



**HAL**  
open science

## Cinétiques syn-éruptives de cristallisation des plagioclases dans les magmas différenciés.

Edith Mollard

► **To cite this version:**

Edith Mollard. Cinétiques syn-éruptives de cristallisation des plagioclases dans les magmas différenciés.. Volcanologie. Université d'Orléans, 2011. Français. NNT: . tel-00689733v1

**HAL Id: tel-00689733**

**<https://theses.hal.science/tel-00689733v1>**

Submitted on 20 Apr 2012 (v1), last revised 8 Jun 2012 (v2)

**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**

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans

**THÈSE** présentée par :  
**Edith MOLLARD**

soutenue le : **30-11-2011**

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

Discipline : Sciences de la Terre

**CINETIQUES SYN-ERUPTIVES DE  
CRISTALLISATION DES PLAGIOCLASES  
DANS LES MAGMAS DIFFERENCIÉS**

**THÈSE dirigée par :**

**Jean-Louis BOURDIER**

Professeur, ISTO

**RAPPORTEURS :**

**Stéphanie DUCHENE**

Professeur, LMTG

**Didier LAPORTE**

Directeur de Recherche, LMV

---

**JURY :**

**Jean-Louis BOURDIER,**

Président du jury, Professeur, ISTO

**Stéphanie DUCHÊNE,**

Professeur, LMTG

**Didier LAPORTE,**

Directeur de Recherche, LMV

**François FAURE,**

Maitre de conférences, CRPG

**Mathieu ROSKOSZ,**

Maitre de conférences, UMET

**Caroline MARTEL,**

Co-encadrante, Chargée de recherche, ISTO

## TABLE DES MATIERES

<b>1. INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1. Contexte et Problématique :.....</b>	<b>14</b>
1.1.1. Qu'est ce qu'un magma et les processus magmatiques ? .....	14
i) Une origine lointaine.....	14
ii) Définitions.....	15
iii) Localisations .....	15
1.1.2. Fonctionnement d'un volcan d'arc et risques associés :.....	17
i) Les conditions de stockage pré-éruptives :.....	17
ii) Les conditions d'ascension magmatique, un contrôle sur les différents styles éruptifs : .....	17
iii) Conséquences : Comportement en surface des volcans d'arcs et leurs différents risques associés : .....	20
1.1.3. Comment quantifier les vitesses d'ascension magmatique ?.....	21
i) Le dégazage : .....	22
ii) La cristallisation.....	22
1.1.4. Comment cristallise un magma lors de l'ascension magmatique ? .....	23
i) Le « refroidissement effectif », $\Delta T_{eff}$ , ou surfusion .....	23
ii) Cristallisation des microlites :.....	24
iii) Evolution du magma résiduel .....	24
<b>1.2. Stratégie d'étude : .....</b>	<b>25</b>
1.2.1. Une approche naturaliste :.....	26
1.2.2. Une approche expérimentale : .....	26
i) Les expériences de cristallisation :.....	27
ii) Le modèle empirique de cristallisation .....	28
1.2.3. Une approche théorique :.....	28
i) La nucléation des cristaux .....	28
ii) La croissance des cristaux.....	28
<b>2. UNE APPROCHE NATURALISTE .....</b>	<b>31</b>
<b>2.1. Les mécanismes d'éruptions vulcaniennes :.....</b>	<b>32</b>
<b>2.2. Méthodes :.....</b>	<b>34</b>
2.2.1. Echantillonnage à Montserrat (Caraïbes) : .....	34
i) Site de St George's Hill, Eruption sub-plinienne de 1996 .....	35
ii) Site de Trant's, Eruptions vulcaniennes de 1997 .....	36
iii) Choix des échantillons étudiés :.....	37
2.2.2. Analyses texturales :.....	38
i) Images MEB : .....	38

ii) Traitement d'images : .....	39
iii) Obtention des caractéristiques texturales : .....	39
<b>2.3. Résultats : Caractéristiques texturales des microlites.....</b>	<b>41</b>
<b>2.4. Discussion : .....</b>	<b>42</b>
<b>3. UNE APPROCHE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>47</b>
<b>DECOMPRESSION-INDUCED CRYSTALLIZATION IN HYDRATED SILICA- RICH MELTS: I. EMPIRICAL MODELS OF EXPERIMENTAL PLAGIOCLASE NUCLEATION AND GROWTH KINETICS.....</b>	
<b>3.1. Introduction.....</b>	<b>52</b>
<b>3.2. Experimental and analytical methods .....</b>	<b>53</b>
3.2.1. Starting material .....	53
3.2.2. Experimental device and method .....	54
i) Melt hydration.....	54
ii) Decompression experiments .....	54
iii) Liquidus experiments.....	55
3.2.3. Analytical techniques .....	55
i) Crystal detection .....	55
ii) Phase composition.....	56
iii) Glass water content .....	56
3.2.4. Textural analysis.....	57
i) Principle .....	57
ii) Parameter definition.....	57
iii) Uncertainties .....	57
iv) 3D conversion .....	59
<b>3.3. RESULTS .....</b>	<b>59</b>
3.3.1. Plagioclase liquidus location and effective undercooling ( $\Delta T_{\text{eff}}$ ).....	59
3.3.2. Decompression-induced plagioclase crystallization.....	63
i) Crystallization at $P_f = 100$ MPa ( $\Delta T_{\text{eff}} \sim 55^\circ\text{C}$ ) .....	68
ii) Crystallization at $P_f = 50$ MPa ( $\Delta T_{\text{eff}} \sim 110^\circ\text{C}$ ) .....	71
iii) Crystallization at $P_f = 25$ MPa ( $\Delta T_{\text{eff}} \sim 175^\circ\text{C}$ ).....	72
3.3.3. Empirical crystallization laws .....	72
i) Fit functions of the time evolution of $N_a$ , $\phi$ , and $L/2$ .....	72
<b>3.4. DISCUSSION .....</b>	<b>74</b>

3.4.1. Equilibrium degassing .....	74
3.4.2. Parameters controlling plagioclase crystallization .....	76
i) $\Delta T_{\text{eff}}$ (or $P_f$ ) .....	76
ii) Plagioclase Ostwald ripening .....	78
iii) Pre-crystallization decompression .....	79
3.4.3. Crystallization kinetics .....	81
i) Effect of $\Delta T_{\text{eff}}$ on nucleation rate (I) .....	81
ii) Effect of $\Delta T_{\text{eff}}$ on growth rate (U) .....	82
3.4.4. Crystallization regime .....	84
<b>3.5. APPLICABILITY TO VOLCANIC SYSTEMS .....</b>	<b>86</b>
<b>3.6. Acknowledgments .....</b>	<b>87</b>
<b>4. UNE APPROCHE THEORIQUE .....</b>	<b>89</b>
<b>DECOMPRESSION-INDUCED EXPERIMENTAL CRYSTALLIZATION IN HYDRATED SILICA-RICH MELTS: II. THEORETICAL MODELS OF PLAGIOCLASE NUCLEATION AND GROWTH KINETICS .....</b>	
<b>4.1. INTRODUCTION .....</b>	<b>94</b>
<b>4.2. DECOMPRESSION-INDUCED CRYSTALLIZATION EXPERIMENTS .....</b>	<b>95</b>
<b>4.3. CRYSTAL NUCLEATION .....</b>	<b>98</b>
4.3.1. Classical Nucleation Theory (CNT) .....	98
4.3.2. The interfacial energy $\sigma$ .....	99
i) $\sigma$ determination .....	100
ii) Influence of the nucleus roughness ( $d_s$ ) and shape ( $\square$ ) on $\sigma$ .....	101
iii) Compositional dependence of $\sigma$ .....	103
<b>4.4. CRYSTAL GROWTH .....</b>	<b>104</b>
4.4.1. Tests of the processes limiting crystal growth rate in the decompression-induced crystallization experiments .....	104
i) Experimental test: chemical profiles in glasses .....	104
ii) Semi-theoretical test .....	108
4.4.2. Theoretical model for interface-controlled growth .....	108
4.4.3. Theoretical model for diffusion-controlled growth .....	110
i) Fick's law in a finite reservoir .....	110
ii) Stoichiometry .....	112
iii) Determination of the diffusion coefficient for $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$ , and $\text{Na}_2\text{O}$ .....	113

iv) Computation of growth rates.....	114
4.4.4. Results of the growth rate modelling and comparison with experimental growth rates .....	115
i) Interface-controlled growth.....	115
ii) Diffusion-controlled growth.....	117
<b>4.5. DISCUSSION .....</b>	<b>120</b>
4.5.1. New constraints on the plagioclase-melt $\square$ and critical nucleus shape characteristics .....	120
4.5.2. Plagioclase growth kinetics .....	121
i) Comparison between the theoretical and empirical models .....	121
ii) Plagioclase number density as a determining parameter for diffusion-controlled growth .....	122
4.5.3. Implications for the simulation of magma ascent rate.....	122
<b>4.6. Acknowledgments .....</b>	<b>123</b>
 <b>5. L'EFFET DE L'ARSENIC SUR LA CRISTALLISATION DES LIQUIDES</b> <b>SILICATES .....</b>	
<b>5.1. Pourquoi l'arsenic ? .....</b>	<b>126</b>
5.1.1. Problématique.....	126
5.1.2. L'arsenic dans les magmas .....	127
<b>5.2. Méthodes expérimentales et analytiques.....</b>	<b>127</b>
5.2.1. Matériel de départ et protocole expérimental .....	127
i) Préparation du produit de départ par l'entreprise allemande Schott.....	127
ii) Hydratation du produit de départ .....	128
iii) Expériences de décompression .....	129
5.2.2. Méthodes analytiques .....	129
<b>5.3. Résultats.....</b>	<b>130</b>
5.3.1. Caractéristiques des produits expérimentaux .....	130
5.3.2. Evolution de $N_A$ , $\Phi$ et $L/2$ en fonction de la durée à $P_f$ .....	131
5.3.3. Composition des produits expérimentaux .....	134
i) Plagioclases et verres .....	134
ii) Teneur en Arsenic .....	137
<b>5.4. Discussion.....</b>	<b>138</b>
5.4.1. Comparaison avec la composition simplifiée (HTND) et Pelée Martel .....	138
i) Retard à la nucléation.....	138
ii) Diminution ou absence de la cristallisation.....	139
iii) Cinétiques de cristallisation .....	142
5.4.2. Hypothèses sur l'inhibition de la nucléation .....	143
i) Hypothèses non-relées à l'arsenic .....	143

ii) Hypothèses reliées à l'arsenic .....	144
<b>5.5. Conclusions et perspectives .....</b>	<b>146</b>
<b>6. DISCUSSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>149</b>
<b>6.1. Discussion : .....</b>	<b>150</b>
<b>6.2. Perspectives : .....</b>	<b>156</b>
<b>6.3. Conclusions : .....</b>	<b>157</b>
<b>7. ANNEXES .....</b>	<b>159</b>
<b>7.1. ANNEXES A : .....</b>	<b>160</b>
<b>7.2. ANNEXES B : .....</b>	<b>162</b>
<b>7.3. ANNEXES C : .....</b>	<b>164</b>
7.3.1. C1 Théorie Classique de la Nucléation .....	164
i) Qu'est-ce que la nucléation : .....	164
ii) Calcul de la vitesse de nucléation : .....	165
iii) Limite de la TCN : .....	167
7.3.2. C2 La théorie de la croissance cristalline .....	169
i) Qu'est que la croissance cristalline : .....	169
ii) La croissance contrôlée par les mécanismes à l'interface : .....	171
iii) La croissance contrôlée par la diffusion des éléments dans le liquide : .....	173
7.3.3. Conclusion sur la théorie de la cristallisation .....	174
<b>8. BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>175</b>

## TABLE DES ILLUSTRATIONS

### -FIGURES :

<b>Figure 1.1 :</b> Structure de la Terre.	14
<b>Figure 1.2 :</b> La géodynamique liée au magmatisme.	16
<b>Figure 1.3 :</b> Volcanisme d'arc.	16
<b>Figure 1.4 :</b> Exemple de différents styles d'éruptions volcaniques.	18
<b>Figure 1.5 :</b> Contrôle de la vitesse d'ascension du magma sur la dynamique éruptive.	19
<b>Figure 1.6 :</b> Ville de Plymouth (Ile de Montserrat, Caraïbes) avant (à gauche) et après (à droite) les éruptions.	20
<b>Figure 1.7 :</b> Diagramme de phase utilisé pour déterminer l'undercooling effectif, $\Delta T_{\text{eff}}$	23
<b>Figure 1.8 :</b> Schéma illustratif des expériences de cristallisation sériées en temps.	27
<b>Figure 2.1 :</b> Localisation de l'île de Montserrat et la ceinture des volcans d'arcs de Caraïbes	34
<b>Figure 2.2 :</b> L'île de Montserrat et localisation des sites d'échantillonnage.	35
<b>Figure 2.3 :</b> Photo de la tranchée réalisée pour échantillonnée les ponces de l'éruption subplinienne de 1996 (à gauche) et image MEB (à droite) des trop rares microlites trouvés dans ces ponces.	36
<b>Figure 2.4 :</b> Localisation des coulées de ponces des éruptions vulcanienne de 1997 à Trant's.	37
<b>Figure 2.5 :</b> Photo d'échantillons des éruptions vulcaniennes de 1997 et leurs localisations dans la colonne stratigraphique du conduit volcanique.	38
<b>Figure 2.6 :</b> Exemples d'images MEB réalisées pour l'étude des caractéristiques texturales des trois échantillons sélectionnés.	38
<b>Figure 2.7 :</b> Exemples de microlites décalqués à la main à partir des images MEB (en haut), et d'images binarisées (en bas).	39
<b>Figure 2.8 :</b> Domaine des différents types éruptifs, définis par les caractéristiques texturales des microlites de plagioclase de la Montagne Pelée. Modifiée d'après Martel & Poussineau, 2007.	45
<b>Figure 3.1</b> Method of crystal demarcation and counting adopted for interlocked crystals. <i>Count A</i> considers the interlocked structures as a single crystal with overgrowths leading to a tortuous morphology, whereas <i>count B</i> considers aligned individual crystals. Without	



arguments in favor of one or other counting method, we defined the data point (plain symbols) as the mean between the values given by both counting methods (open symbols). 58

**Figure 3.2 :** Plagioclase liquidus for HTND, determined from crystal-free and plagioclase-bearing run products and drawn by paralleling the plagioclase liquidus of Mt Pelée rhyolitic melt (Martel, 2012). The upper X-axis gives the effective undercooling,  $\Delta T_{\text{eff}}$ , as the temperature difference between HTND liquidus and run temperature (875°C). The right Y-axis gives water solubility at pressure, calculated after Newman & Lowenstern (2002). 62

**Figure 3.3 :** Selected SEM images of the samples decompressed at 1200 MPa/h (a-l), at 150 MPa/h (m), and 30 MPa/h (n-u); Run number given as in Table 3.2. Light grey crystals are plagioclases, dark grey area is glass, and black is pore. The scale bar is 100  $\mu\text{m}$  for all pictures. Note that samples with  $\Phi < 10\%$  (runs with durations  $< 4$  days) mostly show heterogeneously distributed plagioclases, so that the selected images may not be representative of the texture of the whole sample. 64-65

**Figure 3.4 :** Evolution of  $N_a$ ,  $\Phi$ , and  $L/2$  as a function of  $\Delta P/\Delta t$  and duration at  $P_f$ , for  $P_f = 100$  MPa (a-c), 75 MPa (d-f), and 50 MPa (g-i); All data have been fitted using square roots of time functions followed by a plateau value;  $\Phi$  data in (e) and (h) show starting exponential laws; Error bars give the statistical uncertainties and are included in symbol size when not visible, except for (g) and (i) in which error is given in the upper right corner; In (g) and (i), open symbols show the results of the counting methods A and B, as described in Figure 3.1. 69

**Figure 3.5 :** Compositions of plagioclase (molar anorthite content) and residual glass ( $\text{SiO}_2$  content) as a function of  $\Delta P/\Delta t$  and duration at  $P_f$ , for  $P_f = 100$  MPa (a-b), 75 MPa (c-d), and 50 MPa (e-f). 70

**Figure 3.6 :** Sample porosity for the starting sample hydrated at 875°C and 200 MPa for 6 days (a), the samples quenched at  $P_f = 50$  MPa just after decompression (time = 0) at a rate of 1200 MPa/h (b) and 30 MPa/h (c), and the sample quenched after 17 days at  $P_f = 50$  MPa (d). The white scale bars give 100  $\mu\text{m}$ . 75

**Figure 3.7 :** Plagioclase nucleation delay plotted from the crystal-bearing and crystal-free samples as a function of  $\Delta T_{\text{eff}}$  ( $\Delta P/\Delta t = 1200$  MPa/h). 77

**Figure 3.8 :** Evolution of  $N_a$  (a),  $\Phi$  (b), and  $L/2$  (c) as a function of  $\Delta T_{\text{eff}}$  and  $\Delta P/\Delta t$ . Data points are the maximum values given in Figure 3.4. 80

**Figure 3.9 :** Plagioclase nucleation rate,  $I$  (a-c) and growth rate,  $U$  (d-f), calculated from time-derivatives of the  $N_a$  and  $L/2$  fit functions given in Table 3.4, respectively. Note the  $I$  and  $U$  dependence on crystallization duration at  $P_f$  and  $\Delta T_{\text{eff}}$ . 82

**Figure 3.10 :** Maximum rates of nucleation,  $I_{\text{max}}$  (a) and growth,  $U_{\text{max}}$  (b) as a function of  $\Delta T_{\text{eff}}$ . For comparison, time-integrated  $I_{\text{max}}$  and  $U_{\text{max}}$  calculated for single-step decompressions followed by isobaric crystallization steps are reported from the literature (Hammer & Rutherford, 2002; Couch et al., 2003, for a time interval of 1-4 h). 83

**Figure 3.11 :** Textural evolution of plagioclase as a function of  $\Delta T_{\text{eff}}$  (for crystallization durations  $\geq 4$  days). Plain symbols represent crystallization from pure melts, whereas open symbols characterize pre-decompression melts containing 1-2 % plagioclases. Point labels give  $\Delta T_{\text{eff}}$  (in  $^{\circ}\text{C}$ ), delimiting areas of iso- $\Delta T_{\text{eff}}$  for which crystal morphology is compact, skeletal, or dendritic. Plain circles are from Table 3.2, without the data at  $\Delta P/\Delta t = 1200$  MPa/h and  $\Delta T_{\text{eff}} = 55^{\circ}\text{C}$ , for which crystallization difficulties have been reported. The data at  $\Delta T_{\text{eff}} = 25^{\circ}\text{C}$  ( $P_f = 140$  MPa, 7 days) has been added as a non-equilibrated sample. Dashed area report natural microlite data from P1 Plinian eruption at Mt Pelée (Martel & Poussineau, 2007) and obsidians from Inyo Domes (Castro & Mercer, 2004; Castro & Gardner, 2008). 85

**Figure 4.1:** Experimentally-determined nucleation and growth rates from the decompression-induced crystallizations of Mollard et al. (2012). 97

**Figure 4.2 :** Dependence of the interfacial energy ( $\sigma$ ) on the effective undercooling ( $\Delta T_{\text{eff}}$ ). The grey area in (a) is enlarged in (b). 101

**Figure 4.3 :** Dependence of the interfacial energy ( $\sigma$ ) on nucleus shape ( $\alpha$ ) and rugosity ( $d_s$ ). 103

**Figure 4.4 :** Compositional gradients in the glasses from the decompression-induced crystallization experiments; (a)  $P_f = 100$  MPa during 7 days, (b)  $P_f = 75$  MPa during 7 and 17 days, and (c)  $P_f = 50$  MPa during 7 and 17 days. Experimental conditions in Table 1 and (Mollard et al., 2012) 105

**Figure 4.5 :** Evolution of the diffusive flux ( $J_i$ ) and characteristic length of the system ( $L$ ) as a function of the diffusion coefficient ( $D_i$ ). 111

**Figure 4.6 :** Test of the interface growth mechanisms, with  $U_r$  as defined by equation (8). 116

**Figure 4.7 :** Calculation of the maximum growth rates ( $U_{\text{cmax}}$ ) as a function of the effective undercooling ( $\Delta T_{\text{eff}}$ ). 117

**Figure 4.8 :** Time evolution of the growth rate ( $U_c$ ) limited by Fick's diffusion, calculated using equation (16), for crystallization pressures of (a) 100 MPa, (b) 75 MPa, and (c) 50 MPa.  $U_{\text{cmax}}$  calculated for the interface-limited growth are shown for comparison (crosses) 119

**Figure 5.1 :** Images BSE des microlites de plagioclases (gris clair) formés lors des expériences de décompression en fonction de la vitesse de décompression,  $\Delta P/\Delta t = 1200$  MPa/hr (à gauche) et 30 MPa/hr (à droite), de la pression finale et de la durée à palier. Noter la présence d'oxydes Ti-Fe (blanc). 130

**Figure 5.2 :** Evolution de la densité numérique  $N_A$  (a-c), la cristallinité  $\Phi$  (d-f) et de la taille des cristaux  $L/2$  (g-i) en fonction de la vitesse de décompression  $\Delta P/\Delta t$  et de la durée à la pression finale  $P_f$ . De gauche à droite,  $P_f = 100, 75$  et 50 MPa. Voir détail dans le texte. 132

**Figure 5.3 :** Spectres obtenus à la microsonde nucléaire (AIFIRA, CENBG) pour les trois compositions : Pelée<sub>As</sub>, Pelée Martel et HTND. 137

- Figure 5.4 :** Retard à la nucléation en fonction de  $\Delta T_{\text{eff}}$  pour les échantillons décomprimés à  $\Delta P/\Delta t = 1200$  MPa/hr. Le délai à la nucléation déterminé pour la composition HTND est représenté à titre comparatif. 138
- Figure 5.5 :** Comparaison de l'évolution de la densité numérique  $N_A$  (a-c), la cristallinité  $\Phi$  (d-f) et de la taille des cristaux  $L/2$  (g-i) obtenue à une vitesse de décompression  $\Delta P/\Delta t = 150$  MPa/hr pour la composition Pelée<sub>As</sub> (trait plein) et HTND (pointillés) en fonction de la pression finale  $P_f$ . 141
- Figure 5.6 :** Vitesses de nucléation et de croissance en fonction de la durée à la pression finale pour différentes vitesses de décompression. 142
- Figure 5.7 :** Vitesse de nucléation stationnaire,  $I_{ss}$ , en fonction de la concentration en surfactant du  $\text{MoO}_3$ , d'après Guencheva *et al.* (2007). 146
- Figure 7.1 :** Capsule en or fermée par soudure à l'arc électrique 160
- Figure 7.2 :** Illustration représentant l'autoclave (à gauche) à chauffage interne (à droite) utilisé pour les expériences d'hydratation du verre. 161
- Figure 7.3 :** Illustration représentant l'autoclave à chauffage externe utilisé pour les expériences de cristallisation induite par décompression. 16262

## - TABLES ET TABLEAUX:

<b>Tableau 2.1</b> : Caractéristiques texturales des plagioclases observés dans les ponces volcaniennes de 1997 à Montserrat.	42
<b>Tableau 2.2</b> : Caractéristiques texturales des microlites de plagioclases des produits d'éruptions volcaniennes de 1997 à la Soufrière Hills, Montserrat, et leur pression de cristallisation associée.	44
<b>Table 3.1</b> : 1 HTND liquidus experiments (water saturation).	59
<b>Table 3.2</b> : Experimental conditions of the decompression runs and plagioclase textural analyses.	60-61
<b>Table 3.3</b> : Chemical composition of the phases	66-67
<b>Table 3.4</b> : Fitting parameters of the time-dependent evolution curves of $N_a$ , $\Phi$ , and $L/2$ .	73
<b>Table 3.2</b> : Water degassing conditions.	75
<b>Table 3.3</b> : Maximum nucleation and growth rates.	81
<b>Table 4.1</b> : Experimentally-determined nucleation and growth rates from the decompression-induced crystallization (Mollard <i>et al.</i> , 2012).	96
<b>Table 4.2</b> : $\sigma$ determination.	100
<b>Table 4.3</b> : Linear fit characteristics of the glass compositional data.	106
<b>Table 4.4</b> : Diffusion coefficient data and growth-rate model data input	106
<b>Table 4.5</b> : Determination of the fraction of sites, $f$ .	115
<b>Tableau 5.1</b> : Compositions en éléments majeurs du verre de départ et comparaison avec d'autres verres.	128
<b>Tableau 5.2</b> : Analyses texturales des plagioclases.	132
<b>Tableau 5.3</b> : Phase chemical compositions.	135



# **1. INTRODUCTION GÉNÉRALE**

# 1.1. Contexte et Problématique :

## 1.1.1. Qu'est ce qu'un magma et les processus magmatiques ?

### i) Une origine lointaine

Après s'être formée par collision et accréation de météorites et de planétésimaux et avoir partiellement fondu sous l'effet de la contraction gravitaire et de la radioactivité naturelle, la Terre a subi une différenciation physico-chimique. Les éléments les plus denses (Fe, Ni) se sont enfoncés vers le centre pour former le noyau, les légers (O, Si, Al, Ca, K, S) ont migré vers la surface pour créer le manteau et la croûte terrestre tandis que les plus légers et volatils (H, N, Ar, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) se sont exsolvés pour constituer les océans et l'atmosphère primitifs. De ces processus résultent la structure actuelle de la Terre (Figure 1.1).

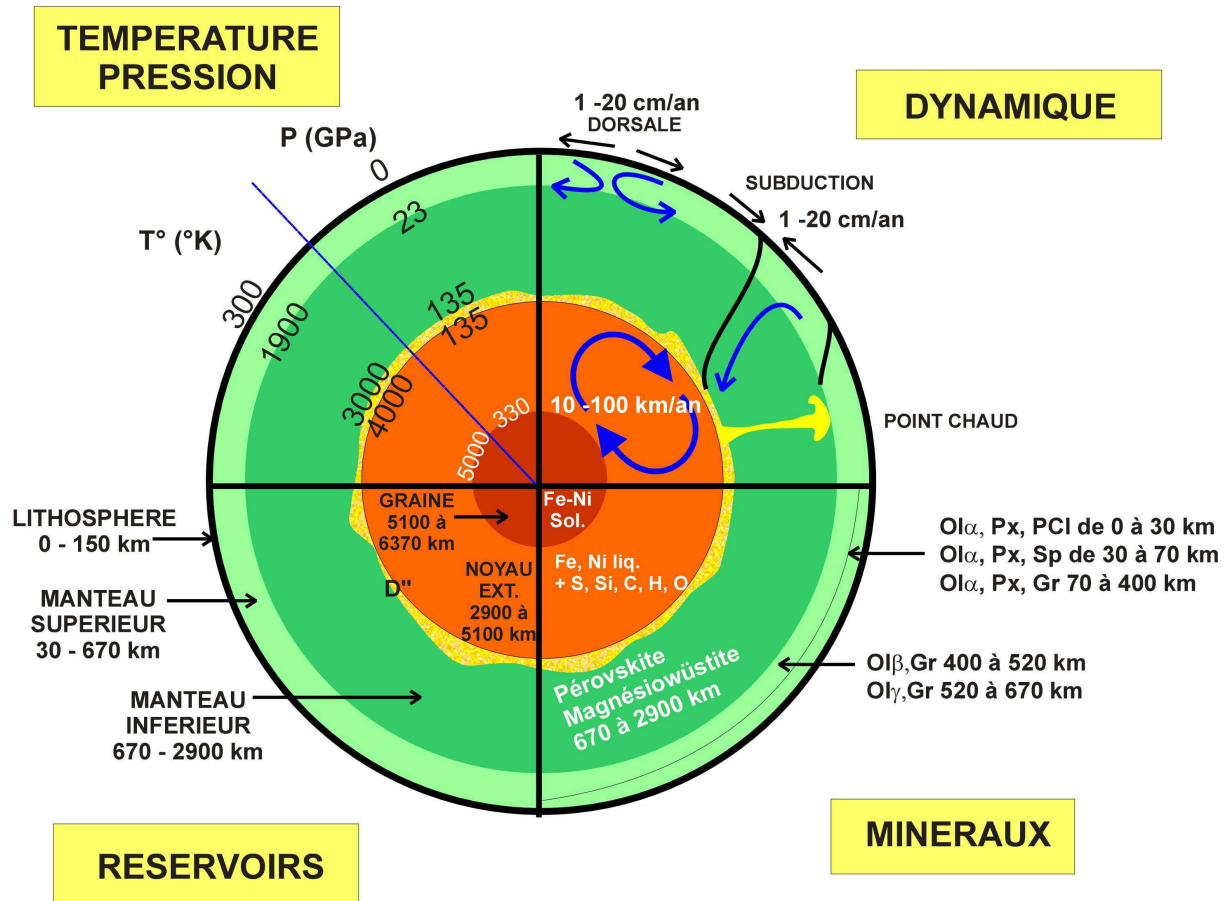


Figure 1.1 : Structure de la Terre.

La chaleur initiale de la Terre (due à l'accrétion), la chaleur latente de cristallisation du noyau, ainsi que la chaleur de désintégration des éléments radioactifs (croûte et manteau supérieur), sont à l'origine du flux géothermique. Ainsi, le noyau atteindrait des températures avoisinant les 5000°C, tandis que la surface de la Terre n'excède rarement les 50°C.

Les activités magmatiques permettent le transfert de chaleur (mais aussi de matière) des couches les plus profondes de la Terre (manteau et noyau) vers les enveloppes externes de la Terre (lithosphère, hydrosphère et atmosphère ; Figure 1.1).

### ***ii) Définitions***

Un magma est un mélange, en proportions variables suivant les conditions de température et de pression ainsi que de sa composition, de minéraux et d'une phase liquide généralement de nature silicatée. Il représente une étape transitoire entre un stade de fusion partielle d'un matériau source de nature mantellique ou crustale, et un stade de solidification lié soit au refroidissement, soit à la décompression dudit liquide.

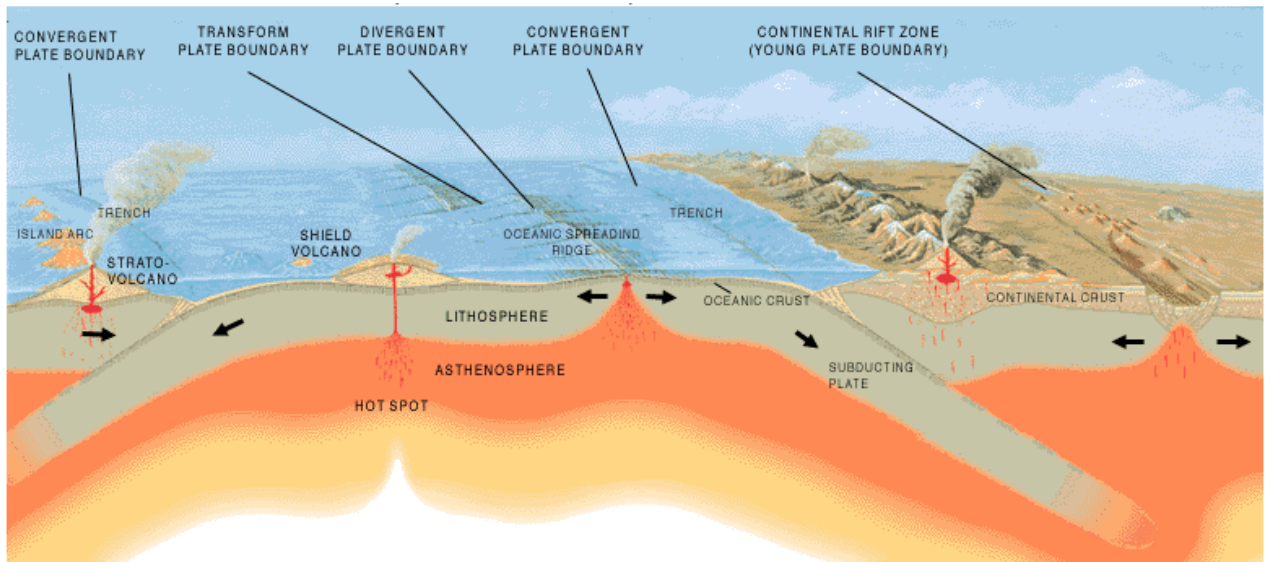
Lorsque la solidification s'effectue à la surface de la lithosphère, soit par refroidissement rapide (de quelques secondes à quelques mois), soit par décompression, les textures varient de vitreuse à microlitique et on parle de roches volcaniques ou effusives. Lorsque la solidification s'effectue à l'intérieur de la lithosphère, où le refroidissement est très lent (plusieurs milliers d'années), la texture résultante des roches est grenue. Ces roches sont dites plutoniques ou intrusives (e.g. le granite) et n'apparaissent à la surface que grâce à des réajustements isostatiques et/ou à l'érosion.

