



**HAL**  
open science

# Etude expérimentale de la solubilité des volatils C-H-O-S dans les basaltes alcalins italiens. Simulations numériques du dégazage chimique: application à l'Etna

Priscille Lesne

## ► To cite this version:

Priscille Lesne. Etude expérimentale de la solubilité des volatils C-H-O-S dans les basaltes alcalins italiens. Simulations numériques du dégazage chimique: application à l'Etna. Géologie appliquée. Université d'Orléans, 2008. Français. NNT: . tel-00347906

**HAL Id: tel-00347906**

**<https://theses.hal.science/tel-00347906>**

Submitted on 17 Dec 2008

**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.

**ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
LABORATOIRE ISTO**

**THÈSE** présentée par :

**Priscille LESNE**

soutenue le : **29 avril 2008**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Processus Magmatiques et Métamorphiques,  
Volcanologie**

**Etude expérimentale de la solubilité des  
volatils C-H-O-S dans les basaltes alcalins  
italiens. Simulations numériques du  
dégazage chimique : application à l'Etna**

**THÈSE dirigée par :**

**Michel PICHAVANT  
Bruno SAILLET**

Directeur de recherches CNRS, ISTO, directeur de thèse  
Directeur de recherches CNRS, ISTO, co-directeur de thèse

**RAPPORTEURS :**

**Patrick ALLARD  
Guy LIBOUREL**

Directeur de recherches, CEA-Saclay  
Professeur, ENS INPL à Nancy

---

**JURY :**

**Lionel MERCURY  
Alessandro AIUPPA  
Roberto MORETTI**

Professeur, ISTO Université d'Orléans, Président du jury  
Professeur à l'Université de Palerme, Italie  
Chargé de recherches, Observatoire du Vésuve, Naples, Italie



## RESUME

***Etude expérimentale de la solubilité des volatils C-H-O-S dans les basaltes alcalins italiens. Simulations numériques du dégazage chimique : application à l'Etna***

Le volcanisme d'arc est connu pour ses fortes teneurs en volatiles, qui lui confèrent un degré de dangerosité élevé. L'étude des volatils majeurs C, H, O, S, présents dans les systèmes magmatiques apporte des informations importantes à la compréhension du fonctionnement des systèmes volcaniques, du point de vue chimique et physique. Ces informations sont primordiales pour la prévention du risque volcanique. Dans ce travail, nous avons déterminé de façon expérimentale les lois de solubilité des volatils majeurs, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et S (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) présents dans les systèmes volcaniques pour trois basaltes alcalins de trois volcans italiens. L'utilisation d'un autoclave à chauffage interne, équipé d'un système de trempe rapide nous a permis de réaliser des expériences d'équilibre entre un liquide silicaté et une phase fluide en excès à haute température, et à des pressions allant jusqu'à 3000 bars. L'utilisation de méthodes courantes (FTIR, KFT, EMPA) pour l'analyse des volatils dissous dans ces verres basaltiques synthétisés, nous a permis d'obtenir des résultats à partir desquels les lois de solubilité de chacune des espèces volatiles ont été définies pour les verres basaltiques alcalins issus du Vésuve, de l'Etna et du Stromboli. L'étude expérimentale a permis de montrer l'importance des alcalins sur la solubilité de H<sub>2</sub>O à des pressions supérieures à 1000 bars, mais surtout sur la solubilité du CO<sub>2</sub>. L'introduction des lois de solubilité des volatils majeurs dans un modèle numérique, appliqué à l'Etna, permet de mieux comprendre les phénomènes de dégazage, en se référant aux données naturelles disponibles (inclusions vitreuses et chimie des gaz en sortie de conduit).

*Mots-clés : volcanisme, subduction, dégazage, basalte, volatil*

***Experimental study of C-H-O-S volatiles solubility in Italian alkali basalts. Numerical simulations of chemical degassing : application to Mount Etna***

Arc volcanism is known for his dangerousness because of its high volatiles contents. Major volatiles C, H, O, S, present in magmatic systems give important information on the chemical and physical properties of volcanic systems. Those information are important for a correct assessment of volcanic hazards. In this PhD report, the solubility laws of major volatiles H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and S (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) were defined for three alkali basalts from Italian volcanoes. Equilibrium experiments between a fluid and a silicate melt phases, at high temperature, at pressures up to 3000 bar and under varying f<sub>O<sub>2</sub></sub>, were conducted in an internal heated pressure vessel equipped with a rapid quench. Dissolved volatiles in the synthesised glasses were analyzed by using classical methods (FTIR, EMPA, KFT) and allow us to derive the solubility laws for each volatile species for the three basaltic glasses from Vesuvius, Etna and Stromboli. This experimental work shows that alkalis play a significant role on water solubility at pressures above 1000 bar, and an important one on CO<sub>2</sub> solubility. Then, the use of the solubility laws obtained for the Etna basalt in a numerical model of magma degassing during ascent, contributes to the knowledge of degassing phenomena, when compared to available natural data basing on volatile behaviour at Etna.

*Key words : volcanism, subduction, degassing, basalt, volatile*





## ***REMERCIEMENTS***

Le travail présenté ici résulte d'une alchimie faite de nombreuses rencontres au cours de ces presque quatre années de thèse. Ainsi, je souhaite remercier tous ceux qui ont pu m'entourer, de près ou de loin, et qui ont rendu ces années riches en émotion.

Tout d'abord, je tiens à remercier Bruno Scaillet et Michel Pichavant de m'avoir proposé ce sujet et fait confiance. Merci pour vos conseils toujours bien avisés. Merci de m'avoir permis de faire autant de déplacements pour des congrès, aux quatre coins de la Terre, et qui ont été des moments importants dans ma thèse.

Merci à l'équipe Magma d'exister. Chacun, de par sa personnalité, crée une ambiance de travail studieuse mais décontractée. Alors merci à Rémi pour sa disponibilité et sa bonne humeur, malgré les caprices du gros bleu et du gros vert. A Caroline, pour son humour, et la piscine à Montserrat... Fabrice aussi pour sa disponibilité, et ses bons conseils. Un grand merci à Giada, qui a le cœur sur la main, et qui est toujours prête à aider, à conseiller, qui sait se rendre disponible et surtout qui a une grande qualité d'écoute. Un énorme merci à Alain aussi qui m'a été d'une aide précieuse lors de ma dernière ligne droite, pour sa disponibilité, sa patience, sa pédagogie, ses connaissances qu'il n'hésite pas à partager.

Merci à Stéphane pour sa disponibilité, et sa patience pour essayer de faire marcher au mieux la KFT (machine capricieuse par moments....).

Merci à Jean-Michel pour m'avoir initiée aux analyses infrarouges, et à Olivier Rouer pour les nombreuses heures passées à la microsonde.

Une pensée pour les techniciens du labo, Laurent, Didier, Philippe sans qui, sans doute, certaines manip se seraient déroulées plus difficilement. Merci à Patricia qui sait toujours où trouver les produits chimiques dans le labo, et pour ses petites confiseries toujours présentes en cas de baisse de régime!

Merci à Nathalie pour sa sympathie et les nombreuses publications dénichées. Chantal et Fabienne sans qui l'organisation des voyages serait certainement plus compliquée. Toujours un petit rappel à l'ordre pour apporter les factures... mais dans la bonne humeur et le sourire ! C'est toujours un plaisir de passer dans votre bureau pour travailler ses zygomatiques !

Je voudrais remercier les thésards de l'ISTO, sans qui l'ambiance aurait sans doute été toute autre ! A Pierre et Fet, pour leur humour et leur bonne humeur, mes collègues de dea-thèse, à Jérémie, Yann, Sylvain, Marcio, Mourad, Khalifa, David, Fred, Paul, Aurore, Audrey, DJ

Mouloud, mon coloc de bureau, sans qui la thèse, et surtout la rédaction auraient été beaucoup moins sympas et moins musicales (quand tu ne chantes pas...). Seb, avec tes horaires, personne d'autre ne pouvait culpabiliser ! Edith, à qui soit disant j'ai sauvé la vie... toujours prête à donner un coup de main, et à boire un coup !

'The italian team', avec Marina et Ida en tête, avec qui les discussions prennent des heures (quand on arrive à se comprendre !). Marina, t'aider à lancer tes manip a toujours été un grand plaisir pour moi !

Les Icaris, une bonne équipe de fêtards aussi (Homan, Bibou, Angélique, Lulu&Fred, Manute).

A mes colocs première génération aussi, Pascal et Marie, qui m'ont permis des rencontres riches, je pense en particulier à Carole.

Aussi, la vie à Orléans aurait été différente si je n'avais pas entendu parler, lorsque j'étais à Montréal, de l'Ultimate Frisbee et si quelques semaines après être rentrée de là-bas je n'aurais pas découvert qu'il existait un club sur Orléans, les Fly Disc'R !!! J'y ai rencontré des globe-trotteuses, Dorothée et Cécile, ma coloc, Julie, ma pepette Perrine (avec ces deux-là, on ne s'ennuie jamais, et on travaille ses abdos !), Amandine, à présent grenobloise et qui ne faillit jamais à sa réputation de bonne vivante, Isa, trésorière de choc, un président pas fun, François, un franco-palestinien exceptionnel, Ebi, et Betti le cœur sur la main, Armelle et Béné, deux véritables moulins à paroles agrémenté d'un humour sans faille, P'tit Pierre, toujours la patate sur le terrain, JP, spécialiste des longues à l'autre bout du terrain, impossible à attraper.... Et les assimilés orléanais, Ziane, formidable dans son rôle d'entraîneur (qui a sans doute dû apprendre la patience avec nous...), Aline et sa bonne humeur, Olivier et son calme naturel. Et bien sûr, une pensée à l'ensemble de la communauté de l'ultimate français, et plus spécialement aux équipes de Nantes, Grenoble, en passant par Nancy et Strasbourg. Ainsi qu'aux équipes étrangères que j'ai pu rencontrer et grâce à la personnalité de chacun, les week end passés ensemble sont toujours un moment très agréable et qui nous font oublier les soucis de la semaine.

Bien sûr que serait l'ambiance orléanaise sans ma Carotte, ma Crassouille, ma Sousou, Nico, Benjo, Garry, la Nantucket team Dada&Coco, Maxou, Igor... (j'arrête, mais j'en ai sûrement oubliés).

Enfin, une mention spéciale à Manu, sans qui tout ça aurait été tellement différent, et certainement plus difficile. Merci de tes conseils, tes encouragements, ton soutien sans faille, ta patience.

Et pour finir en beauté, merci à ma famille, mes parents d'avoir suivi, subi et encouragé de loin ces trois années de labeur, Anaïs avec sa qualité d'écoute et ses conseils loin de 6000 km mais tellement précieux, et 'the African family', Olivier, et Christelle qui a toujours le mot pour me faire sourire.





# SOMMAIRE

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>I Contexte.....</b>	<b>4</b>
I.1 L'importance de l'étude du mécanisme éruptif, et du dégazage .....	4
<b>II Cadre général.....</b>	<b>5</b>
II.1 Composition des volatils dégazés.....	5
II.2 Inclusions vitreuses .....	7
II.3 Etudes antérieures de solubilités des volatils majeurs.....	8
<b>III Stratégie d'étude .....</b>	<b>9</b>
<b>IV Choix du matériel de départ .....</b>	<b>11</b>
<b>V Contexte géologique .....</b>	<b>12</b>
V.1 Vésuve.....	12
V.2 Etna .....	13
V.3 Stromboli.....	14
<b>VI Plan.....</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre I: Solubilité de l'eau dans les basaltes alcalins de l'Italie: étude expérimentale.....</b>	<b>17</b>
<b>I Introduction .....</b>	<b>20</b>
<b>II Experimental techniques .....</b>	<b>21</b>
II.1 Starting material .....	21
II.2 Capsules and charges .....	22
II.3 Equipment and experiments .....	23
<b>III Analytical techniques.....</b>	<b>24</b>
<b>IV Results.....</b>	<b>26</b>
IV.1 Run products .....	26
IV.2 Major element compositions .....	26
IV.3 Density .....	27
IV.4 KFT results.....	31
IV.5 FTIR results.....	32
<b>V Discussion.....</b>	<b>39</b>
V.1 Empirical model of water solubility in basaltic melts .....	40
V.2 Water speciation in basaltic melts .....	41

V.3	The partial molar volume of water in basaltic melts .....	43
<b>VI</b>	<b>Implications and conclusions .....</b>	<b>46</b>
<b>Chapitre II: Solubilité du CO<sub>2</sub> dans les basaltes alcalins: étude expérimentale .....</b>		<b>55</b>
<b>I</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>58</b>
<b>II</b>	<b>Experimental techniques .....</b>	<b>59</b>
<b>III</b>	<b>Analytical techniques.....</b>	<b>61</b>
<b>IV</b>	<b>Results.....</b>	<b>64</b>
IV.1	Macro and microscopic observations .....	64
IV.2	Major elements.....	64
IV.3	H <sub>2</sub> O contents .....	67
IV.4	CO <sub>2</sub> contents.....	67
IV.5	Determination of the fugacities of CO <sub>2</sub> .....	67
<b>V</b>	<b>Discussion.....</b>	<b>69</b>
V.1	Effect of alkalis .....	69
V.2	Implication for saturation pressures .....	70
V.2.1	Refinement of the model of Dixon (1997) .....	71
V.2.2	Thermodynamic model.....	72
V.3	Application to the calculation of saturation pressures at basaltic volcanoes .....	76
<b>VI</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>78</b>
<b>Chapitre III: Etude expérimentale sur la solubilité du soufre dans les liquides basaltiques alcalins hydratés des volcans Italiens: Vésuve, Etna et Stromboli .....</b>		<b>87</b>
<b>I</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>90</b>
<b>II</b>	<b>Experimental techniques .....</b>	<b>91</b>
II.1	Apparatus .....	91
II.2	Starting material and capsule preparation .....	91
II.3	Capsules .....	92
II.4	Experimental conditions.....	93
<b>III</b>	<b>Analytical techniques.....</b>	<b>94</b>
III.1	Density .....	95
<b>IV</b>	<b>Results.....</b>	<b>96</b>
IV.1	Macro and microscopic observations: .....	96
IV.2	Observations and analyses on runs performed at 1050°C .....	96

IV.3	Major elements composition .....	100
IV.4	Sulphur contents.....	103
IV.5	Calculation of volatiles fugacities .....	105
IV.6	Effect of the temperature.....	110
IV.7	Mechanisms of sulphur dissolution in basaltic melts .....	110
IV.7.1	Empirical model .....	112
<b>V</b>	<b>Implications and conclusions.....</b>	<b>113</b>
<b>Chapitre IV: Mise à l'équilibre des liquides basaltiques italiens</b>		
<b>avec une phase fluide C-H-O-S ..... - 121 -</b>		
<b>I</b>	<b>Techniques expérimentales.....</b>	<b>123</b>
I.1	Matériel de départ .....	123
I.2	Capsules .....	123
I.3	Les conditions expérimentales .....	123
<b>II</b>	<b>Résultats.....</b>	<b>124</b>
II.1	Les verres .....	124
II.2	Eléments majeurs .....	124
II.3	Teneurs en eau.....	127
II.4	Teneurs en CO <sub>2</sub> .....	127
II.5	Teneurs en soufre .....	128
II.6	Rapport des espèces volatiles dans les liquides silicatés .....	130
II.7	Effets des éléments majeurs sur les concentrations en soufre .....	133
II.8	Effets de composition sur les teneurs en CO <sub>2</sub> .....	134
<b>III</b>	<b>Discussion générale.....</b>	<b>135</b>
III.1	NBO/T.....	135
III.1.1	Calcul de NBO/T sur une base de verre normalisé à 100% sur une base anhydre.....	136
III.1.2	Calcul de NBO/T sur une base de verre hydraté.....	138
III.2	Calcul des fugacités.....	142
III.2.1	$f_{H_2O}$ .....	142
III.2.2	$f_{CO_2}$ .....	145
III.2.3	Calcul des fugacités de soufre par équation d'état de type MRK.....	146
III.2.4	Calcul des fugacités par bilan de masse.....	148
III.3	Discussion sur les fugacités des volatils des charges 38#1 et 38#3.....	152
III.3.1	Composition de la phase gazeuse .....	153
III.3.2	Equilibre cinétique.....	153
III.3.3	Propriétés de mélange dans la phase gazeuse .....	153
III.3.4	Propriétés de mélange dans le verre.....	153
III.3.5	Sources d'eau secondaires .....	154
<b>IV</b>	<b>Bilan.....</b>	<b>155</b>



<b>Chapitre V : Modèle chimique de dégazage d'un basalte alcalin : exemple de l'Etna.....</b>	<b>159</b>
<b>I Données naturelles disponibles sur l'Etna .....</b>	<b>161</b>
I.1 Les gaz volcaniques .....	162
I.2 Les inclusions vitreuses .....	162
<b>II Principes chimiques et thermodynamiques servant de base au modèle de dégazage.....</b>	<b>163</b>
<b>III Simulation du dégazage durant la remontée du magma .....</b>	<b>165</b>
III.1 Vérification du modèle.....	166
III.2 Conditions standards .....	166
III.2.1 La pression.....	166
III.2.2 La température .....	167
III.2.3 La $f_{\text{H}_2\text{O}}$ .....	168
III.2.4 La $f_{\text{CO}_2}$ .....	169
III.2.5 La fraction gazeuse .....	170
III.2.6 La $f_{\text{H}_2}$ .....	171
III.2.7 Bilan du choix des conditions standards.....	173
<b>IV Résultats.....</b>	<b>174</b>
IV.1 $C/S = 0.09$ ; $w_{gT} = 0.1\%$ .....	175
IV.2 $C/S = 0.09$ ; $w_{gT} = 10\%$ .....	175
IV.3 $C/S = 0.22$ ; $w_{gT} = 0.1\%$ .....	176
IV.4 $C/S = 0.22$ ; $w_{gT} = 10\%$ .....	176
IV.5 $P = 6$ kbar, $C/S = 0.18$ ; $w_{gT} = 0.1\%$ .....	177
IV.6 $P = 6$ kbar, $C/S = 0.18$ ; $w_{gT} = 10\%$ .....	178
IV.7 Evolution simultanée des rapports molaires $m_{\text{CO}_2/\text{SO}_2}$ et $m_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2}$ au cours du dégazage	178
<b>V Mécanisme de dégazage des volatils .....</b>	<b>179</b>
V.1 Comportement des volatils dans le liquide silicaté .....	179
V.2 Taux d'exsolution des volatils.....	181
<b>VI Interprétation des résultats et discussion.....</b>	<b>182</b>
<b>VII Conclusion .....</b>	<b>184</b>
<b>Conclusion : rappel des principaux résultats .....</b>	<b>187</b>
<b>I Solubilité de l'eau .....</b>	<b>189</b>
<b>II Solubilité du <math>\text{CO}_2</math>.....</b>	<b>189</b>
<b>III Solubilité du soufre .....</b>	<b>190</b>
<b>IV Le potassium.....</b>	<b>191</b>
<b>V Basaltes équilibrés avec une phase fluide C-H-O-S.....</b>	<b>191</b>

VI	Modèle chimique .....	192
VII	Importance de l'état d'oxydation du système.....	192
	<b>Perspectives .....</b>	<b>195</b>
	<b>Bibliographie .....</b>	<b>201</b>
	<b>Liste des figures .....</b>	<b>213</b>



## **Introduction**



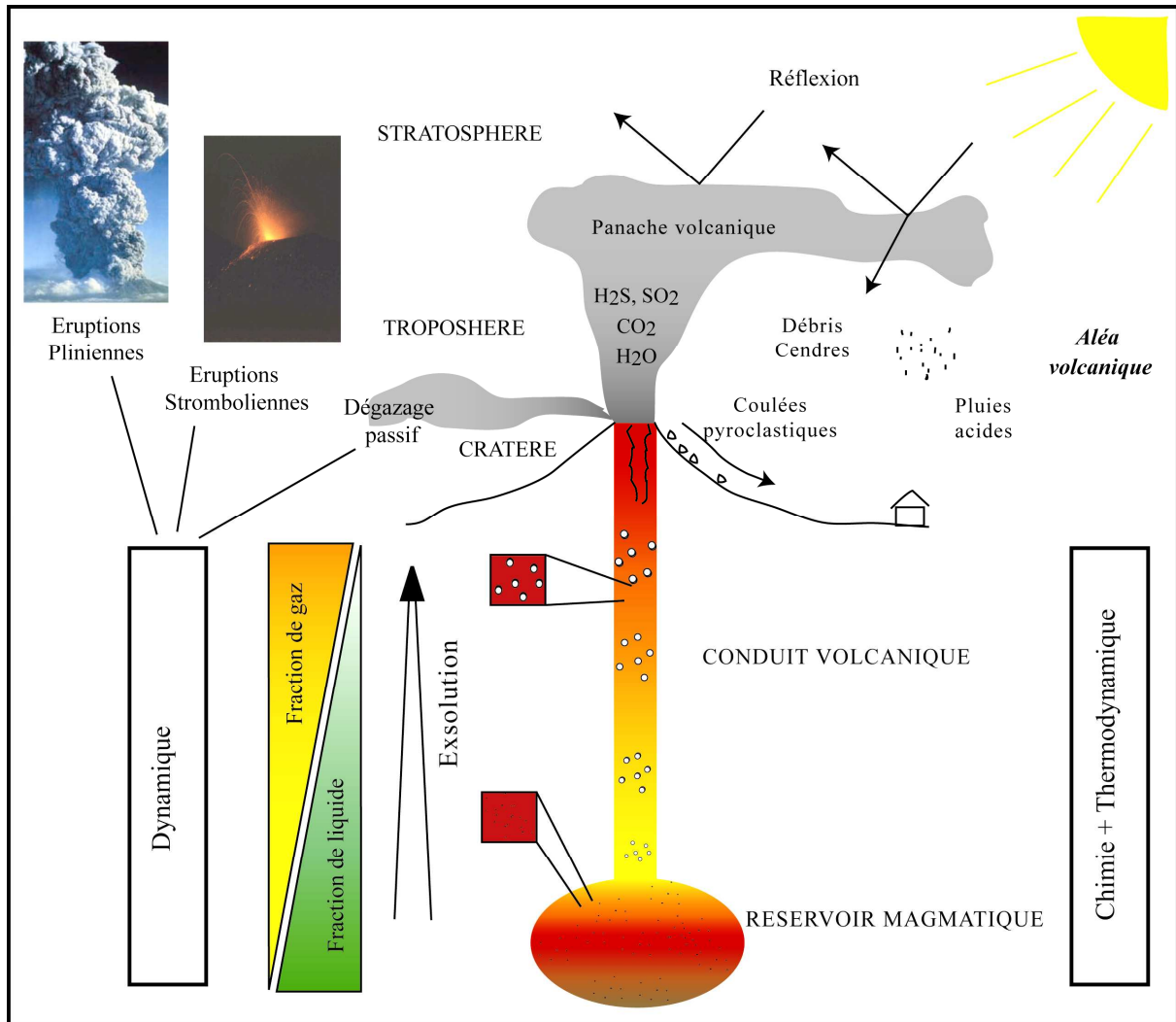


Figure A-1: Schéma synthétique des processus magmatiques, et de leurs conséquences sur l'environnement (anthropique, climatique).

## **I Contexte**

Un volatil est un élément de faible masse ayant la capacité à être sous forme gazeuse à pression atmosphérique.

Les éléments volatils forment 99.50% de la masse totale du Soleil et sont répartis de façon identique dans l'Univers et le Soleil. En revanche ils sont très peu abondants sur Terre, à l'exception de l'oxygène et de l'azote. Cependant les volatils sont des éléments importants au fonctionnement des processus géologiques. Ils jouent un rôle important dans l'évolution géochimique et rhéologique de la Terre, ainsi que des autres corps dans le système solaire. Ils interviennent de façon prépondérante dans les processus d'évolution et de différenciation du manteau et de la croûte terrestre et sont responsables de la formation de dépôts hydrothermaux. Ils interviennent aussi dans les processus sédimentaires, et également dans les cycles géochimiques externes. La formation des océans, de l'atmosphère, et l'apparition de la vie et la survie des être vivants auraient été impossible en leur absence.

Dans un contexte plus strictement volcanique, les volatils régissent les propriétés physiques et chimiques des magmas, et par ce biais le mécanisme éruptif, donnant lieu finalement au dégazage que l'on observe en surface.

### **I.1 L'importance de l'étude du mécanisme éruptif, et du dégazage**

En effet, les observations et expériences sur les matériaux géologiques contenant des volatils ont montré que ces éléments influencent les relations de fusion, les propriétés physiques des liquides (i.e. viscosité, densité) et donc les processus éruptifs, la stabilité des phases, les propriétés de mélange des magmas (Carroll et Webster, 1994).

Ainsi ils jouent un rôle clef dans les processus dynamiques des éruptions magmatiques, malgré leur faible masse. Ils ont la capacité à s'exsoler du magma lors de la remontée de ce dernier, et de former ainsi une phase gazeuse de faible densité. Cette phase gazeuse, lors de la décompression, convertit une partie de son énergie thermique en énergie mécanique (Burnham, 1979). Ainsi les processus éruptifs sont liés à la capacité qu'a un magma à exsoler les volatils.

Les gaz volcaniques ainsi rejetés dans l'atmosphère ont un effet fondamental sur la composition de l'atmosphère terrestre (Holland, 2002). De plus les volatils CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, sont connus pour être des gaz à effet de serre, qui peuvent avoir un impact sur le climat plus

ou moins important (Robock, 2000), et donc sur les populations. Nous pouvons citer quelques exemples : en 44 avant JC, l'éruption de l'Etna a obscurci le soleil. Le refroidissement ainsi créé aurait entraîné de faibles récoltes produisant ainsi une famine en Egypte. Plus récemment, Benjamin Franklin, en 1784, a supposé que l'éruption du Lakagigar en Islande en 1783 a été responsable de l'été anormalement froid de 1783 ainsi que de l'hiver rigoureux de 1783-1784 en Europe (Robock 2000). Le volcan aurait émis 20 millions de tonnes de gaz carbonique et d'énormes quantités de soufre (Métrich et al., 1991 ; Thordarson et Self, 2003).

## **II Cadre général**

Les systèmes magmatiques sont des systèmes difficiles à étudier et à comprendre car beaucoup de paramètres interviennent dans leur fonctionnement. Le cadre général de l'étude est d'étudier le comportement des volatils majeurs dans les liquides silicatés à différentes profondeurs correspondant à différents niveaux du système magmatique (réservoir, conduit, bouche éruptive). Les modèles numériques, en grand développement depuis quelques années, sont alors le meilleur moyen de simuler le dégazage volcanique, et de le comprendre.

### **II.1 Composition des volatils dégazés**

Les volatils majeurs présents dans les systèmes magmatiques terrestres sont tout d'abord l'eau, le CO<sub>2</sub> puis le soufre (Symonds et al., 1994). Les gaz nobles, l'azote ainsi que les halogènes F et Cl sont aussi des gaz constitutifs des volatils magmatiques, mais en abondance mineure (Carroll et Webster, 1994). Ainsi, dans les zones de subduction H<sub>2</sub>O est-elle l'espèce volatile majeure la plus abondante. Vient ensuite le CO<sub>2</sub>, puis le soufre, S, dont la valence varie de -2 à +6. Le soufre est alors présent dans les systèmes magmatiques principalement sous forme H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, selon les conditions d'oxydo réduction du système. Le soufre intervient dans les phases solides comme la pyrrhotite et l'anhydrite, les liquides sulfurés immiscibles et les phases gazeuses. C'est un élément qui joue un rôle fondamental dans les minéralisations associées aux phénomènes magmatiques, tels que les porphyres cuprifères, les gisements à Cu-Ni (Doyle et Naldrett 1987). Il est souvent associé aux dépôts aurifères (Jégo et al., 2007). Les espèces volatiles composées des éléments C, H, O, S représentent plus de 95% des espèces volatiles dans les fluides magmatiques.



La nature et la quantité de gaz volcaniques émis dépendent directement de la composition du magma qui, elle-même, dépend du contexte volcanique et de son degré de différenciation. Ainsi il a été montré qu'un magma basaltique était enrichi en volatils majeurs comparé à un magma siliceux/rhyolitique et que les rapports de gaz émis  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$  augmentaient avec l'alcalinité des magmas (Gerlach, 1982 ; Stoiber, 1995).

L'analyse des gaz en sortie de conduit donne des informations quantitatives directes sur la nature des gaz émis. Leur étude a permis de mettre en lumière les variations de composition avec l'activité du volcan (Symonds et al., 1994). De plus la composition des gaz émis est directement liée aux teneurs en volatils dans le liquide silicaté originel (Oppenheimer, 2003), bien que les relations exactes soient encore difficiles à déchiffrer.

La nature, et la quantité de gaz émis, mesurés en temps réel, sont très bien illustrées par la figure A-2 de Allard et al. (2005).

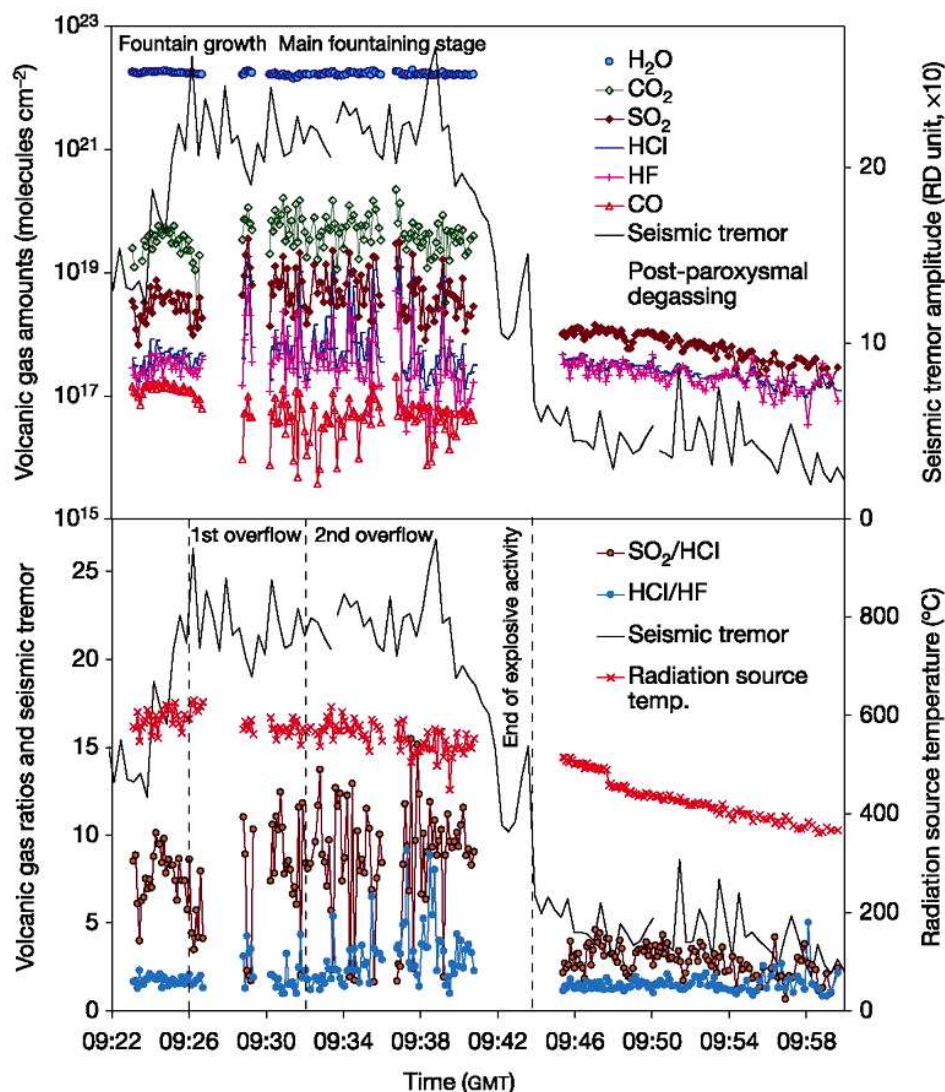


Figure A-2: Evolution temporelle des gaz volcaniques émis après la fontaine de lave du 14 juin 2000 (Allard et al., 2005).

## II.2 Inclusions vitreuses

L'analyse des inclusions vitreuses apporte une information directe sur la teneur en volatils dans le liquide silicaté en profondeur. En effet, les inclusions magmatiques sont des gouttelettes de liquide silicaté piégées dans les minéraux lors de leur cristallisation (figure A-3). Elles gardent en mémoire la composition du liquide silicaté ainsi que la quantité de volatils dissous au moment de leur piégeage. Comme on suppose qu'au moment de la remontée il n'y a pas de perte de volatils (Anderson, 1974, Lowenstern, 2003), l'analyse des inclusions vitreuses est un très bon indicateur sur la teneur en volatils du magma en profondeur.

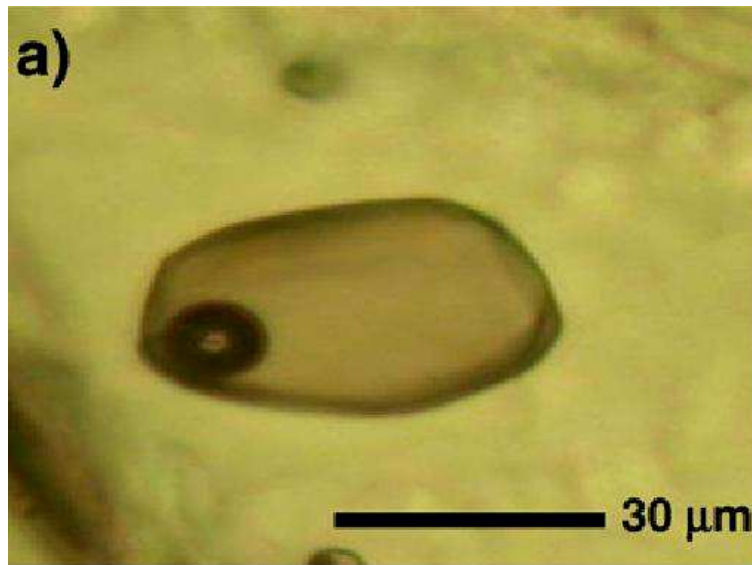


Figure A-3 : photo d'une inclusion vitreuse issue du Vésuve (Fulignati et Marianelli, 2007)

Les données d'analyse des inclusions vitreuses, couplées à la connaissance des lois de solubilité des volatils piégés dans ces inclusions vitreuses, apportent alors des informations sur les conditions résidant en profondeur (notamment la pression totale et la  $f_{O_2}$ ). La figure A-4 (Wallace 2005) est un bon exemple de la gamme des teneurs en eau et en soufre mesurées dans les inclusions vitreuses des basaltes d'arc. Elles montrent aussi que chaque volcan se caractérise par une gamme de composition de liquides donnée.

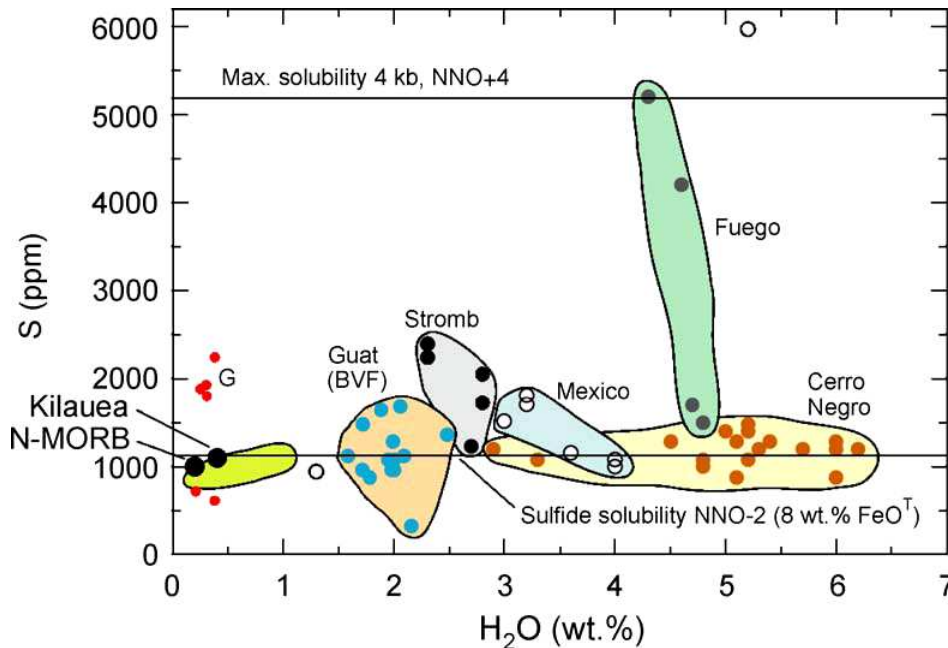


Figure A-4 :  $H_2O$  vs  $S$  mesurés dans les inclusions vitreuses des basaltes d'arc (d'après Wallace 2005).

### II.3 Etudes antérieures de solubilités des volatils majeurs

Ainsi, depuis ces dernières années, beaucoup d'études expérimentales ont été menées pour déterminer la solubilité de l'eau et des espèces carbonées dans les systèmes magmatiques différenciés, en conditions réduites et oxydées.

Cependant, jusqu'à présent, seules quelques études ont été menées afin de déterminer les solubilités de l'eau dans les basaltes alcalins. Il existe des études sur la solubilité de l'eau qui se sont concentrées sur les compositions de type MORB (Dixon et al., 1995 ; Ohlhorst et al., 2001 ; Berndt et al., 2002). Quelques expériences ont été menées afin de déterminer la solubilité de l'eau sur des basaltes modérément riches en alcalins (Botcharnikov et al., (2005). La plupart des expériences menées pour déterminer la solubilité du  $CO_2$  dans les liquides basaltiques ont été menées à des pressions élevées, pour lesquelles le  $CO_2$  est dissout dans les liquides silicatés en des quantités de l'ordre du pourcent poids (Blank et Brooker, 1994). Quelques expériences ont été menées à plus faibles pressions sur des liquides basaltiques (e.g., Pawley et al., 1992, Dixon et al., 1995, Jendrzewski et al., 1997), mais l'essentiel des travaux antérieurs ont surtout été menés sur des liquides siliciques. Peu de données sont actuellement présentes sur la solubilité du  $CO_2$  dans les liquides basaltiques à faible pression car dans ces conditions, le  $CO_2$  a peu d'influence sur l'équilibre solide-liquide, et ce, à cause de la faible solubilité du  $CO_2$  dans la plupart des liquides silicatés à faible pression (Stolper et Holloway, 1988).

Par ailleurs, le soufre est un élément dont le comportement est complexe. Ainsi des études expérimentales ont été menées en conditions réduites et anhydres afin de comprendre son comportement dans de telles conditions. Nous pouvons nous référer aux travaux récents de O'Neill and Mavrogenes (2002) qui, à la suite des travaux premiers de Fincham et Richardson (1954) et Haughton et al. (1974), ont montré que la solubilité du soufre est liée à la fugacité d'oxygène et la fugacité de  $S_2$ , et que la température, la pression ainsi que la composition du liquide, notamment sa teneur en fer, avaient un effet sur les teneurs en soufre dissous dans les liquides silicatés. Plus récemment, Jugo et al. (2005) ont mené des expériences sous haute pression et température (1300°C et 10kbars) afin de déterminer la solubilité du soufre en conditions oxydantes et anhydres. Cette étude a montré que les teneurs en soufre dans les liquides basaltiques anhydres augmentaient fortement en conditions oxydantes. Luhr (1990) a montré qu'il existait une augmentation importante de la solubilité du soufre dans les trachyandésites du volcan El Chichón. Enfin, les expériences de Clemente et al. (2004) ont montré que les mécanismes de dissolution du soufre dans des rhyolites hydratées impliquaient les espèces  $S^{2-}$  et  $SO_4^{2-}$ .

Ainsi, alors que la nature et la quantité de gaz émis par ces volcans sont directement reliées à la composition du magma, et alors que le volcanisme d'arc est celui qui a le plus d'impact sur le climat et qui est le plus dangereux sur Terre pour les populations environnantes, les solubilités et le comportement de l'eau, du  $CO_2$  et du soufre dans les basaltes alcalins sont à ce jour encore peu explorés.

Le but de cette thèse est donc d'étudier la solubilité et le dégazage des volatils C-H-O-S dans les basaltes alcalins en contexte de volcanisme d'arc.

### **III Stratégie d'étude**

Afin de déterminer les lois de solubilité des volatils volcaniques majeurs, nous nous attachons à équilibrer un liquide (magma) dans des conditions reproduisant les conditions magmatiques en profondeur en présence d'une phase fluide (gaz) à saturation. Les lois de solubilité de chacun des volatils seront déterminées séparément, afin de s'affranchir de l'effet des volatils des uns sur les autres, effet qui sera étudié une fois les lois de solubilité de l'eau, du  $CO_2$  et du soufre déterminées. Une fois les solubilités déterminées, le comportement des différents

éléments volatils sera alors mieux compris, et on utilisera les lois de solubilité ainsi déterminées dans un modèle numérique couplant les processus de dégazage chimique/physique.

Les expériences sont effectuées dans un autoclave à chauffage interne, équipé d'un système de trempe rapide, permettant de figer le système un fois celui-ci équilibré aux conditions expérimentales voulues, pendant un temps donné.

De nombreux paramètres conditionnent l'accumulation, le stockage du magma en profondeur, dans la chambre magmatique, puis la remontée du magma, tels que la pression, la température, les conditions d'oxydo réduction, la vitesse d'ascension du magma. Pour cette étude, le paramètre le plus important qui contrôle la solubilité des volatils dans le magma est la pression. Nous nous attachons à la faire varier afin de simuler la remontée du magma. Ainsi les expériences d'équilibre entre le liquide silicaté et une phase fluide sont menées à des pressions différentes, constantes, dans un intervalle allant de 150 bars à 2000 bars. La pression maximale de 2000 bars correspond en moyenne aux profondeurs dans lesquelles le magma est stocké en profondeur, à l'aplomb des édifices volcaniques concernés.

Les expériences sont menées à température constante, et pour la plus grande majorité à 1200°C. Une telle température représente un bon compromis entre la température des laves et les températures de cristallisation des minéraux hôtes des inclusions vitreuses étudiées pour comprendre le fonctionnement des systèmes magmatiques en profondeur (1120-1150°C, e.g., Métrich et Clocchiatti, 1996). De plus, en menant nos expériences à 1200°C à saturation en fluides nous nous affranchissons de toute cristallisation (excepté de quelques problèmes de cristallisation lors de la trempe), ce qui nous permet de mesurer rigoureusement les solubilités des volatils dans les basaltes alcalins italiens.

Quelques expériences d'équilibre entre le liquide silicaté et une phase fluide mixte H<sub>2</sub>O-S sont cependant réalisées à 1050°C, afin de tester l'effet de la température sur la solubilité du soufre.

Les expériences menées pour déterminer les solubilités de l'eau et du CO<sub>2</sub> dans les basaltes alcalins italiens, ainsi que les expériences menées sur ces basaltes équilibrés avec une phase fluide C-H-O-S sont réalisées à une fugacité d'oxygène équivalente à NNO+2 (tampon d'oxygène Ni-NiO). Cette fugacité est supérieure aux f<sub>O<sub>2</sub></sub> déterminées pour les systèmes basaltiques en contexte de subduction (Métrich et Clocchiatti, 1996).

L'avantage de mener des expériences sur la solubilité du soufre à des  $f_{O_2}$  oxydantes est de s'affranchir de la spéciation du soufre. En effet, sous ces conditions, le soufre dissout dans les magmas basaltiques est à 98% sous forme sulfatée (Carroll et Webster, 1994). Toutefois, comme la solubilité du soufre dans les liquides silicatés est fortement dépendante des conditions d'oxydo réduction du système, nous réalisons également quelques expériences en conditions plus réduites, à une  $f_{O_2}$  équivalente à NNO-1. Dans ces conditions le soufre dissout dans le liquide est quasiment à 100% sous forme sulfurée ( $S^{2-}$ ) (e.g. Carroll et Webster, 1994). Les paramètres déterminés pour les solubilités des volatils sont ensuite introduits dans un modèle numérique existant (Burgisser et Scaillet, 2007), afin d'étudier et de simuler l'évolution chimique du gaz exsolvé par le magma lors de sa remontée.

#### **IV Choix du matériel de départ**

Il s'agit de choisir des échantillons :

- 1) dont la composition basaltique est représentative de la composition du magma en profondeur ;
- 2) provenant d'un volcan dont l'activité est relativement bien connue, disposant d'une base de données importante, tant sur le dégazage en sortie de conduit, qu'en profondeur, au niveau du réservoir magmatique (inclusions vitreuses) ;
- 3) Provenant de volcans dont l'activité est importante, et dont le dégazage peut avoir un impact sur le climat, et présentant un aléa pour les populations environnantes.

Ainsi nous nous sommes attachés à déterminer les lois de solubilités de produits basaltiques alcalins émis par trois volcans italiens actifs et potentiellement dangereux, répondant à ces critères : le Vésuve, l'Etna et le Stromboli.

Les expériences sont menées en parallèle sur trois basaltes alcalins représentatifs de ces trois volcans. Il s'agit de :

- une téphrite du Vésuve, produite lors d'une éruption médiévale strombolienne : VES-9 ;
- un basalte potassique (K-basalte) provenant d'une coulée de lave de l'éruption du 22 Novembre 2002 du flanc sud de l'Etna (fourni par N. Métrich) ;
- une ponce jaune du Stromboli, de composition basaltique, provenant d'une couche de 10 cm d'épaisseur déposée entre 800 et 1600 ans après J.C (Di Carlo et al., 2006).

L'histoire géologique de ces édifices volcaniques est ici brièvement décrite.

## **V Contexte géologique**

Les volcans du Vésuve, de l'Etna et du Stromboli sont trois systèmes magmatiques caractérisés par leur composition basaltique, leurs volatils abondants, et leur alcalinité. Il s'agit de volcans référence. En effet, le Stromboli est une référence au niveau de son dynamisme, et a donné son nom aux activités éruptives qui se manifestent par des explosions de lave à intervalles réguliers. Les éruptions majeures, se manifestant par une explosion de forte intensité, rejetant des volumes conséquents de débris, de cendres et de gaz jusque dans la haute atmosphère sont surnommées éruption Plinienne, venant de l'éruption majeure du Vésuve de 44 avant J.C., décrite par Pline. L'Etna est aussi un volcan référence au niveau mondial, de par son activité intense, et par la quantité de gaz émis.

### **V.1 Vésuve**

Le Vésuve est situé en bordure du golfe de Naples, qui s'ouvre sur la mer Tyrrhénienne, à quelques kilomètres au sud est de la ville. On y distingue deux sommets, la Somma au nord (1132 mètres au dessus du niveau de la mer), et le Vésuve proprement dit, au sud qui culmine à 1281 mètres d'altitude.

L'activité du Vésuve est liée à la convergence des plaques Africaine et Eurasienne, d'où en résulte la subduction de la plaque Méditerranéenne sous la Sicile et la Calabre. L'âge de la Somma n'est pas connu, mais un âge de 0.3 million d'années a été obtenu par datation K-Ar effectuées sur des échantillons de laves relativement bien conservées. (Sigurdsson et al., 1985 ; Di Renzo et al., 2007). La fin de l'activité de la Somma et la naissance du Vésuve proprement dit sont datées à environ 17 000 ans, marquées par une éruption majeure plinienne.

On peut mentionner l'éruption historique du 24 Août 79 après J.C., après plusieurs centaines d'années de quiescence, et dont l'activité a évolué de faible, à phréatomagmatique, puis plinienne qui détruisit Pompéi, Herculanium et Stabiae (Sigurdsson et al., 1985 ; Cioni, 2000). Durant les trois derniers siècles, le Vésuve a eu une activité semi persistante (Marianelli et al., 2005 ; Santacroce 1987), se manifestant principalement par des coulées de lave, et des éruptions mixtes, effusives et explosives (éruptions stromboliennes). Les éruptions démarraient systématiquement par des coulées de lave, suivies brusquement par une activité explosive (émissions plus ou moins importantes de cendres).

La dernière éruption du Vésuve remonte à 1944. Malgré cette longue période de calme, le Vésuve est parmi les volcans potentiellement les plus dangereux au monde, puisque un million de personnes habitent aux alentours immédiats.

L'analyse détaillée des inclusions vitreuses a mis en lumière l'existence d'une ou plusieurs zones de stockage de magma riche en volatils, situées dans la croûte continentale, à une profondeur de 8 kilomètres environ sous le niveau de la mer (e.g., Marianelli et al., 2005).

Les basaltes du Vésuve ont une composition sous-saturée en silice, fortement potassiques, allant jusqu'à des termes téphritiques à leucitiques (Sigurdsson et al., 1985).

## V.2 Etna

L'Etna est un volcan situé dans l'est de la Sicile, et est le plus large strato-volcan européen en activité. Il est proche de la limite de la collision des plaques continentales Africaine et Eurasienne (Métrich et al. 2006). Son activité remonte à plus de 2.5 millions d'années.

Son activité intense, qui fait de lui le volcan le plus actif d'Europe, se caractérise par :

- des éruptions sommitales explosives, de type Stromboliennes à sub-Plinienne plus rares ;
- et des éruptions effusives fissurales qui affectent périodiquement les zones alentours.

Aussi, un dégazage continu des cratères sommitaux (Allard et al., 1997, Caltabiano et al., 2004) a-t-il lieu. Ce dégazage continu et les éruptions fortement explosives sont engendrés par les magmas basaltiques de l'Etna riches en volatils (Métrich et al. 2004 et Spilliaert et al., 2006). L'analyse des inclusions vitreuses, piégées dans des olivines riches en magnésium, a montré que ces olivines cristallisaient à une température comprise entre 1120 et 1150°C (Métrich et Clocchiatti, 1996).

Depuis le début des années 70, l'activité de l'Etna a augmenté : ainsi la fréquence des éruptions est devenue 4 fois plus intense que par le passé (Allard et al., 2006). Les laves émises ont également évolué de façon spectaculaire : elles sont devenues plus basiques, plus riches en alcalins et en volatils (Spilliaert et al., 2006).

Il a été démontré récemment que ces changements étaient dus à un renouvellement progressif du système magmatique en profondeur par un magma basaltique plus alcalin et plus riche en volatils, dans un réservoir situé à une profondeur comprise entre 5 et 7 kilomètres de profondeur (Métrich et al., 2004).



### V.3 Stromboli

Le Stromboli est un stratovolcan, formant l'île la plus au nord de l'archipel Eolien, situé dans le sud de la mer Tyrrhénienne. Il repose sur une croûte continentale de 20 km d'épaisseur. Sa base repose à 2000 mètres de profondeur sous le niveau de la mer, et son sommet culmine à 924 mètres au dessus du niveau de la mer (Morelli et al., 1975). Le Stromboli s'est construit durant les derniers 200 000 ans, en 6 cycles d'activités, séparés par des effondrements de cratères ou de flanc (e.g., Di Carlo et al., 2006).

La partie subaérienne du cône principal a été construite durant les derniers 100 000 ans, principalement lors de l'activité effusive, et lors d'éruptions explosives mineures (Francalanci et al., 2004). Des périodes d'effondrement alternent avec des périodes d'édification du volcan, et ont conduit à des aspects géomorphologiques particuliers, comme la Sciara del Fuoco, pente très raide dans laquelle se déversent régulièrement des coulées de lave, sur le flanc nord ouest du volcan, et qui fait suite au replat du cratère, dans lequel se déroule l'activité actuelle.

Les laves du Stromboli montrent un enrichissement continu en potassium (K) avec le temps. Leurs compositions varient de calco-alcaline (andésites basaltiques), à alcaline potassique (trachybasaltes potassiques et shoshonites), en passant par des basaltes enrichis en potassium à des andésites riches en potassium, puis shoshonitiques. Les produits de l'activité récente sont de composition shoshonitique à basaltique, riches en potassium.

Le Stromboli est connu pour son activité persistante qui consiste en des explosions intermittentes de basse énergie (3 à 6 par heure), rejetant des scories, des gaz et des cendres à moins de 150 mètres au-dessus de la bouche sommitale. Un dégazage permanent a lieu, dont les quantités sont estimées entre 6 000 et 12 000 tonnes/jour et sont majoritairement constitués de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> (Allard et al., 1994, 2000).

L'activité Strombolienne normale est souvent interrompue par des coulées de lave et par des explosions plus violentes que celles ayant lieu habituellement. Ces coulées de lave s'épanchent dans la dépression de la Sciara del Fuoco, et sont souvent associées à des explosions plus violentes. Ces phénomènes interviennent tous les 4 ans en moyenne, et peuvent durer de 3 jours à 11 mois (Barberi et al., 1993).

Les explosions plus violentes peuvent être classées en « explosions majeures » et en « explosions paroxysmales », selon leur potentiel à affecter les zones alentours. Ainsi les « explosions majeures » consistent-elles en des explosions de courte durée. Ce sont ces explosions majeures qui émettent les ponces jaunes. Elles ont lieu jusqu'à 3 fois par an (Di Carlo et al., 2006). Les crises paroxysmales ont généralement des effets sur les habitants et les

villages de l'île, et sont caractérisées par des volumes de produits émis beaucoup plus important.

## **VI Plan**

Les trois premières parties de ce travail de thèse, rédigées sous forme d'articles scientifiques, rapportent la mise en place et les résultats des expériences réalisées sur les trois basaltes alcalins de l'Italie équilibrés avec une phase fluide à saturation, composée d'abord de H<sub>2</sub>O pure, puis de CO<sub>2</sub> pur, puis d'un mélange H<sub>2</sub>O et S.

Une quatrième partie rapporte les résultats obtenus sur ces trois liquides basaltiques alcalins équilibrés avec une phase fluide composées de l'ensemble des volatils magmatiques étudiés ici : C-H-O-S.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus sont introduits dans un modèle numérique existant (Burgisser et Scaillet, 2007), afin d'étudier, par une première approche l'évolution chimique d'un gaz, en équilibre avec un magma lors de sa remontée, du réservoir magmatique jusqu'à l'ouverture du conduit volcanique.



**Chapitre I: Solubilité de l'eau dans les basaltes alcalins de  
l'Italie: étude expérimentale**



## Article I

# The water solubility in alkali basalts from Italy: an experimental study

PRISCILLE LESNE, BRUNO SCAILLET, MICHEL PICHAVANT, GIADA IACONO-MARZIANO, JEAN-MICHEL BENY

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 6113 du CNRS-Université d'Orléans, 1A, rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 02, France

### Abstract:

Experiments were conducted to determine the water solubility of alkali basalts from Etna, Stromboli and Vesuvius volcanoes, Italy. The basaltic melts were equilibrated at 1200°C with pure water, under oxidized conditions, at pressures ranging from 163 to 3842 bars. Bulk concentrations of water in quenched glasses were determined by Karl Fisher Titration. Our results show that at pressures above 1 kbar, an alkali rich basalt dissolves more water than a typical mid-ocean ridge basalts (MORB). The determination of water speciation in quenched glasses using infrared spectroscopy measurements shows that such an increase in water solubility is due to an increase in molecular water relative to hydroxyl groups. Combination of our data with those from previous studies allows the following simple empirical model for the water solubility of basalts of varying alkalinity and  $fO_2$  to be derived:

$$H_2O(\text{wt}\%) = H_2O_{\text{MORB}}(\text{wt}\%) + (5.43 \cdot 10^{-5} \cdot P + 0.0198) \cdot (Na_2O + K_2O)(\text{wt}\%) + 0.0455 \cdot \Delta\text{NNO} + 0.213$$

Where  $H_2O_{\text{MORB}}$  is the water solubility at the calculated P, using the model of Dixon et al. (1995). This model reproduces the existing data base on water solubilities to within 5%. Application of the regular solution model to water speciation data allows extraction of the partial molar volume of dissolved molecular water in alkali basalt melts. Values range from 14 to 19 cm<sup>3</sup>/mol, in general agreement with previous estimates.

**Key-words:** water solubility; alkali basalts; experimental petrology; water speciation

## **I Introduction**

It is now well established that volatile constituents ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , S) play an important role in magmatic processes. For instance, arc magmas owe in large part their explosive nature, and thus their dangerousness, to their high contents in volatiles. In particular,  $\text{H}_2\text{O}$ , one of the most important volatile species present in magmas, has been shown to be the main driving force of explosive volcanic eruptions through vesiculation and magma expansion (e.g., Burnham 1979). A large explosion produces a lot of ejecta, creating a risk for people living around volcanoes. More generally, the release of gaseous species, especially S,  $\text{CO}_2$  and Cl, to the atmosphere by volcanic eruptions has been shown to have an effect on the global climate (e.g., Devine et al., 1984, Robock 2000). All these reasons render the quantitative modelling of magma degassing on Earth one of the major goals of igneous petrology.

Alkali basalts are known to feed the reservoirs of some arc volcanoes (e.g., Stromboli, Métrich et al., 2001) which sometimes generate explosive eruptions. Therefore, studying the solubility of water and other major volatiles species dissolved in such basaltic melts, both at pressures corresponding to the depth of the reservoir and to different heights in the volcanic conduit, can provide important constraints on the conditions of gas saturation in basaltic magma chambers, as well as on eruptive processes at basaltic volcanoes.

Until today, however, only a few works have been carried out to determine the  $\text{H}_2\text{O}$  solubilities in alkali basaltic melts. Most previous water solubility studies have focused on MORB compositions. Indeed, Dixon et al. (1995) made experiments on MORB melts (Fe-rich basaltic glasses) at pressures between 200 and 700 bars, and Ohlhorst et al. (2001), and Berndt et al. (2002) investigated the water solubility of MORB melts at pressures up to 5000 bar. Botcharnikov et al. (2005) made some experiments on a moderately alkali-rich basalt but only at a pressure of 5000 bar. Still, constraints on the water solubility of alkali basaltic melts, at pressures between 150 and 2000 bar are thus very scarce, yet such data would be very useful to model volatile behaviour in basaltic reservoirs and eruptions.

To fill this gap, we have conducted experiments on 3 compositions from Vesuvius, Etna and Stromboli volcanoes. These volcanoes commonly erupt basalts of compositions ranging from basalt, K-basalt to tephrite (figure I.1), and are broadly located in arc settings, though the geodynamic environment of Etna is more complex (Schiano et al., 2004). A good set of data on volcanic gases is available and pre-eruptive conditions are reasonably well known (Belkin et al. 1997, Signorelli et al. 1999, Bruno et al. 2001, Allard et al., 2006), which make the application of experiments to natural conditions straightforward. Gas emission measurements

at Etna and Stromboli have shown that some eruptions may release up to  $10^5$  metric tons/days of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and S rich gas during peak activity (Bruno et al., 2001; Vergnolle and Mangan, 2000; Allard et al., 2006), although the exact mechanism of gas release are still obscure. Confrontation of such measurements with established solubility laws of emitted volatiles is one way to unravel the process of magma degassing at depth (e.g. Spillaert et al., 2006).

In this paper we report measurements of water solubility of alkali basalts from these three Italian volcanoes at 1200°C, at pressures ranging from 160 up to 3842 bar, and at NNO+2. Concentrations of water in quenched glasses from vapour-saturated experiments were measured by Karl-Fisher Titration and infrared spectroscopy. This paper is the first one of a series aimed at establishing thermodynamic models of solubility of C-H-O-S volatiles dissolved in alkali basalts which are needed to quantitatively model magma degassing.

## ***II Experimental techniques***

### **II.1 Starting material**

Experiments were conducted in parallel on three alkali basalts: VES-9 (tephrite) comes from a medieval strombolian eruption of Vesuvius, ET02PA27 (K-basalt) comes from a lava flow of the 22/11/2002 eruption on the southern flank of Mount Etna (supplied by N. Métrich) and PST-9 (basalt) is a golden pumice coming from a 10 cm thick layer erupted at Stromboli in the period AD 800-1600 (Di Carlo et al., 2006).

The natural samples were powdered and melted in a Pt crucible at atmospheric pressure, at 1400°C during 3 hours in order to get homogeneous and nominally anhydrous glasses. The resulting glasses were analyzed by electron microprobe. Their compositions are listed in table I.1 and plotted in a TAS diagram (figure I.1).



**Table I.1: Bulk rock compositions**

Oxides	VES-9 <sup>(a)</sup>	ETN-1 <sup>(b)</sup>	PST-9 <sup>(c)</sup>
SiO <sub>2</sub>	48.67	47.95	49.82
TiO <sub>2</sub>	0.97	1.67	0.81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.72	17.32	15.94
FeO	7.62	10.24	7.71
MnO	0.14	0.17	0.20
MgO	6.82	5.76	8.07
CaO	12.94	10.93	12.81
Na <sub>2</sub> O	1.82	3.45	2.32
K <sub>2</sub> O	5.63	1.99	1.92
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.66	0.51	0.40
Total	100.00	100.00	100.00

<sup>(a)</sup> Natural alkali basalt from VES-9

<sup>(b)</sup> Natural alkali basalt from ETN-1

<sup>(c)</sup> Natural alkali basalt from PST-9

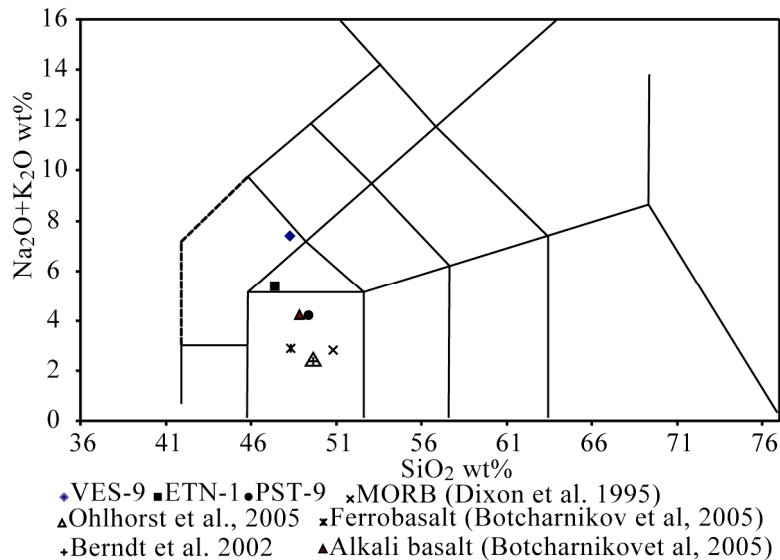


Figure I.1: TAS diagram. Composition of starting materials. Tephrite from Vesuvius (VES-9), filled rhombuses; basalt from Etna (ETN-1), filled squares; basalt from Stromboli (PST-9), filled circles. Data from previous works are also shown: MORB from Dixon et al (1995), alkali basalt and ferrobasalt from Botcharnikov et al. (2005), basalt from Ohlhorst et al. (2001), and from Berndt et al. (2002).

## II.2 Capsules and charges

To prevent formation of bubbles in the samples during the experiments, only blocks of glass (less than 2 mm side) were used as starting materials. About 60 to 100 mg of starting material was used for each experiment. Glass chips were loaded with known amounts of H<sub>2</sub>O in capsules, so that an H<sub>2</sub>O-rich fluid phase always coexists with the basaltic liquid phase at the target pressure. Experiments of equilibrium between fluid and basaltic liquid phases were performed with either Pt or AuPd (Au<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub>, Au<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub>) capsules (2 cm height, 2.5 mm inner,

2.9 mm outer diameters). AuPd capsules were preferably used in an attempt to minimise iron loss during the experiments. Capsules were sealed by arc welding, and then loaded into an internally heated pressure vessel (IHPV).

### II.3 Equipment and experiments

Experiments were performed in an internally heated pressure vessel (IHPV) working vertically, using pure argon as a pressure medium.

Capsules, (up to 6, in most cases 4) were placed together in a sample holder, made of thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube, which was hung from a Pt-wire on top of a double-wound molybdenum furnace. Temperature was controlled by two type-S thermocouples, placed along the length of the capsules. The temperature gradient along the capsules was always less than 10°C.

Experiments were ended by using a drop quench technique (Di Carlo et al., 2006): a high electrical current was passed through the Pt-wire which was melted. Thereafter, capsules felt in the cold part of the vessel (<100°C). The cooling rate was about 200°C/sec.

Experiments were performed at 1200°C, at the following pressures: 150, 250, 500, 1000, 2000, 3000 and 4000 bar, under oxidizing conditions (about NNO+2 which is the intrinsic f<sub>O2</sub> of the IHPV when used with pure Ar, and under H<sub>2</sub>O-saturated conditions; NNO is expressed relative to the f<sub>O2</sub> of the Ni-NiO buffer at the same P and T). Most experiments lasted between 4 to 8 hours. Based on previous experimental works performed using similar procedures, the equilibrium between the basaltic liquid and the fluid phase is considered to be reached under these conditions (Botcharknikov et al, 2005, Dixon et al, 1995). All the experiments performed in this study are reported in table I.2.

**Table I.2: Experimental conditions**

Charge	Composition	Capsule	wt % H <sub>2</sub> O added
Experiment 1 : 2059 bars, 4 h			
Run1 #1	VES-9	Pt	10.0
Run1 #2	ETN-1	Pt	9.7
Run1 #3	PST-9	Pt	10.0
Experiment 2 : 1013 bars, 8 h			
Run2 # 10	VES-9	Pt	6.9
Run2 # 11	ETN-1	Pt	7.1
Run2 # 12	PST-9	Pt	7.1
Experiment 3 : 524 bars, 4 h			
Run3 #1	VES-9	Pt	5.3
Run3 #2	ETN-1	Pt	5.1
Run3 #3	PST-9	Pt	4.9
Experiment 4 : 269 bars, 4 h			
Run4 #1	VES-9	Pt	1.6
Run4 #2	ETN-1	Pt	1.7

Run4 #3	PST-9	Pt	1.7
Experiment 5 : 2138 bars, 5.5 h			
Run5 #1	VES-9	Pt	10.1
Run5 #2	ETN-1	Pt	9.9
Run5 #3	PST-9	Pt	10.1
Run5 #4	ETN-1	Au70Pd30	9.8
Experiment 7 : 1006 bars, 6 h			
Run7 #1	VES-9	Au70Pd30	6.8
Run7 #2	ETN-1	Au70Pd30	6.6
Run7 #3	PST-9	Au70Pd30	7.0
Experiment 8 : 517 bars, 10 h			
Run8 #1	VES-9	Au70Pd30	5.2
Run8 #2	ETN-1	Au70Pd30	4.9
Run8 #3	PST-9	Au70Pd30	5.2
Experiment 26 : 264 bars, 5 h			
Run26 #1	VES-9	Au75Pd25	1.6
Run26 #2	ETN-1	Au75Pd25	2.0
Run26 #3	PST-9	Au75Pd25	1.9
Experiment 30 : 172 bars, 7 h			
Run30 #1	VES-9	Au75Pd25	1.0
Run30 #2	ETN-1	Au75Pd25	1.0
Run30 #3	PST-9	Au75Pd25	1.0
Run30 #4	ETN-1	Au75Pd25	1.2
Experiment 34 : 1128 bars, 5h			
Run34 #2	ETN-1	Pt	6.9
Experiment 37 : 163 bars, 4 h			
Run37 #1	VES-9	Au75Pd25	3.0
Run37 #2	ETN-1	Au75Pd25	2.8
Run37 #3	PST-9	Au75Pd25	2.4
Experiment 42 :232 bars, 5h			
Run42 #1	VES-9	Au75Pd25	2.5
Run42 #2	ETN-1	Au75Pd25	3.1
Run42 #3	PST-9	Au75Pd25	2.4
Experiment 48 : 2760 bars, 5h			
Run48 #1	VES-9	Au80Pd20	10.1
Run48 #2	ETN-1	Au80Pd20	11.0
Run48 #3	PST-9	Au80Pd20	10.6
Experiment 51 : 3948 bars, 5h			
Run51 #1	VES-9	Au80Pd20	11.6
Run51 #2	ETN-1	Au80Pd20	11.3
Run51 #3	PST-9	Au80Pd20	11.1

### III Analytical techniques

Quenched glasses were mounted in epoxy resin and polished with diamond solutions for subsequent electron microprobe analyses. These were performed with a SX50 CAMECA electron microprobe (BRGM-ISTO, Orléans, France), using the following analytical conditions: accelerating voltage 15kV, beam current 6nA, beam diameter 10  $\mu$ m, counting time on peak of 10 seconds. A ZAF correction procedure was applied. Alkali migration was

corrected using standards with known H<sub>2</sub>O-contents determined by KFT analyses. Major elements calibration used wollastonite (Ca), hematite (Fe), albite (Na, Si), corundum (Al), olivine (Mg) and orthoclase (K) standards. Multiple measurements were made for each sample to check for homogeneity.

Densities of selected samples were measured by the Archimedean method, using a Mettler balance equipped with a density accessory kit: samples were weighed successively in air and ethanol. The measurements were performed on samples weighting from 5 mg up to 20 mg.

The water content of experimental glasses was measured by Karl-Fisher Titration at the ISTO laboratory using a procedure similar to that detailed by Behrens (1995). One to three chips of glasses held in a Pt crucible were heated with an induction furnace up to 1300°C to extract all dissolved water in the glass. All water released was conducted by an Ar flux to a CuO furnace to convert any H-bearing species present into H<sub>2</sub>O molecules. Then, H<sub>2</sub>O molecules arrived in the titration cell in which they were analyzed by a coulometric method (Behrens 1995). Reproducible analyses were obtained for samples yielding about 200 to 500µg of H<sub>2</sub>O, which required between 4 to 20 mg of glass, depending on its H<sub>2</sub>O content. Following previous works, we assumed that the residual water within the samples after KFT analyses is about 0.10±0.05 wt% (Behrens et al., 1996). For each experimental run product, up to three measurements were done whenever enough material was available.

