1 [k] ; /* stockage des données
}
}
finalarray = finalarray_tmp_IV ; /* nouvel etat final t+1 */
printf ("T(%.d) = %.2f K \n ", indice_T, T_v) ; /* affiche temperature à l'ecran à la fin de
```

```
799 } /* ferme boucle sur la temperature */
800
801 printf ("\n");
802 printf ("\n");
803 printf ("La derniere valeur de temperature utilisee par la simulation est = %.2f K\n", T_v);
804 printf ("\n");
805
806
807
808 /****** CREER LE FICHIER DE SORTIE ******/
809
810 /*ECRIURE DU FICHIER DE DONNEES A SAUVEGARDER*/
811
812 FILE *out ;
813 string_t file ;
814 string_t adresse ;
815
816 i = 0 ;
817 j = 0 ;
818 k = 0 ;
819
820 file = "data_3D.txt" ;
821 out = fopen(file, "w");
822
823
824 for (k = 0 ; k<T; k++) {
825
826
827     for (j = 0 ; j<L; j++) {
828
829         for (i = 0 ; i<(C-1) ; i++) {
830             fprintf(out, "%.3f\t", finalarray [k][j][i]); /*ecrit la matrice ligne par ligne*/
831         }
832         fprintf(out, "%.3f\n", finalarray [k][j][(C-1)]);
833     }
834 }
835
836
837 fclose(out);
838
839
840 file = "Info_data_3D.txt" ;
841 out = fopen(file, "w");
842
843 fprintf(out, "\n\n----- SIMULATION 3D DE LA DIFFUSION DANS UN CUBE -----\n\nPaill
844
845 fclose(out);
846
847 printf ("\n");
848 printf (">>>> 2 FICHIERS DE DONNEES SONT SAUVEGARDEES SUR LE BUREAU: \a\n") ;
849 printf ("\n");
850 printf ("-1: Info_data_3D.txt resume les parametres utilises par la simulation \n") ;
851 printf ("-2: data_3D.txt contient les donnees calculees par la simulation \n") ;
852 printf ("\n");
853 printf ("-2: data_3D.txt contient les donnees calculees par la simulation \n") ;
854 printf ("\n");
855
```

```
856 exit(1);
857
858 }
859
860 else {
861     if (choix_depart == 2) {
862         printf ("\n");
863         printf ("Vous avez choisi un cristal de forme parallelepipede\n");
864         printf ("\n");
865     }
866
867
868
869 /****** PARALLELEPIPEDE ******/
870
871
872
873
874
875 int i, j, k = 0 ; /* reinitialise indice i = indice ligne, j = indice colonne, k = indice t
876
877 array double finalarray [T] [L] [C] = 0 ; /* declaration et initialisation matrice finale *
878
879
880 /****** ALGORITHME ******/
881
882
883
884
885
886 float delta_t ; /* delat fixe par utilisateur en Ma */
887
888 float delta_x ; /* delax fixe par utilisateur en metre */
889 float delta_y ; /* delay fixe par utilisateur en metre */
890 float delta_z ; /* delaz fixe par utilisateur en metre */
891
892 float vitesse_refroidissement ; /* cooling rate en K/Ma sur le temps delta
893
894 float d_o_x ; /* facteur preexponentiel suivant l axe principal x m2.s-1 */
895 float d_o_y ; /* facteur preexponentiel suivant l axe principal y m2.s-1 */
896 float d_o_z ; /* facteur preexponentiel suivant l axe principal z m2.s-1 */
897
898 float diffusivite_x ; /* diffusivite suivant l axe principal x m2.s-1 */
899 float diffusivite_y ; /* diffusivite suivant l axe principal y m2.s-1 */
900 float diffusivite_z ; /* diffusivite suivant l axe principal z m2.s-1 */
901
902 array double finalarray_tmp_I [L][C][T] ; /* matrice intermediaire qui stocke
903 array double finalarray_tmp_II [L][C][T] ;
904 array double finalarray_tmp_III [L][C][T] ;
905
906 array double matrice_M_I_1 [L][C] = 0 ; /* matrice de passage MI taille : (nc
907 array double matrice_M_I_2 [L][C] = 0 ;
908 array double matrice_M_II_1 [L][C] = 0 ;
909 array double matrice_M_II_2 [L][C] = 0 ;
910 array double matrice_M_III_1 [L][C] = 0 ;
911 array double matrice_M_III_2 [L][C] = 0 ;
912
```



```
1027 arete_x_int_case = floor(arete_x_int_metre / delta_x) ;
1028 arete_y_int_case = floor(arete_y_int_metre / delta_y) ;
1029 arete_z_int_case = floor(arete_z_int_metre / delta_z) ;
1030 float edge;
1031 float core;
1032
1033
1034 cout << "La concentration dans la partie exterieure du parallelepiped = " << endl ; /*raj
1035 cin >> edge ;
1036 cout << "La concentration au coeur du parallelepiped = " << endl ; /*rayon de la sphere e)
1037 cin >> core ;
1038
1039 printf ("\n") ;
1040 printf ("\n") ;
1041
1042 int choix_cout;
1043 cout << "La concentration de l'environnement est elle une fonction de la temperature ? (si
1044 cin >> choix_cout ;
1045
1046 float Cout_cste;
1047 string_t Cout_info;
1048 if (choix_cout == 2) {
1049     printf ("\n") ;
1050     cout << "La concentration de l'environnement Cout est constante. Quel est la concé
1051     cin >> Cout_cste;
1052     Cout_info = "Cout = constante";
1053 }
1054
1055 else {
1056     printf ("La concentration de l'environnement Cout est une fonction de la temperature
1057     printf ("\n");
1058
1059     cout << "Saisir le parametre A : " << endl ; /*parametre alpha pour calcul Cout*/
1060     cin >> alpha ;
1061     cout << "Saisir le parametre B : " << endl ; /*parametre beta pour calcul Cout*/
1062     cin >> beta ;
1063     Cout_info = "Cout = f(temperature)";
1064 }
1065
1066 printf ("\n") ;
1067
1068 cout << "Le coefficient preexponentiel de diffusion suivant l'axe x (m2.s-1) = " << endl ;
1069 cin >> d_o_x ;
1070 cout << "Le coefficient preexponentiel de diffusion suivant l'axe y (m2.s-1) = " << endl ;
1071 cin >> d_o_y ;
1072 cout << "Le coefficient preexponentiel de diffusion suivant l'axe z (m2.s-1) = " << endl ;
1073 cin >> d_o_z ;
1074
1075 printf ("\n") ;
1076
1077 cout << "L'energie d'activation de la diffusion suivant l'axe x (Joules) = " << endl ;
1078 cin >> E_x ;
1079 cout << "L'energie d'activation de la diffusion suivant l'axe y (Joules) = " << endl ;
1080 cin >> E_y ;
1081 cout << "L'energie d'activation de la diffusion suivant l'axe z (Joules) = " << endl ;
1082 cin >> E_z ;
1083
```