### ***iii) Localisations***

C'est principalement aux limites des plaques, où se focalisent les flux d'énergie et de matière consécutifs aux mouvements des plaques, que se déroulent l'essentiel des processus magmatiques (i.e. dorsales médio-océaniques, plutons granitiques) bien que les sites intraplaques (i.e. îles volcaniques ou « OIB » pour Oceanic Island Basalt, grabens de distension précurseurs de rifts continentaux, qui sont parfois eux mêmes l'amorce d'une océanisation) présentent une activité magmatique non négligeable (Figure 1.2).

Plus particulièrement, aux limites de convergence de plaques, les transferts et transformation d'énergie et de matière ainsi que les mécanismes pétrogénétiques sont complexes et variés. Il en résulte un magmatisme très diversifié (laves de compositions basaltiques, andésitiques, dacitiques, rhyodacitiques, rhyolitiques, trachytiques...), créant des ceintures magmatiques qui soulignent ainsi les limites de convergence (Figure 1.2).



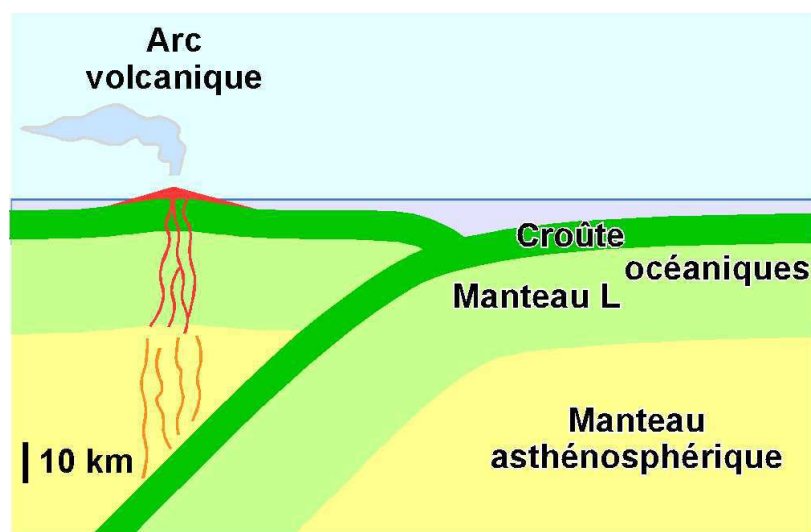


**Figure 1.2 :** Le magmatisme lié à la géodynamique.

Dans le cas où la convergence des plaques se traduit par la collision de masses continentales, le magmatisme est principalement un magmatisme d'anatexie crustale produisant des plutons granitiques.

Au niveau des zones de subduction, des magmas très chauds et hydratés prennent naissance dans la croûte océanique subductée et le manteau sus jacent au niveau de la zone de Bénéioff. En remontant à la surface, ils chauffent et échangent de la matière avec la croûte, pouvant ainsi produire une fusion crustale, et donc des magmas intermédiaire ou acide. Ces magmas mantelliques et crustaux s'expriment principalement par un volcanisme calcoalcalin, dit d'arc, lors d'éruptions plus ou moins explosives (Figure 1.3).

Par la suite nous traiterons seulement les processus volcaniques intervenant dans les zones d'arcs insulaires.



**Figure 1.3 :** Volcanisme d'arc.

## 1.1.2. Fonctionnement d'un volcan d'arc et risques associés :

### *i) Les conditions de stockage pré-éruptives :*

Le magma des volcans d'arc est stocké à une relativement faible profondeur, de l'ordre de 10 kilomètres, correspondant à des pressions de l'ordre de quelques centaines de mégapascals. Du fait de leur composition intermédiaire à acide, leur température est assez faible (en comparaison à des magmas basiques) et n'excède guère les 900°C. Le magma est généralement saturé (ou légèrement sous saturé) en volatils dissous. Les conditions oxydo-réduction ainsi que le temps de stockage dans la chambre magmatique, par leur influence sur une possible cristallisation de phénocristaux sont aussi des paramètres déterminant les conditions de stockage.

La surpression de la chambre magmatique est le phénomène majeur permettant de déclencher la remontée du magma dans le conduit. Cette surpression peut avoir différentes origines. La cristallisation partielle du magma dans la chambre magmatique entraînant l'exsolution des volatils dissous, et donc une surpression, en est une. Une autre est l'injection de magma juvénile chaud entraînant une augmentation du volume du magma, et donc une surpression de la chambre magmatique.

Des études d'équilibres de phase sur des produits de différents styles d'éruptions (effusives et explosives) à la Montagne Pelée (Martinique) ont permis de remonter aux conditions pré-éruptives de cet édifice volcanique. Dans la chambre magmatique, le magma a une pression d'environ  $200 \pm 50$  MPa, la température est comprise entre 875°C et 900°C, l'état redox varie de  $\Delta\text{NNO}-0.8$  à  $\Delta\text{NNO}+0.4$ , et la teneur en  $\text{H}_2\text{O}$  est contrainte entre 5.3 à 6.3 %wt (Martel *et al.*, 1998). De plus les compositions globales ainsi que celles du liquide interstitiel ou des phénocristaux ne présentent pas de variations systématiques en fonction du style éruptif (effusif ou explosif). Les conditions pré-éruptives sont donc sensiblement similaires quel que soit le style éruptif (Martel *et al.*, 1998).

### *ii) Les conditions d'ascension magmatique, un contrôle sur les différents styles éruptifs :*

Les volcans d'arcs sont caractérisés par des styles éruptifs différents. Ce sont des systèmes complexes impliquant une diversité de processus physiques et chimiques depuis la genèse des magmas jusqu'à leur émission en surface. Cependant, un même édifice, pour des conditions pré-éruptives données, peut soit émettre un simple épanchement lavique (formation

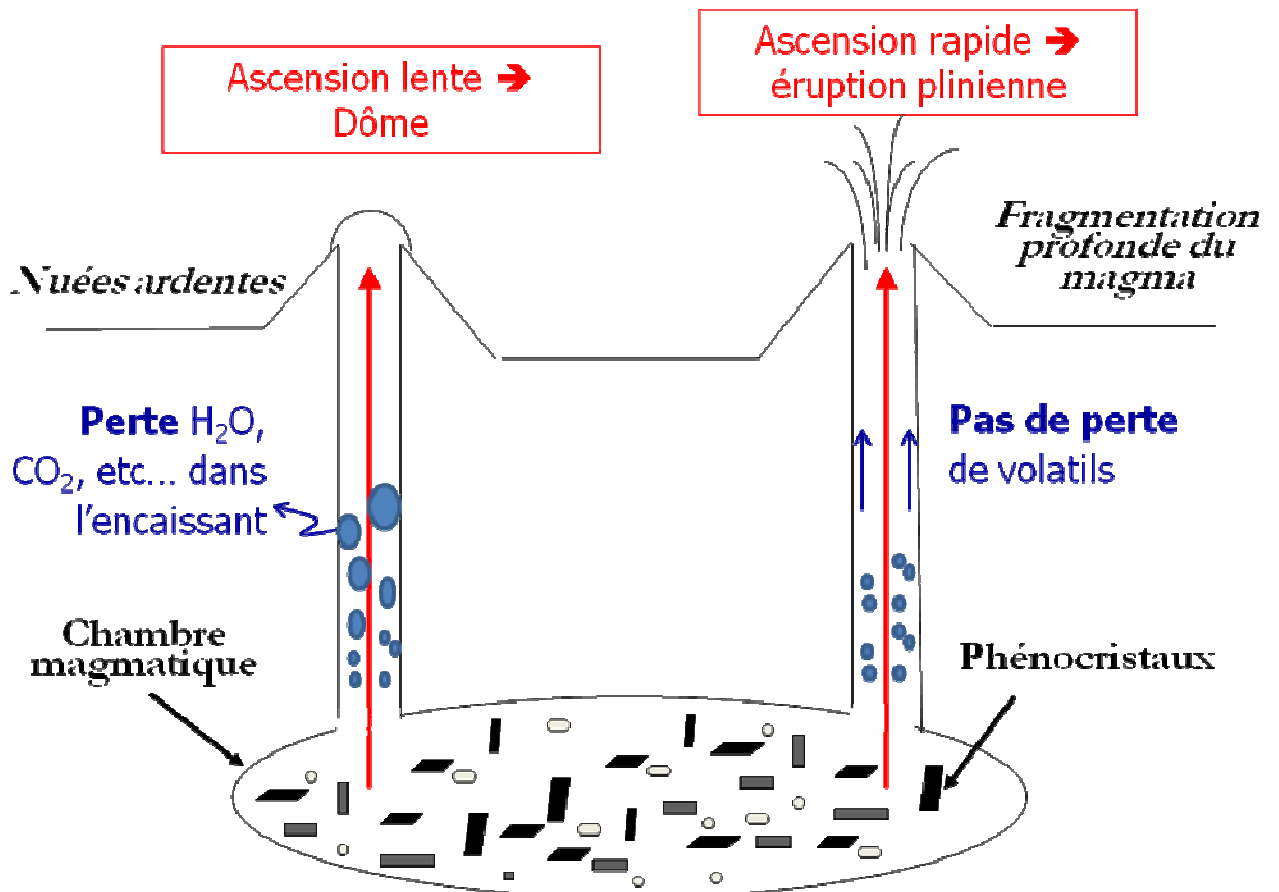
d'un dôme) soit s'exprimer par différentes activités plus ou moins explosives comme, par exemple, les éruptions pliniennes (Figure 1.4). Ces changements de styles d'éruptions sont attribués à la vitesse d'ascension du magma dans le conduit (Jaupart & Allègre, 1991 ; Woods & Koyaguchi, 1994 ; Rutherford, 2008). La vitesse d'ascension est contrôlée d'une part par la surpression créée à la sortie du réservoir magmatique, et d'autre part par les divers processus intervenant dans le conduit (dégazage, cristallisation, etc...) qui entraînent des variations des caractéristiques physico-chimiques du magma (viscosité, teneur en cristaux, etc...).



**Figure 1.4** : Exemple de différents styles d'éruptions volcaniques.

Lors de l'ascension magmatique, la décompression subie par le magma entraîne la diminution de la solubilité des volatils dissous qu'il contient. Devenant ainsi saturé en gaz, ceux-ci vont alors s'exsoler en créant des bulles. Si la remontée du magma est suffisamment lente (de l'ordre du  $\text{cm.s}^{-1}$ ), ces bulles vont petit à petit croître, puis coalescer. C'est la vésiculation. La perméabilité du magma étant ainsi augmentée, la perte de volatils du magma vers les parois encaissantes du conduit est favorisée. L'éruption sera alors effusive et un dôme

magmatique se formera en surface (Eichelberger *et al.*, 1986; Figure 1.5). Celui-ci pourra être déstabilisé par écoulements pyroclastiques plus ou moins explosifs. Par contre si la remontée est très rapide (de l'ordre du  $m.s^{-1}$ ), les bulles n'ont pas le temps nécessaire pour coalescer, les volatils exsolvés restent piégés dans le magma, entraînant une augmentation du volume des gaz. Cette surpression se traduit par une éruption très explosive (Jaupart & Allègre, 1991 ; Figure 1.5).



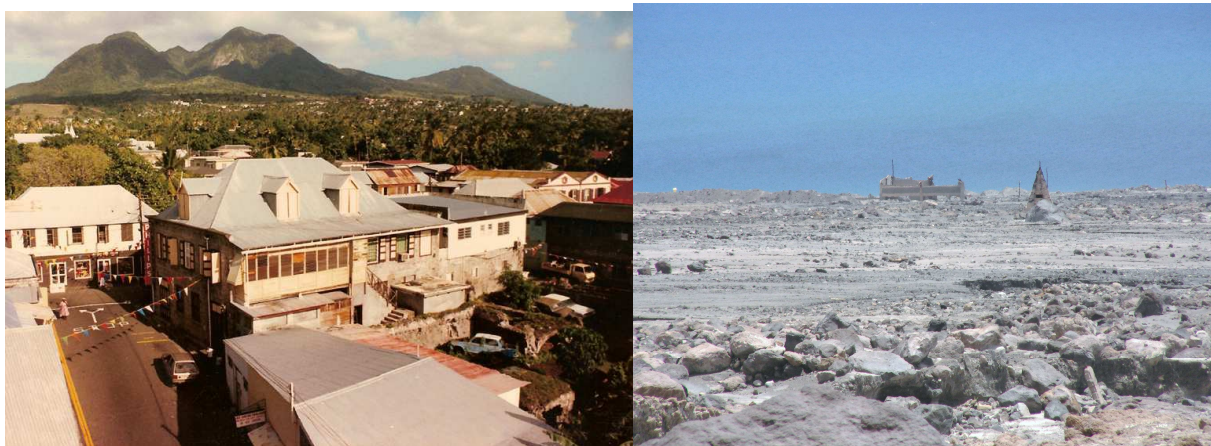
**Figure 1.5 :** Contrôle de la vitesse d'ascension du magma sur la dynamique éruptive.

Bien qu'il apparaisse que la différenciation entre de tels comportements éruptifs se produise lors de l'ascension magmatique, dans le conduit volcanique, et malgré de nombreux travaux durant ces dernières décennies visant à comprendre et expliquer ces variations de comportement éruptifs, la transition entre ces différents styles éruptifs, et donc entre ces différentes vitesses d'ascension du magma, reste mal comprise.

***iii) Conséquences : Comportement en surface des volcans d'arcs et leurs différents risques associés :***

Il existe une infinité de cas intermédiaires entre le style effusif ou explosif des éruptions, que représentent, par exemple, les éruptions de type Mérapî (écroulements gravitaires du dôme), les éruptions péléennes (nuées d'explosions du dôme ou nuées Péléennes) et les éruptions vulcaniennes (déstabilisation cyclique du dôme sous formes de nuées vulcaniennes).

Ces deux types d'éruptions (effusives ou explosives) sont caractérisés par des émissions de magmas bien particulières, et donc présentent différents risques pour les populations avoisinantes et leur environnement, qu'il est nécessaire de prendre en compte pour la prévention des risques.



**Figure 1.6 :** Ville de Plymouth (Ile de Montserrat, Caraïbes) avant (à gauche) et après (à droite) les éruptions.

Il est primordial de souligner que, malgré l'apparente tranquillité de la formation d'un dôme magmatique, d'importantes coulées de boues, ou lahars, balayant tout sur leur passage peuvent survenir lors d'éruptions effusives. A l'inverse, les écroulements gravitaires survenant lors de telles éruptions (nuées type Mérapî), étant très localisés et ne couvrant que de petites zones, présentent peu de risque. Cependant le dôme peut potentiellement se déstabiliser de manière bien plus explosive, en formant des nuées Péléennes. Bien que localisées sur une partie du volcan, elles sont très dévastatrices, comme elles l'ont été le 8 mai 1902 à la Montagne Pelée (Martinique), détruisant entièrement Saint-Pierre et faisant près de 30000 morts. Les éruptions pliniennes s'avèrent aussi être très meurtrières, mais contrairement aux nuées ardentes, de vastes zones sont sinistrées, comme ce fut le cas lors de l'éruption du Vésuve (Italie) en l'an 79 avant J.C. qui détruisit Pompéi, Herculaneum, Oplontis

et Stabies. Plus récemment, depuis 1995, diverses éruptions (dont les célèbres éruptions vulcaniennes de 1997 qui ont fait une vingtaine de morts) et d'importantes coulées de boue, ont complètement enseveli Plymouth la capitale de l'île de Montserrat (Caraïbes), son port ainsi que la partie sud de l'île où se trouvait l'aéroport (Figure 1.6).

Bien que les pertes humaines, en comparaison aux éruptions péléenne et plinienne précédemment évoquées, soient restées faibles, les conséquences économiques sont elles désastreuses. L'île, qui était surnommée le « Bijou des Caraïbes », avait accueilli bon nombre de musiciens, comme The Police, Stevie Wonder, Elton John ou bien encore Indochine, venus enregistrer leurs tubes au Studio AIR à Plymouth (studio fondé par Sir George Martin, producteur des Beatles). Depuis 1997, les deux tiers de la population ont fui l'île par manque d'habitation, mais aussi par l'augmentation du coût de la vie lié à une importante baisse dans le secteur agricole due au manque de terres disponibles pour l'agriculture ou l'élevage.

La prévention liée aux volcans d'arcs et donc d'autant plus difficile (pour ne pas dire impossible actuellement !!) que ce type de volcan peut alterner les styles éruptifs. La recherche fondamentale est donc une première étape obligatoire afin d'étudier et de comprendre précisément quels mécanismes sont à l'origine de différentes vitesses d'ascension. Aussi la simulation et la quantification (vitesse d'ascension, quantité de magma et de gaz émis...) de la remontée magmatique dans le conduit volcanique, dans le but de prévoir de tels changements de comportement éruptif et leurs risques associés, sont nécessaires.

### **1.1.3. Comment quantifier les vitesses d'ascension magmatique ?**

Les vitesses d'ascension sont méconnues sur le plan quantitatif ([Rutherford & Gardner, 2000](#)). Pourtant, mieux connaître les vitesses d'ascension du magma et les relier à un degré d'explosivité permettrait de mieux appréhender le fonctionnement interne des volcans d'arcs et de mieux prévoir leurs éruptions.

Ne pouvant pas en obtenir de mesure directe, un moyen d'examiner ces vitesses est d'étudier les cinétiques des processus intervenant dans le conduit volcanique lors de la remontée magmatique. Principalement, deux processus majeurs interviennent sous l'effet de la décompression liée à l'ascension du magma : le dégazage et la cristallisation de microlites.

### ***i) Le dégazage :***

Le dégazage, comme précédemment expliqué est l'exsolution des gaz (e.g. H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>) dissous dans le magma à haute pression dans la chambre magmatique. Comme il a été démontré que la perte ou non des volatils du magma vers l'encaissant est l'un des principaux phénomènes responsables de la transition de styles éruptifs au sein d'un même volcan, de nombreuses études ont été réalisées et d'autres sont toujours en cours pour déterminer les modalités d'un tel processus au cours de la décompression associée à la remontée éruptive magmatique (Sparks, 1978 ; Eichelberger *et al.*, 1986 ; Toramaru, 1989 ; Navon *et al.*, 1998 ; Gardner *et al.*, 1999 ; Melnik & Sparks, 1999 ; Martel & Bureau, 2001 ; Mourtada-Bonnefoi & Laporte, 2002, 2004 ; Gondé *et al.*, 2011).

Les cinétiques du dégazage (échelle de temps) dépendent de la vitesse d'ascension du magma. Il s'agit d'un processus très rapide, de l'ordre de quelques minutes à quelques heures. L'étude de la vésiculation va donc seulement permettre l'étude d'éruption à ascension magmatique rapide de type Plinien. Il est donc nécessaire d'étudier des processus plus lents afin de remonter à des vitesses d'ascension plus lentes.

### ***ii) La cristallisation***

Le dégazage de l'eau lors de l'ascension magmatique va avoir une autre conséquence. Il va pouvoir induire la cristallisation en augmentant la température du liquide de certaines phases minérales, comme le plagioclase (Tuttle & Bowen, 1958). Une fois l'eau exsolvée, la phase liquide va donc devenir instable au détriment de la phase solide et la cristallisation va débiter. Plus le magma remontera en surface, plus il subira une décompression importante, plus il s'appauvrira en eau dissoute et plus sa cristallinité potentielle sera importante en terme de quantité. La décompression du magma va donc indirectement entraîner la formation de microlites.

Les microlites sont des cristaux de petites tailles, généralement déterminés comme étant inférieurs à 100 µm. En fonction des conditions de cristallisation (i.e. pression, température, composition du liquide silicaté), les microlites vont acquérir des caractéristiques texturales et compositionnelles particulières. La cristallisation de microlites est un processus suffisamment lent, de l'ordre de quelques heures à quelques jours, qui permet donc l'étude des éruptions assez lentes comme la mise en place d'un dôme (Geschwind & Rutherford, 1995 ; Hammer & Rutherford, 2002 ; Martel & Schmidt, 2003 ; Brugger & Hammer, 2010).

Bien que les processus de cristallisation en refroidissement soient de mieux en mieux compris et aient fait l'objet de nombreuses études grâce aux travaux expérimentaux tentant de

reproduire en laboratoire les conditions physico-chimiques régnant lors de tels processus ainsi que leurs cinétiques de formation (Fenn, 1977 ; Donaldson, 1979 ; Tsuchiyama, 1983 ; Muncill & Lasaga, 1987, 1988 ; Roskosz *et al.*, 2005b ; Pupier *et al.*, 2008), très peu de travaux concernant la cristallisation induite par décompression ont été réalisés (Hammer & Rutherford, 2002 ; Couch *et al.*, 2003b ; Brugger & Hammer, 2010). Pourtant, les caractéristiques de cristallisation telles que le délai à la nucléation, la densité numérique de cristaux, la proportion de cristaux ou bien encore leurs tailles, sont des paramètres déterminants dans les modalités d'ascension des magmas riches en silice. L'évolution des caractéristiques morphologiques, compositionnelles ainsi que les cinétiques de formation des microlites dans le conduit au cours de l'ascension nécessitent donc d'être spécifiquement considérées, afin de déterminer de façon quantitative les vitesses d'ascension magmatique des éruptions à dôme.

Nous nous concentrerons dorénavant, uniquement sur la cristallisation lors de l'ascension magmatique.

#### 1.1.4. Comment cristallise un magma lors de l'ascension magmatique ?

##### i) Le « refroidissement effectif », $\Delta T_{eff}$ , ou surfusion

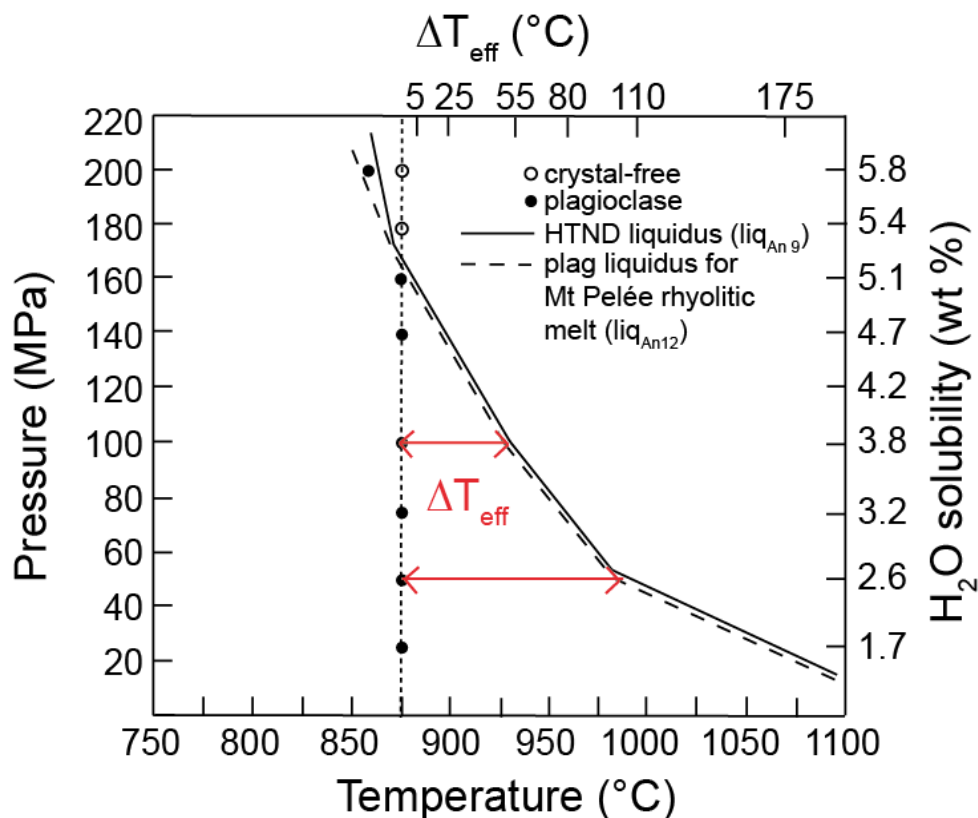


Figure 1.7 : Diagramme de phase utilisé pour déterminer la surfusion,  $\Delta T_{eff}$



La cristallisation des plagioclases a déjà été étudiée par une approche expérimentale, à partir de liquides de compositions plagioclasiques à pression constante en fonction du refroidissement,  $\Delta T$ . Celui-ci est en fait la force contrôlant la cristallisation. Il n'est autre que la différence de température entre la température au liquidus (i.e. la température minimale à laquelle les cristaux sont absents) et la température réelle à laquelle cristallisent les microlites. Plusieurs modèles de cristallisation ont été proposés, faisant intervenir  $\Delta T$ .

Dans le cas d'un magma hydraté (saturé en eau) remontant dans le conduit, c'est-à-dire en décompression, la température à laquelle cristallisent les microlites est considérée comme constante, tandis que la température du liquidus est différente à chaque pression puisque la teneur en eau du liquide silicaté est différente pour chaque pression (Hammer & Rutherford, 2002 ; Brugger & Hammer, 2010 ; Martel, 2012). Il est donc primordial de faire intervenir un « refroidissement effectif »,  $\Delta T_{\text{eff}}$ , ou surfusion, différente à chaque pression, et augmentant avec la baisse de pression (Figure 1.7), afin de pouvoir placer les résultats obtenus en décompression dans les modèles préexistants de cristallisation.

Les expériences et modélisations en refroidissement et pression constante doivent être reproduites à partir de liquides rhyolitiques (riches en silice) en décompression et température constante pour être applicables aux conditions réelles d'ascension des magmas dans le conduit volcanique.

### ***ii) Cristallisation des microlites :***

La cristallisation peut être divisée en deux processus distincts : la nucléation et la croissance cristalline. La nucléation est la création de nucleus (phase solide) à partir d'un liquide. Elle est décrite par la théorie classique de la nucléation (CNT) principalement développé par Volmer & Weber (1926) ; Becker & Döring (1935), et Turnbull & Fisher (1949). La croissance cristalline se fait, quant à elle, par incorporation à l'interface liquide/solide de particules (atomes, molécules, ions...), faisant ainsi croître les nucleus stables en microlites. De plus amples explications sur la théorie de ces deux phénomènes sont données dans la *partie 4. Une approche théorique* et l'*annexes C*.

### ***iii) Evolution du magma résiduel***

Au fur et à mesure que la cristallisation procède, le magma résiduel s'appauvrit en éléments chimiques entrant dans la constitution des premiers minéraux formés. Il s'enrichit, par conséquent, en éléments qui ne rentrent pas ou peu dans la constitution de ces minéraux. Par exemple, un magma contenant 75 % pds de silice va s'enrichir relativement aux autres

éléments en silice même si du plagioclase cristallise, étant donné que le plagioclase ne peut guère être constitué de plus de 60 % pds de silice. Ainsi l'étude compositionnelle des microlites de plagioclase et du liquide résiduel peut être corrélée aux conditions de cristallisation et ainsi apporter des informations complémentaires sur les vitesses d'ascension magmatique.

## **1.2. Stratégie d'étude :**

Une approche naturaliste par l'observation d'échantillons naturels, afin d'obtenir une bonne vision de la réalité des éruptions volcaniques des volcans d'arc est tout aussi nécessaire qu'une approche expérimentale par simulation en laboratoire des éruptions volcaniques visant soit à accéder, de manière détournée, aux conditions inaccessibles qui règnent dans le conduit volcanique, soit à simplifier les processus complexes se déroulant dans ce même conduit afin d'en faciliter une future modélisation théorique. L'approche théorique quant à elle, de plus en plus en vogue en volcanologie, souvent basée sur les deux premières approches, va permettre de finaliser le travail en proposant des modèles susceptibles d'appréhender de mieux en mieux le fonctionnement interne des volcans d'arcs et de fait leurs éruptions.

Afin de réaliser un travail le plus complet possible, nous avons donc divisé nos recherches en trois parties principales. Nous nous sommes proposé, en premier lieu, d'examiner les microlites de plagioclase de produits naturels récoltés en partie par nos soins sur l'île de Montserrat (des ponces d'éruptions sub-pliniennes de 1996 et des retombées d'explosions vulcaniennes de 1997). Dans un deuxième temps nous avons étudié d'un point de vue expérimental les processus et les cinétiques de nucléation et de croissance des plagioclases d'un liquide rhyolitique ayant subi une décompression isotherme en fonction de la vitesse de décompression et du temps. Et enfin nous avons élaboré un modèle théorique permettant d'approcher au mieux les caractéristiques de nucléation et de croissance préalablement obtenues expérimentalement.

### **1.2.1. Une approche naturaliste :**

Bien que l'essentiel du travail de cette thèse soit basé sur l'expérimentation et la modélisation théorique, il est toujours intéressant de ne pas perdre de vue le moteur de nos recherches, le volcan. Ainsi, afin de nous familiariser avec les produits naturels, nous avons dans un premier temps procédé à une étude pétrologique des microlites de plagioclase des produits naturels échantillonnés à la Soufrière Hills de Montserrat. Les échantillons récoltés ont été montés en lames minces et observés au MEB pour en déterminer les caractéristiques morphologiques des microlites.

Les résultats de cette étude des produits naturels sont présentés dans la *partie 2. Une approche naturaliste*.

### **1.2.2. Une approche expérimentale :**

A chaque étape de la remontée magmatique, les conditions de cristallisation sont différentes, et ce sont ces caractéristiques et cinétiques de cristallisation qui vont pouvoir être utilisées pour remonter aux vitesses d'ascension des magmas et au type éruptif.

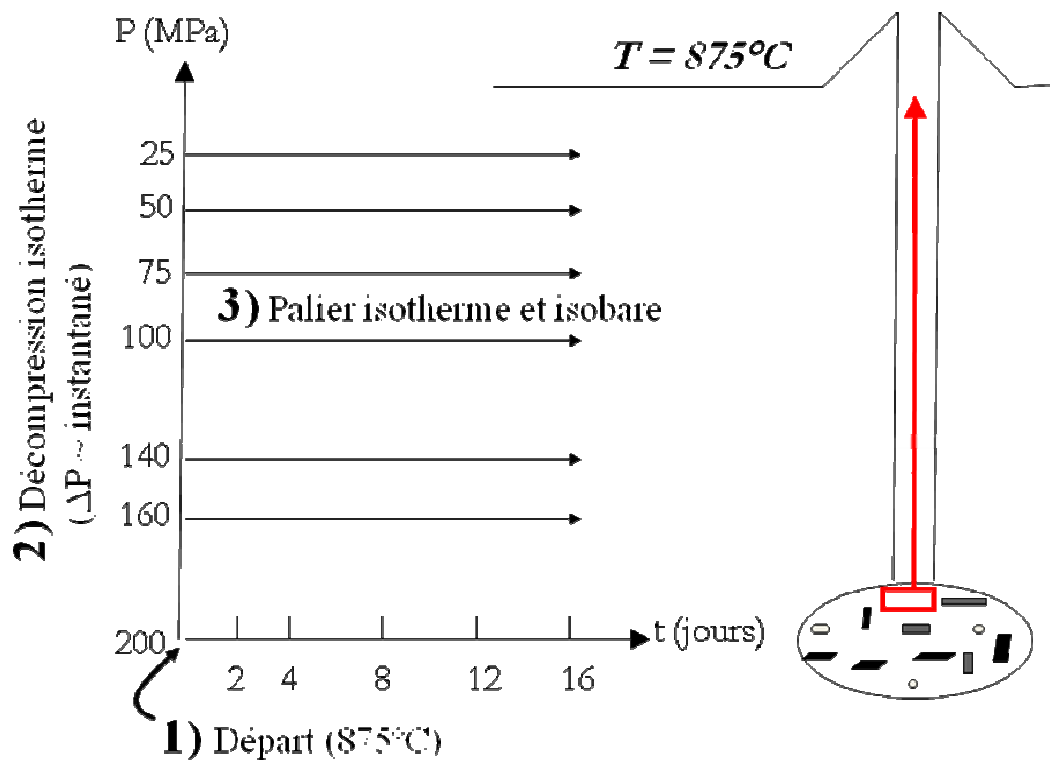
Dans la plupart des cas naturels les microlites cristallisent en dynamique pendant l'ascension du magma, selon une cristallisation polybarique. Dans ce cas, un cristal va commencer à se former à une certaine pression, puis va continuer de croître à des pressions de plus en plus faibles, entraînant des textures, morphologies et compositions complexes. De fait, l'interprétation des caractéristiques texturales et compositionnelles de ce type de cristallisation est très compliquée. Il est donc primordial dans un premier temps d'étudier les cinétiques de formation des microlites par cristallisation statique – c'est-à-dire isobare, bien qu'induite par décompression – afin de déterminer précisément l'effet de la pression sur un tel processus.