Water dissolved in quenched glasses were also determined by using transmission IR spectroscopy on doubly polished glass chips, with thicknesses varying between 70 and 300 µm. Thicknesses were measured by using an optical microscope to within 3 µm.

To determine the water content in the samples, we used a microchamber attachment to the FTIR spectrometer Nicolet™ Magna spectrometer 760, together with a white source, a CaF<sub>2</sub> beamsplitter and MCT-A detector (mercury, cadmium tellurium). Analytical conditions for each analysis were 128 scans, a 2 cm<sup>-1</sup> resolution. The diameter of the analyzed spot was 100 µm. The background was acquired in air for each measurement. For each sample 3 spots were made, allowing us to check for the homogeneity of the water concentration.

A typical spectrum is shown in figure I.2.

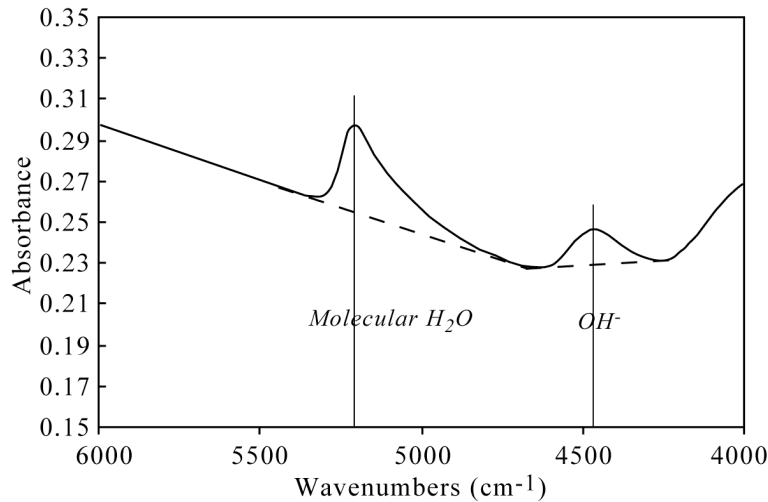


Figure I.2: Typical near-IR spectrum of basaltic glass from experiment run2#11 (ETN-1) (thickness 155 $\mu\text{m}$ ) showing the absorptions of molecular water at 5200  $\text{cm}^{-1}$  and hydroxyl groups at 4500  $\text{cm}^{-1}$ . Background modelled as described in text.

It shows several peaks: one at the wavenumber of 5200  $\text{cm}^{-1}$ , and another one at 4200  $\text{cm}^{-1}$ . The intensity of the 5200  $\text{cm}^{-1}$  band is attributed to the combination stretching + bending mode of molecular  $\text{H}_2\text{O}$ , and the intensity of the 4500  $\text{cm}^{-1}$  band is attributed to the combination of stretching + bending mode of OH groups (Stolper 1982, Tamic et al. 2000). Total concentrations of water were calculated by measuring concentrations of water dissolved as molecular water and as hydroxyl groups. A broad intense band at about 5700  $\text{cm}^{-1}$  is observed in some spectra and is attributed to crystal field transitions of divalent Fe ion (Rossmann, 1988; Ohlhorst et al, 2001).

Three different methods of modelling the baseline are discussed by Ohlhorst et al. (2001). We have chosen the type TT in which simple straight lines are fitted to the base of the 4500  $\text{cm}^{-1}$  and 5200  $\text{cm}^{-1}$  bands (figure I.2). This method was adopted in the present study because it is the simplest and leads to a higher reproducibility of the determined total water content.

## IV Results

### IV.1 Run products

Charges from experiments performed with no more than 4 capsules quenched to brown crystal-free glasses. In contrast, runs in which 5 to 6 capsules were present together in the sample holder showed some quench crystallisation (run1, run2, run5). The quench crystals were inframicroscopic in size and did not prevent FTIR and EMPA analyses to be carried out.

### IV.2 Major element compositions

Experimental results obtained on major elements are reported in table I.3.

Analytical errors for all the major elements are less than 0.3%, except for SiO<sub>2</sub> (around 0.5%) and for FeO (<0.8%). Some experiments were carried out in platinum capsules, and others in Au-Pd capsules. Platinum, and to a lesser extent the AuPd alloy, reacts with iron from the melt to form a Pt-Fe alloy (Fe-Au-Pd), resulting in a Fe-loss in the melt. Since all charges are crystal free, we assume that any difference in FeO contents between quenched glasses (Table I.3) and the starting composition (Table I.1) is due to iron alloying with noble metals used as silicate containers. Thus, it appears that for all but one experiment (4#2), the iron loss of experiments carried out in Pt capsules is less than 20%. For experiments carried out in Au-Pd capsules, the iron loss is less than 10%.

### **IV.3 Density**

Density measurements are reported in table I.3. The large analytical errors are due to the shortage of experimental glass and are between 0.7% and 5%. In fact, for a reliable analysis, a glass chip of a minimum of 10 or 15 mg of glass must be weighted. Richet et al. (2000) defined a linear regression between density and water content of hydrous glasses. Our density data measured are in agreement with this linear regression. Thus when density measurements were not possible because glass was not available in sufficient quantities, or when the standard deviation of the density measurements was too high, the density of the glass was calculated using the method of Richet et al. (2000).

Table I.3: Experimental results

Table 3a: Experimental results obtained on basalt from VES-9

$P_{tot}$ (bar)	Run	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	% FeO kept <sup>(a)</sup>	Density (g/l)	H <sub>2</sub> O <sup>(b)</sup>	wt%H <sub>2</sub> O mol <sup>(c)</sup>	wt% OH <sup>(c)</sup>	wt% H <sub>2</sub> O <sub>tot</sub> <sup>(c)</sup>	$f_{H_2O}$ <sup>(d)</sup>	100*X <sub>B</sub> <sup>(e)</sup>	100* X <sub>H<sub>2</sub>O,mol</sub> <sup>(e)</sup>	100*X <sub>OH</sub> <sup>(e)</sup>
2059	Run1#1	50.75 <i>0.46</i>	1.01 <i>0.06</i>	14.44 <i>0.13</i>	6.20 <i>0.22</i>	0.17 <i>0.09</i>	6.70 <i>0.18</i>	12.54 <i>0.63</i>	2.07 <i>0.13</i>	6.10 <i>0.23</i>	8.17 <i>0.36</i>	82	2610 <i>*</i>	5.30 <i>0.15</i>	4.08 <i>0.23</i>	1.38 <i>0.12</i>	5.46	2114	10.2	7.8	4.7
524	Run3#1	49.54 <i>0.48</i>	1.00 <i>0.07</i>	14.22 <i>0.16</i>	7.57 <i>0.27</i>	0.09 <i>0.06</i>	6.82 <i>0.10</i>	13.01 <i>0.17</i>	1.88 <i>0.09</i>	5.86 <i>0.10</i>	7.74 <i>0.18</i>	100	2735 <i>71</i>	2.18	1.08 <i>0.09</i>	1.16 <i>0.05</i>	2.24	472	4.3	2.1	4.4
2138	Run5#1	50.00 <i>0.39</i>	0.97 <i>0.07</i>	14.23 <i>0.16</i>	6.93 <i>0.13</i>	0.11 <i>0.04</i>	7.11 <i>0.07</i>	12.80 <i>0.16</i>	1.92 <i>0.05</i>	5.92 <i>0.17</i>	7.84 <i>0.22</i>	92	2610 <i>*</i>	5.31 <i>0.15</i>	4.10 <i>0.13</i>	1.54 <i>0.07</i>	5.64	2122	10.2	7.9	4.7
1006	Run7#1	49.40 <i>0.30</i>	0.98 <i>0.09</i>	14.49 <i>0.25</i>	7.37 <i>0.16</i>	0.12 <i>0.11</i>	7.31 <i>0.16</i>	12.61 <i>0.07</i>	1.93 <i>0.03</i>	5.80 <i>0.13</i>	7.73 <i>0.16</i>	97	2644 <i>*</i>	3.46 <i>0.15</i>	2.11 <i>0.10</i>	1.36 <i>0.09</i>	3.47	1028	6.8	4.1	5.3
517	Run8#1	49.42 <i>0.63</i>	1.00 <i>0.08</i>	14.28 <i>0.22</i>	7.56 <i>0.28</i>	0.12 <i>0.07</i>	6.71 <i>0.18</i>	12.75 <i>0.27</i>	1.96 <i>0.05</i>	6.21 <i>0.16</i>	8.18 <i>0.21</i>	100	2669 <i>*</i>	2.08 <i>0.03</i>	1.07 <i>0.16</i>	1.19 <i>0.07</i>	2.26	436	4.1	2.1	4.0
264	Run26#1	49.72 <i>0.34</i>	0.98 <i>0.09</i>	14.20 <i>0.08</i>	7.21 <i>0.22</i>	0.11 <i>0.08</i>	7.01 <i>0.35</i>	13.04 <i>0.41</i>	2.22 <i>0.19</i>	5.51 <i>0.18</i>	7.74 <i>0.37</i>	95	2679 <i>*</i>	1.56 <i>0.18</i>	0.61 <i>0.22</i>	0.83 <i>0.03</i>	1.44	267	3.1	1.2	3.8
172	Run30#1	49.63 <i>0.19</i>	1.05 <i>0.08</i>	14.23 <i>0.18</i>	7.56 <i>0.29</i>	0.13 <i>0.05</i>	7.11 <i>0.05</i>	13.02 <i>0.25</i>	1.85 <i>0.04</i>	5.41 <i>0.09</i>	7.26 <i>0.13</i>	100	2735 <i>39</i>	1.18 <i>0.15</i>	0.40 <i>0.02</i>	0.55 <i>0.01</i>	0.95	168	2.4	0.8	3.1
163	Run37#1	49.71 <i>0.37</i>	0.92 <i>0.04</i>	14.76 <i>0.27</i>	7.62 <i>0.38</i>	0.16 <i>0.08</i>	6.64 <i>0.20</i>	11.99 <i>0.28</i>	2.06 <i>0.06</i>	6.15 <i>0.16</i>	8.22 <i>0.22</i>	101	2726 <i>41</i>	1.08 <i>0.15</i>	0.48 <i>0.02</i>	0.57 <i>0.03</i>	1.05	144	2.2	1.0	2.4
232	Run42#1	49.04 <i>0.35</i>	1.00 <i>0.09</i>	15.01 <i>0.23</i>	7.75 <i>0.32</i>	0.10 <i>0.01</i>	6.68 <i>0.11</i>	12.54 <i>0.16</i>	1.92 <i>0.13</i>	5.96 <i>0.10</i>	7.88 <i>0.23</i>	103	2684 <i>*</i>	1.32 <i>0.15</i>	0.56 <i>0.10</i>	0.76 <i>0.04</i>	1.32	202	2.6	1.1	3.0
2760	Run48#1	49.79 <i>0.40</i>	1.01 <i>0.04</i>	14.64 <i>0.27</i>	7.22 <i>0.26</i>	0.08 <i>0.06</i>	6.65 <i>0.19</i>	12.29 <i>0.26</i>	2.01 <i>0.09</i>	6.31 <i>0.07</i>	8.32 <i>0.16</i>	71	2666 <i>*</i>	6.58 <i>0.10</i>	5.17 <i>0.77</i>	0.95 <i>0.35</i>	6.11	3045	12.5	9.9	5.3
3842	Run51#1	50.15 <i>0.37</i>	0.93 <i>0.05</i>	14.95 <i>0.12</i>	7.25 <i>0.27</i>	0.19 <i>0.05</i>	6.34 <i>0.28</i>	12.16 <i>0.39</i>	1.89 <i>0.07</i>	6.15 <i>0.06</i>	8.03 <i>0.13</i>	71	7663 <i>**</i>	n.d.	7.60 <i>0.31</i>	0.63 <i>0.08</i>	8.23	4436	15.4	14.2	2.3

Table 3b: Experimental results obtained on basalt from ETN-1

$P_{tot}$ (bar)	Run	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	% FeO kept <sup>(a)</sup>	Density (g/l)	H <sub>2</sub> O <sup>(b)</sup>	wt%H <sub>2</sub> O mol <sup>(c)</sup>	wt% OH <sup>(c)</sup>	wt% H <sub>2</sub> O <sub>tot</sub> <sup>(c)</sup>	$f_{H_2O}$ <sup>(d)</sup>	100*X <sub>B</sub> <sup>(e)</sup>	100* X <sub>H<sub>2</sub>O,mol</sub> <sup>(e)</sup>	100*X <sub>OH</sub> <sup>(e)</sup>
1013	Run2#11	49.64 <i>0.31</i>	1.75 <i>0.09</i>	16.53 <i>0.16</i>	8.88 <i>0.14</i>	0.09 <i>0.06</i>	6.33 <i>0.10</i>	10.97 <i>0.17</i>	3.61 <i>0.10</i>	2.19 <i>0.09</i>	5.80 <i>0.19</i>	87	2712 <i>121</i>	3.28 <i>0.15</i>	2.26 <i>0.12</i>	1.41 <i>0.09</i>	3.67	914	6.5	4.4	4.1
524	Run3 #2	48.48 <i>0.54</i>	1.81 <i>0.10</i>	16.33 <i>0.16</i>	10.21 <i>0.18</i>	0.17 <i>0.05</i>	6.37 <i>0.16</i>	11.02 <i>0.28</i>	3.54 <i>0.09</i>	2.07 <i>0.09</i>	5.61 <i>0.18</i>	100	2664 <i>*</i>	2.38 <i>0.06</i>	1.26 <i>0.12</i>	1.13 <i>0.03</i>	2.39	508	4.7	2.5	4.5
269	Run4 #2	50.55	1.89	16.84	6.70	0.16	6.70	11.43	3.64	2.09	5.72	66	2677 <i>*</i>	1.68	0.70	1.01	1.71	268	3.4	1.4	3.9

2138	Run5 #4	49.04	1.73	16.85	10.10	0.11	6.58	10.15	3.36	2.08	5.44	99	2558	5.07	3.45	1.34	4.79	2024	9.8	6.7	6.2
		<i>0.30</i>	<i>0.12</i>	<i>0.10</i>	<i>0.26</i>	<i>0.09</i>	<i>0.10</i>	<i>0.23</i>	<i>0.11</i>	<i>0.08</i>	<i>0.20</i>			<i>0.15</i>	<i>0.03</i>	<i>0.10</i>					
		<i>0.41</i>	<i>0.13</i>	<i>0.19</i>	<i>0.60</i>	<i>0.03</i>	<i>0.19</i>	<i>0.07</i>	<i>0.14</i>	<i>0.02</i>	<i>0.16</i>		<i>138</i>	<i>0.18</i>	<i>0.22</i>	<i>0.09</i>					
1006	Run7 #2	48.18	1.66	16.61	10.33	0.10	6.84	10.58	3.61	2.10	5.70	102	2641	* 3.59	1.81	1.18	2.99	1079	7.0	3.6	7.0
		<i>0.41</i>	<i>0.07</i>	<i>0.20</i>	<i>0.45</i>	<i>0.07</i>	<i>0.15</i>	<i>0.21</i>	<i>0.12</i>	<i>0.06</i>	<i>0.18</i>			<i>0.12</i>	<i>0.10</i>	<i>0.06</i>					
172	Run30#4	49.08	1.69	16.43	10.08	0.17	6.46	10.59	3.45	2.03	5.49	99	2683	* 1.36	0.81	0.54	1.34	183	2.7	1.6	2.2
		<i>0.19</i>	<i>0.08</i>	<i>0.16</i>	<i>0.36</i>	<i>0.12</i>	<i>0.07</i>	<i>0.14</i>	<i>0.16</i>	<i>0.08</i>	<i>0.24</i>		<i>28</i>	<i>0.07</i>	<i>0.15</i>	<i>0.01</i>					
163	Run37#2	48.85	1.73	16.19	10.33	0.14	6.73	10.64	3.43	1.96	5.39	101	2688	* 1.08	0.72	0.51	1.22	120	2.2	1.4	1.5
		<i>0.41</i>	<i>0.10</i>	<i>0.15</i>	<i>0.25</i>	<i>0.07</i>	<i>0.12</i>	<i>0.12</i>	<i>0.14</i>	<i>0.07</i>	<i>0.21</i>			<i>0.07</i>	<i>0.07</i>	<i>0.01</i>					
2760	Run48#2	48.64	1.79	16.12	10.38	0.23	6.47	10.70	3.60	2.07	5.67	102	2622	6.18	5.73	0.69	6.41	2911	11.8	10.9	1.8
		<i>0.56</i>	<i>0.09</i>	<i>0.14</i>	<i>0.42</i>	<i>0.06</i>	<i>0.23</i>	<i>0.27</i>	<i>0.13</i>	<i>0.09</i>	<i>0.21</i>		<i>63</i>	<i>0.15</i>	<i>0.12</i>	<i>0.06</i>					
3848	Run51#2	49.32	1.71	16.36	9.62	0.16	6.27	11.10	3.43	2.04	5.47	95	2646	** n.d.	8.27	0.69	8.96	5733	16.7	15.4	2.6
		<i>0.42</i>	<i>0.11</i>	<i>0.18</i>	<i>0.71</i>	<i>0.05</i>	<i>0.48</i>	<i>0.67</i>	<i>0.07</i>	<i>0.18</i>	<i>0.25</i>		<i>85</i>		<i>0.11</i>	<i>0.07</i>					

Table 3c: Experimental results obtained on basalt from PST-9

$P_{tot}$ (bar)	Run	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	% FeO kept <sup>(a)</sup>	Density (g/l)	H <sub>2</sub> O <sup>(b)</sup>	wt% H <sub>2</sub> O mol <sup>(c)</sup>	wt% OH <sup>(c)</sup>	wt% H <sub>2</sub> O <sub>tot</sub> <sup>(c)</sup>	f <sub>H2O</sub> <sup>(d)</sup>	100*X <sub>B</sub> <sup>(e)</sup>	100* X <sub>H<sub>2</sub>O,mol</sub> <sup>(e)</sup>	100*X <sub>OH</sub> <sup>(e)</sup>
2059	Run1 #5	51.59	0.91	15.63	6.68	0.13	7.81	12.85	2.51	1.88	4.39	87	2617	* 4.92	3.16	1.59	4.75	2042	9.5	6.1	6.8
		<i>0.46</i>	<i>0.08</i>	<i>0.14</i>	<i>0.37</i>	<i>0.06</i>	<i>0.31</i>	<i>0.54</i>	<i>0.11</i>	<i>0.27</i>	<i>0.39</i>			<i>0.15</i>	<i>0.36</i>	<i>0.05</i>					
1013	Run2#12	51.03	0.90	15.31	7.25	0.18	7.96	12.97	2.38	2.01	4.39	94	2746	3.14	1.68	1.51	3.19	936	6.2	3.3	5.8
		<i>0.25</i>	<i>0.06</i>	<i>0.18</i>	<i>0.33</i>	<i>0.10</i>	<i>0.19</i>	<i>0.20</i>	<i>0.04</i>	<i>0.05</i>	<i>0.09</i>		<i>64</i>	<i>0.25</i>	<i>0.08</i>	<i>0.07</i>					
524	Run3 #3	50.81	0.83	15.54	7.44	0.13	7.97	12.81	2.46	2.00	4.47	97	2647	2.21	1.25	1.59	2.83	509	4.4	2.5	3.9
		<i>0.35</i>	<i>0.07</i>	<i>0.10</i>	<i>0.37</i>	<i>0.07</i>	<i>0.09</i>	<i>0.18</i>	<i>0.07</i>	<i>0.07</i>	<i>0.14</i>		<i>219</i>	<i>0.37</i>	<i>0.00</i>	<i>0.06</i>					
2138	Run5 #3	51.01	0.88	15.35	7.29	0.17	8.39	12.37	2.53	2.01	4.54	95	2631	5.19	3.72	1.83	5.55	2235	10.0	7.2	5.7
		<i>0.25</i>	<i>0.08</i>	<i>0.17</i>	<i>0.25</i>	<i>0.06</i>	<i>0.05</i>	<i>0.28</i>	<i>0.10</i>	<i>0.14</i>	<i>0.24</i>		<i>131</i>	<i>0.26</i>	<i>0.36</i>	<i>0.08</i>					
163	Run37#3	51.16	0.85	15.21	7.67	0.12	8.50	12.27	2.28	1.94	4.22	100	2690	* 0.98	0.27	0.68	0.95	124	2.0	0.5	2.9
		<i>0.29</i>	<i>0.05</i>	<i>0.20</i>	<i>0.16</i>	<i>0.09</i>	<i>0.17</i>	<i>0.21</i>	<i>0.09</i>	<i>0.11</i>	<i>0.20</i>			<i>0.15</i>	<i>0.04</i>	<i>0.04</i>					
232	Run42#3	50.22	0.83	15.45	7.53	0.15	8.60	12.92	2.33	1.97	4.30	98	2709	* 1.53	0.60	0.87	1.48	269	3.1	1.2	3.7
		<i>0.37</i>	<i>0.07</i>	<i>0.16</i>	<i>0.11</i>	<i>0.05</i>	<i>0.13</i>	<i>0.22</i>	<i>0.10</i>	<i>0.08</i>	<i>0.18</i>			<i>0.03</i>	<i>0.04</i>	<i>0.03</i>					
2760	Run48#3	50.81	0.80	15.12	7.52	0.21	8.61	12.59	2.37	1.96	4.33	98	2652	5.99	3.84	1.54	5.37	2869	11.5	7.4	8.2
		<i>0.36</i>	<i>0.04</i>	<i>0.12</i>	<i>0.29</i>	<i>0.10</i>	<i>0.10</i>	<i>0.29</i>	<i>0.05</i>	<i>0.08</i>	<i>0.14</i>		<i>89</i>	<i>0.10</i>	<i>0.16</i>	<i>0.13</i>					
3842	Run51#3	50.80	0.83	15.03	7.32	0.13	8.48	12.84	2.60	1.98	4.58	95	2573	** n.d.	7.74	0.73	8.47	5240	15.8	14.5	2.7
		<i>0.46</i>	<i>0.05</i>	<i>0.18</i>	<i>0.35</i>	<i>0.11</i>	<i>0.10</i>	<i>0.24</i>	<i>0.16</i>	<i>0.08</i>	<i>0.24</i>		<i>2</i>		<i>0.11</i>	<i>0.03</i>					

Composition analyses normalized to 100% anhydrous, with all Fe as FeO.

Numbers in italic: standard deviations

<sup>(a)</sup> proportion of FeO kept in the glass relative to the initial glass FeO concentration, calculated as  $100 * \text{FeO}_{\text{glass}} / \text{FeO}_{\text{starting glass}}$ , with  $\text{FeO}_{\text{starting glass}}$  from Table I.1.



(b) KFT measurements; all data have been increased by 0.1 wt% H<sub>2</sub>O to account for the water left over after KFT analysis (see text).

(c) FTIR measurements

(d) fugacities of pure water were calculated using a modified Redlich-Kwong equation of state (Holloway, 1977), assuming that  $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{TOT}}$

(e) Mole fraction of volatile component calculated using:  $X_{\text{B}}(\text{bulkwater}) = \{(\text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}^{\text{sum}}/18)/[(100-\text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}^{\text{sum}})/36.594 + \text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}^{\text{sum}}/18 + \text{wt}\% \text{CO}_2/44]\}$ , where  $\text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}^{\text{sum}} = \text{wt}\% \text{OH} + \text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_{\text{mol}}$ ;  $X_{\text{OH}}^{\text{m}} = 2(X_{\text{B}} - X_{\text{H}_2\text{O},\text{mol}}^{\text{m}})$ ;  $X_{\text{H}_2\text{O},\text{mol}}^{\text{m}} = \{(\text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_{\text{mol}}/18)/[(100-\text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_{\text{tot}})/36.594 + \text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}/18]\}$ .

\*: density calculated by using linear regression (see text).

\*\* : density calculated by using iterations of linear regression when any KFT data are not available.

n.d.: no determined

---

#### IV.4 KFT results

Results of water solubility obtained by KFT analyses are reported in table I.3. Typically, for a measurement time of 12 min and a sample mass of 10 mg, the maximum uncertainty is of  $\pm 0.15\%$  (Behrens et al., 1996). Thus the analytical error reported for samples for which only one analysis is available is taken to be 0.15%. For other samples, the standard deviations of the number of analyses made are reported on table I.3 and are often inferior to the KFT measurement error. Maximum standard deviations were obtained on run2#12, run3#3 and run5#3 (up to 0.37%). However, these experiments were performed with 5 or 6 capsules in the IHPV, and glasses of run2#12 and run5#3 have some quench crystals. Results of water solubilities are displayed in figure I.3 for the three compositions investigated. Good correlations are obtained between water solubilities and pressure (Fig. 3a-c). In detail, the tephrite from Vesuvius displays a higher  $H_2O$  solubility than that of the two others investigated compositions (Fig. 3d), which display broadly similar behaviour.

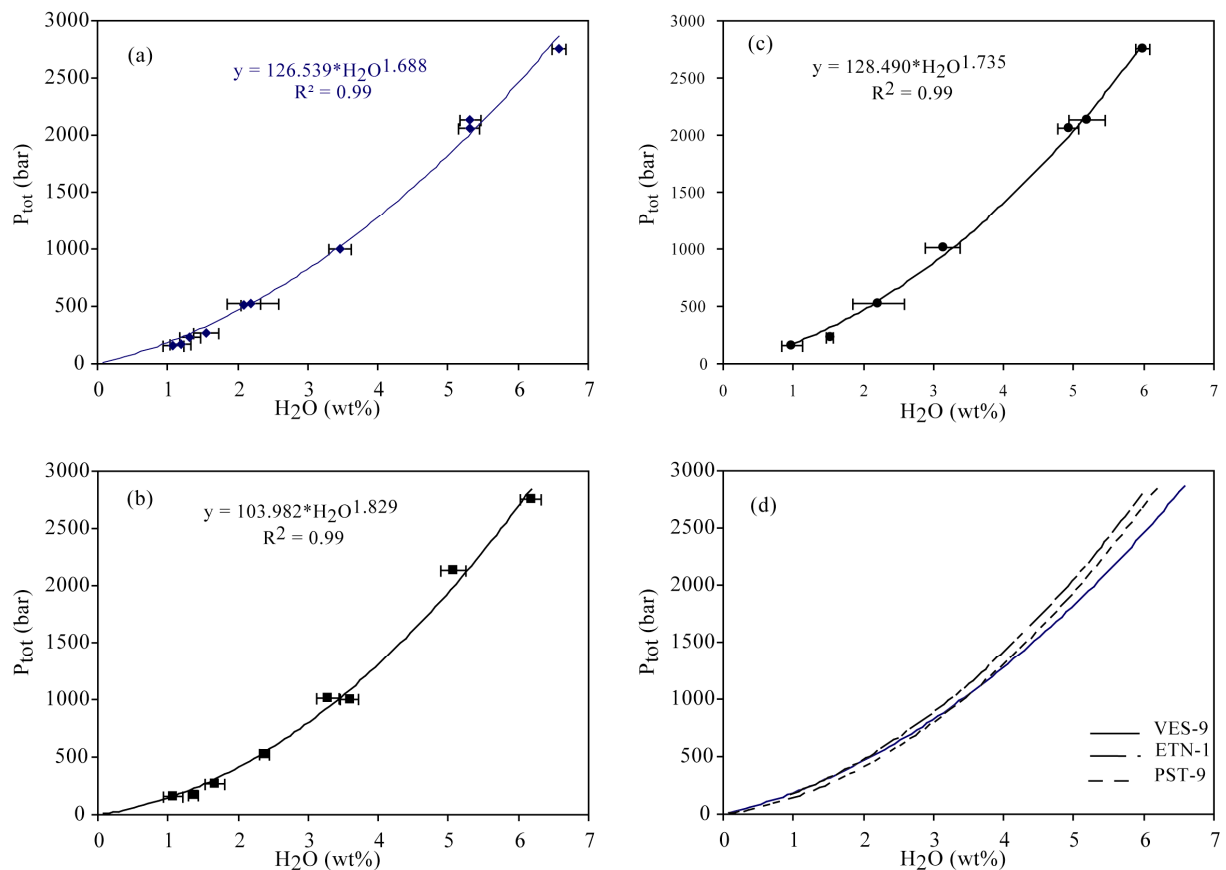


Figure I.3: Water solubility obtained by KFT measurements on basaltic runs products from VES-9 (a), ETN-1 (b), and PST-9 (c). (d) shows the models for the three compositions.

Figure I.4 shows the total dissolved water contents of quenched glasses from vapour-saturated experiments based on KFT results, against the water fugacity at the corresponding P and T

calculated with the modified Redlich-Kwong equation of state defined by Holloway (1977) as tabulated by Dixon et al. (1995). Power regressions of the data yield the following equations:

$$f_{H_2O}^{1200^\circ C} = 126.54 \times (\text{wt}\% H_2O)^{1.69}, R^2 = 0.997 \text{ for Vesuvius}; \quad (1)$$

$$f_{H_2O}^{1200^\circ C} = 104.98 \times (\text{wt}\% H_2O)^{1.83}, R^2 = 0.988 \text{ for Etna}; \quad (2)$$

$$f_{H_2O}^{1200^\circ C} = 128.49 \times (\text{wt}\% H_2O)^{1.73}, R^2 = 0.989 \text{ for Stromboli}. \quad (3).$$

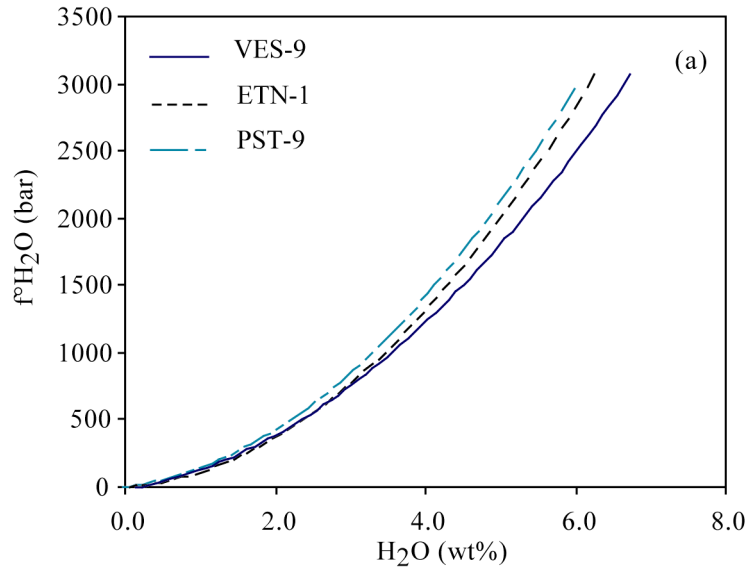


Figure I.4: (a): Water fugacity of Vesuvius, Etna, Stromboli, against the water content (wt%) measured by KFT. Water fugacity was calculated with the MRK equation of state used by Dixon et al. (1995).

## IV.5 FTIR results

Values of the peak heights of absorbance are reported in table I.4.

**Table I.4:** Spectroscopic data

Run	Abs <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	Abs <sub>OH</sub>	Thickness (cm)	Density (g/l)	c <sub>water</sub> <sup>a</sup> (wt%)	c <sub>water</sub> <sup>b</sup> (wt%)
<i>Vesuvius</i>						
Run1#1	0.043	0.018	0.012	2610	5.71	5.30 ± 0.15
Run1#1	0.043	0.017	0.013	2610	5.21	5.30 ± 0.15
Run3#1	0.015	0.018	0.015	2735	2.26	2.18 ± 0.15
Run3#1	0.015	0.020	0.016	2735	2.34	2.18 ± 0.15
Run3#1	0.014	0.020	0.017	2735	2.12	2.18 ± 0.15
Run5#1	0.047	0.021	0.014	2735	5.76	5.31 ± 0.15
Run5#1	0.045	0.022	0.013	2735	5.83	5.31 ± 0.15
Run5#1	0.048	0.022	0.014	2735	5.56	5.31 ± 0.15
Run5#1	0.043	0.020	0.013	2735	5.42	5.31 ± 0.15
Run7#1	0.026	0.021	0.015	2735	3.40	3.46 ± 0.15
Run7#1	0.020	0.015	0.011	2735	3.34	3.46 ± 0.15
Run7#1	0.029	0.023	0.016	2735	3.67	3.46 ± 0.15
Run 8#1	0.008	0.013	0.010	2735	2.17	2.08 ± 0.03
Run 8#1	0.009	0.009	0.008	2735	2.36	2.08 ± 0.03
Run 8#1	0.008	0.012	0.009	2735	2.25	2.08 ± 0.03

Run26#1	0.007	0.009	0.011	2679	1.57	1.56	± 0.18
Run26#1	0.004	0.009	0.010	2679	1.30	1.56	± 0.18
Run30#1	0.008	0.014	0.025	2735	0.91	1.18	± 0.15
Run30#1	0.009	0.015	0.025	2735	0.97	1.18	± 0.15
Run30#1	0.008	0.013	0.022	2735	0.98	1.18	± 0.15
Run37#1	0.007	0.011	0.017	2726	1.07	1.08	± 0.15
Run37#1	0.008	0.011	0.019	2726	1.06	1.08	± 0.15
Run37#1	0.007	0.010	0.017	2726	1.01	1.08	± 0.15
Run42#1	0.009	0.013	0.016	2735	1.48	1.32	± 0.15
Run42#1	0.007	0.013	0.017	2735	1.20	1.32	± 0.15
Run42#1	0.007	0.012	0.015	2735	1.29	1.32	± 0.15
Run 48#1	0.047	0.007	0.010	2666	6.41	6.58	± 0.15
Run 48#1	0.041	0.013	0.011	2666	5.82	6.58	± 0.15
Run 51#1	0.082	0.009	0.014	2555	8.19	n.d.	
Run 51#1	0.087	0.009	0.014	2547	8.61	n.d.	
Run 51#1	0.091	0.008	0.015	2561	7.87	n.d.	
Etna							
Run2#11	0.031	0.023	0.016	2712	3.70	3.28	± 0.15
Run2#11	0.031	0.023	0.016	2712	3.70	3.28	± 0.15
Run2#11	0.037	0.034	0.021	2712	3.62	3.28	± 0.15
Run2#11	0.042	0.038	0.023	2712	3.69	3.28	± 0.15
Run2#11	0.036	0.033	0.020	2712	3.61	3.28	± 0.15
Run3#2	0.020	0.024	0.020	2664	2.29	2.38	± 0.06
Run3#2	0.020	0.026	0.020	2664	2.33	2.38	± 0.06
Run3#2	0.022	0.024	0.019	2664	2.53	2.38	± 0.06
Run4#2	0.006	0.012	0.010	2677	1.80	1.68	± 0.15
Run4#2	0.007	0.013	0.012	2677	1.62	1.68	± 0.15
Run5#4	0.027	0.013	0.010	2558	4.88	5.07	± 0.18
Run5#4	0.026	0.015	0.010	2558	4.70	5.07	± 0.18
Run7#2	0.012	0.010	0.008	2641	3.05	3.59	± 0.12
Run7#2	0.013	0.011	0.008	2641	3.09	3.59	± 0.12
Run7#2	0.022	0.019	0.016	2641	2.85	3.59	± 0.12
Run7#2	0.022	0.022	0.016	2641	2.97	3.59	± 0.12
Run30#4	0.010	0.011	0.018	2683	1.18	1.36	± 0.07
Run30#4	0.015	0.012	0.020	2683	1.47	1.36	± 0.07
Run30#4	0.012	0.010	0.017	2683	1.37	1.36	± 0.07
Run37#2	0.015	0.013	0.026	2688	1.16	1.08	± 0.07
Run37#2	0.015	0.014	0.026	2688	1.19	1.08	± 0.07
Run37#2	0.011	0.010	0.017	2688	1.33	1.08	± 0.07
Run37#2	0.010	0.010	0.017	2688	1.21	1.08	± 0.07
Run48#2	0.074	0.011	0.016	2622	6.29	6.18	± 0.15
Run48#2	0.085	0.013	0.018	2622	6.53	6.18	± 0.15
Run48#2	0.083	0.015	0.018	2622	6.42	6.18	± 0.15
Run51#2	0.100	0.011	0.015	2541	9.07	n.d.	
Run51#2	0.056	0.007	0.009	2543	8.96	n.d.	
Run51#2	0.029	0.003	0.005	2546	8.83	n.d.	
3080 bar H <sub>2</sub> O	0.090	0.026	0.022	2599	n.d.	5.71	± 0.15
3080 bar H <sub>2</sub> O	0.088	0.029	0.023	2599	n.d.	5.71	± 0.15
2047 bar H <sub>2</sub> O	0.057	0.029	0.021	2636	n.d.	4.61	± 0.15
2047 bar H <sub>2</sub> O	0.054	0.033	0.021	2636	n.d.	4.61	± 0.15
2047 bar H <sub>2</sub> O	0.052	0.029	0.020	2636	n.d.	4.61	± 0.15
2047 bar H <sub>2</sub> O	0.016	0.015	0.008	2636	n.d.	4.61	± 0.15
2047 bar H <sub>2</sub> O	0.023	0.011	0.008	2636	n.d.	4.61	± 0.15
2047 bar H <sub>2</sub> O	0.028	0.012	0.008	2636	n.d.	4.61	± 0.15

1040 bar H <sub>2</sub> O	0.010	0.013	0.009	2684	n.d.	3.18 ± 0.15
1040 bar H <sub>2</sub> O	0.009	0.012	0.008	2684	n.d.	3.18 ± 0.15
1040 bar H <sub>2</sub> O	0.009	0.013	0.009	2684	n.d.	3.18 ± 0.15
1040 bar H <sub>2</sub> O	0.014	0.019	0.012	2684	n.d.	3.18 ± 0.15
1040 bar H <sub>2</sub> O	0.017	0.021	0.012	2684	n.d.	3.18 ± 0.15
1040 bar H <sub>2</sub> O	0.015	0.020	0.013	2684	n.d.	3.18 ± 0.15
<i>Stromboli</i>						
Run1#5	0.040	0.021	0.013	2617	4.94	4.92 ± 0.15
Run1#5	0.032	0.019	0.013	2617	4.28	4.92 ± 0.15
Run1#5	0.040	0.021	0.013	2617	5.02	4.92 ± 0.15
Run2#12	0.016	0.016	0.010	2746	3.20	3.14 ± 0.25
Run2#12	0.018	0.019	0.012	2746	3.14	3.14 ± 0.25
Run2#12	0.016	0.013	0.009	2746	3.17	3.14 ± 0.25
Run2#12	0.015	0.014	0.009	2746	3.24	3.14 ± 0.25
Run3#3	0.019	0.027	0.017	2647	2.88	2.37 ± 0.15
Run3#3	0.020	0.027	0.018	2647	2.79	2.37 ± 0.15
Run5#3	0.036	0.022	0.012	2631	5.11	5.19 ± 0.26
Run5#3	0.042	0.023	0.013	2631	5.51	5.19 ± 0.26
Run5#3	0.044	0.021	0.013	2631	5.57	5.19 ± 0.26
Run5#3	0.047	0.023	0.013	2631	6.00	5.19 ± 0.26
Run37#3	0.008	0.023	0.034	2690	0.93	0.98 ± 0.15
Run37#3	0.011	0.027	0.038	2690	1.03	0.98 ± 0.15
Run37#3	0.008	0.024	0.038	2690	0.87	0.98 ± 0.15
Run37#3	0.012	0.010	0.017	2690	1.38	0.98 ± 0.15
Run37#3	0.010	0.010	0.017	2690	1.21	0.98 ± 0.15
Run42#3	0.011	0.016	0.019	2680	1.47	1.53 ± 0.03
Run42#3	0.009	0.014	0.016	2680	1.53	1.53 ± 0.03
Run42#3	0.009	0.015	0.017	2680	1.43	1.53 ± 0.03
Run48#3	0.052	0.023	0.016	2652	5.12	5.99 ± 0.15
Run48#3	0.051	0.021	0.014	2652	5.37	5.99 ± 0.15
Run48#3	0.052	0.024	0.015	2652	5.63	5.99 ± 0.15
Run51#3	0.102	0.011	0.015	2573	8.40	n.d.
Run51#3	0.112	0.011	0.016	2573	8.58	n.d.
Run51#3	0.097	0.010	0.014	2573	8.40	n.d.
Run51#3	0.074	0.007	0.011	2573	8.50	n.d.

<sup>a</sup>: total water concentration measured by FTIR

<sup>b</sup>: total water concentration measured by KFT

n.d.: no determined

The molar absorptivity for each band had to be determined assuming that the molar extinction coefficient for each band is constant and total water dissolved in the melt is due to the sum of molecular water and hydroxyl groups :

$$C_{tot} = C_{H_2O_{mol}} + C_{OH} \quad (4)$$

The concentration of species in the quenched glass is calculated using the modified Beer-Lambert law (e.g. Stolper 1982):

$$C_i = \frac{M_{H_2O} * Abs_i}{\rho * d * \epsilon_i} \quad (5)$$

Where  $C_i$  is the concentration of water dissolved in the melt, as molecular or hydroxyl groups,  $M_{H_2O}$  is the molar mass of water ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $Abs_i$  is the absorbance of the species,  $\rho$  is the density ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $d$  is the thickness of the sample (cm) and  $\varepsilon_i$  is the molar extinction coefficient ( $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

Combining equations (4) with (5) we can write:

$$C_{tot} = \frac{M_{H_2O} * Abs_{5200}}{\rho * d * \varepsilon_{5200}} + \frac{M_{H_2O} * Abs_{4500}}{\rho * d * \varepsilon_{4500}} \quad (6)$$

A rearrangement gives: 
$$\frac{M_{H_2O} * Abs_{5200}}{\rho * d * C_{tot}} = \varepsilon_{5200} - \frac{\varepsilon_{5200}}{\varepsilon_{4500}} * \frac{M_{H_2O} * Abs_{4500}}{\rho * d * C_{tot}} \quad (7)$$

This equation is an equation of a straight line, shown in figure I.5:

$$x = \frac{M_{H_2O} * Abs_{4500}}{\rho * d * C_{tot}} \quad (8)$$

$$y = \frac{M_{H_2O} * Abs_{5200}}{\rho * d * C_{tot}} \quad (9)$$

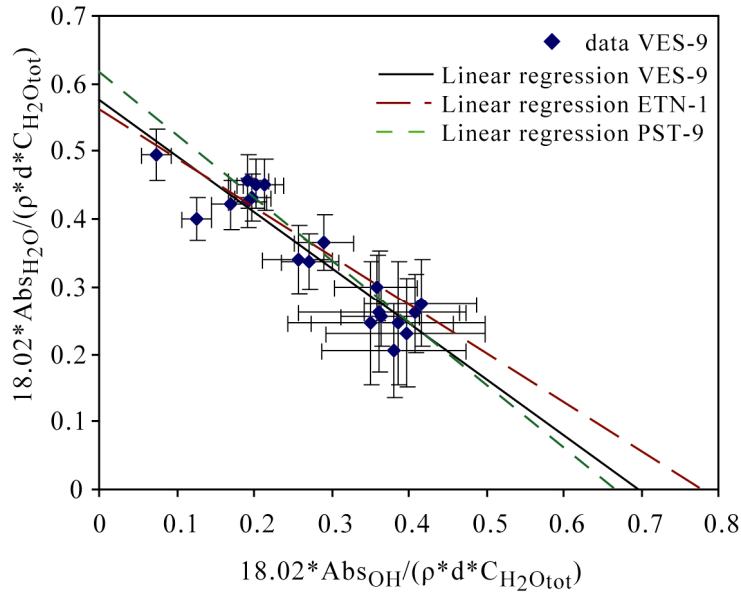


Figure I.5: Extrapolation of 4500 and 5200 $\text{cm}^{-1}$  molar extinction coefficient from measured values of IR absorbances (rhombuses, corresponding to the VES-9 glasses), for glasses with known total water content (KFT).

For each composition we fitted our data to these equations to determine the molar extinction coefficients  $\varepsilon_i$ . Results for the three compositions are reported in table I.5.

**Table I.5:** Molar extinction coefficients ( $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ ) calculated for VES-9, ETN-1 and PST-9 compositions, and from previous works.

Composition	Equation	R <sup>2</sup>	Molecular water Position (cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon_{5200}$	Hydroxyl group <sup>s</sup> Position (cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon_{4500}$
VES-9	$y = -0.82x + 0,57$	0.86	5211	0.57	4465	0.70
ETN-1	$y = -0.72x + 0.56$	0.77	5220	0.56	4483	0.75
PST-9	$y = -0.93x + 0.62$	0.62	5216	0.62	4483	0.97
MORB (Dixon et al., 1995)			5200	0.62±0.07	4500	0.67±0.03
Basalt (Ohlhorst et al. 2001)			5195	0.56	4471	0.56

Figure I.6 shows the speciation of water for the three glass compositions. For low water contents, OH is the dominant species. At higher water contents, molecular H<sub>2</sub>O is the dominant species, increasing rapidly with the total water content, whereas the OH reaches a plateau value, even decreasing at high water content.

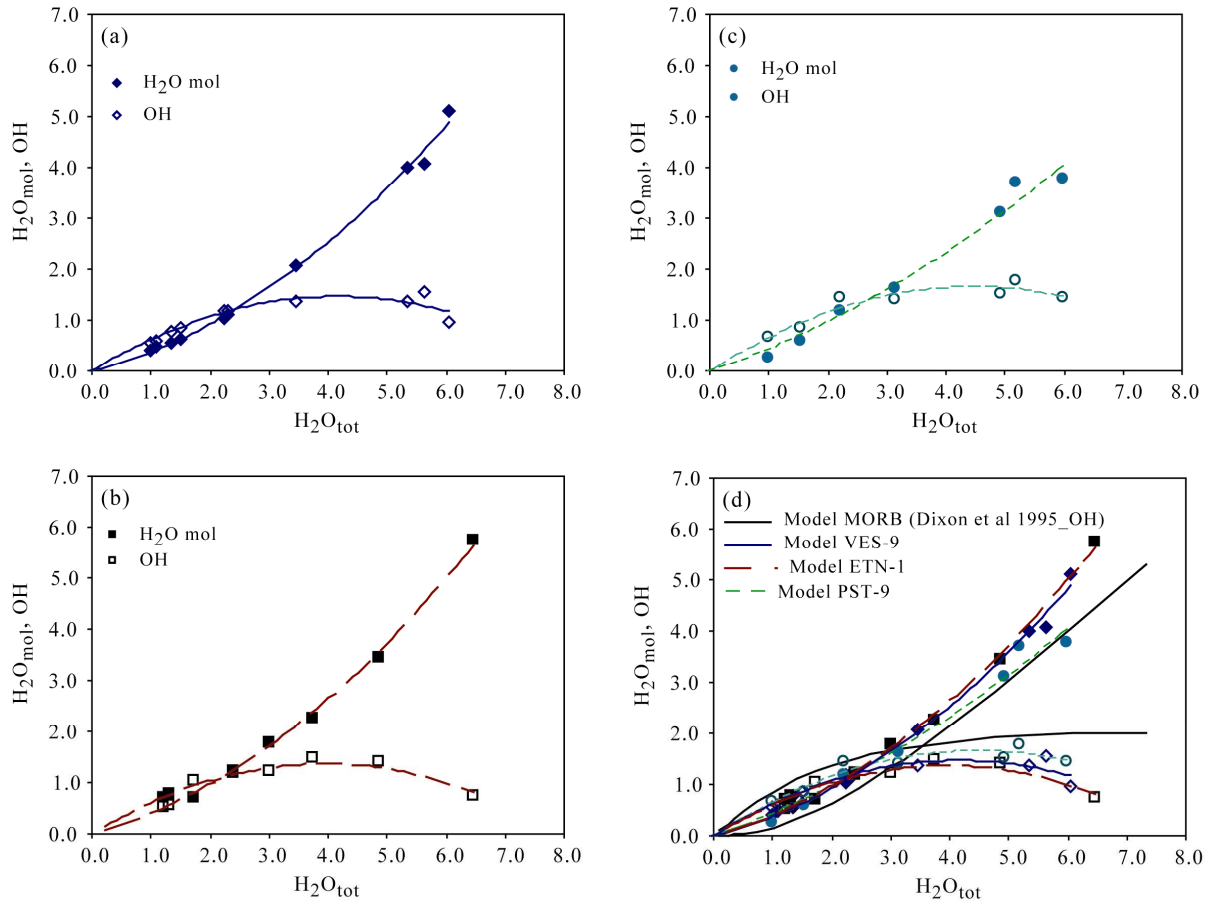


Figure I.6: Concentrations of water dissolved as molecular and as OH groups as function of total water (sum of mol  $H_2O$  and OH) for basaltic melts and MORB (Dixon et al. 1995).

The cross over between OH and  $H_2O$  curves varies with composition: it is 2.31wt% for Vesuvius, 2.74wt% for Stromboli and 3.54wt% for a MORB (Dixon et al., 1995). Our data suggest that alkali-rich compositions tend to dissolve more molecular water and less hydroxyl groups than alkali poor basalts (eg, MORBs). We note, however, that, although all samples underwent similar quench rates, the proportions of species frozen in glasses might have been also affected by differences in glass transition temperature ( $T_g$ ) which depends on melt composition (Dingwell and Webb, 1990).

Both methods, KFT and FTIR, used to determine water content are complementary. For most experiments, KFT and FTIR data display good correlations (figure I.7) although small misfits between KFT and FTIR data are found in a few experiments on Etna and Stromboli (run2) compositions, typically those in which more than 4 charges were run together (runs 2,3, and 5) and which sometimes display quench crystals (run2#12, run5#3).



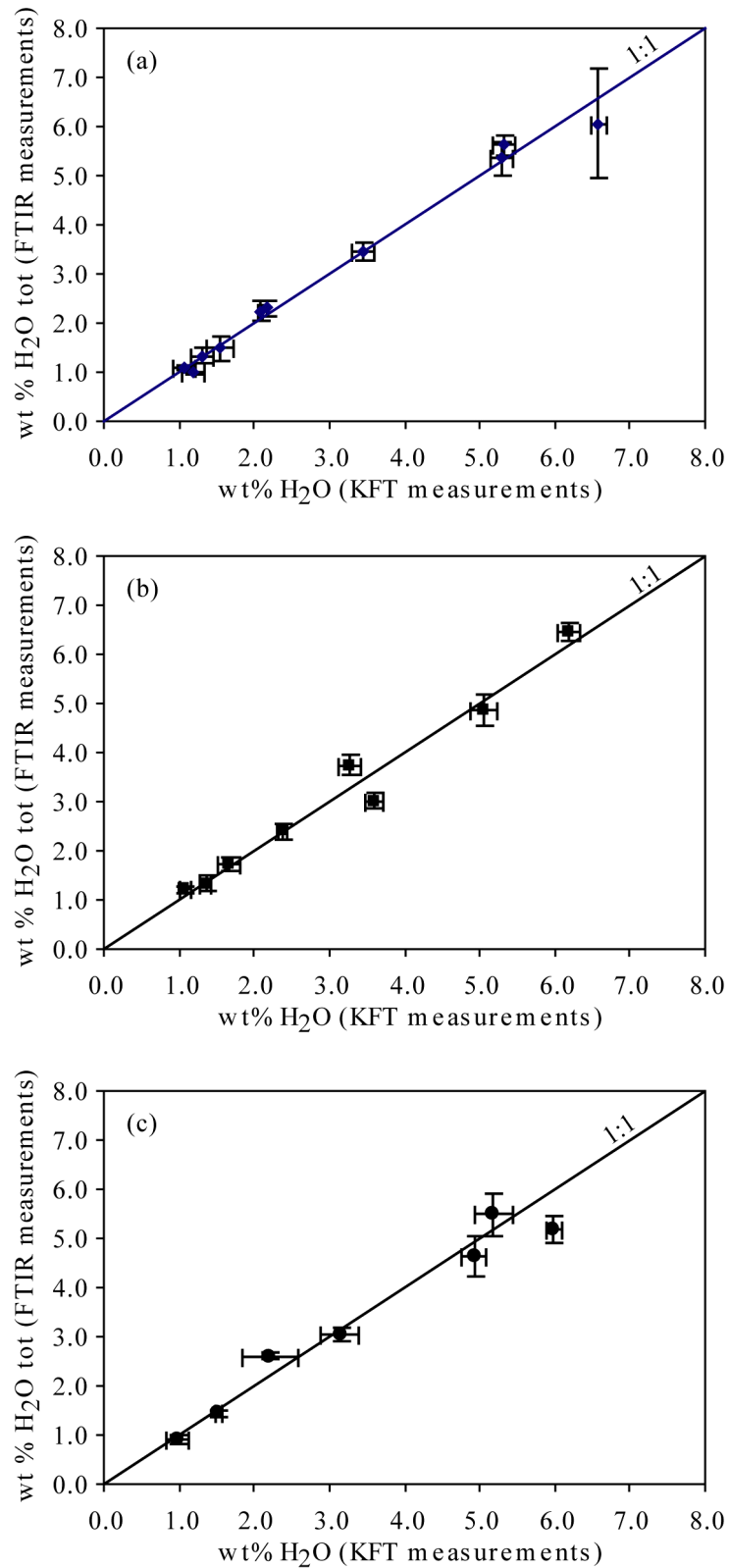


Figure I.7: Comparison of the KFT and FTIR methods used to determine water content in glasses from Vesuvius (a), Etna (b), and Stromboli (c).

## V Discussion

Figure I.8 shows that at low pressures (<1 kbar) the melt composition, from MORB to alkali basalt and to tephrite, has no detectable effect on water solubility. In contrast, at 2 kbar and above, the more alkali rich composition (tephrite, VES-9) dissolves more H<sub>2</sub>O than the two others, comparatively less alkali-rich, basalts PST-9 and ETN-1, the difference increasing with pressure. For instance, at 2760 bar, VES-9 dissolves 6.6 wt% H<sub>2</sub>O, whereas ETN-1 dissolves 6.2 wt% and PST-9 6.0 wt% H<sub>2</sub>O. Similarly the H<sub>2</sub>O solubility of a MORB at the same pressure can be calculated to be 5.99 wt% H<sub>2</sub>O (Dixon et al, 1995).

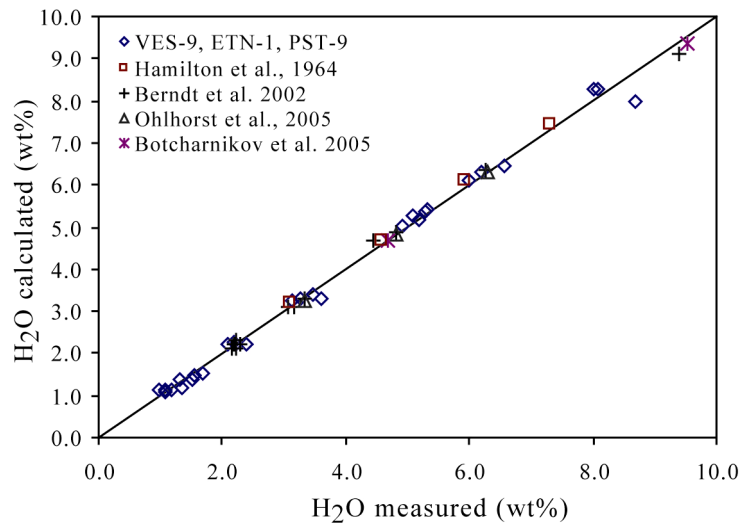


Figure I.8: Comparison of water solubility in alkali rich basaltic melts with that in alkali poor basaltic melts and MORB at 1200°C.

This effect, due to total alkali (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) concentration, is clearly shown in figure I.9 and in figure I.10. Our results do not allow to ascribe such an increase in water solubility in tephritic melts to any particular preferential association or complexation mechanism. At present, we can only surmise that the elevated K<sub>2</sub>O content of the tephrite could be responsible of this effect, since the three compositions used differ mainly by their concentration in this element.

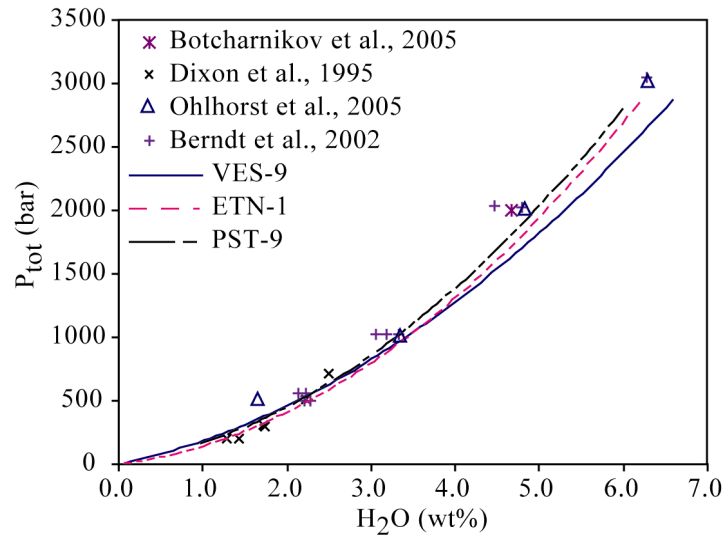


Figure I.9: Compositional dependence on water solubility at 1200°C, NNO+2 and 2 kbar (a) and 3 kbar (b). And comparison with previous results on basalts and MORBs in equilibrium with pure water (Dixon et al, 1995; Ohlhorst et al, 2005; Berndt et al, 2002; Botcharnikov et al, 2005).

## V.1 Empirical model of water solubility in basaltic melts

An empirical model of water solubility of alkali basalts in our experimental pressure range has been constructed, in which the effects of alkalinity and oxygen fugacity (Berndt et al. 2002) are taken into account. The following simple expression was found to yield satisfactory results:

$$H_2O(\text{wt}\%) = H_2O_{\text{MORB}}(\text{wt}\%) + (\alpha * P + \beta) * (Na_2O + K_2O)(\text{wt}\%) + \gamma * \Delta\text{NNO} + \delta \quad (10),$$

where  $H_2O(\text{wt}\%)$  is the solubility of water in the melt,  $H_2O_{\text{MORB}}(\text{wt}\%)$  is the solubility of water in the MORB determined by using the Dixon's model (Dixon et al. 1995),  $P$  is the pressure (bar),  $\Delta\text{NNO}$  is the oxygen fugacity of the system, and  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\delta$  are empirical parameters which were determined by fitting our data and those of Hamilton et al. (1964), Ohlhorst et al. (2001), Berndt et al. (2002) and Botcharnikov et al. (2005). Only one datum from Ohlhorst et al. (2001), for which the relative variation between the experimental and the calculated values was around 30%, and the data of Hamilton et al. (1964) at pressures above 4 kbar were not included. In fact, as noted by Berndt et al. (2002) the method employed by Hamilton et al. (1964) underestimates water contents in hydrous glasses synthesized at pressures above 4 kbar. The difference between experimental and calculated values is less than 5% for more than 80% of the data set (figure I.10). The fitted parameters are  $\alpha = 5.4316720 * 10^{-5}$ ,  $\beta = 1.9765840 * 10^{-2}$ ,  $\gamma = 4.5477113 * 10^{-2}$  and  $\delta = 2.1346914 * 10^{-1}$ .

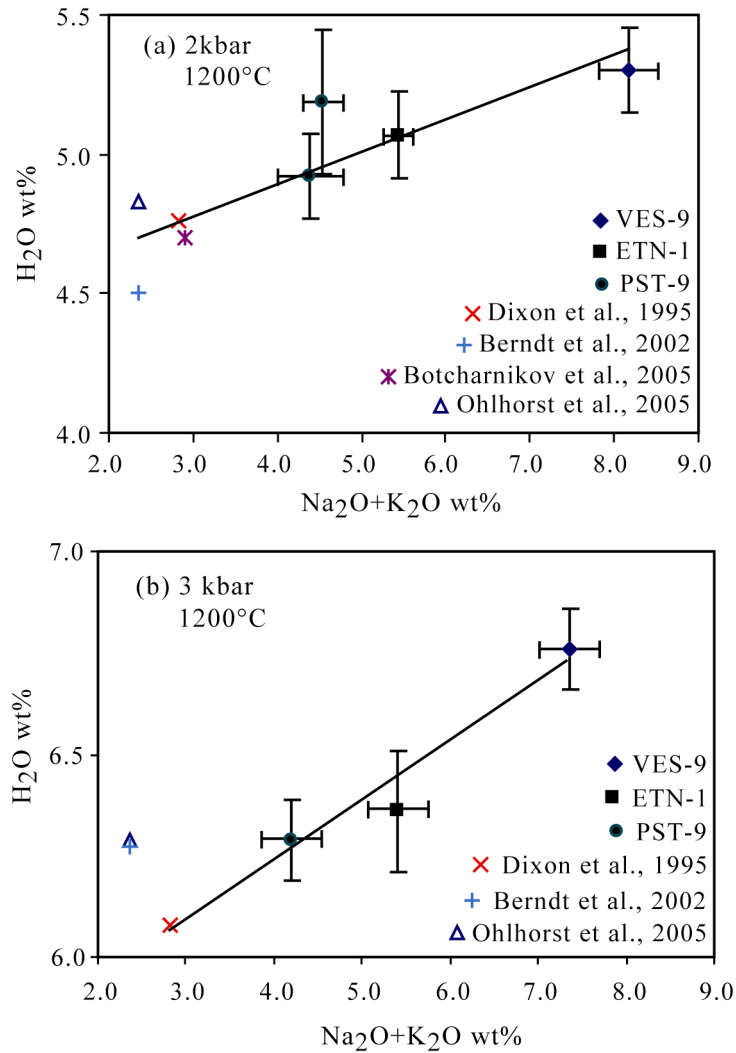


Figure I.10: Comparison between measured and calculated melt water concentrations with the empirical model for the alkali basalts (VES-9, ETN-1 and PST-9), and for basalts (Hamilton et al., 1964, Ohlhorst et al., 2001, Berndt et al., 2002, Botcharnikov et al., 2005). Errors are inferior to the symbol size.

## V.2 Water speciation in basaltic melts

Our experimental data allow us also to calculate parameters used in water speciation based-thermodynamical models. In particular, Silver and Stolper (1989) showed that the distribution between the species concentrations (hydroxyl groups and molecular water) in hydrous albite glass and total water content can be faithfully described by a regular solution model which Dixon et al. (1995) also used for MORB. Those water speciation based-thermodynamical models are of particular interest for comparing the equilibrium speciation of water to the speciation measured in natural basaltic glasses (e.g., Zhang and Stolper, 1991; Dixon et al., 1995). Thus, it is useful to describe in a mathematical form the relationship between the species abundances and total water content. To do so, the procedure of Silver and Stolper

(1989) and Dixon et al. (1995) has been applied in this study. The data for each composition were fitted to the equation used by Silver and Stolper (1989) and Dixon et al. (1995):

$$-\ln \left[ \frac{(X_{OH}^m)^2}{(X_{H_2O,mol}^m)(1 - X_{OH}^m - X_{H_2O,mol}^m)} \right] = A' + B' X_{OH}^m + C' X_{H_2O,mol}^m \quad (11)$$

A', B' and C' were determined by least squares regression (table I.6).

**Table I.6:** Fitted parameters A', B' and C' for composition of VES-9, ETN-1 and PST-9.

	A'	B'	C'
VES-9	3.139	-29.555	20.535
ETN-1	4.128	-45.905	21.311
PST-9	2.600	-22.476	22.295

We compared these parameters obtained for alkali basalts to those of MORB (Dixon et al., 1995), as shown in figure I.11. A', B' and C' parameters follow a regular evolution with alkalinity of the melt, parameter B' being the most variable. The evolution of parameters A', B', C' with alkalinity can be fitted to the following simple linear equations (figure I.11):  
 $A' = 0.5761 * (Na_2O + K_2O) - 0.2884$  (12),  $B' = -8.9589 * (Na_2O + K_2O) + 24.65$  (13),  
 $C' = 1.7013 * (Na_2O + K_2O) + 9.6481$  (14).

This parameterisation enables one to calculate the equilibrium species distribution of water in basaltic glasses having alkali contents different than those of MORB, (as long as SiO<sub>2</sub> is close to 50 wt%).

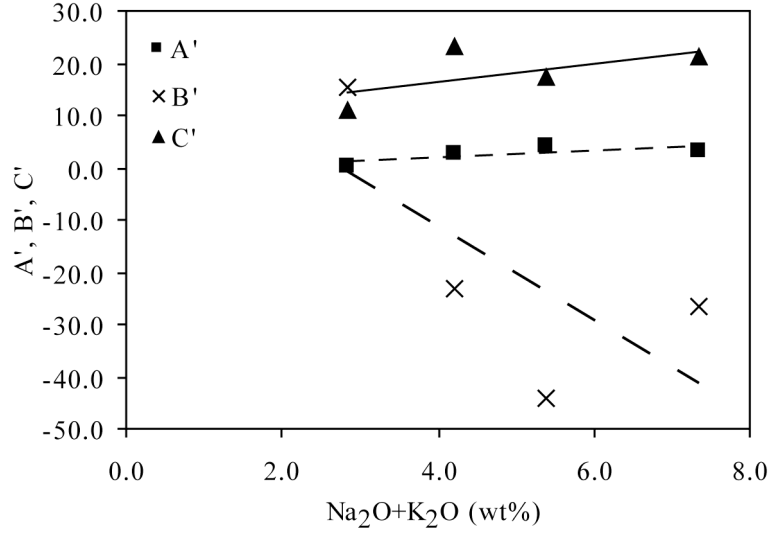


Figure I.11: Fitted parameters A', B', C' calculated for alkali basalts (VES-9, ETN-1, PST-9) and calculated for MORB (Dixon et al., 1995), compared versus the alkalinity of the melt. Errors are inferior to the symbol size.

### V.3 The partial molar volume of water in basaltic melts

The determination of the partial molar volume of water ( $V_{H_2O}^{0,m}$ ) is important: for instance, Lange and Carmichael (1990) have shown that this parameter has a dramatic effect on the density of silicate melts. The speciation data allow us to extract the partial molar volume of water in basaltic melts, following the approach developed by Silver and Stolper (1989) and Dixon et al. (1995). Below we reproduce the main equations and associated assumptions, as derived by Silver and Stolper (1995) and Dixon et al. (1995).

The activity of water in vapour-saturated melt as a function of pressure and temperature is given by:

$$a_{H_2O}^m(T_0, P) = a_{H_2O}^m(T_0, P_0) \frac{f_{H_2O}^o(T, P)}{f_{H_2O}^o(T_0, P_0)} \exp \left\{ - \int_{P_0}^P \frac{V_{H_2O}^{o,m}(T, P')}{RT} dP + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{H_2O}^o(T', P_0)}{RT'^2} dT' \right\} \quad (15),$$

where  $P_0$  and  $T_0$  refer to a reference pressure and temperature;  $R$  is the gas constant (83.15 cm<sup>3</sup>bar/mol;K);  $a_{H_2O}^m(T_0, P_0)$  is the activity of water in vapor-saturated basaltic melt at  $P_0$  and  $T_0$ ;  $f_{H_2O}^o(T, P)$  and  $f_{H_2O}^o(T_0, P_0)$  are the fugacities of pure water vapor at  $T, P$  and  $P_0, T_0$  here calculated using a modified Redlich-Kwong equation of state for H<sub>2</sub>O (Holloway, 1977; Dixon et al., 1995);  $V_{H_2O}^{o,m}(T, P)$  is the partial molar volume of water in the melt in its standard state;  $\Delta H_{H_2O}^o = H_{H_2O}^{o,m} - H_{H_2O}^{o,v}$ , where  $H_{H_2O}^{o,v}$  is the molar enthalpy of water vapor at  $T$  at a pressure low enough for the vapor phase to be ideal and  $H_{H_2O}^{o,m}$  is the enthalpy per mole of water in the melt in its standard state at  $T$  and  $P_0$ .

We followed the assumptions of Silver and Stolper (1989) and Dixon et al. (1995) that the activity of molecular water can be described by Henry's law:

$$a_{H_2O}^m(P, T_0) = a_{H_2O}^{m, O_molecules} \propto X_{H_2O}^{m, O_molecules} \quad (16).$$

In our study  $T=T_0=1200^\circ\text{C}$ ,  $P_0=1$  bar and  $f_{H_2O}^o(T_0, P_0)=1$  bar at  $T_0$  and  $P_0$ , therefore equation (15) can be rearranged to yield:

$$\ln \left\{ \frac{X_{H_2O, mol}^m(T_0, P)}{f_{H_2O}^o(T_0, P)} \right\} = \ln(X_{H_2O, mol}^m(T_0, P_0)) - \frac{V_{H_2O}^{o, m}}{RT_0} * (P - 1) \quad (20).$$

This corresponds to an equation of a straight line, where  $\ln \left\{ \frac{X_{H_2O, mol}^m(T_0, P)}{f_{H_2O}^o(T_0, P)} \right\}$  varies with P,

and where  $-V_{H_2O}^{o, m}/RT$  is the slope of the line. Thus, we fitted our data in the figure I.12

plotting  $\ln \left\{ \frac{X_{H_2O, mol}^m(T_0, P)}{f_{H_2O}^o(T_0, P)} \right\}$  versus pressure. Data obtained on Etnean basalt at low pressures

( $P=163$  bar and  $P=172$  bar) were not taken into account since they clearly plot outside the trends. Results for the partial molar volume of water are given in table I.7.