```
1084 printf ("\n") ;
1085
1086 cout << "La vitesse de refroidissement (>0) ou de rechauffement (<0) s en K/Ma = " << endl ;
1087 cin >> vitesse_refroidissement ;
1088
1089 printf ("\n") ;
1090
1091 cout << "La temperature au debut de la simulation (K) = " << endl ;
1092 cin >> T_o ;
1093
1094 printf ("\n") ;
1095
1096 float T_f ; /*temperature finale*/
1097 cout << "La temperature a la fin de la simulation (K) = " << endl ;
1098 cin >> T_f ;
1099
1100 printf ("\n") ;
1101
1102 float T_max;
1103 T_max = fmax(T_o, T_f) ;
1104
1105 float diffusivite_x_max ; /* calcul des diffusite max */
1106 float diffusivite_y_max ;
1107 float diffusivite_z_max ;
1108
1109 diffusivite_x_max = d_o_x * exp(-E_x/(R*T_max));
1110 diffusivite_y_max = d_o_y * exp(-E_y/(R*T_max));
1111 diffusivite_z_max = d_o_z * exp(-E_z/(R*T_max));
1112
1113 double diffusivite_max ; /* recherche de la diffusivite max */
1114
1115 diffusivite_x_max = (((pow(delta_x,2))/(2*diffusivite_x_max))/3.1536e13) ; /*critere de cor
1116 diffusivite_y_max = (((pow(delta_y,2))/(2*diffusivite_y_max))/3.1536e13) ; /*critere de con
1117 diffusivite_z_max = (((pow(delta_z,2))/(2*diffusivite_z_max))/3.1536e13) ; /*critere de cor
1118
1119 diffusivite_max = fmin(diffusivite_x_max, diffusivite_y_max) ; /* recherche du critere de c
1120 diffusivite_max = fmin(diffusivite_max, diffusivite_z_max) ; /* recherche du critere de cor
1121
1122 delta_t = diffusivite_max;
1123
1124 float pas_de_temperature ; /* calcul du pas de temperature pour information */
1125 pas_de_temperature = vitesse_refroidissement * delta_t ;
1126
1127 float variation_T;
1128 variation_T = fabs(T_f-T_o);
1129
1130 float duree_simulation;
1131
1132 if (variation_T == 0) {
1133     printf ("\n") ;
1134     cout << "Quel est la duree de la simulation ? (en Ma) " << endl ;
1135     cin >> duree_simulation;
1136     nombre_boucle = floor(duree_simulation/delta_t);
1137     printf ("\n") ;
1138 }
1139
1140
```

```
1141 else (nombre_boucle = floor(variation_T/pas_de_temperature));
1142
1143
1144 printf ("\n");
1145 printf ("\n");
1146
1147 printf (">>>>> RAPPEL DES PARAMETRES SAISIS ***** \a\n"); /* rappel des parametres saisi
1148 printf ("\n");
1149 printf ("\n");
1150
1151
1152
1153 printf ("-----
1154 printf ("-----
1155 printf ("-----
1156 printf ("-----
1157 printf ("-----
1158 printf ("-----
1159 printf (" /
1160 printf (" /
1161 printf (" /
1162 printf (" /
1163 printf (" /
1164 printf (" /
1165 printf (" /
1166 printf (" /
1167 printf (" /
1168 printf (" /
1169 printf (" /
1170 printf (" /
1171 printf (" /
1172 printf (" /
1173 printf (" /
1174 printf (" /
1175 printf (" /
1176 printf (" /
1177 printf (" /
1178
1179 printf ("\n");
1180 printf ("\n");
1181
1182
1183
1184 printf ("Coefficient preexponentiel de diffusion:
1185 printf ("-----
1186 printf ("do_x = %3e m2.s-1
1187 printf ("do_y = %3e m2.s-1
1188 printf ("do_z = %3e m2.s-1
1189 printf ("-----
1190
1191 printf ("\n");
1192 printf ("\n");
1193
1194
1195 printf ("Vitesse de refroidissement = %2f K/Ma\n", vitesse_refroidissement);
1196 printf ("\n");
1197 printf ("\n");
```

```
1198
1199 float duree;
1200 duree = nombre_boucle * delta_t; /*duree de la simulation en Ma*/
1201
1202
1203
1204 printf ("----- Informations sur le temps :
1205 printf ("----- Informations sur la tem
1206 printf ("Le pas de temps = %2e Ma | Le pas de temperature = %3e K\n",
1207 printf ("Duree de la simulation = %2e Ma | Temperature de depart = %2f K\n",
1208 printf (" | Temperature finale = %2f K\n",
1209 printf (" | Temperature maximale atteinte
1210 printf (" | Ecart de temperature = %2f K
1211 printf ("-----
1212
1213 printf ("\n");
1214 printf ("\n");
1215
1216 printf ("Nombre de boucle effectuee lors de la simulation = %d \n", nombre_boucle);
1217 printf ("\n");
1218 printf ("\n");
1219
1220 /***** TRAVAIL SUR FORME (PARALLELOGRAMME) *****/
1221 /*****
1222 /***** parallelogramme interieur *****/
1223
1224 for (k = 0; k<T; k++) {
1225
1226 for (j = 0; j<L; j++) {
1227
1228 for (i = 0; i<C; i++) {
1229
1230 finalarray [k] [j] [i] = core ; /* fixe la valeur */
1231
1232 }
1233
1234 }
1235
1236 }
1237
1238
1239 /**** parallelogramme exterieur (si distribution inhomogene) *****/
1240
1241 for (k = 0; k<T; k++) {
1242
1243 for (j = 0; j<L; j++) {
1244
1245 for (i = 0; i<C; i++) {
1246
1247
1248 if ((i < ((C-1)/2)-(arete_x_int_case/2)) || (i > ((arete_x_int_case/2)+(C-1)
1249 finalarray [k] [j] [i] = edge ; /* fixe la valeur */
1250 }
1251
1252 if ((j < ((L-1)/2)-(arete_y_int_case/2)) || (j > ((arete_y_int_case/2)+(L-1)
1253 finalarray [k] [j] [i] = edge ; /* fixe la valeur */
1254 }
1255 }
```