De plus, ce type de cristallisation des microlites formés dans le conduit volcanique, permet de simuler une ascension magmatique par paliers – c'est-à-dire une remontée rapide suivie d'un palier de quelques heures à quelques jours au cours duquel la cristallisation peut intervenir – comme celle produite lors des nuées vulcaniennes de 1997 de la Soufrière Hill à Montserrat (Druitt *et al.*, 2002 ; Burgisser *et al.*, 2011), des éruptions de dôme de 1980 au Mont St Helens (Cashman & McConnell, 2005) ou encore des block and ash flows de 1929 à la Montagne Pelée (Martel, 2012).

**i) Les expériences de cristallisation :**

Des expériences de cristallisation, sériées en temps ont été effectuées (Figure 1.8). Toutes les expériences ont débuté à une pression initiale de 200 MPa et à une température de 875°C. Ensuite l'échantillon est décomprimé de manière quasi instantanée, afin de n'observer aucune cristallisation durant la décompression. Enfin les produits décomprimés cristallisent à une pression finale donnée, et ce durant des périodes de temps différentes, afin d'observer l'évolution de la formation des microlites. La température reste constante tout au long des expérimentations.

Plusieurs séries de décompressions ont été réalisées, mettant en jeu différentes pressions finales (de 160 à 25 MPa) et trois différentes vitesses de décompression ( $\Delta P/\Delta t = 1200, 150$  et  $30$  MPa/hr). Le temps de résidence à la pression finale varie de quelques heures à 28 jours. Aussi deux compositions différentes de liquides silicatés ont été utilisées. L'une étant de composition équivalente au liquide interstitiel rhyolitique dans la chambre magmatique de la Montagne Pelée (Martel *et al.*, 2000), et l'autre son analogue simplifié composé uniquement de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ . La première composition sera traitée dans la *partie 5. L'effet de l'arsenic sur la cristallisation des silicates fondus*, tandis que la deuxième composition le sera dans la *partie 3. Une approche expérimentale* et dans la *partie 4. Une approche théorique*.



**Figure 1.8 :** Schéma illustratif des expériences de cristallisation sériées en temps.

### ***ii) Le modèle empirique de cristallisation***

Dans un premier temps, nous avons caractérisé les vitesses de nucléation et de croissance des plagioclases à partir des tailles, densités numériques et pourcentages surfaciques des microlites obtenus expérimentalement, à température constante, en fonction de la décompression.

Les données obtenues nous ont permis d'établir des courbes empiriques de vitesses de nucléation et de croissance des plagioclases pour les différentes pressions finales, taux de décompression et compositions de liquides.

Nous avons comparé les vitesses de nucléation et de croissance obtenues à partir des résultats d'expériences avec celles de la littérature. De plus, nous avons étudié l'effet de la vitesse de décompression sur les processus et cinétiques de nucléation, un paramètre qui reste mal compris.

Ces résultats expérimentaux sont exposés dans la ***partie 3. Une approche expérimentale.***

## **1.2.3. Une approche théorique :**

### ***i) La nucléation des cristaux***

Ensuite, nous avons étudié et confronté la théorie classique de la nucléation (développée initialement pour des systèmes à pression constante subissant un refroidissement, voir ***Annexes CI***) à nos résultats expérimentaux en vue d'évaluer son applicabilité à de telles conditions de nucléation (i.e. induite par décompression). Ces travaux sont présentés dans la ***partie 4. Une approche théorique.***

### ***ii) La croissance des cristaux***

Nous avons développé un modèle de cinétique de croissance de plagioclase dans le but de la comparer au modèle empirique obtenu à partir des expériences. Ce modèle a la particularité de changer avec le temps de mécanismes limitant la croissance, à savoir les mécanismes d'incorporation des éléments à l'interface ou la diffusion des éléments (voir ***Annexes C***).

L'inconvénient de la partie du modèle contrôlée par les mécanismes d'interface cristal/verre est qu'il demande de connaître l'évolution de l'effet du refroidissement sur le système (c.-à-d. son énergie de cristallisation) en fonction du temps. Or, nous ne disposons

que de sa valeur initiale (dépendante de la pression de cristallisation et de la composition initiale) et de sa valeur finale (égale à 0 si la cristallisation atteint l'équilibre).

La partie du modèle contrôlé par la diffusion est basée sur les lois de diffusion de Fick (Crank, 1956) et sur la stœchiométrie des flux à l'interface liquide/solide des différents composants rentrant dans la formation des plagioclases.

Ce modèle de croissance des plagioclases est présenté dans la *partie 4. Une approche théorique* (voir aussi l'*Annexes C2*).

La *partie 5. L'effet de l'arsenic sur la cristallisation des silicates fondus*, présentera brièvement les particularités de cristallisation de la composition représentant le verre interstitiel de la Montagne Pelée, auquel a été ajouté de l'arsenic en élément trace. Cette étude permettra d'estimer l'effet d'un surfactant sur la nucléation des cristaux à partir d'un liquide silicaté.

Ces travaux n'ont pas la prétention d'être applicables à l'ensemble des volcans, mais constituent néanmoins, une première étape qui permet de mieux comprendre les processus de cristallisation d'un liquide silicaté. En effet, certains magmas remontent probablement de façon plus linéaire, nécessitant donc un modèle de cristallisation syn-décompression et donc des expériences de cristallisation dynamique sur une décompression linéaire.



## **2. UNE APPROCHE NATURALISTE**



Ce chapitre présente un rapide aperçu des mécanismes responsables d'éruptions vulcaniennes, et des caractéristiques texturales des microlites naturels que nous avons par la suite synthétisés expérimentalement.

En plus de la caractérisation de microlites naturels destinée à ce travail, l'acquisition des produits naturels prélevés lors de notre mission d'échantillonnage effectuée durant l'été 2008, a également servi de support à la thèse de Thomas Giachetti (Etudes texturales en 2D et 3D des produits des explosions vulcaniennes de 1997 à Soufrière Hills ; [Giachetti \*et al.\*, 2010](#)), ainsi que pour les travaux d'Alain Burgisser et Laurent Arbaret visant à reconstituer la colonne stratigraphique avant les éruptions vulcaniennes de 1997 à Montserrat ([Burgisser \*et al.\*, 2010](#) ; [Burgisser \*et al.\*, 2011](#)) et sur la compréhension des mécanismes (fragmentation versus déformation) provoquant la fracturation des amphiboles des ponces vulcaniennes.

## **2.1. Les mécanismes d'éruptions vulcaniennes :**

Les éruptions vulcaniennes sont en général cycliques, de très courtes durées (de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes), et émettent relativement peu de matériel. Elles ont la particularité d'être caractérisées par de très rapides remontées de magma (et donc peu ou pas de cristallisation) séparées par des périodes de stagnation du magma (cristallisation à palier) à une pression donnée ([Cashman & McConnell, 2005](#)).

Les gaz contenus dans le magma, sous l'effet de la décompression, s'exsolvent. Le système étant ouvert, les bulles de gaz vont coalescer, puis s'échapper. Ce dégazage syn-éruptif d'un magma juvénile peu profond va entraîner la formation d'un bouchon de magma dense ([Eichelberger \*et al.\*, 1986](#)).

Une importante conséquence de ce dégazage est d'induire la cristallisation de phase anhydre comme le plagioclase. L'augmentation de la viscosité du magma due à la cristallisation, cumulée à l'augmentation de la viscosité due à la perte en eau du liquide silicaté ([Hess & Dingwell, 1996](#)), entraîne la solidification du bouchon induisant des processus complexes d'ascension du magma ([Melnik & Sparks, 2002](#)). Le conduit étant scellé (c.-à-d. en condition de système fermé), la colonne magmatique va pouvoir être la cible d'importantes pressurisations par accumulation de grandes quantités de gaz juste en dessous du bouchon, phénomène accentué par la cristallisation de microlites ([Tait \*et al.\*, 1989](#) ; [Sparks, 1997](#) ; [Stix \*et al.\*, 1997](#) ; [Hammer \*et al.\*, 1999](#)). Aussi, du fait de l'interaction entre la poussée du magma ascendant et le bouchon stagnant, un gradient non-linéaire et vertical de

pression peut se créer (Sparks, 1997 ; Voight *et al.*, 1999 ; Wylie *et al.*, 1999 ; Diller *et al.*, 2006 ; Clarke *et al.*, 2007).

Ce sont les gaz exsolvés qui, conditionnés par les mécanismes de pressurisation, vont permettre le déclenchement de l'éruption volcanienne (Woods, 1995 ; Clarke *et al.*, 2002). Elle va alors être provoquée par une brutale décompression du magma dans le conduit volcanique (Self *et al.*, 1979 ; Stix *et al.*, 1997 ; Morrissey & Mastin, 2000). Ces évènements violents sont généralement périodiques et le passage d'éruption de type effusif, par simple formation d'un dôme, à un type explosif reste difficilement prévisible.

Un exemple type d'une telle dynamique éruptive est la série des 88 explosions volcaniennes de la Soufrière Hills sur l'île de Montserrat qui se sont déroulés entre Aout et Septembre 1997 (Young *et al.*, 1998 ; Druitt *et al.*, 2002). Chaque explosion, séparée de la suivante par une phase de repos d'une moyenne de 9.5 heures (Druitt *et al.*, 2002), se traduisait par un important flux de matière de quelques dizaines de secondes émettant une moyenne de  $3E05 \text{ m}^3$  de magma à des vitesses allant jusqu'à  $170 \text{ m.s}^{-1}$  (Clarke *et al.*, 2002 ; Druitt *et al.*, 2002 ; Formenti & Druitt, 2003 ; Formenti *et al.*, 2003 ; Kennedy *et al.*, 2005 ; Clarke *et al.*, 2007 ; Giachetti *et al.*, 2010)

Clarke *et al.* (2007) ont estimé la magnitude de décompression du magma à chaque remontée, lors des éruptions volcaniennes de 1997, à 11 – 24 MPa en se basant sur la quantité de matériels expulsés ( $\sim 3E05 \text{ m}^3$ ), sa densité ( $\sim 2600 \text{ kg.m}^{-3}$  ; Sparks *et al.* (1998)), la pression dans la chambre magmatique ( $\sim 130 \text{ MPa}$  ; Barclay *et al.* (1998) ; Devine *et al.* (1998) ; Rutherford & Devine (2003)) et le diamètre du conduit (20 à 30 m ; Voight *et al.* (1999)). Connaissant la magnitude de décompression du magma à chaque remontée et la pression de la chambre magmatique, le magma serait remonté depuis la chambre magmatique à un premier palier dont la pression varierait de  $\sim 120$  à  $105 \text{ MPa}$ . Après une éventuelle cristallisation durant cette stagnation, le magma aurait subi une nouvelle phase de décompression de l'ordre de 11 – 24 MPa, et ainsi de suite jusqu'à la surface, impliquant au magma 5 à 12 remontées successives (Clarke *et al.*, 2007) depuis la chambre magmatique jusqu'à la surface et ce sur une durée moyenne de 76 heures (Jaquet *et al.*, 2006).

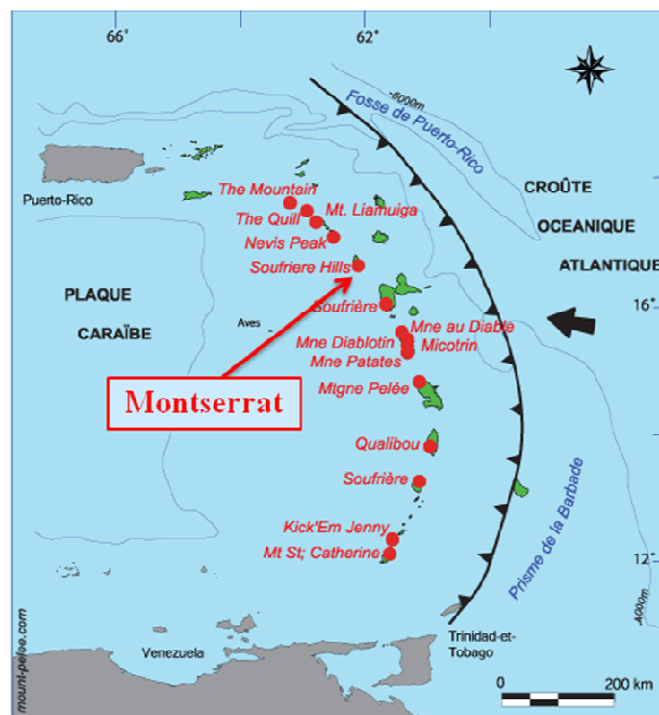
Les produits d'éruptions volcaniennes présentent aussi bien des magmas riches en volatils, typiques des magmas de haute pression, que des magmas dégazés, de pression atmosphérique (Turcotte *et al.*, 1990 ; Alidibirov, 1994 ; Woods, 1995 ; Alidibirov & Dingwell, 1996). Ceci suggère que le front de fragmentation, d'une vitesse de 30 à  $70 \text{ m.s}^{-1}$  (Spieler *et al.*, 2004) permettant une telle explosion, s'étend en profondeur dans le conduit

volcanique, trempant et éjectant ainsi la colonne stratigraphique sur une épaisseur estimée de 1000 à 2000 mètres pour le cas de la Soufrière Hills de Montserrat ([Druitt et al., 2002](#)).

Les temps relatifs à la fragmentation et la trempé de la colonne stratigraphique du conduit (~ quelques secondes) sont nettement inférieurs aux temps minimum nécessaires à l'apparition de la nucléation et de la croissance de microlites de plagioclases (~ quelques heures ; [Couch et al., \(2003a, 2003b\)](#)), impliquant la préservation des caractéristiques texturales des microlites. De fait, les produits naturels sont des sources de données potentielles pouvant permettre l'étude de la stratigraphie de la colonne éruptive juste avant les explosions vulcaniennes et de contraindre les processus se déroulant dans le conduit volcanique lors de l'ascension magmatique ([Clarke et al., 2007](#) ; [Burgisser et al., 2010](#)). Leur étude (vesicularité, verre interstitiel, microlites) est donc essentielle à l'amélioration des connaissances des mécanismes internes des volcans d'arcs.

## 2.2. Méthodes :

### 2.2.1. Echantillonnage à Montserrat (Caraïbes) :



**Figure 2.1 :** Localisation de l'île de Montserrat et la ceinture des volcans d'arcs de Caraïbes

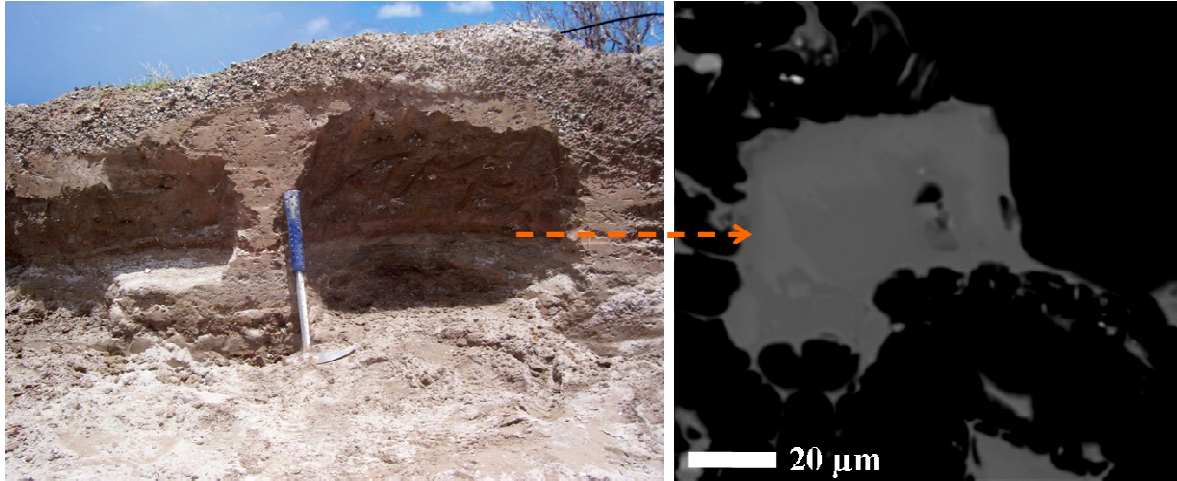
Cette île, ayant subi de nombreuses éruptions dévastatrices, est coupée en deux d'ouest en est, limitant la partie habitable de l'île au nord et la zone à accès restrictif et réglementé (autorisation délivrée seulement pour la surveillance du volcan ou pour la recherche scientifique) au sud de l'île où nous avons fait nos prélèvements (Figure 2.2).



**Figure 2.2 :** L'île de Montserrat et localisation des sites d'échantillonnage.

***i) Site de St George's Hill, Eruption sub-plinienne de 1996***

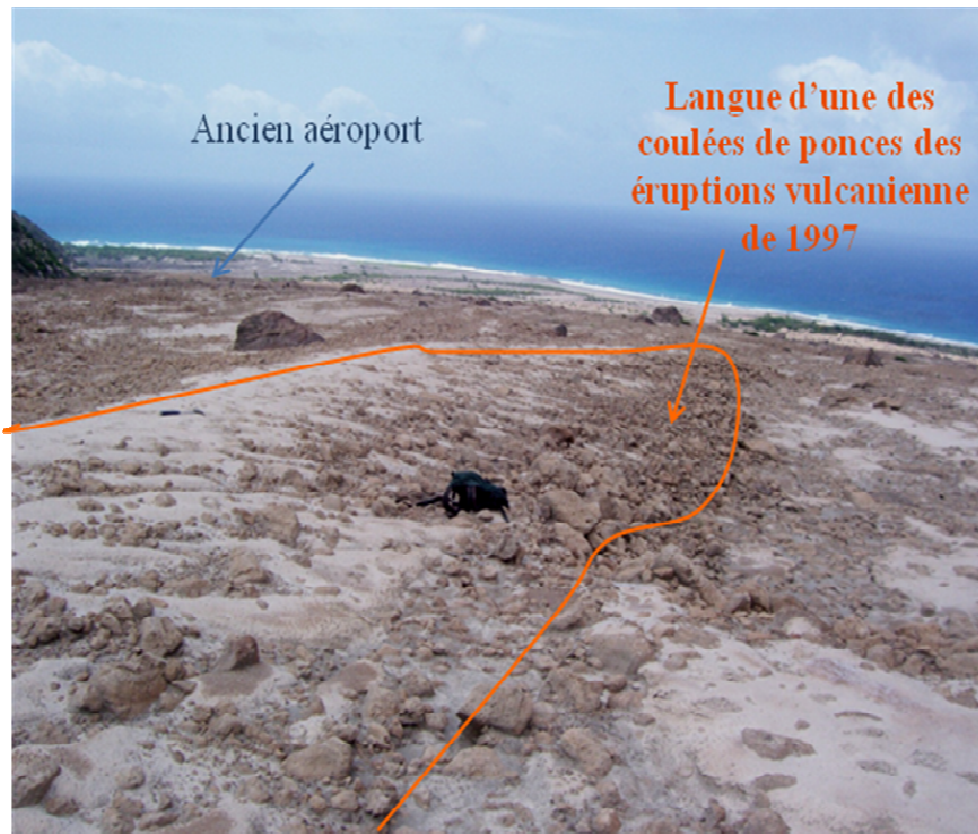
Dans un premier temps, nous nous sommes rendus à St George's Hill (Figure 2.2) pour y prélever des échantillons de l'éruption sub-plinienne de 1996. Nous avons, au préalable, fait un repérage stratigraphique de l'éruption de 1996 après avoir creusé une tranchée de 70 centimètres de profondeur. Ensuite, nous avons échantillonné des petites ponces (d'environ 1 à 3 centimètres de diamètres) de l'éruption sub-plinienne de 1996, concentrées sur une couche épaisse de quelques centimètres (Figure 2.3) afin d'en déterminer ultérieurement la présence de microlites.



**Figure 2.3 :** Photo de la tranchée réalisée pour échantillonner les ponces de l'éruption sub-plinienne de 1996 (à gauche) et image MEB (à droite) des trop rares microlites trouvés dans ces ponces.

#### *ii) Site de Trant's, Eruptions volcaniennes de 1997*

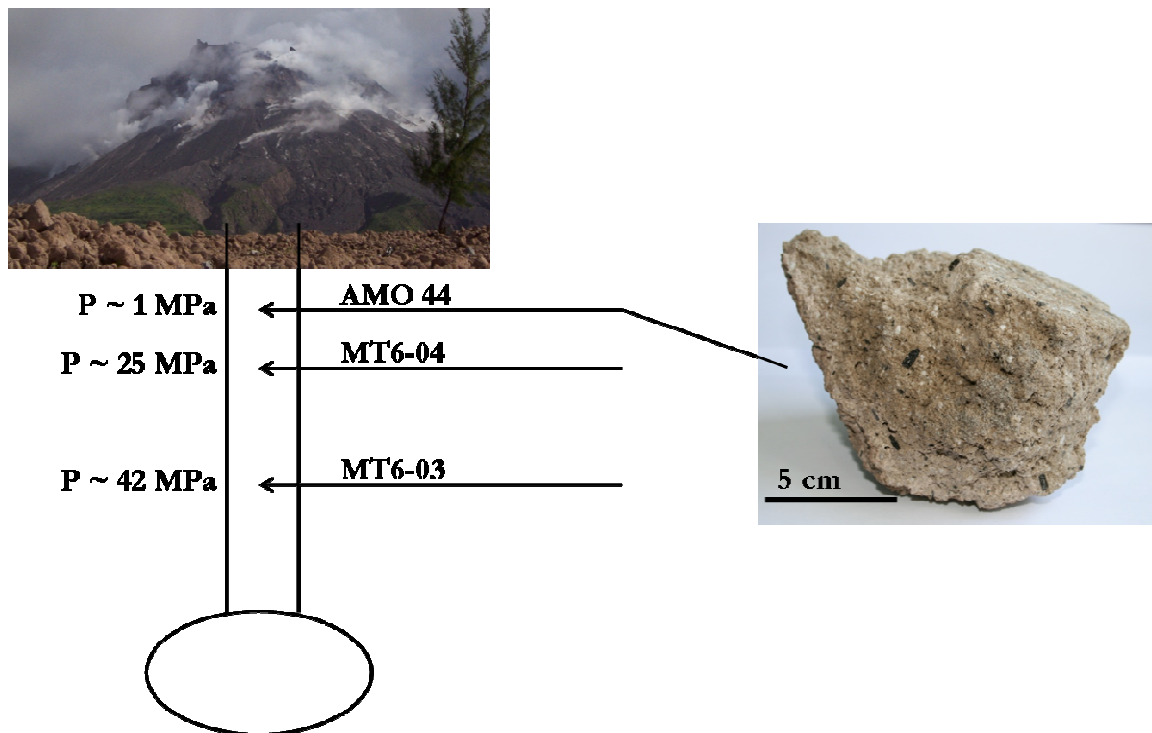
Dans un deuxième temps nous nous sommes rendus à Trant's, près de l'ancien aéroport, aujourd'hui enseveli sous des couches successives de ponces. Ici la technique d'échantillonnage est bien différente. Il s'agit de repérer des coulées volcaniennes de 1997 n'ayant pas été remaniées (Figure 2.4). Lorsqu'une coulée est identifiée comme étant en place et localisée géographiquement sur une carte, le travail d'observation macroscopique et statistique des produits volcaniques peut commencer. Nous avons donc observé environ 300 objets par coulée pour en déterminer le type (ponces, ponces rubanées, bombes en croûte de pain, produit dense provenant du dôme), la taille (5 à 10 cm, 10 à 30 cm, <30 cm), la couleur (sombre, marron, gris-bleu, blanc, striée), la porosité (dense ou vésiculée hétérogène, entre deux, homogène), la cristallinité des phénocristaux d'amphibole (intacte, fracturée ou partiellement fracturée en place, fracturée ou partiellement fracturée disséminée). Par la suite nous avons collecté quelques échantillons représentatifs des produits volcaniques des différentes coulées volcaniennes observées pour pouvoir les étudier plus précisément macroscopiquement et microscopiquement. Cet échantillonnage a été ajouté au précédent, datant de l'été 2007.



**Figure 2.4 :** Localisation des coulées de ponces des éruptions volcaniennes de 1997 à Trant's.

### ***iii) Choix des échantillons étudiés :***

Nous avons choisi trois échantillons des éruptions volcaniennes de 1997, en fonction de leur profondeur dans la colonne stratigraphique du volcan (Burgisser *et al.*, 2010); Figure 2.5) afin d'en avoir une vue d'ensemble. Ces pressions,  $P_w$ , ont été estimées en utilisant la loi de solubilité de l'eau dans les magmas rhyolitiques à basse pression (Liu *et al.*, 2005) reliant les teneurs en eau (obtenues dans Burgisser *et al.* (2010) par titration Karl-Fischer) contenues dans le verre interstitiel des produits émis, à la pression. Le premier, AMO 44, se situe tout en haut de la colonne stratigraphique, à une pression d'environ 1 MPa. Le second, MT6-04, se trouve un peu plus en profondeur, à une pression de 25 MPa. Le dernier, MT6-03, encore plus profond a enregistré une pression de 42 MPa.

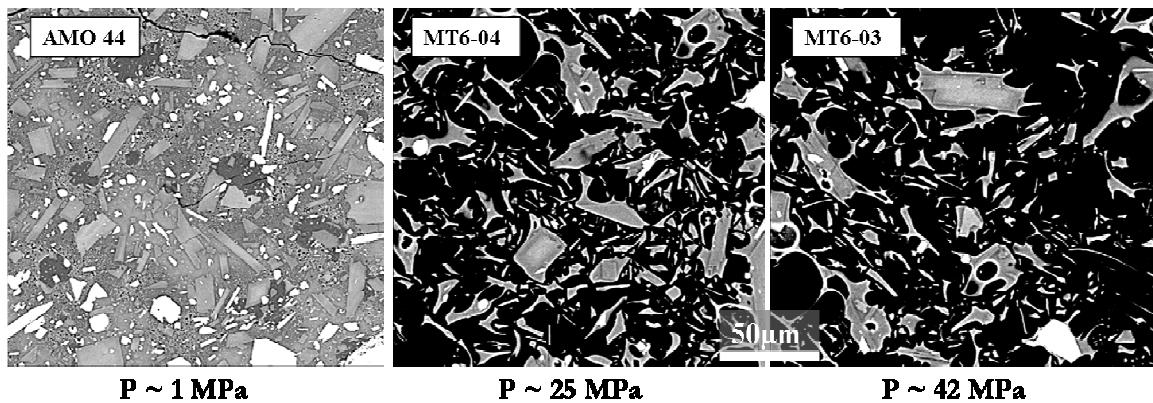


**Figure 2.5 :** Photo d'échantillons des éruptions volcaniennes de 1997 et leurs localisations dans la colonne stratigraphique du conduit volcanique.

## 2.2.2. Analyses texturales :

### i) Images MEB :

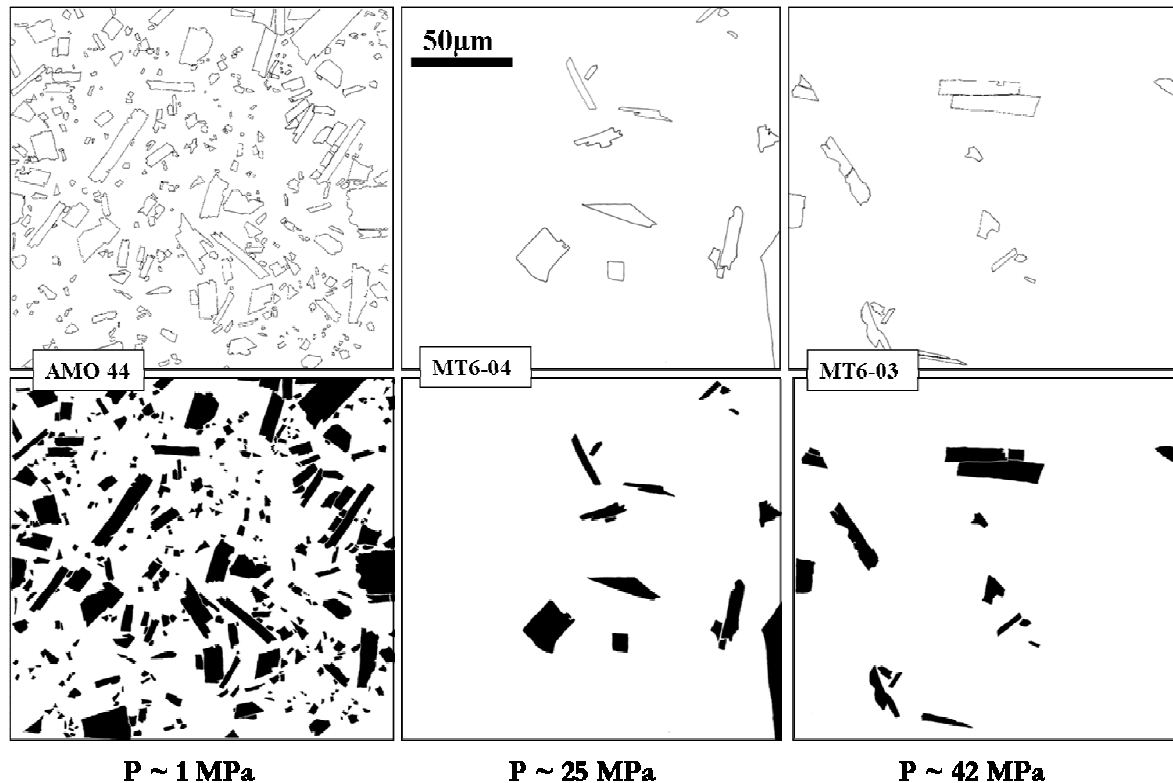
Les images MEB ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage JEOL JSM-6400 (ISTO, Orléans). Un voltage de 20-KeV et un courant de 6-nA ont été utilisés comme conditions analytiques. Certaines images ont du être retravaillées grâce au logiciel ImageJ pour en améliorer le contraste et permettre ainsi une meilleure visibilité des microlites (Figure 2.6).



**Figure 2.6 :** Exemples d'images MEB réalisées pour l'étude des caractéristiques texturales des trois échantillons sélectionnés.

### ii) Traitement d'images :

Les tons de gris, c'est-à-dire la différence de composition (en Z) entre le verre et le plagioclase n'étant pas assez contrastés (Figure 2.6) pour permettre un seuillage des couleurs automatique sous imageJ, le contour de chaque microlites fut décalqué à la main, afin de bien séparer chaque microlite. Les calques obtenus ont ensuite été scannés afin de pouvoir les binariser (noir et blanc) et de remplir chaque microlite de noir (Figure 2.7).