**Tables I.7:** Values obtained for  $V_{H_2O}^{o, m}$  ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) and for  $a_{H_2O}^m$  ( $1200^\circ\text{C}$ , 1 bar) for VES-9, ETN-1 and PST-9.

	$V_{H_2O}^{o, m}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$a_{H_2O}^m$ (1bar, $1200^\circ\text{C}$ )	$\text{H}_2\text{O}$ (wt%)
VES-9	15±1	4.70E-05	0.14
ETN-1	19±1	4.20E-05	0.13
PST-9	14±1	4.17E-05	0.13

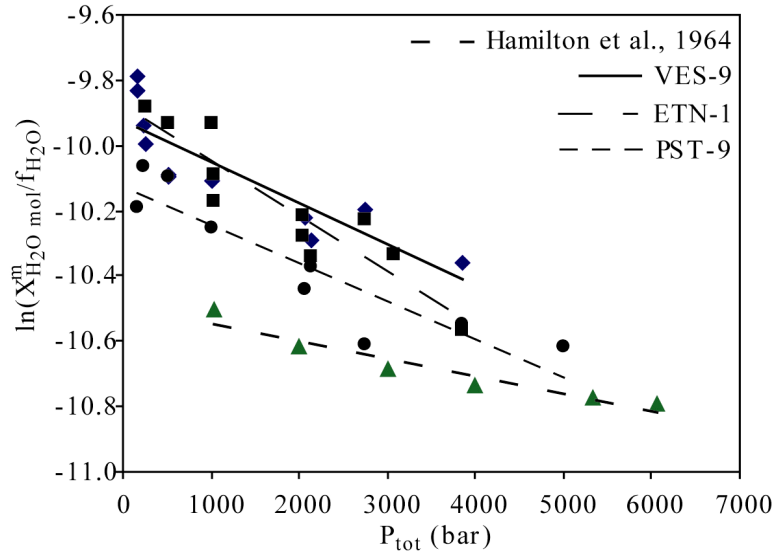


Figure I.12:  $\ln(X_{H_2O,mol}^m / f_{H_2O})$  versus pressure obtained on VES-9 (rhombus), ETN-1 (squares), PST-9 (circles), and basalt (Hamilton et al., 1964; triangles). Value of Botcharnikov et al. (2005) obtained on alkali basalt at 5000 bar and 1150°C is added to PST-9 data.

These values are 25% (VES-9 and PST-9) to 40% (ETN-1) higher than that retrieved by Dixon et al. (1995) for MORB ( $V_{H_2O}^{o,m} = 12 \pm 1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ). However Dixon et al. (1995) took into account the solubilities values of Hamilton et al. (1964) which have been since shown to underestimate the water content in experimental charges annealed at pressures above 4 kbar (weight loss at 110°C, see discussion in Holtz et al., 1995). Values found in this study for basaltic melts are comparable to the value found by Lange and Carmichael (1990) for a Ca-Al-silicate ( $V_{H_2O}^{o,m} \approx 16 \text{ cm}^3/\text{mol}$  over a pressure range 1-5 kbar, at 1180°C), which suggests that the compositional dependence of the partial molar volume of water is small in silicate melts of geological interest.

Fitting our data to equation 17, and taking  $P_0 = 1 \text{ bar}$  and  $T_0 = 1200^\circ\text{C}$  gives the best fit values of  $a_{H_2O}^m(1200^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})$  for each composition. This corresponds to the water solubility at atmospheric pressure which is found to be at or below 0.15 wt% for all three basalts (Table I.7). Finally, knowing the pressure, the mole fraction of molecular water in melt in equilibrium with vapor at  $T_0$  (1200°C) and  $P_0$  (1 bar), the speciation parameters A', B' and C' for the alkali basalts (Table I.6), we are able to calculate water solubility in the pressure range of interest, and for a temperature of 1200°C. We compare water solubility measured in our experimental runs to water solubility calculated using Dixon et al. (1995)'s model, but with our calculated A', B' and C' parameters (figure I.13). For Vesuvius, 90% of the data are reproduced with an error less than 15%. For the Etna composition, more than 80% of the data



recalculated with this model are reproduced with less than 20% of error, whereas for the Stromboli composition 70% of the data are reproduced with an error less than 15%.

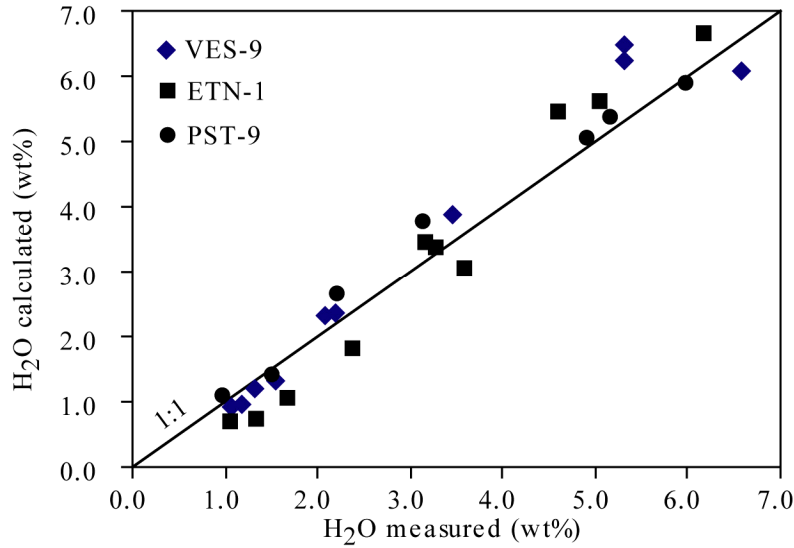


Figure I.13: Comparison between measured and calculated water concentration calculated with the method developed by Silver and Stolper (1989) and Dixon et al. (1995) and using parameters calculated in this study.

## VI Implications and conclusions

1. Experiments at 1200°C and pressures from 170 to 3842 bar have been performed to determine the solubilities of H<sub>2</sub>O in alkali basaltic melts.
2. Molar extinction coefficients of molecular water and hydroxyl groups have been determined for the three alkali basaltic melts.
3. We obtained good correlations, between pressure and water content dissolved in basaltic melts, for the three compositions, with the following empirical solubilities laws:

$$X_{H_2O,mol}^m = 3.8 \pm 0.1 \times 10^{-5} f_{H_2O} \quad (R^2 = 0.99) \quad \text{for Vesuvius (21);}$$

$$X_{H_2O,mol}^m = 3.4 \pm 0.2 \times 10^{-5} f_{H_2O} \quad (R^2 = 0.80) \quad \text{for Etna (22);}$$

$$X_{H_2O,mol}^m = 3.1 \pm 0.1 \times 10^{-5} f_{H_2O} \quad (R^2 = 0.96) \quad \text{for Stromboli (23).}$$

Below 1 kbar the trends are indistinguishable from those of previous studies on MORBs (Dixon et al, 1995) or others basalts (Ohlhorst et al, 2001, Berndt et al, 2002).

4. At pressures above 2kbar, trends of water solubility in basaltic melts tend to be different. In fact, alkalis have a positive effect on water solubilities at pressure above 2

- kbar. An empirical model has been defined for those alkali basalts, taking into account the role of parameters such as oxygen fugacity, the alkalinity of the melt, and pressure.
5. Measurements of water species in alkali basalts allowed us to calculate parameters A', B', C' for a regular solution model, following the water speciation model of Silver and Stolper (1989). It appears that such parameters evolve with the alkalinity of the melts.
  6. Partial molar volumes of water were recalculated for the alkali basalts from Vesuvius, Etna and Stromboli.  $V_{H_2O, VES9}^{\circ.m} = 15 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $V_{H_2O, ETN1}^{\circ.m} = 19 \text{ cm}^3/\text{mol}$  and  $V_{H_2O, PST9}^{\circ.m} = 14 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Comparison of those values with previous  $V_{H_2O}^{\circ.m}$  calculated for MORB (Dixon et al., 1995) and for Ca-Al-silicate (Silver et al., 1990) suggests that the compositional dependence of the partial molar volume of water is small in silicate melts of geological interest.

**Acknowledgements:**

We thank reviewers A and B for helpful reviews. This paper is part of the PhD thesis of the senior author. It has been partly financially supported by INGV funds and by the department of the Italian Civil Defence.

## References

- Allard P, Behncke B, D'Amico S, Neri M, Gambino S (2006) Mount Etna 1993-2005: Anatomy of an evolving eruptive cycle. *Earth-Science Reviews* 78(1-2):85-114
- Behrens H (1995) Determination of water solubilities in high-viscosity melts. An experimental study on NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> melts. *European Journal of Mineralogy* 7:905-920
- Behrens H, Romano C, Nowak M, Holtz F, Dingwell DB (1996) Near-infrared spectroscopic determination of water species in glasses of system MAlSi(3)O(8) (M=Li, Na, K): An interlaboratory study. *Chemical Geology* 128(1-4):41-63
- Belkin HE, De Vivo B, Torok K, Webster JD (1998) Pre-eruptive volatile content, melt-inclusion chemistry, and microthermometry of interplinian Vesuvius lavas (pre-AD1631). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 82(1-4):79-95
- Berndt J, Liebske C, Holtz F, Freise M, Nowak M, Ziegenbein D, Hurkuck W, Koepke J (2002) A combined rapid-quench and H-2-membrane setup for internally heated pressure vessels: Description and application for water solubility in basaltic melts. *American Mineralogist* 87:1717-1726
- Bertagnini A, Metrich N, Landi P, Rosi M (2003) Stromboli volcano (Aeolian Archipelago, Italy): An open window on the deep-feeding system of a steady state basaltic volcano. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* 108(B7):15
- Botcharnikov R, Freise M, Holtz F, Behrens H (2005) Solubility of C-O-H mixtures in natural melts: new experimental data and application range of recent models. *Annals of Geophysics* 48:633-646
- Bruno N, Caltabiano T, Giammanco S, Romano R (2001) Degassing of SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> at Mount Etna (Sicily) as an indicator of pre-eruptive ascent and shallow emplacement of magma. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 110(1-2):137-153
- Burgisser A, Scaillet B (2007) Redox evolution of a degassing magma rising to the surface. *Nature* 445(7124):194-197
- Burnham, CW (1979) The importance of volatile constituents. In: Yoder, H. S. Jr. (ed.) *The evolution of the Igneous Rocks*. Princeton University Press, 439-482
- Devine JD, Sigurdsson H, Davis AN, Self S (1984) Estimates of sulphur and chlorine yield to the atmosphere from volcanic eruptions and potential climatic effects. *Journal of Geophysical Research* 89(NB7):6309-6325
- Di Carlo I, Pichavant M, Rotolo SG, Scaillet B (2006) Experimental crystallization of a high-K arc basalt: The golden pumice, Stromboli volcano (Italy). *Journal of Petrology* 47(7):1317-1343
- Dingwell, D.B., and Webb, S.L. (1990) Relaxation in silicate melts. *Eur. J. Min.* 2:427-449.

- Dixon JE, Stolper EM, Holloway JR (1995) An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid ocean ridge basaltic liquids .1. Calibration and solubility models. *Journal of Petrology* 3:1607-1631
- Giordano D, Dingwell DB (2003) Viscosity of hydrous Etna basalt: implications for Plinian-style basaltic eruptions. *Bulletin of Volcanology* 65(1):8-14
- Giordano D, Romano C, Papale P, Dingwell DB (2004) The viscosity of trachytes, and comparison with basalts, phonolites, and rhyolites. *Chemical Geology* 213:49-61
- Hamilton DL, Burnham CW, Osborn EF (1964) The Solubility of Water and Effects of Oxygen Fugacity and Water Content on Crystallization in Mafic Magmas. *J. Petrology* 5:21-39
- Holloway JR (1977) Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids. *Thermodynamics in Geology*: 161-181
- Holtz F, Behrens H, Dingwell DB, Johannes W (1995) H<sub>2</sub>O solubility in haplogranitic melts. Compositional, pressure, and temperature dependence. *American Mineralogist* 80:94-108
- James MR, Bagdassarov N, Muller K, Pinkerton H (2004) Viscoelastic behaviour of basaltic lavas. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 132(2-3):99-113
- Lange RL, Carmichael ISE (1990) Thermodynamic properties of silicate liquids with emphasis on thermal expansion and compressibility. *Reviews in Mineralogy* 24:25-64
- Metrich N, Bertagnini A, Landi P, Rosi M (2001) Crystallization driven by decompression and water loss at Stromboli volcano (Aeolian Islands, Italy). *Journal of Petrology* 42(8):1471-1490
- Morizet Y, Brooker RA, Kohn SC (2002) CO<sub>2</sub> in haplo-phonolite Melt: Solubility, speciation and carbonate complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(10): 1809-1820
- Ohlhorst S, Behrens H, Holtz F (2001) Compositional dependence of molar absorptivities of near-infrared OH- and H<sub>2</sub>O bands in rhyolitic to basaltic glasses. *Chemical Geology* 174(1-3):5-20
- Pinkerton H, Norton G (1995) Rheological properties of basaltic lavas at sub-liquidus temperatures. Laboratory and field measurements on lavas from Mount Etna. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 68(4):307-323
- Richet P, Whittington A, Holtz F, Behrens H, Ohlhorst S, Wilke M (2000) Water and the density of silicate glasses. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 138(4):337-347
- Robock A (2000) Volcanic eruptions and climate. *Reviews of Geophysics* 38(2):191-219
- Rossman GR (1988) Optical spectroscopy. *Reviews in Mineralogy* 18:207-254

- Scaillet B, Pichavant M (2005) A model of sulphur solubility for hydrous mafic melts: application to the determination of magmatic fluid compositions of Italian volcanoes. *Annals of Geophysics* 48:671-698
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Ottolini, L., Sbrana, A. 2004. The relationship between potassic, calc-alkaline and Na-alkaline magmatism in South Italy volcanoes: a melt inclusion approach. *Earth Planetary Science Letters* 220(1-2):121-137
- Signorelli S, Vaggelli G, Romano C (1999) Pre-eruptive volatile (H<sub>2</sub>O, F, Cl and S) contents of phonolitic magmas feeding the 3550-year old Avellino eruption from Vesuvius, southern Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 93(3-4):237-256
- Silver L, Stolper E (1989) Water in albitic glasses. *Journal of Petrology* 30:667-709
- Silver LA, Ihinger PD, Stolper E (1990) The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 104(2):142-162
- Stolper E (1982) The speciation of water in silicate melts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 46(12):2609-2620
- Tamic N, Behrens H, Holtz F (2001) The solubility of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in rhyolitic melts in equilibrium with a mixed CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluid phase. *Chemical Geology* 174(1-3):333-347
- Vergnolle S, Mangan M (2000) Hawaiian and Strombolian eruptions. In Sigurdsson H, Houghton BF, McNutt S, Rymer H, Stix J (eds) *Encyclopedia of volcanoes*. Academic Press, San Diego, mm 447-461
- Zhang YX, Stolper EM (1991) Water diffusion in a basaltic melt. *Nature* 351(6324):306-309





Dans cette première partie, les lois de solubilités de la téphrite du Vésuve (VES-9) et des basaltes alcalins de l'Etna (ETN-1) et du Stromboli (PST-9) ont été définies. Nous avons montré qu'il existe une faible dépendance à la composition à des pressions supérieures à 1000 bars. Ainsi une téphrite dissoudra plus d'eau qu'un basalte alcalin. Cet effet a été montré par un modèle empirique prenant en compte l'effet des alcalins. Toutefois, il faut noter que ce modèle est uniquement valable pour des teneurs en alcalins s'étendant à des teneurs égales à celles du Stromboli jusqu'à celles de la téphrite du Vésuve.

Concernant le modèle thermodynamique défini par Silver and Stolper (1985), il n'existe pas de dépendance à la composition pour les paramètres thermodynamiques, tels que le volume molaire, ou la constante de réaction de formation de l'eau. Cependant, nous avons recalculé les paramètres A', B' et C' pour les trois compositions étudiées ici.

Le CO<sub>2</sub> est le second volatil majeur présent dans les systèmes magmatiques. Or les bases de données expérimentales pour les systèmes basaltiques sont jusqu'à présent peu abondantes, et concernant les systèmes basaltiques alcalins, quasi inexistantes. Ainsi, présentons-nous dans cette seconde partie, le travail expérimental réalisé sur la téphrite du Vésuve (VES-9) et sur les basaltes alcalins de l'Etna (ETN-1) et du Stromboli (PST-9) afin de définir les lois de solubilité du CO<sub>2</sub>. La dépendance à la composition de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les systèmes basaltiques alcalins y sera démontrée, et la base de données des paramètres thermodynamiques sera complétée.

Ce travail est d'autant plus important et utile que ces lois de solubilité de l'eau et du CO<sub>2</sub> pour ces systèmes basaltiques pourront être ensuite directement utilisées afin de calculer les pressions de saturation pour les volatils piégés dans les inclusions vitreuses des produits du Vésuve, de l'Etna et du Stromboli, et afin de comprendre le fonctionnement interne de ces édifices volcaniques.





**Chapitre II: Solubilité du CO<sub>2</sub> dans les basaltes alcalins:  
étude expérimentale**



## Article 2

### **The carbon dioxide solubility in alkali basalts: an experimental study**

PRISCILLE LESNE, BRUNO SCAILLET, MICHEL PICHAVANT, JEAN-MICHEL BENY  
Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 6113 du CNRS-Université d'Orléans, 1A,  
rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 02, France

Corresponding author, e-mail:

#### **Abstract:**

Experiments were conducted to determine CO<sub>2</sub> solubilities in alkali basalts from Vesuvius, Etna and Stromboli. The basaltic melts were equilibrated with nearly pure CO<sub>2</sub> at 1200°C under oxidizing conditions, and at pressures ranging from 269 to 2060 bars. CO<sub>2</sub> solubility was determined by FTIR measurements. The results show that alkalis have a strong effect on the CO<sub>2</sub> solubility and confirm the relationship between the compositional parameter  $\Pi$  devised by Dixon (1997) and the CO<sub>2</sub> solubility. A general thermodynamic model for CO<sub>2</sub> solubility in basaltic melts is defined. The new CO<sub>2</sub> solubility model yields saturation pressures lower by as much as 50% relative to existing models when applied to volatile rich alkali basalts.

**Key words:** CO<sub>2</sub> solubility, alkali basalts, experiments, thermodynamics

## **I Introduction**

Dissolved volatiles in silicate melts dramatically influence the physical properties of magmas, such as density, viscosity, vesiculation, and largely control eruptive styles. Volatiles exsolve from melts into bubbles as magmas rise toward the earth's surface and depressurize (Blank et al., 1993). Such a process may give rise to explosive eruptions, leading to important human and material damages, and may have a major impact on the global Earth climate (Robock 2000). Thus, understanding the thermodynamics of CO<sub>2</sub> in silicate melts, the second most important volatile in magmas, can provide important constraints for understanding the behaviour of basaltic reservoirs, the ensuing eruptive processes and the evolution of planetary degassing. To model basalt degassing during volcanic eruptions, a detailed knowledge of the mixing properties of volatile components in both fluids and melt is required since, because of its low solubility, carbon dioxide is usually a major component of the gases escaping from magmas as they rise through the crust.

So far, however, experiments on CO<sub>2</sub> solubility in basaltic melts have been performed mostly at high pressures where dissolved CO<sub>2</sub> contents may reach several wt% (>10 kbar, Blank and Brooker, 1994, Morizet et al., 2002). At lower pressures, efforts have mainly focused on silicic liquids and only a few studies have been performed on CO<sub>2</sub> solubility in basaltic melts (e.g., Pawley et al., 1992, Dixon et al., 1995, Jendrzejewski et al., 1997). As pointed out by Stolper and Holloway (1988), this gap of knowledge reflects in part the small influence of CO<sub>2</sub> on solid-liquid phase equilibria at low pressures, due to its low solubility in most silicate melts under such conditions. Another reason is the technical difficulties associated with the need to work at the high temperature conditions required for mafic compositions (e.g., Berndt et al., 2002; Di Carlo et al., 2006), in particular in the mid pressure (2-6 kbar) range where solid pressure media, such as piston cylinders, are not routinely operated. More specifically, the low viscosity of mafic melts requires them to be fast quenched to prevent their crystallisation during cooling. This demands the implementation of appropriate experimental designs in gas pressure vessels (Holloway et al., 1992; Roux and Lefevre, 1992). As a consequence of these technical difficulties, the number of high quality solubility data in the low to mid pressure range has remained limited. In particular, alkali basalt compositions have received limited attention. Petrological studies indicate, however, that such alkali-rich compositions are volatile-rich, in particular in arc settings (Dixon et al., 1997; Métrich et al., 2001; Bertagnini et al., 2004). The few available experiments show indeed that alkali-rich

basalt compositions tend to dissolve more CO<sub>2</sub> than those alkali-poor (Dixon, 1997), but the exact compositional control of such an increase is still unclear.

In this study we report measurements of CO<sub>2</sub> solubility in several alkali basalts from Italian active volcanoes at 1200°C and at pressures ranging from 250 up to 2000 bar, under oxidizing conditions. CO<sub>2</sub> contents in quenched glasses from vapour-saturated experiments were measured by infrared spectroscopy. Solubility measurements give upper bounds on the amounts of CO<sub>2</sub> that can dissolve in magmas at various temperatures and pressures. A companion paper presents the thermodynamics of water in these silicate melts. Our aim is to produce a set of internally consistent data on the solubility of C-O-H-S volatiles under moderately oxidizing conditions so as to be ultimately able to quantitatively model the degassing of alkali basalts, such as recently done for silicic compositions by Burgisser and Scaillet (2007).

## II Experimental techniques

Three alkali basalts from Vesuvius, Etna and Stromboli (Lesne et al. this issue) were selected for our investigation. Compositions of starting materials are reported in table II.1.

**Table II.1: Bulk rock compositions**

Oxides	VES-9 <sup>(a)</sup>	ETN-1 <sup>(b)</sup>	PST-9 <sup>(c)</sup>
SiO <sub>2</sub>	48.67	47.95	49.82
TiO <sub>2</sub>	0.97	1.67	0.81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.72	17.32	15.94
FeO	7.62	10.24	7.71
MnO	0.14	0.17	0.20
MgO	6.82	5.76	8.07
CaO	12.94	10.93	12.81
Na <sub>2</sub> O	1.82	3.45	2.32
K <sub>2</sub> O	5.63	1.99	1.92
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.66	0.51	0.40
Total	100.00	100.00	100.00

<sup>(a)</sup> Natural alkali basalt from VES-9

<sup>(b)</sup> Natural alkali basalt from ETN-1

<sup>(c)</sup> Natural alkali basalt from PST-9

As for experiments on water solubility, small glass chips were loaded in capsules to prevent bubble formation. About 60 to 100 mg of starting material was used for each experiment. Capsules (2 cm height, 2.5 mm inner and 2.9 mm outer diameters) made of platinum were used. CO<sub>2</sub> was added as silver oxalate (Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, density 5g/cm<sup>3</sup>). Although silver does

dissolve in basaltic melt, its effect on CO<sub>2</sub> solubility has been shown to be negligible (Pan et al., 1991).

Equilibrium experiments between a fluid (pure CO<sub>2</sub>) and a silicate liquid phase were conducted in an internally heated pressure vessel (IHPV) operated in a vertical position and equipped with a drop quench set up (see Di Carlo et al., 2006). Experiments were performed at 1200±5°C, at the following pressures: 269, 524, 1013, 1062, 1128, 2059 ±25 bars, under oxidizing conditions. Experiments lasted between 4 to 8 hours. Based on previous experimental works performed using similar procedures, the equilibrium between the basaltic liquid and the fluid phase is considered to be reached under these conditions (Botcharknikov et al, 2005, Dixon et al, 1995).

Any use of sensor was not possible because of the short duration of the experiments. However, we referred to experiments lead by Pichavant et al. (in prep.), who made experiments in the same apparatus, without hydrogen added, at 1150°C, at 2010 and 880 bars (runs 22 and 23). We used  $f_{H_2}$  measured in those experiments to estimate the  $f_{O_2}$  of our runs. Assuming that a difference of 50°C on the experimental temperature is not significant on the  $f_{O_2}$ , we estimated a  $f_{O_2}$  for each run using the range of  $f_{H_2}$  measured by Pichavant et al. (in prep.). It appears that the  $f_{O_2}$  average calculated for all the experiments is equal to NNO+3.9, with an error of 0.6 log unit.

All the performed experiments for this study are reported in table II.2.

**Table II.2:** *Experimental conditions (all runs were performed at 1200°C and NNO+2).*

	Composition	Capsule	wt % H2O loaded	wt % CO2 loaded
Experiment 1 : 2059 bars, duration: 4 h				
Run1#2	VES-9	Pt	0	3.93
Run1#4	ETN-1	Pt	0	4.15
Run1#6	PST-9	Pt	0	4.35
Experiment 2 : 1013 bars, duration: 8 h				
Run2#8	ETN-1	Pt	0	1.91
Experiment 3 : 524 bars, duration: 4 h				
Run3#4	VES-9	Pt	0	3.93
Run3#5	ETN-1	Pt	0	3.94
Run3#6	PST-9	Pt	0	3.50
Experiment 4 : 269 bars, duration: 4 h				
Run4#4	VES-9	Pt	0	1.24
Run4#6	PST-9	Pt	0	1.00
Experiment 19 : 1062 bars, duration: 5h				
Run19#1	VES-9	Pt	0	3.16
Run19#2	ETN-1	Pt	0	2.74
Run19#3	PST-9	Pt	0	2.59

### **III Analytical techniques**

Analytical techniques used in this study are the same than those used in the accompanying paper (Lesne et al.). Major elements were analysed with a SX50 CAMECA electron microprobe (BRGM-ISTO, Orléans, France). Water contents and its speciation were determined with FTIR analyses. All these methods are described in details in Lesne et al. (this issue). Total carbon dissolved in quenched glasses was determined by using transmission IR spectroscopy on doubly polished glass chips, with thicknesses varying between 60 and 370 µm. Sample thicknesses were measured using an optical microscope to within 3 µm. To determine the total carbon dissolved in the glass, a microchamber attachment to the FTIR Nicolet™ Magna Spectrometer 760 together with a white source, a KBr beamsplitter and a MCT-A detector (mercury, cadmium tellurium) were used. Analytical conditions for each analysis were 128 scans and a 2 cm<sup>-1</sup> resolution. The diameter of the analyzed spot was 100 µm. The background was acquired in air at each measurement. For each sample, a minimum of 2 spots were made, in order to check the homogeneity of the sample.

Carbon can be dissolved in silicate melts either as molecular CO<sub>2</sub> or as carbonate groups CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Fine and Stolper, 1985, 1986, Morizet et al., 2002). The intensity of the 2350 cm<sup>-1</sup> is attributed to the ν<sub>3</sub> antisymmetric stretch of molecular CO<sub>2</sub> (Fine and Stolper, 1985; Fine and Stolper, 1986). The peaks at 1515 cm<sup>-1</sup> and 1435 cm<sup>-1</sup> correspond to an antisymmetric stretch of distorted CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> groups (Fine and Stolper, 1986). Figure II.1 displays a typical spectrum obtained on our glasses which shows that there is a double peak at 1515 cm<sup>-1</sup> and 1435 cm<sup>-1</sup>, whilst none is present at 2350 cm<sup>-1</sup>. Thus, carbon dissolved in the melt is present as carbonate groups (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) only, in agreement with previous works on basaltic compositions (e.g. Pan et al., 1991).



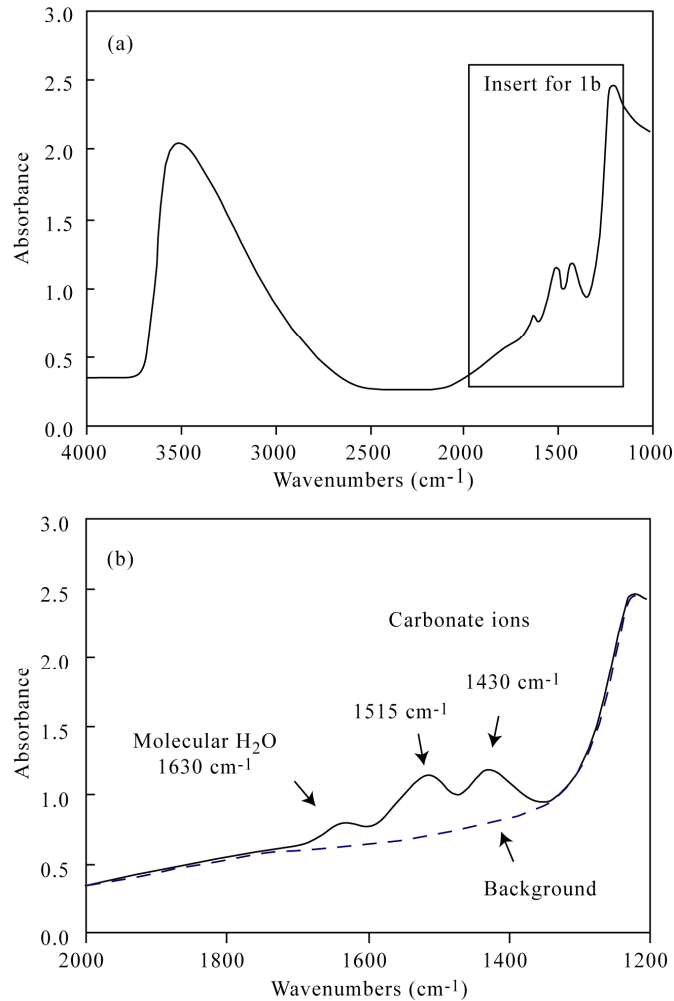


Figure II.1: Typical mid-IR spectrum of basaltic glass from experiment run1#4 (ETN-1) (thickness 133 $\mu$ m) showing the absorptions of carbonate bands (1515 cm<sup>-1</sup> and 1430 cm<sup>-1</sup>). Small peaks at 2350 cm<sup>-1</sup> are absorptions by atmospheric CO<sub>2</sub>. Background modelled as described in text.

The best way to measure absorbance is to subtract to the sample spectrum a spectrum of a compositionally similar but volatile-free glass having a thickness identical to that of the sample. However, technically, it is not an easy task to produce samples with similar thicknesses. Moreover, the shape of the background in the region of the carbonate doublet (1350-1700 cm<sup>-1</sup>) is a complex and not fully understood function of glass composition (Dixon et al., 1995). So, a background of a volatile-free glass has to be modelled to measure the peak height of the 1515 cm<sup>-1</sup> wavenumber. This is a subjective adjustment of the background, but it has the advantage to induce the same error.

The total carbon content of glasses was calculated with the Beer-Lambert law (Fine and Stolper 1985;1986), by measuring the absorbance of the 1515 cm<sup>-1</sup> band:

$$C_{CO_2} = \frac{A_{1515} * M_{CO_2}}{d * \rho * \epsilon_{1515}} \quad (1)$$

Where  $C_{CO_2}$  is the total carbon content in the glass (as CO<sub>2</sub> in wt%),  $A_{1515}$  is the absorbance of the 1515 cm<sup>-1</sup> band,  $d$  is the thickness of the sample (in cm),  $\rho$  is the density in g.l<sup>-1</sup> and  $\epsilon_{1515}$  is the molar extinction coefficient (l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>),  $M_{CO_2}$  is the molecular weight of CO<sub>2</sub>.

For the densities, we referred to the method of Richet et al. (2000). For the density calculations, only data of water dissolved in the melt were used, as we can suppose that the small quantities of CO<sub>2</sub> dissolved do not affect density to any measurable extent (Lange, 1994, Bourgue and Richet, 2001).). However, since carbon dioxide was added in capsules as silver oxalate, and that silver oxalate has a high density (5000g.l<sup>-1</sup>) compared to silicate melts (density of dry basaltic melts of this study: 2730-2800g.l<sup>-1</sup>), the silver agglomerates that are in the melt at the end of the experiments can affect density of the melt by up to 10%.

For the three basalts, we took the value of the molar extinction coefficient of Fine and Stolper (1986):  $\epsilon_{1515} = 375 \pm 20$  l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. It is to note that Dixon and Pan (1995) have evaluated the effect of Na and Ca on the values of molar extinction coefficients. They found a linear dependency of the molar extinction coefficient with the Na/(Na+Ca) molar ratio, in the range 0.25 to 0.5. Values of molar extinction coefficients determined by Dixon and Pan's method gave 381 l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> for the Vesuvius, 327 l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> for the Etna and 367 l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> for the Stromboli sample. Use of these extinction coefficients increases the calculated amount of carbonate dissolved by 2% for the Stromboli and decreases by 1% for the Vesuvius sample. In contrast, for the Etna sample, the Dixon and Pan's extinction coefficient would increase the dissolved carbonate by up to 15%. However, owing to the lack of absolute method to accurately measure the C content in our glasses, we have decided to use the same extinction coefficient for all compositions to compare CO<sub>2</sub> solubility in different melts more easily.

In addition to the above, one of the largest source of errors in measuring the total carbon dissolved in the melt by FTIR arises from the method chosen to model the background. As explained above, the method adopted is somewhat subjective and leads to an error in absorbance estimated to be  $\pm 0.015$ , which propagates into an error of  $\pm 50$  ppm of the CO<sub>2</sub> dissolved in the glass. This error is independent of the CO<sub>2</sub> contents. Thicknesses were measured to within 3  $\mu$ m which induces an error of 2% on the total CO<sub>2</sub> contents dissolved in the melt. The maximum error on the density is equal to 20%. Altogether we estimate that the CO<sub>2</sub> content reported in this work are known to within 15%.

## **IV Results**

### **IV.1 Macro and microscopic observations**

Run products were translucent to brownish glasses, becoming darker and opaque when quench crystals (<5µm) were present (i.e., in experiments performed with more than 4 capsules). Most quenched glasses contain a few microbubbles whose abundance does not exceed 0.1 % in volume. Larger bubbles (<0.5mm of diameter), indicative of fluid saturation at P and T, are located at the melt/capsule interface, as shown by the presence of large open smooth cavities at the surface of the glass blocks.

### **IV.2 Major elements**

The compositions of quenched glasses are reported in the table II.3. Analytical errors were less than 0.2% for all oxides, except for SiO<sub>2</sub> (0.4 to 0.6%) and for Fe<sub>tot</sub> (less than 0.4%). Apart from Fe<sub>tot</sub>, the concentrations of major oxides do not differ appreciably from those of the starting materials (Table II.1).

For experiments carried out in platinum capsules, the iron loss is around 30%, whereas the iron loss of experiments carried out in Au<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> capsules is less than 10% (Table II.3).

**Table II.3: Experimental results obtained on quenched glasses from VES-9, ETN-1 and PST-9.**

Table 3a: VES-9

P <sub>tot</sub> (bar)	Run	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	% FeO kept <sup>(a)</sup>	Density (g/l) <sup>(b)</sup>	wt% H <sub>2</sub> O <sub>mol</sub> <sup>(c)</sup>	wt% OH <sup>(c)</sup>	wt% H <sub>2</sub> O <sub>tot</sub> <sup>(c)</sup>	CO <sub>2</sub> (ppm) <sup>(c)</sup>	f <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>(d)</sup>	f <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>(e)</sup>	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>f</sup> <sup>(f)</sup>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>f</sup> <sup>(f)</sup>	X <sub>B</sub> <sup>m</sup> <sup>(g)</sup>	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>m</sup> <sup>(g)</sup>	X <sub>OH</sub> <sup>m</sup> <sup>(g)</sup>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>m</sup> <sup>(g)</sup>
2059	Run1#2	51.30	0.99	14.65	5.17	0.08	6.87	12.95	2.01	5.99	7.99	68	2696	0.36	0.44	0.80	2094	87	3128	0.041	0.96	0.016	0.007	0.018	0.0017
		<i>0.42</i>	<i>0.04</i>	<i>0.14</i>	<i>0.22</i>	<i>0.06</i>	<i>0.09</i>	<i>0.14</i>	<i>0.14</i>	<i>0.10</i>	<i>0.24</i>		<i>3</i>	<i>0.18</i>	<i>0.01</i>	<i>0.13</i>	<i>116</i>	<i>24</i>	<i>23</i>	<i>0.011</i>					
524	Run3#4	50.20	1.06	14.47	6.28	0.12	6.88	13.17	1.97	5.83	7.81	83	2692	0.27	0.55	0.82	582	91	482	0.174	0.83	0.017	0.006	0.022	0.0005
		<i>0.44</i>	<i>0.09</i>	<i>0.16</i>	<i>0.27</i>	<i>0.09</i>	<i>0.18</i>	<i>0.27</i>	<i>0.10</i>	<i>0.18</i>	<i>0.28</i>		<i>2</i>	<i>0.12</i>	<i>0.02</i>	<i>0.14</i>	<i>29</i>	<i>26</i>	<i>22</i>	<i>0.042</i>					
269	Run4#4	50.49	1.07	14.62	5.24	0.18	6.91	13.48	1.96	6.05	8.01	69	2692	0.27	0.58	0.85	215	96	183	0.359	0.64	0.017	0.005	0.024	0.0002
		<i>0.45</i>	<i>0.07</i>	<i>0.13</i>	<i>0.22</i>	<i>0.08</i>	<i>0.15</i>	<i>0.20</i>	<i>0.07</i>	<i>0.10</i>	<i>0.18</i>		<i>1</i>	<i>0.02</i>	<i>0.04</i>	<i>0.03</i>	<i>4</i>	<i>6</i>	<i>18</i>	<i>0.012</i>					
1062	Run19#1	50.75	1.05	14.52	5.57	0.11	7.39	13.01	1.83	5.77	7.60	74	2689	0.36	0.66	1.02	1022	131	1165	0.124	0.88	0.021	0.007	0.027	0.0008
		<i>0.23</i>	<i>0.05</i>	<i>0.25</i>	<i>0.22</i>	<i>0.08</i>	<i>0.15</i>	<i>0.31</i>	<i>0.08</i>	<i>0.08</i>	<i>0.16</i>		<i>2</i>	<i>0.07</i>	<i>0.06</i>	<i>0.12</i>	<i>94</i>	<i>26</i>	<i>29</i>	<i>0.022</i>					

Table 3b: ETN-1

P <sub>tot</sub> (bar)	Run	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	% FeO kept <sup>(a)</sup>	Density (g/l) <sup>(b)</sup>	wt% H <sub>2</sub> O <sub>mol</sub> <sup>(c)</sup>	wt% OH <sup>(c)</sup>	wt% H <sub>2</sub> O <sub>tot</sub> <sup>(c)</sup>	CO <sub>2</sub> (ppm) <sup>(c)</sup>	f <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>(d)</sup>	f <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>(e)</sup>	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>f</sup> <sup>(f)</sup>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>f</sup> <sup>(f)</sup>	X <sub>B</sub> <sup>m</sup> <sup>(g)</sup>	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>m</sup> <sup>(g)</sup>	X <sub>OH</sub> <sup>m</sup> <sup>(g)</sup>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>m</sup> <sup>(g)</sup>
2059	Run1#4	49.80	1.89	16.71	8.08	0.23	6.46	10.97	3.77	2.09	5.86	79	2680	0.69	0.81	1.49	1429	216	2926	0.103	0.90	0.030	0.014	0.032	0.0012
		<i>0.30</i>	<i>0.18</i>	<i>0.10</i>	<i>0.25</i>	<i>0.08</i>	<i>0.10</i>	<i>0.18</i>	<i>0.12</i>	<i>0.11</i>	<i>0.23</i>		<i>1</i>	<i>0.06</i>	<i>0.02</i>	<i>0.07</i>	<i>21</i>	<i>21</i>	<i>20</i>	<i>0.008</i>					
1013	Run2# 8	50.45	1.76	16.70	7.11	0.19	6.57	11.38	3.70	2.14	5.84	70	2679	0.80	0.74	1.55	661	231	967	0.229	0.77	0.031	0.016	0.030	0.0005
		<i>0.33</i>	<i>0.09</i>	<i>0.14</i>	<i>0.26</i>	<i>0.07</i>	<i>0.09</i>	<i>0.22</i>	<i>0.09</i>	<i>0.07</i>	<i>0.16</i>		<i>2</i>	<i>0.10</i>	<i>0.06</i>	<i>0.12</i>	<i>44</i>	<i>34</i>	<i>38</i>	<i>0.027</i>					
524	Run3#5	49.87	1.80	16.76	8.40	0.17	6.52	10.81	3.58	2.10	5.68	83	2694	0.34	0.38	0.73	383	58	519	0.111	0.89	0.015	0.007	0.016	0.0003
		<i>0.50</i>	<i>0.07</i>	<i>0.16</i>	<i>0.38</i>	<i>0.08</i>	<i>0.07</i>	<i>0.18</i>	<i>0.11</i>	<i>0.11</i>	<i>0.22</i>		<i>1</i>	<i>0.09</i>	<i>0.02</i>	<i>0.08</i>	<i>10</i>	<i>14</i>	<i>17</i>	<i>0.017</i>					
269	Run4#5	49.47	1.81	16.82	8.29	0.18	6.66	11.19	3.53	2.04	5.57	81	2690	0.55	0.41	0.95	0	95	183	0.356	0.64	0.019	0.011	0.016	
		<i>0.60</i>	<i>0.10</i>	<i>0.18</i>	<i>0.33</i>	<i>0.11</i>	<i>0.13</i>	<i>0.23</i>	<i>0.07</i>	<i>0.12</i>	<i>0.18</i>		<i>1</i>	<i>0.04</i>	<i>0.03</i>	<i>0.07</i>	<i>0</i>	<i>15</i>	<i>0</i>	<i>0.017</i>					
1062	Run19#2	50.08	1.84	17.03	7.52	0.22	7.11	10.70	3.45	2.04	5.49	74	2679	0.74	0.77	1.51	504	222	1050	0.210	0.79	0.030	0.015	0.031	0.0004
		<i>0.43</i>	<i>0.05</i>	<i>0.30</i>	<i>0.57</i>	<i>0.10</i>	<i>0.12</i>	<i>0.20</i>	<i>0.14</i>	<i>0.05</i>	<i>0.18</i>		<i>4</i>	<i>0.19</i>	<i>0.04</i>	<i>0.23</i>	<i>26</i>	<i>64</i>	<i>52</i>	<i>0.053</i>					

Table 3c: PST-9

P <sub>tot</sub> (bar)	Run	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	% FeO kept <sup>(a)</sup>	Density (g/l) <sup>(b)</sup>	wt% H <sub>2</sub> O <sub>mol</sub> <sup>(c)</sup>	wt% OH <sup>(c)</sup>	wt% H <sub>2</sub> O <sub>tot</sub> <sup>(c)</sup>	CO <sub>2</sub> (ppm) <sup>(c)</sup>	f <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>(d)</sup>	f <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>(e)</sup>	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>f</sup> <sup>(f)</sup>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>f</sup> <sup>(f)</sup>	X <sub>B</sub> <sup>m</sup> <sup>(g)</sup>	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>m</sup> <sup>(g)</sup>	X <sub>OH</sub> <sup>m</sup> <sup>(g)</sup>	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>m</sup> <sup>(g)</sup>
2059	Run1#6	52.53	0.85	16.04	5.34	0.11	7.91	12.71	2.45	2.06	4.51	70	2678	0.66	0.92	1.58	1170	285	2820	0.136	0.86	0.032	0.013	0.037	0.0010
		<i>0.41</i>	<i>0.06</i>	<i>0.19</i>	<i>0.20</i>	<i>0.07</i>	<i>0.15</i>	<i>0.30</i>	<i>0.07</i>	<i>0.05</i>	<i>0.12</i>		<i>1</i>	<i>0.06</i>	<i>0.03</i>	<i>0.09</i>	<i>53</i>	<i>29</i>	<i>27</i>	<i>0.012</i>					
524	Run3#6	51.26	0.89	15.65	7.16	0.11	7.94	12.63	2.41	1.94	4.36	93	2694	0.30	0.41	0.71	279	71	504	0.136	0.86	0.014	0.006	0.017	0.0002
		<i>0.47</i>	<i>0.09</i>	<i>0.15</i>	<i>0.29</i>	<i>0.08</i>	<i>0.08</i>	<i>0.25</i>	<i>0.10</i>	<i>0.09</i>	<i>0.19</i>		<i>1</i>	<i>0.04</i>	<i>0.01</i>	<i>0.05</i>	<i>20</i>	<i>9</i>	<i>12</i>	<i>0.012</i>					
269	Run4#6	51.99	0.90	15.89	5.50	0.13	8.16	12.94	2.43	2.06	4.49	72	2689	0.32	0.66	0.98	73	124	152	0.465	0.54	0.020	0.007	0.026	0.0001
		<i>0.45</i>	<i>0.11</i>	<i>0.11</i>	<i>0.18</i>	<i>0.10</i>	<i>0.12</i>	<i>0.17</i>	<i>0.10</i>	<i>0.05</i>	<i>0.15</i>		<i>1</i>	<i>0.06</i>	<i>0.02</i>	<i>0.07</i>	<i>4</i>	<i>16</i>	<i>20</i>	<i>0.017</i>					
1062	Run19#3	51.57	0.88	15.81	5.45	0.16	8.82	12.82	2.54	1.95	4.49	71	2691	0.34	0.57	0.91	613	109	1192	0.103	0.90	0.018	0.007	0.023	0.0005
		<i>0.48</i>	<i>0.08</i>	<i>0.19</i>	<i>0.26</i>	<i>0.10</i>	<i>0.19</i>	<i>0.22</i>	<i>0.08</i>	<i>0.03</i>	<i>0.10</i>		<i>0</i>	<i>0.05</i>	<i>0.04</i>	<i>0.02</i>	<i>25</i>	<i>4</i>	<i>20</i>	<i>0.001</i>					

Composition analyses normalized to 100% anhydrous, with all Fe as FeO. Composition analyses normalized to 100% anhydrous, with all Fe as FeO. Numbers in italic: standard deviations. <sup>(a)</sup> proportion of FeO kept in the glass relative to the initial glass FeO concentration, calculated as  $100 \cdot \text{FeO}_{\text{glass}} / \text{FeO}_{\text{starting glass}}$ , with  $\text{FeO}_{\text{starting glass}}$  from Table II.1. <sup>(b)</sup> density measurements based on Richet et al. (2000). See text for details. <sup>(c)</sup> FTIR measurements. <sup>(d)</sup> fugacities of water calculated with water solubility law defined in Lesne et al. (this issue).

<sup>(f)</sup> molar fraction of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in fluid phase. <sup>(g)</sup> Mole fraction of volatile component calculated using:  $X_B(\text{bulkwater}) = \{(\text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}^{\text{sum}}/18)/[(100-\text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}^{\text{sum}})/36.594 + \text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}^{\text{sum}}/18 + \text{wt}\% \text{CO}_2/44]\}$ , where  $\text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}^{\text{sum}} = \text{wt}\% \text{OH} + \text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_{\text{mol}}$ ;  $X_{\text{OH}}^{\text{m}} = 2(X_B - X_{\text{H}_2\text{O},\text{mol}}^{\text{m}})$ ;  $X_{\text{H}_2\text{O},\text{mol}}^{\text{m}} = \{(\text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_{\text{mol}}/18)/[(100-\text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_{\text{tot}})/36.594 + \text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}/18 + \text{wt}\% \text{CO}_2/44]\}$ ;  $X_{\text{CO}_2}^{\text{m}} = \{(\text{wt}\% \text{CO}_2/44)/[(100-\text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}-\text{wt}\% \text{CO}_2)/36.594 + \text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_{\text{tot}}/18 + \text{wt}\% \text{CO}_2/44]\}$ .

### IV.3 H<sub>2</sub>O contents

Despite that no water was added to the capsules, the water contents of quenched glasses vary between 0.70 and 1.30 wt% without any obvious relationships with pressure or melt composition. Several sources of water can be proposed: it could come from the silver oxalate which contains some water (up to 5 wt%) and could not be dried enough, or from adsorption of atmospheric water on the starting glasses. However, the most probable source of H<sub>2</sub>O is from reduction of ferric into ferrous iron (e.g., Holloway et al., 1992), in as much as our starting glasses are oxidized.

### IV.4 CO<sub>2</sub> contents

Dissolved CO<sub>2</sub> contents in glasses are reported in table II.3. We stress that, as the quenched glasses also contain dissolved H<sub>2</sub>O, the measured CO<sub>2</sub> contents do not represent pure CO<sub>2</sub> solubilities. The data show linear relationships between dissolved carbon and pressure for each composition (figure II.2). Data from Dixon et al. (1995) are shown for comparison. Figure II.2 shows clearly that there is a strong dependence of the carbon dissolved in the melt on melt composition. Alkali-rich compositions dissolve more CO<sub>2</sub> than those alkali-poor. However, to rigorously compare CO<sub>2</sub> solubilities in the different Italian basaltic melts, one has to determine the fugacities of CO<sub>2</sub>.

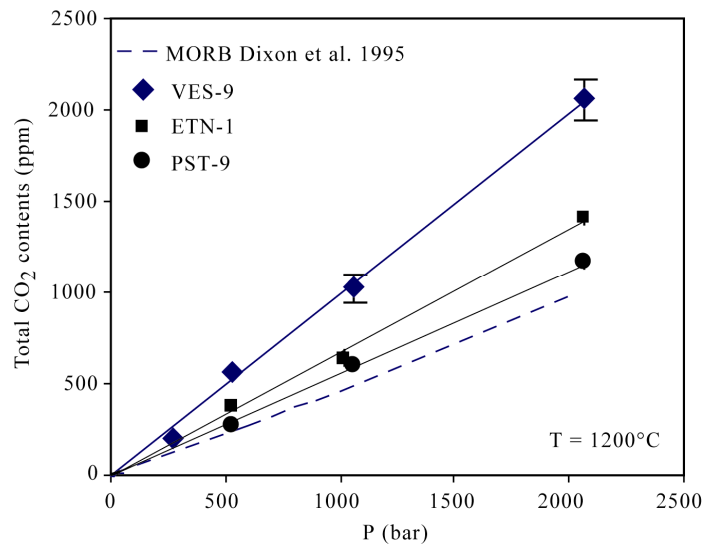


Figure II.2: Experimental results on CO<sub>2</sub> contents in basaltic melts (Vesuvius, Etna, Stromboli and MORB from Dixon et al., 1995), versus experimental pressure.

### IV.5 Determination of the fugacities of CO<sub>2</sub>.

As the H<sub>2</sub>O of quenched glasses was determined in each charge, and as solubilities laws of water were defined for each composition in the companion paper, we can calculate the  $f_{H_2O}$

of each charge, using the following empirical relationships derived from the experimental database of Lesne et al. :

$$f_{H_2O}^{1200^\circ C} = 126.54 \times (wt\% H_2O)^{1.69} \quad \text{for Vesuvius} \quad (2);$$

$$f_{H_2O}^{1200^\circ C} = 104.98 \times (wt\% H_2O)^{1.83} \quad \text{for Etna;} \quad (3);$$

$$f_{H_2O}^{1200^\circ C} = 128.49 \times (wt\% H_2O)^{1.73} \quad \text{for Stromboli.} \quad (4).$$

In the above equations  $wt\% H_2O$  is the wt% amount of total water dissolved in the quenched glasses. Once the  $f_{H_2O}$  is known, we can derive the mole fraction of H<sub>2</sub>O ( $X_{H_2O}^f$ ) in the coexisting fluid by using the standard relationships:

$$f_i = \gamma_i * P_i \quad (5),$$

where  $\gamma_i$  is the fugacity coefficient of species  $i$ , and  $P_i$  its partial pressure.

Since

$$P_i = X_i * P_{tot} \quad (6),$$

we obtain

$$f_i = \gamma_i * X_i * P_{tot} \quad (7).$$

Assuming that the fluid is made of only H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> species (under oxidized conditions CO<sub>2</sub> can be calculated to be the only C-bearing species in the system, Pawley et al., 1992), it follows:

$$X_{H_2O} + X_{CO_2} = 1 \quad (8),$$

and so

$$X_{CO_2} = 1 - X_{H_2O} \quad (8bis).$$

In this work, we use the  $\gamma_{CO_2}$  and  $\gamma_{H_2O}$  values of Dixon et al. (1995). Using such an approach, the fugacity of CO<sub>2</sub> of any run product can be calculated in a way that ensures internal consistency between fluid species fugacities:

$$f_{CO_2} = \gamma_{CO_2} \times X_{CO_2} \times P_{tot} \quad (9).$$

The relationships between dissolved CO<sub>2</sub> ( $X_{CO_2}^m$  being the mole fraction of CO<sub>2</sub> dissolved calculated following Silver and Stolper (1985) on the basis of one oxygen) and  $f_{CO_2}$  are shown in figure II.3.

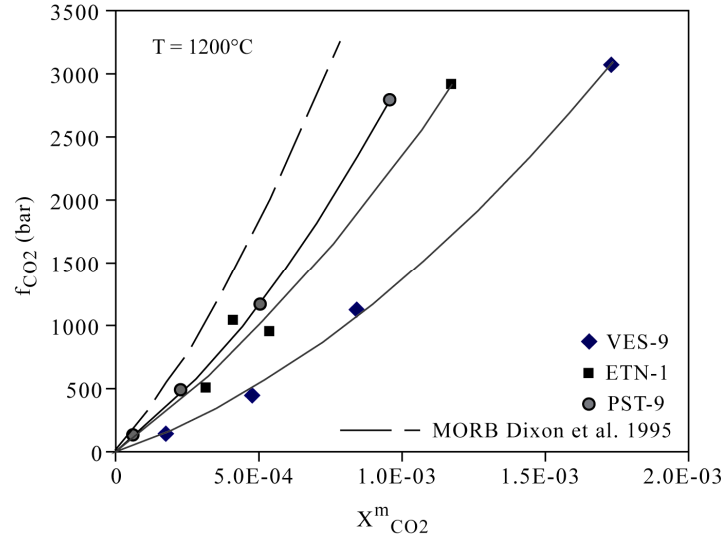


Figure II.3: Fugacity of CO<sub>2</sub> for VES-9, ETN-1 and PST-9, calculated with equation (9), versus mole fraction of CO<sub>2</sub> dissolved in the melts. Model from Dixon et al. (1995) obtained on MORB are reported. Errors on X<sup>m</sup><sub>CO<sub>2</sub></sub> and on f<sub>CO<sub>2</sub></sub> are smaller than the symbols.

Each trend can be fitted to a second order polynomial equation:

$$f_{CO_2}^{1200^\circ C} = 8.57 * 10^6 * X_{CO_2}^m{}^{1.26}; \quad R^2 = 0.99 \text{ for Vesuvius} \quad (10)$$

$$f_{CO_2}^{1200^\circ C} = 1.14 * 10^7 * X_{CO_2}^m{}^{1.23}; \quad R^2 = 0.93 \text{ for Etna} \quad (11)$$

$$f_{CO_2}^{1200^\circ C} = 3.49 * 10^6 * X_{CO_2}^m{}^{1.04}; \quad R^2 = 0.99 \text{ for Stromboli} \quad (12).$$

f<sub>CO<sub>2</sub></sub> versus X<sup>m</sup><sub>CO<sub>2</sub></sub> relationships for MORB (Dixon et al., 1995) is also shown on figure II.3.

Again, the dependence of the total dissolved carbon with melt composition is apparent.

## V Discussion

### V.1 Effect of alkalis

Our results show clearly that alkalis have a positive effect on CO<sub>2</sub> solubility in basaltic melts as shown by previous studies (Dixon 1997).

At any investigated pressure, the tephrite from Vesuvius dissolves 1.4 more CO<sub>2</sub> than the Etnean basalt, and 1.7 more CO<sub>2</sub> than the Strombolian basalt, and up to 2 times more CO<sub>2</sub> than a MORB (Dixon et al., 1995). This effect is illustrated in figure II.4: for each isobar, there exists a positive relationship between CO<sub>2</sub> solubility and the alkalinity of the melt.



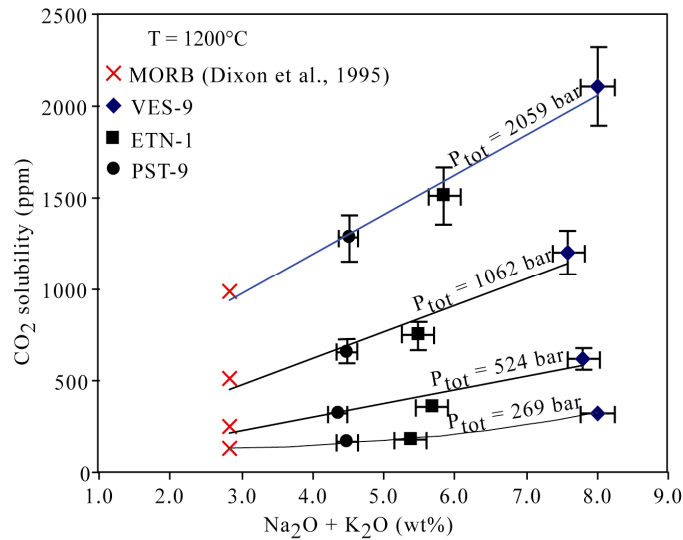


Figure II.4: CO<sub>2</sub> solubility calculated at experimental pressures in basaltic melts against the alkalinity of the melt.

## V.2 Implication for saturation pressures

Such contrasted CO<sub>2</sub> solubilities have obvious barometric implications which can be illustrated by using the VolatilCalc software, which is a widely used program to calculate volatile saturation pressures in magmas (Newman and Lowenstern 2002). This method takes into account the wt% SiO<sub>2</sub> of the melt as a compositional variable, in addition to the amount of water and CO<sub>2</sub> dissolved in the melt, and the temperature of the system, following the models of Dixon et al. (1995) and Dixon (1997). Observed (this study) versus calculated (VolatilCalc) pressures are shown in figure II.5 for the three investigated basalt compositions.

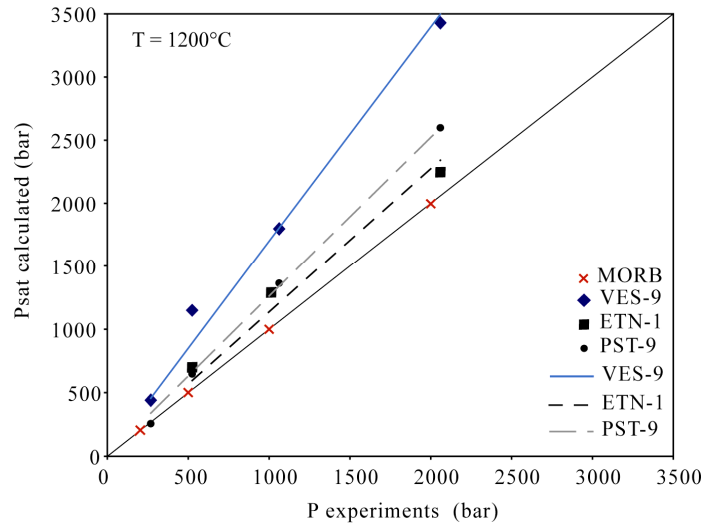


Figure II.5: Saturation pressures calculated with VolatilCalc (Newmann and Lowenstern, 2002) for VES-9, ETN-1, PST-9, taking total SiO<sub>2</sub> measured in hydrous glass, at T = 1200°C, versus experimental pressures. Calculated saturation pressures of MORB (Dixon et al., 1995) were calculated and reported (crosses).

It appears that VolatilCalc overestimates the saturation pressures by 70% for Vesuvius basalt, by 26% for Stromboli and by 14% for Etnean basalt.

Following Dixon (1997), VolatilCalc uses the wt% SiO<sub>2</sub> of the melt as a proxy for the effect of melt composition on CO<sub>2</sub> solubility: our results show that such an approximation may lead to significant errors in calculated saturation pressures. In particular, the saturation pressure of an alkali-rich basaltic melt inclusion may be largely overestimated when using this method. In the following, we use our data to refine the model proposed by Dixon (1997) and derive a general thermodynamic model of CO<sub>2</sub> solubility in basaltic melts.

### V.2.1 Refinement of the model of Dixon (1997)

Dixon (1997) measured the solubility of CO<sub>2</sub> in alkali basalts (composition from a MORB to a leucitite) and proposed a method to rationalise the influence of melt composition on CO<sub>2</sub> solubility. Dixon defined a compositional parameter  $\Pi$  which takes into account the roles of Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> melt components. With this factor, the solubility of CO<sub>2</sub> in alkali-rich basalts can be predicted at 1200°C and 1000 bars. CO<sub>2</sub> solubilities for our three compositions at 1200°C and 1000 bars are plotted against the factor  $\Pi$  and show a good agreement with the linear relationship predicted by Dixon (1997) (figure II.6).

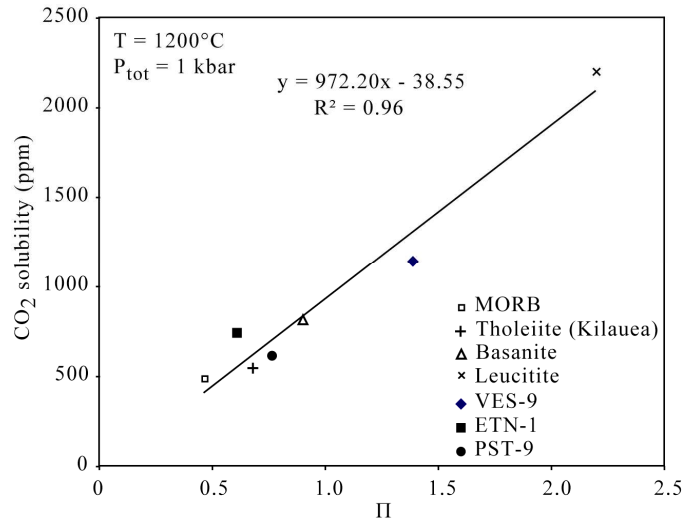


Figure II.6: CO<sub>2</sub> (ppm) solubility calculated for Vesuvius, Etna and Stromboli at 1200°C and 1 kbar, using solubility laws defined in this study, against the Π factor defined by Dixon (1997).

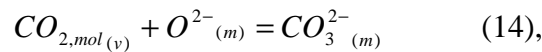
Thus, our experimental data confirm the parameterisation between CO<sub>2</sub> solubility and the Π factor proposed by Dixon (1997) at 1200°C and 1000 bar for alkali basalts. At 1 kbar and 1200°C, the extended data base yields the following new fitted parameters:

$$\text{CO}_2 \text{ (ppm)} = 972 \Pi + 39 \quad (13)$$

Such an equation can be used to predict the CO<sub>2</sub> solubility of basaltic magmas of different alkali contents at 1 kbar and 1200°C. Although there are not enough data to test its validity at pressures other than 1 kb, we assume below that such a correlation holds true up to 4 kbar.

## V.2.2 Thermodynamic model

The solubility of carbon dioxide in basaltic liquids can be described by the following simple reaction (e.g. Stolper and Holloway, 1988):



where  $\text{O}^{2-}_{(m)}$  represents any reactive oxygen species,  $\text{CO}_{2,mol(v)}$  is the molecular carbon dioxide in the vapor phase, and  $\text{CO}_3^{2-}_{(m)}$  is the carbonate groups dissolved in the melt. The equilibrium constant at T and P is equal to:

$$K(P,T) = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}}^m(P,T)}{a_{\text{O}^{2-}}^m * f_{\text{CO}_2}(P,T)} \quad (15).$$

Assuming that  $\text{O}^{2-}_{(m)}$  and  $\text{CO}_3^{2-}_{(m)}$  mix ideally (Stolper and al., 1997), the activity of the melt species can be substituted by their mole fractions, so that:

$$K(P,T) = \frac{X_{CO_3^{2-}}^m(P,T)}{X_{O^{2-}}^m * f_{CO_2}(P,T)} \quad (16).$$

Then, standard thermodynamic manipulations (e.g., Holloway and Blank, 1994) show that the pressure effect on K, at a constant temperature of 1200°C, is given by:

$$K(P,T) = K_0(P_0,T_0) \times \exp \left\{ - \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_r^{0,m}}{RT} dP + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{H_2O}^0(T, P_0)}{RT^2} dT \right\} \quad (17),$$

where  $K_0(P_0, T_0)$  is the equilibrium constant at  $P_0 = 1000$  bar and  $T_0 = 1200^\circ\text{C}$  the reference pressure and temperature,  $\Delta V_r^{0,m}$  is the volume change of the condensed components of reaction 14:

$$\Delta V_r^{o,m} = (V_{CO_3^{2-}}^{o,m}) - (V_{O^{2-}}^{o,m}) \quad (18),$$

where  $(V_{CO_3^{2-}}^{o,m})$  and  $(V_{O^{2-}}^{o,m})$  are the molar volume of species of the melt in their standard states.

$\Delta H_{H_2O}^0$  is the heat of solution of a mole of CO<sub>2</sub> into the melt. Since we did not investigate specifically the temperature effect, an appropriate value of  $\Delta H_{H_2O}^0$  (-13.1 kJ/mol) is that of basanite which has a composition intermediate between tholeiitic basalt and nephelinite (Holloway and Blank, 1994).

According to reaction 17, a plot of  $\ln \left\{ \frac{f_{CO_2}}{X_{CO_2, tot}} \right\}$  versus  $\frac{(P - P_0)}{RT}$  obtained from CO<sub>2</sub> solubility

data of experiments at constant temperature, results in a straight line whose slope gives  $\Delta V_r^{o,m}$  ( $X_{CO_2, tot}$  is the mole fraction of total CO<sub>2</sub> contents dissolved in the melt) (figure II.7).

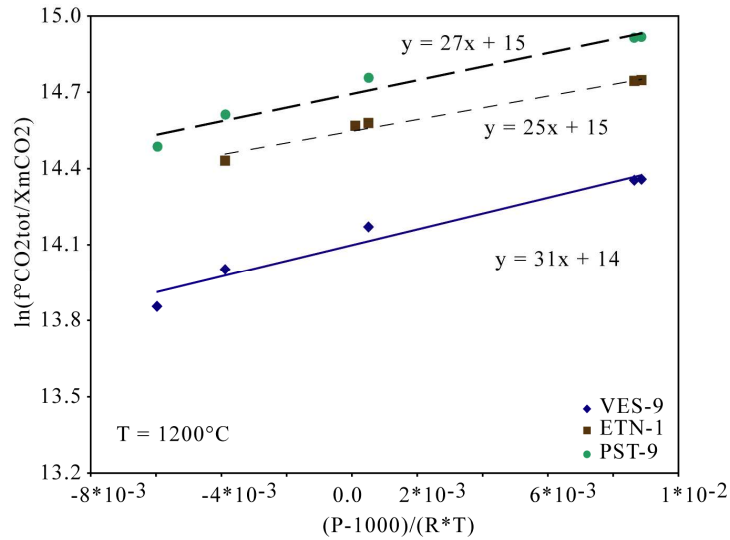


Figure II.7: Determination of  $\Delta V_r^{o,m}$  by fitting  $\ln \left\{ \frac{f_{CO_2}^0}{X_{CO_2,tot}} \right\}$  versus  $\frac{(P - P_0)}{RT}$ .

Values calculated for VES-9, PST-9 and ETN-1 are similar to values found in previous works (Table II.4): from 21.5 cm<sup>3</sup>/mol for leucitite (Thibault and Holloway, 1994), to 28 cm<sup>3</sup>/mol for tholeiite (Stolper and Holloway, 1988).

**Table II.4:** Best-fit thermodynamic parameters for Equation 17

	Composition	$\Delta V^\circ$	$\ln K_0$	$P_0$ (bar)	$T_0$ (°C)
	VES-9	31	-14.10 ± 0.03	1000	1200
	ETN-1	25	-14.55 ± 0.00	1000	1200
	PST-9	27	-14.74 ± 0.01	1000	1200
Thibault and Holloway (1994)	Leucitite	21.5			
Pan et al. (1991)	Tholeiite	23.1 ± 1	-14.83 ± 0.1	1000	1200
Stolper and Holloway (1988)	Tholeiite	33 ± 0.5	-15.15 ± 0.06	1000	1200
Stolper and al. (1987)	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	24.7			
Spera and Bergman (1980)	Andesite CA	33.9			
Spera and Bergman (1980)	Tholeiite K1921	32.7			
Spera and Bergman (1980)	Olivine Melilite OM1	23.3			

There is no clear dependence between  $\Delta V_r^{o,m}$  and the  $\Pi$  parameter, however. Considering the assumptions and uncertainties associated to the determination of  $\Delta V_r^{o,m}$  with the above method we can only say that in most basaltic liquids  $\Delta V_r^{o,m}$  is close to 25±3 cm<sup>3</sup>/mol.

Then, knowing values of  $\Delta V_r^{o,m}$ , values of  $\ln K_0$  can be calculated. Values found (Table II.4) are similar to those calculated in previous works. The influence of melt composition on the solubility of CO<sub>2</sub> is borne out by the variability of  $K^\circ$  constants determined in this and other studies (Holloway and Blank, 1994). A plot (figure II.8) of  $\ln K^\circ$  versus  $\Pi$  reveals that there exists a linear relationship between these two parameters.