```
1369
1370 a_3d = phi_z ;
1371 b_3d = (1 - 2*phi_z) ;
1372 c_3d = a_3d ;
1373
1374
1375 /***** CONSTRUCTION DES MATRICES DE PASSAGE *****/
1376
1377
1378 /***** MATRICES *****/
1379
1380 /* M_I_1 et M_I_2 */
1381
1382 int u = 1 ; /* indice des lignes dans matrices de passage */
1383 int v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
1384
1385 matrice_M_I_1 [0][0] = b_lg - a_lg ;
1386 matrice_M_I_1 [0][1] = c_lg ;
1387
1388 for (u = 1 ; u < (colonne-1) ; u++) {
1389
1390
1391     matrice_M_I_1 [u][v] = a_lg ;
1392     matrice_M_I_1 [u][(v+1)] = b_lg ;
1393     matrice_M_I_1 [u][(v+2)] = c_lg ;
1394
1395     v = v + 1 ;
1396
1397 }
1398
1399 matrice_M_I_1 [(C-1)][(C-2)] = a_lg ;
1400 matrice_M_I_1 [(C-1)][(C-1)] = b_lg - c_lg ;
1401
1402
1403 u = 1 ; /* indice des lignes dans matrices de passage */
1404 v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
1405
1406 matrice_M_I_2 [0][0] = b_id - a_id ;
1407 matrice_M_I_2 [0][1] = c_id ;
1408
1409 for (u = 1 ; u < (colonne-1) ; u++) {
1410
1411
1412     matrice_M_I_2 [u][v] = a_id ;
1413     matrice_M_I_2 [u][(v+1)] = b_id ;
1414     matrice_M_I_2 [u][(v+2)] = c_id ;
1415
1416     v = v + 1 ;
1417
1418 }
1419
1420 matrice_M_I_2 [(C-1)][(C-2)] = a_id ;
1421 matrice_M_I_2 [(C-1)][(C-1)] = b_id - c_id ;
1422
1423
1424 /* M_II_1 et M_II_2 */
1425
```

```
1426
1427 u = 1 ; /* indice des lignes dans matrices de passage */
1428 v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
1429
1430 matrice_M_II_1 [0][0] = b_2g - a_2g ;
1431 matrice_M_II_1 [0][1] = c_2g ;
1432
1433
1434 for (u = 1 ; u < (colonne-1) ; u++) {
1435
1436
1437     matrice_M_II_1 [u][v] = a_2g ;
1438     matrice_M_II_1 [u][(v+1)] = b_2g ;
1439     matrice_M_II_1 [u][(v+2)] = c_2g ;
1440
1441     v = v + 1 ;
1442
1443 }
1444
1445 matrice_M_II_1 [(C-1)][(C-2)] = a_2g ;
1446 matrice_M_II_1 [(C-1)][(C-1)] = b_2g - c_2g ;
1447
1448 u = 1 ; /* indice des lignes dans matrices de passage */
1449 v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
1450
1451 matrice_M_II_2 [0][0] = b_2d - a_2d ;
1452 matrice_M_II_2 [0][1] = c_2d ;
1453
1454
1455 for (u = 1 ; u < (colonne-1) ; u++) {
1456
1457
1458     matrice_M_II_2 [u][v] = a_2d ;
1459     matrice_M_II_2 [u][(v+1)] = b_2d ;
1460     matrice_M_II_2 [u][(v+2)] = c_2d ;
1461
1462     v = v + 1 ;
1463
1464 }
1465
1466 matrice_M_II_2 [(C-1)][(C-2)] = a_2d ;
1467 matrice_M_II_2 [(C-1)][(C-1)] = b_2d - c_2d ;
1468
1469
1470 /* M_III_1 et M_III_2 */
1471
1472 u = 1 ; /* indice des lignes dans matrices de passage */
1473 v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
1474
1475 matrice_M_III_1 [0][0] = b_3g - a_3g ;
1476 matrice_M_III_1 [0][1] = c_3g ;
1477
1478
1479 for (u = 1 ; u < (colonne-1) ; u++) {
1480
1481
1482     matrice_M_III_1 [u][v] = a_3g ;
1483
1484 }
```



```
1597 finalarray_tmp_I [k] [j] [i] = Cout ; /* fixe la valeur */
1598 }
1599
1600 if ((j <= ((L-1)/2)-(arete_y_ext_case/2)) || (j >= ((arete_y_ext_case/2)+(L-
1601 finalarray_tmp_I [k] [j] [i] = Cout ; /* fixe la valeur */
1602 }
1603
1604 if ((k <= ((M-1)/2)-(arete_z_ext_case/2)) || (k >= ((arete_z_ext_case/2)+(M-
1605 finalarray_tmp_I [k] [j] [i] = Cout ; /* fixe la valeur */
1606 }
1607
1608 }
1609
1610
1611
1612 }
1613
1614 }
1615
1616 /***** Etape 2 *****/
1617
1618
1619 for (k = 0; k<L; k++) {
1620
1621
1622 for (i = 0; i<L; i++) {
1623
1624
1625 for (j = 0; j<L; j++) {
1626
1627 second_membre_tmp_II_1 [j] = finalarray_tmp_I [k] [j] [i] ;
1628 }
1629
1630 second_membre_tmp_II_1 = matrice_M_II_2 * second_membre_tmp_II_1 ;
1631
1632
1633 second_membre_tmp_II_1 [0] = second_membre_tmp_II_1 [0] + (2*Cout*(a_2d-a_2g) ;
1634 second_membre_tmp_II_1 [(L-1)] = second_membre_tmp_II_1 [(L-1)] + (2*Cout*(c_
1635
1636
1637 second_membre_tmp_II_1 = (matrice_M_II_1_inv * second_membre_tmp_II_1) ;
1638
1639
1640
1641 for (j = 0; j<L; j++) {
1642
1643 finalarray_tmp_II [k][j][i] = second_membre_tmp_II_1 [j] ; /* stockage des dc
1644
1645 }
1646
1647 }
1648
1649 }
1650
1651 /**** en dehors du parrallogramme c'est Cout *****/
1652
1653
```

```
1654 for (k = 0; k<T; k++) {
1655
1656 for (j = 0; j<L; j++) {
1657
1658 for (i = 0; i<C; i++) {
1659
1660 if ((i <= ((C-1)/2)-(arete_x_ext_case/2)) || (i >= ((arete_x_ext_case/2)+(C-
1661 finalarray_tmp_II [k] [j] [i] = Cout ; /* fixe la valeur */
1662 }
1663
1664 if ((j <= ((L-1)/2)-(arete_y_ext_case/2)) || (j >= ((arete_y_ext_case/2)+(L-
1665 finalarray_tmp_II [k] [j] [i] = Cout ; /* fixe la valeur */
1666 }
1667
1668 if ((k <= ((M-1)/2)-(arete_z_ext_case/2)) || (k >= ((arete_z_ext_case/2)+(M-
1669 finalarray_tmp_II [k] [j] [i] = Cout ; /* fixe la valeur */
1670 }
1671
1672 }
1673 }
1674
1675 }
1676 /**** Etape 3 *****/
1677
1678
1679 for (j = 0; j<L; j++) {
1680
1681
1682 for (i = 0; i<L; i++) {
1683
1684
1685 for (k = 0; k<L; k++) {
1686
1687 second_membre_tmp_III_1 [k] = finalarray_tmp_II [k] [j] [i] ;
1688
1689 }
1690
1691 second_membre_tmp_III_1 = matrice_M_III_2 * second_membre_tmp_III_1 ;
1692
1693
1694 second_membre_tmp_III_1 [0] = second_membre_tmp_III_1 [0] + (2*Cout*(a_3d-a_3c) ;
1695 second_membre_tmp_III_1 [(L-1)] = second_membre_tmp_III_1 [(L-1)] + (2*Cout*(c_
1696
1697 second_membre_tmp_III_1 = (matrice_M_III_1_inv * second_membre_tmp_III_1) ;
1698
1699 for (k = 0; k<L; k++) {
1700
1701 finalarray_tmp_III [k][j][i] = second_membre_tmp_III_1 [k] ; /* stockage des dc
1702
1703 }
1704
1705 }
1706
1707 }
1708
1709 /**** en dehors du parrallogramme c'est Cout *****/
1710
```