**Figure 2.7 :** Exemples de microlites décalqués à la main à partir des images MEB (en haut), et d'images binarisées (en bas).

### iii) Obtention des caractéristiques texturales :

Les images binaires obtenues ont été rentrées dans le logiciel SPO (Launeau & Robin, 1996 ; Launeau & Cruden, 1998). Ce logiciel permet, entre autres, de recenser le nombre d'objets par images, mais aussi de donner la taille des demi grands et petits axes de l'ellipsoïde de chaque objet ainsi que leur surface.

Afin de pouvoir comparer nos résultats aux travaux précédents, nous avons choisi d'utiliser les mêmes critères. Ainsi, un microlite est défini comme tel pour une surface inférieure à  $500 \mu\text{m}^2$  (Clarke *et al.*, 2007 ; Burgisser *et al.*, 2010) et sera notée,  $S_{\text{microlite}}$ , pour les microlites de plagioclase. Pour obtenir des résultats suffisamment précis et reproductibles, au



moins 50 microlites par échantillon ont été traités (Hammer *et al.*, 2000 ; Couch *et al.*, 2003a ; Clarke *et al.*, 2007), pour une surface moyenne d'étude,  $S_{tot}$ , de 45000 à 70000  $\mu\text{m}^2$  par échantillon (Clarke *et al.* (2007) ; Burgisser *et al.* (2010) ; Tableau 2.1). Cette surface,  $S_{tot}$ , inclut la surface du verre et celles des microlites (aussi bien d'oxyde que de plagioclase), sans les bulles, ni les phénocristaux (formés dans la chambre magmatique et non à partir du verre interstitiel remontant dans le conduit volcanique).

Le pourcentage surfacique de microlites de plagioclase,  $\Phi$ , et de bulles,  $S_{vesic.}$ , ont été calculés par rapport à la surface totale  $S_{tot}$ . La densité numérique surfacique,  $N_A$ , représente le nombre de microlites par unité de surface  $S$ . On notera  $L/2$  la demi taille de la moyenne des dix plus grands microlites par échantillon (Hammer *et al.*, 1999), la taille étant définie comme étant la valeur du grand axe de l'ellipsoïde représentant le microlite. La taille caractéristique,  $S_n$ , est défini par  $S_n = (\Phi / N_A)^{1/2}$  (Hammer *et al.*, 1999) et la densité numérique volumique,  $N_V$ , par  $N_V = N_A^{3/2}$  (Armienti, 2008), afin de contrer les effets de coupe stéréologique due à une analyse en deux dimensions d'objets en trois dimensions.

- Surface totale,  $S_{tot}$  = surface du verre + surface microlites (quels qu'ils soient)
- Pourcentage surfacique de microlites de plagioclases,  $\Phi$  = surface de microlites de plagioclase /  $S_{tot}$
- Pourcentage surfacique de bulles,  $S_{vesic.}$  = surface de bulles ( $S_{bulles}$ ) / ( $S_{tot} + S_{bulles}$ )
- Densité numérique,  $N_A$  = nombre de microlites de plagioclase /  $S_{tot}$
- Demi-taille des cristaux,  $L/2$  = moyenne des 10 plus longs semi-grands axes des cristaux
- Taille caractéristique,  $S_n = (\Phi / N_A)^{1/2}$
- Densité volumique,  $N_V = N_A^{3/2}$

Les microlites coupés par le bord de l'image ont été pris en compte pour le pourcentage surfacique et la densité numérique de microlites, mais pas pour les mesures individuelles de taille ou de surface des microlites.

Cette méthode de détermination des caractéristiques texturales des microlites (traitement d'image + logiciel SPO) a aussi été utilisée lors de l'analyse des produits expérimentaux (chapitre suivant).

## **2.3. Résultats : Caractéristiques texturales des microlites**

L'observation des produits de l'éruption sub-plinienne de 1996 à la Soufrière Hills, n'a malheureusement pas été très fructueuse. Les quelques rares microlites trouvés dans les ponces de cette éruption étaient très difficilement distinguables du verre résiduel en image MEB (Figure 2.3), ne permettant pas d'obtenir des quantités suffisantes de cristaux pour en déterminer des caractéristiques texturales suffisamment précises. Ainsi, seule l'étude des caractéristiques texturales des microlites de plagioclase des coulées de ponces vulcaniennes de 1997 sera exposée par la suite.

Les coulées de ponces vulcaniennes de 1997 présentent une certaine diversité de produits émis, passant par des ponces de teintes et de porosités variées, des bombes en croûte de pain (BCP), ou encore des produits plus denses provenant du dôme. Tous ces types de produits émis contiennent le même assemblage de phénocristaux, comportant des plagioclases, des amphiboles, des orthopyroxènes, des clinopyroxènes, et des oxydes (titano-magnetite) (Clarke *et al.*, 2007 ; Burgisser *et al.*, 2010).

Il est nécessaire d'observer les caractéristiques texturales des microlites de plagioclases contenus dans ces différents types de produits émis afin de tenter de remonter à leurs conditions d'ascension.

Les microlites de plagioclase observés présentent tous des formes tabulaires (Figure 2.6). Le pourcentage surfacique de microlites de plagioclase,  $\Phi$ , sur les échantillons étudiés, n'est pas rigoureusement proportionnel à la pression : l'échantillon dont la pression de cristallisation des microlites est la plus basse (1 MPa), présente le plus fort pourcentage surfacique avec 23.4 %, tandis qu'avec la pression de cristallisation intermédiaire (25 MPa),  $\Phi$  est seulement de 12.1 % contre 14.6 % pour la pression de cristallisation la plus élevée (42 MPa) (Tableau 2.1). Tout de même, ces résultats sont concordants avec ceux présentés par Burgisser *et al.* (2010) sur les mêmes échantillons.

**Tableau 2.1** : Caractéristiques texturales des plagioclases observés dans les ponces volcaniennes de 1997 à Montserrat.

Sample	$P_w^a$ (MPa)	$S_{tot}$ ( $\mu m^2$ )	$S_{vesic.}$ (surf. %)	$\Phi$ (surf. %)	$N_A$ ( $mm^{-2}$ )	L/2 ( $\mu m$ )	$S_n$ ( $\mu m$ )	$N_V$ ( $mm^{-3}$ )
AMO 44	1	52606	<5	23.4 (2.5)	12147 (2203)	16 (3)	4.4	1338763
MTO6-4	25	50711	74	12.1 (5.9)	1262 (654)	21 (3)	9.5	44832
MTO6-3	42	67874	54	14.6 (4.1)	3890 (1673)	17 (3)	6.1	242619

<sup>a</sup>d'après Burgisser *et al.* (2010).

Comme observé pour le pourcentage surfacique des microlites, la densité numérique,  $N_A$ , et la taille, L/2, des microlites n'évoluent pas proportionnellement à la pression de cristallisation. Par contre,  $N_A$  et L/2 sont corrélés à  $\Phi$ . Plus  $\Phi$  est élevé, plus  $N_A$  l'est aussi et plus L/2 diminue (Tableau 2.1). Autrement dit, plus  $\Phi$  augmente, et plus les microlites sont de petites tailles et nombreux.  $N_A$  varie d'environ 12000 à 1000  $mm^{-2}$ , ce qui représente des valeurs cohérentes avec celles de Clarke *et al.* (2007) et L/2 est compris entre 16 et 21  $\mu m$ .

Pour des raisons évidentes, la densité volumique,  $N_V$ , et la taille caractéristique,  $S_n$ , des microlites se comportent de la même façon que  $N_A$  et L/2, respectivement.  $N_V$  varie d'environ 45000 à 1340000  $mm^{-3}$  et  $S_n$  est compris entre 4.4 et 9.5  $\mu m$ , valeurs similaires à celles de Clarke *et al.* (2007). Il est à noter que la taille caractéristique,  $S_n$ , ne représente pas la taille maximum des microlites, contrairement à L/2.

## 2.4. Discussion :

Lofgren (1974) a démontré que la morphologie des cristaux évolue en fonction du refroidissement, allant de la forme tabulaire pour des faibles refroidissements (jusqu'à  $\Delta T \sim 50$  °C) à sphérolitique pour de fort refroidissement (jusqu'à  $\Delta T \sim 200$ °C). De la même manière, la morphologie des cristaux est un très bon indicateur du style et des vitesses de décompression (Hammer & Rutherford, 2002). En traitant l'effet de la décompression à température constante en terme « d'undercooling effectif »,  $\Delta T_{eff}$ , ou surfusion, la forme tabulaire des microlites d'éruptions volcaniennes de 1997 observés, indiquerait donc des  $\Delta T_{eff}$  atteignant jusqu'à 50 °C.

En s'appuyant sur les travaux expérimentaux dédiés à la Soufrière Hills de Couch *et al.* (2003a, 2003b) des décompressions de 11 – 24 MPa (Clarke *et al.*, 2007) induiraient des

surfusion de 15 et 30°C, respectivement, aboutissant bien à des cristaux de formes tabulaires. Les morphologies des cristaux, déterminées par [Lofgren \(1974\)](#) en fonction du refroidissement, sont donc applicables aux plagioclases formés par décompression si les équilibres de phases sont connus, permettant ainsi de déterminer la surfusion correspondant à la décompression.

Les équilibres de phase réalisés par [Couch \*et al.\* \(2003a, 2003b\)](#) indiquent, pour des pressions de cristallisation équivalentes à celles obtenues pour nos trois échantillons (42, 25 et 1 MPa ; Tableau 2.1), des pourcentages surfaciques de plagioclase de 33, 46 et plus de 50 %, respectivement. Ces valeurs, nettement supérieures à celles déterminées sur nos trois échantillons variant d'environ 12 à 23 % (Tableau 2.1), impliquent que la cristallisation des microlites n'est pas à l'équilibre. Les remontées successives (de 5 à 12 paliers) et le temps de résidence dans le conduit à chaque palier (9.5 heures), ne permettent donc pas une cristallisation complète des plagioclases.

Les éruptions vulcaniennes de la Soufrière Hills sont caractérisées par une succession de décompressions brutales du magma ([Clarke \*et al.\*, 2007](#)) séparées par des périodes d'environ 10 heures de stagnation du magma à une pression donnée ([Druitt \*et al.\*, 2002](#)).

Les expériences de cristallisation induite par décompression sur des produits de composition similaire à ceux émis par la Soufrière Hill de Montserrat de [Couch \*et al.\* \(2003a, 2003b\)](#) simulent ce type d'ascension magmatique. La comparaison de ces résultats expérimentaux avec les données naturelles de la Soufrière Hills a permis d'établir une loi de puissance empirique entre le pourcentage surfacique et la pression de cristallisation tel que  $\Phi = 58.815 P^{-0.5226}$ , et ainsi de déterminer les conditions pré-éruptives du conduit et confirmer l'histoire de l'ascension magmatique (succession de plusieurs décompressions rapides) des éruptions vulcaniennes de 1997 à Montserrat ([Clarke \*et al.\*, 2007](#)).

A partir de cette équation nous avons calculé les pressions de cristallisation de nos 3 échantillons d'éruptions vulcaniennes. Les pressions obtenues varient entre 6 et 21 MPa (Tableau 2.2). Ces résultats sont en adéquation avec les pressions calculées par [Burgisser \*et al.\* \(2010\)](#) à partir de la teneur en H<sub>2</sub>O (obtenues par titration Karl-Fischer) contenue dans les verres interstitiels des mêmes échantillons que les nôtres, et en utilisant les lois de solubilités de l'eau dans les liquides silicatés à basses pression de [Liu \*et al.\* \(2005\)](#). Seules les pressions de l'échantillon MTO-03 diffèrent de près de 30 MPa (Tableau 2.2), suggérant l'hétérogénéité de l'échantillon étudié, tant sur le plan compositionnel (teneur en eau) que sur le plan textural (région contenant plus ou moins de microlites et/ou de vésicularités).

**Tableau 2.2 :** Caractéristiques texturales des microlites de plagioclase des produits d'éruptions volcaniennes de 1997 à la Soufrière Hills, Montserrat, et leur pression de cristallisation associée.

samples <sup>a</sup>	$\Phi$ % surf.	$P^b$ (MPa)	$P_w^c$ (MPa)
AMO-44	23.4	6	1
MTO-03	14.6	14	42
MTO-04	12.1	21	25

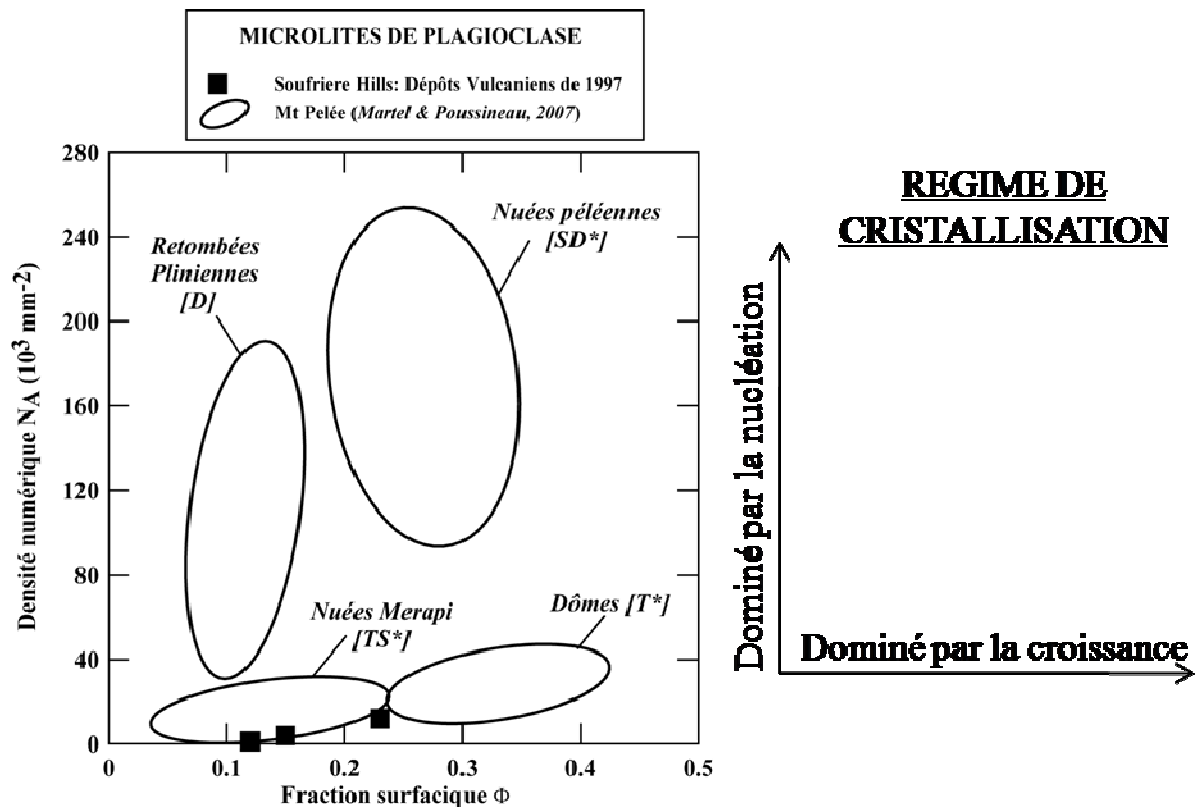
<sup>a</sup>Echantillons provenant des éruptions volcaniennes de la Soufrière Hills, Montserrat

<sup>b</sup> $P$  est la pression de cristallisation calculée par la fonction puissance  $\Phi = 58.815 P^{-0.5226}$  (Clarke *et al.*, 2007); voir texte.

<sup>c</sup> $P_w$  est la pression de cristallisation, déterminée par Burgisser *et al.* (2010) ; voir texte.

En faisant l'hypothèse que le profil de densité de la colonne stratigraphique du conduit volcanique varie linéairement par rapport à la profondeur, et en approximant la valeur de la densité moyenne du magma dans la colonne à celle des produits émis (1500 et 1600 kg.m<sup>-3</sup> selon Clarke *et al.* (2007) et Burgisser *et al.* (2010), respectivement, une profondeur de 2000 mètres équivaut à une pression de 30 MPa. Ainsi, nos résultats n'excédant pas la pression de 21 MPa, valident les estimations d'une colonne éruptive d'un maximum de 2000 mètres de profondeur (Druitt *et al.*, 2002).

La densité numérique de cristaux,  $N_A$ , et le pourcentage surfacique,  $\Phi$ , s'avèrent être d'une grande utilité pour classer les différents types éruptifs (Hammer *et al.*, 1999 ; Martel & Poussineau, 2007 ; Figure 2.8). Ainsi, Martel & Poussineau (2007) ont classifié divers produits provenant de différentes éruptions de la Montagne Pelée grâce aux caractéristiques texturales de leurs microlites de plagioclase. Les retombées pliniennes présentent de faibles fractions surfaciques, inférieures à 0.2, et des densités numériques très variables, allant de 40000 à 200000 mm<sup>-2</sup>. Les nuées péléennes sont regroupées sur des fractions surfaciques plus élevées, de 0.2 à 0.4, pour des densités numériques allant de 80000 à 240000 mm<sup>-2</sup>. Les nuées de type Mérapé et les produits provenant du dôme, présentent tous deux de faibles densités numériques, n'excédant pas les 40000 mm<sup>-2</sup>. On distingue ces deux derniers types d'éruptions par leurs fractions surfaciques, allant de 0.05 à 0.23 et 0.23 à 0.42, pour les nuées de type Mérapé et les produits provenant du dôme, respectivement.



**Figure 2.8 :** Domaine des différents types éruptifs, définis par les caractéristiques texturales des microlites de plagioclase de la Montagne Pelée. Modifiée d'après [Martel & Poussineau, 2007](#).

Les caractéristiques texturales que nous avons obtenus pour les microlites formés lors des éruptions volcaniennes de 1997 à Montserrat (Figure 2.8) se trouvent dans la limite inférieure du domaine des nuées de type Mérapî. Nos trois échantillons sont comparables à ceux de nuées de type Mérapî, c'est-à-dire montrant une cristallisation de microlites dominée par la croissance et caractérisée par de faibles densités numériques,  $N_A$ , et tailles caractéristiques,  $S_n$ . Le fait que nos échantillons aient des  $N_A$  légèrement moins grands que les produits de types Mérapî de la Montagne Pelée peut provenir de i) un régime de cristallisation davantage dominé par la croissance, ii) une composition de liquide interstitiel différente, ou iii) des conditions pression-température de cristallisation différentes. De plus, nos trois échantillons AMO 44, MT06-3 et MT06-4 sont caractérisés par des densités numériques du même ordre de grandeur (inférieur à 40000), mais différent par leur fraction surfacique. L'échantillon AMO 44, qui est caractérisé par le plus fort pourcentage surfacique (23.4 %) a donc un régime de cristallisation dominé par la croissance en comparaison avec les deux autres échantillons (Figure 2.8).



### **3. UNE APPROCHE EXPERIMENTALE**





## Résumé :

Afin de déterminer les cinétiques de cristallisation syn-éruptive des magmas rhyolitiques, nous avons réalisé des expériences sériées en temps, de cristallisation de plagioclase induite par décompression isotherme à partir d'une hapltonalite hydratée. L'originalité de ces travaux est d'étudier les processus de nucléation et de croissance, à température et pression constante, induits par différentes vitesses de décompression.

Le verre rhyolitique interstitiel (sans les phénocristaux) du magma de la Montagne Pelée simplifié (4 éléments), a été retenu comme composition de produit de départ, et a été décomprimé à température constante (875°C) dans des autoclaves à chauffage externe (*Annexe B*) depuis une pression initiale de 200 MPa et jusqu'à des pressions finales variant de 160 à 25 MPa, et pour des vitesses de décompression de 1200, 150 et 30 MPa/hr. Aucune cristallisation n'a été décelée pendant ces décompressions. La cristallisation des plagioclases s'est effectuée à pression finale pendant des durées allant jusqu'à 17 jours.

Ensuite, la cristallisation a été caractérisée en termes de densité numérique ( $N_A$ ), de pourcentage surfacique ( $\Phi$ ), de taille ( $L/2$ ), de morphologie et de composition des cristaux des plagioclases. Ces paramètres dépendent fortement de la surfusion, ( $\Delta T_{\text{eff}}$ ), et la durée de cristallisation à pression finale. Nos résultats apportent donc des éléments nouveaux sur le délai à la nucléation (temps minimal nécessaire à l'apparition d'un nucleus une fois que l'échantillon est à la pression finale) ainsi que sur les cinétiques de nucléation et de croissance des plagioclases en fonction de la pression finale et de la durée à la pression finale :

Pour  $\Delta T_{\text{eff}}$  augmentant de 55 à 110°C, nous avons estimé i) un délai à la nucléation diminuant de 1-2 jours à ~15 minutes ii) une vitesse maximum de nucléation augmentant de  $\sim 10^{-3}$  à  $\sim 10^{-2}$   $\text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et iii) une vitesse de croissance diminuant de  $\sim 10^{-6}$  à  $5 \cdot 10^{-7}$   $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

La vitesse de décompression ( $\Delta P/\Delta t$ ) ne montre pas un contrôle systématique sur la cristallisation à pression finale. Toutefois, la série d'expérience réalisée avec la vitesse de décompression la plus rapide (1200 MPa/hr), présente des difficultés à nucléer. Cette corrélation négative (non systématique) entre la vitesse de nucléation et la vitesse de décompression suggérée par nos travaux est en contradiction avec de précédentes conclusions apportées par [Toramaru & Miwa \(2008\)](#) et par [Martel \(2012\)](#).

Enfin, nous proposons un moyen d'évaluer à partir des données expérimentales obtenues (plus particulièrement, la densité numérique, la proportion et la morphologie des plagioclases) les conditions de nucléation et de croissance des plagioclases naturels créés lors d'ascension rapide de magmas rhyolitiques, en déterminant leur courbes liquidus et la surfusion prévalant durant la cristallisation.



**Decompression-induced crystallization in hydrated silica-rich melts: I.  
Empirical models of experimental plagioclase nucleation and growth  
kinetics**

**Edith Mollard<sup>1,2</sup>, Caroline Martel<sup>1,2\*</sup>, and Jean-Louis Bourdier<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Univ Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France

<sup>2</sup>CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France

\*corresponding author

*Journal of Petrology, in revision.*

### **3.1. Introduction**

Most andesitic to rhyolitic island-arc volcanoes are characterized by repeated episodes of effusive dome growth and explosive eruptions, such as dome destabilization into more or less violent pyroclastic flows or Plinian events (Roobol & Smith 1976; Mullineaux & Crandell 1981; Newhall et al., 1996; Wolf & Eichelberger 1997; Young et al. 1998; Rutherford & Gardner 2000). The occurrence of either eruptive behavior mainly reflects differences in magma degassing in response to variable ascent rates of the magma in the volcanic conduit (Jaupart & Allègre, 1991; Woods & Koyaguchi, 1994; Rutherford, 2008), which has prompted many studies on the degassing conditions and kinetics in silicic magmas (e.g. Sparks, 1978; Eichelberger et al., 1986; Toramaru 1989; Navon et al., 1998; Gardner et al., 1999; Melnik & Sparks, 1999; Martel & Bureau, 2001; Mourtada-Bonnefoi & Laporte, 2002, 2004; Gondé et al., 2011). However, gas exsolution from melt induces crystallization through an increase of the liquidus temperature (Tuttle & Bowen, 1958), providing that enough time is available for crystallization. A number of studies have demonstrated that microlite crystallization occurs on eruptive timescales (Geschwind & Rutherford, 1995; Hammer & Rutherford, 2002; Martel & Schmidt, 2003; Brugger & Hammer, 2010). Yet, the role of syn-eruptive crystallization on magma ascent conditions and explosive potential of the magma still remains unclear.

Most crystal nucleation and growth studies have been conducted in compositionally simple systems (Davis et al. 1997; James et al., 1997) and induced by cooling (Fenn, 1977; Donaldson, 1979; Tsuchiyama, 1983; Muncill & Lasaga, 1987, 1988; Roskosz et al., 2005; Pupier et al., 2008). In cooling conditions, the supersaturation required for crystallization is obtained by lowering the melt temperature with respect to the saturation (liquidus) temperature, i.e. by increasing undercooling ( $\Delta T = \text{crystal liquidus temperature} - \text{magma temperature}$ ). Yet, the driving force for crystallization in ascending silicic liquids may not be cooling, but melt dehydration as pressure decreases. Liquidus temperature of anhydrous crystals increases with decreasing melt water content. Therefore, isothermal depressurization of water-saturated liquids (decrease of melt water content) leads to an increasing difference between crystal liquidus temperature and magma temperature, referred as to the effective undercooling,  $\Delta T_{\text{eff}}$  (Hammer & Rutherford, 2002).  $\Delta T_{\text{eff}}$  directly controls the rates of crystal nucleation and growth, which are reflected by specific crystal textures and morphologies (Lofgren, 1974, 1980; Brandeis & Jaupart, 1987; Hort, 1998; Roselle et al., 1997; Toramaru,

2001; Hammer, 2004; Hammer & Rutherford, 2002; Couch et al., 2003; Brugger & Hammer, 2010; Martel, 2012).

In order to provide reliable feedbacks between crystal characteristics (texture, morphology, and compositions) and syn-eruptive crystallization conditions, we performed decompression-induced time-series experiments starting with a water-saturated silicic melt. We voluntarily chose a simplified melt composition (4 components) in order to (i) focus on plagioclase crystallization only, (ii) reduce the number and complexity of the parameters controlling crystallization, and (iii) facilitate crystallization thermodynamic modeling (companion paper). In comparison to previous experimental studies (Couch et al., 2003; Hammer & Rutherford, 2002; Brugger et al., 2010), our starting samples are crystal-free, so that they are specifically designed to investigate homogeneous crystal nucleation and to discriminate the contribution of crystal nucleation from growth. These experiments are meant to qualitatively and quantitatively characterize the processes and rates of nucleation and growth as a function of  $\Delta T_{\text{eff}}$  and pre-crystallization decompression rate.

## **3.2. Experimental and analytical methods**

### **3.2.1. Starting material**

The starting glass is a haplotonalite synthesized by Schott-AG (Germany) by mixing appropriate amounts of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ , and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , fusing at  $1750^\circ\text{C}$  for ~24 hours while stirring, and cooling to  $600^\circ\text{C}$  at a rate of  $20^\circ\text{C}/\text{h}$  before air quenching. This crystal-free and bubble-free glass, hereafter referred to as HTND, has the following composition in wt %: 78.7  $\text{SiO}_2$ , 14.1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5.4  $\text{Na}_2\text{O}$ , and 1.8  $\text{CaO}$  (CIPW norm in wt %: 44 Quartz, 45 Albite, 9 Anorthite, 2 Corundum). The  $\text{SiO}_2$  content of HTND is about 2 wt % higher than most of the rhyolitic interstitial glasses of common andesite to dacite magmas (e.g. the microlite-free rhyolitic interstitial glass from the andesite of Mt Pelée, Martinique, contains 76-77 wt %  $\text{SiO}_2$ ; Martel et al., 1998). Therefore, HTND may be considered as a silicic end-member proxy for natural rhyolitic melts. Such a simplified composition is an acceptable compromise between natural and experimental requirements, in the sense that it (i) crystallizes nearly exclusively plagioclase, the major microlite phase of most of the natural rhyolites and (ii) facilitates further thermodynamic modeling from experimental data.

### 3.2.2. Experimental device and method

In order to simulate decompression-driven isobaric crystallization in silicic melts under relevant volcanic conditions, we defined our experimental parameters in agreement with the pre-eruptive conditions proposed for Mt Pelée plumbing system, i.e. 200 MPa, 875°C, and melt water-saturation (Martel et al., 1998).

#### *i) Melt hydration*

Hydrated glasses were prepared by mixing ~300 mg of finely ground HTND and enough distilled and deionized water to ensure saturation at 875°C and 200 MPa (i.e., 5.8 wt % calculated after Newman & Lowenstern, 2002). The water-glass mixtures were loaded in gold capsules (40 mm in length, 4.0 mm ID, 4.4 mm OD) and arc-welded shut. The capsules were held at least 1 hour in a drying oven at 120°C to homogenize water distribution and loaded in an internally-heated pressure vessel (IHPV; ISTO, Orléans, France) for hydration at 875°C and 200 MPa over one week. The vertically-working IHPV was pressurized with pure argon. Pressure ( $\pm 2$  MPa) was monitored by a high-pressure transducer calibrated against a 700-MPa Heise gauge and temperature ( $\pm 4^\circ\text{C}$ ) was monitored by K-type thermocouples. The samples were quenched isobarically to avoid water exsolution from the melt. Melt water saturation has been confirmed by the presence of a droplet of excess water while opening the capsules.

#### *ii) Decompression experiments*

Around 20 to 30 mg of hydrated HTND chips were loaded in gold capsules (~25 mm in length, 2.5 mm ID, 2.9 mm OD) and welded shut for dynamic decompression experiments in horizontally-working cold-seal pressure vessels (CSPV; ISTO, Orléans, France) made of Inconel 100 (Ni-steel alloy) and pressurized with pure argon. Before run, the furnaces of the CSPVs were calibrated at the pressures of interest by internal (two reading points) and external (one reading point) K-type thermocouples (both types with precision of  $\pm 4^\circ\text{C}$ ), in order to determine a hotspot zone of ~3 cm long without significant temperature gradient. During an experiment, sample temperature was only read by the external thermocouple (cumulative uncertainty of  $\pm 8^\circ\text{C}$ ). Pressure ( $\pm 2$  MPa) was monitored by a high-pressure transducer (Asco Instrument PR 851) calibrated against a 700-MPa Heise gauge. The capsule containing the hydrated glass chips was introduced into the vessel with a Ni-steel alloy filler rod of 80 mm long to reduce gas convection at high temperature, pressurized to target

pressure and heated to 875°C (requiring continuous depressurization to maintain pressure constant while heating).

All samples were held 6 h at 200 MPa and 875°C (liquidus condition), in order to ensure relevant and comparable chemical and structural state of the melts before decompression. Following this equilibration stage, the samples were depressurized by manually bleeding a pressure valve from 200 MPa (initial pressure,  $P_i$ ) to various final pressures ( $P_f$ ) between 25 and 160 MPa. Decompression ( $\Delta P = P_i - P_f$ ) path followed multiple instantaneous decompression steps of 5 MPa. The total durations ( $\Delta t$ ) of decompression were 7.5 min, 1 h, and 5 h, corresponding to decompression rates ( $\Delta P/\Delta t$ ) of 1200, 150, and 30 MPa/h, respectively. At  $P_f$ , holding times were observed from 0 to 17 days. At the end of each anneal step, the sample was quenched by removing the vessel from the furnace and shaking it vertically to let the capsule and the filler rod drop into the water-cooled part of the vessel ( $< 50^\circ\text{C}$ ), inducing quench rates of the order of 25-50°C/s. Only the samples with similar capsule weights before and after run were considered for further analysis.

### ***iii) Liquidus experiments***

Several runs were performed in order to locate of the plagioclase liquidus, which is a prerequisite for further determination of  $\Delta T_{\text{eff}}$ . For this purpose, hydrated HTND chips have been sealed in Au capsules that have been run either at 200 MPa in CSPV or at 50 MPa in IHPV. In both cases, pressure and temperature have been kept constant for 6 days, which has been demonstrated to ensure chemical equilibrium in haplogranitic melts at 200 MPa, 700-900°C, and ~6 wt % H<sub>2</sub>O (Holtz et al., 1992).

## **3.2.3. Analytical techniques**

### ***i) Crystal detection***

Pieces of slightly crushed run products have been placed on a glass plate and covered with a drop of density liquid (1.47) in order to check for the presence of crystals using an optical microscope equipped with a quarter-wave ( $\frac{1}{4} \lambda$ ) plate. Although having a resolution of only ~2  $\mu\text{m}$ , such a technique allows good crystal detection for very low crystallinity ( $< 1\%$ ).