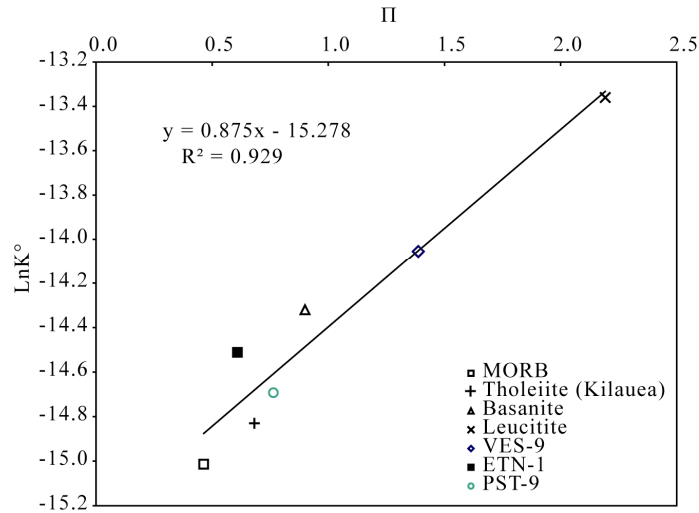


Figure II.8:  $\text{LnK}^\circ$  versus  $\Pi$  parameter (Dixon 1997).

Linear regression of the data set yields the following equation:

$$\text{LnK}^\circ = 0.875 \Pi - 15.278 \quad (19)$$

with a correlation coefficient  $R^2 = 0.938$ .

The above parameterisation of the  $\text{K}^\circ$  coefficient offers a simple model of calculating the solubility of CO<sub>2</sub> in basaltic melts with varying alkali contents. The results of back calculations of the CO<sub>2</sub> contents of our experimental quenched glasses performed with this model are shown against measured CO<sub>2</sub> values (Figure II.9). The model appears to retrieve observed CO<sub>2</sub> contents to within 10% relative.

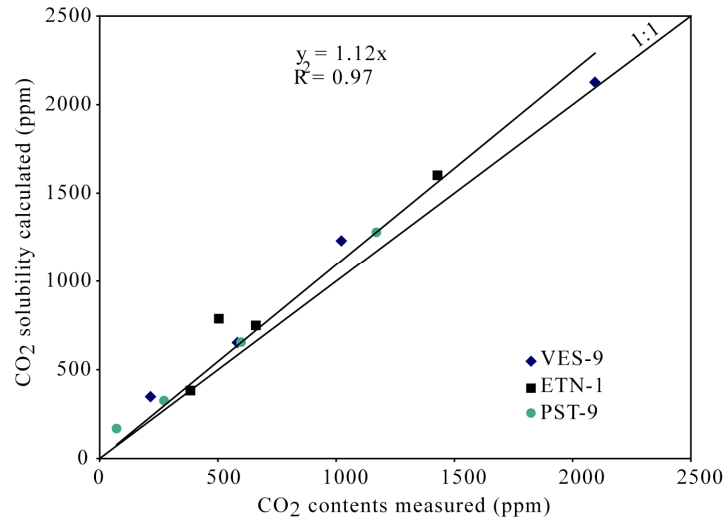


Figure II.9: Comparison between measured and calculated CO<sub>2</sub> content with the thermodynamical parameters calculated in this study.

### V.3 Application to the calculation of saturation pressures at basaltic volcanoes

Having determined solubility laws of H<sub>2</sub>O (Lesne et al.) and CO<sub>2</sub> in the three Italian basaltic melts from Vesuvius, Etna and Stromboli, we are now able to calculate saturation pressures of melt inclusions analysed in related volcanic products. In fact, by determining the total water and CO<sub>2</sub> dissolved in the melt inclusions, we are able to calculate fugacities and partial pressures of those species, and then the saturation pressures at which volatiles were entrapped in the melt inclusion.

For Vesuvius, we use the data of Marianelli et al. (1999, 2005), Cioni (2000), and Fulignati et al. (2004) to calculate saturation pressures. In those previous works, the quantities of water and carbon dioxide were determined via FTIR measurements. They considered band assignment of total water (3535 l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) which was not used for measuring water content in our experimental glasses. CO<sub>2</sub> contents were calculated using the Dixon and Pan (1995) relationship (Marianelli et al., 2005) and using  $\epsilon_{1515} = 365$  l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> (Fulignati et al., 2004) and  $\epsilon_{1515} = 380$  l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> (Cioni, 2000). Those values of  $\epsilon_{1515}$  are not so different from that of Fine and Stolper (1986) used in this study, and translate into a maximum difference of 3% on the total carbon dissolved in the melt. Such a difference in CO<sub>2</sub> content will not induce a significant effect on the saturation pressures calculated. Then, saturation pressures were calculated with the model from Dixon (Dixon et al., 1995 and Dixon 1997) or from VolatilCalc (Newman and Lowerstern 2002). Our results show that saturation pressures calculated in previous works are overestimated by 50% on average (figure II.10a).

For Etna we use the recent data of Métrich et al. (2004) and Spilliaert et al. (2006) who calculated saturation pressures with the VolatilCalc model (Newman and Lowenstern, 2002). For determining the CO<sub>2</sub> content of melt inclusions, Spilliaert et al. (2006) used a LPS nuclear microprobe, whilst for water they used a CAMECA IMS3f ion microprobe. Métrich et al. (2004) determined, instead, water and carbon contents by using the FTIR technique. As for Vesuvius, Métrich et al. (2004) determined water contents by using the total water band assignment, and determined CO<sub>2</sub> content by using the Dixon and Pan (1995) relationship. Thus, CO<sub>2</sub> content in melt inclusions and in our glasses is comparable, whereas the method used to calculate water content is not the same which could induce some differences in calculated water fugacities. Our calculated range of saturation pressures varies from 200 to 4200 bars, which is broadly similar to the range of pressures calculated by Métrich et al. (2004) and Spilliaert et al. (2006) (figure II.10b).

For Stromboli, we refer to the data of Métrich et al. (2001) and Bertagnini et al. (2003) who calculated saturation pressures of melt inclusions by using Papale's (1999) model. Both determined water and total carbon content in the melt inclusions by using FTIR and relationship of Dixon and Pan (1995) to determine  $\varepsilon_{1515}$ . Métrich et al. (2001) used extinction coefficient values for the 5200 and 4500 cm<sup>-1</sup> band assignment of Dixon et al. (1995), whereas Bertagnini et al. (2003) used the 3535 cm<sup>-1</sup> band assignment. Thus, the data of Métrich et al. (2001) are directly comparable to ours, contrary to the water contents of Bertagnini et al. (2003). However, as CO<sub>2</sub> largely predominates over H<sub>2</sub>O when calculating saturation pressures, comparison between our calculation and those of previous works can still be done faithfully. Métrich et al. (2001) and Bertagnini et al. (2003) found a range of saturation pressures from 2800 to more than 4000 bars, with a cluster at 3500 bars. Both studies do not tabulate the calculated pressures, which prevents us from drawing a comparative plot such than done for Vesuvius and Etna. Our results yield a range of saturation pressures from 1500 to 3000 bars, with a cluster at 2500 bars, which is 1000 bars less than the cluster found by Bertagnini et al. (2003).



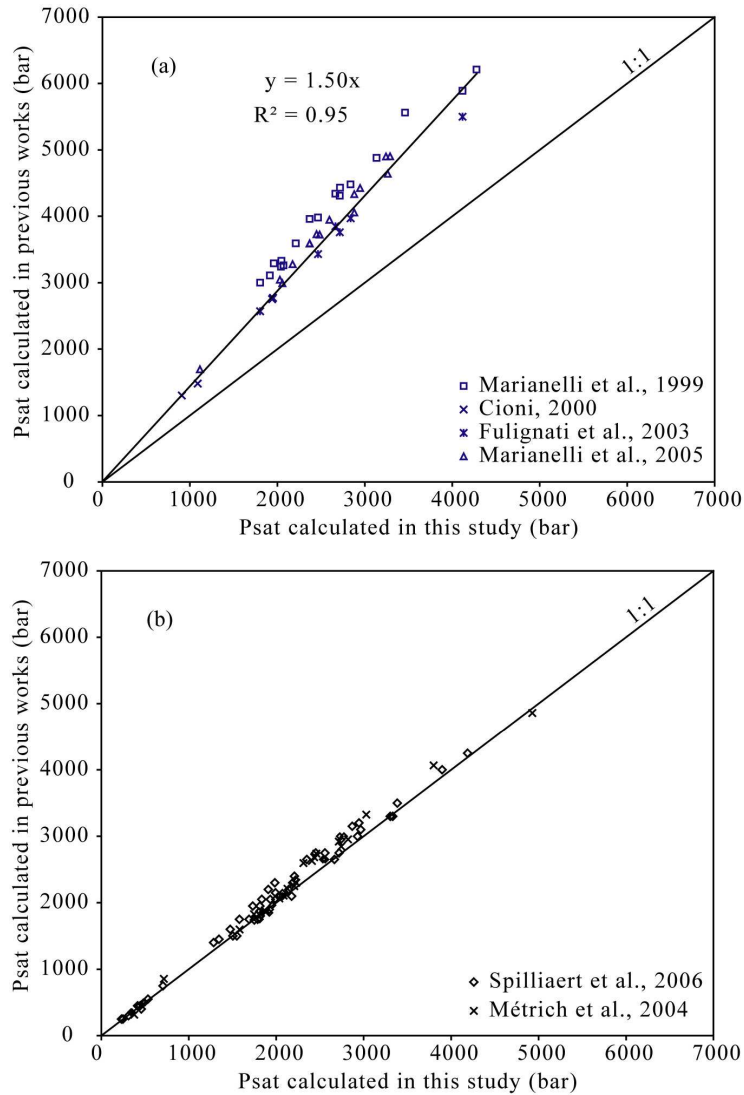


Figure II.10: Saturation pressures calculated by using data from melt inclusions of (a) Vesuvian products from Marianelli et al (1999), Cioni (2000), Fulignati et al. (2004) and Marianelli (2005) and of (b) Etnean products Métrich et al. (2004) and Spilliaert et al. (2006), compared to the saturation pressures calculated by using our solubility laws.

## VI Conclusions

Experiments at 1200°C and pressures from 250 to 2086 bar have been performed to determine the solubilities of CO<sub>2</sub> in alkali basaltic melts.

1. CO<sub>2</sub> contents were measured by infrared measurements, using the same molar extinction coefficient as given by Fine and Stolper (1986):  $\epsilon_{1515} = 375 \pm 20 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ;
2. MRK equations (Dixon et al., 1995) were used to calculate the CO<sub>2</sub> solubility in our run products. We found:

$$f_{CO_2}^{1200^\circ C} = 8.57 * 10^6 * X_{CO_2}^m{}^{1.26}; \quad R^2 = 0.99 \text{ for Vesuvius} \quad (20)$$

$$f_{CO_2}^{1200^\circ C} = 1.14 * 10^7 * X_{CO_2}^m{}^{1.23}; \quad R^2 = 0.93 \text{ for Etna} \quad (21)$$

$$f_{CO_2}^{1200^\circ C} = 3.49 * 10^6 * X_{CO_2}^m{}^{1.04}; \quad R^2 = 0.99 \text{ for Stromboli} \quad (22).$$

3. Experimental results obtained on basaltic glasses show a strong effect of alkalis on CO<sub>2</sub> behaviour in these melts: at any pressure of the investigated range, alkali-rich basalts dissolve up to 1.7 CO<sub>2</sub> than poor-alkali basalts, and up to 2 times more than a MORB.
4. Previous works used different models to calculate saturation pressures of volatiles entrapped in melt inclusions in alkali-rich basalts. Comparing those to our experimental data, it appears that those models may significantly overestimate saturation pressures of alkali-rich basalts.
5. Data obtained in this study provide a refinement of the model of Dixon (1997): parameterisation between CO<sub>2</sub> solubility at 1 kbar and 1200°C and the  $\Pi$  factor is confirmed, and the extended data base yields:  $CO_2 = 972 \Pi + 39$
6. Lastly, thermodynamical parameters as  $\Delta V_r^{o,m}$  and  $\ln K^\circ$  can be calculated for tephrite and alkali basalts. Comparing our data with those obtained in previous works, shows that there exists a compositional dependence for  $\ln K^\circ$ .

### **Acknowledgements:**

We thank reviewers A and B for helpful reviews. This paper is part of the PhD thesis of the senior author. It has been partly financially supported by INGV funds and by the department of the Italian Civil Defence.

## References

- Bertagnini A, Metrich N, Landi P, Rosi M (2003) Stromboli volcano (Aeolian Archipelago, Italy): An open window on the deep-feeding system of a steady state basaltic volcano. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* 108(B7):15
- Blank JG, Stolper EM, Carroll MR (1993) Solubilities of carbon-dioxide and water in rhyolitic melt at 850 degrees C and 750 bars. *Earth and Planetary Science Letters* 119(1-2):27-36
- Blank JG, Brooker RA (1994) Experimental studies of carbon-dioxide in silicate melts. Solubility, speciation, and stable carbon-isotope behaviour. In: *Volatiles in Magmas*, vol 30. Mineralogical Soc America, Washington, pp 157-186
- Botcharnikov R, Freise M, Holtz F, Behrens H (2005) Solubility of C-O-H mixtures in natural melts: new experimental data and application range of recent models. *Annals of Geophysics* 48:633-646
- Bourgue E, Richet P (2001) The effects of dissolved CO<sub>2</sub> on the density and viscosity of silicate melts: a preliminary study. *Earth and Planetary Science Letters* 193(1-2):57-68
- Burgisser A, Scaillet B (2007) Redox evolution of a degassing magma rising to the surface. *Nature* 445(7124):194-197
- Cioni R (2000) Volatile content and degassing processes in the AD 79 magma chamber at Vesuvius (Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 140(1):40-54
- Di Carlo I, Pichavant M, Rotolo SG, Scaillet B (2006) Experimental crystallization of a high-K arc basalt: The golden pumice, Stromboli volcano (Italy). *Journal of Petrology* 47(7):1317-1343
- Dixon JE, Pan V (1995) Determination of the molar absorptivity of dissolved carbonate in basaltic glass. *American Mineralogist* 80:1339-1342
- Dixon JE, Stolper EM, Holloway JR (1995) An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid ocean ridge basaltic liquids .1. Calibration and solubility models. *Journal of Petrology* 36:1607-1631
- Dixon JE (1997) Degassing of alkalic basalts. *American Mineralogist* 82:368-378
- Fine G, Stolper E (1985) The speciation of carbon-dioxide in sodium aluminosilicate glasses. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 91(2):105-121
- Fine G, Stolper E (1986) Dissolved carbon-dioxide in basaltic glasses. Concentrations and speciation. *Earth and Planetary Science Letters* 76(3-4):263-278

- Fulignati P, Marianelli P, Metrich N, Santacroce R, Sbrana A (2004) Towards a reconstruction of the magmatic feeding system of the 1944 eruption of Mt Vesuvius. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 133(1-4):13-22
- Holloway JR, Blank JG (1994) Application of experimental results to C-O-H species in natural melts. In: *Volatiles in Magmas*, vol 30. Mineralogical Soc America, Washington, pp 187-230
- Holloway JR, Pan V, Gudmundsson G, Hb (1992) High-pressure fluid-absent melting experiments in the presence of graphite: oxygen fugacity, ferric/ferrous ration and dissolved CO<sub>2</sub>. *European Journal of Mineralogy* 4:105-114
- Holloway JR (1977) Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids. *Thermodynamics in Geology*: 161-181
- Jendrzejewski N, Trull TW, Pineau F, Javoy M, Xa (1997) Carbon solubility in Mid-Ocean Ridge basaltic melt at low pressures (250-1950 bar). *Chemical Geology* 138(1-2):81-92
- Lange RA (1994) The effect of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and F on the density and viscosity of silicate melts. In: *Volatiles in Magmas*, vol 30. Mineralogical Soc America, Washington, pp 331-369
- Lesne P, Scaillet B, Pichavant M, Iacono-Marziano G, Beny JM (in prep.) The water solubility in alkali basalts from Italy: an experimental study
- Marianelli P, Metrich N, Santacroce R, Sbrana A (1995) Mafic magma batches at Vesuvius. A glass inclusion approach to the modalities of feeding stratovolcanoes. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 120(2):159-169
- Marianelli P, Metrich N, Sbrana A (1999) Shallow and deep reservoirs involved in magma supply of the 1944 eruption of Vesuvius. *Bulletin of Volcanology* 61(1-2):48-63
- Marianelli P, Sbrana A, Metrich N, Cecchetti A (2005) The deep feeding system of Vesuvius involved in recent violent strombolian eruptions. *Geophysical Research Letters* 32(2):4
- Metrich N, Allard P, Spilliaert N, Andronico D, Burton M (2004) 2001 flank eruption of the alkali- and volatile-rich primitive basalt responsible for Mount Etna's evolution in the last three decades. *Earth and Planetary Science Letters* 228(1-2):1-17
- Metrich N, Bertagnini A, Landi P, Rosi M (2001) Crystallization driven by decompression and water loss at Stromboli volcano (Aeolian Islands, Italy). *Journal of Petrology* 42(8):1471-1490
- Morizet Y, Brooker RA, Kohn SC (2002) CO<sub>2</sub> in haplo-phonolite Melt: Solubility, speciation and carbonate complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(10): 1809-1820
- Newman S, Lowenstern JB (2002) VOLATILECALC: a silicate melt-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> solution model written in Visual Basic for excel. *Computers & Geosciences* 28(5):597-604

- Pan V, Holloway JR, Hervig RL (1991) The pressure and temperature-dependence of carbon-dioxide solubility in tholeiitic basalt melts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 55(6):1587-1595
- Papale P (1997) Modelling of the solubility of a one-component H<sub>2</sub>O or CO<sub>2</sub> fluid in silicate liquids. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 126(3):237-251
- Papale P (1999) Strain-induced magma fragmentation in explosive eruptions. *Nature* 397(6718):425-428
- Papale P, Moretti R, Barbato D (2006) The compositional dependence of the saturation surface of H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> fluids in silicate melts. *Chemical Geology* 229(1-3):78-95
- Pawley AR, Holloway JR, McMillan PF (1992) The effect of oxygen fugacity on the solubility of carbon oxygen fluids in basaltic melt. *Earth and Planetary Science Letters* 110(1-4):213-225
- Pichavant M, Di Carlo I, Le Gac Y, Rotolo S, Scaillet B (in prep.) The deep feeding system of basaltic volcanoes: experimental evidence from Stromboli (Italy).
- Robock A (2000) Volcanic eruptions and climate. *Reviews of Geophysics* 38(2):191-219
- Roux J, Lefevre A (1992) A fast-quench device for internally heated pressure-vessels. *European Journal of Mineralogy* 4:279-281
- Silver L, Stolper E (1985) A thermodynamical model for hydrous silicate melts. *Journal of Geology* 93:161-177
- Spilliaert N, Allard P, Metrich N, Sobolev AV (2006a) Melt inclusion record of the conditions of ascent, degassing, and extrusion of volatile-rich alkali basalt during the powerful 2002 flank eruption of Mount Etna (Italy). *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* 111(B4):19
- Spilliaert N, Metrich N, Allard P (2006b) S-Cl-F degassing pattern of water-rich alkali basalt: Modelling and relationship with eruption styles on Mount Etna volcano. *Earth and Planetary Science Letters* 248(3-4):772-786
- Stolper and al., (1987) Solubility of carbon-dioxide in albitic melt. *American Mineralogist* 72: 1071-1085
- Stolper E, Holloway JR (1988) Experimental determination of the solubility of carbon-dioxide in molten basalt at low-pressure. *Earth and Planetary Science Letters* 87(4):397-408
- Thibault Y, Holloway JR, Na (1994) Solubility of CO<sub>2</sub> in a Ca-rich leucitite. Effects of pressure, temperature, and oxygen fugacity. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 116(1-2):216-224





Cette seconde partie a permis de montrer que la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les systèmes basaltiques alcalins dépend fortement de la composition de ces basaltes, notamment des alcalins. Dans les basaltes, le CO<sub>2</sub> est dissout sous forme de groupement carbonés (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Les paramètres thermodynamiques tels que le volume molaire et la constante de réaction de dissolution du CO<sub>2</sub> dépendent de la composition du système basaltique. Ainsi ces paramètres dépendent-ils du facteur  $\Delta V$  défini par Dixon (1997).

L'eau et le CO<sub>2</sub> sont les volatils les plus abondants dans les systèmes magmatiques, vient ensuite le soufre. Le soufre est un élément complexe de part sa nature : il s'agit d'un élément qui possède plusieurs états de valence (de S<sup>2-</sup> à S<sup>6+</sup> selon l'état redox du système), et de part ce fait, il est présent dans les systèmes magmatiques sous différentes formes : H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub>.

A l'heure actuelle, il existe très peu de données concernant la solubilité du soufre dans les systèmes basaltiques hydratés. Alors que l'étude de sa solubilité dans les basaltes est importante pour comprendre le dégazage volcanique. Ainsi une troisième série d'expériences a-t-elle été menée afin d'étudier le comportement du soufre dans les systèmes basaltiques hydratés. La majorité des expériences, comme pour celles menées pour déterminer les lois de solubilité de l'eau et du carbone, ont été menées à 1200°C, en conditions oxydantes, et à des pressions allant de 250 à 2000 bars. Quelques expériences ont aussi été réalisées sur des basaltes hydratés en conditions réduites, et d'autres à température plus faible (1050°C).

Les analyses des verres basaltiques trempés équilibrés avec une phase fluide mixte H<sub>2</sub>O-S ont montré qu'il n'y avait pas d'effet visible de la composition, pour les basaltes alcalins étudiés, aux différentes températures, pressions et conditions d'oxydo-réductions. A partir d'une équation d'état de type MRK (modified Redlich-Kwong, Holloway 1977), connaissant les conditions expérimentales P, T, f<sub>O<sub>2</sub></sub>, et la f<sub>H<sub>2</sub>O</sub> du système, connue à partir de la teneur en eau dans les verres trempés et des lois f<sub>H<sub>2</sub>O</sub> définies pour chacune des compositions basaltiques étudiées, les fugacités des différentes espèces sulfurées ont pu être calculées.

Des travaux antérieurs (e.g. Carroll and Webster, 1994 et Métrich et Clocchiatti, 1996) ont montré qu'en conditions oxydantes, soit à des f<sub>O<sub>2</sub></sub> équivalentes à NNO+2, le soufre se trouve à plus de 95% sous forme sulfatée, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, et que en conditions réduites, soit à NNO-1, le soufre se trouve à plus 95% sous forme sulfurée, S<sup>2-</sup>. A partir de cette hypothèse, nous sommes en mesure d'écrire une relation liant la f<sub>SO<sub>2</sub></sub> en fonction du soufre total dissout dans ces basaltes hydratés. Les domaines en conditions réduites (NNO-1) et de température plus faible (1050°C) n'ont pas été suffisamment explorés dans cette étude pour pouvoir écrire des lois de solubilités des espèces sulfurées dans les basaltes alcalins hydratés étudiés ici.





**Chapitre III: Etude expérimentale sur la solubilité du soufre  
dans les liquides basaltiques alcalins hydratés des volcans  
Italiens: Vésuve, Etna et Stromboli**



## Article 3

### **An experimental study on the sulphur solubility in alkali basaltic melts from Italian Volcanoes: Vesuvius, Etna and Stromboli.**

PRISCILLE LESNE, BRUNO SCAILLET, MICHEL PICHAVANT

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 6113 du CNRS-Université d'Orléans, 1A,  
rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 02, France

#### **Abstract:**

Experiments were performed to determine the sulphur solubilities in hydrous alkali basalts from Vesuvius, Etna and Stromboli (Italy). The basaltic melts were equilibrated at 1050 and 1200°C with H<sub>2</sub>O and sulphur (added as pyrrhotite), and at pressures ranging from 250 to 2000 bars. Most experiments were performed under oxidizing conditions (NNO+2), and a few under reducing conditions (NNO-1). Sulphur contents in glasses were determined by electron microprobe, assuming that, under oxidizing conditions, all sulphur occurs as sulphate ( $SO_4^{2-}$ ), and under reducing conditions as sulphide ( $S^{2-}$ ). Water contents in glasses were determined by FTIR.

Fugacities of fluid species were calculated from the H<sub>2</sub>O solubility of Lesne et al. (2008a) and a MRK equation of state. Under oxidizing conditions, SO<sub>2</sub> is the main volatile species controlling the sulphur solubility. No clear compositional effect was found on sulphur dissolution mechanism between the three alkali basaltic melts. The sulphate capacity, C<sub>SO<sub>4</sub></sub>, parameter defined by Fincham and Richardson (1954) is used to show the dependence of the sulphur solubility on f<sub>O<sub>2</sub></sub> and f<sub>S<sub>2</sub></sub>, as well as on total pressure. A linear relation exists between the C<sub>SO<sub>4</sub></sub> and the total pressure. An empirical model is constructed to describe sulphur dissolution in alkali basaltic melts and model its dependency on temperature and fugacities of the different volatile species.

**Key words:** Sulphur, basaltic melts, solubility, fugacity, experiments

## **I Introduction**

The understanding of the behaviour of volatile components in magmas is crucial for the modelling of magmatic and volcanic processes.

For instance, constraining the sulphur solubility in melts is important because many ore deposits are composed of sulphide minerals. There has been also considerable recent interest in the potential influence of volcanic sulphur emissions on the climate. On a shorter time scale, volcanic sulphur emissions can be used to predict volcanic eruptions. Comparison between calculated fluid compositions and volcanic gases shows that such an approach should provide robust constraints on both the depth and mode of degassing, as well as on the amount of free fluid in magma reservoirs (Scaillet and Pichavant 2005).

In order to model the degassing behaviour of ascending magmas quantitatively, it is necessary to understand the interactions between the different volatiles species and the potential influence of all species on magmatic processes.

Roggensack and al. (1997) showed that high volatile contents are common in basaltic magmas associated with subduction zones. H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> contents in melt inclusions are systematically high (Marianelli et al., 2005). In general, sulphur species are the most abundant volatiles in magmas after H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> (Clemente et al, 2004). Moreover as differentiation progresses, the sulphur contents tend to increase (Marianelli et al., 2005).

Sulphur is an element with a complex behaviour as it has the capacity to occur in multiple valency states (Connolly and Haughton 1972): from S<sup>2-</sup> under reduced conditions, to S<sup>6+</sup> under oxidized conditions (Fincham and Richardson, 1954; Carroll and Rutherford, 1985, 1987, 1988; Carroll and Webster, 1994). For example, Metrich and Clocchiatti (1996) showed that at NNO+2, the ratio of S<sup>6+</sup>/S<sub>tot</sub> dissolved in Etnean basalts is equal to 0.96. Mysen and Richet (2005) suggest that the S dissolution mechanism is linked to the polymerization state of the melt, the ratio NBO/T (non bridging oxygen/tetrahedral cation). In general, low S concentrations are observed in silicic melt compositions (fig 2. in Carroll and Webster 1994).

Recently, several experiments have been carried out to determine the solubility of sulphur in anhydrous basaltic melts under both reduced (see O'Neill and Mavrogenes, 2002) and oxidized (Jugo et al, 2005) conditions. Several experimental studies have determined the solubility in hydrous silicic melts (Luhr, 1990; Carroll and Webster, 1994; Clemente et al., 2004). By contrast the sulphur solubility in hydrous basaltic melts remains largely unexplored (Luhr, 1990). Sulphur solubility experiments in hydrous basaltic melts are presented in this study.

## **II Experimental techniques**

### **II.1 Apparatus**

Experiments on sulphur solubility were performed in an internal heated pressure vessel (IHPV), working vertically using either Ar (to generate oxidized conditions) or Ar-H<sub>2</sub> mixtures (to generate reduced conditions) as the pressurizing medium (Scaillet et al., 1992). Capsules, (up to 4) were placed together in a sample holder, made of thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube, which was hung from a Pt-wire on top of a double-wound molybdenum furnace. Temperature was controlled by two type-S thermocouples, placed along the length of the capsules. The temperature gradient along the capsules was always less than 10°C. Experiments were ended by using a drop quench technique (Di Carlo et al., 2006): a high electrical current was passed through the Pt-wire which was melted. Thereafter, capsules fell in the cold part of the vessel (<100°C). The cooling rate was about 200°C/sec.

### **II.2 Starting material and capsule preparation**

Experiments were conducted on three alkali basalts: VES-9 (tephrite) comes from a medieval strombolian eruption of Vesuvius, ET02PA27 (K-basalt) comes from a lava flow of the 22/11/2002 eruption on the southern flank of Mount Etna (supplied by N. Métrich) and PST-9 (basalt) is a golden pumice coming from a 10 cm thick layer erupted at Stromboli in the period AD 800-1600 (Di Carlo et al., 2006). Those starting materials are the same that have been used to determine water and carbon solubility in basaltic melts (Lesne et al. a, b).

The natural samples were powdered and melted in a Pt crucible at atmospheric pressure, at 1400°C during 3 hours in order to get homogeneous and nominally anhydrous glasses. The resulting glasses were analyzed by electron microprobe. Their compositions are listed in table III.1.

**Table III.1: starting materials**

Oxydes	VES-9 <sup>(a)</sup>	ETN-1 <sup>(b)</sup>	PST-9 <sup>(c)</sup>
SiO <sub>2</sub>	48.26	47.41	49.40
TiO <sub>2</sub>	0.96	1.65	0.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.59	17.12	15.80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.40	11.26	8.50
MnO	0.14	0.17	0.20
MgO	6.76	5.70	8.00
CaO	12.83	10.81	12.70
Na <sub>2</sub> O	1.81	3.41	2.30
K <sub>2</sub> O	5.58	1.97	1.90
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.65	0.51	0.40
Total	100.00	100.00	100.00

<sup>(a)</sup> Natural alkali basalt from Vesuvius, Italy

<sup>(b)</sup> Natural alkali basalt from Etna, Italy

<sup>(c)</sup> Natural alkali basalt from Stromboli, Italy

Because sulphur diffusion is lower than that of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O (Freda et al., 2005) starting materials were dry powdered glasses. This optimises the distribution of sulphur in the charge and minimizes the duration of experiment hence the problem of iron loss through the capsule walls.

For each composition, batches of sulphur mixed with powdered basalt were prepared by weighing about 100 mg of glass powder with appropriate amounts of pyrrhotite (about 3 mg). The resulting mixture contains about 1wt% of S and was mixed in an agate mortar under acetone for several minutes, and then dried out. It has been shown that the starting form of sulphur added (elemental, pyrrhotite or anhydrite) has no detectable effect on the stability of sulphur-bearing phases (Clemente et al., 2004), which is why we have used pyrrhotite in our experiments. Using pyrrhotite has the added advantage of compensating for Fe loss out of the capsule.

### **II.3 Capsules**

Platinum capsules were used for experiments at 1200°C, and gold capsules at 1050°C. All capsules have the following dimensions: 2 cm height, 2.5 mm inner, and 3.0 mm outer diameters. The disadvantage of using platinum capsules is that it reacts with iron to form a

Fe-Pt alloy (e.g. Jugo et al., 2005). However, as pointed above, the iron loss is minimised by the fact that sulphur is added as pyrrhotite.

Between 30 to 100 mg of starting material was loaded into capsules. Deionised and distilled water was first added, so as to reach conditions slightly below H<sub>2</sub>O saturation for a system without sulphur under our experimental conditions. Batches of powdered basalt glass mixed with pyrrhotite were then added.

## **II.4 Experimental conditions**

Most experiments were performed at constant pressure (from 250 to 2000 bars), at 1200°C and under oxidized conditions (NNO+2).

To assess the effects of both temperature and oxygen fugacity on sulphur solubility, a few experiments were also performed at 1050°C and at NNO+2. Pure Ar was added in the autoclave to reach the NNO+2 redox conditions, which is the intrinsic  $f_{H_2}$  of the IHPV (Di Carlo et al., 2006). In addition, a few reducing experiments (NNO-1) were conducted at 1050°C and 1200°C. The reducing conditions were obtained by imposing a known H<sub>2</sub> pressure in the vessel so that to reach a  $f_{O_2}$  around at NNO-1.

Experiments at 1200°C lasted between 2 and 4 hours, assuming that equilibrium between basalt and fluid phase, under these conditions, is reached after 2 h (e.g. Jugo et al. 2005).

Experiments at 1050°C lasted longer, between 5 and 7 hours. Equilibrium is supposed to be reached after 2 hours. In fact, Freda et al. (2005) measured the diffusion coefficients of sulphur in hydrous basaltic melts (at reduced conditions, at temperatures from 1225°C to 1450°C and at pressures from 5 to 10 kbar). They calculated a sulphur diffusivity in a lava flow of a Strombolian basalt at 1090°C, of  $5.3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Experiments performed at 1050°C and at 1200°C have similar diffusion coefficients of sulphur. Moreover, referring to results obtained by Baker and Rutherford (1996) on rhyolite, we suppose that there is a maximum of 2 log units of difference between the lower and higher pressure experiments.

Distribution of sulphur in synthesized glasses, and so equilibrium of experiments, is also checked by microprobe analyses on different glass chips.

Finally, the equilibrium is supposed to be attained after the run time durations.

All experiments performed and successful are reported in table III.2.



**Table III.2: experimental conditions**

Charge	Composition	Capsule	wt % H <sub>2</sub> O loaded	S (ppm) loaded
Experiment 11 : 1054 bars, 1200°C, fH2 = 0 bars, 1h30				
Run11#1	VES-9	Pt	3.74	10971
Run11#3	PST-9	Pt	4.12	10927
Experiment 12 : 514 bars, 1200°C, fH2 = 0 bars, 1h30				
Run12#2	ETN-1	Pt	6.18	10692
Experiment 13 : 1975 bars, 1200°C, fH2 = 0bars, 1h				
Run13#3	PST-9	Pt	6.35	10673
Experiment 15 : 2035 bars, 1200°C, fH2 = 0bars, 1h				
Run15 #1	ETN-1	Pt	3.83	10960
Experiment 16 : 1143 bars, 1200°C, fH2 = 0bars, 1h				
Run16 #1	ETN-1	Pt	6.37	10671
Experiment 17 : 2084 bars, 1200°C, fH2 = 0bars, 3h25				
Run17 #1	VES-9	Pt	3.35	11014
Run17 #2	ETN-1	Pt	3.70	10975
Run17 #3	PST-9	Pt	3.48	11000
Experiment 18 : 1101 bars, 1200°C, fH2 = 0bars, 3h				
Run18 #4	ETN-1	Pt	3.33	10804
Experiment 20 : 2046 bars, 1050°C, fH2 = 0bars, 3h				
Run20 #1	VES-9	Au	3.38	11011
Run20 #2	ETN-1	Au	3.91	10951
Run20 #3	PST-9	Au	3.33	11017
Experiment 21 : 269 bars, 1200°C, fH2 = 0bars, 2h25				
Run21 #1	VES-9	Pt	0.51	11339
Run21 #2	ETN-1	Pt	0.60	11328
Run21 #3	PST-9	Pt	0.60	11328
Experiment 22 : 2009 bars, 1200°C, fH2 = 0bars, 3h30				
Run22 #3	ETN-1	Pt	3.19	6208
Run22 #4	ETN-1	Pt	2.86	18342
Run22 #6	ETN-1	Pt	3.09	9850
Run22 #7	ETN-1	Pt	3.07	52951
Experiment 23 : 1028 bars, 1200°C, fH2 = 10bars,				
Run23 #1	VES-9	Pt	4.15	24098
Run23 #2	ETN-1	Pt	4.31	26943
Run23 #3	PST-9	Pt	4.10	21624
Experiment 24 : 984 bars, 1050°C, fH2 = 10 bars, 7h				
Run24 #1	ETN-1	Au	3.01	1276
Run24 #2	ETN-1	Au	3.04	5311
Run24 #3	ETN-1	Au	2.94	8418
Run24 #4	ETN-1	Au	3.66	38805
Experiment 33 : 523 bars, 1200°C, fH2 = 0 bars, 3h				
Run33 # 1	VES-9	Pt	1.80	10153
Run33 # 2	ETN-1	Pt	1.83	10114
Run33 # 3	PST-9	Pt	2.04	10012
Experiment 40 : 264 bars, 1200°C, fH2 = 0 bars, 4h				
Run40# 2	VES-9	Pt	1.66	10084

### III Analytical techniques

H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> contents in the basaltic melts were determined by using the FTIR method (Lesne et al. in prep.).

A minimum of three analyses was made on each glass, to check for homogeneity. Water contents are lower than water solubilities defined for VES-9, ETN-1 and PST-9 at 1200°C and NNO+2 in Lesne et al. (in prep. a) (figure III.1), except for run40#2, which is a glass of VES-9 equilibrated at 264 bars, NNO+2 and 1200°C, for which the water content is equal to the solubility at this pressure. Errors are less than 20% relative, and most of the accuracy analyses are less than 0.15wt%.

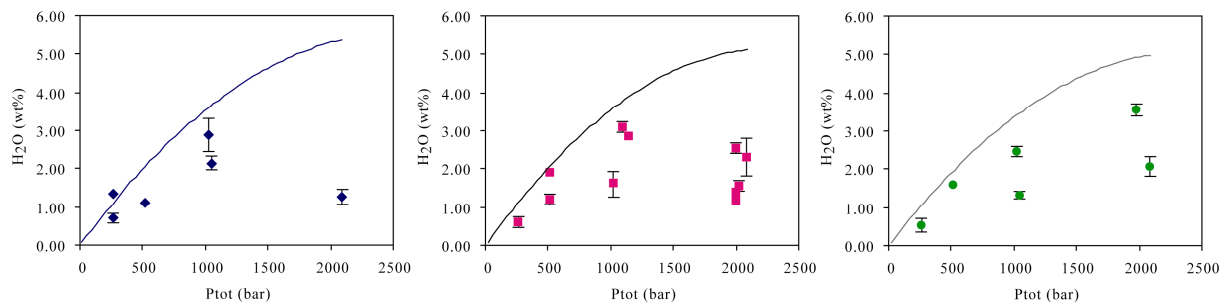


Figure III.1: Water contents in quenched glasses from VES-9 (a), ETN-1 (b) and PST-9 (c).

Glass compositions including their total sulphur content and compositions of minerals were determined by electron microprobe analysis (Camebax and SX50, BRGM-CNRS, Orléans, France). Analyses of minerals and glass phases were carried out under an acceleration voltage of 15kV, counting times of 10s and a sample current of 6nA. For glasses a defocused beam of 10µm was used, and for minerals a focused beam of 1-2µm. For sulphur analyses, three PET crystal spectrometers were used, with an accelerating voltage of 15kV, a sample current of 50nA, and a beam diameter of 10µm. Counting time was 60s on each spectrometer, resulting in a total counting time of 180s. A calibration curve was constructed at the beginning of each analytical session with three synthetic hydrous dacitic standard glasses containing 750, 1400 and 1900 ppm sulphur respectively (Clemente et al., 2004).

### III.1 Density

Run products densities were determined by using the method of Richet et al. (2000). We assumed that sulphur dissolved in the basaltic melts has no effect on the density. We also assumed that density is not affected by the small changes in iron contents.

## **IV Results**

### **IV.1 Macro and microscopic observations:**

All the quenched glasses were transparent and brown. Experiments performed with more than 4 capsules in the IHPV yielded run products with some little quench crystals. Sometimes, few microbubbles were detected in the melt. Larger bubbles, indicative of fluid saturation at T and P, are located at the interface melt-capsule.

### **IV.2 Observations and analyses on runs performed at 1050°C**

Observations of runs performed at 1050°C were done by using a MEB, and illustrated in figure III.2.

Runs 20#1, 20#2, 20#3 contain many crystals which sizes  $< 8\mu\text{m}$ . Most of those crystals are as aggregates which have the shape of crystals, which suggests that the run time duration might not have been long enough to reach the equilibrium.

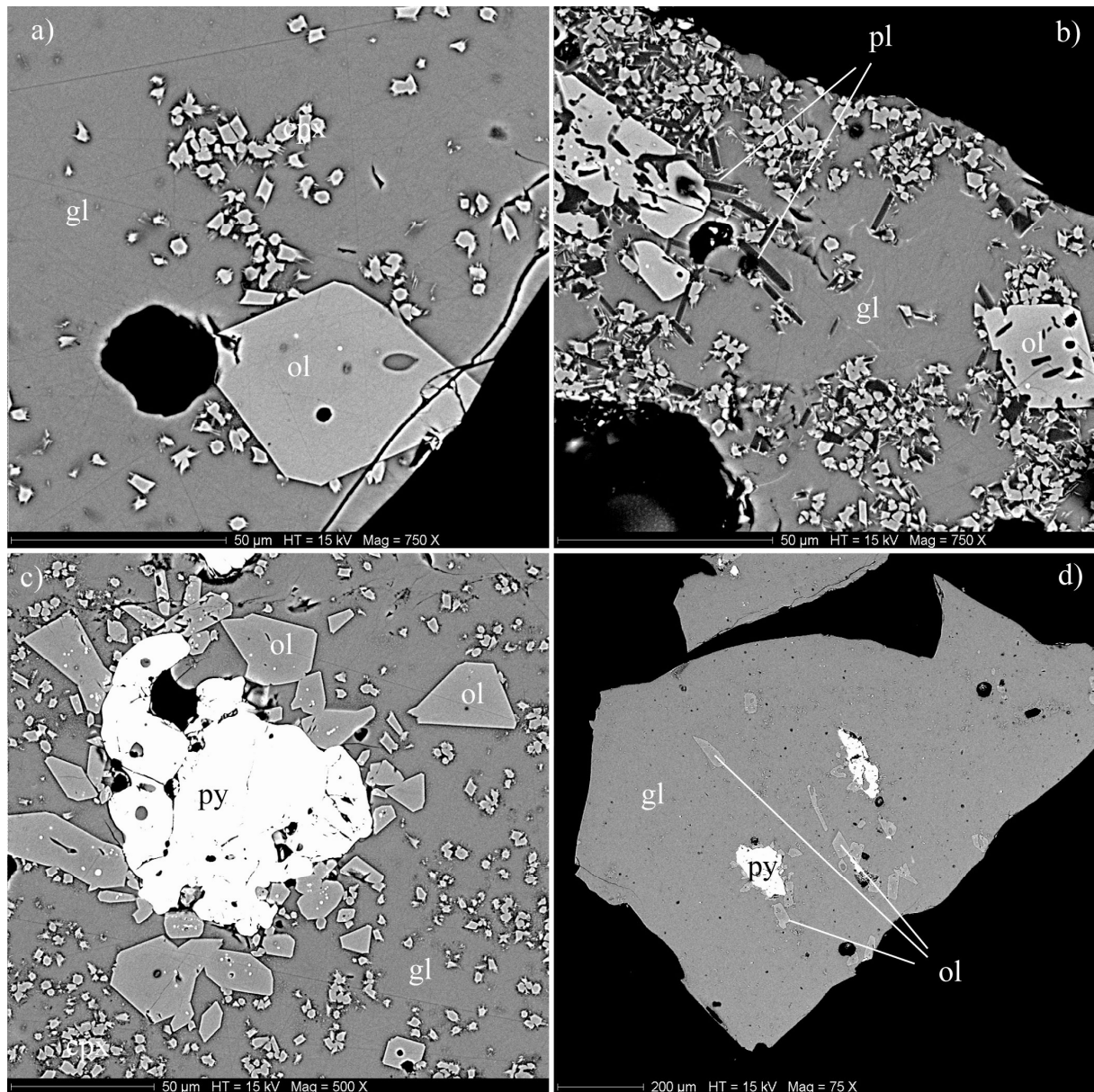


Figure III.2: Back-scattered electron photomicrographs of charges for ETN-1. a) run 24#1, b) run 24#2, c) run 24#3 and d) run 24#4. Ol = olivine, Cpx = clinopyroxene; gl = glass, crystals, Py = pyrrhotite.

Runs 24#1, 24#2, 24#3 and 24#4 contain few large euhedral crystals (larger was  $60 \times 100 \mu\text{m}$ ) of olivine and some little crystals of clinopyroxene and of plagioclase ( $< 2 \mu\text{m}$ , less than 10%). The euhedral shape of crystals suggests growth at small degrees of undercooling (Muncill and Lasaga, 1987).

Analyses of water contents in glasses of runs 24#1, 24#2 and 24#3 show important standard deviations (from 10% for run 24#3 until 23% for run 24#2), and water contents measured in all runs, except run 24#4 are above the water saturation determined for this composition at  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  in Lesne et al. (2008a). Glasses are chemically broadly homogeneous for a given charge.

Microprobe analyses on minerals show that all ETN-1 glasses contain olivines crystallizing at 1000 bars, 1050°C and NNO-1

The Fo content (forsterite) of olivines in run 24#1 show a core (Fo84) to rim (Fo78) zonation. No composition of the clinopyroxene is available for this run, because of their small size. Olivines in run 24#2 have homogeneous composition (Fo76). Values of En38Wo45 were obtained for the clinopyroxene. Plagioclase in this run has An contents between 71.6 and 76.3, and Or between 1.3 and 4.3. Olivines in run 24#3 have Fo contents between 77.6 and 79.1. Most of the olivines crystallized around the pyrrhotite crystals. Analyses of clinopyroxenes were difficult because of their small size, and values obtained are heterogeneous: Wo vary between 43.4 and 44.5, and En between 35.6 and 41.0. Then, olivines in run 24#4 have Fo contents between 75.5 and 79.6. The core of olivine has a higher Fo content than the rim. Clinopyroxenes have Wo contents of 46.9 and En contents between 34.9 and 43.2.

Crystal-liquid partition coefficients ( $K_d$ , Sisson and Grove, 1993b) were calculated to check if crystal phases are equilibrated with the surrounding liquid.

The commonly accepted  $K_{d.ol-liq}^{Fe-Mg}$  value between olivine and basaltic liquid is 0.30 (Sisson and Grove 1993). In run 24#1,  $K_{d.ol-liq}^{Fe-Mg}$  vary between 0.24 and 0.36. Low values are measured with the core of olivine crystals, and higher values are calculated with the rim. Correlated to the variability of the Fo contents, we suppose that olivine did not attain the equilibrium at the end of the experiment.  $K_{d.ol-liq}^{Fe-Mg}$  in run 24#2 is equal to 0.39, which is 25% higher than the accepted value of  $K_d$ . A mean value of  $0.35 \pm 0.01$  is calculated for  $K_{d.ol-liq}^{Fe-Mg}$  in the run 24#3. This value is 17% higher to suppose that olivine is in equilibrium with the glass. Similar high values are calculated than run 24#2 for run 24#4 ( $K_{d.ol-liq}^{Fe-Mg} = 0.38 \pm 0.04$ ), and as run 24#1, higher values are calculated on the crystal rims.

Sisson and Grove (1993) reported a  $K_{d.cpx-liq}^{Fe-Mg}$  of  $0.23 \pm 0.03$  for a clinopyroxene liquid equilibrium. Our yield  $K_{d.cpx-liq}^{Fe-Mg}$  of  $0.52 \pm 0.02$  in run 24#2,  $0.59 \pm 0.14$  in run 24#3 and  $0.47 \pm 0.18$ . Suggesting that clinopyroxene are not fully equilibrated with liquids.

Because of the reasons presented above, runs 24#1, 24#2, 24#3 and 24#4 are not supposed to be at equilibrium, which could explain the high values of water contents measured in this glass. Therefore, these charges have to be treated with caution.

**Table III.3:** experimental results obtained on basaltic melts from ETN-1 at 1050°C.

P (bar)	T (°C)	Run	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>tot</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O	%FeO kept <sup>(a)</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>(b)</sup> (wt%)	H <sub>2</sub> O mol <sup>(b)</sup> (wt%)	OH <sup>(b)</sup> (wt%)	S <sub>tot</sub> (ppm)	Run products
ETN-1																		
2046	1323	Run20#2	50.90 0.25	1.49 0.12	17.99 0.21	8.69 0.32	0.15 0.09	4.91 0.13	9.57 0.15	3.79 0.12	2.51 0.05	6.30 0.17	85	n.d.	n.d.	n.d.	3785 247	Ol, Py
984	1323	Run24#1	49.33 0.46	1.86 0.09	17.75 0.17	9.39 0.46	0.15 0.06	5.00 0.15	10.52 0.13	3.66 0.07	2.34 0.11	6.00 0.19	92	4.09 0.60	2.64 0.43	1.46 0.27	862 132	Ol, Py
984	1323	Run24#2	49.21 0.15	1.85 0.05	17.86 0.21	10.16 0.21	0.14 0.09	4.36 0.22	9.66 0.27	4.11 0.17	2.64 0.07	6.76 0.24	100	3.61 0.78	2.47 0.79	1.14 0.03	1105 125	Ol, Cpx, Pl,
984	1323	Run24#3	48.60 0.32	1.85 0.07	17.67 0.28	10.34 0.24	0.12 0.13	4.90 0.07	10.79 0.11	3.52 0.12	2.21 0.05	5.74 0.17	102	5.03 0.46	3.54 0.50	1.49 0.07	1355 35	Ol, Py
984	1323	Run24#4	48.15 0.20	1.80 0.11	17.05 0.22	11.46 0.56	0.32 0.08	4.90 0.23	10.86 0.23	3.40 0.04	2.07 0.12	5.46 0.16	113	3.05 0.23	1.82 0.21	1.23 0.21	1590 34	Ol, Cpx, Py
1950	1323	Run27#2	50.37 0.02	0.93 0.11	17.58 0.23	7.44 0.33	0.22 0.01	2.08 0.04	11.77 0.94	2.77 0.01	6.83 0.79	9.61 0.80	73	3.87 1.28	2.97 1.03	0.90 0.26	1910 164	Cpx, Py

n.d.: not determined

<sup>(a)</sup> proportion of FeO kept in the glass relative to the initial glass FeO concentration, calculated as  $100 \cdot \text{FeO}_{\text{glass}} / \text{FeO}_{\text{starting glass}}$ , with  $\text{FeO}_{\text{starting glass}}$  from table 1.

<sup>(b)</sup> FTIR measurements. <sup>(c)</sup>  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  calculated by using linear regressions defined in Lesne et al. a.

### **IV.3 Major elements composition**

Experimental results obtained on major elements and volatile contents are reported in table III.4. Analytical errors for all the major elements are less than 0.4%, except for SiO<sub>2</sub> (around 0.6%, with a maximal analytical error around 0.9%) and FeO (<0.7%).

Because sulphur was added as pyrrhotite to the charge, the total iron in quenched glasses is different from that of the starting glasses. Thus, despite the fact that platinum capsules were used, glasses have total iron content higher than the initial total iron content (up to 20% for experiments performed at 1200°C, NNO+2 and 1% S added). Exceptions to this rule concern, runs 40#2, 16#1, 13#2 for which the iron loss is between 5 and 10% and runs 23#1, 23#2, 23#3 which were conducted under reduced conditions and for which the iron loss is on the order of 10%.

**Table III.4:** Experimental results obtained on basalts from VES-9, ETN-1 and PST-9

P (bar)	T (°C)	Run	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>tot</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	%FeO	H <sub>2</sub> O <sup>(b)</sup> (wt%)	H <sub>2</sub> O (wt%)	OH <sup>(b)</sup> (wt%)	S <sub>tot</sub> (ppm)
VES-9																	
1054	1473	Run11#1	47.12	0.91	13.38	8.12	0.17	6.25	11.61	1.73	5.16	6.89	107	2.14	1.02	1.12	3850
			<i>0.32</i>	<i>0.07</i>	<i>0.18</i>	<i>0.16</i>	<i>0.08</i>	<i>0.09</i>	<i>0.22</i>	<i>0.08</i>	<i>0.10</i>	<i>0.18</i>		<i>0.18</i>	<i>0.10</i>	<i>0.08</i>	383
2084	1473	Run17#1	44.79	0.88	13.43	8.13	0.12	6.69	10.44	1.87	4.97	6.84	108	1.27	0.51	0.76	5400
			<i>0.15</i>	<i>0.03</i>	<i>0.19</i>	<i>0.53</i>	<i>0.08</i>	<i>0.16</i>	<i>0.14</i>	<i>0.06</i>	<i>0.24</i>	<i>0.30</i>		<i>0.21</i>	<i>0.13</i>	<i>0.09</i>	182
269	1473	Run21#1	47.59	0.94	13.81	8.25	0.16	6.97	12.10	1.79	5.25	7.04	109	0.72	0.26	0.46	3545
			<i>0.32</i>	<i>0.09</i>	<i>0.02</i>	<i>0.17</i>	<i>0.10</i>	<i>0.07</i>	<i>0.23</i>	<i>0.14</i>	<i>0.07</i>	<i>0.22</i>		<i>0.10</i>	<i>0.06</i>	<i>0.04</i>	626
523	1473	Run33#1	48.19	0.96	13.78	7.57	0.12	6.71	11.68	1.73	5.14	6.88	100	1.09	0.46	0.63	2942
			<i>0.51</i>	<i>0.05</i>	<i>0.36</i>	<i>0.32</i>	<i>0.10</i>	<i>0.12</i>	<i>0.12</i>	<i>0.08</i>	<i>0.16</i>	<i>0.24</i>		<i>0.02</i>	<i>0.00</i>	<i>0.02</i>	72
264	1473	Run40#2	47.64	0.99	13.59	6.89	0.19	6.93	12.36	1.93	5.61	7.54	91	1.35	0.55	0.79	3491
			<i>0.34</i>	<i>0.09</i>	<i>0.15</i>	<i>0.29</i>	<i>0.13</i>	<i>0.18</i>	<i>0.19</i>	<i>0.12</i>	<i>0.11</i>	<i>0.24</i>		<i>0.05</i>	<i>0.03</i>	<i>0.02</i>	349
1028	1473	Run23#1	47.10	0.94	13.80	6.76	0.25	6.99	12.00	1.80	5.35	7.14	89	2.88	1.55	1.33	2134
			<i>0.20</i>	<i>0.09</i>	<i>0.19</i>	<i>0.12</i>	<i>0.10</i>	<i>0.09</i>	<i>0.27</i>	<i>0.11</i>	<i>0.18</i>	<i>0.29</i>		<i>0.45</i>	<i>0.17</i>	<i>0.27</i>	173
ETN-1																	
514	1473	Run12#2	45.88	1.59	14.95	10.49	0.12	5.73	9.87	3.20	1.91	5.11	103	1.90	0.90	1.00	4623
			<i>0.25</i>	<i>0.09</i>	<i>0.27</i>	<i>0.47</i>	<i>0.09</i>	<i>0.16</i>	<i>0.32</i>	<i>0.13</i>	<i>0.12</i>	<i>0.24</i>		<i>0.19</i>	<i>0.29</i>	<i>0.11</i>	284
269	1473	Run21#2	46.55	1.67	15.83	11.09	0.16	6.57	10.03	3.20	1.85	5.06	109	0.60	0.22	0.38	2932
			<i>0.10</i>	<i>0.14</i>	<i>0.22</i>	<i>0.09</i>	<i>0.11</i>	<i>0.19</i>	<i>0.19</i>	<i>0.05</i>	<i>0.24</i>	<i>0.15</i>		<i>0.15</i>	<i>0.08</i>	<i>0.01</i>	99
1101	1473	Run18#4	43.12	1.60	15.21	10.45	0.18	5.96	8.86	3.28	1.78	5.06	103	3.13	1.83	1.31	4444
			<i>0.98</i>	<i>0.00</i>	<i>0.06</i>	<i>0.31</i>	<i>0.00</i>	<i>0.21</i>	<i>0.27</i>	<i>0.13</i>	<i>0.04</i>	<i>0.17</i>		<i>0.05</i>	<i>0.08</i>	<i>0.13</i>	440
523	1473	Run33#2	46.23	1.57	15.83	10.30	0.16	6.28	9.73	3.44	1.89	5.33	101	1.17	0.54	0.63	3058
			<i>0.10</i>	<i>0.31</i>	<i>0.31</i>	<i>0.07</i>	<i>0.10</i>	<i>0.17</i>	<i>0.17</i>	<i>0.07</i>	<i>0.24</i>	<i>0.11</i>		<i>0.11</i>	<i>0.07</i>	<i>0.05</i>	171
1143	1473	Run16#1	44.27	1.54	15.56	9.31	0.15	6.57	9.28	3.69	1.80	5.49	91	2.89	1.43	1.46	3708
			<i>0.59</i>	<i>0.07</i>	<i>0.07</i>	<i>0.31</i>	<i>0.11</i>	<i>0.13</i>	<i>0.19</i>	<i>0.15</i>	<i>0.11</i>	<i>0.26</i>		<i>0.05</i>	<i>0.08</i>	<i>0.07</i>	198
1054	1473	Run11#2	45.97	1.60	15.36	10.58	0.20	5.86	9.52	2.94	1.77	4.71	104	2.10	1.12	0.97	6001
			<i>0.32</i>	<i>0.10</i>	<i>0.23</i>	<i>0.51</i>	<i>0.07</i>	<i>0.08</i>	<i>0.24</i>	<i>0.06</i>	<i>0.12</i>	<i>0.18</i>		<i>0.19</i>	<i>0.29</i>	<i>0.11</i>	45
2009	1473	Run22#3	45.70	1.60	15.48	9.96	0.15	6.52	10.01	3.23	1.89	5.12	98	2.54	1.23	1.31	4487
			<i>0.34</i>	<i>0.08</i>	<i>0.27</i>	<i>0.49</i>	<i>0.10</i>	<i>0.22</i>	<i>0.24</i>	<i>0.13</i>	<i>0.15</i>	<i>0.28</i>		<i>0.12</i>	<i>0.14</i>	<i>0.01</i>	127



2084	1473	Run17#2	43.94	1.55	15.34	10.31	0.14	6.32	8.95	3.37	1.77	5.14	101	2.31	1.07	1.24	5185
			<i>0.42</i>	<i>0.08</i>	<i>0.18</i>	<i>0.53</i>	<i>0.08</i>	<i>0.12</i>	<i>0.15</i>	<i>0.16</i>	<i>0.05</i>	<i>0.21</i>		<i>0.50</i>	<i>0.30</i>	<i>0.20</i>	392
2035	1473	Run15#1	44.46	1.57	15.32	10.61	0.16	6.22	9.26	3.43	1.87	5.30	104	1.55	0.65	0.90	6096
			<i>0.11</i>	<i>0.16</i>	<i>0.45</i>	<i>0.14</i>	<i>0.12</i>	<i>0.27</i>	<i>0.12</i>	<i>0.09</i>	<i>0.21</i>	<i>0.12</i>		<i>0.11</i>	<i>0.02</i>	<i>0.09</i>	697
2009	1473	Run22#4	45.30	1.64	15.44	10.74	0.17	6.45	9.85	3.45	1.91	5.36	106	1.39	0.57	0.82	5544
			<i>0.27</i>	<i>0.06</i>	<i>0.19</i>	<i>0.33</i>	<i>0.06</i>	<i>0.09</i>	<i>0.20</i>	<i>0.13</i>	<i>0.09</i>	<i>0.23</i>		<i>0.07</i>	<i>0.09</i>	<i>0.04</i>	102
2009	1473	Run22#6	45.62	1.64	15.44	10.64	0.16	6.32	9.60	3.30	1.89	5.18	105	1.17	0.56	0.61	5112
			<i>0.41</i>	<i>0.08</i>	<i>0.18</i>	<i>0.26</i>	<i>0.04</i>	<i>0.20</i>	<i>0.31</i>	<i>0.16</i>	<i>0.09</i>	<i>0.25</i>		<i>0.08</i>	<i>0.05</i>	<i>0.03</i>	112
2009	1473	Run22#7	43.41	1.51	14.85	15.31	0.18	6.08	9.09	3.02	1.73	4.75	150	1.13	0.46	0.67	5951
			<i>0.19</i>	<i>0.16</i>	<i>0.22</i>	<i>0.30</i>	<i>0.03</i>	<i>0.11</i>	<i>0.10</i>	<i>0.10</i>	<i>0.13</i>	<i>0.23</i>		<i>0.05</i>	<i>0.10</i>	<i>0.05</i>	203
2068	1473	Run14#1	45.15	1.59	14.88	11.27	0.19	5.72	9.72	3.30	2.01	5.31	111	1.50	0.70	0.80	3679
			<i>0.44</i>	<i>0.08</i>	<i>0.25</i>	<i>0.69</i>	<i>0.08</i>	<i>0.11</i>	<i>0.19</i>	<i>0.09</i>	<i>0.11</i>	<i>0.20</i>		<i>0.29</i>	<i>0.24</i>	<i>0.07</i>	386
1028	1474	Run23# 2	45.55	1.58	15.64	9.11	0.21	6.28	9.96	3.38	1.87	5.25	89	1.70	0.78	0.92	2173
			<i>0.43</i>	<i>0.09</i>	<i>0.15</i>	<i>0.39</i>	<i>0.08</i>	<i>0.11</i>	<i>0.25</i>	<i>0.23</i>	<i>0.06</i>	<i>0.29</i>		<i>0.33</i>	<i>0.17</i>	<i>0.15</i>	120
PST-9																	
269	1473	Run21#3	48.59	0.84	14.95	8.74	0.14	8.17	11.84	2.24	1.85	4.10	114	0.52	0.33	0.20	2583
			<i>0.31</i>	<i>0.05</i>	<i>0.12</i>	<i>0.36</i>	<i>0.08</i>	<i>0.17</i>	<i>0.21</i>	<i>0.05</i>	<i>0.08</i>	<i>0.13</i>		<i>0.17</i>	<i>0.14</i>	<i>0.03</i>	470
523	1473	Run33#3	47.70	0.81	14.54	8.48	0.11	7.97	11.56	2.38	1.78	4.15	110	1.59	0.70	0.90	3317
			<i>0.57</i>	<i>0.06</i>	<i>0.15</i>	<i>0.36</i>	<i>0.06</i>	<i>0.06</i>	<i>0.36</i>	<i>0.11</i>	<i>0.04</i>	<i>0.15</i>		<i>0.03</i>	<i>0.05</i>	<i>0.03</i>	326
1054	1473	Run11#3	47.11	0.79	14.35	9.14	0.19	7.25	11.39	2.16	1.77	3.93	119	1.31	0.49	0.83	4766
			<i>0.60</i>	<i>0.09</i>	<i>0.22</i>	<i>0.56</i>	<i>0.09</i>	<i>0.23</i>	<i>0.26</i>	<i>0.17</i>	<i>0.05</i>	<i>0.22</i>		<i>0.09</i>	<i>0.07</i>	<i>0.05</i>	244
1975	1473	Run13#3	46.20	0.75	14.09	8.59	0.13	6.96	10.82	2.20	1.86	4.05	112	3.54	1.96	1.58	4361
			<i>0.48</i>	<i>0.09</i>	<i>0.23</i>	<i>0.29</i>	<i>0.07</i>	<i>0.10</i>	<i>0.25</i>	<i>0.09</i>	<i>0.08</i>	<i>0.17</i>		<i>0.14</i>	<i>0.12</i>	<i>0.07</i>	1084
2084	1473	Run17#3	46.07	0.68	14.63	10.53	0.10	7.62	9.69	1.93	1.50	3.43	137	2.07	0.90	1.16	6771
			<i>0.55</i>	<i>0.09</i>	<i>0.26</i>	<i>0.31</i>	<i>0.07</i>	<i>0.13</i>	<i>0.09</i>	<i>0.04</i>	<i>0.12</i>	<i>0.16</i>		<i>0.26</i>	<i>0.17</i>	<i>0.10</i>	231
1028	1473	Run23#3	48.32	0.79	14.96	6.94	0.19	8.15	11.99	2.29	2.84	5.13	90	2.44	1.37	1.07	1623
			<i>0.37</i>	<i>0.06</i>	<i>0.15</i>	<i>0.29</i>	<i>0.10</i>	<i>0.14</i>	<i>0.26</i>	<i>0.13</i>	<i>0.07</i>	<i>0.20</i>		<i>0.13</i>	<i>0.12</i>	<i>0.21</i>	287

Numbers in italic: standard deviations

<sup>(a)</sup> proportion of FeO kept in the glass relative to the initial glass FeO concentration, calculated as  $100 \cdot \text{FeO}_{\text{glass}} / \text{FeO}_{\text{starting glass}}$ , with  $\text{FeO}_{\text{starting glass}}$  from Table III.1.

<sup>(b)</sup> FTIR measurements. <sup>(c)</sup>  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  calculated by using linear regressions defined in Lesne et al. a.

#### **IV.4 Sulphur contents**

Sulphur contents in quenched glasses vary between 1500 ppm to 6700 ppm. Standard deviations are less than 15%. Maximum sulphur contents are found in glasses synthesized at 2000 bar, 1200°C and NNO+2 while minimum sulphur contents are found in glasses synthesized at 1000 bar, 1200°C and under reduced conditions (NNO-1, about 1000 ppm). At the same pressure, for example at 1kbar, alkali basalts dissolve up to 2 times more sulphur at 1200°C than at 1050°C.

Luhr (1990) performed experiments of similar composition under similar conditions (1000°C, 2000 bars and at MNH and MTH buffer). Under those conditions, the maximal sulphur contents measured are less than 5000 ppm. Under similar conditions (run 20: 1050°C, 2000 bars) but at NNO+2, which is one to two log units less than the oxygen fugacity of experiments performed by Luhr (1990), we measured sulphur contents around 4000 ppm. Those results obtained in the both studies are comparable, taking into account of the positive effect of oxygen fugacity on the sulphur contents in basaltic melts.

The role of oxides on S solubilities can be illustrated by using binary plots. It appears that SiO<sub>2</sub> and CaO tend to have a negative effect on the sulphur content, whereas FeO tends to increase with the sulphur dissolved in the melt. However, despite that many studies have shown the dependence of sulphur content on the CaO and FeO contents in the melt (e.g. O'Neill and Mavrogenes, 2002), there is no any clear evidence of this effect in this study. Similarly, other oxides, including K<sub>2</sub>O, do not appear to have any significant effect on S content. Those results are shown in figure III.3.

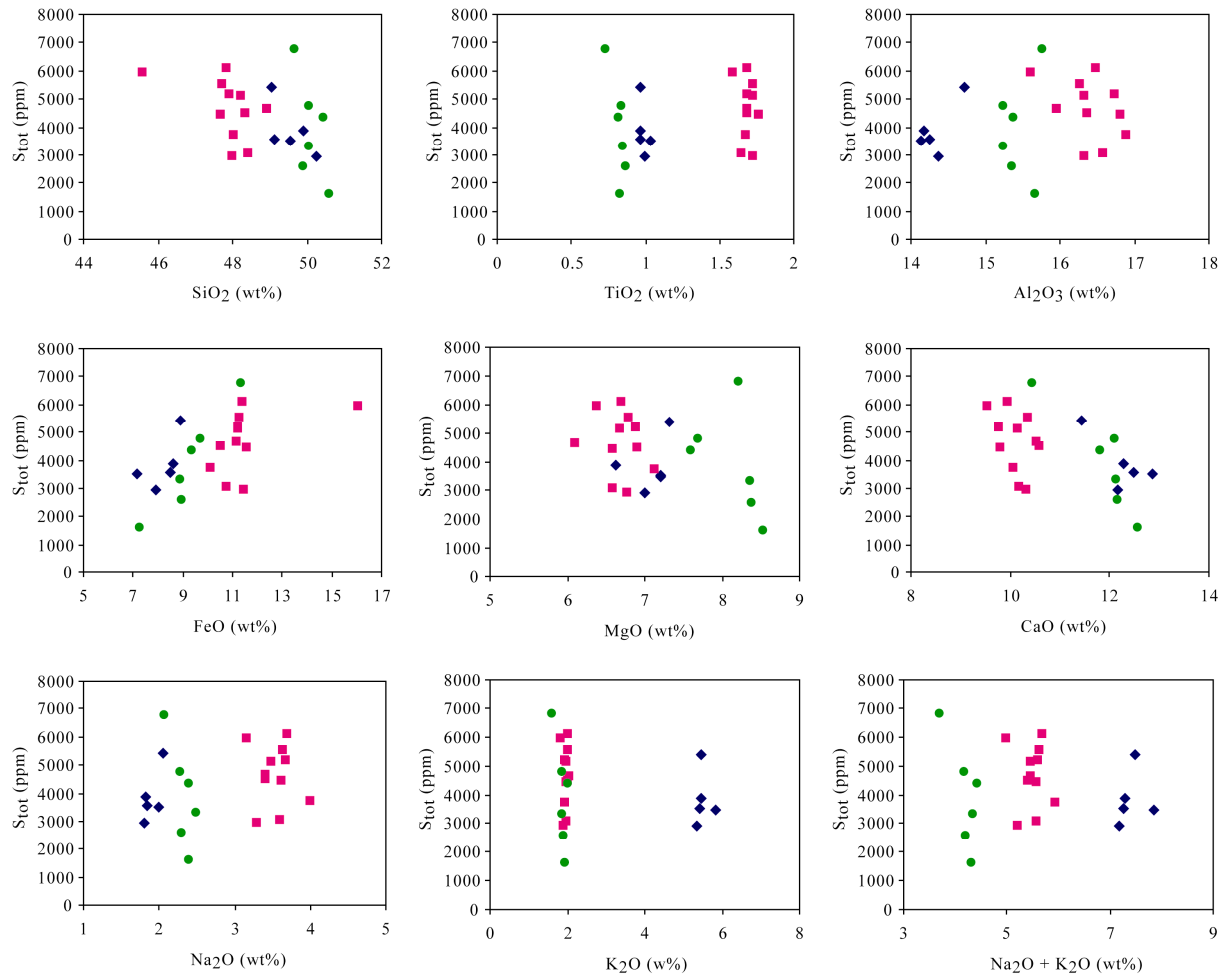


Figure III.3: Sulphur contents in quenched glasses from VES-9 (rhombuses), ETN-1 (squares) and PST-9 (circles), versus the major oxides.