```
1711
1712 for (k = 0; k<T; k++) {
1713
1714     for (j = 0; j<L; j++) {
1715
1716         for (i = 0; i<C; i++) {
1717
1718             if ((i <= ((C-1)/2)-(arete_x_ext_case/2)) || (i >= ((arete_x_ext_case/2)+(C-
1719                 finalarray_tmp_III [k] [j] [i] = Cout ; /* fixe la valeur */
1720             )
1721
1722             if ((j <= ((L-1)/2)-(arete_y_ext_case/2)) || (j >= ((arete_y_ext_case/2)+(L-
1723                 finalarray_tmp_III [k] [j] [i] = Cout ; /* fixe la valeur */
1724             )
1725
1726             if ((k <= ((T-1)/2)-(arete_z_ext_case/2)) || (k >= ((arete_z_ext_case/2)+(T-
1727                 finalarray_tmp_III [k] [j] [i] = Cout ; /* fixe la valeur */
1728             )
1729
1730         }
1731
1732     }
1733
1734 }
1735
1736 finalarray = finalarray_tmp_III ; /* nouvel etat final t+1 */
1737
1738 printf ("T(%d) = %.2f K \n ", indice_T, T_V) ; /* affiche temperature à l'ecran à la fin c
1739
1740 } /* ferme boucle sur la temperature */
1741
1742
1743
1744 /***** en dehors du parrallogramme c'est 0 *****/
1745
1746 for (k = 0; k<T; k++) {
1747
1748     for (j = 0; j<L; j++) {
1749
1750         for (i = 0; i<C; i++) {
1751
1752             if ((i <= ((C-1)/2)-(arete_x_ext_case/2)) || (i >= ((arete_x_ext_case/2)+(C-
1753                 finalarray [k] [j] [i] = 0 ; /* fixe la valeur */
1754             )
1755
1756             if ((j <= ((L-1)/2)-(arete_y_ext_case/2)) || (j >= ((arete_y_ext_case/2)+(L-
1757                 finalarray [k] [j] [i] = 0 ; /* fixe la valeur */
1758             )
1759
1760             if ((k <= ((T-1)/2)-(arete_z_ext_case/2)) || (k >= ((arete_z_ext_case/2)+(T-
1761                 finalarray [k] [j] [i] = 0 ; /* fixe la valeur */
1762             )
1763
1764         }
1765
1766     }
1767 }
```

```
1768 printf ("\n");
1769 printf ("\n");
1770 printf ("La dernière valeur de temperature utilisee par la simulation est = %.2f K\n", T_V
1771 printf ("\n");
1772 printf ("\n");
1773 printf ("\n");
1774
1775 /***** CREER LE FICHIER DE SORTIE *****/
1776
1777 /*ECRIURE DU FICHIER DE DONNEES A SAUVEGARDER*/
1778
1779 FILE *out ;
1780 string_t file ;
1781 string_t adresse;
1782
1783 i = 0;
1784 j = 0;
1785 k = 0;
1786
1787 file = "data_3D.txt" ;
1788 out = fopen(file, "w");
1789
1790 for (k = 0 ; k<T; k++) {
1791
1792     for (j = 0 ; j<L; j++) {
1793
1794         for (i = 0 ; i<(C-1) ; i++) {
1795             fprintf(out, "%.3f\t", finalarray [k][j][i]); /*ecrit la matrice ligne par ligne*/
1796         }
1797
1798         fprintf(out, "%.3f\n", finalarray [k][j][(C-1)]);
1799
1800     }
1801
1802 }
1803
1804 }
1805
1806 fclose(out) ;
1807
1808
1809 file = "Info_data_3D.txt" ;
1810 out = fopen(file, "w");
1811
1812 fprintf(out, "\n\n----- SIMULATION 3D DE LA DIFFUSION DANS UN PARALLELEPIPEDE -----
1813
1814 fclose(out) ;
1815
1816
1817 printf ("\n");
1818 printf (" >>>> 2 FICHIERS DE DONNEES SONT SAUVEGARDEES SUR LE BUREAU: \n\n") ;
1819 printf ("\n");
1820 printf (" -1: Info_data_3D.txt resume les parametres utilises par la simulation \n") ;
1821 printf (" -2: data_3D.txt contient les donnees calculees par la simulation \n") ;
1822 printf ("\n") ;
1823 printf ("\n") ;
1824 }
```

```
1825 exit(1);
1826
1827 }
1828
1829     else {
1830         printf ("\n");
1831         printf ("Vous avez choisi un cristal de forme spherique\n");
1832     }
1833
1834
1835
1836 /*****
1837 /***** SPHERE
1838 /*****
1839
1840 int i, j, k = 0 ; /* reinitialise indice i = indice ligne, j = indice colonne, k = indice
1841 array double finalarray [T] [L] [C] = 0 ; /* declaration et initialisation matrice finale
1842
1843
1844 /*****
1845 /***** ALGORITHME
1846 /*****
1847 /***** DECLARATION DES VARIABLES
1848
1849 float delta_t ; /*?????????????*/ /* dela t fixe par utilisateur en Ma */
1850
1851 float delta_x ; /*?????????????*/ /* dela x fixe par utilisateur en metre */
1852 float delta_y ; /*?????????????*/ /* dela y fixe par utilisateur en metre */
1853 float delta_z ; /*?????????????*/ /* dela z fixe par utilisateur en metre */
1854
1855 float vitesse_refroidissement ; /*?????????????*/ /* cooling rate en K/Ma sur le temps delat
1856
1857 float d_o_x ; /* facteur preexponentiel suivant l axe principal x m2.s-1 */
1858 float d_o_y ; /* facteur preexponentiel suivant l axe principal y m2.s-1 */
1859 float d_o_z ; /* facteur preexponentiel suivant l axe principal z m2.s-1 */
1860
1861 float diffusivite_x ; /* diffusivité suivant l axe principal x m2.s-1 */
1862 float diffusivite_y ; /* diffusivité suivant l axe principal y m2.s-1 */
1863 float diffusivite_z ; /* diffusivité suivant l axe principal z m2.s-1 */
1864
1865 array double finalarray_tmp_I [L][C][T] ; /*?????????????*/ /* mtrice intermediaire qui etoc)
1866 array double finalarray_tmp_II [L][C][T] ;
1867 array double finalarray_tmp_III [L][C][T] ;
1868
1869 array double matrice_M_I_1 [L][C] = 0 ; /*?????????????*/ /* matrice de passage MI taille (t
1870 array double matrice_M_I_2 [L][C] = 0 ;
1871 array double matrice_M_II_1 [L][C] = 0 ;
1872 array double matrice_M_II_2 [L][C] = 0 ;
1873 array double matrice_M_III_1 [L][C] = 0 ;
1874 array double matrice_M_III_2 [L][C] = 0 ;
1875 array double matrice_M_III_1_inv [L][C] = 0 ; /*?????????????*/ /* matrice inverse de passage t
1876 array double matrice_M_III_1_inv [L][C] = 0 ;
1877 array double matrice_M_III_1_inv [L][C] = 0 ;
1878
1879 array double second_membre_tmp_I_1 [C] = 0 ; /*?????????????*/ /* matrice temporaire pour le
1880 array double second_membre_tmp_II_1 [C] = 0 ;
1881 array double second_membre_tmp_II_2 [C] = 0 ;
```