Other grains from the same runs were embedded in an epoxy resin, polished and carbon-coated for crystal analysis using a JEOL JSM-6400 scanning electron microscope (SEM) operating at 20-KeV accelerating voltage and 6-nA current beam. SEM has the advantage of allowing a better spatial resolution (~0.5  $\mu\text{m}$ ) than optical microscopy, but



crystal detection in poorly-crystallized sample frequently failed for statistical reasons (only a very few fraction of the whole sample is observed).

In order to check for the presence of crystals at nanoscale, we observed the samples using a Philips CM20 transmission electron microscope (TEM; CEMHTI, Orléans, France) operating at 200 kV and equipped with an Oxford electron-dispersive spectroscopy (EDS) analyzer (following the methodology described in [Martel et al., 2011](#)). The starting HTND glass and the samples quenched just after decompression were first crushed in ethanol to obtain a suspension of small glass particles that were deposited onto a holey carbon film supported by a copper grid.

### ***ii) Phase composition***

Chemical analyses of the crystals and residual glasses were obtained using a Cameca SX50 electron microprobe (EMP; BRGM-ISTO, Orléans, France). EMP analytical conditions were 15 keV accelerating voltage, 5-nA beam current, and 10 s counting time on the element peaks with a focused beam (1-2  $\mu\text{m}$  in diameter) for crystal analysis. The beam was defocused ( $\sim 10$   $\mu\text{m}$  in diameter) and Na was analyzed first for glass analysis, in order to minimize Na migration during analysis ([Pichavant, 1987](#); [Devine et al., 1995](#)). The analytical errors on the oxide analyses are 1 % relative for  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 % for CaO, and 5 % for  $\text{Na}_2\text{O}$ .

### ***iii) Glass water content***

Water contents of the experimental glasses were determined by the EMP "by-difference" method using hydrated standard glasses, as described in [Devine et al. \(1995\)](#). In order to have standard glasses of the same composition than the run products (in particular in Na, the volatilization of which under the electron beam is proportional to glass water content), we prepared three hydrated glass standards by filling Pt-capsules with 550 mg of the hapltonalite glass powder + deionised water in nominal amounts of 1, 3, and 5 wt % (which covers our investigated range of water saturation pressures). Capsules were welded shut for hydration run in the IHPV at 300 MPa and 1200°C for 7 days. After isobaric quenching, the crystal-free glasses have been analysed for water contents by Mettler Toledo DL37 Karl-Fischer Titration (ISTO, Orléans, France), following the procedure given in [Behrens \(1995\)](#). The glass standards have water contents of  $1.2_{\pm 0.2}$ ,  $2.9_{\pm 0.2}$ , and  $4.8_{\pm 0.2}$  wt % (average values of 3 to 5 analyses on each sample). These glass standards have been analysed by EMP together with the samples (analytical conditions given above for glasses). The differences to 100 wt % of the EMP analyses of the glass samples have been calibrated against the glass standards to provide accurate water content estimations with overall uncertainties of  $\pm 0.4$  wt %.

### 3.2.4. Textural analysis

#### *i) Principle*

Textural analyses of the run products have been performed from the SEM images of the samples, using the ImageJ software and the SPO2003 open-source software (Launeau & Robin, 1996; Launeau & Cruden, 1998). Depending on sample crystallinity, variable numbers of SEM images were acquired, in order to include at least 50 crystals per sample (Hammer et al., 2000; Couch et al., 2003; Clarke et al., 2007). Due to the high number of adjacent plagioclases, manual demarcation of the crystals was necessary before conversion into binary images.

#### *ii) Parameter definition*

For each sample, the textural analysis consisted in measuring the respective area of bubbles (B), crystals (C), and glass (G), as well as the number of crystals (N) and bubbles ( $N_b$ ), in order to calculate:

- Area crystallinity (%):  $\Phi = [C / (G + C)] \times 100$ ;
- Area porosity (%):  $P = [B / (B + G + C)] \times 100$ ;
- Crystal number density ( $\text{mm}^{-2}$ ):  $N_a = N / (G + C)$ ;
- Bubble number density ( $\text{mm}^{-2}$ ):  $N_{\text{bubble}} = N_b / (G + C)$ ;
- Crystal length ( $\mu\text{m}$ ):  $L/2 =$  average of the 10 longest semi long-axis of the crystals viewed in planar sections (Hammer et al., 1999). Considering the longest crystals rather than the mean length of the bulk crystal population better approaches the true 3-dimensional length of a homogeneous crystal-size population by minimizing cross-cutting effects (Higgins, 1994).

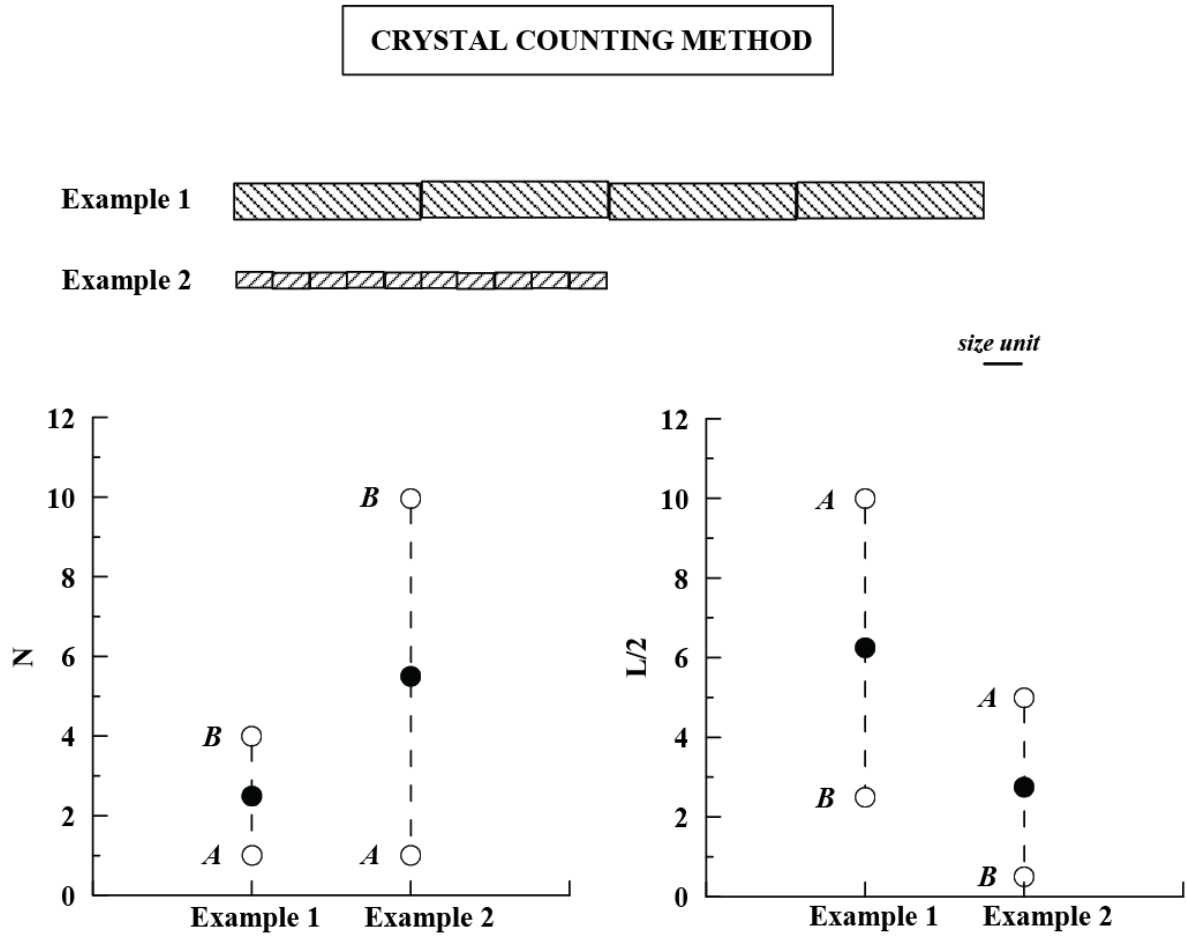
Crystals that were cut by the image edges were included in the count of  $\Phi$  and  $N_a$ , but not of  $L/2$ .

#### *iii) Uncertainties*

For a given sample, a statistical uncertainty on  $N_a$ ,  $\Phi$ , and  $L/2$  has been defined by repeating analyses on different images.

Additionally, the interlocked character and the tortuous morphologies of some plagioclases made it difficult to individualize crystals, especially for runs at low crystallization pressure. Thus, in order to minimize subjectivity during  $N_a$  and  $L/2$  analysis, a first counting (A) was carried out by considering adjacent aligned objects as a single crystal

with tortuous (overgrowths) morphology (leading to minimum value for  $N_a$  and a maximum value for  $L/2$ ). A second counting (B) was performed by considering each staggered object as small individuals (maximum  $N_a$  and minimum  $L/2$ ). Because we do not have arguments in favour of one or the other counting method, we showed the results given by both methods and defined  $N_a$  and  $L/2$  as the average values (Figure 3.1).



**Figure 3.1 :** Method of crystal demarcation and counting adopted for interlocked crystals. *Count A* considers the interlocked structures as a single crystal with overgrowths leading to a tortuous morphology, whereas *count B* considers aligned individual crystals. Without arguments in favor of one or other counting method, we defined the data point (plain symbols) as the mean between the values given by both counting methods (open symbols).

#### *iv) 3D conversion*

We converted the planar major and minor axes of the crystals into three-dimensional (3D) crystal habits using the spreadsheet program of [Morgan & Jerram \(2006\)](#). The program consists of comparing the 2D measurements of long and short axes for non-foliated objects with a database of 2D data obtained mathematically from random sections through 703 different habits (Short\Intermediate\Long axis ranging from 1\1\1 to 1\10\10). The output gives the five best-match curves and corresponding crystal habits based on a least-squares fit between sample and database. The authors suggest a minimum of ~200 crystal sections to robustly determine crystal habits if crystals have acicular shapes, so that some of our textural analyses in which crystal count is between 50 and 200 are subjected to large errors often resulting in bad square residuals ( $R^2 < 0.65$ ).

### **3.3. RESULTS**

#### **3.3.1. Plagioclase liquidus location and effective undercooling ( $\Delta T_{\text{eff}}$ )**

The samples from the phase equilibrium runs designed to locate the plagioclase liquidus have been checked for the presence of crystals using optical microscopy, SEM, and TEM. The results indicate that liquidus conditions are reached at 200 MPa between 850 and 875°C and at 50 MPa between 1000 and 1040°C (Table 3.1). Following similar crystal-hunting methods, we also constrained the liquidus at 875°C between 160 and 180 MPa from the decompression runs held 7 days at  $P_f$  (Table 3.2).

**Table 3.1** : HTND liquidus experiments (water saturation).

<b>Run #</b>	<b>P (MPa)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Time (day)</b>	<b>Plag</b>	<b>Method<sup>a</sup></b>
200A	200	850	6	Yes	OM,SEM
200B	200	875	6	No	OM,SEM,TEM
50A	50	1000	6	Yes	OM,SEM
50B	50	1040	6	No	OM,SEM

<sup>a</sup>Method used for crystal hunting: optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), or transmission electron microscopy (TEM).

**Table3.2** : Experimental conditions of the decompression runs and plagioclase textural analyses.

Experimental conditions ( $P_i=200$ MPa, $T=875^\circ\text{C}$ ) <sup>a</sup>				Analytical results					
Run #	$P_f$ (MPa)	$\Delta P/\Delta t$ (MPa/h)	Time at $P_f$ (day)	Two-dimensions <sup>b</sup>			Three-dimensions <sup>c</sup>		
				$\Phi$ (%)	$N_a$ (mm <sup>-2</sup> )	L/2 ( $\mu\text{m}$ )	S\ I\ L axis	$R^2$	shape
195/1200/1	195	1200	1	0	0	0			
190/1200/0.65	190	1200	0.65	0	0	0			
190/1200/2	190	1200	2	0	0	0			
180/1200/2	180	1200	2	0	0	0			
180/1200/7	180	1200	7	0	0	0			
160/1200/1	160	1200	1	0	0	0			
160/1200/2	160	1200	2	0	0	0			
160/1200/3	160	1200	3	0.7 (0.9)	138 (3)	33 (2)	1\5\10	0.57	rect prism
160/1200/7	160	1200	7	traces	traces	nd	nd	nd	nd
140/1200/2	140	1200	2	traces	traces	nd	nd	nd	nd
140/1200/7	140	1200	7	0.6 (0.9)	22 (3)	67 (2)	nd	nd	nd
100/1200/1	100	1200	1	0	0	0			
100/1200/2	100	1200	2	1.4 (1.1)	30 (3)	58 (2)	nd	nd	nd
100/1200/3	100	1200	3	0.4 (0.9)	14 (3)	50 (2)	nd	nd	nd
100/1200/4	100	1200	4	1.3 (1.0)	19 (3)	67 (2)	1\10\10	0.81	rect prism
100/1200/7	100	1200	7	0.8 (0.9)	16 (3)	66 (2)	nd	nd	nd
100/150/2	100	150	2	2.4 (1.3)	50 (7)	63 (5)	nd	nd	nd
100/150/4	100	150	4	9.4 (2.4)	174 (23)	78 (9)	1\5\10	0.72	rect prism
100/150/7	100	150	7	10.2 (2.5)	270 (51)	74 (4)	1\6\10	0.88	rect prism
100/30/4	100	30	4	6.9 (2.1)	116 (13)	91 (17)	1\5\10	0.78	rect prism
100/30/7	100	30	7	10.5 (2.6)	105 (18)	91 (10)	1\6\10	0.71	rect prism
75/1200/0.5	75	1200	0.5	0	0	0			
75/1200/1	75	1200	1	1.7 (0.9)	22 (3)	18 (3)	nd	nd	nd
75/1200/2	75	1200	2	2.4 (1.3)	74 (8)	40 (6)	nd	nd	nd
75/1200/7	75	1200	7	13.2 (2.8)	158 (21)	83 (13)	nd	nd	nd
75/1200/17	75	1200	17	16.4 (3.1)	185 (52)	101 (20)	1\3.2\10	0.57	acicular
75/150/2	75	150	2	4.5 (1.7)	106 (11)	37 (2)	1\2\10	0.62	acicular
75/150/4	75	150	4	13.0 (2.8)	361 (47)	50 (10)	nd	nd	nd
75/150/7	75	150	7	17.2 (3.2)	244 (33)	66 (12)	1\1.6\10	0.66	acicular
75/150/17	75	150	17	17.6 (3.2)	411 (60)	67 (9)	1\4\10	0.83	rect prism
75/30/2	75	30	2	9.5 (2.4)	249 (37)	59 (3)	1\2.2\8	0.63	acicular
75/30/4	75	30	4	12.7 (2.8)	326 (45)	65 (1)	1\3.4\9	0.65	acicular
75/30/7	75	30	7	19.1 (3.2)	500 (52)	75 (1)	1\3.4\10	0.66	acicular
75/30/17	75	30	17	18.4 (3.2)	169 (22)	80 (22)	nd	nd	nd

**Table 3.2** : Experimental conditions of the decompression runs and plagioclase textural analyses. *Suite*.

Experimental conditions ( $P_i=200$ MPa, $T=875^\circ\text{C}$ ) <sup>a</sup>				Analytical results					
Run #	$P_f$ (MPa)	$\Delta P/\Delta t$ (MPa/h)	Time at $P_f$ (day)	Two-dimensions <sup>b</sup>			Three-dimensions <sup>c</sup>		
				$\Phi$ (%)	$N_a$ ( $\text{mm}^{-2}$ )	L/2 ( $\mu\text{m}$ )	S\ L axis	$R^2$	shape
50/1200/0	50	1200	0	0	0	0			
50/1200/0.25	50	1200	0.25	0.1 (0.8)	84 (7)	12 (1)	1\4.5\10	0.81	rect prism
50/1200/0.65	50	1200	0.65	0.4 (0.9)	129 (38)	28 (9)	1\4\10	0.76	acicular
50/1200/1	50	1200	1	1.0 (1.0)	200 (70)	37 (22)	1\4.5\10	0.67	rect prism
50/1200/2	50	1200	2	4.2 (1.6)	205 (81)	81 (58)	1\2.5\10	0.74	acicular
50/1200/7	50	1200	7	20.3 (3.3)	1160 (312)	62 (15)	1\2.5\9	0.71	acicular
50/1200/17	50	1200	17	21.4 (3.3)	423 (118)	107 (47)	1\3\10	0.74	acicular
50/150/0	50	150	0	0	0	0			
50/150/2	50	150	2	6.9 (2.1)	536 (152)	36 (5)	1\1.9\10	0.75	rect prism
50/150/4	50	150	4	20.5 (3.3)	956(245)	50(16)	1\2.5\9	0.73	acicular
50/150/17	50	150	17	24.2 (3.3)	996 (181)	44 (8)	1\3.4\9	0.65	acicular
50/30/0	50	30	0	0	0	0			
50/30/0.74	50	30	0.74	0.1 (0.4)	27 (6)	13.1 (2)	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>
50/30/2	50	30	2	7.1 (2.1)	664 (237)	44 (9)	1\2.7\8	0.69	acicular
50/30/4	50	30	4	15.9 (3.1)	1334 (481)	51 (13)	1\2.3\9	0.69	rect prism
50/30/7	50	30	7	19.9 (3.3)	1007 (232)	57 (1)	1\2.8\8	0.75	acicular
50/30/17	50	30	17	20.4 (3.3)	786 (304)	48 (2)	1\2.7\8	0.65	rect prism
25/1200/0.65	25	1200	0.65	< 1	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	dendrite
25/1200/1	25	1200	1		<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	dendrite
25/1200/2	25	1200	2	~3 (2)	~1400(500)	~40 (5)	<i>nd</i>	<i>nd</i>	dendrite
25/1200/7	25	1200	7		<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	dendrite

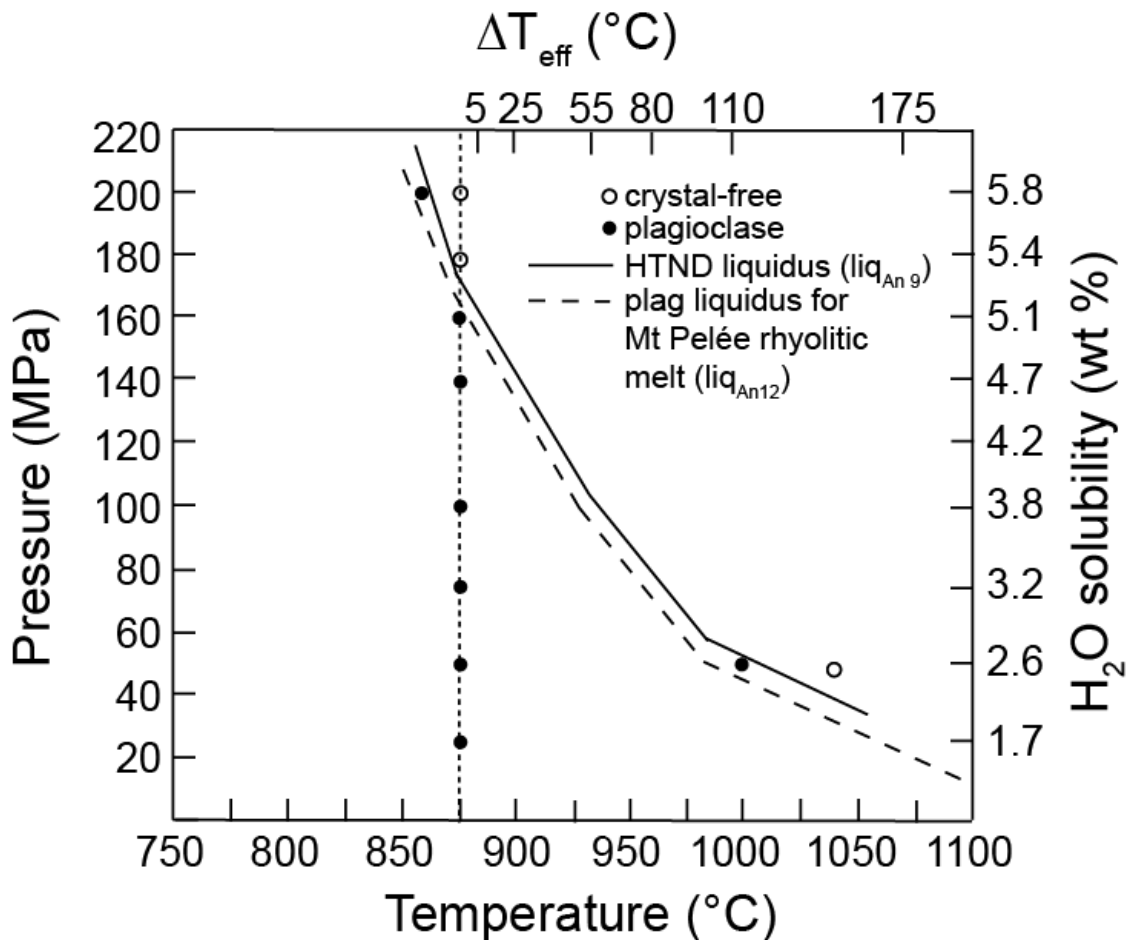
<sup>a</sup> $P_f$  is final pressure;  $\Delta P/\Delta t$  is decompression rate; Time gives anneal duration at  $P_f$ .

<sup>b</sup>Planar plagioclase analyses;  $\Phi$  is area crystallinity;  $N_a$  is crystal number density; L/2 is average length of the ten longest semi-axis of the crystals, as defined in text; Uncertainty of  $2\sigma$  given in brackets.

<sup>c</sup>S\|L axis gives the short, intermediate, and long axis calculated after [Morgan & Jerram \(2006\)](#) from the 2D long and short axes;  $R^2$  gives residual square; Shape gives the 3D habit (rectangular prism, acicular or dendrite).

*nd* for not determined;

Assuming the liquidus curves approximately parallel for water-saturated rhyolitic melts with different An-normative contents (Tuttle & Bowen, 1958; Hammer & Rutherford, 2002; Couch et al., 2003; Martel, 2012), we located the HTND liquidus (normative An = 9 wt %) from our crystal-bearing and crystal-free experiments, by paralleling the plagioclase liquidus curve of Mt Pelée rhyolitic melt (normative An = 12 wt %; Martel, 2012). The deduced  $\Delta T_{\text{eff}}$  is  $\sim 55^\circ\text{C}$  at 100 MPa,  $\sim 110^\circ\text{C}$  at 50 MPa, and  $\sim 175^\circ\text{C}$  at 25 MPa (Figure 3.2).



**Figure 3.2 :** Plagioclase liquidus for HTND, determined from crystal-free and plagioclase-bearing run products and drawn by paralleling the plagioclase liquidus of Mt Pelée rhyolitic melt (Martel, 2012). The upper X-axis gives the effective undercooling,  $\Delta T_{\text{eff}}$ , as the temperature difference between HTND liquidus and run temperature (875°C). The right Y-axis gives water solubility at pressure, calculated after Newman & Lowenstern (2002).

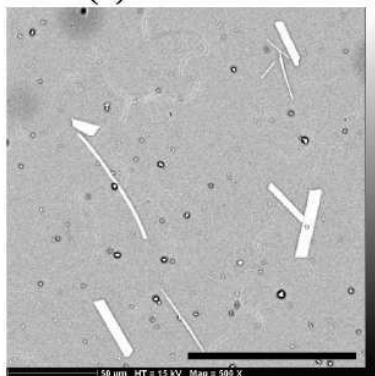
### 3.3.2. Decompression-induced plagioclase crystallization

Crystal hunting using optical microscopy, SEM, and TEM, has been performed in the samples quenched just after decompression, in order to verify that plagioclase crystallization does not occur during decompression. All methods confirm crystal-free glasses when decompressed to  $P_f = 50$  MPa ( $t = 0$  at  $P_f$ ), regardless of decompression rate. This indicates that plagioclase nucleation actually proceeds isobarically during the anneal step at  $P_f$ , which provide means to relate nucleation and growth kinetics to  $\Delta T_{\text{eff}}$  for a given  $P_f$ , assuming equilibrium degassing (tested below).

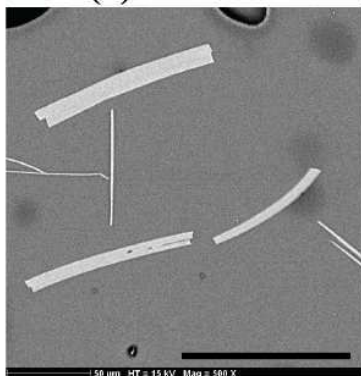
The experimental conditions of the decompression experiments and the plagioclase textural analyses are reported in Table 3.2. Selected images of the decompression run products are shown in Figure 3.3. The plagioclase and glass compositions are given in Table 3.3. The characteristics of plagioclase nucleation (delay, crystal number density), growth (crystal content and morphology), and composition are hereafter described as a function of  $P_f$  (or  $\Delta T_{\text{eff}}$ ), pre-crystallization decompression rate, and annealing duration at  $P_f$ .



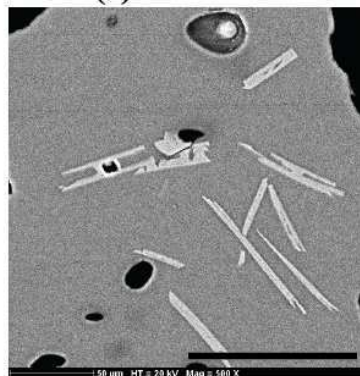
**(a) 160/1200/3**



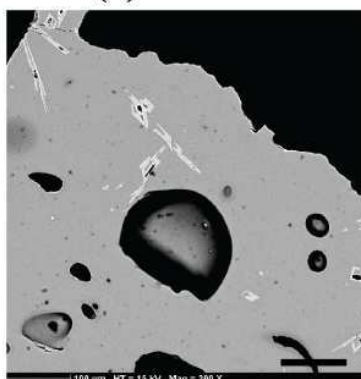
**(b) 140/1200/7**



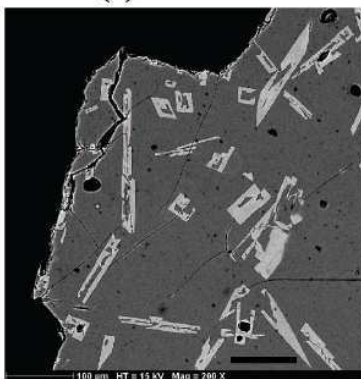
**(c) 100/1200/2**



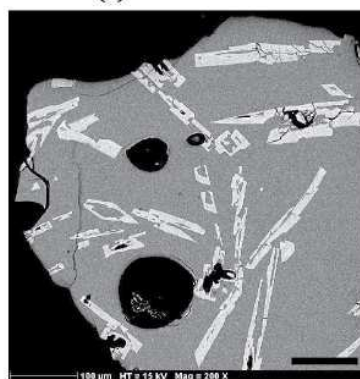
**(d) 75/1200/2**



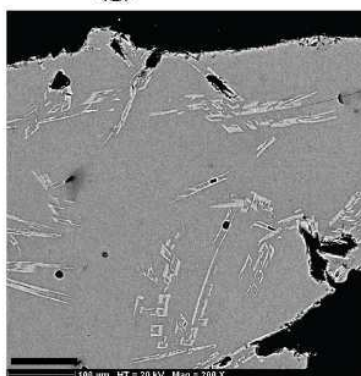
**(e) 75/1200/7**



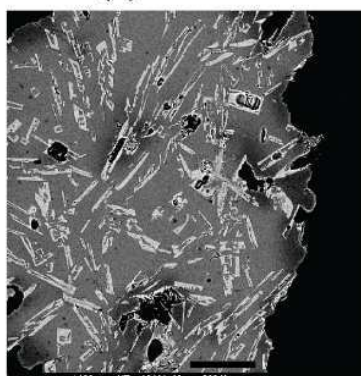
**(f) 75/1200/17**



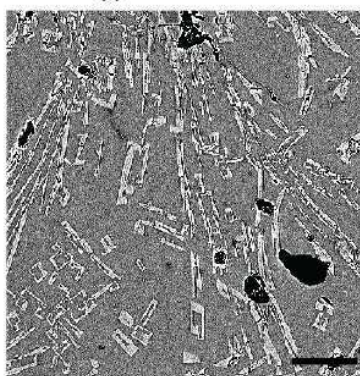
**(g) 50/1200/2**



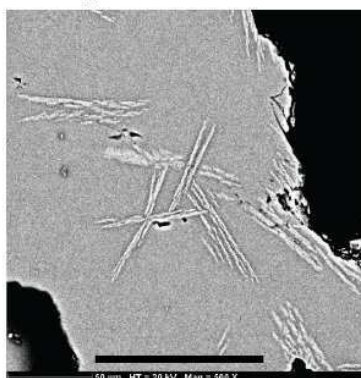
**(h) 50/1200/7**



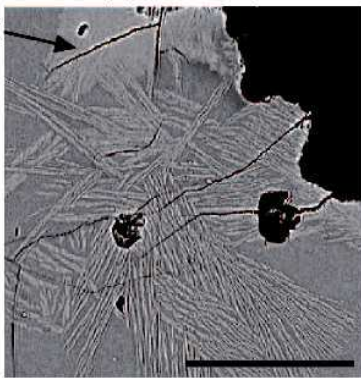
**(i) 50/1200/17**



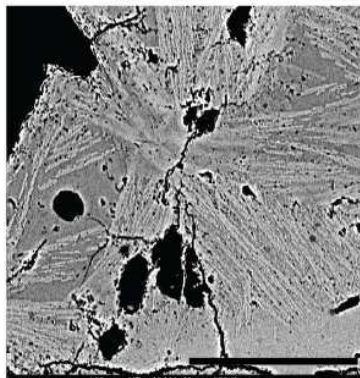
**(j) 25/1200/0.65**

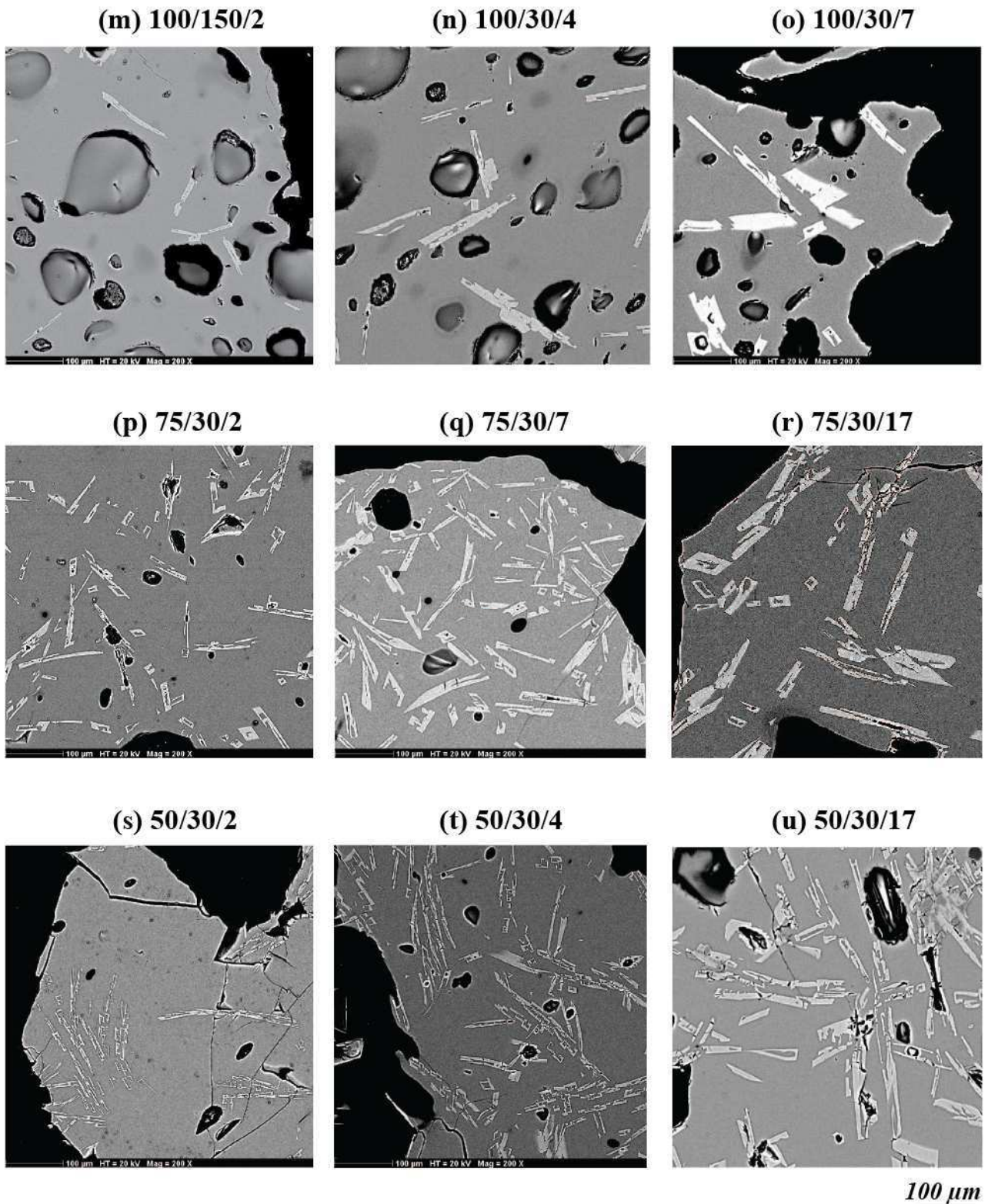


**(k) 25/1200/2**



**(l) 25/1200/7**





**Figure 3.3 :** Selected SEM images of the samples decompressed at 1200 MPa/h (a-l), at 150 MPa/h (m), and 30 MPa/h (n-u); Run number given as in Table 3.2. Light grey crystals are plagioclases, dark grey area is glass, and black is pore. The scale bar is 100  $\mu\text{m}$  for all pictures. Note that samples with  $\Phi < 10\%$  (runs with durations  $< 4$  days) mostly show heterogeneously distributed plagioclases, so that the selected images may not be representative of the texture of the whole sample.