Figure III.4 does not show any relation between sulphur and water contents.

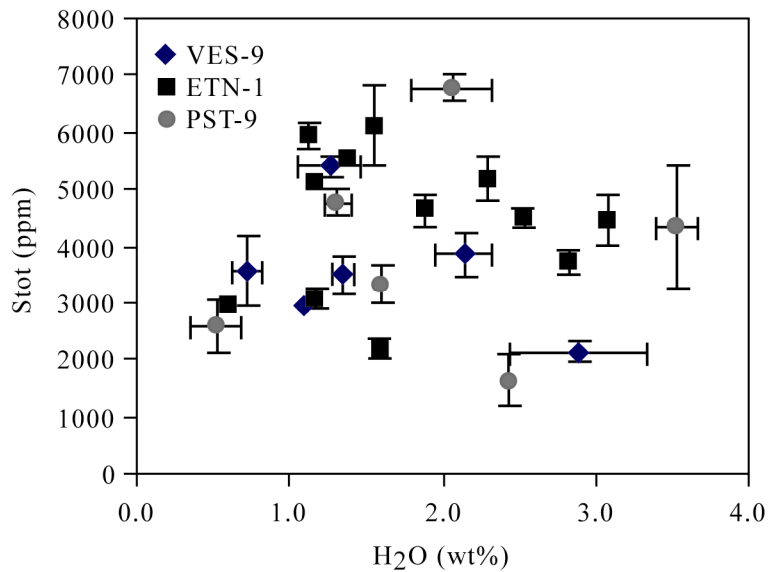


Figure III.4: Sulphur and water contents in quenched glasses equilibrated at 1200°C of VES-9, ETN-1 and PST-9.

#### IV.5 Calculation of volatiles fugacities

Volatiles fugacities ( $f_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $f_{\text{SO}_2}$ ,  $f_{\text{H}_2\text{S}}$ ,  $f_{\text{S}_2}$ ) were calculated by using an approach similar to that of Lesne et al (in prep. b).

Standard thermodynamic consideration shows that, in the H-O-S system, if the pressure, temperature, hydrogen and water fugacities are known, the fugacities of the other volatile species present in the system can be determined (Holloway 1987).  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  is calculated by using regressions defined in the study of Lesne et al. (in prep. a). Then, in this study we use the MRK equation of state to calculate the fugacities of fluid species (Holloway 1977). Results are reported in table III.5.

Experiments carried out with pure Ar gas were assumed to have  $f_{\text{O}_2}$  equal to NNO+2 (Di Carlo et al., 2006).

Errors were evaluated, first by assuming that an error of one log unit is made on  $f_{\text{O}_2}$ . Calculations show that this error induces a small error on the  $f_{\text{SO}_2}$  calculated, on the order of 3%. By contrast, this error of the  $f_{\text{O}_2}$  induces major incertitudes on the  $f_{\text{H}_2\text{S}}$  and  $f_{\text{S}_2}$  measurements: when  $f_{\text{O}_2}$  decreases by one log unit, this increases by both more than one log unit  $f_{\text{H}_2\text{S}}$  and  $f_{\text{S}_2}$ .

Secondly, errors on water contents measured were propagated in the calculation of the MRK equation of state. Under oxidizing conditions the uncertainty on  $\text{H}_2\text{O}$  contents induces an error on  $f_{\text{SO}_2}$  calculations of less than 12%. Errors made on  $f_{\text{H}_2\text{S}}$  and  $f_{\text{S}_2}$  are more important, around 20%.

**Table III.5:** calculated thermodynamical parameters

P	T	Charges	$f_{H_2O}$	$f_{O_2}$	$f_{H_2}$	$f_{S_2}$	$f_{SO_2}$	$f_{H_2S}$
<b>VES-9</b>								
1054	1473	Run11#1	459	2.91E-06	0.36	4.83E-02	746	0.32
2084	1473	Run17#1	188	3.23E-06	0.14	6.24E-01	2975	0.45
269	1473	Run21#1	73	2.74E-06	0.06	4.26E-03	209	0.02
523	1473	Run33#1	146	3.16E-06	0.11	1.29E-02	417	0.05
264	1473	Run40#2	211	2.84E-06	0.19	2.67E-04	54	0.01
1028	1473	Run23#1	756	2.99E-09	18.50	2.53E+01	18	377
2046	1323	Run20#1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
1950	1323	Run27#1	761	3.92E-08	0.5	1.41	1551	5.69
<b>ETN-1</b>								
514	1473	Run12#2	340	2.84E-06	0.27	4.09E-03	212	0.07
269	1473	Run21#2	42	2.90E-06	0.03	4.90E-03	237	0.01
1101	1473	Run18#4	819	3.03E-06	0.63	1.18E-02	383	0.28
523	1473	Run33#2	140	2.90E-06	0.11	1.57E-02	423	0.06
1143	1473	Run16#1	706	2.95E-06	0.55	2.79E-02	575	0.37
2009	1473	Run22#3	577	3.23E-06	0.43	3.55E-01	2241	1.04
2084	1473	Run17#2	485	3.25E-06	0.36	4.48E-01	2537	0.97
2035	1473	Run15#1	235	3.42E-06	0.17	4.91E-01	2796	0.48
2009	1473	Run22#4	192	3.37E-06	0.14	5.09E-01	2801	0.40
2009	1473	Run22#6	140	3.51E-06	0.10	4.94E-01	2876	0.28
2009	1473	Run22#7	131	3.27E-06	0.10	5.76E-01	2889	0.30
1029	1473	Run23#2	248	2.91E-09	6.80	4.07E+02	68	5.55E+02
2046	1323	Run20#2	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
984	1323	Run24#1	1090	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
984	1323	Run24#2	1089	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
984	1323	Run24#3	1836	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
984	1323	Run24#4	794	3.4923E-09	1.7	1.70E+00	152	21.29
1950	1323	Run27#2	130	3.8507E-08	0.087	3.62E+00	2442	1.59
<b>PST-9</b>								
269	1473	Run21#3	39	2.85E-06	0.05	4.48E-03	222	0.01
523	1473	Run33#3	302	2.95E-06	0.23	6.04E-03	267	0.07
1054	1473	Run11#3	211	2.92E-06	0.17	9.20E-02	1032	0.21
1975	1473	Run13#3	1298	3.14E-06	0.86	1.39E-01	1361	1.29
2084	1473	Run17#3	485	3.15E-06	0.34	4.96E-01	2587	0.97
1028	1473	Run23#3	656	2.94E-09	14.70	8.00E+01	31	532
2046	1323	Run20#3	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
1950	1323	Run27#3	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d

n;d : not determined. \*:  $f_{H_2O}$  calculated by using regressions defined for those basaltic compositions in Lesne et al. (2008a).

Figure III.5 shows the relationship between the calculated  $f_{SO_2}$  and the total sulphur content in the melt, for the three compositions, over the pressure range investigated. The trends obtained on VES-9, ETN-1 and PST-9 can be compared, and it appears that there is no obvious effect of the melt composition on the dissolved sulphur contents, although Stromboli data defines a trend slightly different from Etna and Vesuvius ones.

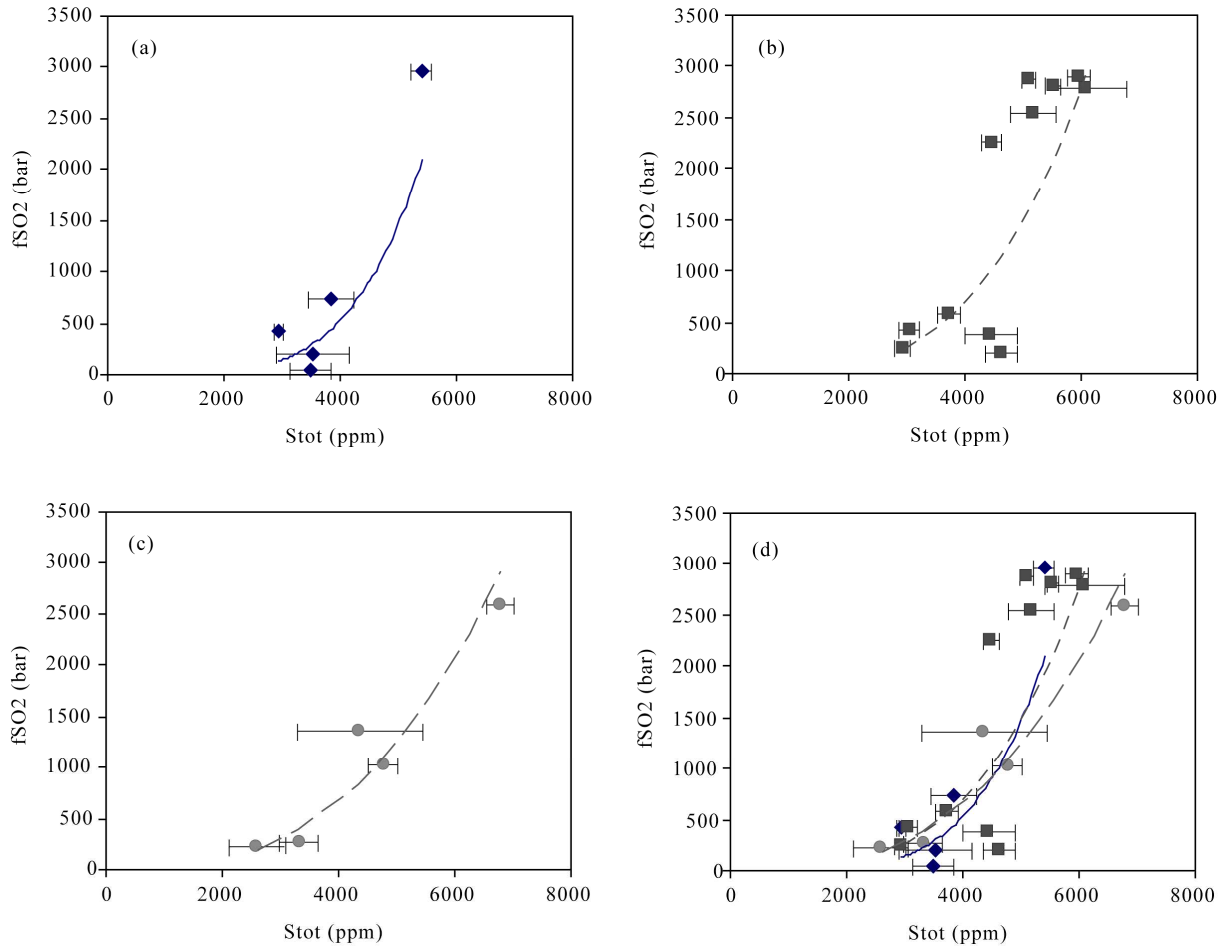


Figure III.5: Sulphur contents in quenched glasses equilibrated at 1200°C versus  $f_{SO_2}$  calculated by using an MRK equation of state. a) VES-9, b) ETN-1, c) PST-9, d) all data.

However, considering the errors made on sulphur contents, we assume that there is no compositional effect on sulphur contents. All the data of sulphur content in the three basaltic compositions, at 1200°C and at NNO+2, can be described by an exponential law:

$$f_{SO_2} = 1.368 \times 10^{11} \times (X_{SO_4^{2-}}^m)^{3.539}, \text{ with } R^2 = 0.61 \quad (1)$$

where  $X_{SO_4^{2-}}^m$  is the molar fraction of  $SO_4^{2-}$  in the melt.

Similarly, total S contents are function of the  $f_{S_2}$  (figure III.6) and as for trends observed for  $f_{SO_2}$ , data of  $f_{S_2}$  versus S of PST-9 defines a trend different from Etna and Vesuvius. However, considering errors on S measurements, we are not able to assert that there exists a compositional effect.

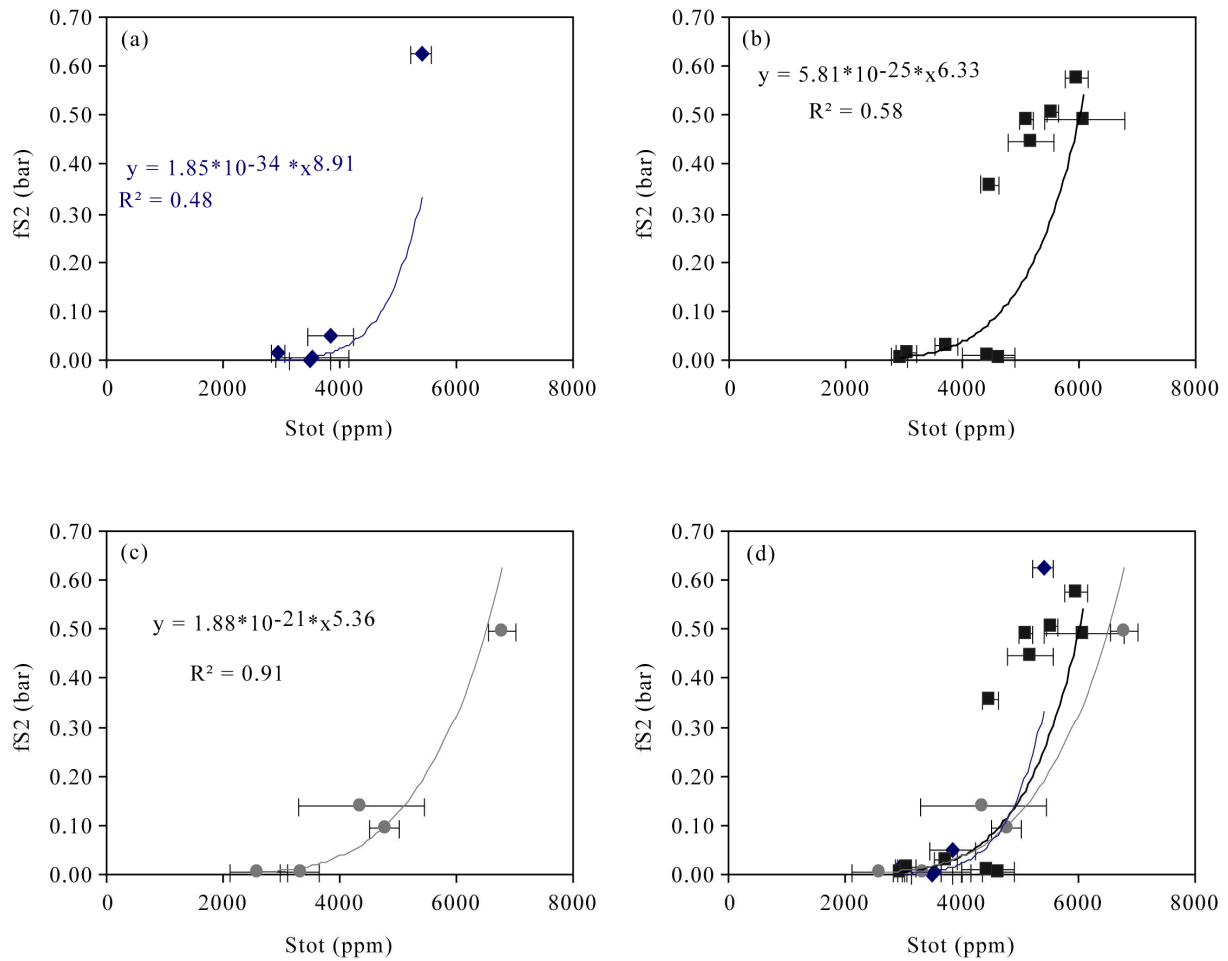


Figure III.6: Sulphur contents in quenched glasses equilibrated at 1200°C versus  $f_{S_2}$  calculated by using an MRK equation of state. a) VES-9, b) ETN-1, c) PST-9, d) all data.

The following regression was defined for the three alkali basaltic compositions:

$$f_{S_2} = 2.127 * \times 10^{14} \times (X_{SO_4^{2-}}^m)^{6.719} \quad \text{with } R^2 = 0.61 \quad (2)$$

Figure III.7 shows that a basaltic melt equilibrated at 1200°C, 1000 bars and at NNO-1 dissolves up to two times less sulphur than a similar glass equilibrated under similar conditions but under oxidized conditions (NNO+2). Again, in each  $f_{O_2}$  domain, there is no compositional effect.

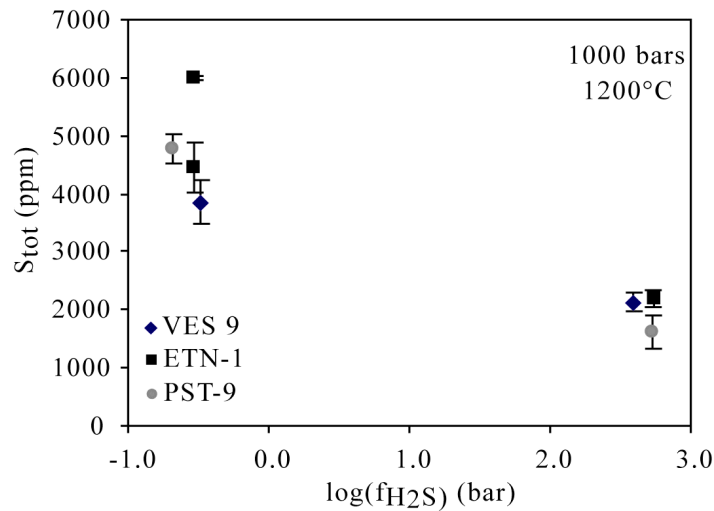


Figure III.7: Sulphur contents in basaltic glasses equilibrated at 1200°C, 1000 bars and NNO-1 and NNO+2.

Only one experiment performed at 1200°C and NNO-1 is available, which makes it difficult to define any relationship between sulphur dissolved in the melt and  $f_{H_2S}$  other than a linear one as shown in figure III.8.

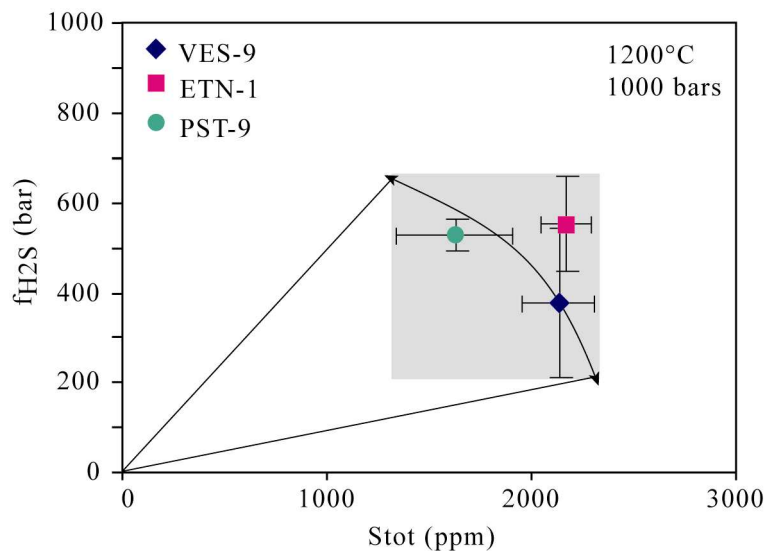


Figure III.8: Sulphur contents in basaltic glasses equilibrated at 1200°C, 1000 bars and NNO-1

Altogether our results showed that under oxidizing conditions the  $SO_2$  is the main sulphur volatile specie controlling the sulphur dissolution in the alkali basaltic melts ( $f_{SO_2} \gg f_{H_2S}, f_{S_2}$ ) while under reducing conditions,  $H_2S$  is the main sulphur volatile specie controlling the sulphur dissolution.



## IV.6 Effect of the temperature

Runs 24#3 and 24#4, performed at 1050°C, 1 kbar and at NNO-1 at sulphur saturation, are compared to run 23#2 to see the effect of the temperature in alkali basaltic melts (ETN-1) in figure III.9.

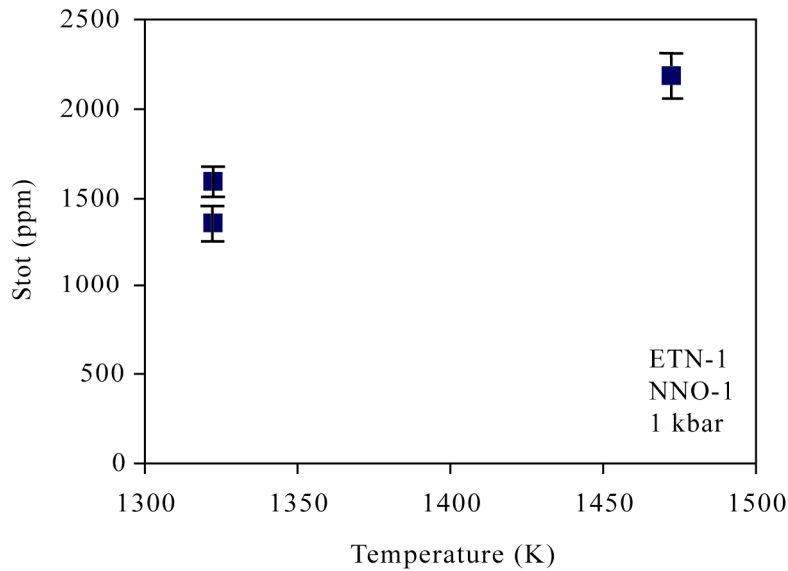


Figure III.9: Sulphur contents in basaltic glasses (ETN-1) equilibrated at 1000 bars and NNO-1.

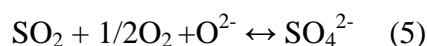
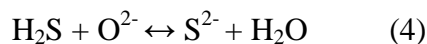
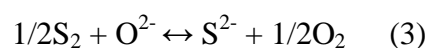
A difference of 800 ppm of S is measured in the ETN-1 basalts, equilibrated at NNO-1 and 1 kbar.

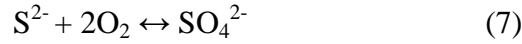
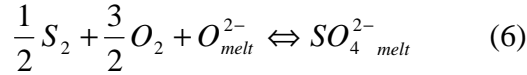
Carroll and Rutherford (1987) and Luhr (1990) showed that there is a positive effect of the temperature on the total sulphur content dissolved in silicate melt.

Carroll and Rutherford (1987) showed that this effect increases between NNO and more oxidizing conditions, and that this effect is cancelled at NNO. They assumed that this effect was the same for the redox conditions below NNO: the higher the temperature and the lower redox conditions, the higher the values of total sulphur content in the silicate melt. Results found here confirm the fact that at NNO-1 a silicate melt dissolves more sulphur at higher temperature.

## IV.7 Mechanisms of sulphur dissolution in basaltic melts

Sulphur dissolution mechanisms can be described by different reactions, assuming that sulphur dissolves under either sulphate or sulphide species (Carroll and Webster, 1994):





Equilibrium constants of these reactions can be calculated according to Ohmoto and Kerrick (1977) can be written as:

$$K_1 = \frac{(f_{O_2})^{1/2} \times a_{S^{2-}}}{(f_{S_2})^{1/2} \times a_{O^{2-}}} \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{f_{H_2O} \times a_{S^{2-}}}{f_{H_2S} \times a_{O^{2-}}} \quad (9)$$

$$K_3 = \frac{a_{SO_4^{2-}}}{(f_{O_2})^{1/2} \times f_{SO_2} \times a_{O^{2-}}} \quad (10)$$

$$K_4 = \frac{a_{SO_4^{2-}}}{f_{S_2}^{1/2} \times f_{O_2}^{3/2} \times a_{O^{2-}}} \quad (11)$$

$$K_5 = \frac{a_{SO_4^{2-}}}{(f_{O_2})^2 \times a_{S^{2-}}} \quad (12)$$

We assumed that  $a_i = X_i$ , where  $a_i$  is the activity of the specie  $i$  dissolved in the melt, and that all sulphur is dissolved as sulphate and sulphide:

$$X_{S_{tot}} = X_{SO_4^{2-}} + X_{S^{2-}} \quad (13).$$

We have attempted to use a universal melt descriptor such as NBO/T as a proxy for the activities of  $O^{2-}$  anions in the melt. However, we were unable to derive consistent relationships using such an approach.

Following Carroll and Rutherford (1988), we assumed that in oxidized runs all sulphur is dissolved as sulphate. Thus, the total sulphur contents shown in figure III.4, III.5 and III.6 correspond to the sulphate.

Then we considered the equilibrium constant  $K_4$  (equation 11) of reaction 4 can be rewritten as:

$$C_{SO_4^{2-}} = \frac{S_{ppm}}{(f_{S_2})^{1/2} (f_{O_2})^{3/2}} \quad (14)$$

Where  $C_{SO_4}$  is the ‘‘sulphate capacity’’ of the melt, and is therefore a function of the melt composition, temperature and pressure (Fincham and Richardson, 1954; Mavrogenes and O’Neill, 1999; O’Neill and Mavrogenes, 2002).  $C_{SO_4}$  is an empirically predictable property. It is a pseudoequilibrium constant which should not be confused with the sulphate solubility at

saturation with another liquid or a solid phase (Moretti and Ottonello, 2005). This relation is available for oxidised conditions assuming that all sulphur is dissolved as sulphate and that the number of anions  $O^{2-}$  greatly exceeds the number of all other anions. Thus, the activity of  $O^{2-}$  is assumed to be constant.

Figure III.9 shows that there exists a linear relation between the  $C_{SO_4}$  parameter and the total pressure, without distinguishing the melt composition. One datum is out of the trend: run40#2. In fact, the water contents measured in this glass was found to be equal to the water solubility at the corresponding total pressure. In run 33#1, the liquid was equilibrated under the same conditions than runs 40#2 and 21#1 but at higher pressure (523 bars). The S content measured in this run is lower than those measured in glasses equilibrated at lower pressures.

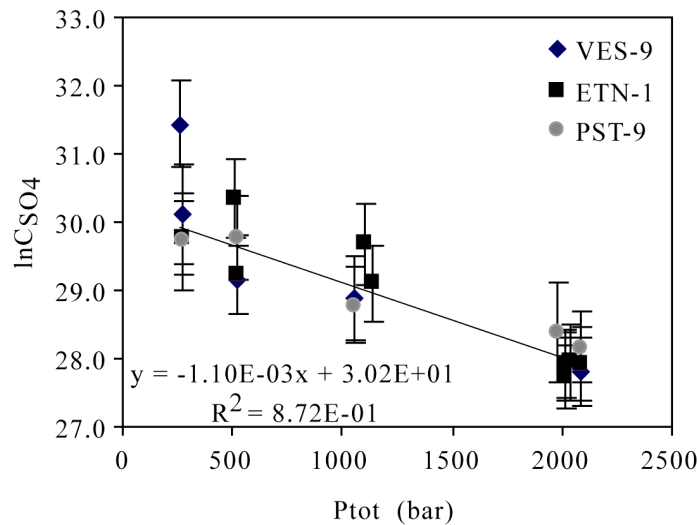


Figure III.10:  $\ln C_{SO_4}$  calculated as explained in the text, versus total pressure.

In the following we derive a simple empirical model, based on reactions 8-12 listed above.

#### IV.7.1 Empirical model

An empirical model of sulphur solubility in hydrous alkali basaltic melts has been developed. With the MRK equation of state calculation, we are able to calculate the fugacity of the different species present in the fluid phase, from the knowledge of different parameters: here, from  $P$ ,  $T$ ,  $f_{H_2O}$  and  $f_{H_2}$ . Thus, the fugacities of different species are inter-dependant. Moreover, from the reactions of sulphur dissolution given above, it appears that there should be a linear correlation between sulphur dissolved in the melt and  $f_{H_2O}$  and  $f_{H_2S}$ , whereas there should be a root square correlation between the sulphur content and  $f_{O_2}$  and the  $f_{S_2}$ .

Thus, we have defined an empirical model to calculate total sulphur content in an alkali basaltic melt taking into account the form of the reactions of sulphur dissolution. Such a model should take into account four independent parameters.

The following simple regression was found to yield satisfactory results:

$$S_{tot} = a_4 \times f_{O_2}^{1/2} + a_6 \times f_{SO_2} + a_7 \times f_{H_2S} + a_8 \times T \quad (15)$$

where the S is the total sulphur content (in ppm) dissolved in the melt,  $f_i$  are the fugacities of  $O_2$ ,  $SO_2$  and  $H_2S$  and T is the temperature in K.

Using this model described here, data of this study are reasonably well reproduced, with a  $R^2 = 0.74$ . The majority of the data is reproduced with less than 10% of error, as shown in figure III.11. The fitted parameters are reported in table III.6.

**Table III.6:** regression coefficients for the empirical model of sulphur contents in alkali basalts.

fSO2	0.67458334
fH2S	1.69687615
fO2	1.39482540E+06
T	0.64690872

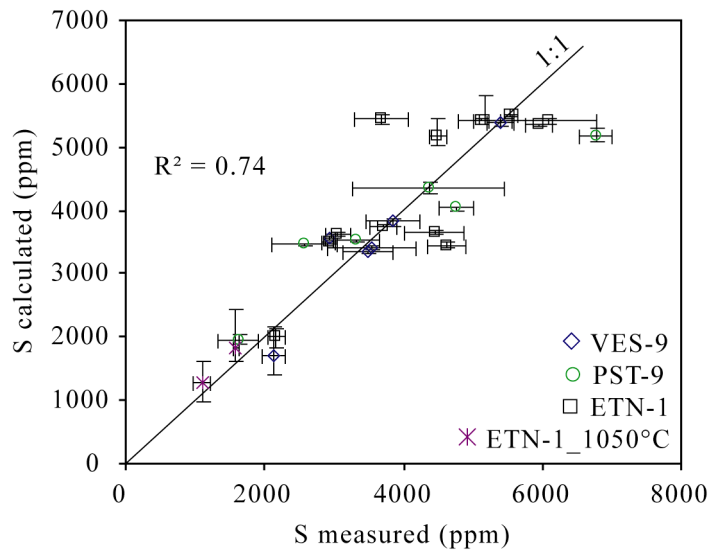


Figure III.11: Comparison between measured and calculated melt sulphur contents with the empirical model for the alkali basalts (VES-9, ETN-1 and PST-9).

Such a model if the fugacities of relevant volatiles species and melt composition are known, we can estimate the melt sulphur contents.

## V Implications and conclusions

The aim of this paper was to acquire experimental data on the sulphur solubility in hydrous basaltic melts. The majority of experiments were performed at 1200°C, under oxidizing conditions, and at constant pressures, from 250 to 2000 bars. Few experiments were performed at 1050°C, at NNO+2, and NNO-1, and few experiments were performed at

1200°C and under reducing conditions. Those data are useful to model the behaviour of sulphur basaltic magmas stored in upper earth crust.

Experiments performed at 1050°C were difficult to exploit, in part because of equilibrium might not have been attained.

Under oxidizing conditions, we assumed that all sulphur content dissolved in the basaltic melts is as  $SO_4^{2-}$ , as in previous works (e.g: Carroll and Webster, 1994).

Finally, we have determined a relationship between sulphur dissolved in hydrous alkali basaltic melts and some intensive parameters. No compositional effect (i.e: alkali) on sulphur contents in those melts was observed. The main volatile specie controlling the sulphur contents in hydrous basaltic melts at 1200°C and under oxidizing conditions ( $f_{O_2} = NNO+2$ ) is  $SO_2$ . At 1200°C, under oxidizing conditions, the following simple relationship holds:

$$f_{SO_2} = 1.368 \times 10^{11} \times (X_{SO_4^{2-}}^m)^{3.539}, \text{ with } R^2 = 0.61 \quad (16)$$

The few experiments performed under reducing conditions, showed that sulphur contents are lower (less than 2000ppm at 1000 bars).

An empirical model predicting sulphur content was drawn, taking into account of the water dissolved in the melt, and the fugacities of different sulphur species as  $f_{SO_2}$ ,  $f_{H_2S}$ ,  $f_{S_2}$  in addition to  $f_{O_2}$  :

$$S_{tot} = a_4 \times f_{O_2}^{1/2} + a_6 \times f_{SO_2} + a_7 \times f_{H_2S} + a_8 \times T \quad (17)$$

The experimental data are reproduced with less than 25% of errors.

**References:**

- Baker LL, Rutherford MJ (1996) Sulphur diffusion in rhyolite melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 123(4):335-344
- Carroll MR, Rutherford MJ (1985) Sulfide and sulphate saturation in hydrous silicate melts. *Journal of Geophysical Research* 90:C601-C612
- Carroll MR, Rutherford MJ (1987) The stability of igneous anhydrite. Experimental results and implications for sulphur behaviour in the 1982 El-Chichon trachyandesite and other evolved magmas. *Journal of Petrology* 28(5):781-801
- Carroll MR, Rutherford MJ (1988) Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation-state. Results from measured wavelength shifts of sulphur X-rays. *American Mineralogist* 73(7-8):845-849
- Carroll MR, Webster JD (1994) Solubilities of sulphur, noble-gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas. In: *Volatiles in Magmas*, vol 30. Mineralogical Soc America, Washington, pp 231-279
- Clemente B, Scaillet B, Pichavant M (2004) The solubility of sulphur in hydrous rhyolitic melts. *Journal of Petrology* 45(11):2171-2196
- Connolly J. W. D. and Haughton D. R. (1972) The valence of sulfur in glass of basaltic composition formed under low oxidation potential. *Am. Mineral.* **57**, 1515–1517.
- Di Carlo I, Pichavant M, Rotolo SG, Scaillet B (2006) Experimental crystallization of a high-K arc basalt: The golden pumice, Stromboli volcano (Italy). *Journal of Petrology* 47(7):1317-1343
- Fincham C. J. B. and Richardson F. D. (1954) The behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts. *Proc. R. Soc. (London)*, 223A, 40-62.
- Freda C, Baker DR, Scarlato P (2005) Sulfur diffusion in basaltic melts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 69(21):5061-5069
- Holloway J.R., Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids. In: D.G. Fraser, Editor, *Thermodynamics in Geology*, Dordrecht-Holland (1977), 161–181.
- Holloway JR (1987) Igneous fluids. *Reviews in Mineralogy* 17:211-233
- Holloway JR, Pan V, Gudmundsson G (1992) High-pressure fluid-absent melting experiments in the presence of graphite. Oxygen fugacity, ferric ferrous ratio and dissolved CO<sub>2</sub>. *European Journal of Mineralogy* 4(1):105-114
- Jugo PJ, Luth RW, Richards JP (2005) An experimental study of the sulfur content in basaltic melts saturated with immiscible sulfide or sulfate liquids at 1300 degrees C and 1 center dot 0 GPa. *Journal of Petrology* 46(4):783-798
- Lesne P, Scaillet B, Pichavant M, Iacono-Marziano G, Beny JM (in prep.) The water solubility in alkali basalts from Italy: an experimental study

- Lesne P, Scaillet B, Pichavant, Beny JM (in prep.) The carbon dioxide solubility in alkali basalts: an experimental study
- Luhr JF (1990) Experimental phase-relations of water-saturated and sulphur saturated arc magmas and the 1982 eruptions of El Chichon volcano. *Journal of Petrology* 31(5):1071-1114
- Marianelli P, Sbrana A, Metrich N, Cecchetti A (2005) The deep feeding system of Vesuvius involved in recent violent strombolian eruptions. *Geophysical Research Letters* 32(2):4
- Matthews SJ, Moncrieff DHS, Carroll MR (1999) Empirical calibration of the sulphur valence oxygen barometer from natural and experimental glasses: method and applications. *Mineralogical Magazine* 63(3):421-431
- Mavrogenes JA, O'Neill HSC (1999) The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 63(7-8):1173-1180
- Metrich N, Clocchiatti R (1996) Sulfur abundance and its speciation in oxidized alkaline melts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 60(21):4151-4160
- R. Moretti, P. Papale, G. Ottonello, A model for the saturation of C–O–H–S fluids in silicate melts, in: C. Oppenheimer, D.M. Pyle, J. Barclay (Eds.), *Volcanic Degassing*, Geological Society of London Special Publication 213 (2003) 81–101.
- Moretti R, Ottonello G (2005) Solubility and speciation of sulfur in silicate melts: The Conjugated Toop-Samis-Flood-Grjotheim (CTSFG) model. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 69(4):801-823
- Muncill G.E. Lasaga A.C. (1987) Crystal-growth kinetics of plagioclase in igneous systems; one-atmosphere experiments and application of a simplified growth model. *American Mineralogist* 72: 299 - 311.
- Mysen B.O. and Richet P. (2005). *Developments in geochemistry, vol. 10. Melts and Glass Structure. Basic Concepts. Chapter 4: 101-129.*
- Mysen B.O. and Richet P. (2005). *Developments in geochemistry, vol. 10. Volatiles-The system C-O-H-S. Chapter 15: 461-482*
- O'Neill HSC, Mavrogenes JA (2002) The sulfide capacity and the sulfur content at sulfide saturation of silicate melts at 1400 degrees C and 1 bar. *Journal of Petrology* 43(6):1049-1087
- Ohmoto H. and Kerrick D. (1977) Devolatilization equilibria in graphitic systems. *American Journal of Science* 277: 1013-1044.
- Richet P, Whittington A, Holtz F, Behrens H, Ohlhorst S, Wilke M (2000) Water and the density of silicate glasses. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 138(4):337-347

- Roggensack K, Hervig RL, McKnight SB, Williams SN (1997) Explosive basaltic volcanism from Cerro Negro volcano: Influence of volatiles on eruptive style. *Science* 277(5332):1639-1642
- Scaillet B, Pichavant M (2005) A model of sulphur solubility for hydrous mafic melts: application to the determination of magmatic fluid compositions of Italian volcanoes. *Annals of Geophysics* 48(4-5):671-698
- Scaillet B, Pichavant M, Roux J, Humbert G, Lefevre A (1992) Improvements of the shaw membrane technique for measurement and control of fH<sub>2</sub> at high temperatures and pressures. *American Mineralogist* 77(5-6):647-655
- Shi PF, Saxena SK (1992) Thermodynamic modelling of the C-H-O-S fluid system. *American Mineralogist* 77(9-10):1038-1049
- Sisson TW, Grove TL (1993) Temperatures and H<sub>2</sub>O contents of low MgO high-alumina basalts. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 113(2):167-184
- Wallace PJ (2001) Volcanic SO<sub>2</sub> emissions and the abundance and distribution of exsolved gas in magma bodies. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 108(1-4):85-106
- Wallace PJ, Carmichael ISE (1994) S-speciation in submarine basaltic glasses as determined by measurements of SK-alpha X-ray wavelength shifts. *American Mineralogist* 79(1-2):161-167





Ces trois premières parties ont permis d'étudier séparément le comportement des espèces volatiles majeures présentes dans les systèmes basaltiques alcalins italiens et d'écrire les lois de solubilités des espèces volatiles. Nous avons montré que les alcalins ont une faible influence sur la solubilité de l'eau dans les basaltes alcalins, et que cet effet est visible à partir de 1000 bars, et qu'il augmente avec la pression. Leur influence est prépondérante sur la solubilité du CO<sub>2</sub>.

Pour la gamme de composition des basaltes alcalins qui nous est donnée ici, il ne nous a pas été permis de montrer un quelconque effet de la compositions sur la solubilité du soufre dans les liquides hydratés.

A partir de la loi de solubilité du soufre définie ici pour les trois compositions, nous avons pu écrire un modèle empirique dépendant uniquement de la température, de la  $f_{O_2}$  du système, et des fugacités des espèces soufrées (SO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S).

Il s'agit à présent d'étudier le comportement de ces espèces dans ces mêmes basaltes alcalins, lorsqu'elles sont toutes présentes, et de voir l'influence d'une espèce sur une autre.



**Chapitre IV: Mise à l'équilibre des liquides basaltiques  
italiens avec une phase fluide C-H-O-S**



## **I Techniques expérimentales**

### **I.1 Matériel de départ**

Pour les expériences pour lesquelles un liquide basaltique est mis en équilibre avec une phase fluide C-H-O-S, nous avons utilisé une poudre basaltique (VES-9, ETN-1, PST-9) contenant 1% de soufre total. Le soufre a été ajouté sous forme de pyrrhotite. Entre 0.5 et 2% de CO<sub>2</sub> ont été ajoutés, en quantité croissante selon la pression expérimentale voulue. Contrairement aux expériences réalisées dans le système C-O-H, l'oxalate d'argent n'a pu être utilisé pour l'ajout du CO<sub>2</sub> dans les capsules. En effet, le soufre réagit avec l'argent pour former un précipité de sulfure ou de sulfate d'argent. Donc nous avons fait le choix d'ajouter du CO<sub>2</sub> sous forme de carbonate de potassium (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), produisant ainsi des basaltes fortement potassiques (jusqu'à 10wt% de K<sub>2</sub>O dans les verres expérimentaux pour les verres du Vésuve). Les quantités d'eau ajoutées varient entre 1 et 3wt%, toujours selon la pression expérimentale désirée.

### **I.2 Capsules**

L'ensemble des expériences est réalisé dans des capsules en platine. Toutes les capsules mesurent 2 cm de hauteur, et ont un diamètre interne de 2.5 mm et un diamètre externe de 2.9 mm. Le désavantage de l'utilisation de telles capsules est qu'au bout de quelques heures, le fer du liquide réagit avec le platine de la capsule afin de former un alliage fer-platine. Cette perte en fer est cependant minimisée par le fait que le soufre est ajouté sous forme de pyrrhotite. Le platine semble donc un meilleur matériau que les capsules Au-Pd qui se sont avérées particulièrement sensibles à l'ajout de soufre (les capsules deviennent poreuses).

### **I.3 Les conditions expérimentales**

L'ensemble des expériences est réalisé en conditions oxydantes : la fugacité d'oxygène est de NNO+2, ce qui correspond à la fugacité d'oxygène intrinsèque de l'autoclave. Toutes les expériences sont menées à 1200°C, afin d'obtenir un verre sans aucun cristal, et sont réalisées à pression constante, à 250, 500, 1000 et 2000 bars.

L'ensemble des expériences et des conditions expérimentales explorées sont reportées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Conditions expérimentales.

Charge	Composition	Capsule	wt % H <sub>2</sub> O chargé	wt % CO <sub>2</sub> chargé <sup>(a)</sup>	S (ppm) chargé <sup>(b)</sup>
Expérience 38 : 2105 bars, 1200°C, f <sub>H2</sub> = 0 bars, 4h					
Run38 #1	VES-9	Pt	3.13	1.95	9972
Run38 #2	ETN-1	Pt	3.06	1.23	10392
Run38 #3	PST-9	Pt	2.48	2.01	10011
Expérience 39 : 1017 bars, 1200°C, f <sub>H2</sub> = 0 bars, 4h30					
Run39 #1	VES-9	Pt	2.61	1.59	10001
Run39 #2	ETN-1	Pt	3.10	1.41	9996
Run39 #3	PST-9	Pt	2.78	1.63	9915
Expérience 40 : 264 bars, 1200°C, f <sub>H2</sub> = 0 bars, 4h					
Run40 #3	VES-9	Pt	1.45	0.89	10021
Run40 #4	ETN-1	Pt	1.81	0.61	9988
Run40 #5	PST-9	Pt	1.27	0.70	10189
Expérience 45 : 500 bars, 1200°C, f <sub>H2</sub> = 0 bars, 4h					
Run45 #1	VES-9	Pt	2.23	0.99	9947
Run45 #2	ETN-1	Pt	2.38	1.08	9938
Run45 #3	PST-9	Pt	2.19	0.99	10149

<sup>(a)</sup> : CO<sub>2</sub> ajouté sous forme de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

<sup>(b)</sup> : S ajouté sous forme de FeS

## II Résultats

### II.1 Les verres

Les verres synthétisés ont une couleur brune et sont translucides. Beaucoup présentent cependant des bulles inframicroniques, le plus souvent réparties vers les bords des échantillons, mais dont l'abondance n'excède pas 0.1 % du volume global. Les charges 45#2 et 45#3 ont des cristaux de magnétites, dont la taille atteint le micron, et dont l'abondance est estimée à 30% environ dans la charge 45#2 et 15% dans la charge 45#3. On observe des cristaux de trempe en forme de petites baguettes de taille inframicronique uniquement dans la charge 39#2.

Si lors de l'ouverture des capsules, il se produit un dégazage, nous considérons que l'expérience était à saturation en phase fluide. Pour toutes les expériences reportées ici, un dégazage a eu lieu lors de l'ouverture des capsules.

### II.2 Éléments majeurs

Les résultats sont présentés dans le tableau IV.2. La composition finale des verres basaltiques est comparable à la composition initiale des basaltes, excepté pour les teneurs en potassium et

en fer. En effet, le CO<sub>2</sub> a été ajouté sous forme de carbonate de potassium, si bien que l'ajout de 2 wt% de CO<sub>2</sub> au basalte initial provoque une augmentation de 4 wt% de K<sub>2</sub>O dans le verre final. Ainsi, si l'on considère que les verres de départ contiennent respectivement 5.55, 1.98 et 1.90 wt% de potassium pour le Vésuve, l'Etna et le Stromboli, les teneurs en potassium augmentent de deux à trois fois en comparaison aux teneurs initiales en potassium.

Les teneurs en fer se trouvent aussi modifiées, mais à moindre échelle. En effet, les expériences sont menées dans des capsules en platine dont on sait qu'elles réagissent avec le fer pour former un alliage Fe-Pt. Cependant, le soufre est ajouté sous forme de pyrrhotite, si bien qu'il, va compenser la perte en fer due à la formation de l'alliage Fe-Pt. Ainsi les teneurs en fer dans les verres varient à plus ou moins 10% par rapport à la teneur initiale en fer dans les basaltes.

Les déviations standards, mesurées sur l'ensemble des oxydes majeurs, sont inférieures à 10%. Les déviations standards les plus importantes ont été mesurées pour le SiO<sub>2</sub> et le FeO<sub>tot</sub>, mais sont toujours inférieures à 0.60%.



Tableau IV.2 : résultats expérimentaux obtenus sur les verres du Vésuve, de l'Etna et du Stromboli

P (bar)	T (°C)	Run	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>tot</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	%FeO <sup>(a)</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>tot</sub> <sup>(b)</sup> wt%	H <sub>2</sub> O <sub>mol</sub> wt%	OH wt%	CO <sub>2</sub> (ppm)	S <sub>tot</sub> (ppm)
VES-9																		
2105	1473	Run38#1	46.93 <i>0.17</i>	0.93 <i>0.02</i>	13.52 <i>0.11</i>	8.03 <i>0.44</i>	0.12 <i>0.08</i>	6.81 <i>0.17</i>	12.41 <i>0.13</i>	1.94 <i>0.14</i>	9.31 <i>0.19</i>	11.25 <i>0.33</i>	106	2.97 <i>0.04</i>	1.74 <i>0.02</i>	1.23 <i>0.04</i>	3610 <i>356</i>	5764 <i>76</i>
1017	1473	Run39#1	48.31 <i>0.42</i>	0.89 <i>0.04</i>	13.66 <i>0.15</i>	7.45 <i>0.16</i>	0.14 <i>0.08</i>	6.90 <i>0.10</i>	12.09 <i>0.36</i>	1.83 <i>0.06</i>	8.71 <i>0.15</i>	10.54 <i>0.21</i>	99	1.01 <i>0.17</i>	0.45 <i>0.12</i>	0.56 <i>0.06</i>	973 <i>48</i>	3982 <i>198</i>
264	1473	Run40#3	48.62 <i>0.31</i>	0.99 <i>0.13</i>	13.93 <i>0.22</i>	7.41 <i>0.33</i>	0.11 <i>0.05</i>	6.87 <i>0.13</i>	12.35 <i>0.22</i>	1.82 <i>0.07</i>	7.90 <i>0.20</i>	9.72 <i>0.27</i>	98	1.08 <i>0.08</i>	0.35 <i>0.04</i>	0.73 <i>0.09</i>	48 <i>5</i>	4013 <i>429</i>
500	1473	Run45#1	48.48 <i>0.53</i>	1.02 <i>0.09</i>	13.90 <i>0.16</i>	8.17 <i>0.53</i>	0.14 <i>0.06</i>	7.08 <i>0.16</i>	12.33 <i>0.56</i>	1.82 <i>0.23</i>	7.06 <i>0.18</i>	8.87 <i>0.42</i>	108	0.63 <i>0.13</i>	0.24 <i>0.13</i>	0.39 <i>0.02</i>	476 <i>76</i>	3629 <i>137</i>
ETN-1																		
2105	1473	Run38#2	47.38 <i>0.41</i>	1.71 <i>0.09</i>	15.71 <i>0.24</i>	11.12 <i>0.15</i>	0.19 <i>0.05</i>	6.40 <i>0.22</i>	10.10 <i>0.15</i>	3.27 <i>0.13</i>	4.11 <i>0.11</i>	7.38 <i>0.24</i>	109	2.61 <i>0.08</i>	1.38 <i>0.04</i>	1.23 <i>0.05</i>	692 <i>62</i>	5832 <i>96</i>
1017	1473	run39#2	46.96 <i>0.27</i>	1.73 <i>0.11</i>	15.70 <i>0.20</i>	10.52 <i>0.52</i>	0.28 <i>0.09</i>	6.49 <i>0.08</i>	9.79 <i>0.18</i>	3.27 <i>0.12</i>	5.27 <i>0.16</i>	8.54 <i>0.27</i>	103	1.63 <i>0.10</i>	0.72 <i>0.06</i>	0.91 <i>0.04</i>	445 <i>44</i>	4524 <i>82</i>
264	1473	Run40#4	48.21 <i>0.54</i>	1.71 <i>0.14</i>	16.08 <i>0.29</i>	9.73 <i>0.61</i>	0.18 <i>0.13</i>	6.76 <i>0.18</i>	10.78 <i>0.38</i>	3.41 <i>0.17</i>	3.15 <i>0.61</i>	6.55 <i>0.78</i>	96	1.15 <i>0.06</i>	0.45 <i>0.02</i>	0.71 <i>0.07</i>	b.d.	2553 <i>241</i>
500	1473	Run45#2	48.91 <i>0.27</i>	1.72 <i>0.10</i>	15.97 <i>0.12</i>	8.59 <i>0.39</i>	0.16 <i>0.06</i>	6.44 <i>0.18</i>	10.55 <i>0.19</i>	3.33 <i>0.11</i>	4.33 <i>0.11</i>	7.66 <i>0.22</i>	85	0.69 <i>0.06</i>	0.12 <i>0.07</i>	0.57 <i>0.01</i>	112 <i>74</i>	3915 <i>89</i>
PST-9																		
2105	1473	Run38#3	48.10 <i>0.23</i>	0.81 <i>0.08</i>	14.10 <i>0.34</i>	8.81 <i>0.08</i>	0.19 <i>0.12</i>	8.27 <i>0.16</i>	11.92 <i>0.28</i>	2.21 <i>0.06</i>	5.59 <i>0.09</i>	7.80 <i>0.15</i>	115	2.81 <i>0.16</i>	1.43 <i>0.09</i>	1.38 <i>0.09</i>	1734 <i>45</i>	5865 <i>78</i>
1017	1473	Run39#3	49.00 <i>0.30</i>	0.87 <i>0.07</i>	14.66 <i>0.13</i>	7.89 <i>0.24</i>	0.12 <i>0.09</i>	8.47 <i>0.15</i>	12.33 <i>0.20</i>	2.48 <i>0.08</i>	4.18 <i>0.10</i>	6.66 <i>0.17</i>	103	1.48 <i>0.10</i>	0.52 <i>0.07</i>	0.97 <i>0.03</i>	413 <i>26</i>	5379 <i>233</i>
264	1473	Run40#5	50.09 <i>0.33</i>	0.85 <i>0.10</i>	14.83 <i>0.20</i>	7.55 <i>0.56</i>	0.14 <i>0.08</i>	8.47 <i>0.09</i>	12.47 <i>0.22</i>	2.24 <i>0.09</i>	3.35 <i>0.11</i>	5.58 <i>0.21</i>	98	0.92 <i>0.04</i>	0.28 <i>0.07</i>	0.64 <i>0.06</i>	b.d.	1776 <i>182</i>
500	1473	Run45#3	49.30 <i>0.35</i>	0.86 <i>0.05</i>	14.72 <i>0.13</i>	8.35 <i>0.35</i>	0.19 <i>0.14</i>	8.30 <i>0.17</i>	12.31 <i>0.27</i>	2.13 <i>0.08</i>	3.83 <i>0.27</i>	5.96 <i>0.36</i>	109	0.66 <i>0.03</i>	0.19 <i>0.04</i>	0.47 <i>0.03</i>	226 <i>23</i>	4725 <i>176</i>

Les éléments majeurs sont donnés en pourcentages poids, normalisés à 100% anhydre. Nombres en italique: déviations standards. b.d.: (below detection limit), en dessous du seuil de détection. Pour les calculs, les teneurs en CO<sub>2</sub> en dessous du seuil de détection sont supposées égales à 20 ppm. <sup>(a)</sup> proportion de FeO conservé par rapport aux teneurs en FeO dans les verres de départ, calculée selon:  $100 \cdot \text{FeO}_{\text{glass}} / \text{FeO}_{\text{starting glass}}$ , avec FeO<sub>starting glass</sub> reportés dans les tableaux de compositions de départ dans les parties I, II et III. <sup>(b)</sup> mesures FTIR.

### II.3 Teneurs en eau

Les teneurs en eau mesurées varient proportionnellement avec la pression totale à laquelle les verres ont été synthétisés. Il y a peu de différences de teneurs en eau entre les trois basaltes à chacune des pressions expérimentales considérées (figure IV.1). Ainsi, les teneurs varient entre 0.7 wt% pour le Vésuve à 500 bars et 2.97 wt% à 2000 bars. A 250 bars, les teneurs en eau dans le Vésuve, l'Etna et le Stromboli sont toutes légèrement supérieures aux teneurs en eau dans les charges expérimentales obtenues à 500 bars. Les valeurs obtenues de teneurs en eau sont pratiquement égales aux valeurs en solubilité d'eau.

Si on observe l'évolution des rapports  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  avec la pression expérimentale, les rapports des trois compositions convergent tous vers la même valeur.

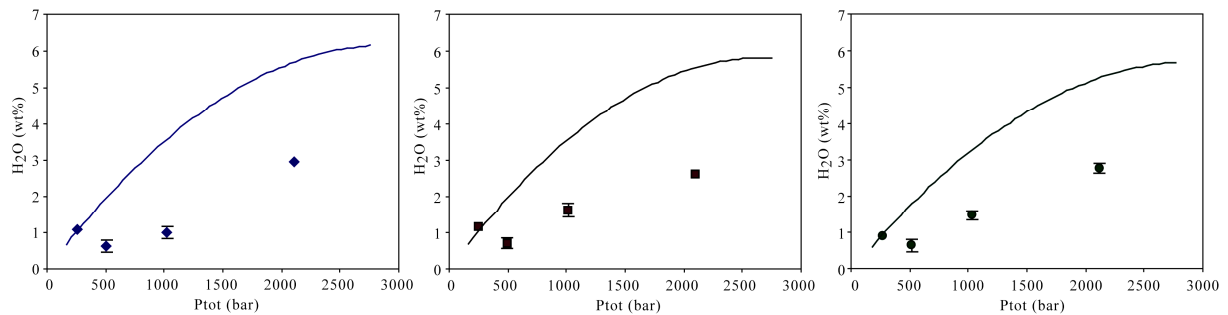


Figure IV.1 : Teneurs en eau mesurées dans les verres trempés équilibrés avec une phase fluide C-H-O-S. a) VES-9 ; b) ETN-1 ; c) PST-9.

### II.4 Teneurs en $\text{CO}_2$

Les teneurs en  $\text{CO}_2$  mesurées (sous forme de groupes carbonatés  $\text{CO}_3^{2-}$ ) varient avec la pression. Ainsi, aux plus basses pressions, soit 250 bars, les teneurs mesurées sont de 48 ppm pour le Vésuve, et en dessous du seuil de détection pour l'Etna et le Stromboli, les basaltes les moins alcalins, soit moins de 20ppm de  $\text{CO}_2$  dissout dans ces verres. Les déviations standards des mesures effectuées sont autour de 20%. Ces déviations standards sont relativement élevées et peuvent être imputées à la difficulté de traitement des spectres infrarouges, notamment à la difficulté de tracer le « background », évoquée précédemment dans la partie concernant le  $\text{CO}_2$ .

Les valeurs obtenues (figure IV.2) dans les verres du Vésuve et du Stromboli à 500 et 1000 bars, sont très proches solubilités du  $\text{CO}_2$ . En revanche, les valeurs obtenues dans ces mêmes verres à 2000 bars sont largement au-dessus de la solubilité définie dans le système C-O-H précédemment discuté. Ainsi, le Vésuve présente une teneur en  $\text{CO}_2$  70% plus élevée que la solubilité du  $\text{CO}_2$  prévue à 2000 bars. De même, les teneurs en  $\text{CO}_2$  mesurées dans le PST-9

sont supérieures de 40% à la solubilité du CO<sub>2</sub> obtenue à 2000 bars dans un basalte du Stromboli. Cet effet est bien évidemment dû à des teneurs en K<sub>2</sub>O élevées, qui exercent un rôle prédominant dans la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les liquides basaltiques, comme nous l'avons montré dans le chapitre II.

Concernant les teneurs en CO<sub>2</sub> obtenues dans les verres de l'Etna, elles sont systématiquement inférieures à la solubilité du CO<sub>2</sub> définie la composition sans K<sub>2</sub>O ajouté.

PST-9 et ETN-1 ont des teneurs en K<sub>2</sub>O initiales équivalentes. Or à quantités d'eau, de soufre et de CO<sub>2</sub> équivalentes ajoutées, la teneur en CO<sub>2</sub> finale mesurée dans le verre de l'Etna est inférieure à la solubilité du CO<sub>2</sub>, contrairement aux résultats trouvés dans le verre du Stromboli. Cependant, si l'on compare la quantité finale de K<sub>2</sub>O dans ces deux verres, on remarque que la quantité de K<sub>2</sub>O est multipliée par trois dans le Stromboli par rapport à sa teneur initiale, tandis qu'elle n'est multipliée que par deux dans le verre de l'Etna. Le fait que la composition initiale de l'Etna dissolvent moins de K<sub>2</sub>O que celle du Stromboli est une observation intéressante, mais non encore expliquée.

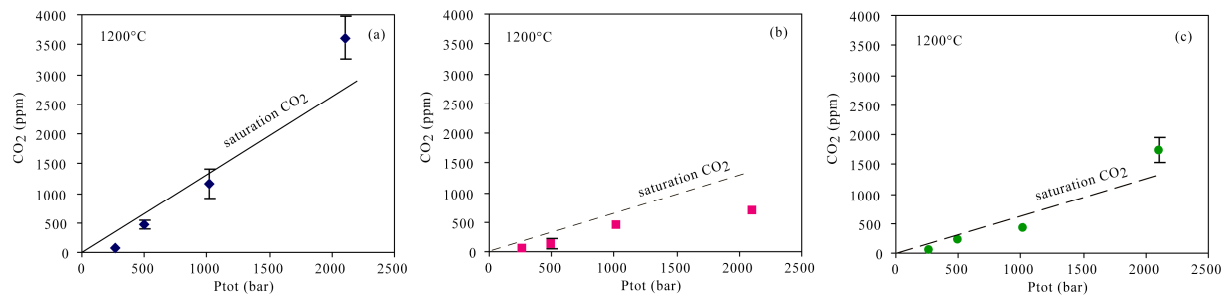


Figure IV. 2 : Teneurs en CO<sub>2</sub> mesurées dans les verres trempés équilibrés avec une phase fluide C-H-O-S. a) VES-9 ; b) ETN-1 ; c) PST-9.

## II.5 Teneurs en soufre

Les déviations standards mesurées sont toujours inférieures à 10%, excepté pour les verres synthétisés à 250 bars, pour lesquels les déviations standards mesurées sont proches de 15%. Nous pouvons considérer que le soufre est dissout de façon homogène dans chacun des verres expérimentaux.

Le soufre est mesuré sous forme de soufre total sans distinction entre les sulfates ( $SO_4^{2-}$ ) et les sulfures (S<sup>-</sup>). Cependant, comme l'ont montré de nombreux travaux (e.g. Carroll et Rutherford, 1988), on suppose qu'à des fugacités d'oxygène proches de NNO+2, tout le soufre est sous forme de sulfates ( $SO_4^{2-}$ ). Les teneurs en soufre ont tendance à augmenter avec la pression (figure IV.3), convergeant autour de 5800 ppm de soufre dans chacun des verres basaltiques synthétisés à 2000 bars. Tandis qu'aux autres pressions (à 1000, 500 et 250 bars)

on observe une dispersion des données entre les trois compositions basaltiques. Ainsi à 250 bars, la composition PST-9 contient moins de 2000 ppm de soufre total tandis que VES-9 en contient 4000 ppm, soit plus du double. De plus, dans l'intervalle de pression 250-1000 bars, la variation des teneurs en soufre est de l'ordre de 400 ppm pour le Vésuve, tandis qu'elle est de l'ordre de 2000 ppm pour l'Etna et de plus de 3500 ppm pour le Stromboli.

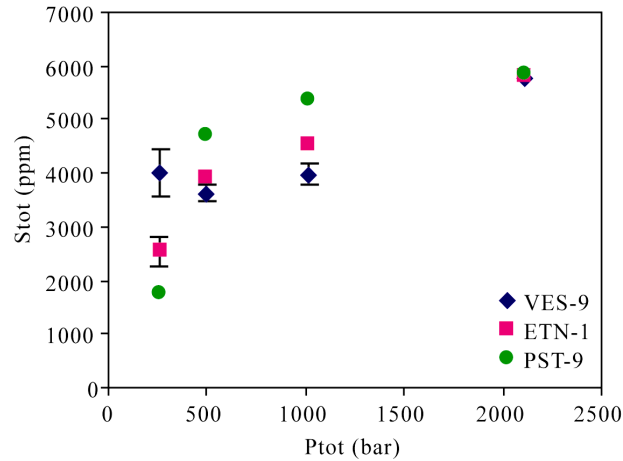


Figure IV. 3 : Teneurs en soufre total mesurées dans les verres trempés équilibrés avec une phase fluide C-H-O-S.

L'effet de pression sur les concentrations apparaît ainsi moins fort pour les compositions de basaltes riches en alcalins (Vésuve).

Il serait cependant dangereux de conclure que la pression est le facteur déterminant de ces variations. En effet, nous n'avons pour l'instant pas d'indications sur les variations des fugacités des espèces soufrées dans cette série d'expériences, point sur lequel nous reviendrons plus tard.

D'une manière générale, les teneurs en soufre mesurées dans les verres basaltiques équilibrés avec une phase fluide C-O-H-S sont comparables à celles mesurées dans les verres basaltiques avec une phase fluide H-O-S dans des conditions de températures, d'oxydoréduction et de pressions similaires (figures IV.4).

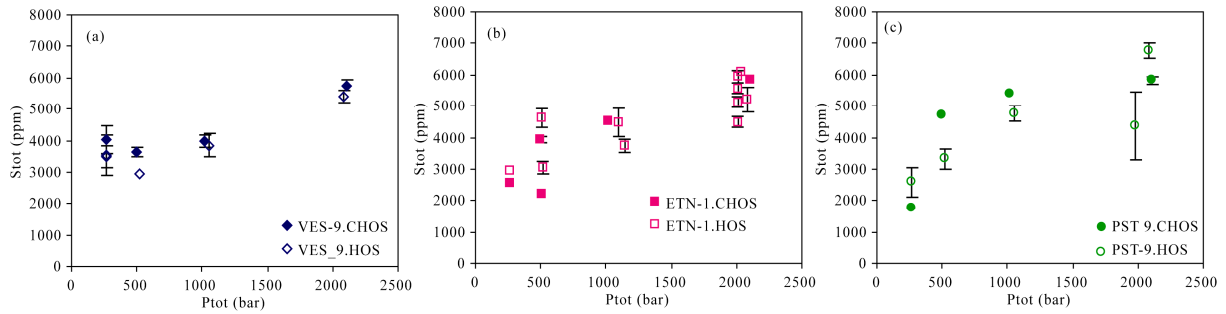


Figure IV.4 : Comparaison des teneurs en soufre mesurées dans les verres équilibrés avec une phase fluide H-O-S et une phase fluide C-H-O-S. a) VES-9 ; b) ETN-1 ; c) PST-9.

Dans le détail, dans le cas du Vésuve (figure IV.4 a) on note que les teneurs en soufre dans le système C-O-H-S sont systématiquement supérieures (+ 100 et 700 ppm) aux teneurs en soufre mesurées dans le système H-O-S. Dans le cas de l'Etna (figure IV.4b), les teneurs en soufre sont similaires dans les deux systèmes. De même, les teneurs en soufre dans les verres du Stromboli (figure IV.4c) dans le système C-O-H-S et H-O-S sont comparables.

Il faut souligner que cette observation est remarquable. En effet, l'ajout de CO<sub>2</sub> au système H-O-S (à teneurs initiales en H<sub>2</sub>O et S équivalentes) aurait du provoquer une diminution significative des teneurs en S dissout dans le bain silicaté si le CO<sub>2</sub> avait eu un simple effet de dilution (diminution des fugacités) sur les autres constituants de la phase fluide. On peut d'ores et déjà dire que ces observations expérimentales suggèrent des relations complexes entre le CO<sub>2</sub> et le S, soit dans la phase gazeuse, soit dans la phase liquide silicatée, ou encore dans les deux.

## II.6 Rapport des espèces volatiles dans les liquides silicatés

Il existe une relation linéaire entre le rapport entre l'eau et les espèces carbonatées dans la phase fluide et dans la phase liquide (figure IV.5). Toutefois ces relations sont différentes d'une composition à une autre. En effet, la pente décrite par ces rapports dans les deux phases est beaucoup plus importante pour la composition de l'Etna ( $\alpha = 108$ ) que pour la composition du Stromboli ( $\alpha = 86$ ) ou encore que pour celle du Vésuve ( $\alpha = 42$ ). Ceci est du aux lois de solubilité contrastées du CO<sub>2</sub> dans ces différents liquides silicatés.

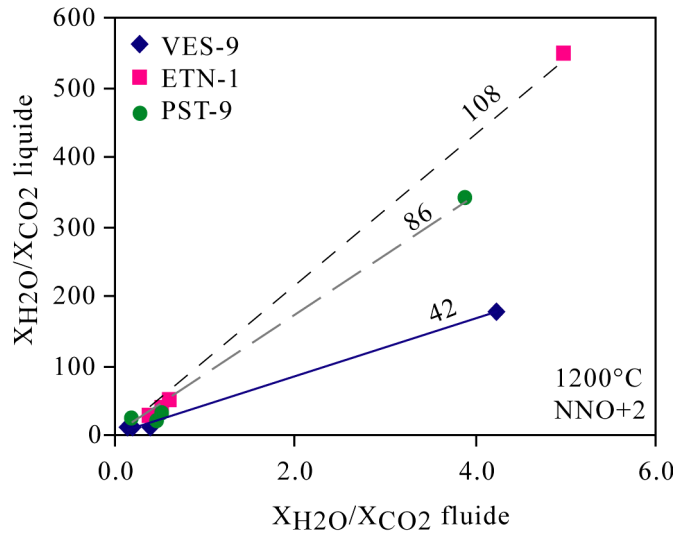


Figure IV.5 : rapports des fractions molaires de l'eau et des espèces carbonatées entre la phase liquide et la phase fluide, pour les trois compositions de basaltes alcalins étudiés, à 1200°C et NNO+2.

Les relations linéaires existantes entre les rapports des fractions molaires des espèces carbonatées et des espèces sulfurées ( $S_{tot}$ ) (figure IV.6) sont similaires pour ETN-1 et PST-9 (en excluant les données pour la charge 38#3, voir les explications dans la partie concernant les fugacités), tandis que les données obtenues pour VES-9 présentent une dispersion importante ( $R^2 = 0.14$ ), en excluant la charge 38#1 (voir les explications dans la partie concernant les fugacités). Précédemment, nous avons vu que les teneurs en  $CO_2$  dans les charges VES-9 étaient beaucoup plus importantes que dans les charges ETN-1 et PST-9, et que le comportement du soufre dans les verres VES-9 était légèrement différent de celui dans les verres ETN-1 et PST-9 (faible dispersion des données entre 250 et 1000 bars). La dispersion des données obtenues sur les verres trempés de la composition VES-9 pourrait refléter la différence de comportement des espèces carbonées et sulfurées observée précédemment.

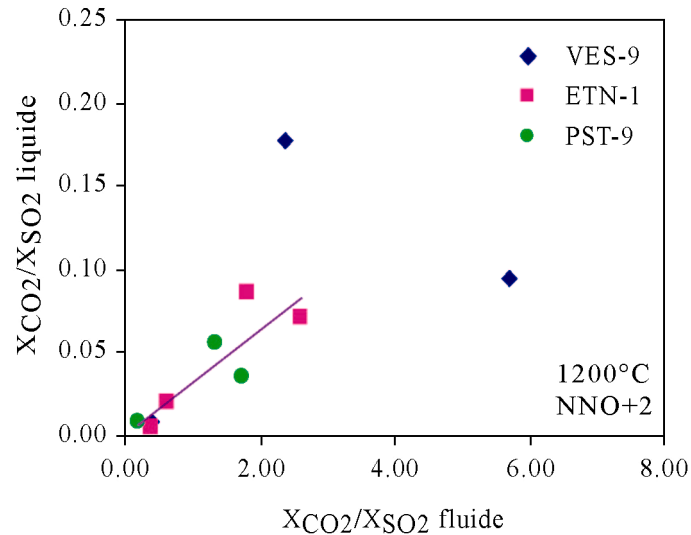


Figure IV.6 : rapports des fractions molaires des espèces carbonées et des espèces soufrées entre la phase liquide et la phase fluide, pour les trois compositions des basaltes alcalins étudiées, à 1200°C et NNO+2.