```
1882 array double second_membre_tmp_III_1 [C] = 0 ;
1883 array double second_membre_tmp_III_2 [C] = 0 ;
1884
1885 array double sortie_I [L][C] = 0 ; /* Fichiers de sortie*/
1886 array double sortie_II [L][C] = 0 ;
1887 array double sortie_III [L][C] = 0 ;
1888
1889 double a_1g ; /* parametre a_1g des matrices de passage */
1890 double b_1g ; /* parametre b_1g des matrices de passage */
1891 double c_1g ; /* parametre c_1g des matrices de passage */
1892
1893 double a_2g ; /* parametre a_2g des matrices de passage */
1894 double b_2g ; /* parametre b_2g des matrices de passage */
1895 double c_2g ; /* parametre c_2g des matrices de passage */
1896
1897 double a_3g ; /* parametre a_3g des matrices de passage */
1898 double b_3g ; /* parametre b_3g des matrices de passage */
1899 double c_3g ; /* parametre c_3g des matrices de passage */
1900
1901 double a_1d ; /* parametre a_1d des matrices de passage */
1902 double b_1d ; /* parametre b_1d des matrices de passage */
1903 double c_1d ; /* parametre c_1d des matrices de passage */
1904
1905 double a_2d ; /* parametre a_2d des matrices de passage */
1906 double b_2d ; /* parametre b_2d des matrices de passage */
1907 double c_2d ; /* parametre c_2d des matrices de passage */
1908
1909 double a_3d ; /* parametre a_3d des matrices de passage */
1910 double b_3d ; /* parametre b_3d des matrices de passage */
1911 double c_3d ; /* parametre c_3d des matrices de passage */
1912
1913 double phi_x ; /* parametre phi_x */
1914 double phi_y ; /* parametre phi_y */
1915 double phi_z ; /* parametre phi_z */
1916
1917 int ligne = L ; /* nbre de ligne dans matrice = nombre de mesures suivant y */
1918 int colonne = C ; /* nbre de colonne dans matrice = nombre de mesures suivant x */
1919 int tranche = T ; /* nbre de tranche dans matrice = nombre de mesures suivant z */
1920
1921 float Cout ; /* concentration au bord Cout = alpha - (beta /(T*T)) chiba et al. 1989*/
1922 float alpha ;
1923 float beta ;
1924
1925 float T_moyenne ; /* temperature moyenne en kelvins*/
1926 float T_o ; /* temperature au debut du programme en kelvins */
1927 float T_v ; /* temperature vraie a chaque pas de temperature en kelvins */
1928
1929 float E_x ; /* energie d activation suivant x J.mol-1 */
1930 float E_y ; /* energie d activation suivant y J.mol-1 */
1931 float E_z ; /* energie d activation suivant z J.mol-1 */
1932
1933 float R = 8.32 ; /* constante des gaz parfaits */
1934
1935 int indice_T = 0 ; /* increment virtuel pour la boucle de temperature */
1936
1937 int nombre_boucle ; /* nombre de boucle sure temperature ou sur le temps*/
1938
```

```
1939 float rayon_sphere_ext_metre ;
1940 float rayon_sphere_int_metre ;
1941
1942 float rayon_sphere_ext_case ;
1943 float rayon_sphere_int_case ;
1944
1945 printf ("\n");
1946 printf ("\n");
1947
1948
1949 /***** SAISIE DES PARAMETRES *****/
1950
1951 printf (">>>>>> VEUILLEZ SAISIR LES PARAMETRES SUIVANTS : \n");
1952
1953 printf ("\n");
1954
1955 printf ("*** NOTE: Si au depart la distribution de concentration dans la sphere est homog
1956 cout << "Le rayon de la sphere exterieure (m) = " << endl ; /*rayon de la sphere exterieur
1957 cin >> rayon_sphere_ext_metre ;
1958 cout << "Le rayon de la sphere interieure (m) = " << endl ; /*rayon de la sphere interieure'
1959 cin >> rayon_sphere_int_metre ;
1960
1961 delta_x = (2*rayon_sphere_ext_metre) / L ;
1962 delta_y = delta_x ;
1963 delta_z = delta_x ;
1964 printf ("\n");
1965 printf ("\n");
1966
1967 printf ("*** NOTE: Si au depart la distribution de concentration dans la sphere est homog
1968 rayon_sphere_ext_case = floor(rayon_sphere_ext_metre / delta_x) ;
1969 rayon_sphere_int_case = floor(rayon_sphere_int_metre / delta_x) ;
1970
1971 float edge;
1972 float core;
1973
1974 cout << "La concentration dans la partie exterieure de la sphere (per mil, pfu) = " << enc
1975 cin >> edge ;
1976 cout << "La concentration au coeur de la sphere (per mil, pfu) = " << endl ; /*rayon de l
1977 cin >> core ;
1978
1979 printf ("\n");
1980
1981 int choix_cout;
1982 cout << "La concentration de l'environnement est elle une fonction de la temperature ? (si
1983 cin >> choix_cout ;
1984
1985 float Cout_cste;
1986 string t Cout_info;
1987 if (choix_cout == 2) {
1988     printf ("\n");
1989     cout << "La concentration de l'environnement Cout est constante. Quel est la conc
1990     cin >> Cout_cste;
1991     Cout_info = "Cout = constante";
1992 }
1993
1994 else {
1995     printf ("La concentration de l'environnement Cout est une fonction de la temperatur
```