**Table 3.3** : Chemical compositions of the phases.

Run # <sup>a</sup>	Phase <sup>b</sup>	n <sup>c</sup>	SiO <sub>2</sub> <sup>d</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d</sup>	CaO <sup>d</sup>	Na <sub>2</sub> O <sup>d</sup>	An (mol%) <sup>e</sup>
200B	glass	7	78.7 (0.2)	14.1 (0.2)	1.8 (0.1)	5.4 (0.1)	
160/1200/3	plag	6	58.6 (0.6)	26.4 (0.3)	8.6 (0.3)	6.3 (0.1)	43.1 (1.1)
	glass	6	78.7 (0.1)	14.1 (0.1)	1.7 (0.1)	5.4 (0.2)	
140/1200/7	plag	6	58.5 (0.7)	26.3 (0.4)	8.7 (0.5)	6.5 (0.3)	42.3 (2.0)
	glass	6	78.8 (0.3)	14.0 (0.2)	1.7 (0.1)	5.5 (0.2)	
100/1200/2	plag	13	61.1 (1.3)	24.8 (0.9)	7.4 (0.5)	6.7 (0.2)	38.1 (1.8)
	glass	12	78.9 (0.2)	14.1 (0.1)	1.7 (0.1)	5.3 (0.2)	
100/1200/7	plag	7	59.6 (0.4)	25.6 (0.2)	7.9 (0.3)	6.8 (0.3)	39 (1.4)
	glass	6	78.7 (0.3)	14.2 (0.3)	1.7 (0.1)	5.5 (0.1)	
100/150/2	plag	8	60.0 (1.2)	25.3 (0.8)	7.8 (0.6)	6.8 (0.2)	38.8 (2.1)
	glass	9	79.5 (0.7)	13.7 (0.5)	1.6 (0.1)	5.2 (0.2)	
100/150/4	plag	6	59.6 (0.7)	25.6 (0.4)	7.8 (0.5)	7.0 (0.2)	37.9 (2.0)
	glass	6	81.2 (0.6)	12.7 (0.4)	1.2 (0.1)	4.9 (0.2)	
100/150/7	plag	10	60.5 (0.9)	25.1 (0.5)	7.4 (0.5)	7.0 (0.2)	36.8 (2.0)
	glass	9	81.2 (0.4)	12.6 (0.3)	1.1 (0.1)	5.1 (0.2)	
100/30/4	plag	8	60.0 (0.5)	25.4 (0.3)	7.7 (0.4)	6.9 (0.2)	38.1 (1.9)
	glass	8	79.8 (0.7)	13.8 (0.3)	1.4 (0.1)	5.0 (0.5)	
100/30/7	plag	5	60.6 (0.7)	24.9 (0.5)	7.4 (0.3)	7.0 (0.2)	36.9 (1.7)
	glass	6	80.4 (0.4)	12.9 (0.3)	1.2 (0.1)	5.4 (0.2)	
75/1200/2	plag	4	62.3 (0.6)	23.9 (0.4)	6.7 (0.1)	7.1 (0.3)	34.3 (1.1)
	glass	6	78.6 (0.1)	14.0 (0.1)	1.7 (0.1)	5.6 (0.2)	
75/1200/17	plag	5	61.1 (0.8)	24.7 (0.5)	6.7 (0.2)	7.5 (0.3)	33.3 (0.9)
	glass	7	81.7 (0.3)	12.1 (0.2)	0.8 (0.1)	5.3 (0.2)	
75/150/2	plag	9	61.2 (0.2)	24.6 (0.2)	6.8 (0.2)	7.5 (0.1)	33.2 (1.1)
	glass	8	78.7 (0.3)	14.2 (0.1)	1.7 (0.1)	5.5 (0.2)	
75/150/7	plag	7	61.3 (0.4)	24.5 (0.3)	6.5 (0.3)	7.7 (0.2)	31.9 (1.6)
	glass	7	82.3 (0.6)	12.1 (0.4)	0.8 (0.1)	4.8 (0.6)	
75/150/17	plag	7	61.6 (0.3)	24.3 (0.2)	6.1 (0.1)	8.0 (0.1)	29.6 (0.6)
	glass	8	82.2 (0.2)	11.9 (0.2)	0.7 (0.1)	5.2 (0.2)	
75/30/2	plag	4	62.7 (1.1)	23.6 (0.8)	6.4 (0.2)	7.3 (0.4)	32.7 (1.5)
	glass	6	79.2 (0.3)	13.7 (0.2)	1.4 (0.1)	5.6 (0.1)	
75/30/4	plag	7	60.9 (0.5)	24.6 (0.4)	6.9 (0.4)	7.5 (0.3)	33.9 (2.0)
	glass	8	80.0 (0.5)	13.3 (0.4)	1.1 (0.1)	5.6 (0.1)	
75/30/7	plag	7	61.3 (0.4)	24.4 (0.2)	6.7 (0.4)	7.5 (0.2)	33.0 (1.6)
	glass	8	82.3 (0.4)	11.9 (0.2)	0.8 (0.1)	5.0 (0.3)	
75/30/17	plag	7	61.8 (1.3)	24.1 (0.9)	6.7 (0.5)	7.4 (0.2)	33.3 (1.8)
	glass	6	81.8 (0.4)	12.1 (0.4)	0.8 (0.2)	5.3 (0.1)	

**Table 3.3** : Chemical compositions of the phases. *Suite*.

Run # <sup>a</sup>	Phase <sup>b</sup>	n <sup>c</sup>	SiO <sub>2</sub> <sup>d</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d</sup>	CaO <sup>d</sup>	Na <sub>2</sub> O <sup>d</sup>	An (mol%) <sup>e</sup>
50/1200/0	glass	7	78.3 (0.1)	14.1 (0.2)	1.8 (0.1)	5.9 (0.1)	
50/1200/0.25	plag	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>
	glass	7	78.3 (0.2)	14.3 (0.1)	1.8 (0.1)	5.6 (0.2)	
50/1200/1	plag	5	63.6 (0.9)	22.9 (0.5)	6.2 (0.3)	7.3 (0.3)	32.1 (1.3)
	glass	6	78.3 (0.2)	14.3 (0.1)	1.8 (0.1)	5.6 (0.2)	
50/1200/2	plag	7	63.0 (0.6)	23.5 (0.3)	6.2 (0.2)	7.3 (0.3)	32.0 (1.2)
	glass	9	78.6 (0.4)	14.2 (0.3)	1.7 (0.1)	5.5 (0.5)	
50/1200/5	plag	8	62.9 (1.2)	21.0 (0.6)	5.4 (0.4)	7.9 (0.3)	27.6 (1.4)
	glass*	1	81.4	11.9	0.7	5.9	
50/1200/17	plag	7	62.6 (0.5)	23.6 (0.3)	5.6 (0.4)	8.2 (0.2)	27.4 (1.8)
	glass*	7	82.6 (0.5)	11.7 (0.9)	0.6 (0.3)	5.1 (0.3)	
50/150/0	glass	16	78.4 (0.3)	13.9 (0.2)	1.8 (0.1)	5.9 (0.2)	
50/150/2	plag	7	63.2 (1.1)	23.2 (0.8)	6.1 (0.4)	7.5 (0.2)	31.0 (1.6)
	glass	7	78.6 (0.3)	14.3 (0.2)	1.7 (0.1)	5.5 (0.4)	
50/150/4	plag	8	61.3 (0.8)	23.4 (0.5)	5.6 (0.4)	8.0 (0.2)	27.7 (1.8)
	glass*	7	81.6 (0.8)	12.6 (0.6)	0.7 (0.1)	5.1 (0.3)	
50/150/17	plag	7	63.0 (0.4)	23.3 (0.4)	5.1 (0.2)	8.6 (0.2)	24.6 (1.1)
	glass*	8	82.9 (0.3)	11.6 (0.3)	0.4 (0.1)	5.1 (0.1)	
50/30/0	glass	20	78.5 (0.2)	14.0 (0.2)	1.8 (0.1)	5.8 (0.2)	
50/30/2	plag	7	63.2 (0.8)	23.2 (0.5)	6.0 (0.3)	7.6 (0.1)	30.5 (1.2)
	glass	6	78.9 (0.6)	14.1 (0.4)	1.4 (0.1)	5.5 (0.2)	
50/30/4	plag	5	63.6 (0.5)	22.9 (0.3)	5.6 (0.2)	7.9 (0.3)	28.0 (1.1)
	glass*	6	79.4 (0.3)	14.0 (0.2)	1.0 (0.1)	5.7 (0.1)	
50/30/7	plag	7	62.9 (0.6)	23.5 (0.4)	5.8 (0.4)	7.8 (0.2)	28.9 (1.7)
	glass*	6	81.2 (0.6)	12.7 (0.5)	0.7 (0.1)	5.4 (0.1)	
50/30/17	plag	6	63.2 (0.9)	23.4 (0.6)	5.3 (0.3)	8.0 (0.2)	26.6 (1.6)
	glass*	6	82.8 (0.4)	11.7 (0.2)	0.4 (0.1)	5.0 (0.2)	
25/1200/2	plag	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>
	glass*	5	78.5 (0.2)	14.2 (0.1)	1.6 (0.1)	5.7 (0.2)	

<sup>a</sup>Run number as in Tables 3.1 and 3.2.

<sup>b</sup>Phase is either plagioclase (plag) or residual glass (glass); \* marks the presence of a silica phase.

<sup>c</sup>n gives the number of analyses.

<sup>d</sup>Contents of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, and Na<sub>2</sub>O in wt %, with statistical error in brackets; glasses recalculated on anhydrous basis.

<sup>e</sup>Anorthite content of the plagioclase in mol %, with statistical error in brackets.

*nd* for not determined.

### ***Crystallization at $P_f \geq 140$ MPa ( $\Delta T_{eff} \leq 25^\circ\text{C}$ )***

The samples quenched at  $P_f \geq 140$  MPa were decompressed at a rate of 1200 MPa/h. For a duration of 3 days at  $P_f = 160$  MPa,  $N_a$  reaches  $138 \text{ mm}^{-2}$ ,  $\Phi$  is below 1 %, and  $L/2$  is  $\sim 33 \text{ }\mu\text{m}$ . After 7 days at  $P_f = 140$  MPa,  $N_a$  has a value of  $22 \text{ mm}^{-2}$ ,  $\Phi$  is below 1 %, and  $L/2$  is  $\sim 67 \text{ }\mu\text{m}$ . At both  $P_f$ , plagioclase crystals are compact (fully-crystallized) rectangular prisms (Figure 3.3a-b) with axis dimensions of  $1\sqrt{5}\sqrt{10}$ .

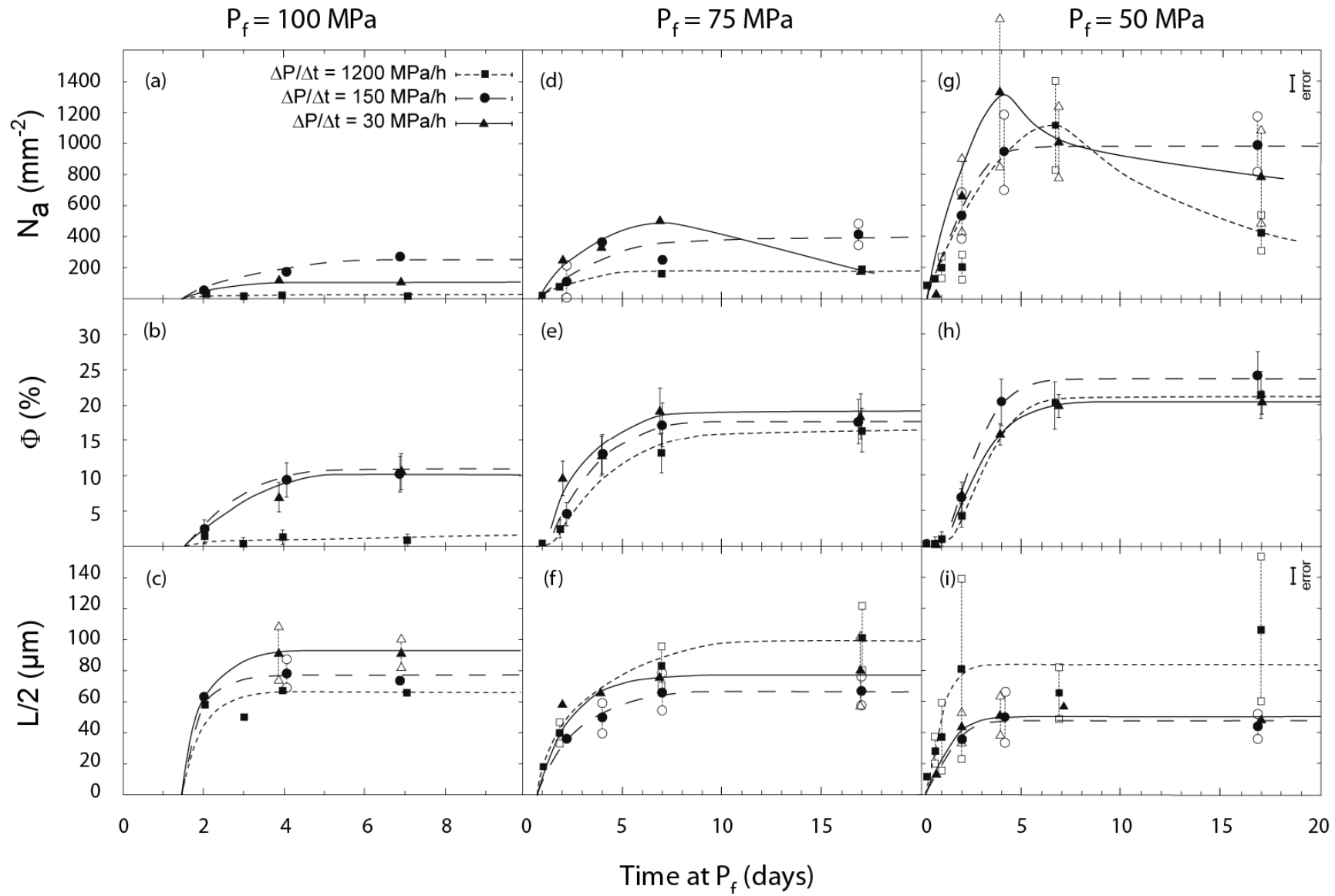
Plagioclase composition is  $An_{43\pm 1}$  and  $An_{42\pm 2}$  when crystallized at 160 and 140 MPa, respectively, and the residual glasses have  $SiO_2$  contents of 78-79 wt %, which are very close to the liquidus composition.

***i) Crystallization at  $P_f = 100$  MPa ( $\Delta T_{eff} \sim 55^\circ C$ )***

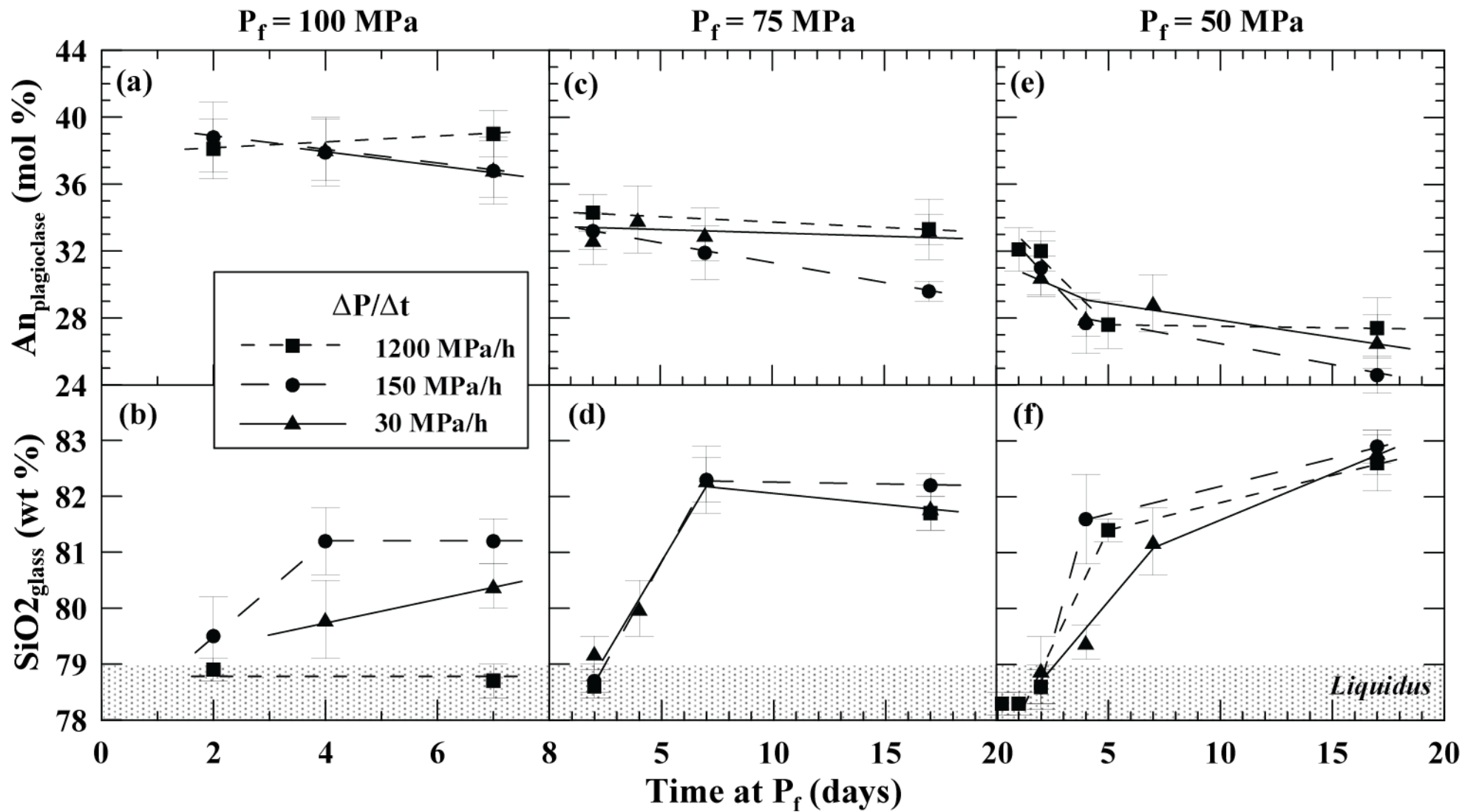
Nucleation occurs between 1 and 2 days at 100 MPa (Table 3.2). Samples decompressed at a rate of 1200 MPa/h show  $N_a$  below  $50 \text{ mm}^{-2}$ , whereas reaching 100 and  $\sim 300 \text{ mm}^{-2}$  for decompression rates of 30 and 150 MPa/h, respectively (Figure 3.4a).

Samples decompressed at a rate of 1200 MPa/h have  $\Phi$  remaining below 2 % (Figure 3.4b). For slower decompression rates,  $\Phi$  significantly increases during 2-3 days following nucleation and reaches a plateau at  $\sim 10$  %. Plagioclase L/2 increases during 2-3 days after nucleation and reaches a plateau value increases from 65 to 95  $\mu\text{m}$  with decompression rate decreasing from 1200 to 30 MPa/h (Figure 3.4c). Plagioclases are rectangular prisms with hollow shapes (Figure 3.3c, m-o), with crystal axis dimensions about  $1\sqrt{5}\text{-}10\sqrt{10}$  (Table 3.2).

Plagioclase composition at  $P_f = 100$  MPa is  $An_{37-39}$ , regardless of  $\Delta P/\Delta t$  and duration at  $P_f$  (Figure 3.5a). Residual glasses, however, show  $\Delta P/\Delta t$ -dependent compositions. The samples decompressed at 1200 MPa/h have glass  $SiO_2$  content comparable to the liquidus composition, i.e. 78-79 wt %, whereas those decompressed at rates of 30 and 150 MPa/h contain  $SiO_2$  up to  $\sim 81$  wt % (Figure 3.5b).



**Figure 3.4 :** Evolution of  $N_a$ ,  $\Phi$ , and  $L/2$  as a function of  $\Delta P/\Delta t$  and duration at  $P_f$ , for  $P_f = 100$  MPa (a-c), 75 MPa (d-f), and 50 MPa (g-i); All data have been fitted using square roots of time functions followed by a plateau value;  $\Phi$  data in (e) and (h) show starting exponential laws; Error bars give the statistical uncertainties and are included in symbol size when not visible, except for (g) and (i) in which error is given in the upper right corner; In (g) and (i), open symbols show the results of the counting methods A and B, as described in Figure 3.1.



**Figure 3.5 :** Compositions of plagioclase (molar anorthite content) and residual glass ( $SiO_2$  content) as a function of  $\Delta P/\Delta t$  and duration at  $P_f$ , for  $P_f = 100$  MPa (a-b),  $75$  MPa (c-d), and  $50$  MPa (e-f).

### ***Crystallization at $P_f = 75$ MPa ( $\Delta T_{eff} \sim 80^\circ\text{C}$ )***

At  $P_f = 75$  MPa, the nucleation delay is between 0.5 and 1 day (Table 3.2). For the three decompression rates,  $N_a$  increases during about 6 days after nucleation. For decompression rates of 1200 and 150 MPa,  $N_a$  reaches a plateau value of  $\sim 200$  and  $400 \text{ mm}^{-2}$ , respectively. For the slower decompression rate of 30 MPa/h, however,  $N_a$  reaches a maximum value of  $\sim 500 \text{ mm}^{-2}$  and decreases to  $\sim 200 \text{ mm}^{-2}$  at 17 days (Figure 3.4d).

Regardless of decompression rate,  $\Phi$  increases during  $\sim 6$  days following nucleation before reaching a plateau value between 15 and 20 % (Figure 3.4e).  $L/2$  reaches plateau values between 65 and 100  $\mu\text{m}$  for decompression rates between 30 and 1200 MPa/h (Figure 3.4f). Plagioclases have hollow acicular morphologies (Figure 3.3d-f, p-r), with axis proportions around 1\3-4\9-10 (Table 3.2).

After decompression at rates of 1200 and 30 MPa/h, plagioclase composition is  $\text{An}_{32-35}$ , regardless of anneal duration, whereas the sample decompressed at 150 MPa/h shows  $\text{An}_{30}$  after 17 days (Figure 3.5c). The  $\text{SiO}_2$  contents of the residual glasses reach a plateau value of  $\sim 82$  wt % after 7 days (Figure 3.5d).

### ***ii) Crystallization at $P_f = 50$ MPa ( $\Delta T_{eff} \sim 110^\circ\text{C}$ )***

Runs carried out at  $P_f = 50$  MPa with anneal durations  $< 1$  day suggest nucleation onset within 6 h following decompression ( $\Delta P/\Delta t$  of 1200 MPa/h; Table 3.2).  $N_a$  drastically increases during 4-5 days before reaching a maximum value around  $1000-1300 \text{ mm}^{-2}$ . For decompression rates of 1200 and 30 MPa/h,  $N_a$  further decreases to  $\sim 400$  and  $700 \text{ mm}^{-2}$  at 17 days, respectively, whereas  $N_a$  is maintained for the 150-MPa/h series (Figure 3.4g). Counting crystals following method A (lowest values of  $N_a$ ; Figure 3.1) does not change the fact that these curves pass through a maximum and further decreases, but the effect is reduced.

The time evolution of  $\Phi$  does not vary within error as a function of  $\Delta P/\Delta t$ , increasing during  $\sim 7$  days before reaching a plateau value between 18 and 22 % (Figure 3.4h).  $L/2$  increases during  $\sim 4$  days before reaching a plateau value of  $\sim 55 \mu\text{m}$  for the samples decompressed at 30 and 150 MPa/h and  $\sim 85 \mu\text{m}$  for the 1200-MPa/h series (Figure 3.4i). Counting crystals following method B (lowest values of  $L/2$ ; Figure 3.1) would significantly reduce the size difference between the series (Figure 3.4i), but the crystal size difference is still observable by comparing run 50/1200/17 (Figure 3.3i) with run 50/30/17 (Figure 3.3u). The crystals have hollow either rectangular prism or acicular morphologies (Figure 3.3g-i,s-u), with axis proportions of 1\2.5-3.5\8-10 (Table 3.2).



Plagioclase compositions decrease from An<sub>30-32</sub> at time < 2 days to ~An<sub>24-28</sub> after 4 days (Figure 3.5e). Glass compositions reach 81-82 wt % after 4-7 days and ~83 wt % after 17 days (Figure 3.5f). A silica polymorph crystallizes between 2 and 4 days (Table 3.3), the texture of which, either botryoidal or pervasive, could be cristobalite (Hobblit & Harmon, 1993; Martel & Schmidt, 2003).

### ***iii) Crystallization at $P_f = 25$ MPa ( $\Delta T_{eff} \sim 175^\circ\text{C}$ )***

Four samples have been decompressed at  $P_f = 25$  MPa ( $\Delta P/\Delta t = 1200$  MPa/h) with holding times of 16 h, 1, 2, and 4 days. They display very heterogeneously distributed areas of dendritic plagioclases intermingled with the silica phase (Figure 3.3j-1). Plagioclase textural analysis was particularly difficult due to both the small size and the dendritic nature of the crystals. Our rough estimation for the sample held 2 days at  $P_f$  gives  $\Phi \sim 3_{\pm 2}$  %,  $N_a \sim 1400$  mm<sup>-2</sup>, and  $L/2 \sim 40$   $\mu\text{m}$  (Table 3.2). Plagioclases could not be analyzed by EMP, but the glass contains 78.5 wt % of SiO<sub>2</sub> (Table 3.3), which falls close to the liquidus composition.

## **3.3.3. Empirical crystallization laws**

### ***i) Fit functions of the time evolution of $N_a$ , $\Phi$ , and $L/2$***

In order to provide nucleation and growth laws of plagioclase, the time evolutions of  $N_a$ ,  $\Phi$ , and  $L/2$  have been fitted using simple functions. Despite the fact that simple fit functions may not be constrained by the data as precisely as polynomial fits would do, they have the advantage of being mathematically easily time-derived to obtain nucleation and growth rates. Eventually, this is an acceptable compromise between fitting accuracy and convenience for future modelling of the crystallization rates.

All time evolutions of  $N_a$ ,  $\Phi$ , and  $L/2$  have been fitted by square-root of time functions relieved by a plateau value. At  $P_f = 50$  MPa, the data set performed for anneal durations < 2 days ( $\Delta P/\Delta t = 1200$  MPa/h) suggest that the early time evolution of  $\Phi$  actually follows an exponential law (Figure 3.4h). The data point obtained at  $P_f = 75$  MPa and 1 day could confirm such a trend (Figure 3.4e). However, since we lack complete data set at time < 2 days, we will not further consider this early time evolution of  $\Phi$ . The fitting parameters of the square-root laws for  $N_a$ ,  $\Phi$ , and  $L/2$ , and the time intercept with the plateau value are reported in Table 3.4.

**Table 3.4** : Fitting parameters of the time-dependent evolution curves of  $N_a$ ,  $\Phi$ , and  $L/2$ .

Data points <sup>a</sup>			Square root of time <sup>b</sup>		
$P_f$ (MPa)	parameter	$\Delta P/\Delta t$ (MPa/h)	$f(x) = a \sqrt{(x-t_n)}$		Intercept
			$t_n$ (day)	$a$	$i_{\pm 0.5}$ (day)
100	$N_a$	1200	1.5	0.53	2
		150	1.5	117.20	5
		30	1.5	71.70	4
	$\Phi$	1200	1.5	0.53	2
		150	1.5	4.90	5
		30	1.5	5.41	5
	$L/2$	1200	1.5	52.07	4
		150	1.5	70.32	4
		30	1.5	72.15	4
75	$N_a$	1200	0.7	63.14	5
		150	0.7	128.98	7
		30	0.7	196.68	7
	$\Phi$	1200	1.5	5.51	9
		150	1.5	7.75	8
		30	1.5	8.10	7
	$L/2$	1200	0.7	37.63	9
		150	0.7	26.98	8
		30	0.7	34.44	7
50	$N_a$	1200	0.2	433.81	6
		150	0.2	445.78	4
		30	0.2	634.16	4
	$\Phi$	1200	1.0	8.43	7
		150	1.0	11.13	7
		30	1.0	10.14	7
	$L/2$	1200	0.2	52.31	3
		150	0.2	26.05	4
		30	0.2	29.17	4

<sup>a</sup>From Figure 3.4;

<sup>b</sup>Fitting equation, defined with constant  $a$  and variable  $x$  = time (in days), with boundary conditions of  $t_n$  (nucleation time) and  $i$  (intercept between  $f(x)$  and the plateau value); Note that at  $P_f = 75$  and 50 MPa,  $t_n$  for  $\Phi$  is different than for  $N_a$  or  $L/2$  due to the exponential starting curve (Figure 3.4e-h).

## 3.4. DISCUSSION

### 3.4.1. Equilibrium degassing

The plagioclase stability curve used to constrain  $\Delta T_{\text{eff}}$  entirely depends on the assumption that water exsolution keeps up with decompression through time (equilibrium degassing). Thus, it is crucial to verify this assumption, particularly in light of the fast decompression rates used in this study. In particular, a decompression rate of 1200 MPa/h stands in the side of equilibrium melt water exsolution after [Martel & Schmidt \(2003\)](#), close to equilibrium degassing after [Rutherford \(2008\)](#) (i.e.  $\sim 900$  MPa/h), and in the non-equilibrium degassing side after [Mangan & Sisson \(2000\)](#).