Enfin, les rapports entre les fractions molaires de l'eau et les fractions molaires des espèces soufrées entre la phase liquide silicatée et la phase fluide montrent une relation linéaire sans distinction entre les trois basaltes alcalins, comme le montre la figure IV.7. Les résultats obtenus sur les verres trempés du Vésuve montrent cependant une plus grande dispersion que les résultats obtenus pour les verres trempés de l'Etna et du Stromboli. Etant donné que les résultats de la charge 38#1 ont été exclus, la variation des teneurs en soufre dissout dans les verres du Vésuve est faible, comparée à celles mesurées dans les verres de l'Etna et du Stromboli. Finalement cette dispersion observée reflète le comportement légèrement différent du soufre dans les verres du Vésuve par rapport à celui dans les verres de l'Etna et du Stromboli qui sont très similaires.

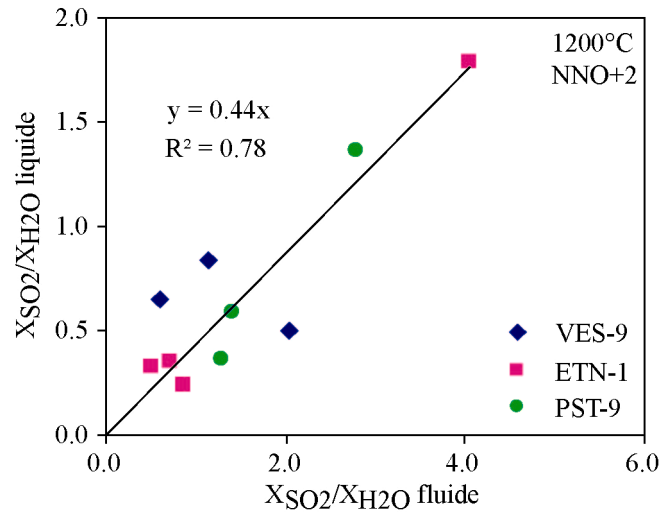


Figure IV.7 : rapports des fractions molaires de l'eau et des espèces sulfurées entre la phase liquide et la phase fluide, pour les trois compositions des basaltes alcalins étudiées, à 1200°C et NNO+2.

## II.7 Effets des éléments majeurs sur les concentrations en soufre

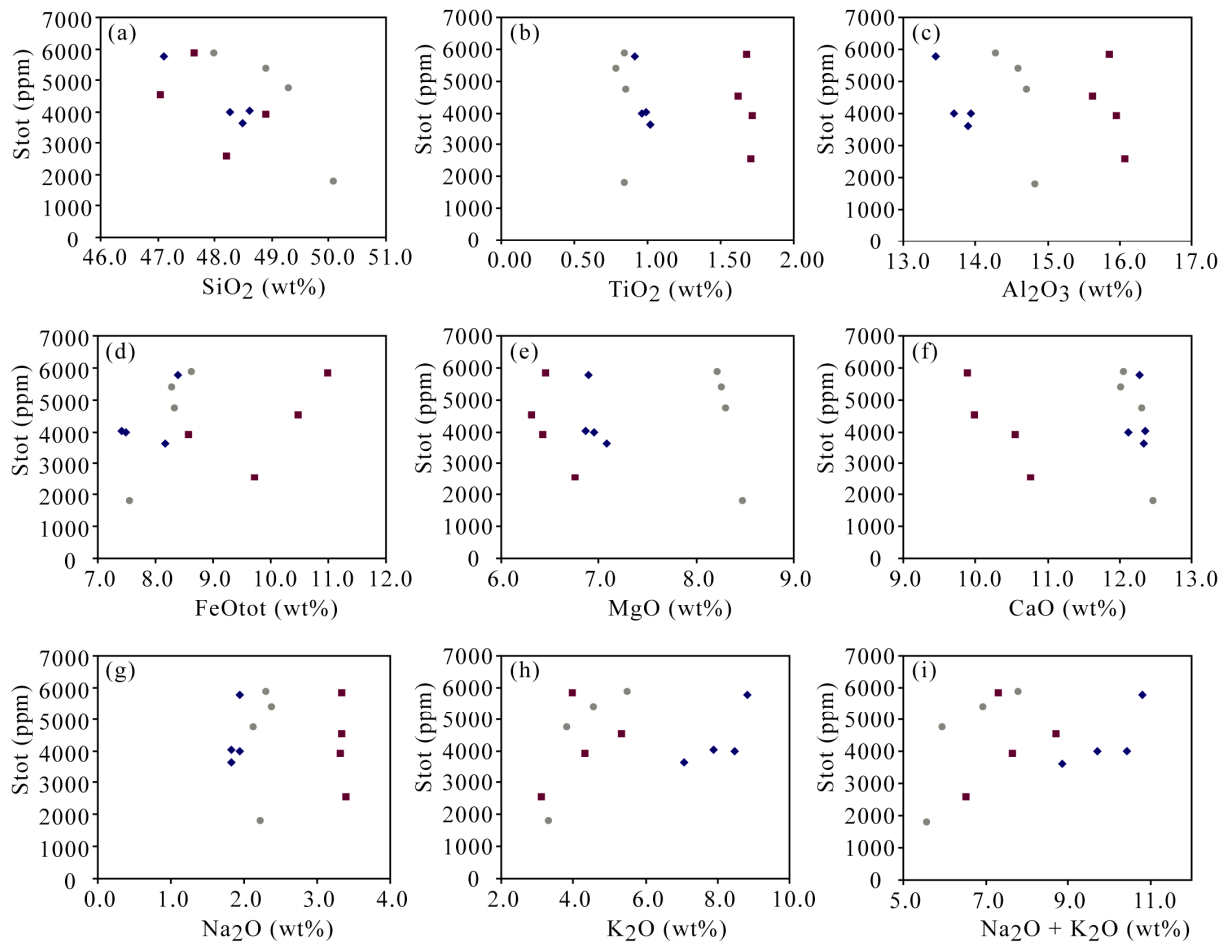


Figure IV. 8 : Teneurs en soufre dans les verres basaltiques normalisés à 100% (VES-9, losanges ; ETN-1, carrés ; PST-9, ronds) en fonction des oxydes majeurs (normalisés à 100% sur une base anhydre).



La figure IV.8 ne montre pas de corrélations nettes entre les teneurs en soufre dans les verres trempés et les différents oxydes que contiennent ces verres, excepté le potassium qui augmente avec les teneurs en soufre. Cependant, le soufre augmente avec la pression, et les quantités de CO<sub>2</sub> ont été ajoutées de façon proportionnelle avec la pression expérimentale. Ainsi, il est normal d'observer une augmentation du soufre avec la teneur en potassium. Et comme aucune corrélation entre le soufre et le potassium dans les différents verres équilibrés avec une phase fluide H-O-S n'a été observée, on ne peut pas conclure qu'il existe un effet du K<sub>2</sub>O sur le soufre (ou vice versa) pour la gamme de composition des verres étudiés ici.

Ainsi, excepté pour le potassium, aucune corrélation nette n'apparaît entre les teneurs en soufre dissout dans le verre et les oxydes, mais on observe quelques tendances. Ainsi nous retrouvons ici celles déjà observées dans les verres équilibrés avec une phase fluide H-O-S. A savoir le SiO<sub>2</sub>, FeO et CaO.

## **II.8 Effets de composition sur les teneurs en CO<sub>2</sub>**

On a montré précédemment (chapitre II) qu'il y avait un effet combiné de la pression et de la teneur en alcalins sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les basaltes alcalins. Aucun autre oxyde ne semble avoir d'effet sensible sur la solubilité du CO<sub>2</sub>, d'après les expériences menées sur des basaltes équilibrés avec une phase fluide C-O-H.

On retrouve ici, dans le système C-H-O-S, la corrélation positive entre les alcalins et le CO<sub>2</sub>, et plus particulièrement entre le K<sub>2</sub>O et le CO<sub>2</sub> (figure IV. 9 h). Cette corrélation est d'autant plus nette ici que le CO<sub>2</sub> augmente avec la pression et que le K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a été ajouté de façon proportionnelle avec la pression.

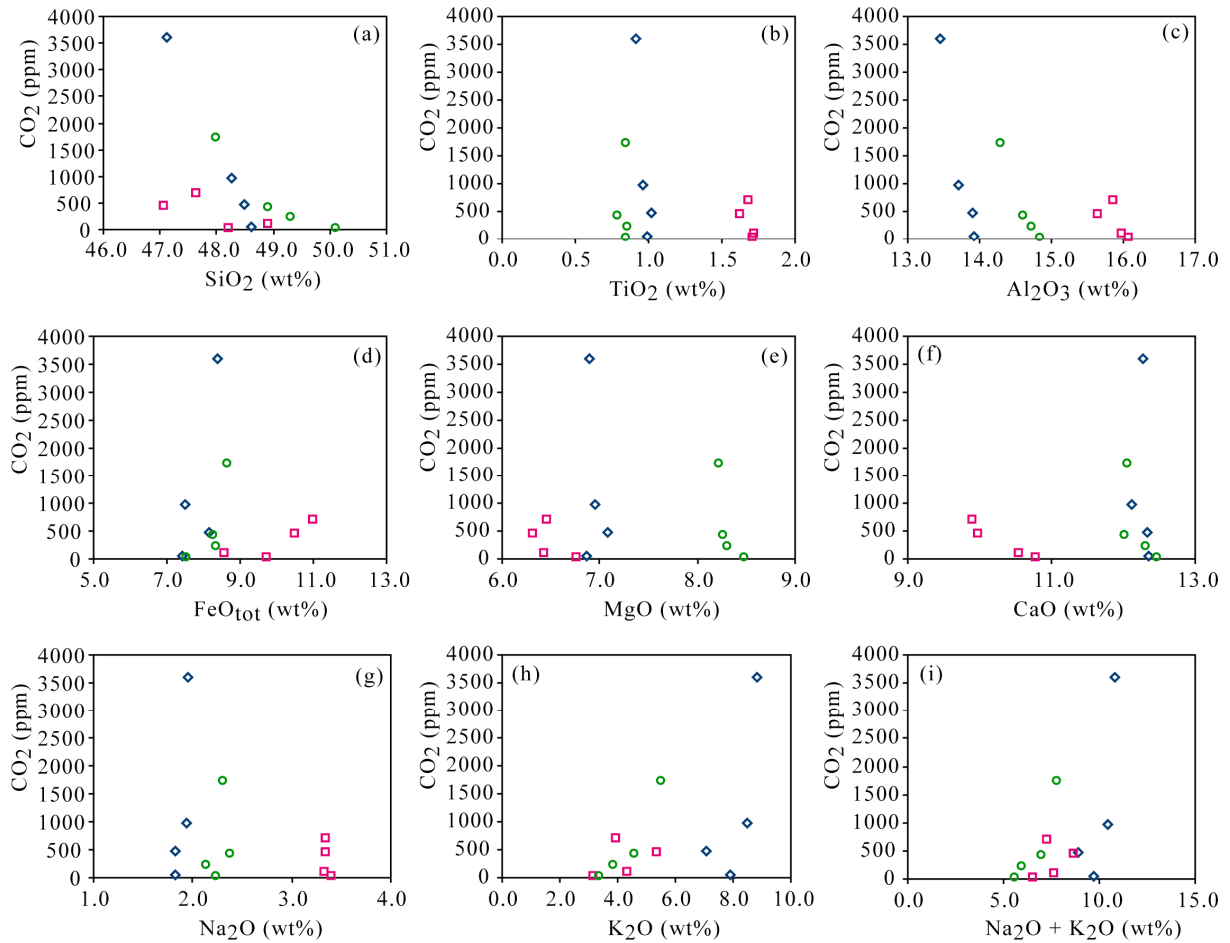


Figure IV.9 : Teneurs en CO<sub>2</sub> dans les verres basaltiques normalisés à 100% (VES-9, losanges ; ETN-1, carrés ; PST-9, ronds) en fonction des oxydes majeurs.

### III Discussion générale

#### III.1 NBO/T

Le paramètre NBO/T est un outil classiquement utilisé par les géochimistes pour décrire les propriétés des liquides silicatés. Nous avons également essayé d'utiliser ce concept afin d'expliquer les tendances décrites précédemment.

A des pressions relativement basses, correspondant à des profondeurs allant jusqu'au manteau supérieur, les bains silicatés peuvent être décrits comme un mélange d'oxygènes et de cations de valences différentes. Les anions oxygènes s'associent aux cations Si<sup>4+</sup> afin de former des groupements tétraédriques (T) SiO<sub>4</sub>. Les cations Si<sup>4+</sup> dans ces tétraèdres, peuvent être partiellement remplacés par des cations de rayon ionique similaire, et de charge électrique Z proche de 4. Ces cations sont appelés « cations formateurs de réseau » et ces oxygènes sont appelés «oxygènes pontants » (BO : bridging oxygen) : chacun des oxygènes est lié à deux

cations  $\text{Si}^{4+}$  formant le centre de deux tétraèdres. Les cations qui peuvent remplacer un cation  $\text{Si}^{4+}$  au centre des tétraèdres formant le réseau silicaté sont le plus souvent des cations  $\text{Al}^{3+}$ , qui sont accompagnés d'un cation de valence 1 ou 2, afin de compenser la charge électrique. Ces cations qui viennent compenser la charge électrique sont dans l'ordre  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , et enfin  $\text{Mg}^{2+}$ , ordre qui dépend de la charge électrique et du rayon ionique du cation (Mysen et Richet, 2005). Ils sont appelés « cations modificateurs de réseau ». Ils viennent donc perturber le réseau silicaté en venant casser une liaison d'un oxygène formant un sommet commun à deux tétraèdres (T). Cet oxygène ne sera plus lié qu'à un seul cation  $\text{Si}^{4+}$ . Ce type d'oxygène est alors appelé « oxygène non pontant » : NBO, « non bridging oxygen ». Ainsi, plus un mélange silicaté possède de tétraèdres (T), et donc des oxygènes pontants, plus il sera polymérisé. Inversement, moins il possède de tétraèdres, et donc plus d'oxygènes non pontants, plus ce verre sera dépolymérisé.

A partir de la composition d'un verre, il est possible de calculer son degré de polymérisation, caractérisé par le rapport  $Q = \text{NBO}/\text{T}$ . Ainsi, si  $Q = 0$ , alors le réseau silicaté est formé uniquement de tétraèdres, et sera donc entièrement polymérisé. Plus ce rapport  $Q$  augmente, plus le verre sera dépolymérisé.

De cette façon, nous avons calculé le rapport NBO/T dans toutes les charges expérimentales pour les trois compositions basaltiques.

Ce calcul se base sur la composition du mélange silicaté, d'après la méthode de Mysen et Richet (2005). La proportion de cations en coordination tétraédrique est alors connue à partir des informations structurales : les cations formateurs de réseau sont  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ; et les cations compensateurs de charge électrique sont  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ . Donc ce calcul tient compte des teneurs en eau dans le verre.

### **III.1.1 Calcul de NBO/T sur une base de verre normalisé à 100% sur une base anhydre**

Dans un premier temps, pour étudier l'effet du  $\text{CO}_2$  et du soufre sur la polymérisation/dépolymérisation des verres silicatés, en excluant l'effet de l'eau qui est prépondérant, nous avons effectué le calcul sans tenir compte de l'eau, ni des autres espèces volatiles. Nous prenons en compte uniquement les éléments majeurs recalculés à 100% anhydre.

Tout d'abord, le degré de dépolymérisation des verres basaltiques augmente de façon linéaire avec la pression. (Figure IV.10.a). Les rapports NBO/T varient de 0.41 à 0.47 pour le Vésuve,

de 0.345 à 0.415 pour les verres du Stromboli, et enfin de 0.31 à 0.36 pour les verres de l'Etna.

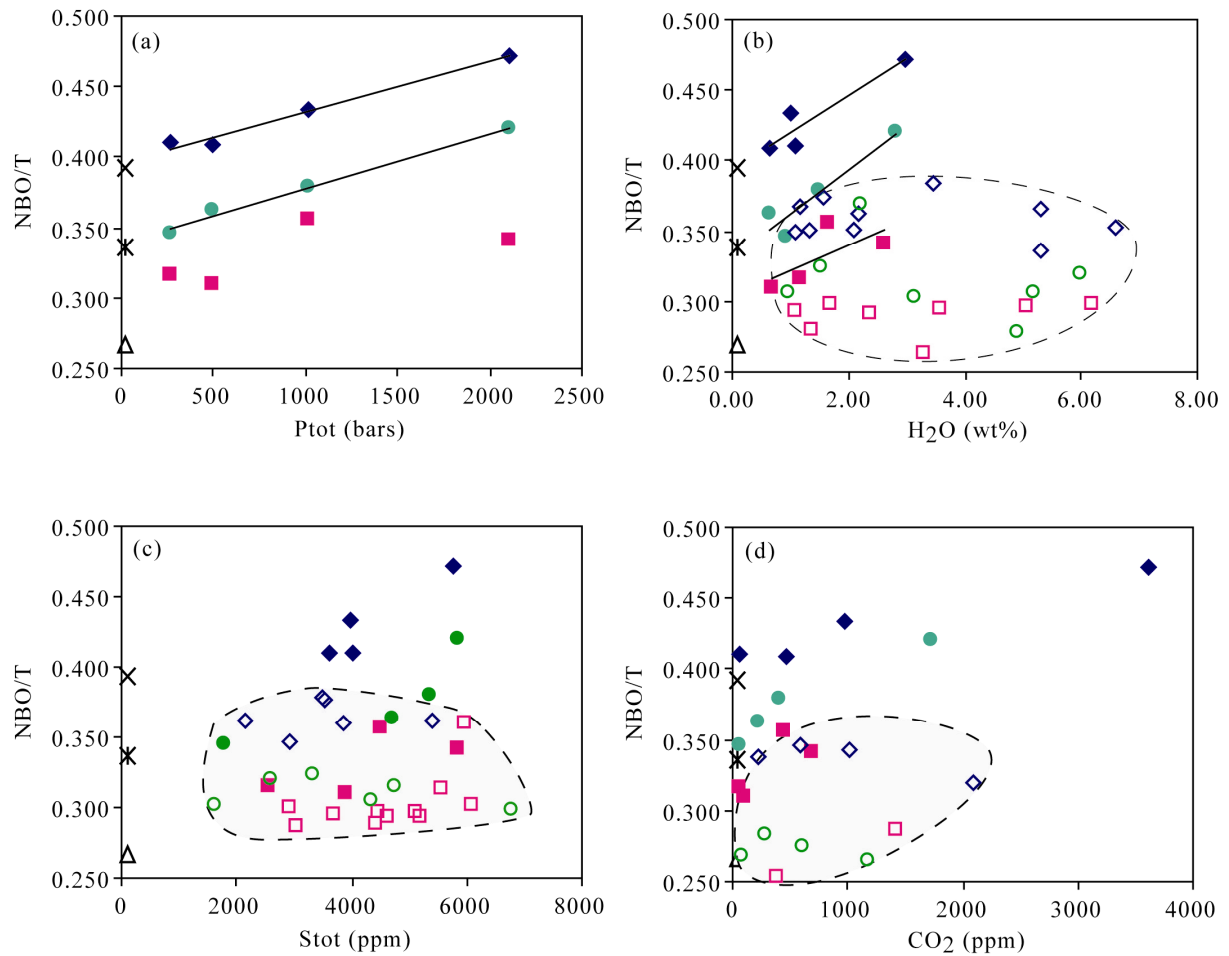


Figure IV.10 : rapports NBO/T calculés sur une base de verre normalisé à 100% sur une base anhydre (voir texte pour explications), reportés en fonction (a) de la pression totale, (b) de la teneur en eau dans les verres, (c) de la teneur en soufre dans les verres et (d) de la teneur en CO<sub>2</sub> dans les verres trempés. Dans (b), les valeurs mesurées dans les verres équilibrés avec une phase fluide H<sub>2</sub>O sont reportés, dans (c) les valeurs mesurées pour les verres équilibrés avec une phase fluide H-O-S sont reportées, et (d) les valeurs mesurées pour les verres équilibrés avec une phase fluide C-H-O sont reportés (symboles vides, et même forme que les symboles pleins pour les mêmes verres, et reportés dans la zone grisée). Les rapports NBO/T calculés pour les compositions de départ sont reportés : croix : VES-9 ; triangle vide : ETN-1 ; étoile : PST-9.

De même, le degré de dépolymérisation augmente avec les teneurs en eau dans les verres, comme le montre la figure IV.10.b. Et comme nous l'avons vu précédemment, les teneurs en eau dans les verres augmentent avec la pression. Or, les rapports NBO/T dans les verres basaltiques équilibrés avec une phase fluide H<sub>2</sub>O pure sont constants (0.337-0.438, moyenne = 0.368±0.028, pour le Vésuve ; 0.264-0.299, moyenne = 0.288±0.012, pour l'Etna ; 0.279-0.370, moyenne = 0.315±0.028, pour le Stromboli), quelque soit la teneur en eau dans les verres. Donc ce n'est pas l'eau qui fait varier les valeurs des rapports NBO/T.

Si l'on observe les relations entre les rapports NBO/T et les teneurs en soufre dissout (figure IV.10.c) dans le verre, on observe des corrélations positives nettes pour VES-9 et pour PST-9, pour des teneurs en soufre supérieures à 4000 ppm. Concernant ETN-1, aucune corrélation n'est mise en évidence entre NBO/T et les teneurs en soufre. Cependant, les valeurs de NBO/T calculées dans le système H-O-S n'ont montré aucune corrélation avec les teneurs en soufre dissout dans les verres. De plus, ces valeurs sont toujours inférieures à celles calculées dans le système C-H-O-S, excepté pour le run22#7, pour lequel 5% de soufre ont été ajouté sous forme de pyrrhotite, donc une quantité considérable de fer a été ajoutée au système, et ces valeurs sont dans l'intervalle de valeurs calculées dans le système O-H. Donc ce n'est pas l'élément soufre qui intervient sur la dépolymérisation du système. Par contre l'ajout de fer, peut avoir un effet.

Enfin, on observe des corrélations positives entre le degré de dépolymérisation des verres et leurs teneurs en CO<sub>2</sub> (figure IV.10.d). Cependant, dans le système C-O-H, aucune corrélation n'est observée entre NBO/T et les teneurs en CO<sub>2</sub>. Dans ce système le CO<sub>2</sub> a été ajouté sous forme d'oxalate d'argent. De plus, les valeurs de NBO/T calculées dans le système C-O-H sont dans l'intervalle de NBO/T calculées dans le système O-H. Donc, c'est clairement l'ajout de K<sup>+</sup> qui intervient dans le phénomène de dépolymérisation des verres expérimentaux. D'autant plus que K<sup>+</sup> est le cation compensateur de charge qui a le plus d'importance : il est le cation qui a le plus petit rayon ionique ainsi que la charge électrique la plus faible, donc il est le plus apte à occuper les sites vacants.

### III.1.2 Calcul de NBO/T sur une base de verre hydraté

Après avoir calculé les rapports NBO/T sur une base de verre anhydre, afin de comprendre l'effet de l'ajout de S, de CO<sub>2</sub> et de K<sub>2</sub>O sur les verres silicatés, nous calculons les rapports NBO/T de chacune des charges expérimentales en prenant en compte l'effet de l'eau dans le calcul.

La figure IV.11 montre que le degré de dépolymérisation des verres augmente avec la pression, entre 500 et 2000 bars. Dans les trois compositions étudiées, les verres sont plus dépolymérisés à 250 bars qu'à 500 bars.

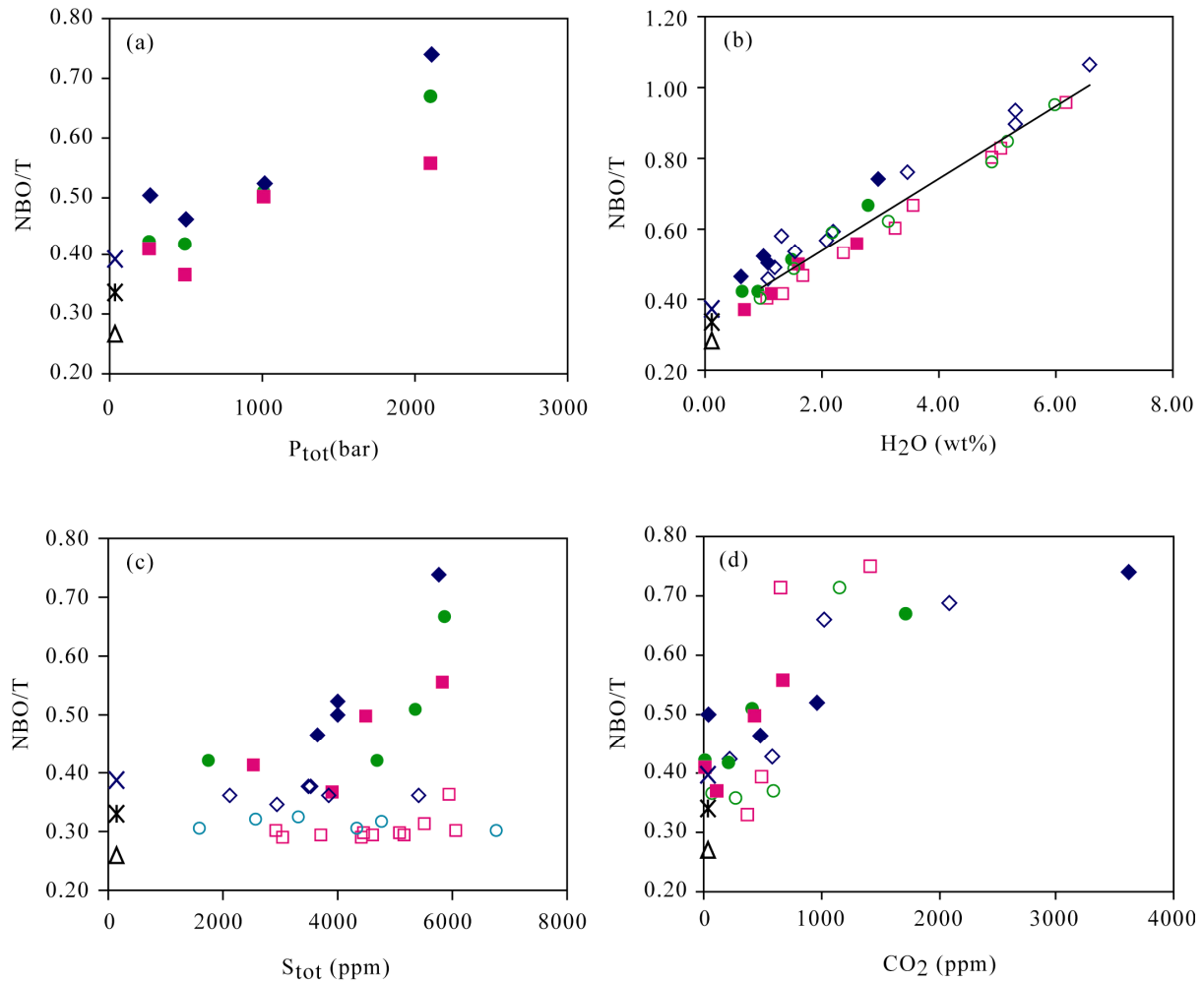


Figure IV.11 : rapports NBO/T calculés sur une base hydratée dans les verres basaltiques VES-9 (losanges), ETN-1 (carrés) et PST-9 (ronds), reportés en fonction (a) de la pression totale, (b) de la teneur en eau dans les verres et comparés aux valeurs de NBO/T calculées dans les verres équilibrés avec une phase fluide H-O, (c) de la teneur en soufre dans les verres et comparés aux valeurs de NBO/T calculées pour des verres équilibrés avec une phase fluide H-O-S et (d) de la teneur en CO<sub>2</sub> dans les verres trempés, et comparés aux valeurs de NBO/T calculées pour des verres équilibrés avec une phase fluide C-H-O. Les symboles pleins correspondent aux données obtenues dans le système C-H-O-S, et les symboles vides correspondent aux données obtenues dans les autres systèmes : (b) système H-O, (c) système H-O-S et (d) système C-H-O. Les rapports NBO/T calculés pour les compositions de départ sont reportés : croix : VES-9 ; triangle vide : ETN-1 ; étoile : PST-9.

De plus, quelque soit la pression totale considérée, il apparaît que le degré de dépolymérisation du verre du Vésuve est toujours supérieur à celui du Stromboli, qui lui-même est toujours plus dépolymérisé que le verre de l'Etna.

Par ailleurs, le degré de dépolymérisation des verres augmente avec la teneur en CO<sub>2</sub> dissout (figure n° IV.11 (d)).

Les valeurs obtenues pour les paramètres NBO/T dans les verres du Vésuve dans le système C-H-O-S sont comparables à celles obtenues sur ces mêmes verres dans le système C-O-H.

Cependant, la valeur maximale de NBO/T (0.594) calculée dans le verre du Vésuve dans le système C-O-H, est obtenue pour une teneur de 2094 ppm de CO<sub>2</sub> dissout, alors que dans le système C-H-O-S, on reproduit une valeur de NBO/T comparable (0.593) pour une teneur de 3610 ppm de CO<sub>2</sub> dissout dans le verre. De même, pour les verres basaltiques du Stromboli, on obtient une valeur maximale de NBO/T égale à 0.621 pour une teneur en CO<sub>2</sub> dissout de 1170 ppm dans le système C-O-H, alors que dans le système C-H-O-S, on obtient une valeur maximale de NBO/T de 0.522 pour une teneur en CO<sub>2</sub> dissout dans le verre égale à 1734 ppm. Enfin, en considérant les données obtenues sur les verres de l'Etna, il y a une différence de 40% entre les deux valeurs maximales de NBO/T obtenues entre le système C-O-H et le systèmes C-H-O-S, pour une différence de CO<sub>2</sub> dissout de plus de 700 ppm, soit une différence de plus de 50% entre les teneurs en CO<sub>2</sub> dissout dans les deux systèmes.

De même, les charges expérimentales synthétisées dans le système C-H-O-S les plus riches en soufre ont tendance à être les charges les plus dépolymérisées.

Les valeurs des paramètres NBO/T calculées pour les verres du Vésuve, de l'Etna et du Stromboli dans le système C-H-O-S sont systématiquement supérieures à celles obtenues sur ces mêmes verres dans le système H-O-S. Dans le système H-O-S les valeurs de NBO/T varient de 0.25 à 0.40, tandis que dans le système C-H-O-S, ces valeurs varient de 0.38 à 0.75. donc, les verres équilibrés avec une phase fluide C-H-O-S sont plus dépolymérisés que les verres équilibrés avec une phase fluide H-O-S.

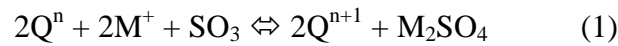
En résumé :

- les verres du Vésuve synthétisés dans le système C-O-H-S sont toujours plus dépolymérisés que les verres du Stromboli, qui sont eux-mêmes plus dépolymérisés que les verres de l'Etna à des pressions similaires.
- Les verres synthétisés dans un système C-H-O-S sont systématiquement plus dépolymérisés que les verres synthétisés dans un système H-O-S.
- Les valeurs de NBO/T sont comparables à celles obtenues dans les charges expérimentales du système C-O-H. Autrement dit, le degré de polymérisation dans les verres du système C-O-H-S est comparable au degré de polymérisation dans les verres du système C-O-H.

Le calcul et l'analyse du paramètre NBO/T calculé dans toutes les charges expérimentales et comparées les unes aux autres vont permettre de comprendre les propriétés de mélange dans les verres. Ainsi, en comparant les résultats d'état de polymérisation des systèmes C-O-H et H-O-S avec le systèmes C-H-O-S, on en a conclu, d'une part, qu'un mélange silicaté dans un

système C-O-H a un degré de polymérisation comparable à celui calculé dans un système C-O-H-S, et d'autre part que le degré de polymérisation dans les systèmes H-O-S était systématiquement inférieur à celui des systèmes C-O-H-S à des températures, pressions et fugacités d'oxygènes similaires.

Or, Mysen et Richet (2005) suggèrent que la mise en solution d'une espèce sulfatée sous la forme de groupements  $\text{SO}_4^{2-}$  s'accompagne du transfert d'un oxygène du mélange silicaté :



Où  $\text{Q}^n$  et  $\text{Q}^{n+1}$  représentent les tétraèdres formateurs du réseau silicaté,  $\text{M}^+$  un cation monovalent (modificateur de réseau), et  $\text{M}_2\text{SO}_4$  représente les espèces sulfatées.

Ainsi, si on ajoute du soufre dans le liquide basaltique, on va déplacer la réaction vers la droite. Donc on va avoir tendance à former plus d'espèces silicatées sous forme  $\text{Q}^{n+1}$  que sous forme  $\text{Q}^n$ . Autrement dit, en ajoutant du soufre dans le système, on va polymériser le mélange silicaté, c'est-à-dire que le rapport NBO/T va diminuer. Ceci pourrait expliquer le fait qu'on ne retrouve pas les valeurs de degré de polymérisation du système S-O-H dans le système C-H-O-S.

De même, si on augmente la quantité d'ions monovalents, comme on le fait en ajoutant du  $\text{CO}_2$  sous forme de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , on va déplacer la réaction vers la droite. C'est-à-dire qu'on va avoir tendance à former plus de soufre sous forme sulfate. Ceci pourrait expliquer le fait que pour la composition de la téphrite du Vésuve, à chaque pression considérée, on observe qu'on dissout plus de soufre dans le système C-H-O-S que dans le système H-O-S. Toutefois, les valeurs des teneurs en soufre obtenues dans les deux systèmes sont dans les marges d'erreurs. Il faut souligner aussi qu'en ajoutant du  $\text{CO}_2$  sous forme de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  on ajoute donc des ions  $\text{K}^+$ , et qu'à P et T fixées, la solubilité du  $\text{CO}_2$  dépend de la proportion des cations dans l'ordre  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  (Dixon, 1997). Donc le  $\text{K}^+$  est le cation le plus à même de favoriser la dissolution du  $\text{CO}_2$  dans les basaltes alcalins.

Une corrélation positive entre le potassium et le soufre dissout dans un liquide silicaté a été observée dans des inclusions vitreuses piégées dans des olivines primitives issues de scories de Vulcini, dans la province Romaine (Métrich et Clocchiatti, 1996).

Ainsi, les tendances observées dans le système C-H-O-S, à savoir, les variations de NBO/T avec la pression, l'eau, le soufre, le  $\text{CO}_2$ , sont essentiellement dues à l'ajout de  $\text{K}^+$ , en quantités proportionnelles avec la pression. L'ajout de fer, lors de l'ajout de soufre sous forme de pyrrhotite ne fait pas varier ces valeurs de NBO/T au sein même du système C-H-O-S, car



le soufre est ajouté en quantité constante dans chaque charge expérimentale, quelque soit la pression.

## III.2 Calcul des fugacités

A présent nous nous attachons à déterminer les fugacités des espèces soufrées dominantes qui sont les plus à mêmes de contrôler la solubilité du soufre.

Les fugacités d'eau et de CO<sub>2</sub> sont calculées grâce aux relations mises en évidence dans les précédentes parties (I et II). Ensuite, on va comparer différentes méthodes utilisées pour calculer les fugacités en soufre dans les verres basaltiques équilibrés avec une phase fluide C-H-O-S.

### III.2.1 $f_{H_2O}$

La première partie de ce travail a montré que nous étions en possession de deux modèles différents pour calculer les  $f_{H_2O}$  à partir de la teneur en eau dans les verres, et à partir de leur teneur en alcalins. Nous pourrions calculer directement les fugacités d'eau pour chacun des verres basaltiques trempés, directement à partir des teneurs en eau dissoute dans les verre, et sans tenir compte du changement de composition du à l'ajout de CO<sub>2</sub> sous forme de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Or, il a été montré que les alcalins avaient un faible effet à des pressions supérieures à 1000 bars et les paramètres du modèle thermodynamique (Silver et Stolper 1989) ont été réajustés en ce sens, et un modèle empirique a été élaboré sur cette base.

#### III.2.1.1 *Le modèle thermodynamique*

Nous sommes en possession de différents paramètres qui peuvent être utilisés différemment et qui vont ainsi varier la façon d'utiliser le modèle thermodynamique.

##### III.2.1.1.1 $V_{H_2O}^{\circ,m}$

Le volume molaire de l'eau pour VES-9, ETN-1 et PST-9 ont été recalculés dans le premier chapitre. Il est apparu qu'il y avait quelques variations d'une composition à l'autre, sans pour autant qu'il existe une relation entre la valeur du volume molaire d'un liquide basaltique et sa composition. Les volumes molaires de l'eau pour VES-9, ETN-1 et PST-9 ont été calculés dans la première partie. Cependant, il vient d'être démontré que l'ajout de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> changeait la composition du liquide. Donc pour avoir une cohérence et une certaine homogénéité dans les résultats, nous avons choisi d'utiliser une valeur fixe pour les trois compositions, à savoir la

valeur de Lange et Carmichael (1990) qui se rapproche le plus des valeurs obtenues pour chacune de nos compositions dans la première partie de ce travail :  $V_{H_2O}^{o,m} = 16 \pm 1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

Nous avons calculé qu'une erreur d'une unité sur le volume molaire de l'eau induit une erreur de 1% sur la  $f_{H_2O}$ .

### III.2.1.1.2 $X_{H_2O}^{o,m} (1\text{bar}, 1200^\circ\text{C})$

Dans la première partie de ce travail, nous avons calculé les activités de l'eau à 1 bar et 1200°C ( $a_{H_2O}^m (1\text{bar}, 1200^\circ\text{C})$ ) pour VES-9, ETN-1 et PST-9, correspondant respectivement à 0.24, 0.21 et 0.21wt% d'eau dans les liquides basaltiques. On a montré que l'effet des alcalins à faible pression ( $P < 1000 \text{ bars}$ ) était nul. Donc pour le calcul thermodynamique nous avons pris en compte les valeurs de  $a_{H_2O}^m (1\text{bar}, 1200^\circ\text{C})$  obtenues précédemment.

### III.2.1.1.3 Spéciation de l'eau

1/ Le calcul de la fugacité de l'eau par le modèle thermodynamique nécessite la connaissance de la spéciation de l'eau. Nous l'avons directement par les mesures infrarouges.

Le calcul des  $f_{H_2O}$ , en considérant directement les données mesurées de spéciation de l'eau, montre une grande disparité des données, comparé aux  $f_{H_2O}$  calculées par le modèle empirique. Il est important de noter que les teneurs en eau totale dissoute dans les verres sont faibles (<3wt%). À de telles teneurs, l'eau moléculaire, dont la fraction molaire est prise en compte dans le calcul de la  $f_{H_2O}$ , est faible (<1wt%). Les erreurs faites alors lors du traitement des spectres (mesure de l'absorbance) sont importantes (entre 30 et 50% d'erreur sur la mesure de l'absorbance). Donc cette erreur se répercute sur le calcul de la fraction molaire de l'eau moléculaire, et donc sur le calcul de la  $f_{H_2O}$ . En conséquence, il n'est pas judicieux d'utiliser directement les valeurs de spéciations mesurées par FTIR pour le calcul thermodynamique de la  $f_{H_2O}$ , ici, pour de faibles teneurs en eau totale dissoute.

Par ailleurs, comme à des teneurs en eau <3wt%, les groupements hydroxylés dissous dans le verre sont plus abondants que l'eau moléculaire dissoute, et que l'erreur relative faite sur la mesure de ces groupements hydroxyles est moindre, comparée à l'erreur relative faite sur la mesure des groupements moléculaires, alors l'erreur relative faite sur la mesure de l'eau totale dissoute dans le verre est raisonnable, soit de l'ordre de 10%.

2/Les paramètres A', B' et C' permettent de calculer la spéciation de l'eau dans les verres basaltiques à partir de la teneur totale en eau dissoute dans ces verres. Dans la première partie de ce travail (chapitre 1), nous avons montré une dépendance de ces paramètres avec la teneur

en alcalins dans les verres basaltiques. Ainsi, pour le calcul de la  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  nous considérons les régressions calculées pour A', B' et C' en fonction des alcalins.

Cependant, le facteur B' est celui qui présente le paramètre le plus variable en fonction de la teneur en alcalins dans les verres trempés. Or les variations des alcalins entre des verres de même composition sont d'ores et déjà importantes ( $\Delta_{(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})}$  maximum de 2% pour ETN-1 et PST-9, et  $\Delta_{(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})}$  maximum de 3% pour VES-9), et les variations des alcalins entre les trois compositions vont du simple au double. Si bien que pour des liquides basaltiques les plus hydratés (les charges 38#1, 38#2 et 38#3), on calcule des  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  qui sont le double pour ETN-1 et PST-9, de la  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  calculée pour VES-9.

En résumé, le modèle thermodynamique tient compte de nombreux paramètres, et de leurs incertitudes, donc le résultat final tiendra compte de l'ensemble des erreurs propagées dans le calcul, et donc aura une incertitude importante.

### **III.2.1.2 Le modèle empirique**

Les lois de solubilité en eau dans les liquides basaltiques ont été définies pour les compositions de basaltes alcalins de VES-9, ETN-1 et PST-9. Il a été montré qu'il y avait un faible effet des alcalins sur la solubilité en eau dans ces basaltes à fortes pressions (>1000 bars). Un modèle empirique a été élaboré, et tient compte de l'effet de ces alcalins. Ainsi, connaissant la pression expérimentale ainsi que les teneurs en alcalins dans chacun des verres trempés, nous pouvons calculer la solubilité de l'eau correspondante. D'après Dixon et al. (1995), nous avons la relation donnant la fugacité d'eau en fonction de la pression totale. Alors nous obtenons de nouvelles relations pour chacune des compositions, donnant la fugacité d'eau en fonction de la teneur en eau dissoute dans le bain silicaté. Ces résultats sont montrés dans la figure IV.11.

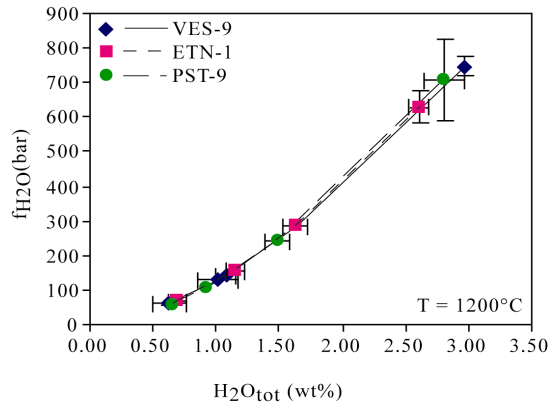


Figure IV.11 :  $f_{H_2O}$  calculées avec le modèle empirique, en fonction des teneurs en eau dissoute dans le verre.

Les  $f_{H_2O}$  ainsi calculées sont comparables aux  $f_{H_2O}$  calculées directement par les relations définies pour chacune des compositions dans la première partie (calcul direct avec seules les teneurs en  $H_2O_{tot}$  en % poids) : la différence entre les valeurs ainsi obtenues par les deux modèles sont toujours inférieures à 10%, excepté pour ETN-1 pour lequel on trouve une différence dans les fugacités d'eau de 12% pour la charge 40#4 et 19% pour la charge 45#2. Ces variations sont corrélées avec les différences de teneurs en potassium dans les verres trempés avec les teneurs en potassium dans le produit de départ.

Les erreurs sur la  $f_{H_2O}$  qui sont faites en utilisant ce modèle résultent des erreurs faites sur les mesures des alcalins à la microsonde électronique (écarts types sur les mesures du sodium et du potassium), de la précision de la pression ( $\Delta P = 25$  bars), et de l'incertitude sur la  $f_{O_2}$ .

Pour ces raisons, nous avons préféré utiliser le modèle empirique pour le calcul des  $f_{H_2O}$ .

### III.2.2 $f_{CO_2}$

La définition des lois de solubilité du  $CO_2$  dans les basaltes alcalins a démontré une forte dépendance de la solubilité du  $CO_2$  avec la teneur en alcalins. L'ajout de  $CO_2$  sous forme de carbonate de potassium modifie de façon drastique la teneur en potassium dans le verre. Ainsi n'est-il pas possible de calculer la fugacité de  $CO_2$  directement avec les lois de solubilité définies pour la téphrite du Vésuve et des basaltes alcalins de l'Etna et du Stromboli. Cependant, on a montré que les paramètres thermodynamiques, tels que la constante d'équilibre  $K^\circ$ , ainsi que le volume molaire du  $CO_2$  dans les basaltes, dépendent de la teneur en alcalins. Ainsi, il est possible de recalculer ces paramètres, afin de calculer les fugacités de  $CO_2$  dans ces différents basaltes avec le modèle thermodynamique :

$$K(P, T) = K_0(P_0, T_0) \times \exp\left\{-\frac{\Delta V_r^{0,m}(P - P_0)}{RT}\right\} \quad (2)$$

Finalement, les fugacités de CO<sub>2</sub> calculées avec ce modèle, avec les paramètres thermodynamiques recalculés sont plus faibles que les fugacités calculées directement avec les modèles définis précédemment. Cela reflète le fait qu'un basalte riche en alcalins est susceptible de dissoudre plus de CO<sub>2</sub> qu'un basalte pauvre en alcalins. Pour dissoudre une même quantité de CO<sub>2</sub> dans un verre basaltique, une pression de fluide moindre est nécessaire dans ce système.

### III.2.3 Calcul des fugacités de soufre par équation d'état de type MRK

Ainsi, les fugacités de l'eau (f<sub>H<sub>2</sub>O</sub>), du CO<sub>2</sub> (f<sub>CO<sub>2</sub></sub>) ont été calculées. Puis les calculs des fugacités du SO<sub>2</sub>, du H<sub>2</sub>S et du S<sub>2</sub> sont effectués sur le même modèle que dans le système H-O-S : connaissant la pression et la température expérimentales, les fugacités d'eau et du CO<sub>2</sub>, puis en fixant la f<sub>H<sub>2</sub></sub> de telle sorte que le système ait des conditions d'oxydoréductions proches de NNO+2, et supposant que le comportement des différentes espèces dans la phase gazeuse est décrit par une équation d'état de type MRK, nous sommes capables de calculer les fugacités des différentes espèces soufrées.

Concernant les résultats obtenus sur ETN-1, on obtient une corrélation positive avec le soufre total dissout dans les verres trempés.

Concernant les verres du Vésuve et du Stromboli, nous calculons des f<sub>SO<sub>2</sub></sub> pour les charges 38#1 et 38#3 proches de zéro (3 et 2 bars). Nous calculons des f<sub>SO<sub>2</sub></sub> quasiment nulles car ces deux verres contiennent beaucoup d'eau (~3%) et des teneurs en CO<sub>2</sub> supérieures à la saturation en CO<sub>2</sub> calculée dans la partie II de ce travail et pour des verres normalement potassiques (c'est-à-dire, sans ajout de K<sub>2</sub>O par rapport à la composition initiale). Ainsi les pressions de fluide de l'eau et du CO<sub>2</sub> calculées comme décrit précédemment, sont très élevées (f<sub>H<sub>2</sub>O</sub> > 700 bars et f<sub>CO<sub>2</sub></sub> > 2000 bars), si bien qu'au final, la pression de fluide de soufre, donc la f<sub>SO<sub>2</sub></sub> calculée est proche de zéro. Ces résultats obtenus sont à exclure, car à une pression de 2000 bars et des teneurs en soufre dans le verre de 5800 ppm, il est impossible d'avoir une f<sub>SO<sub>2</sub></sub> si faible pour cette espèce.

Par ailleurs, en supposant que dans nos conditions d'oxydo réduction tout le soufre est dissout dans le verre sous forme SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, il est aussi possible de calculer les f<sub>SO<sub>2</sub></sub> à partir de la régression définie à partir des verres équilibrés avec une phase fluide H-O-S (chapitre III,

équation 16). Par cette méthode, nous obtenons évidemment des fugacités de soufre ( $f_{SO_2}$ ) corrélées avec les teneurs en soufre total dans les verres.

La figure IV.12 montre d'une part les valeurs obtenues par la régression, et d'autre part les valeurs obtenues par la première méthode. Les  $f_{SO_2}$  calculées par les deux méthodes montrent des tendances similaires pour ETN-1. Les valeurs obtenues par le calcul en utilisant une équation de type MRK sont toutefois plus faibles que celles obtenues par la courbe de régression.

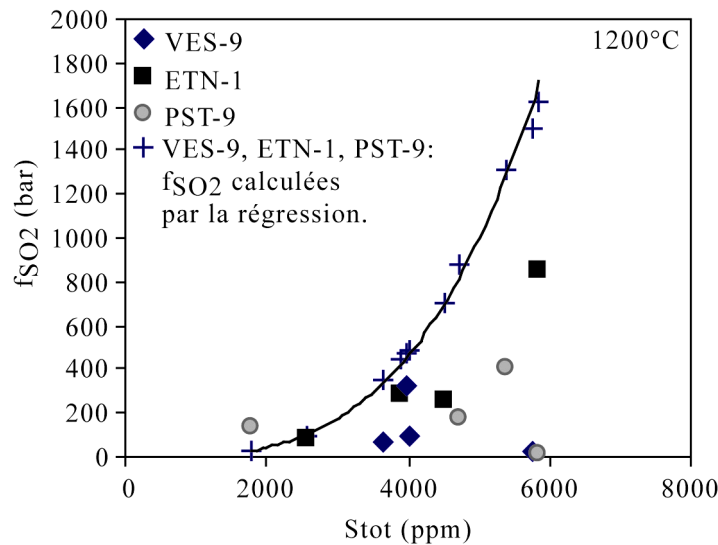


Figure IV.12 :  $f_{SO_2}$  calculées par une équation d'état de type MRK (symboles pleins), et calculées par la régression définie dans la partie III (croix).

Les données calculées par l'équation MRK pour les teneurs en soufre mesurées dans les verres trempés du Vésuve et du Stromboli sont beaucoup plus faibles que les  $f_{SO_2}$  calculées par régression. Notamment pour les teneurs en soufre les plus élevées, à pression de 2105 bars, il existe un facteur 10 entre les deux.

Comme les fugacités de soufre calculées par la première méthode (équation d'état de type MRK) semblent trop faibles comparées aux teneurs en soufre présentes dans les verres, nous essayons de calculer les  $f_{CO_2}$  en fixant la fugacité de  $SO_2$ . Or pour obtenir des  $f_{SO_2}$  équivalentes aux  $f_{SO_2}$  calculées par régression, la  $f_{CO_2}$  doit être proche de zéro. Excepté pour les expériences menées à 2000 bars, et pour VES-9 et ETN-1, à 1000 bar. Cependant, les  $f_{CO_2}$  calculées dans ces cas sont 2 à 5 fois inférieures à celles calculées par le modèle thermodynamique.

Enfin, si l'on considère les  $f_{H_2O}$  calculées par le modèle empirique, les  $f_{CO_2}$  calculées par le modèle thermodynamique décrit précédemment, et les  $f_{SO_2}$  calculées par les régressions

définies par les résultats obtenus dans le système H-O-S, on aura une pression totale bien supérieure à la pression réelle.

### III.2.4 Calcul des fugacités par bilan de masse

Ce calcul se base sur le fait qu'une espèce volatile introduite initialement dans le système va se partager entre la phase liquide et la phase fluide. Ainsi, si on connaît la quantité de l'espèce volatile considérée introduite dans le système à l'état initial, et si on connaît la teneur de cette espèce volatile dans la phase liquide à l'état final, alors on connaît la quantité de cette même espèce présente dans la phase fluide à l'état final :

$$X_{i,initial}^f - X_{i,final}^{melt} = X_{i,final}^f \quad (3)$$

Et en supposant qu'on connaît les coefficients d'activité  $\gamma_i$  de chaque espèce, alors on obtient les fugacités correspondantes :

$$f_i(T, P) = X_{i,final}^f \times \gamma_i \times P_{tot} \quad (4)$$

La première observation faite entre la masse de volatils calculée dans la phase fluide en supposant qu'il n'y a aucune perte entre l'état initial et l'état final, et la différence de masse entre la masse de la capsule fermée après l'expérience, et la masse de la capsule percée laissée 48h à l'air libre, en supposant que tous les volatils de la phase fluide se sont échappés dans l'atmosphère : les variations de masses calculées par les deux méthodes ne correspondent pas. La masse de volatils mesurée par pesée est toujours inférieure à la masse de volatils calculée : il existe un rapport entre les deux variant de 1.4 à 4. Le rapport le plus faible étant toujours pour les charges équilibrées à 250 bars (charges 40#3, 40#4 et 40#5).

Les  $f_{H_2O}$  calculées par bilan de masse présentent une dispersion importante, comparées aux fugacités d'eau calculées à l'aide du modèle empirique (figure IV.13 a).

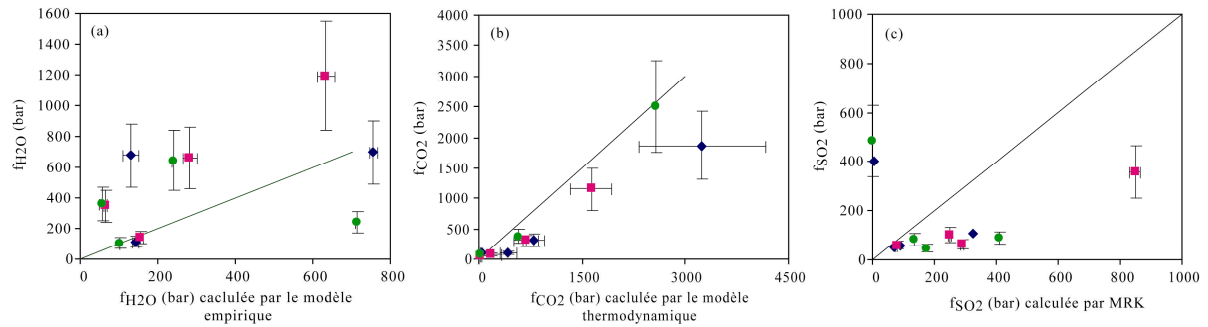


Figure IV.13 : comparaison des  $f_{H_2O}$ ,  $f_{CO_2}$  et  $f_{SO_2}$  calculées par bilan de masse, avec les  $f_{H_2O}$  calculées avec le modèle empirique (a), les  $f_{CO_2}$  calculées avec le modèle thermodynamique (b), et les  $f_{SO_2}$  calculées avec une équation de type MRK (c) à 1200°C et NNO+2, et pour les verres trempés VES-9 (losanges), ETN-1 (carrés) et PST-9 (ronds).

Les  $f_{H_2O}$  calculées par bilan de masse pour les charges 45#1, 45#2 et 45#3 sont 6 fois plus élevées que les  $f_{H_2O}$  calculées par le modèle empirique. De même, les  $f_{H_2O}$  calculées par bilan de masse pour les charges expérimentales 39#1, 39#2 et 39#3 sont de 2 (charge 39#2) à 5 (charge 39#1) fois plus élevées que les  $f_{H_2O}$  calculées par le modèle empirique. De la même manière, la charge 38#2 de l'Etna a une  $f_{H_2O}$  calculée par bilan de masse deux fois supérieure à celle calculée par le modèle empirique. Contrairement à l'ensemble des observations faites, la charge 38#3 du Stromboli a une  $f_{H_2O}$  calculée par bilan de masse inférieure à celle calculée par le modèle empirique et les  $f_{H_2O}$  de la charge 38#1 calculées par bilan de masse et par le modèle empirique ont moins de 6% de différence. Ainsi, en excluant les charges 38#1 et 38#3, on remarque que entre 500 et 2000 bars, plus la pression diminue, plus les différences relatives entre les  $f_{H_2O}$  calculées par les deux méthodes sont importantes. Une  $f_{H_2O}$  élevée traduit une teneur en eau dans la phase fluide plus importante qu'aux autres teneurs en volatils dans cette même phase.

Les  $f_{CO_2}$  calculées pour les charges 40#3, 40#4 et 40#5 équilibrées à 250 bars par bilan de masse et par le modèle thermodynamique sont en bon accord. Les  $f_{CO_2}$  calculées par le bilan de masse pour l'ensemble des autres charges sont constamment inférieures aux  $f_{CO_2}$  calculées par modèle thermodynamique. Les rapports entre les  $f_{CO_2}$  calculées par les deux méthodes varient de 1.4 à 4, les rapports les plus élevés étant pour les charges équilibrées à plus faibles pressions, et à une pression considérée, le rapport le plus élevé est toujours pour la composition du Vésuve. Les  $f_{CO_2}$  calculées par les deux méthodes pour la charge 38#3 du Stromboli sont en très bon accord, avec moins de 1% de différence. Les  $f_{CO_2}$  calculées par bilan de masse suppose que les fractions molaires de  $CO_2$  correspondantes sont plus faibles que les fractions molaires correspondantes aux  $f_{CO_2}$  calculées par le modèle thermodynamique.



Exceptées les  $f_{\text{SO}_2}$  des charges expérimentales 38#1 et 38#2, toutes les  $f_{\text{SO}_2}$  calculées par bilan de masse sont largement inférieures (jusqu'à 5 fois) aux  $f_{\text{SO}_2}$  calculées par l'équation d'état de type MRK. Les différences les plus importantes sont observées pour les charges expérimentales équilibrées à plus hautes pressions. Le rapport entre les  $f_{\text{SO}_2}$  calculées par les deux méthodes pour les charges 40#1, 40#2 et 40#3 est de moins de 2, et pour cela, nous considérons les  $f_{\text{SO}_2}$  de ces charges calculées par bilan de masse comme valables, d'autant plus que les  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  et les  $f_{\text{CO}_2}$  calculées par bilan de masses pour ces charges sont aussi valables. Donc les  $f_{\text{H}_2\text{O}}$ , les  $f_{\text{CO}_2}$  et  $f_{\text{SO}_2}$  calculées par bilan de masse pour toutes les charges expérimentales, exceptées les charges 40#1, 40#2 et 40#3, présentent des disparités, comparées aux fugacités calculées par les autres méthodes.

Les  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  calculées par bilan de masse supposent qu'on ait des fractions molaires d'eau dans la phase fluide supérieures aux fractions molaires d'eau dans la phase fluide calculées par le modèle empirique. Dans le calcul du bilan de masse, on suppose qu'il n'y a aucune perte de volatils : pas de perte en volatils lors de la préparation de la capsule, pas de perte par réaction avec la capsule (i.e. corrosion de la capsule en platine avec le soufre, Jugo et al. 2005).

Une fraction molaire d'eau surestimée dans le calcul du bilan de masse suppose :

1. L'eau mesurée dans le verre par FTIR est plus faible que la quantité supposée par le bilan de masse. Or les charges expérimentales équilibrées avec une phase fluide C-H-O-S ont une durée similaire, voire supérieure à celle des charges équilibrées avec une phase fluide H-O, et donc l'eau a eu le temps de diffuser dans tout le système C-H-O-S, et les analyses infrarouge ont montré que ces charges étaient à l'équilibre. Donc la surestimation de la fraction molaire dans la phase fluide par le calcul du bilan de masse ne trouve pas son origine dans cette hypothèse.
2. Le calcul du bilan de masse sous-estime les fractions molaires, et donc les quantités des espèces carbonées et des espèces soufrées dans la phase fluide. En d'autres termes, les quantités de  $\text{CO}_2$  et de S mesurées dans les verres seraient surestimées. Or, de même que pour les quantités d'eau dissoute dans les verres, les analyses infrarouge pour le  $\text{CO}_2$  et à la microsonde électronique pour le soufre, ont montré que ces espèces étaient dissoutes dans le verre de façon homogène, et que donc les verres analysés avaient atteint leur équilibre avec la phase fluide en fin d'expérience.
3. Lors de la préparation des capsules, des erreurs sont produites sur la pesée des différents produits. Ainsi une erreur de 0.0001g sur la pesée du carbonate de potassium induit une erreur sur la masse de  $\text{CO}_2$  ajoutée au système comprise entre 2 et 4%. L'erreur la plus importante qui serait produite dans la préparation des

capsules serait sur la quantité de soufre introduite. En effet, une première pesée est effectuée sur la pyrrhotite, puis sur la poudre de départ pour préparer le mélange à 1% de soufre total. La pyrrhotite et la poudre sont mélangées dans un broyeur en agathe. Lors de ce mélange on peut avoir une perte de pyrrhotite et de poudre. Le mélange est supposé être homogène. Donc au final, l'erreur faite lorsque l'on ajoute dans la capsule la préparation pyrrhotite-basalte, est de 4%.

Les  $f_{CO_2}$  calculées par bilan de masse sont toutes inférieures aux  $f_{CO_2}$  calculées par le modèle thermodynamique. Donc les fractions molaires de  $CO_2$  calculées dans la phase fluide par le bilan de masse sont sous-estimées par rapport aux fractions molaires de  $CO_2$  déterminées par le calcul thermodynamique. Cela s'explique par les fractions molaires d'eau calculées par bilan de masse qui sont élevées.

Une fraction molaire de  $SO_2$  calculée dans le bilan de masse inférieure aux fractions molaires calculées par l'équation d'état MRK suppose qu'on calcule moins de soufre dans la phase fluide par le bilan de masse que par l'équation d'état de type MRK. Cela s'explique par les fractions molaires d'eau élevées calculées.

Enfin, d'après la figure IV.14 (b) les  $f_{CO_2}$  calculées par bilan de masse présentent une relation linéaire avec les teneurs en  $CO_2$  dissout dans les verres trempés, avec des coefficients de corrélations  $R^2$  très fiables (0.97 pour VES-9 et PST-9 et 0.79 pour ETN-1). Cependant, les  $f_{H_2O}$  ne présentent aucune corrélation avec les teneurs en  $H_2O$  dissout dans les verres trempés, de même pour les  $f_{SO_2}$  et les teneurs en S dissout dans les verres basaltiques.

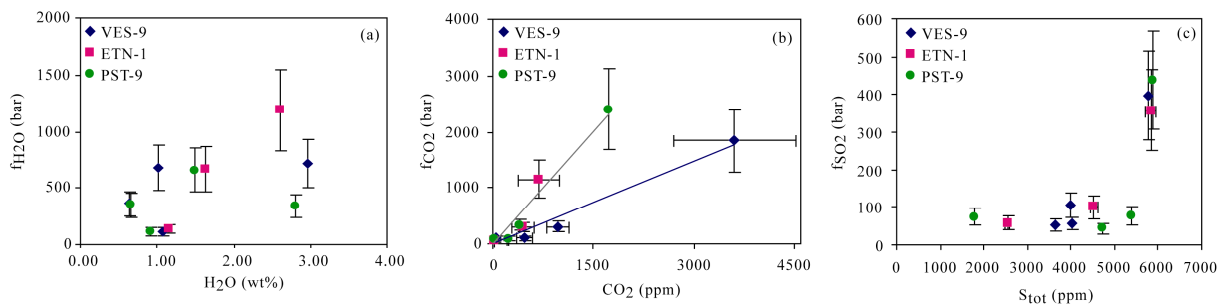


Figure IV.14 : fugacités des espèces volatiles présentes dans le système C-H-O-S à 1200°C et en conditions oxydantes, en fonction de ces mêmes espèces volatiles dissoutes dans les verres trempés de VES-9 (losanges), de ETN-1 (carrés) et de PST-9 (ronds) ; (a)  $H_2O$ , (b)  $CO_2$  et (c)  $S_{tot}$ .

Finalement, nous ne pouvons pas conclure sur un phénomène qui expliquerait ces disparités calculées pour les différentes fugacités par les différentes méthodes décrites précédemment.

Il est certain que des erreurs sont induites lors de la préparation des capsules, mais pas suffisamment pour induire de telles disparités. Une corrosion de la capsule par le soufre, et

donc une perte de soufre via la capsule pourrait avoir lieu. Donc le calcul du bilan de masse surestimerait la quantité de soufre dans la phase fluide. C'est le phénomène inverse que l'on observe ici.

Enfin, pour l'ensemble des verres trempés, nous considérons les  $f_{H_2O}$  calculées par le modèle empirique défini dans la partie I, qui tient compte de la teneur en alcalins dans le système, les  $f_{CO_2}$  calculées par le modèle thermodynamique, avec les paramètres recalculés en fonction de la teneurs en alcalins dans le système. Pour les  $f_{SO_2}$ , nous considérons celles calculées en utilisant une équation d'état de type MRK, exceptées les  $f_{SO_2}$  des charges 38#1 et 38#3. Les résultats considérés comme étant valables sont reportés dans le tableau IV.3 :

**Tables IV.3 : fugacités des différentes espèces volatiles présentes dans le système C-H-O-S.**

$P_{tot}$ bars	Charges	$f_{H_2O}$ bars (a)	$f_{CO_2}$ bars (b)	$f_{SO_2}$ bars (c)	$f_{O_2}$ bars (c)	$f_{H_2}$ bars (c)	$f_{S_2}$ bars (c)	$f_{H_2S}$ bars (c)
VES-9								
2105	Run38#1	757	3130	3	3.16E-06	0.570	8.20E-07	0.002
1017	Run39#1	131	791	327	3.08E-06	0.100	8.34E-03	0.037
264	Run40#3	143	36	88	3.03E-06	0.110	6.26E-04	0.011
500	Run45#1	58	423	72	2.85E-06	0.046	4.67E-04	0.004
ETN-1								
2105	Run38#2	633	1587	848	3.25E-06	0.470	5.01E-02	0.425
1017	run39#2	283	675	252	2.97E-06	0.220	5.33E-03	0.065
264	Run40#4	155	33	79	2.99E-06	0.120	5.13E-04	0.011
500	Run45#2	66	186	289	2.89E-06	0.052	7.37E-03	0.018
PST-9								
2105	Run38#3	713	2416	2	3.24E-06	0.530	2.40E-07	0.001
1017	Run39#3	239	563	411	3.16E-06	0.180	1.25E-02	0.081
264	Run40#5	103	28	137	2.83E-06	0.082	1.73E-03	0.014
500	Run45#3	58	314	176	2.85E-06	0.046	2.80E-03	0.010

(a) :  $f_{H_2O}$  calculée par le modèle empirique. (b) :  $f_{CO_2}$  calculée par le modèle thermodynamique. (c) :  $f_i$  calculée par une équation d'état de type MRK. (d) :  $f_{SO_2}$  calculée par bilan de masse.

### III.3 Discussion sur les fugacités des volatils des charges 38#1 et 38#3

Le calcul de la  $f_{SO_2}$  par les différentes méthodes décrites précédemment n'a pas été concluant pour les charges 38#1 et 38#3, équilibrées à 1200°C, à NNO+2 et à 2105 bars. On suppose qu'il doit y avoir des paramètres que nous n'avons pas pris en compte. Ainsi, il pourrait y avoir un problème d'équilibre cinétique, ou alors les propriétés de mélange de la phase gazeuse sont elles différentes de celles supposées pour effectuer le calcul de la  $f_{SO_2}$ , ou encore n'a-t-on pas pris en compte certaines propriétés de mélange dans le verre.

### III.3.1 Composition de la phase gazeuse

### III.3.2 Equilibre cinétique

Les fortes teneurs combinées du soufre et du CO<sub>2</sub> dans les charges expérimentales pourraient s'expliquer par le fait que le système n'ait pas atteint l'équilibre. On pourrait supposer que le temps de l'expérience n'était pas assez long. Or les charges expérimentales des systèmes C-O-H et H-O-S ont été laissées 4 h à pression et température, et dans les deux cas, l'équilibre était atteint, et les expériences dans le système C-O-H-S ont duré plus de 4h. De plus, les analyses des majeurs et des volatils dans le verre n'ont pas montré d'hétérogénéité. Donc on suppose que l'équilibre est atteint à la fin des expériences.

### III.3.3 Propriétés de mélange dans la phase gazeuse

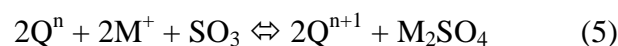
Le calcul des fugacités du soufre est fait à partir de paramètres intensifs, P, T, calculés ( $f_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $f_{\text{CO}_2}$ ,  $f_{\text{H}_2}$ ), et à partir des équations d'état de type MRK.

Le comportement des volatils à faible pression et haute température (Holloway, 1987), soit aux conditions de nos expériences, est relativement bien connu, depuis des dizaines d'années, et est très bien décrit par les équations d'état de type MRK. Il est peu vraisemblable que les incohérences obtenues sur les fugacités calculées proviennent des équations d'état.

### III.3.4 Propriétés de mélange dans le verre

En comparant les résultats d'état de polymérisation des systèmes C-O-H et S-O-H avec le systèmes C-H-O-S, on en a conclu, d'une part, qu'un mélange silicaté dans un système C-O-H était moins polymérisé qu'un mélange silicaté dans un système H-O-S, et d'autre part que le degré de polymérisation dans les systèmes C-O-H et C-O-H-S étaient comparable à des températures, pressions et fugacités d'oxygènes similaires.