```
1996     printf ("\n");
1997
1998     cout << "Saisir le parametre A : " << endl ; /*parametre alpha pour calcul Cout*/
1999     cin >> alpha ;
2000     cout << "Saisir le parametre B : " << endl ; /*parametre beta pour calcul Cout*/
2001     cin >> beta ;
2002     Cout_info = "Cout = f(temperature)";
2003 }
2004
2005 printf ("\n");
2006
2007 cout << "Le coefficient preexponentiel de diffusion suivant l'axe x (m2.s-1) = " << endl ;
2008 cin >> d_o_x ;
2009 cout << "Le coefficient preexponentiel de diffusion suivant l'axe y (m2.s-1) = " << endl ;
2010 cin >> d_o_y ;
2011 cout << "Le coefficient preexponentiel de diffusion suivant l'axe z (m2.s-1) = " << endl ;
2012 cin >> d_o_z ;
2013
2014 printf ("\n");
2015
2016 cout << "L'energie d'activation de la diffusion suivant l'axe x (Joules) = " << endl ;
2017 cin >> E_x ;
2018 cout << "L'energie d'activation de la diffusion suivant l'axe y (Joules) = " << endl ;
2019 cin >> E_y ;
2020 cout << "L'energie d'activation de la diffusion suivant l'axe z (Joules) = " << endl ;
2021 cin >> E_z ;
2022
2023 printf ("\n");
2024
2025 cout << "La vitesse de refroidissement (>0) ou de rechauffement (<0) s en K/Ma = " << endl
2026 cin >> vitesse_refroidissement ;
2027
2028 printf ("\n");
2029
2030 cout << "La temperature au debut de la simulation (K) = " << endl ;
2031 cin >> T_o ;
2032
2033 printf ("\n");
2034
2035 float T_f ; /*temperature finale*/
2036 cout << "La temperature a la fin de la simulation (K) = " << endl ;
2037 cin >> T_f ;
2038
2039 printf ("\n");
2040
2041 float T_max;
2042 T_max = fmax(T_o, T_f) ;
2043
2044 float diffusivite_x_max ; /* calcul des diffusite max */
2045 float diffusivite_y_max ;
2046 float diffusivite_z_max ;
2047
2048 diffusivite_x_max = d_o_x * exp(-E_x/(R*T_max));
2049 diffusivite_y_max = d_o_y * exp(-E_y/(R*T_max));
2050 diffusivite_z_max = d_o_z * exp(-E_z/(R*T_max));
2051
2052 double diffusivite_max ; /* recherche de la diffusivite max */
```

```

2053 diffusivite_max = fmax(diffusivite_x_max, diffusivite_y_max);
2054 diffusivite_max = fmax(diffusivite_max, diffusivite_z_max);
2055
2056 delta_t = ((pow(delta_x, 2)/(2*diffusivite_max))/3.1536e13); /* calcul de delta_t en Ma s1
2057
2058 float pas_de_temperature; /* calcul du pas de temperature pour information */
2059 pas_de_temperature = vitesse_refroidissement * delta_t;
2060
2061 float variation_T;
2062 variation_T = fabs(T_f-T_o);
2063
2064 float duree_simulation;
2065
2066 if (variation_T == 0) {
2067     printf ("\n");
2068     cout << "Quel est la duree de la simulation ? (en Ma)" << endl;
2069     cin >> duree_simulation;
2070     nombre_boucle = floor(duree_simulation/delta_t);
2071     printf ("\n");
2072 }
2073
2074 else (nombre_boucle = floor(variation_T/pas_de_temperature));
2075
2076
2077 printf ("\n");
2078 printf ("\n");
2079
2080 printf (">>>>>> RAPPEL DES PARAMETRES SAISIS \n"); /* rappel des parametres saisis */
2081 printf ("\n");
2082 printf ("\n");
2083
2084
2085
2086 printf ("
2087 printf ("
2088 printf ("
2089 printf ("
2090 printf ("
2091 printf ("
2092 printf ("
2093 printf ("
2094 printf ("
2095 printf ("
2096 printf ("
2097 printf ("
2098 printf ("
2099 printf ("
2100 printf ("
2101 printf ("
2102 printf ("
2103 printf ("
2104 printf ("
2105 printf ("
2106 printf ("
2107 printf ("
2108 printf ("
2109 printf ("

```

```

2110 printf ("-----\n");
2111
2112 printf ("\n");
2113 printf ("\n");
2114
2115
2116
2117 printf ("Coefficient preexponentiel de diffusion:
2118 printf ("-----\n");
2119 printf ("do_x = %.3e m2.s-1 | E_x = %.2f J.mol-1 | delta_x =
2120 printf ("do_y = %.3e m2.s-1 | E_y = %.2f J.mol-1 | delta_y =
2121 printf ("do_z = %.3e m2.s-1 | E_z = %.2f J.mol-1 | delta_z =
2122 printf ("-----\n");
2123
2124 printf ("\n");
2125 printf ("\n");
2126
2127
2128 printf ("Vitesse de refroidissement = %.2f K/Ma\n", vitesse_refroidissement);
2129 printf ("\n");
2130 printf ("\n");
2131
2132 float duree;
2133 duree = nombre_boucle * delta_t; /*duree de la simulation en Ma*/
2134
2135
2136
2137 printf ("
2138 printf ("-----\n");
2139 printf ("Le pas de temps = %.2e Ma | Le pas de temperature = %.3e K\n",
2140 printf ("Duree de la simulation = %.2e Ma | Temperature de depart = %.2f K\n",
2141 printf (" | Temperature finale = %.2f K\n",
2142 printf (" | Temperature maximale atteinte
2143 printf (" | Ecart de temperature = %.2f K"
2144 printf ("-----\n");
2145
2146 printf ("\n");
2147 printf ("\n");
2148 printf ("Nombre de boucle effectuee lors de la simulation = %d \n", nombre_boucle);
2149 printf ("\n");
2150 printf ("\n");
2151
2152
2153 /***** TRAVAIL SUR FORME (SPHERE) *****/
2154 /**** sphere exterieure *****/
2155
2156 for (k = 0; k<T; k++) {
2157     for (j = 0; j<L; j++) {
2158         for (i = 0; i<C; i++) {
2159             if ((pow((i-(C-1)/2)),2) + pow((j-(L-1)/2)),2) + pow((k-(T-1)/2)),2) < pow(
                finalarray [k] [j] [i] = edge; /* fixe la valeur */
                }
            }
        }
    }

```



```
2281 b_2d = (1 - 2 * phi_y ) ;
2282 c_2d = a_2d ;
2283
2284
2285 a_3g = -(phi_z) ;
2286 b_3g = (2*phi_z + 1) ;
2287 c_3g = a_3g ;
2288
2289 a_3d = phi_z ;
2290 b_3d = (1 - 2*phi_z) ;
2291 c_3d = a_3d ;
2292
2293 /***** CONSTRUCTION DES MATRICES DE PASSAGE *****/
2294
2295 /***** MATRICES *****/
2296
2297 /* M_I_1 et M_I_2*/
2298
2299 int u = 1 ; /* indice des lignes dans matrices de passage */
2300 int v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
2301
2302 matrice_M_I_1 [0][0] = b_lg - a_lg ;
2303 matrice_M_I_1 [0][1] = c_lg ;
2304
2305 for (u = 1 ; u<(colonne-1) ; u++) {
2306
2307     matrice_M_I_1 [u][v] = a_lg ;
2308     matrice_M_I_1 [u][(v+1)] = b_lg ;
2309     matrice_M_I_1 [u][(v+2)] = c_lg ;
2310     v = v + 1 ;
2311 }
2312
2313 matrice_M_I_1 [(C-1)][(C-2)] = a_lg ;
2314 matrice_M_I_1 [(C-1)][(C-1)] = b_lg - c_lg ;
2315
2316 u = 1 ; /* indice des lignes dans matrices de passage */
2317 v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
2318
2319 matrice_M_I_2 [0][0] = b_ld - a_ld ;
2320 matrice_M_I_2 [0][1] = c_ld ;
2321
2322 for (u = 1 ; u<(colonne-1) ; u++) {
2323
2324     matrice_M_I_2 [u][v] = a_ld ;
2325     matrice_M_I_2 [u][(v+1)] = b_ld ;
2326     matrice_M_I_2 [u][(v+2)] = c_ld ;
2327     v = v + 1 ;
2328 }
2329
2330 matrice_M_III_1 et M_III_2 */
2331 u = 1 ; /* indice des lignes dans matrices de passage */
2332 v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
2333
2334 matrice_M_III_1 [(C-1)][(C-2)] = a_2d ;
2335 matrice_M_III_1 [(C-1)][(C-1)] = b_2d - c_2d ;
2336
2337
```