Firstly, we assessed whether melt-bubble equilibrium was maintained with respect to water distribution on the timescale of our experimental decompressions, by measuring glass water contents by the EMP by-difference method (using hydrated glass standards; see section “Experimental and analytical methods”). In order to compare our measurements with water solubility models in rhyolites, we first analyzed the HTND glass hydrated at 200 MPa and 875°C (run 200B), giving  $6.7_{\pm 0.3}$  wt % H<sub>2</sub>O, whereas the model of [Newman & Lowenstern \(2002\)](#) predicts 5.8 wt %. This suggests a  $\sim 1$ -wt% overestimation in our measurements. Water measurements in glass samples quenched just after decompression to  $P_f = 50$  MPa (time = 0 at  $P_f$ ) suggest  $3.5_{\pm 0.5}$ ,  $3.2_{\pm 0.3}$ , and  $3.2_{\pm 0.5}$  wt % for decompression rates of 1200, 150, and 30 MPa/h, respectively (Table 3.5). These results are 0.7-1.0 wt % higher than the value of  $2.5_{\pm 0.2}$  wt % calculated at 875°C and 50 MPa after [Newman & Lowenstern \(2002\)](#), which agrees with the overestimation value previously observed between measurements and calculation. Additionally, these water measurements are comparable within error to those in samples annealed at  $P_f = 50$  MPa for 2 or 17 days (2.6 to 3.5 wt % H<sub>2</sub>O; Table 3.5), for which the long durations are in favor of equilibrium degassing. Thus, we infer that degassing reached equilibrium during decompression duration.

**Table 3.5** : Water degassing conditions.

Run <sup>a</sup>	P <sub>f</sub> (MPa)	Δt (min)	Time at P <sub>f</sub> (day)	Melt H <sub>2</sub> O content <sup>b</sup>		Porosity		
				n	H <sub>2</sub> O (wt %)	N <sub>bubble</sub> (mm <sup>-2</sup> )	P <sup>c</sup> (%)	P <sub>calc</sub> <sup>d</sup> (%)
200B	200	0	6	31	6.7 (0.3)	21	1	0
50/1200/0	50	7.5	0	12	3.5 (0.5)	396	44 (3)	42 (3)
50/1200/2	50	7.5	2	7	2.6 (0.4)	<i>nd</i>	<i>nd</i>	42 (3)
50/1200/17	50	7.5	17	7	3.2 (0.3)	44	6 (3)	42 (3)
50/150/0	50	60	0	8	3.2 (0.3)	295	37 (3)	42 (3)
50/150/2	50	60	2	8	3.5 (0.2)	<i>nd</i>	<i>nd</i>	42 (3)
50/150/17	50	60	17	7	3.2 (0.2)	<i>nd</i>	<i>nd</i>	42 (3)
50/30/0	50	300	0	13	3.2 (0.3)	192	36 (3)	42 (3)
50/30/2	50	300	2	19	3.2 (0.3)	<i>nd</i>	<i>nd</i>	42 (3)
50/30/17	50	300	17	5	3.1 (0.3)	81	4 (3)	42 (3)

<sup>a</sup>Run conditions as in Tables 3.1 and 3.2;

<sup>b</sup>H<sub>2</sub>O content determined by the EMP by-difference method (Devine et al., 1995), with statistical error in bracket; **n** is the number of analyses;

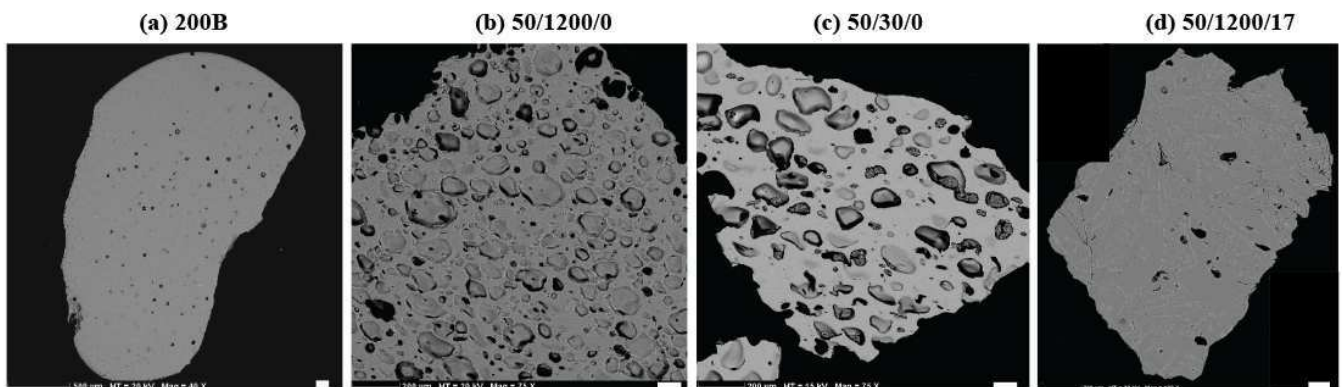
<sup>c</sup>Porosity measured by image analysis;

<sup>d</sup>Porosity calculated at equilibrium after Jaupart & Tait (1990) (see text); Statistical error in bracket; *nd* for not determined.

We calculated the characteristic time,  $t_c$ , required for water to diffuse in melt until equilibrium, following the equation given in Navon et al. (1998):

$$t_c = \delta^2 / (4 * D_w)$$

where  $\delta$  is the average half length between two bubbles and  $D_w$  the water diffusion coefficient in melt. Taking  $\delta$  as the maximum value of 100  $\mu\text{m}$  retrieved from run 50/1200/0 (Figure 3.6b) and  $D_w = 7.4 \mu\text{m}^2/\text{s}$  calculated after Zhang & Behrens (2000) for a melt water content of 2.5 wt %, yields a maximum  $t_c \sim 5.5$  min. This is shorter than the decompression duration of 7.5 min corresponding to the fastest decompression rate of 1200 MPa/h, which may also validate equilibrium water degassing.



**Figure 3.6** : Sample porosity for the starting sample hydrated at 875°C and 200 MPa for 6 days (a), the samples quenched at P<sub>f</sub> = 50 MPa just after decompression (time = 0) at a rate of 1200 MPa/h (b) and 30 MPa/h (c), and the sample quenched after 17 days at P<sub>f</sub> = 50 MPa (d). The white scale bars give 100  $\mu\text{m}$ .

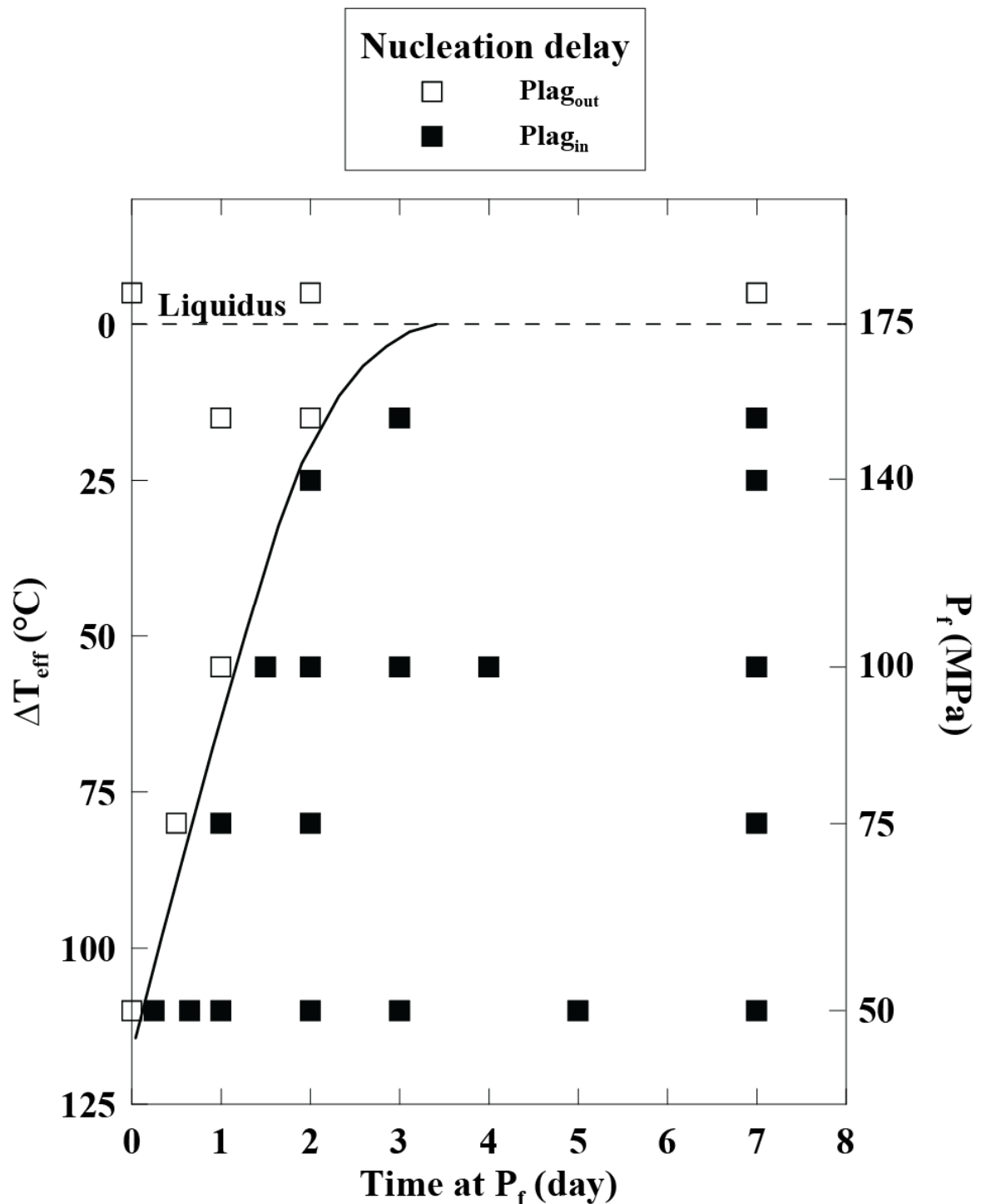
In parallel, we compared the porosity of the sample quenched just after decompression to  $P_f = 50$  MPa at a rate of 1200 MPa/h (Figure 3.6b) with the porosity calculated for equilibrium degassing following the equation of Jaupart & Tait (1990). We measured a porosity of  $44_{\pm 3}$  % and the calculation gives  $42_{\pm 3}$  % [water solubility at 200 and 50 MPa of 5.8 and 2.5 wt %, respectively (Newman & Lowenstern, 2002); melt density of  $2200 \text{ kg/m}^3$  (Knoche et al., 1995) and gas density at 50 MPa and  $875^\circ\text{C}$  of  $99 \text{ kg/m}^3$  (Saul & Wagner, 1989)]. Again, the comparison validates equilibrium degassing. The samples that were quenched just after decompression to 50 MPa at rates of 150 and 30 MPa/h (decompression duration of 1 and 5 h, respectively; Figure 3.6c) show lower bubble contents ( $37_{\pm 3}$  and  $36_{\pm 3}$  %, respectively; Table 3.5) than expected at equilibrium degassing, likely resulting from gas escape during decompression, either by gas channeling or by direct diffusive water loss towards the sample outer rims. After anneal durations of 17 days, the samples show porosities below 10 % (Figure 3.6d).

### 3.4.2. Parameters controlling plagioclase crystallization

#### *i) $\Delta T_{\text{eff}}$ (or $P_f$ )*

*Nucleation lag.*  $\Delta T_{\text{eff}}$  shows a significant effect on the delay of plagioclase nucleation, with a lag decreasing from 2-3 days for  $\Delta T_{\text{eff}} < 25^\circ\text{C}$  to less than 6 hours for  $\Delta T_{\text{eff}} = 110^\circ\text{C}$  (Figure 3.7). Couch et al. (2003) suggested nucleation lags of 4-8 h for  $\Delta T_{\text{eff}} \sim 38^\circ\text{C}$ , but their starting melt contains 1-2 % plagioclases, so that  $\Delta T_{\text{eff}}$  from liquidus must be higher than  $38^\circ\text{C}$  (we actually calculated  $\Delta T_{\text{eff}} \sim 80^\circ\text{C}$ ; see section below “Crystallization regime”). In our experiments, for which degassing equilibrates before crystallization pressure, the nucleation lag is interpreted as the time required for the crystal nucleus to reach critical size. For small undercooling, the critical size is large so that an atom cluster requires a relatively long period of time to reach the required size. In contrast for large undercooling, the critical size of the crystal nucleus is small and atom clusters require shorter time to form a nucleus (Gibb, 1974).

*$N_a$ ,  $\Phi$ , and  $L/2$ .* With increasing  $\Delta T_{\text{eff}}$ , the maximum  $N_a$  values increase following power laws (Figure 3.8a), reflecting progressive dominance of the nucleation process as crystallization pressure decreases. The maximum  $\Phi$  values drastically increases from  $\Delta T_{\text{eff}} \sim 55^\circ\text{C}$  to  $\sim 110^\circ\text{C}$  up to a value of 20-25 % at  $\Delta T_{\text{eff}} \sim 110^\circ\text{C}$  (Figure 3.8b) that must be close to equilibrium, as expected from phase equilibrium data in rhyolitic melts (water-saturated conditions; e.g. Couch et al., 2003; Martel, 2012).



**Figure 3.7 :** Plagioclase nucleation delay plotted from the crystal-bearing and crystal-free samples as a function of  $\Delta T_{\text{eff}}$  ( $\Delta P/\Delta t = 1200 \text{ MPa/h}$ ).

*Composition.* The An decrease of the plagioclase equilibrium composition, from An<sub>43</sub> at  $P_f = 160 \text{ MPa}$  to An<sub>24-28</sub> at  $P_f = 50 \text{ MPa}$  (Figure 3.5a,c,e; Table 3.3), is in agreement with the trend expected from phase equilibrium data in rhyolitic melts (water-saturated conditions; e.g. Couch et al., 2003; Martel, 2012).

*Morphology.* Plagioclase crystal morphology markedly depends on  $\Delta T_{\text{eff}}$  (Figure 3.8). For  $\Delta T_{\text{eff}} < 40^\circ\text{C}$ , plagioclases show compact tabular/rectangular habits, which is in good agreement with the results of either cooling-induced plagioclase crystallization from plagioclastic melts (Lofgren, 1974; Muncill & Lasaga, 1987, 1988) or decompression-induced crystallization (single-step decompression experiments, SDE; Hammer & Rutherford, 2002; Couch et al., 2003). We reported skeletal/hollow morphologies for  $40 < \Delta T_{\text{eff}} < \sim 150^\circ\text{C}$  (at least  $> 110^\circ\text{C}$ ), either as rectangular prisms for  $40 < \Delta T_{\text{eff}} < 80^\circ\text{C}$  or acicular habits for  $80 < \Delta T_{\text{eff}} < \sim 150^\circ\text{C}$ . This  $\Delta T_{\text{eff}}$  range is drastically higher than the range of  $40\text{--}60^\circ\text{C}$  reported for skeletal habits in cooling-induced plagioclase crystallization (Lofgren, 1974; Muncill & Lasaga, 1987, 1988). Yet, it agrees with crystallizations in SDE (Hammer & Rutherford, 2002; Couch et al., 2003) and in phase equilibrium from water-saturated rhyolitic melts (Martel, 2012). Similarly, we find dendritic crystal shapes for  $\Delta T_{\text{eff}} > \sim 150^\circ\text{C}$ , which is a far higher value than the range of  $60\text{--}80^\circ\text{C}$  reported for cooling-induced crystallization, but agrees with crystallization in SDE or phase equilibria. Therefore, our results confirm that plagioclase morphologies resulting from crystallization driven by cooling ( $\Delta T$ ) do not compare to those resulting from isothermal melt dehydration/decompression ( $\Delta T_{\text{eff}}$ ). However, the different studies that dealt with plagioclase crystallization driven by melt dehydration all agree on the relationship between  $\Delta T_{\text{eff}}$  and crystal morphology (Hammer & Rutherford, 2002; Couch et al., 2003; Martel, 2012).

### ***ii) Plagioclase Ostwald ripening***

In most samples, the time evolution of  $N_a$  at  $P_f$  rapidly reaches a steady state. Yet, the sample decompressed at 30 MPa/h to  $P_f = 75$  MPa (Figure 3.4d) and the samples decompressed at 30 and 1200 MPa/h to  $P_f = 50$  MPa/h (Figure 3.4g) show a decrease of  $N_a$  after having reached a maximum value.

One may invoke a process of Ostwald ripening, by which large crystals grow with time at the expense of smaller ones that dissolve, in order to reduce the excess energy associated with solid/liquid interfaces. During Ostwald ripening, the decrease of  $N_a$  is commonly accompanied by an increase of crystal size. Yet, Cabane et al. (2005) observed that for Ostwald ripening of plagioclase crystals in silicate melts, crystal size is rapidly buffered, an observation that may be met by our experiments (Figure 3.4f,i).

Ostwald ripening in silicate melts has mostly been interpreted as being controlled by a surface nucleation process at the crystal/liquid interface (Cabane et al., 2005). We propose that the occurrence of Ostwald ripening results from the high  $N_a$  generated at  $P_f \leq 75$  MPa. For instance, at

$P_f = 50$  MPa, there must be a critical  $N_a$  around  $1000 \text{ mm}^{-2}$  above which Ostwald ripening is favored by short crystalline inter-distances.

### *iii) Pre-crystallization decompression*

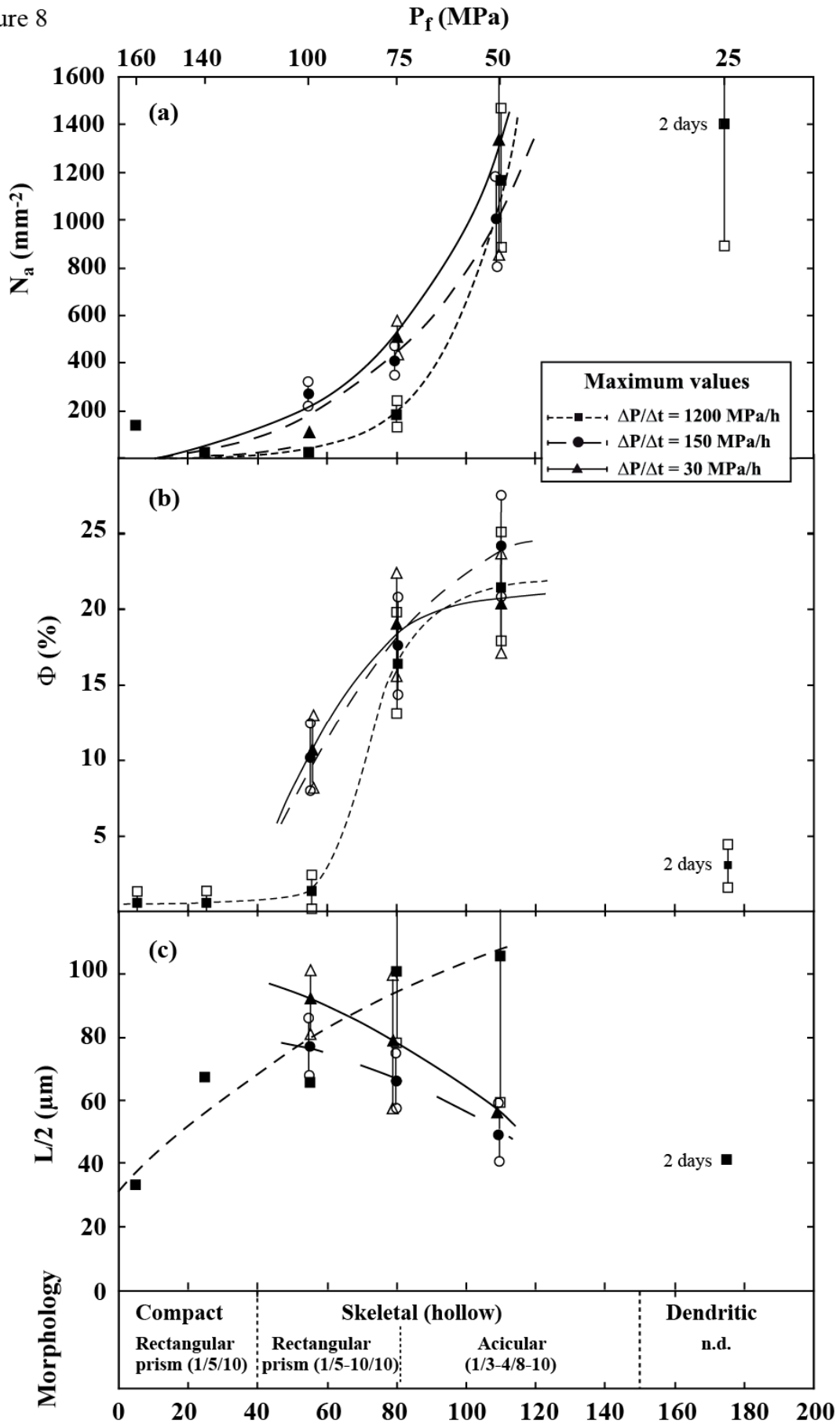
The evolution of  $N_a$ ,  $\Phi$ ,  $L/2$ , and composition with  $\Delta T_{\text{eff}}$  mostly follow the same trends within errors as a function of  $\Delta P/\Delta t$ . Yet, in details, there is a tendency for the samples decompressed at a rate of 1200 MPa/h to show lower  $N_a$  and lower  $\Phi$  than for the samples decompressed at rates of 30 and 150 MPa/h (Figures 3.8a-b).  $\Phi$  is particularly low at  $P_f = 100$  MPa, resulting in residual glasses clearly depleted in  $\text{SiO}_2$  (Figure 3.5b). The 1200-MPa/h series display a positive correlation between  $L/2$  and  $\Delta T_{\text{eff}}$ , with a maximum value expected at  $\Delta T_{\text{eff}} \geq 110^\circ\text{C}$ . In contrast, the 30- and 150-MPa/h series would have a maximum  $L/2$  for  $\Delta T_{\text{eff}} \leq 55^\circ\text{C}$  (Figure 3.8c). Overall, low  $N_a$ , low  $\Phi$ , and dominance of growth regime up to high  $\Delta T_{\text{eff}}$  could reveal nucleation difficulties at small  $\Delta T_{\text{eff}}$  in the samples decompressed at 1200 MPa/h.

Previous studies reported an absence of clear relationship between pre-crystallization decompression rate and plagioclase composition (Castro & Gardner, 2008; Brugger & Hammer, 2010), which is a result also met by our data (Figure 3.5). Nevertheless, insignificant or positive correlations between  $N_a$  and pre-crystallization decompression rate have been suggested (Couch et al., 2003; Martel & Schmidt, 2003; Martel, 2012). In particular, the experiments performed in Martel (2012), which have many similarities with the present ones (same experimental device, crystal-free and water-saturated starting samples, close run temperature and pressures, similar decompression rates, and plagioclase as the major crystallizing phase), reported a positive correlation between  $N_a$  and pre-crystallization decompression rate. The primary difference between these observations and our experiments is melt composition. Namely, compared to the 4-elements bearing HTND, the synthetic rhyolite in Martel (2012), as well as in Couch et al. (2003) and Martel & Schmidt (2003), contains 5 additional elements (Fe, Mg, Mn, K, Ti) that could influence melt/crystal surface tensions and result in nucleation behaviors different from that observed in compositionally more simple systems (Müller et al., 1992).

However, we do not see crystallization differences between the samples decompressed at rates of 30 and 150 MPa/h, suggesting that only 1200-MPa/h series behave differently. Therefore, we speculate that such a high decompression rate generates atomic structural arrangements in melt that may be different (less relaxed?) from those in melts decompressed more slowly, which may further modify the solid/liquid interfaces and nucleation conditions.



Figure 8



**Figure 3.8 :** Evolution of  $N_a$  (a),  $\Phi$  (b), and  $L/2$  (c) as a function of  $\Delta T_{\text{eff}}$  and  $\Delta P/\Delta t$ . Data points are the maximum values given in Figure 3.4.

### 3.4.3. Crystallization kinetics

Rates of nucleation (I) and growth (U) have been obtained by time-derivatives of the square-root functions fitting the  $N_a$  and  $L/2$  data, respectively, the equation of which are given in Table 3.4. In comparison to the crystallization rates commonly determined by integrating two data points over a given period of time (e.g. Couch et al., 2003; Hammer & Rutherford, 2002; Brugger & Hammer, 2010), function derivatives have the advantages of (i) providing rates at any time and (ii) being particularly well-suited to rate modelling issue.

#### *i) Effect of $\Delta T_{eff}$ on nucleation rate (I)*

The time evolution of I passes through a maximum value,  $I_{max}$ , at the very beginning of nucleation and drastically decreases with time (Figure 3.9a-c).  $I_{max}$  increases from  $\sim 10^{-3} \text{ mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  for  $\Delta T_{eff} \sim 55^\circ\text{C}$  (except in the 1200-MPa/h series that suffer nucleation difficulty) to  $\sim 10^{-2} \text{ mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  for  $\Delta T_{eff} \sim 110^\circ\text{C}$  (Table 3.6), highlighting the progressive domination of the nucleation process towards high  $\Delta T_{eff}$ . This positive correlation between  $I_{max}$  and  $\Delta T_{eff}$  is in agreement with the conclusions of Fenn (1977) and Swanson (1977), who documented an increase in alkali-feldspar nucleation rate with decreasing water content in granitic systems (that is, decreasing  $P_f$  for water-saturated melts). Our results are also in agreement with the decompression-induced incremental  $I_{max}$  reported in Couch et al. (2003) (Figure 3.10a).

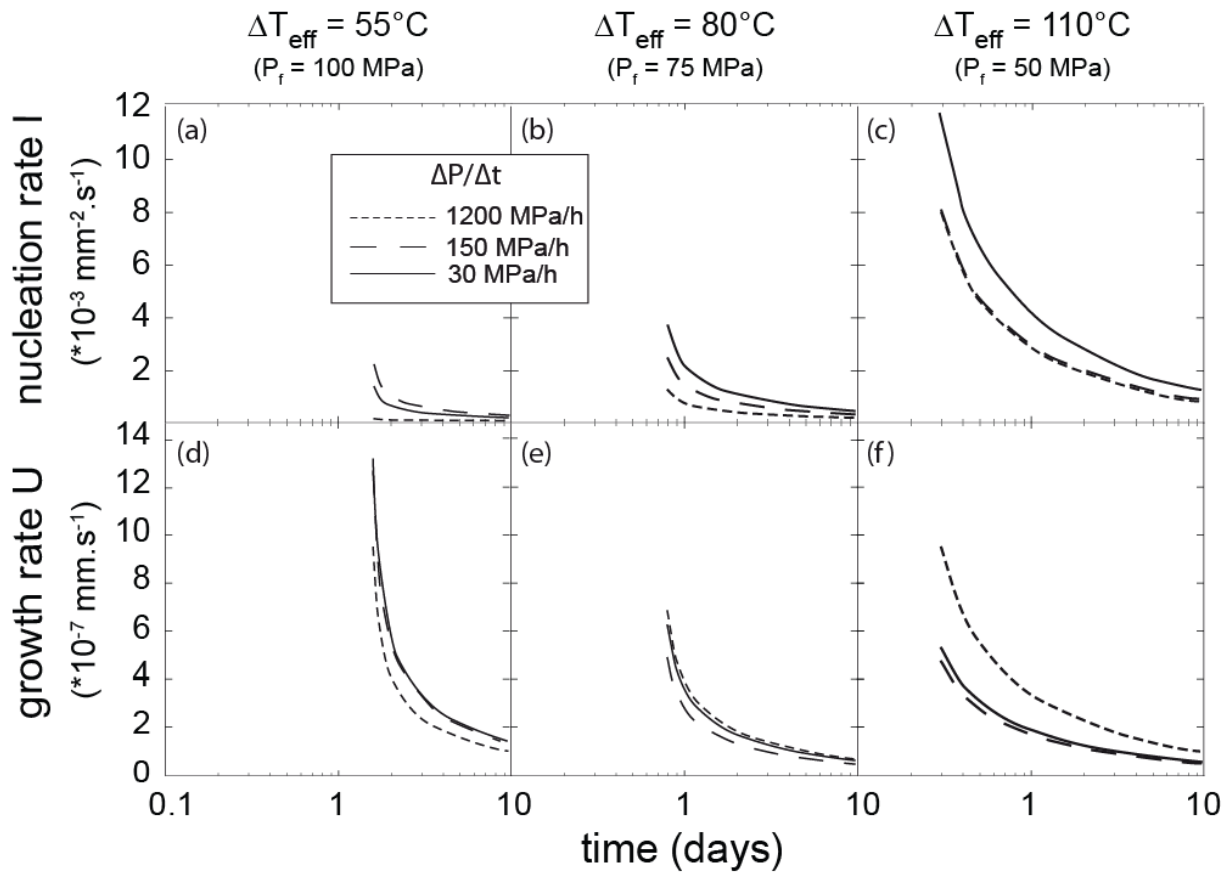
**Table 3.6 :** Maximum nucleation and growth rates.

$\Delta T_{eff}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$I_{max} \times 10^{-3} (\text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})^a$			$U_{max} \times 10^{-7} (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})^a$		
	1200 <sup>b</sup>	150 <sup>b</sup>	30 <sup>b</sup>	1200 <sup>b</sup>	150 <sup>b</sup>	30 <sup>b</sup>
55	0.01	2.1	1.3	9.5	12.9	13.2
80	1.2	2.5	3.6	6.9	4.9	6.3
110	8.2	7.9	11.6	9.6	4.8	5.3

<sup>a</sup>Maximum nucleation and growth rates deduced from the derivatives of the square-root functions for  $N_a$  and  $L/2$ , respectively, given in Table 3.4.

<sup>b</sup>Pre-crystallization decompression rates in MPa/h.

Nucleation delays and rates reported in Figure 3.9 suggest that magma decompressed to low pressure (high  $\Delta T_{eff}$ ) nucleates microlites early (within the first hour) and massively, thus drastically changes the physicochemical and rheological properties of the magma. In contrast, a melt rapidly decompressed to a relatively high final pressures (low  $\Delta T_{eff}$ ) only crystallizes few microlites after 1-2 days, which little affect magma rheology. These few microlites, however, may act as preferential sites for future growth-dominated crystallization at lower pressures.