Or, Mysen et Richet (2005) suggèrent que la mise en solution d'une espèce sulfatée sous la forme de groupements SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> s'accompagne du transfert d'un oxygène du mélange silicaté :



Où Q<sup>n</sup> et Q<sup>n+1</sup> représentent les tétraèdres formateurs du réseau silicaté, M<sup>+</sup> un cation monovalent (modificateur de réseau), et M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> représente les espèces sulfatées.

Ainsi, si on ajoute du soufre dans le liquide basaltique, on va déplacer la réaction vers la droite. Donc on va avoir tendance à former plus d'espèces silicatées sous forme Q<sup>n+1</sup> que sous

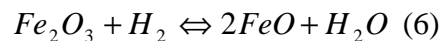
forme  $Q^n$ . Autrement dit, en ajoutant du soufre dans le système, on va polymériser le mélange silicaté, c'est-à-dire que le rapport NBO/T va diminuer. Ceci pourrait expliquer le fait qu'on ne retrouve pas les valeurs de degré de polymérisation du système S-O-H dans le système C-H-O-S.

De même, si on augmente la quantité d'ions monovalents, comme on le fait en ajoutant du  $CO_2$  sous forme de  $K_2CO_3$ , on va déplacer la réaction vers la droite. C'est-à-dire qu'on va avoir tendance à former plus de soufre sous forme sulfate. Ceci pourrait expliquer le fait que pour la composition de la téphrite du Vésuve, à chaque pression considérée, on observe qu'on dissout plus de soufre dans le système C-H-O-S que dans le système H-O-S. Toutefois, les valeurs des teneurs en soufre obtenues dans les deux systèmes sont dans les marges d'erreurs. Il faut souligner aussi qu'en ajoutant du  $CO_2$  sous forme de  $K_2CO_3$  on ajoute donc des ions  $K^+$ , et qu'à P et T fixées, la solubilité du  $CO_2$  dépend de la proportion des cations dans l'ordre  $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$  (Dixon, 1997). Donc le  $K^+$  est le cation le plus à même de favoriser la dissolution du  $CO_2$  dans les basaltes alcalins.

### III.3.5 Sources d'eau secondaires

Les calculs des  $f_{H_2O}$  obtenus par le modèle empirique et par les bilans de masses montrent une grande disparité pour les charges 38#1, 38#2 et 38#3 : Les  $f_{H_2O}$  calculées par bilan de masse, sont inférieures à celles calculées par le modèle empirique de 2 à 19 fois. Cela suppose qu'une quantité d'eau non négligeable (entre 1% pour l'Etna, et 2.1 et 2.6% d'eau pour le Stromboli et l'Etna) n'aurait pas été prise en compte dans le calcul du bilan de masse. En effet, dans le calcul, seule l'eau directement ajoutée dans la capsule a été prise en compte.

Or les analyses KFT sur le  $K_2CO_3$  montrent qu'il contient 4.4 wt% d'eau, De même, la réduction d'une mole de fer ferrique produit une mole d'eau, suivant la réaction suivante :



Ainsi, si l'on ajoute du  $K_2CO_3$  de telle façon à ce que le système initial contienne 2 wt% de  $CO_2$  (pour les charges 38#1, #2 et #3), cela induit un ajout de 0.3wt% de  $H_2O$ . Or, dans le cas du Vésuve et du Stromboli, cet ajout n'est pas suffisant pour compenser le manque d'eau dans le calcul du bilan de masses.

De plus, on considère que lors de la mise à l'équilibre du système, il y a réduction du fer ferrique en fer ferreux, s'accompagnant de production d'eau, et on suppose qu'un basalte alcalin contient 70% de fer III pour 30% de fer II (Killinc et al., 1983). En se référant au calcul donné par Kress et Carmichael (1991) afin de calculer les rapports FeII-FeIII, à partir

de la  $f_{O_2}$  du système, nous pouvons estimer la quantité d'eau produite lors de la réaction de la réduction du ferIII en ferII. Le fer ajouté sous forme de pyrrhotite est déjà sous forme réduite, donc on suppose qu'il ne va pas intervenir dans la réduction du fer initial en produisant de l'eau. De cette façon, la proportion d'eau apportée au système pour chacune des charges expérimentales de VES-9 est en moyenne de 0.3wt%, de 0.5wt% en moyenne pour les verres de ETN-1 et de 0.4wt% en moyenne pour les verres de PST-9 (proportions de fer initiales comparables).

Donc la quantité d'eau ajoutée au système par le  $K_2CO_3$  et par la réduction du  $Fe_2O_3$  en  $FeO$  serait comprise entre 0.6 et 0.9wt%. Cette quantité n'est pas suffisante pour pallier à la quantité d'eau qu'il faudrait dans le système pour calculer des  $f_{H_2O}$  par bilan de masse équivalente aux  $f_{H_2O}$  calculée par le modèle empirique.

#### **IV Bilan**

Nous avons vu que le problème majeur dans la définition des solubilités des volatils dans le système C-H-O-S résultait de la modification de la composition des liquides basaltiques. Les expériences sur les basaltes équilibrés avec des phases fluides O-H et C-O-H ont montré que les teneurs en eau dissoute dans le verre dépendait, de façon modéré, de la teneur en alcalin à des pressions supérieures à 1000 bars, et que les teneurs en  $CO_2$  dissout dans le verre dépendait fortement de la teneur en alcalins, notamment du potassium dans le verre. Or, l'ajout de  $CO_2$  sous forme  $K_2CO_3$  modifie considérablement la composition du liquide. L'ajout de  $CO_2$  sous forme HCO ne modifierait pas la composition du liquide, et le traitement des résultats et les calculs qui s'ensuivent seraient certainement plus aisés.

Nous n'avons pas retrouvé de correspondance entre le calcul des fugacités des espèces volatiles à partir de la mesure des teneurs des espèces dissoutes dans les liquides silicatés, et le calcul de ces mêmes fugacités à partir d'un calcul du bilan de masse. Les explications les plus plausibles que l'on puisse donner et qui semblent être les plus vraisemblables pour expliquer cette disparité reposent sur les incertitudes liées à la préparation des capsules, et sur les possibilités de pertes en volatils via la capsule.

La grande majorité des expériences ont été menées en conditions oxydantes. L'effet de la fugacité d'oxygène sur la solubilité de l'eau, du  $CO_2$ , du soufre n'a pas été très exploré. Or nous savons actuellement que la  $f_{O_2}$  joue un rôle important sur les teneurs en soufre dissout

dans les basaltes hydratés. La  $f_{O_2}$  joue un rôle moindre sur la solubilité du  $CO_2$ , et sur la solubilité de l'eau. Toutefois, il s'agit d'un paramètre à prendre en compte.







**Chapitre V : Modèle chimique de dégazage d'un basalte  
alcalin : exemple de l'Etna**



La composition des gaz en surface varie d'un volcan à un autre, mais varie aussi au sein d'un même volcan durant une éruption (Symonds et al., 1994).

Les travaux de pétrologie expérimentale ont montré qu'il existait des différences entre la composition de la phase gazeuse calculée, en équilibre en profondeur avec le magma, et la composition de la phase gazeuse mesurée en sortie du conduit (Scaillet et Pichavant, 2003).

La modélisation chimique du dégazage permet de comprendre ce qui se passe dans le système magmatique, du réservoir jusqu'à la surface, et d'expliquer les différences observées. Depuis quelques années, ce type de modélisation est largement développé, notamment grâce aux travaux expérimentaux qui ont permis d'obtenir une base de données bien contraintes (Papale, 1997 ; Newman et Lowenstern, 2002 ; Moretti et al., 2003, Burgisser et Scaillet, 2007).

L'ensemble des travaux expérimentaux et de modélisation a montré que le dégazage volcanique est un phénomène complexe, qui dépend de nombreux paramètres, tels que la pression, la température, la composition du liquide, la quantité de volatils dissous initialement, la quantité de la phase gazeuse initiale etc. Afin de modéliser au mieux le dégazage, il faut donc connaître un certain nombre de lois, telles que les solubilités des volatils dans un liquide de composition donnée. Le rôle du fer dissout dans le liquide n'est pas pris en compte ici.

Nous avons déterminé les solubilités des volatils magmatiques majeurs, C-H-O-S, dans des liquides issus des volcans italiens du Vésuve, de l'Etna et du Stromboli. Le travail présenté dans cette partie n'est qu'une première approche de la modélisation du dégazage volcanique d'un système basaltique, donc nous nous attacherons ici à l'étude d'un seul. Nous avons opté pour l'étude de l'Etna qui est parmi les volcans les mieux étudiés, les mieux surveillés, et sur lequel se porte un intérêt particulier car il est parmi les volcans les plus actifs du monde, et parmi les plus potentiellement dangereux. Depuis les trente dernières années, l'Etna est devenu de plus en plus actif et la production de magma ainsi que la fréquence de ses éruptions sont devenues quatre fois plus élevées que par le passé (Allard et al., 1991, 1997).

## ***I Données naturelles disponibles sur l'Etna***

L'Etna est le volcan le plus actif d'Europe, et un des volcans les plus actifs sur Terre. Il contribue de façon prépondérante au rejet mondial annuel de gaz volcaniques dans l'atmosphère terrestre (e.g. Allard et al., 1991).

## I.1 Les gaz volcaniques

L'Etna est suivi, observé, analysé, depuis plusieurs décennies, les gaz émis au niveau du cratère central sont enregistrés de façon continue (Bruno et al., 1999). Les mesures en temps réel permettent de mesurer de façon systématique et simultanée les volatils majeurs, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> dans le panache volcanique (Aiuppa et al., 2007). D'une façon générale, les rapports molaires C/S dans la phase fluide augmentent de façon considérable avant une éruption. Aiuppa et al. (2007) ont montré qu'une augmentation du rapport des fractions molaires de CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> dans le gaz de l'Etna était un signal précurseur d'un épisode éruptif. Ainsi, les rapports de fractions molaires CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> varient de 9 lors d'une éruption effusive à 0.7 à la fin d'un épisode éruptif et en période d'accalmie du volcan.

Une augmentation importante des rapports CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>, jusqu'à 50 fois plus élevés qu'en période d'accalmie, a été observée en juin 2006, quelques jours avant l'éruption explosive qui a duré de juin à décembre 2006 (Aiuppa et al., 2007). Ces rapports des fractions molaires mCO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> ont atteint des valeurs allant jusqu'à 25.

Les rapports mH<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> sont moins bien mesurés dans le gaz résiduel. La figure 3.A de Aiuppa et al. (2007) montre que lorsque ce rapport a des valeurs inférieures à 5 on se situe dans une période de crise éruptive, et au-delà de cette valeur, on se situe dans une période effusive, jusqu'à une période d'accalmie pour des valeurs allant jusqu'à 45 environ.

D'autre part, une corrélation négative a été mesurée entre les rapports mCO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> et mH<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>.

## I.2 Les inclusions vitreuses

L'analyse d'inclusions vitreuses piégées dans des olivines primitives est un bon indicateur quant aux teneurs en volatils dissous dans le magma en profondeur (Spilliaert et al., 2006). Métrich et Clocchiatti (1996) et Métrich et al. (2004) ont analysé des inclusions vitreuses piégées dans des olivines riches en magnésium (Fo<sub>82.4-80.5</sub>), et ont mesuré des teneurs en volatils H<sub>2</sub>O et SO<sub>2</sub> égales à 3.4±0.2wt%, 0.32wt% respectivement. Comparativement, les teneurs maximales en soufre dans les inclusions vitreuses issues de magma basaltique en contexte d'arc ont été mesurées par Cervantes et Wallace (2003) et s'élèvent à 6000 ppm. Les teneurs en CO<sub>2</sub> maximales mesurées dans des inclusions vitreuses de l'Etna sont de l'ordre de 0.4wt% (Métrich et al., 2004). Il s'agit ici d'inclusions vitreuses les plus primitives.

D'autres inclusions vitreuses, dont le minéral hôte, l'olivine, est moins primitif (Fo<sub>76-80</sub>), contiennent moins de volatils. Les teneurs en volatils mesurées sont de 2.5wt% pour H<sub>2</sub>O,

d'environ 0.1wt% pour le CO<sub>2</sub> et d'environ 2900 ppm pour le soufre (S) (Métrich et al., 2004).

Les températures calculées de cristallisation du minéral hôte sont dans un intervalle de température allant de 1120°C à 1150°.

La f<sub>O<sub>2</sub></sub> à laquelle les volatils ont été piégés dans les inclusions vitreuses de l'Etna est estimée être proche du tampon NNO (Métrich et Clocchiatti, 1996). Toutefois, l'état d'oxydation de mélanges hawaïtiques de l'Etna, à partir de l'étude des rapports S<sup>6+</sup>/S<sub>tot</sub>, a aussi été estimée entre NNO+1 et NNO+2 (Métrich et Clocchiatti, 1996).

En résumé, les inclusions vitreuses primitives seraient issues d'un magma basaltique riche en volatils, dont les profondeurs minimales sont estimées à environ 12 kilomètres, tandis que la deuxième série d'inclusions vitreuses seraient issues d'un réservoir superficiel, situé à des profondeurs estimées entre 7 et 5 kilomètres (Métrich et al., 2004 ; Allard et al., 2006; Aiuppa et al., 2007).

## **II Principes chimiques et thermodynamiques servant de base au modèle de dégazage**

Afin de décrire le modèle chimique, nous faisons référence à la chimie décrite dans les travaux de Clemente et al. (2004), et Burgisser et Scaillet (2007, et en préparation), qui est développée pour les compositions rhyolitiques. Les formulations chimiques sont strictement les mêmes pour les systèmes basaltiques, exceptées les constantes qui sont différentes.

Pour modéliser la chimie du dégazage volcanique, nous supposons que ce dégazage a lieu à l'équilibre, dans un système fermé. Nous considérons la phase gazeuse dans le système C-H-O-S. Nous faisons l'hypothèse de la conservation de masse, c'est-à-dire que l'ensemble des volatils se partage entre la phase fluide et la phase liquide, et qu'aucune perte n'a lieu au cours de la remontée du système fluide-liquide.

La phase gazeuse est composée de  $n$  espèces ( $n=6$ ), avec une fraction molaire  $m_i$ , et pour lesquelles :

$$\sum_{i=1}^n m_i = 1 \quad (1)$$

La conversion entre la fraction molaire et la fraction massique s'écrit :

$$x_i = \frac{m_i M_i}{\sum_j m_j M_j} \quad (2)$$

où  $M_i$  est le poids moléculaire de chaque espèce  $i$ . La fraction de poids total de chaque espèce ( $w_{Ti}$ ) est la somme de la part de cette espèce sous forme gazeuse, et la part de cette espèce dissoute dans le liquide :

$$w_{Ti} = w_{gT} x_i + a_i (f_i)^{b_i} \quad (3)$$

où  $w_{gT}$  est la fraction de poids totale de gaz,  $a_i$  et  $b_i$  sont les constantes de solubilité déterminées expérimentalement, et  $f_i$  est la fugacité de l'espèce  $i$ . Il est important de mentionner que pour la modélisation numérique, les lois de solubilité sont écrites sous la forme :

$$i = a_i (f_i)^{b_i} \quad (4)$$

Cette écriture est différente de celles données dans les chapitres précédents, relatifs aux lois de solubilité. Les constantes de solubilité déterminées à partir des données expérimentales des tableaux (I.3, II.3, III.4) sont reportées dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : paramètres  $a_i$  et  $b_i$  des lois de solubilités des espèces volatiles dissoutes dans une téphrite de l'Etna (ETN-1)

Espèces	$a_i$	$b_i$
H <sub>2</sub> O	7.789E-04	0.5491
H <sub>2</sub>	3.400E-07	1.28 00
SO <sub>2</sub>	1.249E-03	0.2881
H <sub>2</sub> S	4.419E-06	1.0000
CO <sub>2</sub>	2.237E-06	0.8110
CO	0	-
CH <sub>4</sub>	0	-
O <sub>2</sub>	0	-
S <sub>2</sub>	0	-

Pour H<sub>2</sub>, nous nous sommes référés aux données de Gaillard et al. (2003)

Nous supposons que la phase gazeuse est un mélange idéal de gaz non idéaux ce qui nous permet alors d'écrire la relation :

$$f_i = \gamma_i m_i P \quad (5)$$

où  $P$  est la pression totale, et les coefficients  $\gamma_i$  sont les coefficients d'activité de l'espèce  $i$  fixés par la pression et la température et que nous avons calculés d'après Shi et Saxena (1992). En combinant les équations (2), (3) et (5), nous pouvons alors écrire :

$$w_{Ti} = w_{gT} \frac{m_i M_i}{\sum m_j M_j} + a_i (\gamma_i m_i P)^{b_i} \quad (6)$$

Un calcul d'équilibre chimique nous permet alors de calculer la composition de la phase gazeuse à partir des réactions chimiques et de leurs constantes d'équilibre.

$$K_w = f_{H_2O} \times (f_{H_2})^{-1} \times (f_{O_2})^{-1/2} \quad (7)$$

$$K_1 = f_{SO_2} \times (f_{S_2})^{-1/2} \times (f_{O_2})^{-1} \quad (8)$$

$$K_2 = f_{H_2S} \times (f_{O_2})^{1/2} \times (f_{S_2})^{-1/2} \times (f_{H_2O})^{-1} \quad (9)$$

$$K_3 = f_{CO_2} \times (f_{CO})^{-1} \times (f_{O_2})^{-1/2} \quad (10)$$

$$K_4 = (f_{CO_2})^{1/2} \times (f_{H_2O}) \times (f_{CH_4})^{-1/2} \times (f_{O_2})^{-1} \quad (11)$$

Les constantes d'équilibre sont définies par Ohmoto et al., (1977), et celles considérées dans le système C-H-O-S sont uniquement dépendantes de la température.

La quantité totale d'atomes d'oxygène, ( $w_{TO}$ ), d'atomes d'hydrogène ( $w_{TH}$ ), d'atomes de soufre ( $w_{TS}$ ) et d'atomes de carbone ( $w_{TC}$ ) sont donnés par :

$$\frac{w_{TO}}{M_O} = \frac{w_{TH_2O}}{M_{H_2O}} + 2 \frac{w_{TO_2}}{M_{O_2}} + 2 \frac{w_{TSO_2}}{M_{SO_2}} + 2 \frac{w_{TCO_2}}{M_{CO_2}} + \frac{w_{TCO}}{M_{CO}} \quad (12)$$

$$\frac{w_{TH}}{2M_H} = \frac{w_{TH_2O}}{M_{H_2O}} + \frac{w_{H_2}}{M_{H_2}} + \frac{w_{TH_2S}}{M_{H_2S}} + 2 \frac{w_{TCH_4}}{M_{CH_4}} \quad (13)$$

$$\frac{w_{TS}}{M_S} = 2 \frac{w_{TS_2}}{M_{S_2}} + \frac{w_{TH_2S}}{M_{H_2S}} + \frac{w_{TSO_2}}{M_{SO_2}} \quad (14)$$

$$\frac{w_{TC}}{M_C} = \frac{w_{TCO}}{M_{CO}} + \frac{w_{TCO_2}}{M_{CO_2}} + \frac{w_{TCH_4}}{M_{CH_4}} \quad (15)$$

A partir des équations 6-15, il est possible de calculer la composition chimique de la phase fluide.

La règle des phases dans la phase fluide nous donne :

$$v = 2 + C - \varphi \quad (16)$$

où  $C$  est le nombre de constituants (4 : C, H, O et S),  $\varphi$  est le nombre de phases (1 : la phase fluide), et  $v$  est le degré de liberté (5). Ainsi, si la pression, la température, et trois paramètres intensifs (par exemple,  $f_{H_2O}$ ,  $f_{H_2}$  et  $f_{CO_2}$  dans ce modèle) sont fixés, le système est invariant et la composition de la phase fluide peut être calculée. Fixer la quantité de fluide ( $w_{gT}$ ) permet de calculer les volatils dissous grâce aux lois de solubilité.

### III Simulation du dégazage durant la remontée du magma

L'équilibre entre la phase liquide et la phase fluide est calculé pour chaque pas de pression, allant de la pression initiale, jusqu'à la pression de surface. Après avoir fixé la compositions des volatils en profondeur, on suppose que le système est fermé, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de perte, et que tout le gaz exsolvé du liquide se retrouve dans la phase fluide.



La composition chimique de la phase fluide en sortie de conduit, va dépendre des conditions initiales imposées par le modèle. Il s'agit de chercher quels sont les paramètres qui ont le plus d'influence sur la composition chimique du gaz en considérant initialement des conditions qui pourraient être celles de l'Etna.

Le but ensuite est de reproduire la composition finale du gaz mesurée au cratère, afin de comprendre le fonctionnement du système magmatique.

### III.1 Vérification du modèle

Les constantes des lois de solubilités obtenues à partir de nos expériences sont injectées dans le modèle (tableau V.1). Ensuite, nous faisons varier la  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  d'une part, et la  $f_{\text{CO}_2}$  d'autre part, pour une  $f_{\text{O}_2}$  correspondant à une NNO+2, soit une  $f_{\text{O}_2}$  correspondant à l'état d'oxydation dans lesquelles nos expériences ont été menées. Nous utilisons les lois de solubilités définies dans la partie I pour l'eau et dans la partie II pour le  $\text{CO}_2$ , ainsi que les courbes de la figure I.4 et de la figure II.3. De même, les teneurs en soufre total dissout dans le liquide et les  $f_{\text{SO}_2}$  calculées à NNO+2 présentent une relation qui est celle de la loi de solubilité définie dans la partie III de ce travail (figure III.15).

### III.2 Conditions standards

Dans un premier temps, nous choisissons, de façon arbitraire, les données qui correspondent aux conditions du réservoir supérieur (2.5wt%  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1wt%  $\text{CO}_2$  et 0.32wt% S), à des pressions de l'ordre de 2000 bar, et une température de 1200°C.

A partir de ces compositions initiales, nous allons nous attacher à étudier l'effet d'un paramètre intensif sur la composition de la phase gazeuse au cours de la décompression, en fixant cinq autres paramètres intensifs, le nombre de degré de liberté du système étant de 6. Ainsi, nous allons tester l'influence de la pression, de la température, de la  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  sur la chimie du gaz, puis l'influence de la  $f_{\text{CO}_2}$ , pour des  $f_{\text{O}_2}$  équivalentes à NNO. Enfin nous testerons l'influence de la quantité de gaz initiale, puis l'influence de la  $f_{\text{H}_2}$  sur l'évolution de la chimie du gaz au cours de la décompression.

L'ensemble de ces observations, nous permettra de définir les conditions standards.

#### III.2.1 La pression

La profondeur du réservoir magmatique superficiel de l'Etna est estimée à environ 5-7 kilomètres sous le niveau de la mer (Métrich et al., 2004). Si on suppose une incertitude de 1

kilomètre, cela induit une incertitude sur la pression correspondante d'environ 500 bar. Ainsi, deux simulations numériques sont effectuées dans des conditions identiques initiales, mais avec une pression initiale différente, afin d'estimer l'effet de la pression sur la composition finale de la phase gazeuse. Les résultats sont présentés dans la figure V.1.

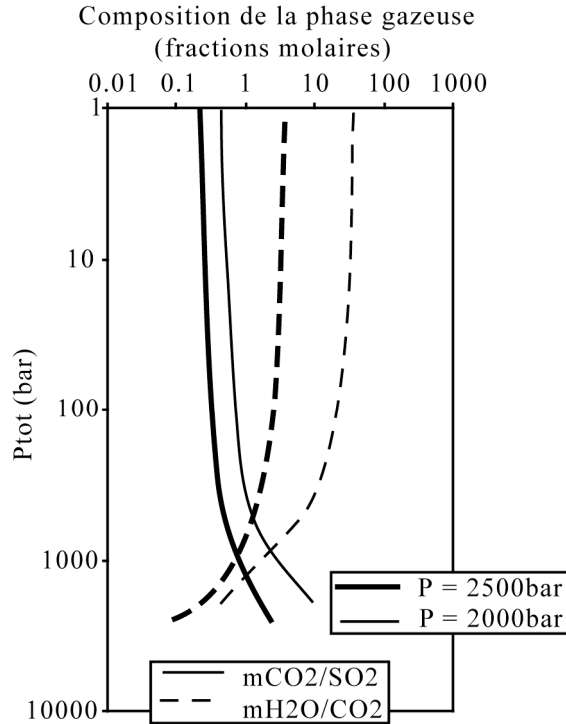


Figure V.1 Evolution de la composition chimique du gaz (rapport des fractions molaires  $m_{CO_2/SO_2}$  et  $m_{H_2O/CO_2}$ ) pour des systèmes magmatiques dont la pression initiale est de 2000 bar et de 2500 bar.

Il apparaît qu'une différence de 500 bar induit une différence de composition de gaz faible : il existe un facteur 2 entre les rapports  $m_{CO_2/SO_2}$  calculés à pression atmosphérique avec ces deux pressions. Alors qu'il existe un facteur maximal de 50 entre les rapports  $m_{CO_2/SO_2}$  en période de quiescence et en période pré explosive. En revanche, cette différence de pression initiale induit un facteur 100 entre les rapports  $m_{H_2O/CO_2}$ . C'est un facteur non négligeable. Toutefois, le suivi de la chimie des gaz repose tout d'abord sur les rapports  $m_{CO_2/SO_2}$  qui sont beaucoup plus fiables en période pré explosive (Aiuppa et al., 2007). Donc pour ce travail nous nous contenterons de comparer les cas où la pression est constante.

### III.2.2 La température

Nos lois de solubilité ont été définies pour une température de 1200°C. Cependant, la température du réservoir magmatique de l'Etna est estimée entre 1120°C et 1150°C (Métrich

et Clocchiatti, 1996). Nous avons donc mené deux simulations en conditions strictement identiques, excepté la température que nous avons prise égale à 1200°C dans un cas, et égale à 1150°C dans l'autre cas. Les résultats de ces deux simulations apparaissent dans la figure V.2 et ne montrent aucune influence de la température sur l'évolution des rapports  $m_{H_2O}/CO_2$  sur la composition de la phase gazeuse. Le rapport  $m_{CO_2}/SO_2$  présente des différences initialement de 30%, qui décroissent au cours de la décompression, et qui ne sont plus significatives en surface (moins de 10% de différence entre les deux simulations). Cette simulation montre ainsi qu'une différence de 50°C ne va pas induire de différences de composition chimique importantes dans la phase gazeuse. En conséquence, l'ensemble des simulations sera effectué à température identique de 1200°C.

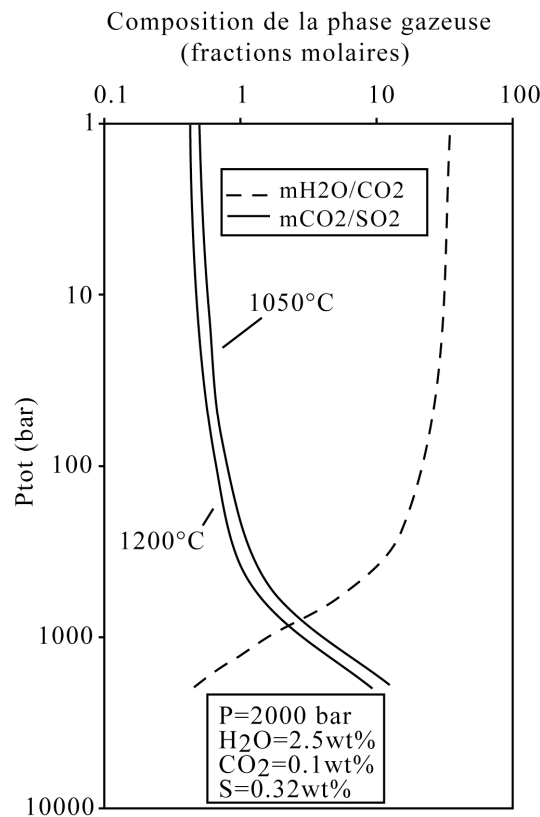


Figure V.2 Influence de la température sur l'évolution de la composition chimique de la phase fluide au cours du dégazage. Un calcul est effectué pour  $T = 1200^\circ\text{C}$  et un autre pour  $T = 1150^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus sont similaires, et les courbes des rapports  $m_{H_2O}/CO_2$  calculés pour les deux températures se superposent.

### III.2.3 La $f_{H_2O}$

Il existe une relation directe entre la  $f_{H_2O}$  et  $H_2O$  dissoute. D'après nos lois de solubilité, une teneur en eau de 2.5wt% dissoute dans un liquide basaltique de l'Etna correspond à une  $f_{H_2O}$  égale à 556 bar, et l'erreur sur la mesure de la teneur en eau dans l'inclusion vitreuse induit une erreur de 80 bar sur la  $f_{H_2O}$ . La figure V.3 montre que l'erreur induite sur les teneurs en

eau dans les inclusions vitreuses n'a aucun effet sur la composition chimique finale de la phase gazeuse (les courbes des deux simulations sont superposées).

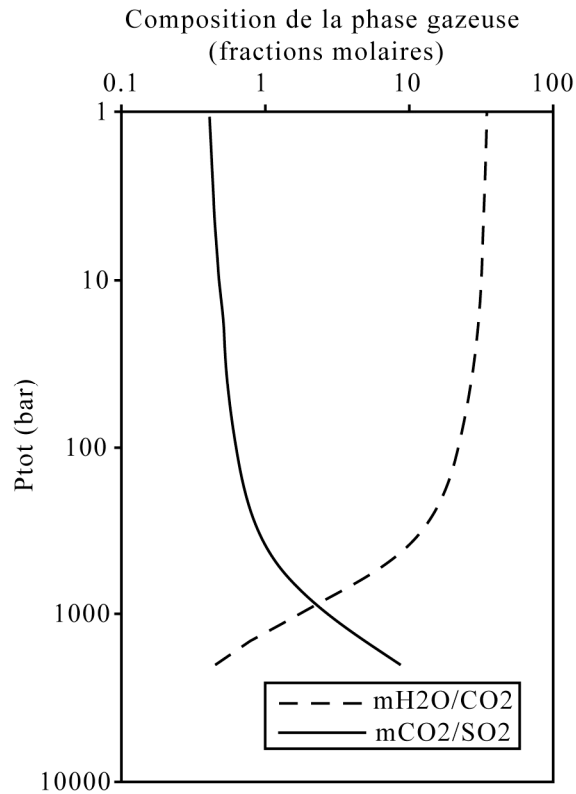


Figure V.3 Influence négligeable de l'erreur faite sur les teneurs en eau initiales sur l'évolution de la composition chimique de la phase fluide au cours du dégazage. Les simulations ont été menées à  $f_{H_2O} = 556$  bar, et  $f_{H_2O} = 476$  bar,  $CO_2 = 0.1wt\%$ ,  $S = 0.32wt\%$ ,  $NNO$ .

### III.2.4 La $f_{CO_2}$

Les teneurs en  $CO_2$  dans les inclusions vitreuses sont estimées à 0.1wt%. La variation sur cette valeur est estimée à 300 ppm, d'après les données de Métrich et al. (2004). Nous avons donc effectué deux simulations à des  $f_{CO_2}$  correspondantes à 0.1wt% et 0.07wt% de  $CO_2$ . La figure V.4 montre qu'une différence de 300 ppm induit un facteur 2 entre les rapports  $mCO_2/SO_2$  et un facteur 1.5 entre les rapports  $mH_2O/CO_2$ . De telles différences ne sont pas significatives par rapport à l'écart interprété comme le signal précurseur d'une éruption.

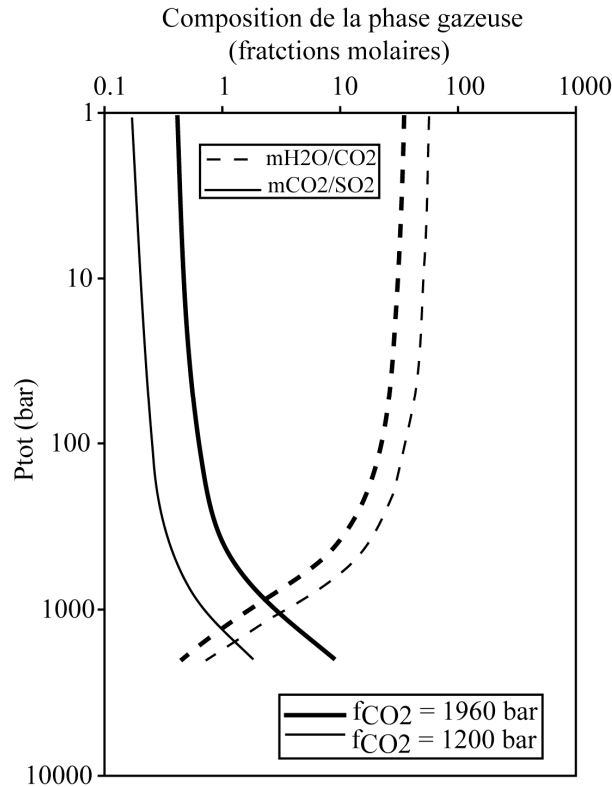


Figure V.4 Influence de l'eau sur l'évolution de la composition chimique au cours de la décompression.

### III.2.5 La fraction gazeuse

Nous avons réalisé trois simulations qui diffèrent par la quantité de leur fraction gazeuse. Une première considère que le magma est présent initialement avec une quantité quasi-nulle de gaz ( $w_{gT} = 0.001\%$ ). La phase gazeuse sera essentiellement formée au cours de la remontée du magma, au cours de laquelle les volatils dissous initialement s'exsolvent. La seconde simulation considère qu'il y a 5% de fraction gazeuse initialement. Cette simulation prend donc en compte les phénomènes chimiques qui se passent dans le liquide et dans le fluide dès le stade initial. La troisième simulation : la phase gazeuse est seule, nous modélisons uniquement la remontée du gaz, du réservoir jusqu'à la surface. Ceci est fait en imposant  $a_i = 0$  pour chacun des volatils qui est susceptible d'être dissout dans la phase fluide ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $H_2$ ). Les résultats obtenus pour  $mCO_2/SO_2$  sont présentés dans la figure V.5. Les rapports  $mH_2O/CO_2$  présentent un comportement similaire.

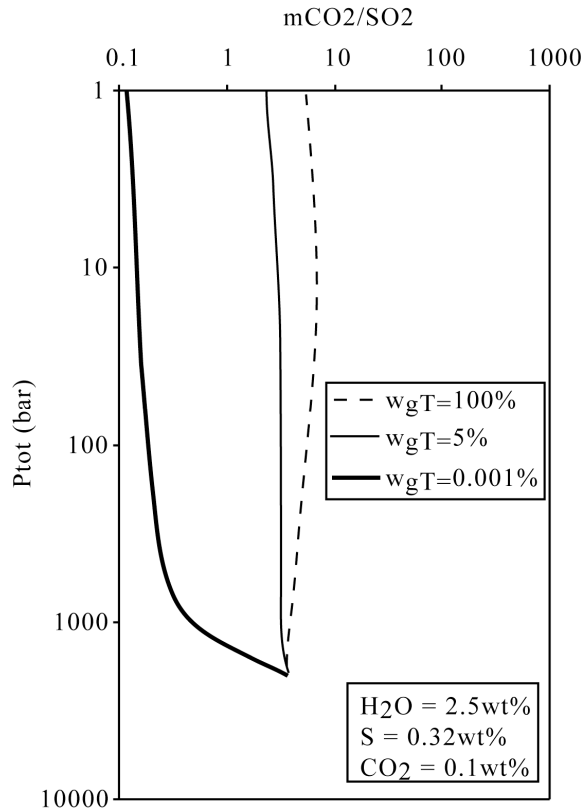


Figure V.5 Effet de la fraction gazeuse sur l'évolution de la composition chimique de la phase fluide au cours de la décompression.

Il apparaît que la fraction gazeuse initiale affecte fortement la composition de la phase chimique au cours de la remontée du magma. En effet, pour une même composition initiale, si le magma est en présence d'une phase fluide, la composition finale du gaz sera proche de la composition initiale. Tandis que si un magma est à saturation ou en présence d'une très faible fraction de gaz, la composition gazeuse va fortement évoluer dès les premiers mètres de l'ascension.

### III.2.6 La $f_{H_2}$

La réaction de dissociation de l'eau (réaction 7) montre clairement que la  $f_{H_2O}$ , fixée par la teneur en  $H_2O$  dissoute dans le liquide, est liée à la  $f_{H_2}$  et la  $f_{O_2}$  du système. Une variation de la  $f_{H_2}$  va avoir un effet direct sur les conditions d'oxydoréduction du système, étant donné que la  $f_{H_2O}$  est fixée.

De même, d'après les réactions chimiques (8 et 9), la  $f_{SO_2}$  est directement liée à la  $f_{O_2}$  du système. Le réarrangement des réactions (8) et (9) donne :

$$\frac{f_{SO_2}}{f_{H_2S}} = (f_{O_2})^{3/2} \times (f_{H_2O})^{-1} \times K_1 \times (K_2)^{-1} \quad (17)$$

Etant donné que les teneurs en S dans le liquide dépendent de la  $f_{\text{SO}_2}$ , en faisant varier la  $f_{\text{O}_2}$ , on fera varier les teneurs en S dissout dans le liquide.

Dans le premier cas, nous faisons varier la  $f_{\text{H}_2}$  de telle sorte à avoir des  $f_{\text{O}_2}$  équivalentes à NNO et NNO+2. Toutefois, étant donné que l'état d'oxydation du système influe sur les teneurs en soufre dissout dans le liquide (chapitre III), et donc sur la composition de la phase fluide, il est intéressant de tester aussi le système en conditions réduites. En effet, un minimum de solubilité en soufre est trouvé pour une  $f_{\text{O}_2}$  équivalente à NNO-0.5 (e.g. Métrich et Clocchiatti, 1996 ; Moretti et Papale, 2003). Cependant, en conditions réduites, pour une NNO-0.5, les contraintes thermodynamiques ne nous permettent pas de recréer les conditions initiales ( $\text{H}_2\text{O} = 2.5 \text{ wt\%}$ ,  $\text{CO}_2 = 0.1 \text{ wt\%}$ ,  $\text{S} = 0.32 \text{ wt\%}$ ). Donc nous avons fait varier les rapports C/S dans le liquide et dans le fluide afin d'obtenir une  $f_{\text{H}_2}$  qui impose une  $f_{\text{O}_2}$  équivalente à NNO-0.5. Ces nouveaux rapports C/S, plus élevés que le précédent (voir tableau V.2), constitueront le deuxième cas de nos conditions standards.

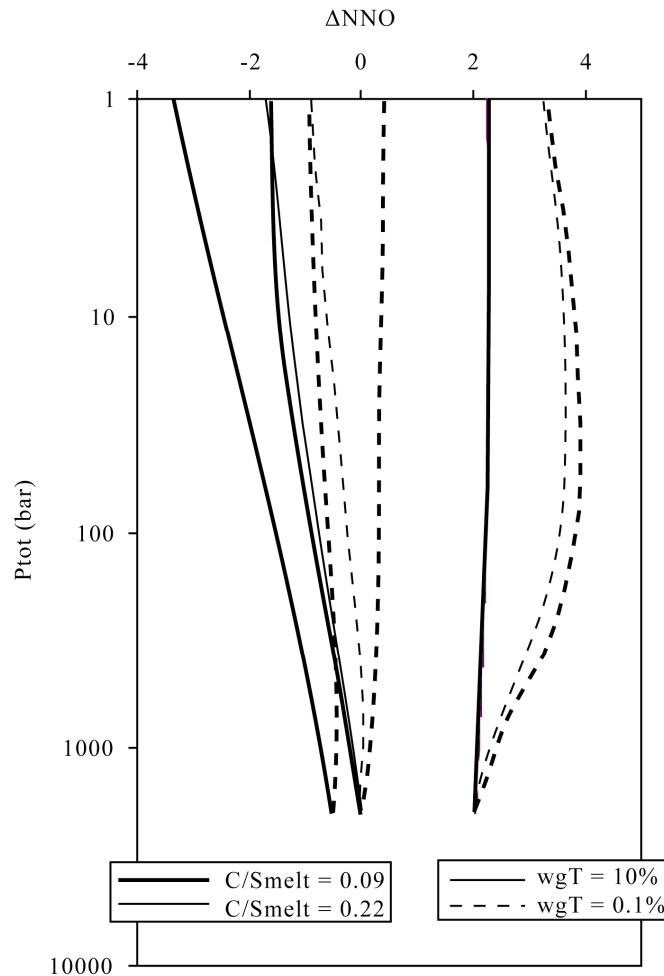


Figure V.6 Evolution des conditions rédox au cours de la décompression du magma basaltique.

La figure V.6 montre que pour des  $f_{\text{O}_2}$  correspondantes à des  $\text{NNO} \leq 0$ , plus un basalte sursaturé en fluides est réduit, plus il aura tendance à être réduit au cours de la décompression,

qu'il soit enrichi en CO<sub>2</sub> ou non. Lorsque le basalte est saturé en fluides, la simulation 3 montre une réduction faible (0.03 unités log) du système en fin de décompression, tandis que la simulation 3 montre une oxydation faible (0.03 unités log) du système. Pour un système moins riche en CO<sub>2</sub> (simulation 1), le système saturé en fluides initialement aura tendance à devenir plus réduit.

En conditions oxydantes (NNO+2), quelques soient les rapports mCO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> initiaux, un système sursaturé en fluide ne verra pas son état d'oxydation varier, tandis qu'un système saturé en fluide sera encore plus oxydé (NNO+3.3).

### III.2.7 Bilan du choix des conditions standards

Une première série de calculs a été effectuée sur un liquide basaltique alcalin de l'Etna, ayant des teneurs en volatils comparables à celles mesurées dans les inclusions vitreuses de l'Etna, avec 2.5wt% de H<sub>2</sub>O, 0.1wt% de CO<sub>2</sub> et 0.32wt% de S, liquide correspondant aux teneurs mesurées dans les inclusions vitreuses de l'Etna dans des olivines relativement évoluées (Fo<sub>76-80</sub>, Métrich et al., 2004). L'ensemble des simulations est reporté dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : conditions initiales des calculs effectués pour des compositions basaltiques de l'Etna (ETN-1), à 1200°C. Les  $f_{H_2O}$ ,  $f_{H_2}$  et  $f_{CO_2}$  sont fixées, et les autres variables sont calculées par le modèle chimique. Chacune des simulations est effectuée avec 0.1 et 10% de gaz en excès (12 simulations au total).

Simulation	P bar	$f_{H_2O}$ bar	$f_{H_2}$ bar	$f_{CO_2}$ bar	$\Delta NNO$	mCO <sub>2</sub> /SO <sub>2</sub> fluide	mH <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> fluide	S <sub>tot</sub> (ppm) liquide	CO <sub>2</sub> (ppm) liquide	C/S liquide
1	2000	556	4.1	1960	0	9.52	0.45	3193	1046	0.09
2	2000	556	0.4	2070	2	6.82	0.43	3184	1094	0.09
3	2000	556	7.5	1620	-0.5	251.54	0.54	1115	896	0.22
4	2000	556	4.2	2218	0	134.55	0.40	1546	1153	0.22
5	2000	556	0.4	2350	2	100.69	0.38	1520	1212	0.22
6	6000	970	13	9800	-0.6	52.88	0.33	5915	3859	0.18

Dans ce premier cas (simulations 1 et 2, tableau V.2), nous nous intéressons à faire varier la fraction gazeuse initiale et la  $f_{H_2}$ , telle qu'on ait une  $f_{O_2}$  équivalente à NNO+2 pour une simulation, et à NNO pour une autre simulation. La  $f_{H_2}$  ayant une influence sur les teneurs en soufre, nous nous attachons à maintenir les rapports C/S dans le liquide constant d'une simulation à une autre en ajustant la  $f_{CO_2}$ , pour une lecture visuelle simple des résultats. Ces ajustements n'affectent pas les résultats de manière significative (cf figure V.4).



Dans le deuxième cas (simulations 3, 4 et 5, tableau V.2), nous ne considérons que certaines teneurs en volatils dissous dans le liquide silicaté initial sont différentes des teneurs en volatils dissous mesurés dans les inclusions vitreuses. Nous avons fait ce choix afin d'étudier le comportement du système magmatique en conditions réduites (NNO-0.5). Les teneurs en eau sont identiques (2.5 wt%), les teneurs en S sont systématiquement inférieures au cas précédent. Ici, les rapports C/S dans le liquide sont deux fois plus élevés que dans la série précédente. Les teneurs en CO<sub>2</sub> sont de 896 ppm pour le cas NNO-0.5, et de 1153 ppm pour le cas NNO, et de 1212 pour le cas NNO+2. Cependant les rapports C/S dans le liquide sont identiques dans les deux cas, et supérieurs aux rapports mesurés dans les inclusions vitreuses. Pour ce deuxième cas, trois  $f_{O_2}$  différentes seront exploitées. Chaque simulation est effectuée pour un liquide tout juste saturé en fluides ( $w_{gT} = 0.1\%$ ) et pour un liquide riche en fluides ( $w_{gT} = 10\%$ ).

Un troisième cas (simulation 6) est effectué afin de simuler la remontée d'un magma plus profond. Pour ce faire, nous choisissons une pression initiale de 6 kbar, et une température de 1200°C. En imposant au système une  $f_{H_2}$  telle que la  $f_{O_2}$  soit équivalente à NNO-0.6 environ, nous imposons au liquide de contenir environ 4000 ppm de CO<sub>2</sub> dissout. Une étude paramétrique pour cette simulation à 6 kbar (influence des différents paramètres sur la composition du gaz) n'a pas été menée. Nous supposons, pour cette étude, que l'influence des paramètres variables est la même à 6 kbar qu'à 2 kbar.

## **IV Résultats**

Nous allons maintenant détailler l'évolution de la composition de la phase gazeuse au cours de la décompression, évolution qui dépend des conditions initiales.

L'évolution chimique (rapports mCO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> et mH<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>) est très différente selon que le magma initial est présent avec une faible fraction de gaz, ou une fraction de gaz élevée.

La quantité de gaz et les rapports C/S du liquide initiaux du système peuvent être utilisés pour diviser les simulations en groupes distincts. Nous considérons le cas où le liquide est initialement présent avec une faible phase gazeuse, le cas où il est présent avec une phase gazeuse importante, et le cas où le liquide a un rapports C/S faibles (0.09), et celui où le rapport C/S est plus du double (0.22). Nous observons l'effet de la  $f_{O_2}$  sur l'évolution de ces différents systèmes. L'ensemble des résultats est représenté dans la figure V.8.

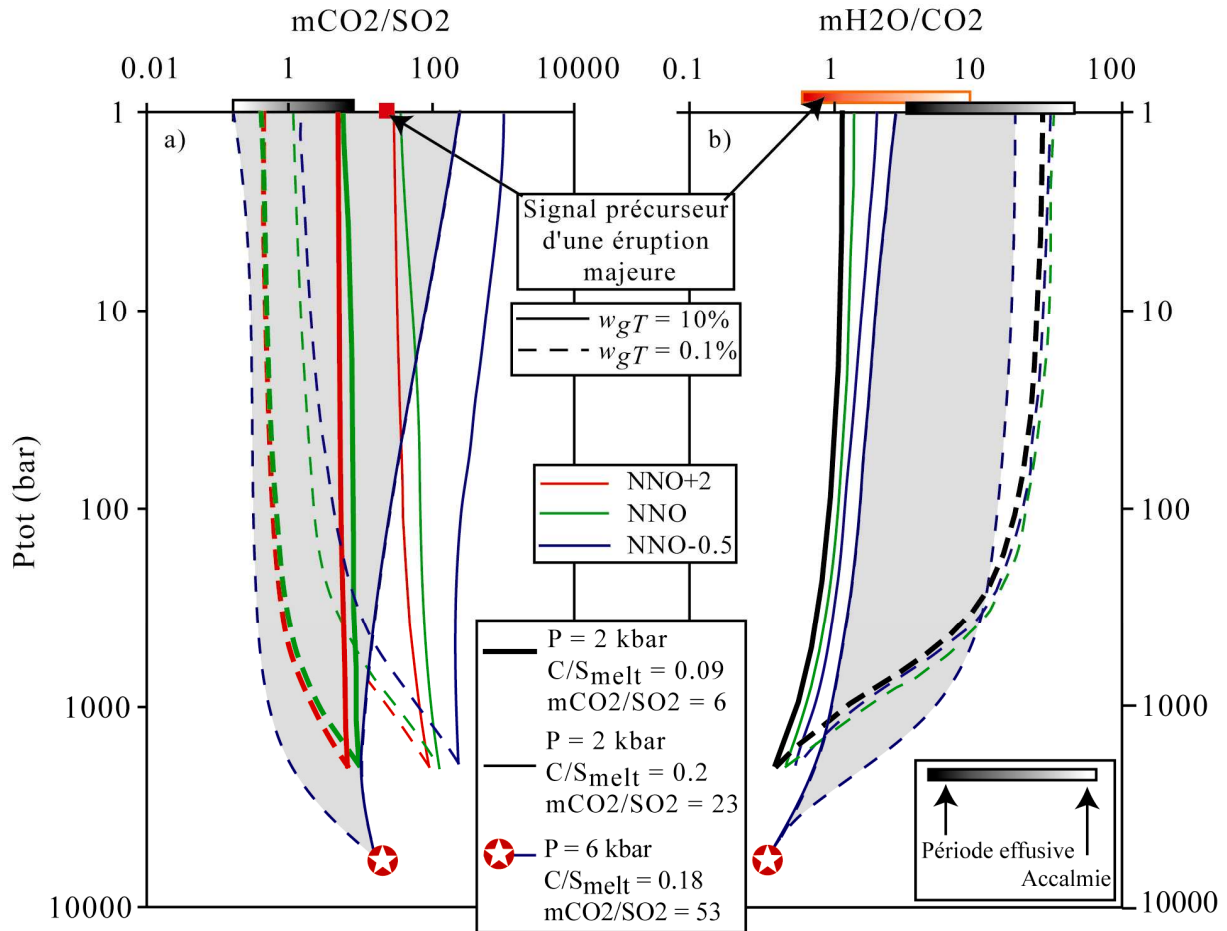


Figure V.7 a) Evolution des rapports molaires  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$  et b) des rapports molaires  $m\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  au cours de la décompression. b) les évolutions chimiques des simulations 1, 2, et 5 ne se distinguent pas sur la figure et sont représentés par une seule courbe de couleur noire.

#### IV.1 $C/S = 0.09$ ; $w_{gT} = 0.1\%$

La composition finale chimique du gaz est similaire pour le système à NNO et le système à NNO+2, mais est très différente de la composition chimique initiale (figure V.7, traits gras pointillés). Les rapports  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$  diminuent considérablement tandis que les rapports  $m\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  augmentent au cours de la décompression. En effet, il existe un facteur 15 entre les rapports  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$  initiaux et finaux et un facteur 60 entre les rapports  $m\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ . Ces derniers ( $m\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 33-35$ ) sont comparables aux mesures effectuées en sortie de conduit en période de quiescence, ou en fin d'activité majeure ( $m\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 \approx 39-43$ , Aiuppa et al., 2007).

#### IV.2 $C/S = 0.09$ ; $w_{gT} = 10\%$

Dans le cas où le magma se trouve en présence d'une phase gazeuse riche ( $w_{gT} = 10\%$ ) dans les deux états rédox considérés ici, à NNO+2 et NNO, la composition chimique de la phase

gazeuse n'évolue quasiment pas au cours de la décompression (figure V.7, traits gras continus). Le système initial, riche en gaz, a un rapport de fractions molaires  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$  égal à 6 et 8 dans les deux cas, et la composition chimique finale présente un rapport de  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$  égal à 5 et 6. Ces valeurs sont comparables à celles mesurées à l'Etna lors d'un épisode effusif. De même, les rapports  $m\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  augmentent d'un facteur 3, ce qui est faible comparé au cas où la fraction gazeuse est faible. Les rapports  $m\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  dans la phase gazeuse n'évoluent pas du tout pour le système oxydé.

### **IV.3 C/S = 0.22 ; wgT = 0.1%**

L'évolution de la composition chimique du gaz en équilibre avec un liquide silicaté dont les rapports C/S sont égaux à 0.22 est similaire pour un liquide basaltique appauvri en gaz, à  $\text{NNO}+2$ ,  $\text{NNO}$  et à  $\text{NNO}-0.5$  (figure V.7, traits pointillés simples).

Dans les trois cas, il existe un facteur 100 entre le rapport  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$  initial, et le rapport  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$  final. De même, l'évolution des rapports  $m\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  calculés dans la phase gazeuse est identique pour les systèmes dans les trois états d'oxydation. Ces rapports sont multipliés par 60 entre l'état initial et l'état final. De même que pour la première série de calculs (simulations 1 et 2), ces valeurs calculées sont comparables aux valeurs mesurées en sortie de conduit magmatique (Scaillet et Pichavant, 2003 ; Aiuppa et al., 2007). Les valeurs les plus faibles obtenues (0.6), pour un liquide silicaté à saturation, correspondent à celles mesurées en période de quiescence.

### **IV.4 C/S = 0.22 ; wgT = 10%**

L'évolution de la composition chimique d'une phase gazeuse riche au cours de la décompression, selon que le système initial soit à  $\text{NNO}+2$ , à  $\text{NNO}$  ou à  $\text{NNO}-0.5$  (figure V.7 traits continus simples) présente des différences importantes : les rapports  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$  pour la simulation à  $\text{NNO}$  (4) diminue d'un facteur 4 ; pour le cas réduit (simulation 3) où le liquide est sursaturé, le rapport  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$  a un comportement différent et augmente d'un facteur 4. Ces différences de comportements seraient dues en partie aux conditions d'oxydations initiales différentes. En effet, la figure V.8 montre qu'un système initialement réduit a tendance à devenir plus réduit au cours de la décompression, tandis qu'un système initialement oxydé, aura tendance à devenir encore plus oxydé.

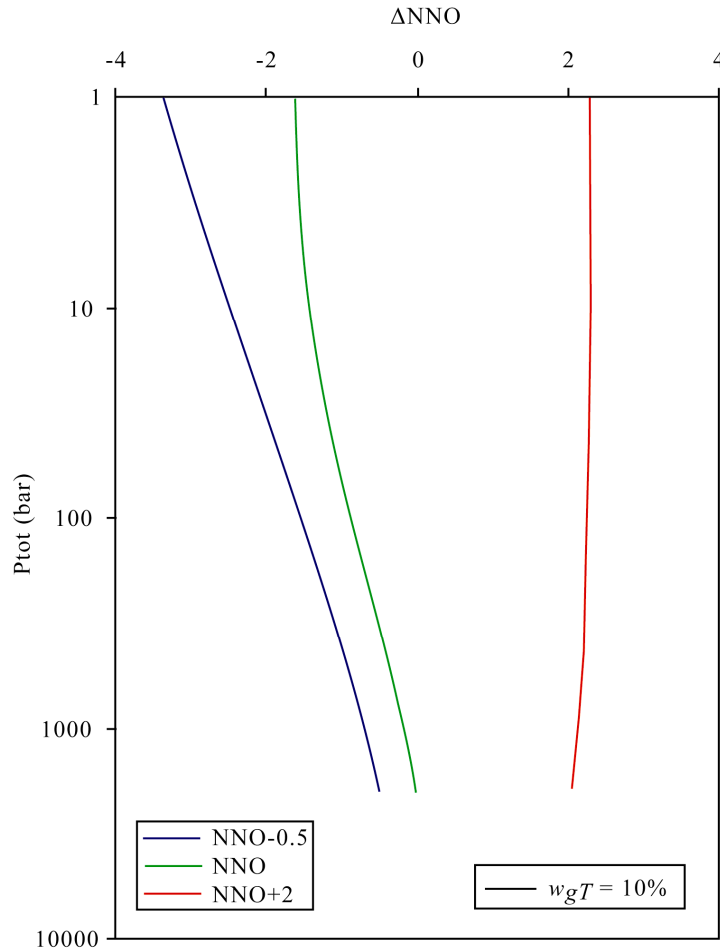


Figure V.8 Evolution de l'état d'oxydation d'un système au cours de la décompression (simulations 3, 4, 5, tableau V.2).

Les rapports mH<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> pour les simulations 3 et 4, pauvres ou riches en fluides sont similaires. Ces deux simulations présentent des différences qui sont faibles avec la simulation 5. Lorsque l'on part d'un système initialement riche en fluide, les rapports mH<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> mesurés en sortie de conduit sont deux fois plus élevés pour un système réduit que pour un système oxydé. En revanche, les différences sont très faibles lorsque l'on part initialement d'un système riche en fluide (moins de 8% de différences).

#### IV.5 P = 6 kbar, C/S = 0.18 ; wgT = 0.1%

La composition de la phase gazeuse évolue de la façon suivante : les rapports mCO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> diminuent constamment jusqu'à atteindre une valeur de 1.2 en surface, soit un gaz en sortie de conduit qui est 50 fois moins enrichi en CO<sub>2</sub> qu'au stade initial. L'évolution des rapports mH<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> est importante jusqu'à 500 bar (les rapports sont multipliés par 26), puis la variation de mH<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> devient moins importante, jusqu'à atteindre la valeur de 18 en surface, soit 60 fois supérieure à celle de départ.

#### **IV.6 P = 6 kbar, C/S = 0.18 ; wgT = 10%**

L'évolution de la composition chimique de la phase gazeuse d'un système sursaturé en fluide initialement est importante. Les rapports  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$  ont tendance à décroître dans les premiers 4000 bar de la décompression ( $m\text{CO}_2/\text{S}_2$  diminue jusqu'à 34 jusqu'à 2 kbar), puis ils augmentent jusqu'à la surface pour atteindre un rapport  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$  10 fois plus élevé que le rapport initial. Les rapports  $m\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  évoluent aussi de façon importante : à la sortie du conduit, le rapport  $m\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  est 7 fois plus élevé qu'au stade initial.

#### **IV.7 Evolution simultanée des rapports molaires $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$ et $m\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ au cours du dégazage**

Les mesures des gaz volcaniques émis par des systèmes magmatiques montrent une corrélation négative entre les fractions molaires  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$  et  $m\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  (Scaillet et al., 2003 et Aiuppa et al., 2007). Cette corrélation est observée ici dans tous les cas, excepté pour les simulations 3 et 6 en présence d'une phase gazeuse importante.

Les calculs réalisés pour un système appauvri en gaz (fraction gazeuse faible) reproduisent systématiquement la corrélation observée dans les systèmes naturels (figure V.9). En revanche, et seules les simulations 4 et 5 finissent leurs courses dans le champ de composition du couple  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$ ,  $m\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  mesuré sur l'Etna avant une crise explosive majeure.

Les simulations 1 et 2, que l'on se situe dans un système pauvre ou riche en fluides, reproduisent les valeurs  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$  mesurées en période d'accalmie à effusive, pour des valeurs entre 1.2 et 1.4 pour un liquide sursaturé en fluides et pour des valeurs de 33 pour un liquide riche en fluides. Le modèle montre alors que lors d'une période d'accalmie, à effusive (zone grisée sur la figure V.9), on pourra mesurer des rapports  $m\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  variant de 1 à 33.

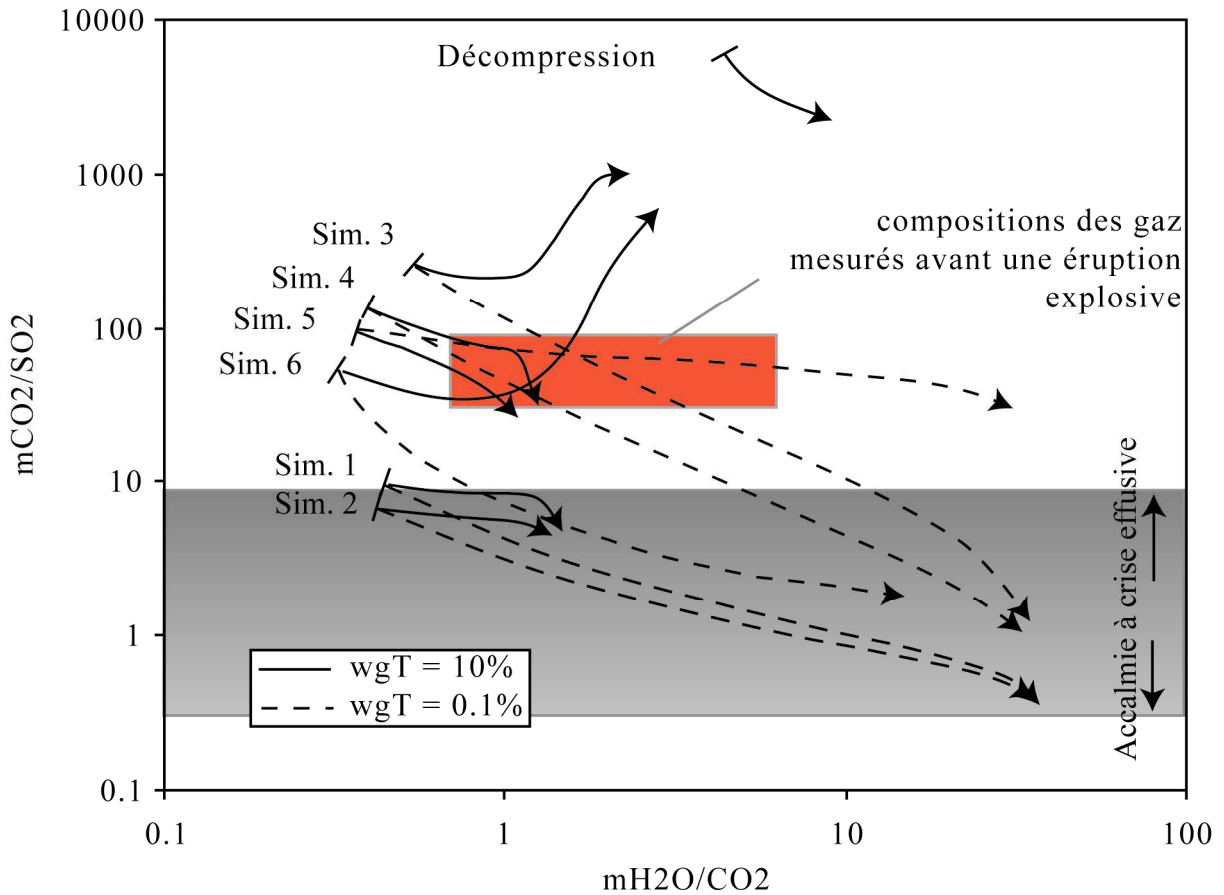


Figure V.9 Evolution de la composition de la phase gazeuse au cours de la décompression, sur l'exemple des fractions molaires  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$  vs  $m\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ .

Dans l'ensemble les simulations pauvres en fluide reproduisent bien les conditions du dégazage en période d'accalmie, alors que seules certaines, riches en fluide, reproduisent les gaz mesurés en période d'activité intense.

## V Mécanisme de dégazage des volatils

### V.1 Comportement des volatils dans le liquide silicaté

La figure V.10 montre l'évolution des volatils dissous dans le liquide silicaté lors de la décompression pour les conditions standards.

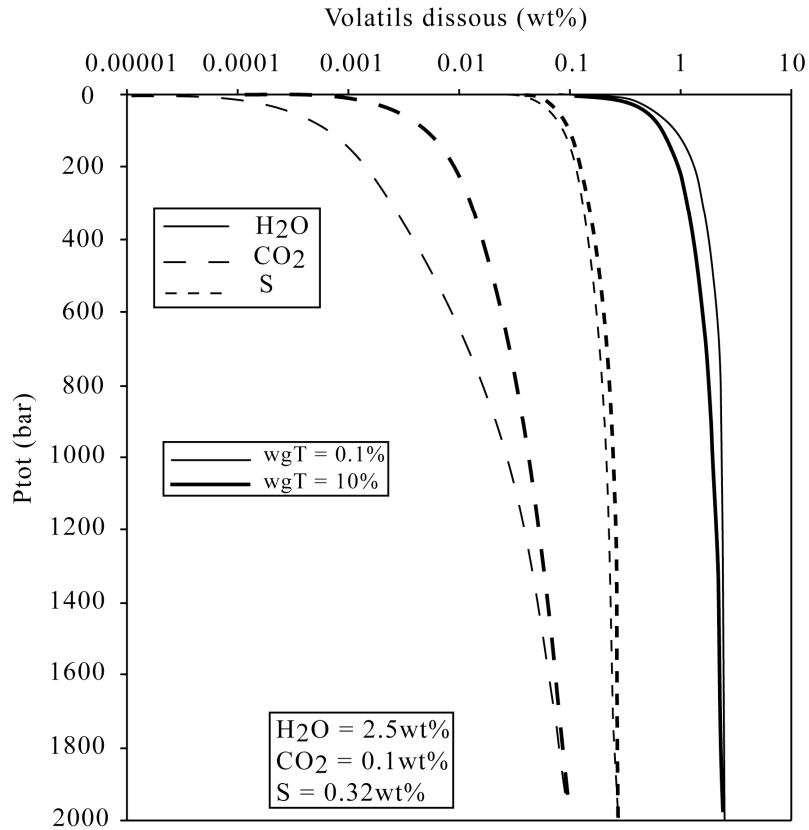


Figure V.10 Modèle de solubilité de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et S dans un basalte alcalin de l'Etna (ETN-1) à NNO qui contient initialement 2.5wt% de H<sub>2</sub>O, 0.1wt% de CO<sub>2</sub> et 0.32wt% de S (simulation 1).

Les teneurs en volatils dissous dans le liquide silicatés à juste à saturation ( $w_{gT}=0.1\%$ ), ou avec beaucoup de fluides ( $w_{Gt} = 10\%$ ), diminuent avec la pression. H<sub>2</sub>O et S ont des comportements similaires, à des teneurs différentes : l'exsolution de ces deux espèces volatiles a lieu essentiellement en fin de décompression, lorsque le magma atteint des pressions de l'ordre de 300 bar. Tandis que le dégazage du CO<sub>2</sub> est plus régulier au cours de la remontée du magma. C'est pour cette raison que le CO<sub>2</sub> est un bon indicateur des taux d'exsolution (ppm/bar).

Les teneurs en H<sub>2</sub>O dans le liquide d'un magma initialement pauvre en fluide sont plus élevées que lorsque le système est riche en fluide (jusqu'à plus de 50% autour de 300 bar). Le phénomène inverse est observé pour les teneurs en CO<sub>2</sub> dissout dans un liquide silicaté : c'est le liquide du magma riche en fluide qui contient plus de CO<sub>2</sub> en solution (jusqu'à 5 fois plus autour de 300 bar). Enfin, le soufre est l'espèce qui est la moins sensible à la quantité de fraction gazeuse initiale dans le système.

## V.2 Taux d'exsolution des volatils

Le pourcentage de dégazage des volatils est différent, selon que le liquide silicaté initial est à saturation ou en présence d'une grande quantité de phase gazeuse.

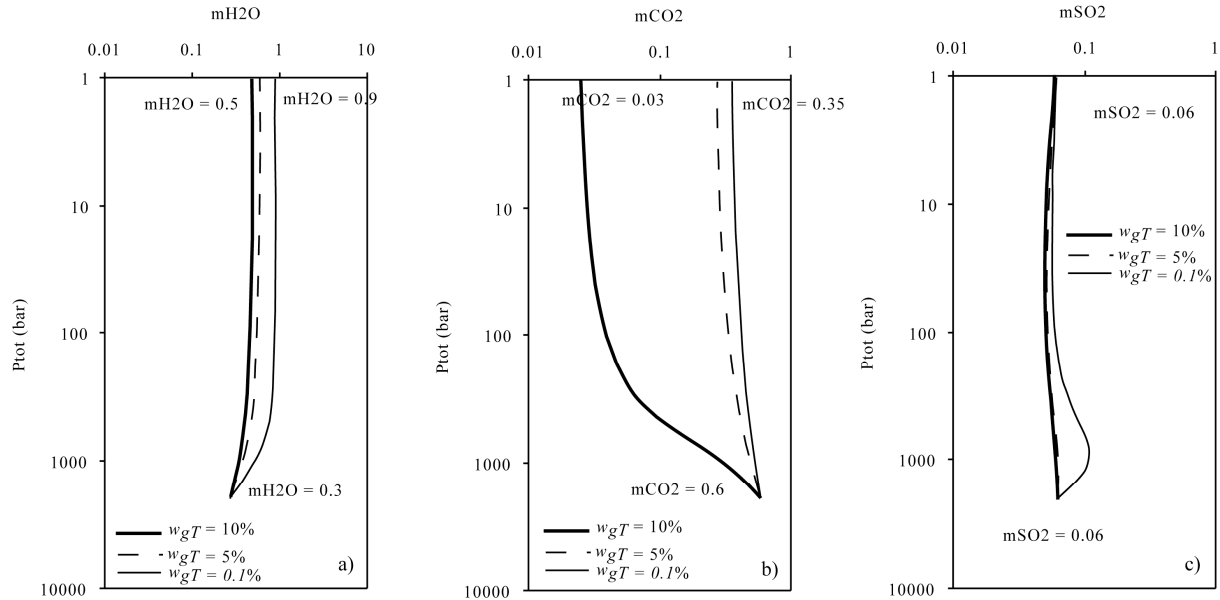


Figure V.11 Evolution de la fraction molaire de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse au cours de la remontée du magma. Trois cas sont considérés : un liquide coexistant initial avec une faible quantité de phase gazeuse ( $w_{gT} = 0.1\%$ ), et avec une phase gazeuse importante ( $w_{gT} = 5\%$  et  $w_{gT} = 10\%$ ).