```
2338 }
2339
2340 matrice_M_II_2 [(C-1)][(C-2)] = a_ld ;
2341 matrice_M_II_2 [(C-1)][(C-1)] = b_ld - c_ld ;
2342
2343 /* M_II_1 et M_II_2 */
2344
2345 u = 1 ; /* indice des lignes dans matrices de passage */
2346 v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
2347
2348 matrice_M_II_1 [0][0] = b_2g - a_2g ;
2349 matrice_M_II_1 [0][1] = c_2g ;
2350
2351 for (u = 1 ; u<(colonne-1) ; u++) {
2352
2353     matrice_M_II_1 [u][v] = a_2g ;
2354     matrice_M_II_1 [u][(v+1)] = b_2g ;
2355     matrice_M_II_1 [u][(v+2)] = c_2g ;
2356     v = v + 1 ;
2357 }
2358
2359 matrice_M_II_1 [(C-1)][(C-2)] = a_2g ;
2360 matrice_M_II_1 [(C-1)][(C-1)] = b_2g - c_2g ;
2361
2362 //printf ("%6f\n", matrice_M_II_1) ;
2363
2364 u = 1 ; /* indice des lignes dans matrices de passage */
2365 v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
2366
2367 matrice_M_II_2 [0][0] = b_2d - a_2d ;
2368 matrice_M_II_2 [0][1] = c_2d ;
2369
2370 for (u = 1 ; u<(colonne-1) ; u++) {
2371
2372     matrice_M_II_2 [u][v] = a_2d ;
2373     matrice_M_II_2 [u][(v+1)] = b_2d ;
2374     matrice_M_II_2 [u][(v+2)] = c_2d ;
2375     v = v + 1 ;
2376 }
2377
2378 matrice_M_III_2 [(C-1)][(C-2)] = a_2d ;
2379 matrice_M_III_2 [(C-1)][(C-1)] = b_2d - c_2d ;
2380
2381 /* M_III_1 et M_III_2 */
2382 u = 1 ; /* indice des lignes dans matrices de passage */
2383 v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
2384
2385 matrice_M_III_1 [(C-1)][(C-2)] = a_2d ;
2386 matrice_M_III_1 [(C-1)][(C-1)] = b_2d - c_2d ;
2387
2388
```

```
2395 v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
2396
2397 matrice_M_III_1 [0][0] = b_3g - a_3g ;
2398 matrice_M_III_1 [0][1] = c_3g ;
2399
2400
2401 for (u = 1 ; u<(colonne-1) ; u++) {
2402
2403     matrice_M_III_1 [u][v] = a_3g ;
2404     matrice_M_III_1 [u][(v+1)] = b_3g ;
2405     matrice_M_III_1 [u][(v+2)] = c_3g ;
2406
2407     v = v + 1 ;
2408
2409 }
2410
2411 matrice_M_III_1 [(C-1)][(C-2)] = a_3g ;
2412 matrice_M_III_1 [(C-1)][(C-1)] = b_3g - c_3g ;
2413
2414
2415 u = 1 ; /* indice des lignes dans matrices de passage */
2416 v = 0 ; /* indice des colonnes dans matrices de passage */
2417
2418 matrice_M_III_2 [0][0] = b_3d - a_3d ;
2419 matrice_M_III_2 [0][1] = c_3d ;
2420
2421 for (u = 1 ; u<(colonne-1) ; u++) {
2422
2423     matrice_M_III_2 [u][v] = a_3d ;
2424     matrice_M_III_2 [u][(v+1)] = b_3d ;
2425     matrice_M_III_2 [u][(v+2)] = c_3d ;
2426
2427     v = v + 1 ;
2428
2429 }
2430
2431 matrice_M_III_2 [(C-1)][(C-2)] = a_3d ;
2432 matrice_M_III_2 [(C-1)][(C-1)] = b_3d - c_3d ;
2433
2434 /***** INVERSTONS MATRICES *****/
2435 /* M_I */
2436
2437 int status ;
2438
2439 matrice_M_I_1_inv = inverse(matrice_M_I_1, &status) ; /* inverse matrice M_I */
2440
2441 if (status == 0)
2442     printf("\r " ;
2443 else
2444     printf("ERROR: numerical error in inverse") ;
2445
```

```
2452 /* M_II_1 */
2453
2454 matrice_M_II_1_inv = inverse(matrice_M_II_1, &status) ; /* inverse matrice M_II_1 */
2455
2456
2457 if (status == 0)
2458     printf("\r " ;
2459 else
2460     printf("ERROR: numerical error in inverse") ;
2461
2462 /* M_III_1 */
2463
2464 matrice_M_III_1_inv = inverse(matrice_M_III_1, &status) ; /* inverse matrice M_III_1 */
2465
2466
2467 if (status == 0)
2468     printf("\r " ;
2469 else
2470     printf("ERROR: numerical error in inverse") ;
2471
2472 /***** Etape 1 *****/
2473
2474 for (k = 0 ; k<L ; k++) {
2475
2476     for (j = 0 ; j<L ; j++) {
2477
2478         for (i = 0 ; i<L ; i++) {
2479
2480             second_membre_tmp_I_1 [i] = finalarray [k] [j] [i] ;
2481
2482             second_membre_tmp_I_1 = matrice_M_I_2 * second_membre_tmp_I_1 ;
2483
2484             second_membre_tmp_I_1 [0] = second_membre_tmp_I_1 [0] + (2*cout*(a_ld-a_lg)) ;
2485             second_membre_tmp_I_1 [(L-1)] = second_membre_tmp_I_1 [(L-1)] + (2*cout*(c_ld-
2486             second_membre_tmp_I_1 = (matrice_M_I_1_inv * second_membre_tmp_I_1) ;
2487
2488             i = 0 ;
2489
2490         for (i = 0 ; i<L ; i++) {
2491
2492             finalarray_tmp_I [k][j][i] = second_membre_tmp_I_1 [i] ; /* stockage des donn e
2493
2494         }
2495
2496     }
2497
2500 }
2501
2502 }
2503
2504 }
2505
2506 }
2507
2508 }
```