Les taux d'exsolution (ppm/bar) des volatils reflètent la solubilité de ces mêmes volatils dans le liquide silicaté. Ainsi, les taux de décompression de l'eau et du soufre sont relativement constants au cours de la remontée. Toutefois, les teneurs en eau dans le liquide étant d'un ordre de grandeur supérieur aux teneurs en soufre dissout, les quantités d'eau exsolvée sont par conséquent largement supérieures à celles du soufre exsolvé. La fraction molaire de l'eau (figure V.11-a) mesurée en sortie varie d'un facteur 1.5 à 3 selon la fraction gazeuse présente initialement (corrélation positive). La fraction molaire du soufre (figure V.11-c) mesurée en sortie de conduit sera quasiment invariante selon la quantité de gaz présente initialement, et sera similaire à la fraction molaire initiale. Les seules différences observées sont entre un système dans lequel la fraction de gaz est faible ( $w_{gT} = 0.1\%$ ) et un système riche en gaz ( $w_{gT} = 10\%$ ) : la fraction molaire de soufre augmente de façon considérable dans les premiers mètres de la décompression d'un système pauvre en gaz, puis diminue, pour suivre une évolution similaire aux fractions molaires de soufre produites par un système riche en gaz. Toutefois, il est important de noter que ces simulations ont été faites à des  $f_{O_2}$  de l'ordre de NNO, et que le comportement du soufre est fortement dépendant de la  $f_{O_2}$ . Le comportement du soufre dans des systèmes plus oxydés sera donc probablement différent.



Enfin, le CO<sub>2</sub> présente les plus grandes variations de comportement quelque soit le caractère riche ou pauvre en fluide du magma. (figure V.11-b). La fraction dans le gaz du CO<sub>2</sub> aura tendance à diminuer d'un facteur deux pour un système où la fraction gazeuse est présente à 10%, et jusqu'à un facteur 20 pour un système pauvre en fluide. D'après le modèle de solubilité (figure V.10), on aurait pu s'attendre à ce que la fraction molaire du CO<sub>2</sub> augmente fortement au cours de la décompression. Toutefois cet effet est contrecarré par les taux de décompressions de l'eau, qui sont certes moins importants que ceux du CO<sub>2</sub>, mais dont les quantités absolues sont supérieures d'un facteur 20 au minimum, puisque les teneurs en eau dissoute dans le liquide silicaté sont environ 20 fois plus élevées que les teneurs en CO<sub>2</sub>.

## **VI Interprétation des résultats et discussion**

Une des hypothèses de base du modèle chimique est le dégazage en système fermé. Les gaz mesurés sur les systèmes naturels au contraire ont été séparés physiquement du magma qui les a exsolvés. Cette différence importante ne doit pas être oubliée durant la comparaison entre compositions simulées et mesurées sur le terrain.

Dans les simulations 1 et 2, les rapports dans le gaz mCO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> sont faibles (< 10), et diminuent dans tous les cas. Ces faibles rapports mCO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> dans le gaz reflètent le faible rapport C/S dans le liquide. Avec de telles conditions initiales, les rapports mCO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> mesurés au cratère de l'Etna en période de quiescence (0.7) et d'activité effusive (9) sont reproduits (0.4-6) (figure V.9). Cependant, avec de telles conditions initiales, nous ne sommes pas en mesure de reproduire les pics de mCO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> mesurés juste avant une éruption (10-25). Par ailleurs les rapports mH<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> calculés en sortie de conduit pour un système à saturation correspondent aux rapports mesurés dans les gaz résiduels en période d'accalmie. Les rapports mH<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> calculés pour un système sursaturé en fluides, au contraire, sortent du champ des valeurs d'accalmie et correspondent plus à des valeurs mesurées lors d'une période pré explosive, ou effusive. Ainsi, en période d'accalmie notre modèle montre que les gaz mesurés au cratère auraient pour origine directe un gaz en équilibre avec un basalte alcalin et situé dans un réservoir magmatique superficiel. Nos calculs suggèrent également que ce magma résident serait à saturation avec une phase fluide exsolvée peu importante.

Juste avant une éruption, les rapports mCO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> mesurés dans la phase gazeuse en surface peuvent augmenter jusqu'à un facteur 50 (Aiuppa et al., 2007), soit atteindre des valeurs maximales de 25, mesurées sur l'Etna. Cet enrichissement n'est pas exceptionnel : sur

d'autres édifices volcaniques, des valeurs nettement supérieures ont été mesurées (e.g : sur le Cerro Negro, Nicaragua,  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2 = 86$ , Scaillet et Pichavant, 2003). Pour atteindre ces valeurs, notre modèle montre que pour des  $f_{\text{O}_2}$  équivalentes à NNO et NNO+2, une des conditions initiales serait que ces mêmes rapports soient initialement plus élevés que ceux mesurés en sortie. Autrement dit, il faut une phase gazeuse initiale enrichie en  $\text{CO}_2$ . Ainsi notre modèle montre que ces rapports initiaux  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2 \gg 25$  sont obtenus pour un liquide basaltique sursaturé en fluides et en conditions réduites (NNO-0.5), soit dans des conditions plus réduites que celles déterminées pour le système basaltique de l'Etna (Métrich et Clocchiatti, 1996).

Alternativement, nos simulations peuvent recréer ces compositions de gaz en sortie à partir d'un liquide basaltique initialement riche en  $\text{CO}_2$  ( $C/\text{Smelt} = 0.18$ ) en équilibre avec une phase fluide importante à 6 kbar. En fait, la simulation 6 balaye largement la gamme de composition de gaz mesurés ( $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$ ) en sortie de conduit, aussi bien lors d'un épisode éruptif, que lors d'une crise explosive. Toutefois, cette simulation est à interpréter avec prudence. En effet, nos lois de solubilité ont été définies pour des pressions maximales allant jusqu'à 2 kbar, et nous les avons extrapolées à 6 kbar, où le comportement des volatils peut évoluer considérablement. De plus, nous avons considéré que l'influence des paramètres à 6 kbar étaient les mêmes qu'à 2 kbar. Or nous supposons les incertitudes sur les différents paramètres supérieures à des pressions supérieures.

Finalement, nos calculs, comparés aux mesures de terrain (Aiuppa et al., 2007) suggèrent qu'un réservoir magmatique superficiel ( $\approx 5$  km) en équilibre avec une phase fluide peu importante dégaze en période de quiescence. Les teneurs en volatils dans ce réservoir pourraient être celles mesurées dans les inclusions vitreuses des olivines évoluées et la  $f_{\text{O}_2}$  du système serait comprise entre NNO et NNO+2 (Métrich et al., 2004). Afin de reproduire la composition des gaz mesurée en sortie de conduit juste avant une crise explosive, notre modèle suggère que le gaz est enrichi en  $\text{CO}_2$ . Si une source de  $\text{CO}_2$  venait s'ajouter au système, enrichissant la phase gazeuse initiale en  $\text{CO}_2$ , elle pourrait créer une surpression dans le système, provoquant alors le déséquilibre du système, et finalement aurait pour conséquence une crise explosive plus ou moins majeure. Outre un réservoir superficiel, le système magmatique de l'Etna est constitué d'une source magmatique plus profonde ( $\approx 12$  km) (Métrich et al., 2004, Allard et al., 2006). Si le  $\text{CO}_2$  venait de cette source magmatique plus profonde, notre modèle démontre que la remontée et le dégazage de ce seul magma, sans

interaction avec la chambre superficielle, permettent de reproduire la composition du gaz mesurée.

Les simulations 1 et 2 ont été effectuées à NNO+2 et NNO et peu de différences de chimie des gaz ont été observées entre les deux simulations. Comme les principes thermodynamiques ne permettent pas de reproduire ces conditions en système réduit, il est impossible d'étudier l'effet d'un système plus réduit sur l'évolution de la chimie du gaz pour ces compositions. Pour un système enrichi en CO<sub>2</sub>, nous avons montré que lorsque l'on se situe à la limite entre un système réduit et un système oxydant, une différence d'une demi unité log de f<sub>O2</sub> pouvait induire des différences de composition chimique importantes. Aiuppa et al. (2007) proposent qu'un système enrichi en CO<sub>2</sub>, fixé à NNO, produirait les compositions de gaz mesurées en surface en période pré explosive. Toutefois, comme le montrent les figures V.7 et V.8, une simulation démarrée à NNO, et une simulation démarrée à NNO-0.5 peuvent provoquer des différences importantes entre les deux systèmes.: il existe un facteur 13 entre les mCO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> calculées pour les simulations 3 et 4 pour une fraction gazeuse riche. Donc il est important de contraindre la f<sub>O2</sub> initiale du système, d'autant plus lorsqu'elle se situe dans une gamme allant de NNO-0.5 à NNO.

## **VII Conclusion**

Nous avons développé un modèle chimique permettant de simuler la décompression d'un magma au cours de sa remontée du réservoir magmatique jusqu'au cratère afin de comprendre les mécanismes chimiques de dégazage d'un magma.

La nouveauté de ce travail était d'introduire les lois de solubilité des volatils majeurs dans les magmas basaltiques dans un modèle numérique. Nous avons appliqué ce modèle au cas de l'Etna qui est le volcan d'Europe le plus actif, et qui est sans doute parmi les volcans les plus suivis et étudiés au monde. Ainsi les lois de solubilité des volatils C-H-O-S, spécifiques à la composition de basalte alcalin de l'Etna, ont été utilisées. Les principes thermodynamiques utilisés dans ce modèle permettent de calculer la composition de la phase gazeuse en fixant la pression, la température, trois paramètres intensifs (f<sub>H2O</sub>, f<sub>H2</sub> et f<sub>CO2</sub>) et la phase gazeuse. Des simulations ont été effectuées pour étudier l'effet de la composition, de la fraction gazeuse présente, de l'état d'oxydation du système sur la chimie du gaz au cours de la décompression.

La chimie des gaz mesurés en surface à l'Etna en période de quiescence ou d'activité effusive a été reproduite à partir de conditions initiales correspondantes au réservoir superficiel faiblement sursaturé en fluides.

La chimie des gaz mesurés en surface lors d'une période pré explosive a été reproduite pour un liquide enrichi en CO<sub>2</sub>, pour des fugacités allant de NNO-0.5 à NNO+2, et pour un liquide qui est sursaturé en fluides. L'existence à l'Etna d'un magma profond, riche en CO<sub>2</sub> rend cet enrichissement plausible. Une simulation tentative a montré que la remontée directe de ce magma profond peut également reproduire la chimie du panache durant l'éruption. Pour un liquide initialement riche en CO<sub>2</sub>, la  $f_{O_2}$  joue un rôle important sur l'évolution de la composition de la phase gazeuse, car le rapport mCO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> peut soit augmenter soit diminuer fortement selon l'état redox initial.

Ce travail ouvre la voie à une étude plus complète afin de décrire de façon beaucoup plus détaillée le fonctionnement du système magmatique de l'Etna. Il sera notamment intéressant d'étudier la remontée d'un magma plus profond, et les phénomènes de mélanges qu'elle peut engendrer au niveau du réservoir magmatique superficiel.



**Conclusion : rappel des principaux résultats**



Dans ce travail de thèse, nous avons pu déterminer les lois de solubilité des volatils majeurs, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et S pour trois basaltes alcalins de trois édifices volcaniques de l'Italie. L'utilisation d'un autoclave à chauffage interne, équipé d'un système de trempe rapide nous a permis de réaliser des expériences d'équilibre à haute température, hautes pressions, entre un liquide et une phase fluide en excès. L'analyse des volatils dissous dans ces verres basaltiques synthétisés, par l'utilisation de méthodes telles que FTIR, KFT, EMPA nous a permis d'obtenir des résultats à partir desquels les lois de solubilité de chacune de ces espèces volatiles ont été définies pour les trois verres basaltiques alcalins issus du Vésuve, de l'Etna et du Stromboli.

## **I Solubilité de l'eau**

L'équilibre réalisé entre ces trois verres avec une phase fluide constituée d'eau pure, mené à une même température mais à pressions différentes, et à NNO+2, a montré que la solubilité de l'eau dans les basaltes alcalins augmentait avec le degré d'alcalinité à des pressions supérieures à 1000 bar. A partir de cette observation, nous avons été en mesure de proposer une relation donnant la solubilité de l'eau en fonction de la pression et d'un degré d'alcalinité donnés.

Les paramètres thermodynamiques, tels que le volume molaire de l'eau, et les paramètres de spéciation de l'eau A', B' et C', tels que définis par Silver et Stolper (1989), ont été calculés spécifiquement pour chacune des compositions considérées dans cette étude. Le volume molaire de l'eau n'est pas dépendant de la composition du liquide, comme l'ont fait remarquer les travaux antérieurs menés sur des compositions allant de MORB jusqu'aux andésites/rhyolites (Holloway et Blank, 1994). En revanche nous avons pu mettre en évidence une relation entre les valeurs des paramètres A', B' et C' et le degré d'alcalinité du liquide. Toutefois, ces relations sont à utiliser avec précaution. En effet, comme nous l'avons montré dans le chapitre IV de ce travail, si le degré d'alcalinité du liquide considéré s'écarte trop de celui des trois basaltes alcalins Italiens de cette étude, les incertitudes sur le calcul de spéciation de l'eau seront importantes.

## **II Solubilité du CO<sub>2</sub>**

Les lois de solubilité du CO<sub>2</sub> définies pour les trois liquides basaltiques alcalins ont montré une forte dépendance du CO<sub>2</sub> au degré d'alcalinité du liquide. Les données obtenues sur ces verres confirment la relation donnée par Dixon (1997) entre le facteur  $\Gamma$  et la solubilité du CO<sub>2</sub>. Cette observation est d'autant plus importante, que les données obtenues sur le Vésuve



viennent compléter la relation définie par Dixon (1997), dans un intervalle de valeurs de  $\Pi$  dans lequel encore aucune donnée expérimentale n'était disponible.

Les paramètres thermodynamiques relatifs à la solubilité du  $\text{CO}_2$  ont été calculés pour chacune des trois compositions basaltiques. Ainsi, nous avons montré qu'il existait une relation positive entre le  $\Delta V_r^{o,m}$  calculé pour chacun des verres et leur degré d'alcalinité. Cependant, la valeur obtenue pour le verre du Stromboli est 3 à 4 fois inférieure aux valeurs déterminées dans des études précédentes (Stolper and Holloway, 1988 ; Thibault et Holloway, 1994). Par ailleurs, la constante d'équilibre de la réaction de formation du  $\text{CO}_2$ , dans l'état de référence (1000 bar, 1200°C) dépend directement du facteur  $\Pi$ , et donc du degré d'alcalinité du liquide basaltique considéré. Donc à partir de ces deux paramètres thermodynamiques, nous sommes en mesure de calculer la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans un liquide basaltique, à condition de connaître sa composition en oxydes majeurs, et pour une température constante de 1200°C.

### **III Solubilité du soufre**

L'équilibre réalisé entre les verres basaltiques de l'Italie et une phase fluide  $\text{H}_2\text{O}+\text{S}$  n'a pas montré d'effet de composition du liquide notable sur les teneurs en soufre dissout, en tous cas pour la gamme de compositions étudiées ici.

Le calcul des fugacités des différentes espèces soufrées repose sur le principe des réactions chimiques qui se passent dans la phase fluide et de l'équilibre entre fluide et liquide silicaté. En fixant la pression, la température, la fugacité d'eau déterminée à partir de la teneur en eau dissoute dans le liquide et les lois de solubilité de l'eau déterminées préalablement, et en fixant la fugacité d'oxygène, nous sommes capables de calculer la fugacité des différentes espèces soufrées,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}_2$ , présentes dans la phase gazeuse.

La plupart des équilibres chimiques ont été réalisés en conditions assez oxydantes, afin que la totalité du soufre dissout dans le liquide puisse supposée être sous forme sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), ce qui nous permet de nous affranchir des problèmes de spéciation du soufre dans le liquide. Nous avons alors pu déterminer les lois de solubilité du soufre en fonction de la  $f_{\text{SO}_2}$ .

Les quelques expériences menées à 1050°C, permettent à des phases cristallines de s'exprimer. Dans ces charges expérimentales, la pyrrhotite a précipité, témoignant d'une phase soufrée en excès dans le fluide. Cependant des problèmes de trempe ont été observés dans quelques unes des charges expérimentales, ce qui limite l'exploitation de ces expériences.

Enfin, une expérience réalisée à 1200°C, 1000 bar et en conditions réduites, à NNO-1, est exploitable. A de telles fugacités d'oxygène, le soufre est supposé être totalement dissout dans le liquide silicaté sous forme de sulfure ( $S^{2-}$ ) (Carroll et Rutherford, 1988), et permet ainsi de s'affranchir à nouveau de la spéciation du soufre. Dans ces conditions réduites nous avons observé que la quantité de soufre total dissout dans le verre est 2 à 3 fois moins importante qu'en conditions oxydantes.

#### ***IV Le potassium***

Le potassium est un élément qui joue un rôle prépondérant sur la solubilité du  $CO_2$  tout d'abord, et celle de l'eau ensuite, surtout à des pressions supérieures à 1000 bars. Cet effet sur le  $CO_2$  et l'eau s'explique par le fait que, de par sa nature, le potassium est l'élément qui est le plus à même de dépolymériser un verre (Mysen et Richet, 2005), et donc d'augmenter la capacité d'un verre silicaté à incorporer les éléments volatils dans son réseau silicaté.

En revanche son effet sur la solubilité du soufre, proposé par des études antérieures (e.g. Métrich et Clocchiatti, 1996), n'est pas confirmé par nos mesures.

#### ***V Basaltes équilibrés avec une phase fluide C-H-O-S***

L'équilibre thermodynamique entre un liquide basaltique et une phase fluide C-H-O-S peut être très complexe. Les expériences d'équilibre entre le liquide et la phase fluide ont été réalisées dans des conditions similaires à celles menées précédemment pour déterminer la solubilité des volatils, uniquement en conditions oxydantes.

Le principal problème qui est apparu dans ces expériences, est lié à l'utilisation du carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ ) comme source de  $CO_2$ . Ainsi une quantité non négligeable de  $K_2O$  est ajoutée au système. Ce qui affecte les lois de solubilité du  $CO_2$  et  $H_2O$ .

Nous avons considéré que les lois de solubilité du soufre étaient les mêmes pour ces compositions enrichies en potassium.

Les calculs du bilan de masse n'ont pas permis de retrouver les fugacités calculées à partir des volatils dissous dans le liquide silicaté. Ces différences observées peuvent être la cause des incertitudes liées à la préparation des capsules, et de sources d'eau supplémentaires comme la réduction de fer ou l'ajout de  $CO_2$  sous forme de carbonate de potassium qui contient environ 4% d'eau. Elles peuvent aussi être dues aux propriétés de mélange dans la phase gazeuse ou liquide.

## **VI Modèle chimique**

L'introduction des lois de solubilité dans un modèle numérique de simulation de l'évolution chimique du gaz au cours de la décompression, permet de mieux comprendre les phénomènes de dégazage et comportementaux des volatils majeurs. Ainsi les paramètres des lois de solubilité définies précédemment ont été utilisés dans un modèle chimique. Ce modèle repose sur les équilibres thermodynamiques des réactions qui se produisent dans la phase gazeuse du système ici supposé fermé. Les calculs montrent que les teneurs en volatils dissous initialement, et plus spécifiquement les rapports CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> initiaux dans le liquide et dans la phase gazeuse, sont déterminants pour l'évolution de la chimie du gaz au cours de la décompression. Les paramètres qui interviennent aussi de façon prépondérante sont la fraction gazeuse présente initialement, ainsi que l'état d'oxydation du système, qui va avoir un contrôle sur les rapports C/S initiaux, aussi bien dans le liquide que dans le fluide.

Afin d'interpréter le fonctionnement d'un système volcanique, il est nécessaire de coupler ce type de modèle chimique aux mesures de terrains, comme la composition des gaz en sortie de conduit, et pétrologiques, comme l'analyse des inclusions vitreuses qui sont une source précieuse d'informations concernant l'état du système en profondeur. Dans cette étude, nous nous sommes référés seulement au cas de l'Etna et aux données naturelles analysées par Métrich et Clocchiatti (1996), Métrich et al. (2004) et Aiuppa et al. (2007).

Ainsi, à partir des conditions initiales similaires à celles obtenues à partir d'analyses d'inclusions vitreuses (Métrich et Clocchiatti, 1996 ; Métrich et al., 2004), et à partir des variations de la fraction gazeuse initiale et de l'état d'oxydation du système, nous avons pu recréer la chimie des gaz mesurés en période de quiescence (Aiuppa et al., 2007). Nos simulations montrent qu'un système enrichi en CO<sub>2</sub> initialement est nécessaire pour reproduire la chimie des gaz mesurée en sortie de conduit en période pré éruptive (Aiuppa et al., 2007).

Toutefois, il est important de souligner que ce travail de modélisation ouvre la voie pour une étude plus complète qui permettra de décrire de manière plus détaillée le fonctionnement du système magmatique de l'Etna.

## **VII Importance de l'état d'oxydation du système**

Il est admis que l'état d'oxydation d'un système magmatique joue un rôle prépondérant sur le comportement du soufre, aussi bien dans le liquide que dans le fluide (Carroll et Rutherford, 1988; Luhr 1990 ; Métrich et Clocchiatti, 1996 ; Moretti et Papale, 2004). Dans cette étude

nous nous sommes affranchis de la spéciation du soufre en équilibrant la plupart de nos verres dans un système oxydant (NNO+2), dans lequel les espèces sulfatées ( $\text{SO}_4^{2-}$  dans le liquide et  $\text{SO}_2$  dans le gaz) sont largement dominantes sur les espèces soufrées réduites ( $\text{S}^{2-}$  dans le liquide et  $\text{H}_2\text{S}$  dans le fluide).

Par ailleurs, l'effet de la fugacité d'oxygène sur la solubilité du  $\text{CO}_2$  est moins important, mais contrôle tout de même les rapports C/O dans le fluide.

Ainsi, la  $f_{\text{O}_2}$  d'un système magmatique contrôle les rapports C/S dans la phase gazeuse, ainsi que dans la phase liquide.

Dans le modèle chimique, nous avons utilisé les paramètres des lois de solubilité du soufre définies pour une NNO+2, et pour une NNO-1, et pour des teneurs en soufre total dissout dans le liquide, sans distinction entre les espèces soufrées réduites et les espèces soufrées oxydées dans le liquide.



## **Perspectives**



Les principaux points qui mériteraient d'être approfondis à la suite de ce travail sont essentiellement :

1. la connaissance précise de la fugacité d'oxygène du système ;
2. la spéciation du soufre qui est directement liée à la fugacité d'oxygène ;
3. une base de données plus complète pour les expériences d'équilibre menées entre les liquides basaltiques et une phase fluide C-H-O-S ;
4. une étude plus complète de la modélisation chimique de la décompression d'un magma, ici celui de l'Etna, et qui pourrait se poursuivre par une étude de la décompression physique afin d'explorer tous les aspects de la décompression d'un magma.

En effet, la durée de nos expériences était trop courte pour nous permettre l'utilisation de sensor (type nickel-nickel oxyde) et d'avoir ainsi une connaissance précise de la  $f_{O_2}$  du système. Cependant, l'analyse des rapports  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  permettrait de calculer la  $f_{O_2}$  exacte de chacun des verres expérimentaux (Gaillard et al., 2001).

D'autre part, la spéciation du soufre est directement dépendante de la  $f_{O_2}$  du système. Ainsi, une série d'expériences, menées dans différents états d'oxydation, suivies d'une analyse des rapports  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  couplée à une analyse de la spéciation du soufre dans le verre permettrait d'obtenir une base de données sur la spéciation du soufre dans les liquides basaltiques en fonction de l'état d'oxydation du système.

Ce travail serait d'autant plus intéressant, qu'il permettrait d'avoir une approche plus précise de la solubilité du soufre dans les basaltes hydratés en fonction de la  $f_{O_2}$ , et qui pourrait être directement applicable pour une modélisation chimique de la décompression du magma.

D'autre part, les expériences menées sur les liquides basaltiques équilibrés avec une phase fluide C-H-O-S ont été réalisées en ajoutant du  $K_2CO_3$  comme source de  $CO_2$ . L'ajout de potassium au système a considérablement modifié la composition des liquides initiaux pour lesquels les solubilités des volatils majeurs magmatiques avaient été définies au préalable. L'utilisation d'une source de  $CO_2$  qui ne modifierait pas la composition du liquide silicaté permettrait d'appliquer directement les lois de solubilité, et réduirait ainsi les incertitudes sur les calculs des fugacités des espèces volatiles.



La cinquième partie de ce travail, qui porte sur la modélisation chimique de la remontée d'un liquide basaltique, n'est qu'une première approche. Nous avons exploré ici l'effet des principaux paramètres. Une étude plus approfondie permettra de mieux contraindre l'effet de l'ensemble des paramètres, dans le cas où un magma en profondeur remonte, et vient se mélanger avec un magma résidant dans un réservoir superficiel. Enfin, le modèle chimique de dégazage couplé à un modèle physique permettra d'obtenir une modélisation complète de la décompression d'un magma.

Nous avons étudiés ici les volatils magmatiques majeurs. Or, les volatils mineurs, tels que les halogènes, jouent aussi leur rôle dans les phénomènes de dégazage. Ils apportent des informations supplémentaires sur les mécanismes de dégazage d'un magma. Les intégrer dans un modèle chimique permettrait d'obtenir des contraintes supplémentaires.

Enfin, notre étude a porté sur trois basaltes alcalins de l'Italie. Une étude plus globale, prenant en considération d'autres basaltes issus de volcans en contexte d'arc, permettrait de comparer le fonctionnement des différents volcans.





## **Bibliographie**



## A, B, C

- Aiuppa A, Moretti R, Federico C, Giudice G, Gurrieri S, Liuzzo M, Papale P, Shinohara H, Valenza M (2007) Forecasting Etna eruptions by real-time observation of volcanic gas composition. *Geology* 35:1115-1118
- Allard, P; Carbonnelle, J; Dajlevic, D; Lebronec, J; Morel, P; Robe, MC; Maurenas, JM; faivrepierrret, R; Martin, D; Sabroux, JC; Zettwoog, P. 1991. Eruptive and diffuse emissions of co2 from Mount Etna. *Nature* 351 (6325):387-391
- Allard P, Carbonnelle J, Metrich N, Loyer H, Zettwoog P (1994) sulfur output and magma degassing budget of Stromboli volcano. *Nature* 368(6469): 326-330
- Allard P (1997) Endogenous magma degassing and storage at Mount Etna. *Geophysical Research Letters* 24(17):2219-2222
- Allard P, Burton M, Mure F (2005) Spectroscopic evidence for a lava fountain driven by previously accumulated magmatic gas. *Nature* 433(7024):407-410
- Allard P, Behncke B, D'Amico S, Neri M, Gambino S (2006) Mount Etna 1993-2005: Anatomy of an evolving eruptive cycle. *Earth-Science Reviews* 78(1-2):85-114
- Baker LL, Rutherford MJ (1996) Sulphur diffusion in rhyolite melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 123(4):335-344
- Barberi F, Villari L (1993) Control of lava flow during the 191-92 eruption at Mount-Etna. *Bulletin of Volcanology* 55(3):227-228
- Behrens H (1995) Determination of water solubilities in high viscosity melts. An experimental study on NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> melts. *European Journal of Mineralogy* 7(4):905-920
- Behrens H, Romano C, Nowak M, Holtz F, Dingwell DB (1996) Near infrared spectroscopic determination of water species in glasses of system MA<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (M=Li, Na, K): An interlaboratory study. *Chemical Geology* 128(1-4):41-63
- Belkin HE, De Vivo B, Torok K, Webster JD (1998) Pre-eruptive volatile content, melt-inclusion chemistry, and microthermometry of interplinian Vesuvius lavas (preAD1631). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 82(1-4): 79-95
- Berndt J, Liebske C, Holtz F, Freise M, Nowak M, Ziegenbein D, Hurkuck W, Koepke J (2002) A combined rapid quench and H<sub>2</sub> membrane setup for internally heated pressure vessels: Description and application for water solubility in basaltic melts. *American Mineralogist* 87(11-12): 1717-1726
- Bertagnini A, Metrich N, Landi P, Rosi M (2003) Stromboli volcano (Aeolian Archipelago, Italy): An open window on the deep-feeding system of a steady state basaltic volcano. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* 108(B7):15
- Blank JG, Brooker RA (1994) Experimental studies of carbon-dioxide in silicate melts. Solubility, speciation, and stable carbon-isotope behaviour. In: *Volatiles in Magmas*, vol 30. Mineralogical Soc America, Washington, pp 157-186
- Blank JG, Stolper EM, Carroll MR (1993) Solubilities of carbon-dioxide and water in rhyolitic melt at 850 degrees C and 750 bars. *Earth and Planetary Science Letters* 119(1-2):27-36
- Bodnar RJ (2005) Fluids in planetary systems. *Elements* 1(1):9-12

- Botcharnikov R, Freise M, Holtz F, Behrens H (2005) Solubility of C-O-H mixtures in natural melts: new experimental data and application range of recent models. *Annals of Geophysics* 48(4-5):633-646
- Bourgue E, Richet P (2001) The effects of dissolved CO<sub>2</sub> on the density and viscosity of silicate melts: a preliminary study. *Earth and Planetary Science Letters* 193(1-2):57-68
- Bruno N, Caltabiano T, Giammanco S, Romano R (2001) Degassing of SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> at Mount Etna (Sicily) as an indicator of pre-eruptive ascent and shallow emplacement of magma. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 110(1-2):137-153
- Bruno N, Caltabiano T, Romano R (1999) SO<sub>2</sub> emissions at Mt Etna with particular reference to the period 1993-1995. *Bulletin of Volcanology* 60(6):405-411
- Burgisser A, Scaillet B (2007) Redox evolution of a degassing magma rising to the surface. *Nature* 445(7124):194-197
- Burgisser A, Scaillet B, Harshvardhan. Degassing patterns of volatile-bearing rhyolitic melts. In preparation.
- Burnham 1979 C.W. Burnham, *Magma and hydrothermal fluids*. In: H.L. Barnes, Editor, *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, Wiley, New York (1979), pp. 71–136.
- Burnham, CW (1979) The importance of volatile constituents. In: Yoder, H. S. Jr. (ed.) *The evolution of the Igneous Rocks*. Princeton University Press, 439–482
- Caltabiano T, Burton M, Giammanco S, Allard P, Bruno N, Mure F, Romano R (2004) Volcanic gas emissions from the summit craters and flanks of Mt. Etna, 1987-2000. *Mt. Etna: Volcano Laboratory* 143:111-128
- Carroll MR, Rutherford MJ (1985) Sulfide and sulphate saturation in hydrous silicate melts. *Journal of Geophysical Research* 90:C601-C612
- Carroll MR, Rutherford MJ (1987) The stability of igneous anhydrite. Experimental results and implications for sulphur behaviour in the 1982 El-Chichon trachyandesite and other evolved magmas. *Journal of Petrology* 28(5):781-801
- Carroll MR, Rutherford MJ (1988) Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation-state. Results from measured wavelength shifts of sulphur X-rays. *American Mineralogist* 73(7-8):845-849
- Carroll MR, Webster JD (1994) Solubilities of sulphur, noble-gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas. In: *Volatiles in Magmas*, vol 30. Mineralogical Soc America, Washington, pp 231-279
- Cervantes, P; Wallace, PJ (2003) Role of H<sub>2</sub>O in subduction-zone magmatism: New insights from melt inclusions in high-Mg basalts from central Mexico. *Geology* 31 (3):235-238
- Cioni R (2000) Volatile content and degassing processes in the AD 79 magma chamber at Vesuvius (Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 140(1):40-54
- Clemente B, Scaillet B, Pichavant M (2004) The solubility of sulphur in hydrous rhyolitic melts. *Journal of Petrology* 45(11):2171-2196
- Coltelli M, Del Carlo P, Vezzoli L (1998) Discovery of a Plinian basaltic eruption of Roman age at Etna volcano, Italy. *Geology* 26(1-2):1095-1098
- Connolly J. W. D. and Haughton D. R. (1972) The valence of sulfur in glass of basaltic composition formed under low oxidation potential. *Am. Mineral.* 57, 1515–1517.

---

*D, E, F*

---

- Devine JD, Sigurdsson H, Davis AN, Self S (1984) Estimates of sulphur and chlorine yield to the atmosphere from volcanic eruptions and potential climatic effects. *Journal of Geophysical Research* 89(NB7): 6309-6325
- Di Carlo I, Pichavant M, Rotolo SG, Scaillet B (2006) Experimental crystallization of a high-K arc basalt: The golden pumice, Stromboli volcano (Italy). *Journal of Petrology* 47(7):1317-1343
- Di Renzo V, Di Vito MA, Arienzo I, Carandente A, Civetta L, D'Antonio M, Giordano F, Orsi G, Tonarini S (2007) Magmatic history of Somma-Vesuvius on the basis of new geochemical and isotopic data from a deep borehole (Camaldoli della Torre). *Journal of Petrology* 48(4):753-784
- Dingwell, D.B., and Webb, S.L. (1990) Relaxation in silicate melts. *Eur. J. Min.* 2, 427-449
- Dixon JE, Pan V (1995) Determination of the molar absorptivity of dissolved carbonate in basaltic glass. *American Mineralogist* 80(11-12):1339-1342
- Dixon JE, Stolper EM, Holloway JR (1995) An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid ocean ridge basaltic liquids .1. Calibration and solubility models. *Journal of Petrology* 36(6): 1607-1631
- Dixon JE (1997) Degassing of alkalic basalts. *American Mineralogist* 82(3-4):368-378
- Doyle CD, and Naldrett AJ (1987) The oxygen content of "sulfide" magma and its effect on partitioning of nickel between coexisting olivine and molten ores. *Econ. Geol.* 82 (1987), pp. 208-211
- Fincham C. J. B. and Richardson F. D.(1954) The behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts. *Proc. R. Soc. (London)*, 223A, 40-62.
- Fine G, Stolper E (1985) The speciation of carbon-dioxide in sodium aluminosilicate glasses. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 91(2):105-121
- Fine G, Stolper E (1986) Dissolved carbon-dioxide in basaltic glasses. Concentrations and speciation. *Earth and Planetary Science Letters* 76(3-4):263-278
- Francalanci, L; Tommasini, S; Conticelli, S. 2004. The volcanic activity of Stromboli in the 1906-1998 AD period: mineralogical, geochemical and isotope data relevant to the understanding of the plumbing system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 131 (1-2):179-211
- Freda C, Baker DR, Scarlato P (2005) Sulfur diffusion in basaltic melts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 69(21):5061-5069
- Fulginiti P, Marianelli P, Metrich N, Santacroce R, Sbrana A (2004) Towards a reconstruction of the magmatic feeding system of the 1944 eruption of Mt Vesuvius. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 133(1-4):13-22

---

*G, H, I*

---

- Gaillard F, Pichavant M, Scaillet B (2003) Experimental determination of activities of FeO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> components in hydrous silicic melts under oxidizing conditions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 67(22):4389-4409



- 
- Gerlach T.M. , 1982, Interpretation of volcanic gas data from tholeiitic and alkaline mafic lavas, *Bull. Volc* 45 (3) 235-243
- Giordano D, Dingwell DB (2003) Viscosity of hydrous Etna basalt: implications for Plinian style basaltic eruptions. *Bulletin of Volcanology* 65(1):8-14
- Giordano D, Romano C, Papale P, Dingwell DB (2004) The viscosity of trachytes, and comparison with basalts, phonolites, and rhyolites. *Chemical Geology* 213(1-3):49-61
- Hamilton DL, Burnham CW, Osborn EF (1964) The Solubility of Water and Effects of Oxygen Fugacity and Water Content on Crystallization in Mafic Magmas. *J. Petrology* 5(1): 21-39
- Haughton D.R., Roeder P.L., Skinner B.J. (1974) Solubility of Sulfur in Mafic Magmas. *Bulletin of the Society of Economic Geologists*. Vol. 69 (4) 451-456
- Holland HD (2002) Volcanic gases, black smokers, and the Great Oxidation Event. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 66(21):3811-3826
- Holloway J.R., Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids. In: D.G. Fraser, Editor, *Thermodynamics in Geology*, Dordrecht-Holland (1977), 161–181.
- Holloway JR (1987) Igneous fluids. *Reviews in Mineralogy* 17:211-233
- Holloway JR, Pan V, Gudmundsson G (1992) High-pressure fluid-absent melting experiments in the presence of graphite. Oxygen fugacity, ferric ferrous ration and dissolved CO<sub>2</sub>. *European Journal of Mineralogy* 4(1):105-114
- Holloway JR, Blank JG (1994) Application of experimental results to C-O-H species in natural melts. In: *Volatiles in Magmas*, vol 30. Mineralogical Soc America, Washington, pp 187-230
- Holtz F, Behrens H, Dingwell DB, Johannes W (1995) H<sub>2</sub>O solubility in haplogranitic melts. Compositional, pressure, and temperature dependence. *American Mineralogist* 80 (1-2): 94-108
- 

*J, K, L*

- 
- Jego, S; Maury, RC; Polve, M; Yumul, GP; Bellon, H; Tamayo, RA; Cotten, J. 2005. Geochemistry of adakites from the Philippines: Constraints on their origins. *Resource Geology* 55 (3):163-187, art.no.-ISSN 1344-1698.
- Jendrzewski N, Trull TW, Pineau F, Javoy M, Xa (1997) Carbon solubility in Mid-Ocean Ridge basaltic melt at low pressures (250-1950 bar). *Chemical Geology* 138(1-2):81-92
- Jugo PJ, Luth RW, Richards JP (2005) An experimental study of the sulfur content in basaltic melts saturated with immiscible sulfide or sulfate liquids at 1300 degrees C and 1 center dot 0 GPa. *Journal of Petrology* 46(4):783-798
- Kilinc, A., Carmichael, I.S.E., Rivers, M.L. and Sack, R.O., 1983. The ferric–ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. *Contrib. Mineral. Petrol.* 83, pp. 136–140.
- Kress and Carmichael 1991 V.C. Kress and I.S.E. Carmichael, The compressibility of silicate liquids containing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states, *Contrib. Mineral. Petrol.* 108 (1991), pp. 82–92.
- Lange RA (1994) The effect of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and F on the density and viscosity of silicate melts. In: *Volatiles in Magmas*, vol 30. Mineralogical Soc America, Washington, pp 331-369

- Lange RL, Carmichael ISE (1990) Thermodynamic properties of silicate liquids with emphasis on thermal expansion and compressibility. *Reviews in Mineralogy* 24:25-64
- Leclouarec MF, Marty B (1991) Volatile Fluxes from Volcanos. *Terra Nova* 3(1):17-27
- Lesne P, Scaillet B, Pichavant M, Iacono-Marziano G, Beny JM (in prep.) The water solubility in alkali basalts from Italy: an experimental study
- Lesne P, Scaillet B, Pichavant, Beny JM (in prep.) The carbon dioxide solubility in alkali basalts: an experimental study
- Lesne P, Scaillet B, Pichavant (in prep.) An experimental study on the sulphur solubility in alkali basaltic melts from Italian Volcanoes: Vesuvius, Etna and Stromboli.
- Lowenstern, J.B., 1995, Applications of silicate melt inclusions to the study of magmatic volatiles. In: J.F.H. Thompson (ed). *Magma, Fluids and Ore Deposits*. Mineralogical Association of Canada Short Course Volume #23, p. 71-99.
- Lowenstern, J.B., 2003, Melt inclusions come of age: Volatiles, Volcanoes, and Sorby's Legacy, In: B. De Vivo and R.J. Bodnar (eds). *Melt Inclusions in Volcanic Systems: Methods, Applications and Problems*. *Developments in Volcanology* 5, Elsevier Press, Amsterdam, pp. 1-22.
- Luhr JF (1990) Experimental phase-relations of water-saturated and sulphur saturated arc magmas and the 1982 eruptions of El Chichon volcano. *Journal of Petrology* 31(5):1071-1114

---

*M, N, O*

---

- Marianelli P, Metrich N, Santacroce R, Sbrana A (1995) Mafic magma batches at Vesuvius. A glass inclusion approach to the modalities of feeding stratovolcanoes. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 120(2):159-169
- Marianelli P, Metrich N, Sbrana A (1999) Shallow and deep reservoirs involved in magma supply of the 1944 eruption of Vesuvius. *Bulletin of Volcanology* 61(1-2):48-63
- Marianelli P, Sbrana A, Metrich N, Cecchetti A (2005) The deep feeding system of Vesuvius involved in recent violent strombolian eruptions. *Geophysical Research Letters* 32(2):4
- Matthews SJ, Moncrieff DHS, Carroll MR (1999) Empirical calibration of the sulphur valence oxygen barometer from natural and experimental glasses: method and applications. *Mineralogical Magazine* 63(3):421-431
- Mavrogenes JA, O'Neill HSC (1999) The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 63(7-8):1173-1180
- Metrich N, Sigurdsson H, Meyer PS, Devine JD (1991) The 1783 Lakagigar eruption in Iceland-Geochemistry, CO<sub>2</sub> and sulfur degassing. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 107(4):435-447
- Metrich N, Clocchiatti R (1996) Sulfur abundance and its speciation in oxidized alkaline melts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 60(21):4151-4160

- Metrich N, Bertagnini A, Landi P, Rosi M (2001) Crystallization driven by decompression and water loss at Stromboli volcano (Aeolian Islands, Italy). *Journal of Petrology* 42 (8): 1471-1490
- Metrich N, Allard P, Spilliaert N, Andronico D, Burton M (2004) 2001 flank eruption of the alkali- and volatile-rich primitive basalt responsible for Mount Etna's evolution in the last three decades. *Earth and Planetary Science Letters* 228(1-2):1-17
- Moretti R., Papale P., Ottonello G., A model for the saturation of C–O–H–S fluids in silicate melts, in: C. Oppenheimer, D.M. Pyle, J. Barclay (Eds.), *Volcanic Degassing*, Geological Society of London Special Publication 213 (2003) 81–101.
- Moretti R, Ottonello G (2005) Solubility and speciation of sulfur in silicate melts: The Conjugated Toop-Samis-Flood-Grjotheim (CTSFG) model. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 69(4):801-823
- Morizet Y, Brooker RA, Kohn SC (2002) CO<sub>2</sub> in haplo-phonolite Melt: Solubility, speciation and carbonate complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(10): 1809-1820
- Muncill G.E. Lasaga A.C. (1987) Crystal-growth kinetics of plagioclase in igneous systems; one-atmosphere experiments and application of a simplified growth model. *American Mineralogist* 72: 299 - 311.
- Mysen B.O. and Richet P. (2005). *Developments in geochemistry, vol. 10. Melts and Glass Structure. Basic Concepts. Chapter 4: 101-129.*
- Mysen B.O. and Richet P. (2005). *Developments in geochemistry, vol. 10. Volatiles-The system C-O-H-S. Chapter 15: 461-482*
- Newman S, Lowenstern JB (2002) VOLATILECALC: a silicate melt-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> solution model written in Visual Basic for excel. *Computers & Geosciences* 28(5):597-604
- Ohlhorst S, Behrens H, Holtz F (2001) Compositional dependence of molar absorptivities of near-infrared OH- and H<sub>2</sub>O bands in rhyolitic to basaltic glasses. *Chemical Geology* 174(1-3):5-20
- Ohmoto H. and Kerrick D. (1977) Devolatilization equilibria in graphitic systems. *American Journal of Science* 277: 1013-1044.
- O'Neill HSC, Mavrogenes JA (2002) The sulfide capacity and the sulfur content at sulfide saturation of silicate melts at 1400 degrees C and 1 bar. *Journal of Petrology* 43(6):1049-1087
- Oppenheimer C., 2003, *Volcanic degassing : The crust*, in Rudnick, R.L., et al., eds., *Volcanic degassing*

---

*P, Q, R, S*

---

- Pan V, Holloway JR, Hervig RL (1991) The pressure and temperature-dependence of carbon-dioxide solubility in tholeiitic basalt melts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 55(6):1587-1595
- Papale P (1997) Modeling of the solubility of a one-component H<sub>2</sub>O or CO<sub>2</sub> fluid in silicate liquids. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 126(3):237-251
- Papale P (1999) Strain-induced magma fragmentation in explosive eruptions. *Nature* 397(6718):425-428

- Papale P, Moretti R, Barbato D (2006) The compositional dependence of the saturation surface of H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> fluids in silicate melts. *Chemical Geology* 229(1-3):78-95
- Pawley AR, Holloway JR, McMillan PF (1992) The effect of oxygen fugacity on the solubility of carbon oxygen fluids in basaltic melt. *Earth and Planetary Science Letters* 110(1-4):213-22
- Pinkerton H, Norton G (1995) Rheological properties of basaltic lavas at sub liquidus temperatures. Laboratory and field measurements on lavas from Mount Etna. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 68(4):307-323
- Richet P, Whittington A, Holtz F, Behrens H, Ohlhorst S, Wilke M (2000) Water and the density of silicate glasses. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 138(4):337-347
- Robock A (2000) Volcanic eruptions and climate. *Reviews of Geophysics* 38(2):191-219
- Roggensack K, Hervig RL, McKnight SB, Williams SN (1997) Explosive basaltic volcanism from Cerro Negro volcano: Influence of volatiles on eruptive style. *Science* 277(5332):1639-1642
- Rossmann GR (1988) Optical spectroscopy. *Reviews in Mineralogy* 18:207-254
- Roux J, Lefevre A (1992) A fast-quench device for internally heated pressure-vessels. *European Journal of Mineralogy* 4(2):279-281
- Santacroce R, Bertagnini A, Civetta L, Landi P, Sbrana A (1993) Eruptive dynamics and petrogenetic processes in a very shallow magma reservoir - the 1906 eruption of Vesuvius. *Journal of Petrology* 34(2):383-423
- Scaillet B, Pichavant M, Roux J, Humbert G, Lefevre A (1992) Improvements of the shaw membrane technique for measurement and control of fH<sub>2</sub> at high temperatures and pressures. *American Mineralogist* 77(5-6):647-655
- Scaillet B, Pichavant M (2003) Experimental constraints on volatile abundances in arc magmas and their implications for degassing processes. *Volcanic Degassing* (213):23-52
- Scaillet B, Pichavant M (2005) A model of sulphur solubility for hydrous mafic melts: application to the determination of magmatic fluid compositions of Italian volcanoes. *Annals of Geophysics* 48(4-5):671-698
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Ottolini, L., Sbrana, A. (2004) The relationship between potassic, calcalkaline and Na-alkaline magmatism in South Italy volcanoes: a melt inclusion approach. *Earth Planetary Science Letters* 220(1-2):121-137
- Shi PF, Saxena SK (1992) Thermodynamic modelling of the C-H-O-S fluid system. *American Mineralogist* 77(9-10):1038-1049
- Signorelli S, Vaggelli G, Romano C (1999) Pre eruptive volatile (H<sub>2</sub>O, F, Cl and S) contents of phonolitic magmas feeding the 3550 year old Avellino eruption from Vesuvius, southern Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 93(3-4):237-256
- Sigurdsson H, Carey S, Cornell W, Pescatore T (1985) The eruption of vesuvius in AD 79. *National Geographic Research* 1(3):332-387
- Silver L, Stolper E (1985) A thermodynamical model for hydrous silicate melts. *Journal of Geology* 93(2):161-177
- Silver L, Stolper E (1989) Water in albitic glasses. *Journal of Petrology* 30(3): 667-709

- Silver LA, Ihinger PD, Stolper E (1990) The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 104(2):142-
- Sisson TW, Grove TL (1993) Temperatures and H<sub>2</sub>O contents of low MgO high-alumina basalts. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 113(2):167-184
- Spilliaert N, Allard P, Metrich N, Sobolev AV (2006a) Melt inclusion record of the conditions of ascent, degassing, and extrusion of volatile-rich alkali basalt during the powerful 2002 flank eruption of Mount Etna (Italy). *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* 111(B4):19
- Spilliaert N, Metrich N, Allard P (2006b) S-Cl-F degassing pattern of water-rich alkali basalt: Modelling and relationship with eruption styles on Mount Etna volcano. *Earth and Planetary Science Letters* 248(3-4):772-786
- Stoiber, 1995 *Volcanic Gases From Subaerial Volcanoes on Earth. Global Earth Physics. A Handbook of Physical Constants. AGU Reference Shelf 1, 308-319*
- Stolper E (1982) The speciation of water in silicate melts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 46(1-2): 2609-2620
- Stolper and al., (1987) Solubility of carbon-dioxide in albitic melt. *American Mineralogist* 72 (11-12): 1071-1085
- Stolper E, Holloway JR (1988) Experimental determination of the solubility of carbon-dioxide in molten basalt at low-pressure. *Earth and Planetary Science Letters* 87(4):397-408
- Symonds RB, Rose WI, Bluth GJS, Gerlach TM (1994) Volcanic gas studies - methods, results, and applications. In: *Volatiles in Magmas*, vol 30. Mineralogical Soc America, Washington, pp 1-66

---

*T, U, V*

---

- Tamic N, Behrens H, Holtz F (2001) The solubility of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in rhyolitic melts in equilibrium with a mixed CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluid phase. *Chemical Geology* 174(13): 333-347
- Thibault Y, Holloway JR, Na (1994) Solubility of CO<sub>2</sub> in a Ca-rich leucitite. Effects of pressure, temperature, and oxygen fugacity. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 116(1-2):216-224
- Thordarson T, Self S (2003) Atmospheric and environmental effects of the 1783-1784 Laki eruption: A review and reassessment. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108(D1)
- Vergnolle S, Mangan M (2000) Hawaiian and Strombolian eruptions. In Sigurdsson H, Houghton BF, McNutt S, Rymer H, Stix J (eds) *Encyclopedia of volcanoes*. Academic Press, San Diego, mm 447-461

---

*W, X, Y, Z*

---

- Wallace PJ, Carmichael ISE (1994) S-speciation in submarine basaltic glasses as determined by measurements of SK-alpha X-ray wavelength shifts. *American Mineralogist* 79(1-2):161-167
- Wallace PJ (2001) Volcanic SO<sub>2</sub> emissions and the abundance and distribution of exsolved gas in magma bodies. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 108(1-4):85-106

Wallace PJ (2005) Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 140(1-3):217-240

Zhang YX, Stolper EM (1991) Water diffusion in a basaltic melt. *Nature* 351(6324):3063



## Liste des figures





---



---

**Introduction**


---

**Figure A-1:** Schéma synthétique des processus magmatiques, et de leurs conséquences sur l'environnement (anthropique, climatique).

**Figure A-2:** Evolution temporelle des gaz volcaniques émis après la fontaine de lave du 14 juin 2000 (Allard et al., 2005).

**Figure A-3 :** photo d'une inclusion vitreuse issue du Vésuve (Fulignati et Marianelli, 2007)

**Figure A-4 :** H<sub>2</sub>O vs S mesurés dans les inclusions vitreuses des basaltes d'arc (d'après Wallace 2005).

---

**Chapitre I**


---

**Figure I.1:** TAS diagram. Composition of starting materials. Tephrite from Vesuvius (VES-9), filled rhombuses; basalt from Etna (ETN-1), filled squares; basalt from Stromboli (PST-9), filled circles. Data from previous works are also shown: MORB from Dixon et al (1995), alkali basalt and ferrobalt from Botcharnikov et al. (2005), basalt from Ohlhorst et al. (2001), and from Berndt et al. (2002).

**Figure I.2:** Typical near-IR spectrum of basaltic glass from experiment run2#11 (ETN-1) (thickness 155 $\mu$ m) showing the absorptions of molecular water at 5200 cm<sup>-1</sup> and hydroxyl groups at 4500 cm<sup>-1</sup>. Background modelled as described in text.

**Figure I.3:** Water solubility obtained by KFT measurements on basaltic runs products from VES-9 (a), ETN-1 (b), and PST-9 (c). (d) shows the models for the three compositions.

**Figure I.4:** (a): Water fugacity of Vesuvius, Etna, Stromboli, against the water content (wt%) measured by KFT. Water fugacity was calculated with the MRK equation of state used by Dixon et al. (1995). (b): Linear relationship between molecular H<sub>2</sub>O, determined from the 5200cm<sup>-1</sup> absorbance, and fH<sub>2</sub>O indicating Henrian behavior

**Figure I.5:** Extrapolation of 4500 and 5200cm<sup>-1</sup> molar extinction coefficient from measured values of IR absorbencies (rhombuses, corresponding to the VES-9 glasses), for glasses with known total water content (KFT).

**Figure I.6:** Concentrations of water dissolved as molecular and as OH groups as function of total water (sum of mol H<sub>2</sub>O and OH) for basaltic melts and MORB (Dixon et al. 1995).

**Figure I.7:** Comparison of the KFT and FTIR methods used to determine water content in glasses from Vesuvius (a), Etna (b), and Stromboli (c).

**Figure I.8:** Comparison of water solubility in alkali rich basaltic melts with that in alkali poor basaltic melts and MORB at 1200°C.

**Figure I.9:** Compositional dependence on water solubility at 1200°C, NNO+2 and 2 kbar (a) and 3 kbar (b). And comparison with previous results on basalts and MORBs in

equilibrium with pure water (Dixon et al, 1995; Ohlhorst et al, 2005; Berndt et al, 2002; Botcharnikov et al, 2005).

**Figure I.10:** Comparison between measured and calculated melt water concentrations with the empirical model for the alkali basalts (VES-9, ETN-1 and PST-9), and for basalts (Hamilton et al., 1964, Ohlhorst et al., 2001, Berndt et al., 2002, Botcharnikov et al., 2005). Errors are inferior to the symbol size.

**Figure I.11:** Fitted parameters A', B', C' calculated for alkali basalts (VES-9, ETN-1, PST-9) and calculated for MORB (Dixon et al., 1995), compared versus the alkalinity of the melt. Errors are inferior to the symbol size.

**Figure I.12:**  $\ln(X_{H_2O,mol}^m / f_{H_2O})$  versus pressure obtained on VES-9 (rhombus), ETN-1 (squares), PST-9 (circles), and basalt (Hamilton et al., 1964; triangles). Value of Botcharnikov et al. (2005) obtained on alkali basalt at 5000 bar and 1150°C is added to PST-9 data.

**Figure I.13:** Comparison between measured and calculated water concentration calculated with the Dixon's model (Dixon et al., 1995) and using parameters calculated in this study.

## Chapitre II

**Figure II.1:** Typical mid-IR spectrum of basaltic glass from experiment run1#4 (ETN-1) (thickness 133µm) showing the absorptions of carbonate bands (1515 cm<sup>-1</sup> and 1430 cm<sup>-1</sup>). Small peaks at 2350 cm<sup>-1</sup> are absorptions by atmospheric CO<sub>2</sub>. Background modelled as described in text.

**Figure II.2:** Experimental results on CO<sub>2</sub> contents in basaltic melts (Vesuvius, Etna, Stromboli and MORB from Dixon et al., 1995), versus experimental pressure.

**Figure II.3:** Fugacity of CO<sub>2</sub> for VES-9, ETN-1 and PST-9, calculated with an MRK equation of state (Holloway, 1977), versus mole fraction of CO<sub>2</sub> dissolved in the melts. Model from Dixon et al. (1995) obtained on MORB are reported. Errors on  $X_{CO_2}^m$  and on  $f_{CO_2}$  are smaller than the symbols.

**Figure II.4:** CO<sub>2</sub> solubility calculated at experimental pressures in basaltic melts against the alkalinity of the melt.

**Figure II.5:** Saturation pressures calculated with VolatilCalc (Newmann and Lowenstern, 2002) for VES-9, ETN-1, PST-9, taking total SiO<sub>2</sub> measured in hydrous glass, at T = 1200°C, versus experimental pressures. Calculated saturation pressures of MORB (Dixon et al., 1995) were calculated and reported (crosses).

**Figure II.6:** CO<sub>2</sub> (ppm) solubility calculated for Vesuvius, Etna and Stromboli at 1200°C and 1 kbar, using solubility laws defined in this study, against the II factor defined by Dixon (1997).

**Figure II.7:** Determination of  $\Delta V_r^{o,m}$  by fitting  $\ln \left\{ \frac{f_{CO_2}^0}{X_{CO_2, tot}} \right\}$  versus  $\frac{(P - P_0)}{RT}$ .

**Figure II.8:**  $\ln K^\circ$  versus  $\Pi$  parameter (Dixon 1997).

**Figure II.9:** Comparison between measured and calculated  $CO_2$  content with the thermodynamical parameters calculated in this study.

**Figure II.10:** Saturation pressures calculated by using data from melt inclusions of Vesuvian products from Marianelli et al (1999), Cioni (2000), Fulignati et al. (2004) and Marianelli (2005), compared to the saturation pressures calculated by using our solubility laws. a) Vesuvius, b) Etna c) Stromboli.

### Chapitre III

**Figure III.1:** Water contents in quenched glasses from VES-9 (a), ETN-1 (b) and PST-9 (c).

**Figure III.2:** Back-scattered electron photomicrographs of charges for ETN-1. a) run 24#1, b) run 24#2, c) run 24#3 and d) run 24#4. Ol = olivine, Cpx = clinopyroxene; gl = glass, crystals, Py = pyrrhotite.

**Figure III.3:** Sulphur contents in quenched glasses from VES-9 (rhombuses), ETN-1 (squares) and PST-9 (circles), versus the major oxides.

**Figure III.4:** Sulphur and water contents in quenched glasses equilibrated at 1200°C of VES-9, ETN-1 and PST-9.

**Figure III.5:** Sulphur contents in quenched glasses equilibrated at 1200°C versus  $f_{SO_2}$  calculated by using an MRK equation of state. a) VES-9, b) ETN-1, c) PST-9, d) all data.

**Figure III.6:** Sulphur contents in quenched glasses equilibrated at 1200°C versus  $f_{S_2}$  calculated by using an MRK equation of state. a) VES-9, b) ETN-1, c) PST-9, d) all data.

**Figure III.7:** Sulphur contents in basaltic glasses equilibrated at 1200°C, 1000 bars and NNO-1 and NNO+2.

**Figure III.8:** Sulphur contents in basaltic glasses equilibrated at 1200°C, 1000 bars and NNO-1

**Figure III.9:** Sulphur contents in basaltic glasses (ETN-1) equilibrated at 1000 bars and NNO-1.

**Figure III.10:**  $\ln C_{SO_4}$  calculated as explained in the text, versus total pressure.

**Figure III.11:** Comparison between measured and calculated melt sulphur contents with the empirical model for the alkali basalts (VES-9, ETN-1 and PST-9).

---

**Chapitre IV**

---

**Figure IV.1 :** Teneurs en eau mesurées dans les verres trempés équilibrés avec une phase fluide C-H-O-S. a) VES-9 ; b) ETN-1 ; c) PST-9.

**Figure IV. 2 :** Teneurs en CO<sub>2</sub> mesurées dans les verres trempés équilibrés avec une phase fluide C-H-O-S. a) VES-9 ; b) ETN-1 ; c) PST-9.

**Figure IV. 3 :** Teneurs en soufre total mesurées dans les verres trempés équilibrés avec une phase fluide C-H-O-S.

**Figure IV.4 :** Comparaison des teneurs en soufre mesurées dans les verres équilibrés avec une phase fluide H-O-S et une phase fluide C-H-O-S. a) VES-9 ; b) ETN-1 ; c) PST-9.

**Figure IV.5 :** rapports des fractions molaires de l'eau et des espèces carbonatées entre la phase liquide et la phase fluide, pour les trois compositions de basaltes alcalins étudiés, à 1200°C et NNO+2.

**Figure IV.6 :** rapports des fractions molaires des espèces carbonées et des espèces soufrées entre la phase liquide et la phase fluide, pour les trois compositions des basaltes alcalins étudiées, à 1200°C et NNO+2.

**Figure IV.7 :** rapports des fractions molaires de l'eau et des espèces soufrées entre la phase liquide et la phase fluide, pour les trois compositions des basaltes alcalins étudiées, à 1200°C et NNO+2.

**Figure IV. 8 :** Teneurs en soufre dans les verres basaltiques (VES-9, losanges ; ETN-1, carrés ; PST-9, ronds) en fonction des oxydes majeurs (normalisés à 100% sur une base anhydre).

**Figure IV.9 :** Teneurs en CO<sub>2</sub> dans les verres basaltiques (VES-9, losanges ; ETN-1, carrés ; PST-9, ronds) en fonction des oxydes majeurs.

**Figure IV.10 :** rapports NBO/T calculés sur une base de verre normalisé à 100% sur une base anhydre (voir texte pour explications), reportés en fonction (a) de la pression totale, (b) de la teneur en eau dans les verres, (c) de la teneur en soufre dans les verres et (d) de la teneur en CO<sub>2</sub> dans les verres trempés. Dans (b), les valeurs mesurées dans les verres équilibrés avec une phase fluide H<sub>2</sub>O sont reportés, dans (c) les valeurs mesurées pour les verres équilibrés avec une phase fluide H-O-S sont reportées, et (d) les valeurs mesurées pour les verres équilibrés avec une phase fluide C-H-O sont reportés (symboles vides, et même forme que les symboles pleins pour les mêmes verres, et reportés dans la zone grisée). Les rapports NBO/T calculés pour les compositions de départ sont reportés : croix : VES-9 ; triangle vide : ETN-1 ; étoile : PST-9.

**Figure IV.11 :** rapports NBO/T calculés sur une base hydratée dans les verres basaltiques VES-9 (losanges), ETN-1 (carrés) et PST-9 (ronds), reportés en fonction (a) de la pression totale, (b) de la teneur en eau dans les verres et comparés aux valeurs de

NBO/T calculées dans les verres équilibrés avec une phase fluide H-O, (c) de la teneur en soufre dans les verres et comparés aux valeurs de NBO/T calculées pour des verres équilibrés avec une phase fluide H-O-S et (d) de la teneur en CO<sub>2</sub> dans les verres trempés, et comparés aux valeurs de NBO/T calculées pour des verres équilibrés avec une phase fluide C-H-O. Les symboles pleins correspondent aux données obtenues dans le système C-H-O-S, et les symboles vides correspondent aux données obtenues dans les autres systèmes : (b) système H-O, (c) système H-O-S et (d) système C-H-O. Les rapports NBO/T calculés pour les compositions de départ sont reportés : croix : VES-9 ; triangle vide : ETN-1 ; étoile : PST-9.

**Figure IV.11 :**  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  calculées avec le modèle empirique, en fonction des teneurs en eau dissoute dans le verre.

**Figure IV.12 :**  $f_{\text{SO}_2}$  calculées par une équation d'état de type MRK (symboles pleins), et calculées par la régression définie dans la partie III (croix).

**Figure IV.13 :** comparaison des  $f_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $f_{\text{CO}_2}$  et  $f_{\text{SO}_2}$  calculées par bilan de masse, avec les  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  calculées avec le modèle empirique (a), les  $f_{\text{CO}_2}$  calculées avec le modèle thermodynamique (b), et les  $f_{\text{SO}_2}$  calculées avec une équation de type MRK (c) à 1200°C et NNO+2, et pour les verres trempés VES-9 (losanges), ETN-1 (carrés) et PST-9 (ronds).

**Figure IV.14 :** fugacités des espèces volatiles présentes dans le système C-H-O-S à 1200°C et en conditions oxydantes, en fonction de ces mêmes espèces volatiles dissoutes dans les verres trempés de VES-9 (losanges), de ETN-1 (carrés) et de PST-9 (ronds) ; (a) H<sub>2</sub>O, (b) CO<sub>2</sub> et (c) S<sub>tot</sub>.

## Chapitre V

**Figure V.1 :** Evolution de la composition chimique du gaz (rapport des fractions molaires mCO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> et mH<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>) pour des systèmes magmatiques dont la pression initiale est de 2000 bar et de 2500 bar.

**Figure V.2 :** Influence de la température sur l'évolution de la composition chimique de la phase fluide au cours du dégazage. Un calcul est effectué pour T = 1200°C et un autre pour T = 1150°C. Les résultats obtenus sont similaires, et les courbes des rapports mH<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> calculés pour les deux températures se superposent.

**Figure V.3 :** Influence négligeable de l'erreur faite sur les teneurs en eau initiales sur l'évolution de la composition chimique de la phase fluide au cours du dégazage. Les simulations ont été menées à  $f_{\text{H}_2\text{O}} = 556$  bar, et  $f_{\text{H}_2\text{O}} = 476$  bar, CO<sub>2</sub> = 0.1wt%, S = 0.32wt%, NNO.

**Figure V.4 :** Influence de l'eau sur l'évolution de la composition chimique au cours de la décompression.

**Figure V.5 :** Effet de la fraction gazeuse sur l'évolution de la composition chimique de la phase fluide au cours de la décompression.

**Figure V.6 :** Evolution des conditions rédox au cours de la décompression du magma basaltique.

**Figure V.7 :** a) Evolution des rapports molaires  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$  et b) des rapports molaires  $m\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  au cours de la décompression. b) les évolutions chimiques des simulations 1, 2, et 5 ne se distinguent pas sur la figure et sont représentés par une seule courbe de couleur noire.

**Figure V.8 :** Evolution de l'état d'oxydation d'un système au cours de la décompression (simulations 3, 4, 5, tableau V.2).

**Figure V.9 :** Evolution de la composition de la phase gazeuse au cours de la décompression, sur l'exemple des fractions molaires  $m\text{CO}_2/\text{SO}_2$  vs  $m\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ .

**Figure V.10 :** Modèle de solubilité de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  et S dans un basalte alcalin de l'Etna (ETN-1) à NNO qui contient initialement 2.5wt% de  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1wt% de  $\text{CO}_2$  et 0.32wt% de S (simulation 1).

**Figure V.11 :** Evolution de la fraction molaire de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{SO}_2$  dans la phase gazeuse au cours de la remontée du magma. Trois cas sont considérés : un liquide coexistant initial avec une faible quantité de phase gazeuse ( $w_{\text{gT}} = 0.1\%$ ), et avec une phase gazeuse importante ( $w_{\text{gT}} = 5\%$  et  $w_{\text{gT}} = 10\%$ ).





**Priscille LESNE**

**Etude expérimentale de la solubilité des volatils C-H-O-S dans les basaltes alcalins italiens. Simulations numériques du dégazage chimique : application à l'Etna**

Le volcanisme d'arc est connu pour ses fortes teneurs en volatils, qui lui confèrent un degré de dangerosité élevé. L'étude des volatils majeurs C, H, O, S, présents dans les systèmes magmatiques apporte des informations importantes à la compréhension du fonctionnement des systèmes volcaniques, du point de vue chimique et physique. Ces informations sont primordiales pour la prévention du risque volcanique. Dans ce travail, nous avons déterminé de façon expérimentale les lois de solubilité des volatils majeurs, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et S (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) présents dans les systèmes volcaniques pour trois basaltes alcalins de trois volcans italiens. L'utilisation d'un autoclave à chauffage interne, équipé d'un système de trempe rapide nous a permis de réaliser des expériences d'équilibre entre un liquide silicaté et une phase fluide en excès à haute température, et à des pressions allant jusqu'à 3000 bars. L'utilisation de méthodes courantes (FTIR, KFT, EMPA) pour l'analyse des volatils dissous dans ces verres basaltiques synthétisés, nous a permis d'obtenir des résultats à partir desquels les lois de solubilité de chacune des espèces volatiles ont été définies pour les verres basaltiques alcalins issus du Vésuve, de l'Etna et du Stromboli. L'étude expérimentale a permis de montrer l'importance des alcalins sur la solubilité de H<sub>2</sub>O à des pressions supérieures à 1000 bars, mais surtout sur la solubilité du CO<sub>2</sub>. L'introduction des lois de solubilité des volatils majeurs dans un modèle numérique, appliqué à l'Etna, permet de mieux comprendre les phénomènes de dégazage, en se référant aux données naturelles disponibles (inclusions vitreuses et chimie des gaz en sortie de conduit).

**Experimental study of C-H-O-S volatiles solubility in Italian alkali basalts. Numerical simulations of chemical degassing : application to Mount Etna**

Arc volcanism is known for his dangerousness because of its high volatiles contents. Major volatiles C, H, O, S, present in magmatic systems give important information on the chemical and physical properties of volcanic systems. Those information are important for a correct assessment of volcanic hazards. In this PhD report, the solubility laws of major volatiles H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and S (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) were defined for three alkali basalts from Italian volcanoes. Equilibrium experiments between a fluid and a silicate melt phases, at high temperature, at pressures up to 3000 bar and under varying f<sub>O2</sub>, were conducted in an internal heated pressure vessel equipped with a rapid quench. Dissolved volatiles in the synthesised glasses were analyzed by using classical methods (FTIR, EMPA, KFT) and allow us to derive the solubility laws for each volatile species for the three basaltic glasses from Vesuvius, Etna and Stromboli. This experimental work shows that alkalis play a significant role on water solubility at pressures above 1000 bar, and an important one on CO<sub>2</sub> solubility. Then, the use of the solubility laws obtained for the Etna basalt in a numerical model of magma degassing during ascent, contributes to the knowledge of degassing phenomena, when compared to available natural data basing on volatile behaviour at Etna.



**Institut des Sciences de la Terre d'Orléans**  
**ISTO - UMR 6113 CNRS / Université d'Orléans**  
**1A rue de la Férollerie**  
**45071 Orléans cedex 2**  
**France**