```
2509  
2510  
2511 /***** en dehors de la sphere c'est Cout *****/  
2512  
2513  
2514 for (k = 0; k<T; k++) {  
2515  
2516 for (j = 0; j<L; j++) {  
2517  
2518 for (i = 0; i<C; i++) {  
2519 if ((pow((i-((C-1)/2)),2) + pow((j-((L-1)/2)),2) + pow((k-((T-1)/2)),2)) >=  
2520 finalarray_tmp_I [k] [j] [i] = cout ; /* fixe la valeur */  
2521 }  
2522 }  
2523 }  
2524 }  
2525 }  
2526 }  
2527 }  
2528 }  
2529 }  
2530 /***** Etape 2 *****/  
2531  
2532  
2533 for (k = 0; k<L; k++) {  
2534  
2535  
2536  
2537  
2538  
2539 for (j = 0; j<L; j++) {  
2540  
2541 second_membre_tmp_II_1 [j] = finalarray_tmp_I [k] [j] [i] ;  
2542 }  
2543 }  
2544 second_membre_tmp_II_1 = matrice_M_II_2 * second_membre_tmp_II_1 ;  
2545  
2546 second_membre_tmp_II_1 [0] = second_membre_tmp_II_1 [0] + (2*Cout*(a_2d-a_2g))  
2547 second_membre_tmp_II_1 [(L-1)] = second_membre_tmp_II_1 [(L-1)] + (2*Cout*(c_  
2548  
2549  
2550  
2551 second_membre_tmp_II_1 = (matrice_M_II_1_inv * second_membre_tmp_II_1) ;  
2552  
2553  
2554  
2555 for (j = 0; j<L; j++) {  
2556  
2557 finalarray_tmp_II [k][j][i] = second_membre_tmp_II_1 [j] ; /* stockage des don  
2558 }  
2559 }  
2560 }  
2561 }  
2562 }  
2563 }  
2564 }  
2565 }
```

```
2566 /***** en dehors de la sphere c'est Cout *****/  
2567  
2568  
2569 for (k = 0; k<T; k++) {  
2570  
2571 for (j = 0; j<L; j++) {  
2572  
2573 for (i = 0; i<C; i++) {  
2574 if ((pow((i-((C-1)/2)),2) + pow((j-((L-1)/2)),2) + pow((k-((T-1)/2)),2)) >=  
2575 finalarray_tmp_II [k] [j] [i] = Cout ; /* fixe la valeur */  
2576 }  
2577 }  
2578 }  
2579 }  
2580 }  
2581 }  
2582 }  
2583 }  
2584 /***** Etape 3 *****/  
2585  
2586  
2587 for (j = 0; j<L; j++) {  
2588  
2589  
2590 for (i = 0; i<L; i++) {  
2591  
2592  
2593 for (k = 0; k<L; k++) {  
2594  
2595 second_membre_tmp_III_1 [k] = finalarray_tmp_II [k] [j] [i] ;  
2596 }  
2597 }  
2598 second_membre_tmp_III_1 = matrice_M_III_2 * second_membre_tmp_III_1 ;  
2599  
2600  
2601 second_membre_tmp_III_1 [0] = second_membre_tmp_III_1 [0] + (2*Cout*(a_3d-a_3c)  
2602 second_membre_tmp_III_1 [(L-1)] = second_membre_tmp_III_1 [(L-1)] + (2*Cout*(c_  
2603  
2604 second_membre_tmp_III_1 = (matrice_M_III_1_inv * second_membre_tmp_III_1) ;  
2605  
2606 for (k = 0; k<L; k++) {  
2607  
2608 finalarray_tmp_III [k][j][i] = second_membre_tmp_III_1 [k] ; /* stockage des dc  
2609 }  
2610 }  
2611 }  
2612 }  
2613 }  
2614 }  
2615 }  
2616 /***** en dehors de la sphere c'est Cout *****/  
2617  
2618  
2619 for (k = 0; k<T; k++) {  
2620  
2621 for (j = 0; j<L; j++) {  
2622
```

```
2623 for (i = 0; i<C; i++) {
2624     if ((pow((i-((C-1)/2)),2) + pow((j-((L-1)/2)),2) + pow((k-((T-1)/2)),2)) >=
2625         finalarray_tmp_III [k] [j] [i] = Cout ; /* fixe la valeur */
2626     }
2627 }
2628 }
2629 }
2630 }
2631 }
2632 }
2633 }
2634 }
2635 finalarray = finalarray_tmp_III ; /* nouvel etat final t+1 */
2636
2637 printf ("T(%d) = %.2f K \n ", indice_T, T_v) ; /* affiche temperature à l'ecran à la fin c
2638 }
2639 } /* ferme boucle sur la temperature */
2640 }
2641 }
2642 }
2643 }
2644 }
2645 /***** en dehors de la sphere c'est 0 *****/
2646
2647 for (k = 0; k<T; k++) {
2648     for (j = 0; j<L; j++) {
2649         for (i = 0; i<C; i++) {
2650             if ((pow((i-((C-1)/2)),2) + pow((j-((L-1)/2)),2) + pow((k-((T-1)/2)),2)) >=
2651                 finalarray [k] [j] [i] = 0 ; /* fixe la valeur */
2652             }
2653         }
2654     }
2655 }
2656 }
2657 }
2658 }
2659 }
2660 }
2661 }
2662 printf ("\n");
2663 printf ("\n");
2664 printf ("La derniere valeur de temperature utilisee par la simulation est = %.2f K\n", T_v
2665 printf ("\n");
2666 printf ("\n");
2667 }
2668 /***** CREER LE FICHIER DE SORTIE *****/
2669
2670
2671
2672 /* ECRITURE DU FICHIER DE DONNEES A SAUVEGARDER */
2673
2674 FILE *out ;
2675 string_t file ;
2676 string_t adresse ;
2677
2678 i = 0 ;
2679 j = 0 ;
```

```
2680 k = 0 ;
2681
2682 file = "data_3D.txt" ;
2683 out = fopen(file, "w") ;
2684
2685 for (k = 0 ; k<T; k++) {
2686     for (j = 0 ; j<L; j++) {
2687         for (i = 0 ; i<(C-1) ; i++) {
2688             fprintf(out, "%.3f\t", finalarray [k][j][i]); /*ecrit la matrice ligne par ligne*/
2689         }
2690     }
2691 }
2692
2693 fprintf(out, "%.3f\n", finalarray [k][j][(C-1)]);
2694 }
2695 }
2696
2697 fclose(out) ;
2698
2699 file = "Info_data_3D.txt" ;
2700 out = fopen(file, "w") ;
2701
2702 fprintf(out, "\n\n----- SIMULATION 3D DE LA DIFFUSION DANS UNE SPHERE ----- \n\nTaj
2703
2704 fclose(out) ;
2705
2706 printf ("\n");
2707 printf(">>>> 2 FICHIERS DE DONNEES SONT SAUVEGARDEES SUR LE BUREAU: \a\n") ;
2708 printf ("\n");
2709 printf("-1: Info_data_3D.txt resume les parametres utilises par la simulation \n") ;
2710 printf("-2: data_3D.txt contient les donnees calculees par la simulation \n") ;
2711 printf ("\n");
2712 printf ("\n");
2713
2714 exit(1);
2715 }
2716 }
2717 }
2718 }
```