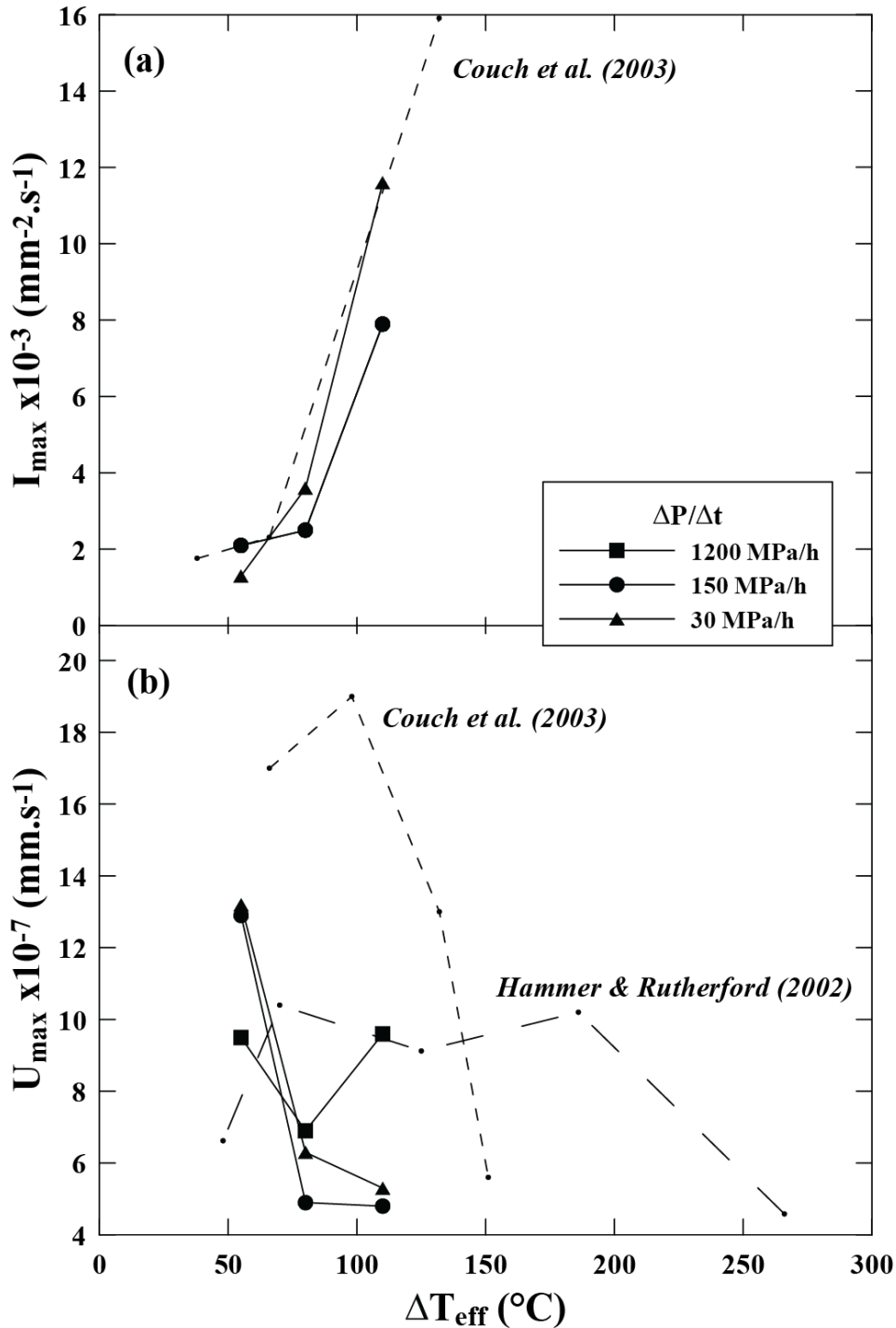


**Figure 3.9 :** Plagioclase nucleation rate,  $I$  (a-c) and growth rate,  $U$  (d-f), calculated from time-derivatives of the  $N_a$  and  $L/2$  fit functions given in Table 3.4, respectively. Note the  $I$  and  $U$  dependence on crystallization duration at  $P_f$  and  $\Delta T_{\text{eff}}$ .

### ii) Effect of $\Delta T_{\text{eff}}$ on growth rate ( $U$ )

Similarly to  $I$ , the time evolution of  $U$  passes through a sharp maximum,  $U_{\text{max}}$ , and further decreases with time (Figure 3.9d-f). In contrast to  $I_{\text{max}}$ ,  $U_{\text{max}}$  decreases with  $\Delta T_{\text{eff}}$ , from  $\sim 10^{-6}$  mm.s $^{-1}$  for  $\Delta T_{\text{eff}} \sim 55^\circ\text{C}$  to  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  mm.s $^{-1}$  for  $\Delta T_{\text{eff}} \sim 110^\circ\text{C}$  (with the exception of the 1200-MPa/h series in which crystal sizes were particularly difficult to define, potentially leading to enlarged errors on  $U$ ). Our  $U_{\text{max}}$  are 1 to 4 log units higher than the range of  $10^{-7}$  to  $10^{-10}$  mm.s $^{-1}$  previously estimated for groundmass plagioclase growth rates in intermediate to silicic rocks (Cashman, 1988; Cashman, 1992; Geschwind & Rutherford, 1995; Gardner et al., 1998; Hammer et al., 1999; Cashman & Blundy, 2000; D’Oriano et al., 2005; Brugger & Hammer, 2010). The discrepancy mainly results from the fact that we calculated growth rates from the 10 longest crystals, whereas previous authors mostly calculated mean values on the whole crystal population. Regardless, our  $U_{\text{max}}$  are of the order of magnitude of those determined by Hammer & Rutherford (2002) and Couch et al. (2003), both authors having calculated time-integrated  $U_{\text{max}}$  from the 10 longest crystals. However, both studies reported  $U_{\text{max}}$  at  $\Delta T_{\text{eff}} > 55^\circ\text{C}$ , whereas our curves would suggest  $U_{\text{max}}$  at  $\Delta T_{\text{eff}} < 55^\circ\text{C}$  (Figure 3.10b). The fact that the kinetic regime dominated by growth is

extended to the small  $\Delta T_{\text{eff}}$  in our study may be related to the crystal-free nature of our starting glasses, for which growth is precisely detected. In contrast, the initial plagioclase crystals in the starting samples of [Hammer & Rutherford \(2002\)](#) and [Couch et al. \(2003\)](#) may take parts of crystallization by surrounding crystal growth, which is not further counted as such (since only newly-formed crystals are taken into account in these studies).



**Figure 3.10 :** Maximum rates of nucleation,  $I_{\text{max}}$  (a) and growth,  $U_{\text{max}}$  (b) as a function of  $\Delta T_{\text{eff}}$ . For comparison, time-integrated  $I_{\text{max}}$  and  $U_{\text{max}}$  calculated for single-step decompressions followed by isobaric crystallization steps are reported from the literature ([Hammer & Rutherford, 2002](#); [Couch et al., 2003](#), for a time interval of 1-4 h).

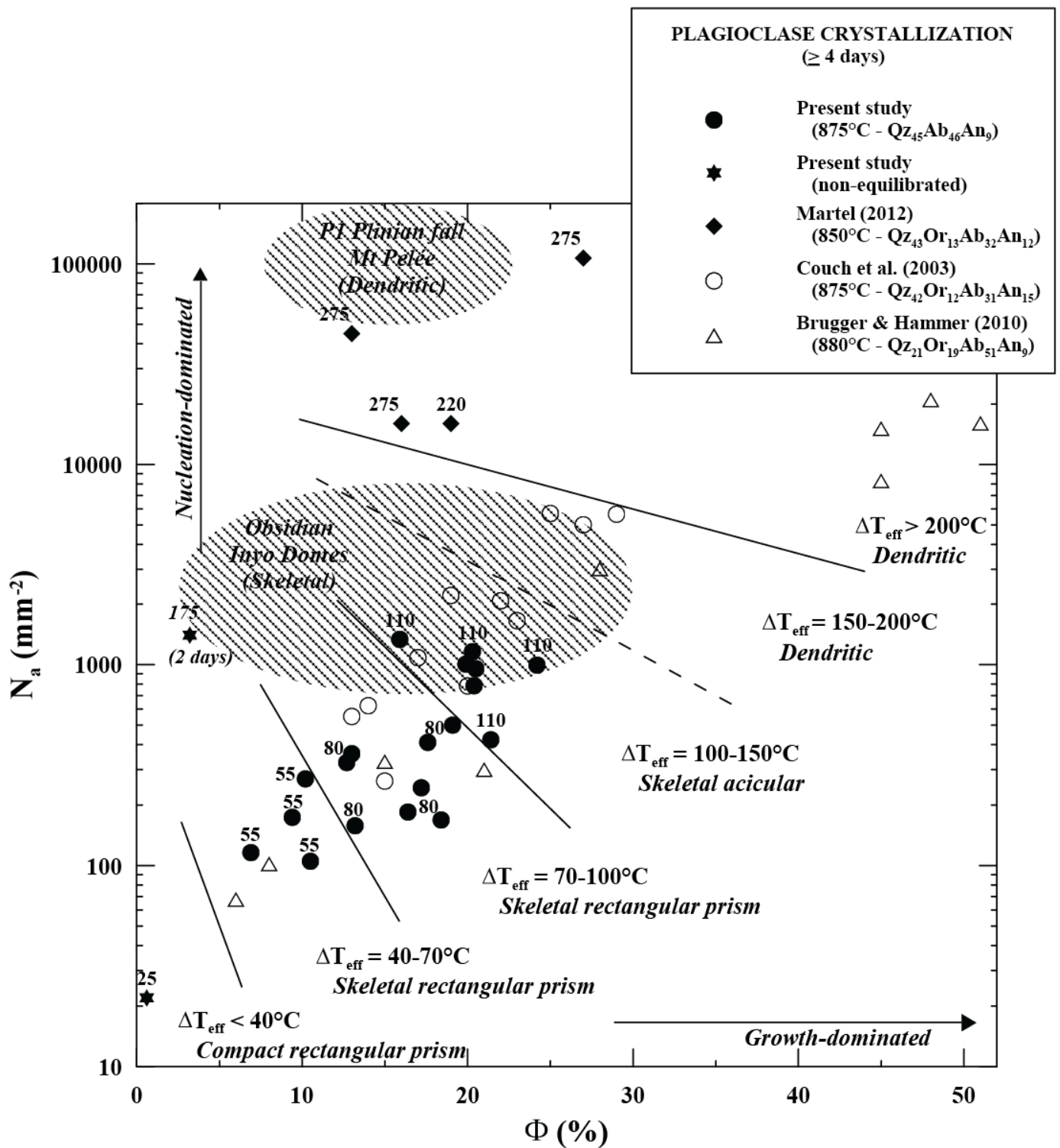
### 3.4.4. Crystallization regime

Plotting the experimentally-determined  $N_a$  versus  $\Phi$ , together with data from single-step decompression experiments from Couch et al. (2003), Martel (2012), and Brugger & Hammer (2010; their "anneal" runs that have been rapidly decompressed from initial pressure), defines an exponential correlation for  $\Delta T_{\text{eff}}$  up to  $\sim 200^\circ\text{C}$  (Figure 3.11). For  $\Delta T_{\text{eff}} > 200^\circ\text{C}$ , the data show scattering in  $\Phi$ , from 10-30 % (Martel, 2012) to 45-50 % (Brugger & Hammer, 2010). This shift at low crystallization pressure may reflect temperature and melt composition effects on crystallinity, since Brugger & Hammer (2010) performed experiments at  $880^\circ\text{C}$  starting with a normative-Qz<sub>21</sub> bulk sample, whereas at  $850^\circ\text{C}$  and with a normative-Qz<sub>43</sub> in Martel (2012).

Thus, providing temperature and composition (normative Qz content) compare to those reported here, evaluating  $N_a$ ,  $\Phi$ , and crystal morphology from either experimental or natural samples provides means to assess both,  $\Delta T_{\text{eff}}$  prevailing during isobaric crystallization and plagioclase liquidus temperature or pressure (Figure 3.11).

For instance, the plagioclase liquidus of Aniakchak rhyodacite used in the decompression experiments of Brugger & Hammer (2010) has been determined through phase equilibrium experiments by Larsen (2006). Plotting  $N_a$ - $\Phi$  data from Brugger & Hammer (2010)'s experiments at  $P_f = 5, 26, 45,$  and  $87$  MPa suggests crystallization under  $\Delta T_{\text{eff}} > 200, \sim 175, \sim 85,$  and  $\sim 55^\circ\text{C}$ , respectively (Figure 3.11). From magma temperature ( $880^\circ\text{C}$ ; Larsen, 2006) and  $\Delta T_{\text{eff}}$ , we can deduce plagioclase liquidus temperatures of  $> 1080, \sim 1055, \sim 965,$  and  $\sim 935^\circ\text{C}$  at respective  $P_f$ . Because plagioclase liquidus curves parallel in the pressure-temperature space (water saturation; Figure 3.2), extrapolation of these liquidii to  $\Delta T_{\text{eff}} = 0^\circ\text{C}$  suggests a plagioclase liquidus pressure of  $\sim 150$  MPa at  $880^\circ\text{C}$ . This finding nicely compares with the plagioclase liquidus pressure at  $880^\circ\text{C}$  determined by Larsen (2006), giving confidence in using  $\Delta T_{\text{eff}}$ -constrained  $N_a$ - $\Phi$  plots to deduce plagioclase liquidus locations.

In the experiments of Couch et al. (2003), the plagioclase liquidus temperature of Soufriere Hill's interstitial rhyolitic melt is not precisely known because the pre-decompression starting melts already contains 1-2 vol % plagioclases. Assuming  $N_a$  compares with our crystal-free melts (at least  $I_{\text{max}}$  compare; Figure 3.10a), we can propose plagioclase liquidus temperatures of  $> 1075^\circ\text{C}$  at 50 MPa to  $\sim 960^\circ\text{C}$  at 125 MPa, using our  $\Delta T_{\text{eff}}$ -constrained  $N_a$ - $\Phi$  plot. Extrapolating these liquidus temperatures to  $\Delta T_{\text{eff}} = 0^\circ\text{C}$  yields a plagioclase saturation pressure of  $\sim 210$  MPa at  $875^\circ\text{C}$  (which approximately leads to adding  $\sim 40^\circ\text{C}$  to the  $\Delta T_{\text{eff}}$  reported in Couch et al., 2003).



**Figure 3.11 :** Textural evolution of plagioclase as a function of  $\Delta T_{\text{eff}}$  (for crystallization durations  $\geq 4$  days). Plain symbols represent crystallization from pure melts, whereas open symbols characterize pre-decompression melts containing 1-2 % plagioclases. Point labels give  $\Delta T_{\text{eff}}$  (in °C), delimiting areas of iso- $\Delta T_{\text{eff}}$  for which crystal morphology is compact, skeletal, or dendritic. Plain circles are from Table 3.2, without the data at  $\Delta P/\Delta t = 1200$  MPa/h and  $\Delta T_{\text{eff}} = 55^\circ\text{C}$ , for which crystallization difficulties have been reported. The data at  $\Delta T_{\text{eff}} = 25^\circ\text{C}$  ( $P_f = 140$  MPa, 7 days) has been added as a non-equilibrated sample. Dashed area report natural microlite data from P1 Plinian eruption at Mt Pelée (Martel & Poussineau, 2007) and obsidians from Inyo Domes (Castro & Mercer, 2004; Castro & Gardner, 2008).

### **3.5. APPLICABILITY TO VOLCANIC SYSTEMS**

The empirically-derived nucleation and growth laws provide time information on the decompression-induced isobaric crystallization of plagioclases from a silica-rich melt ( $\text{SiO}_2 > 75$  wt %). In particular, we provide plagioclase nucleation lags (Figure 3.7) and rates of nucleation and growth as a function of  $\Delta T_{\text{eff}}$  (Figure 3.10). In turn, these results represent experimental clues to back-track  $\Delta T_{\text{eff}}$  conditions and plagioclase liquidus temperatures prevailing during crystallization of natural plagioclase microlites from rhyolitic melts (Figure 3.11).

Firstly, because recent experiments evidenced a significant influence of the presence of initial crystals in the starting melt on further decompression-induced crystallization (particularly on  $N_a$ ; Martel, 2012), the application of starting pure melts may be restricted to aphyric or phenocryst-poor rhyolites, typically obsidians or rhyolites in which microlites could nucleate homogeneously between distant phenocrysts. Secondly, the simulation of a rapid decompression that triggers isobaric crystallization may not be the most common way of ascending and crystallizing natural silicic magmas. Indeed, magmas from dome-related eruptions typically ascend slowly, giving time for syn-decompression microlite crystallization controlled by transient (increasing)  $\Delta T_{\text{eff}}$ . Nevertheless, some obsidians and rhyolites did ascend rapidly, crystallizing microlites during a stall at shallow depth (Castro & Dingwell, 2009; Martel, 2012). Microlite number density in pyroclasts from pulsated magma ascents (e.g. Mount St Helens Summer 1980 eruptions; Cashman & McConnell, 2005, or Soufriere Hills, Montserrat, vulcanian eruptions; Druitt et al., 2002) could also be interpreted in terms of  $\Delta T_{\text{eff}}$  prevailing during nucleation, provided evidence is brought that  $N_a$  represents a single nucleation event (occurring at high pressure / small  $\Delta T_{\text{eff}}$ ) with further syn-decompression crystallization occurring as growth around these early-formed nuclei.

The full applicability of the present experimental data to various volcanic settings would require (i) more experimental data in silica-poorer liquids (typically 70-72 wt %  $\text{SiO}_2$ ) and (ii) further investigations of microlite characteristics in phenocryst-poor rhyolites. At Inyo domes, California, rhyolitic obsidians display tabular to skeletal plagioclase microlites with  $N_a$  from  $10^3$  to  $10^4$   $\text{mm}^{-2}$  and  $\Phi$  from 2 to 30 % (Castro & Mercer, 2004; Castro & Gardner, 2008). Although requiring further refining of the natural microlite characteristics, the  $N_a$ - $\Phi$  values from Inyo Domes are compatible with the experimental data, suggesting possible rapid ascent of the obsidian magma followed by a stall and crystallization under  $\Delta T_{\text{eff}}$  of 100-150°C (Figure 3.11). Similarly, a fine study of the microlite characteristics reported in the rhyolitic obsidians from Chaitén volcano, Chile, would potentially be relevant to retrieve  $\Delta T_{\text{eff}}$ , since these magmas ascended very rapidly

(Castro & Dingwell, 2009). At Mt Pelée, Martinique, the microlite-bearing pumices from the P1 Plinian fallout (although containing ~40 vol % of phenocrysts; Martel & Poussineau, 2007) show  $N_a$ ,  $\Phi$ , and microlite morphologies (dendritic) that are compatible with very low-pressure nucleation under  $\Delta T_{\text{eff}} > 200^\circ\text{C}$  (Figure 3.11).

### **3.6. Acknowledgments**

We would like to gratefully thank Rémi Champallier, Didier Bellenoue, Philippe Teulat, and Esteban Le Moing for technical assistance with the pressure vessels, Olivier Rouer and Ida Di Carlo for technical assistance with SEM and EMP, Emmanuel Le Trong for helping fitting the data, Laura Martel and Mathieu Allix for TEM analyses. We greatly thank Jessica Larsen, Thomas Shea, Don Dingwell, and Malcolm Rutherford for their very constructive reviews of the manuscript. This work is part of Edith Mollard's PhD (MRT grant) and was funded by the Agence Nationale de la Recherche (contract No ANR-05-CATT-0004 to C. Martel).





## **4. UNE APPROCHE THEORIQUE**



## Résumé :

Dans cette partie, nous nous intéressons à la modélisation théorique des vitesses de nucléation et de croissance du plagioclase, dans le cas d'une cristallisation induite par décompression à partir d'une haplotalite (79 pds % de SiO<sub>2</sub>), à pression (50, 75 et 100 MPa) et température (875°C) constantes, correspondant à des surfusions de 55 à 110°C. L'intérêt majeur de notre travail est de distinguer et d'étudier indépendamment la nucléation et la croissance dans le but de caractériser leurs processus de cinétiques en fonction d'une large gamme de surfusions contrôlées. Ce modèle se base sur les lois empiriques des cinétiques de cristallisation des plagioclases que nous avons préalablement déterminées expérimentalement (*Partie 3. Une approche expérimentale*).

Nous proposons une valeur macroscopique de  $\sigma$  variant de 0.122 J.m<sup>-2</sup> pour de l'An<sub>30</sub> (teneur en anorthite molaire des plagioclases) à 0.130 J.m<sup>-2</sup> pour de l'An<sub>38</sub>, et une valeur calculée en utilisant la théorie classique de nucléation (*Annexes C1*) et nos valeurs de vitesse de nucléation empiriques, variant de 0.041 à 0.059 J.m<sup>-2</sup> pour un  $\Delta T_{\text{eff}}$  augmentant de 55 à 110°C. Ces divergences émanent probablement des hypothèses faites dans la théorie classique de nucléation, applicables à des systèmes simples (par exemples pour certains métaux) mais qui deviennent problématiques pour des systèmes à composants multiples et complexes que sont les silicates fondus. Ainsi, nous avons corrigé l'hypothèse d'un nucleus sphérique et lisse en utilisant dans la théorie classique de nucléation un paramètre de forme ( $\alpha$ ) déterminé entre  $500\pi$ - $1350\pi$  et un paramètre de rugosité ( $d_s$ ) estimé à 2.3.

Nous avons défini la diffusion des différentes espèces du plagioclase dans une haplotalite comme mécanisme contrôlant la croissance des plagioclases (voir *Annexes C2*), et réalisé un modèle de croissance basé sur les lois de Fick avec comme hypothèses une cristallisation stoechiométrique ainsi qu'un réservoir fini de liquide silicaté pour la formation et la croissance d'un cristal.

La longueur caractéristique (L) d'un système représentant le réservoir dépend de la densité numérique de microlites. Au fur et à mesure que le cristal croît, les éléments rentrant dans sa composition sont incorporés à l'interface cristal/liquide tandis que les autres sont rejetés dans le liquide. Il en résulte un gradient de diffusion s'étendant de plus en plus loin de l'interface dans le réservoir. Ce gradient atteint le bout du réservoir lorsque la longueur de diffusion  $L_d (= 2\sqrt{D_i t})$  est égale à L. L'espèce *i* dont le coefficient de diffusion est le plus rapide va atteindre  $L_d$  le premier. Son réservoir va alors commencer à s'épuiser, impliquant une brutale diminution de son flux stoechiométrique à l'interface cristal/liquide. Ainsi, pour des densités numériques très faibles (et/ou des coefficients de diffusion très lents), aucune espèce n'atteint le bout du réservoir qui a une longueur caractéristique très grande. C'est l'espèce la plus lente qui va contrôler la vitesse de croissance. Ce cas correspond à l'idée que l'on se fait de manière générale de la relation entre la diffusion des éléments et la vitesse de croissance. Cependant, pour de fortes densités numériques, la taille caractéristique du réservoir est très petite, et l'élément dont la diffusion est la plus rapide atteindra le bout du réservoir et s'épuisera en montrant le flux stoechiométrique le plus lent, et contrôlera la vitesse de croissance. Dans le cas d'une haplotalite hydratée cristallisant à 875°C et à  $P_f = 100, 75$  et 50 MPa, l'élément le plus rapide (ayant le coefficient de diffusion le plus grand) est le sodium. Celui-ci montre une longueur de diffusion ( $L_d$ ) égale à la taille de système (L) en quelques minutes, devenant ainsi l'espèce dont le flux stoechiométrique est le plus faible, limitant donc la vitesse de croissance.

Les vitesses de croissance calculées théoriquement sont seulement de 2 unités log plus basses que les valeurs obtenues expérimentalement. L'hypothèse, faite dans le but de simplifier la modélisation, d'une croissance isotrope des plagioclases, ainsi que la méthode expérimentale de détermination de la vitesse de croissance (i.e. détermination de la vitesse de croissance maximum) semble être responsable de telles différences. Malgré ces différences, ce modèle permet d'obtenir une bonne approximation des vitesses de croissance.



**Decompression-induced experimental crystallization in hydrated silica-rich melts: II. Theoretical models of plagioclase nucleation and growth kinetics**

**Edith Mollard<sup>1,2</sup>, Caroline Martel<sup>1,2\*</sup>, Emmanuel Le Trong<sup>1,2</sup>, and Jean-Louis Bourdier<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Univ Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France

<sup>2</sup>CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France

\*corresponding author

*For submission to Journal of Petrology*

## **4.1. INTRODUCTION**

The complex eruptive behaviour of island-arc volcanoes is commonly attributed to the modalities of volatile degassing (Eichelberger *et al.*, 1986 ; Melnik *et al.*, 2005). One of the consequences of volatile exsolution from the melt is the promotion of crystallization by rising the liquidus temperature (Tuttle & Bowen, 1958 ; Hammer & Rutherford, 2002). Crystallization modifies magma and gas flow properties, which in turn, controls the eruptive behaviour. Therefore, investigating syn-eruptive crystallization may provide crucial information on the eruption dynamics.

Numerous studies on crystallization kinetics in silicate melts have been conducted via cooling (Fenn, 1977 ; Muncill & Lasaga, 1987, 1988 ; Lattard & Partzsch, 2001 ; Zieg & Lofgren, 2006 ; Iezzi *et al.*, 2008 ; Pupier *et al.*, 2008) and for compositionally simple systems (Gonzalez Oliver & James, 1980 ; Davis *et al.*, 1997 ; Potapov *et al.*, 1999). These studies have shown that the crystallization kinetics exert the primary control on the proportion, number, size, and shape of the crystals (Kirkpatrick, 1981). However, the main driving force for crystallization in ascending hydrous magmatic systems is rather decompression-induced water loss than cooling, temperature being commonly considered as constant upon ascent (Wilson *et al.*, 1980).

Some studies have dealt with decompression-induced crystallization in silica-rich melts, with the aim of understanding the magma ascent conditions in the volcanic conduit and the link with the eruptive behaviour. Besides microlite studies in volcanic pyroclasts (Cashman, 1992 ; Klug & Cashman, 1994 ; Geschwind & Rutherford, 1995 ; Wolf & Eichelberger, 1997 ; Hammer *et al.*, 1999 ; Nakada & Motomura, 1999 ; Hammer *et al.*, 2000 ; Clarke *et al.*, 2007 ; Martel & Poussineau, 2007 ; Noguchi *et al.*, 2008) experimental simulations of magma decompressions have been performed (Blundy & Cashman, K.V., 2001 ; Hammer & Rutherford, 2002 ; Couch *et al.*, 2003b ; Martel & Schmidt, 2003 ; Larsen, 2005 ; Brugger & Hammer, 2010 ; Cichy *et al.*, 2011 ; Martel, 2012 ; Mollard *et al.*, 2012). Nevertheless, no theoretical modelling on decompression-induced crystallization has been proposed so far, except one on decompression-induced plagioclase nucleation in a rhyolitic melt (Hammer, 2004). Theoretical modelling of syn-eruptive crystal nucleation and growth provides a mean to infer the time evolution and the extent of groundmass crystallization for a given volcanic system, as a function of its own characteristics of composition, temperature, and decompression. Predicting the groundmass crystallization is a pre-requisite step to further

investigate the physico-chemical and flow properties of the magma that control the eruptive behaviour.

In this paper, we present a theoretical modelling of the rates of plagioclase nucleation and growth, in the case of decompression-induced crystallization from a silica-rich melt at constant pressure and temperature, based on the experimental data obtained in a companion paper (Mollard *et al.*, 2012). The experimentally-determined empirical laws of plagioclase nucleation and growth kinetics presented in this previous paper constitute the data to be reproduced theoretically, but also a validation of the model that could further be used for a broader range of magma compositions and ascent conditions.

This paper i) briefly presents the experimental results and empirical laws from our companion paper (Mollard *et al.*, 2012), ii) provides new constraints on the plagioclase-melt interfacial energy that controls the nucleation kinetics, based on the Classical Nucleation Theory (CNT), and iii) develops a model of crystal growth rate limited by Fick's diffusion and crystal-melt interface mechanisms.

## **4.2. DECOMPRESSION-INDUCED CRYSTALLIZATION EXPERIMENTS**

This present study is based on the experimental data set of decompression-induced plagioclase crystallization in Mollard *et al.* (2012) that we aim at placing into a theoretical framework. Briefly, a haplotonalite liquid (HTND; SiO<sub>2</sub>: 78.7; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 14.1; CaO: 1.8; Na<sub>2</sub>O: 5.4, in wt. %), representing a simplified analogue composition of natural rhyolitic interstitial glasses (70-79 wt. % SiO<sub>2</sub>; Hammer (2008)), was hydrated and isothermally decompressed in cold-sealed pressure vessels. The initial conditions were 875°C, 200 MPa, and melt water-saturation. The samples were decompressed to final pressures, P<sub>f</sub>, ranging from 160 to 25 MPa at rates of 1200, 150 and 30 MPa/h (decompression durations of 0.25, 1.5, and 5 h, respectively). No crystal nucleation was observed during decompression. For clarity's sake, only the results obtained for the decompression rate of 1200 MPa/h will be considered in the present study. Plagioclase crystallization occurred isobarically during dwell periods at P<sub>f</sub> up to 17 days. The samples were observed using a scanning electron microscopy and the number



density, fraction, size, and morphology of the plagioclases have been determined by image analysis.

Since the theoretical equations dealing with nucleation and growth rates are commonly cast in terms of degree of undercooling, the isothermal decompressions of the experiments were expressed in terms of effective undercooling,  $\Delta T_{\text{eff}}$  ( $T_L - T$ , the temperature difference between liquidus and magma). We used the plagioclase liquidus temperature at each  $P_f$  determined for Mt Pelée rhyolite after [Martel \(2012\)](#), assuming it parallels the one for HTND, since both melts have close molar anorthite contents (CIPW norm; 9 and 12 mol. % for HTND and Mt Pelée rhyolite, respectively) ([Tuttle & Bowen, 1958](#) ; [Hammer & Rutherford, 2002](#)).

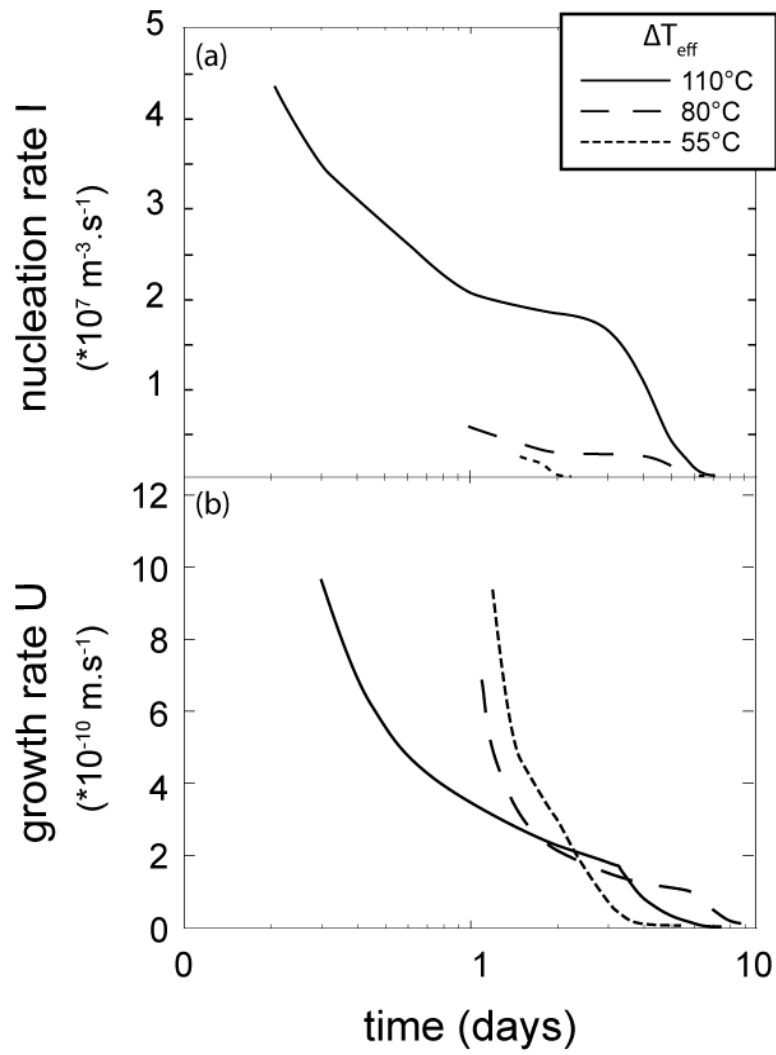
Rates of nucleation ( $I$ ) and growth ( $U$ ) were time-derived from plagioclase number density and crystal length, respectively. The two-dimensional nucleation rates determined in [Mollard \*et al.\* \(2012\)](#) have been converted into three-dimensions by replacing the area number densities ( $N_A$ ) into volume number densities,  $N_v$ , using  $N_v = N_A^{3/2}$  ([Armienti, 2008](#)) and time-derivating the  $N_v$  function. Figure 4.1 shows that for a decompression rate of 1200 MPa/h, the maximum  $I$  ( $I_{\text{max}}$ ) increases from  $2 \times 10^6$  to  $4 \times 10^7 \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  with  $\Delta T_{\text{eff}}$  increasing from 55 to 110°C (decreasing final pressure). The maximum  $U$  ( $U_{\text{max}}$ ) is relatively constant  $\sim 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  whatever  $\Delta T_{\text{eff}}$  (Table 4.1).

**Table 4.1** : Experimentally-determined nucleation and growth rates from the decompression-induced crystallization ([Mollard \*et al.\*, 2012](#)).

Experimental conditions <sup>a</sup>						Crystallization rates <sup>b</sup>		
$P_f$ (MPa)	$T$ (°C)	$T_L$ (°C)	$\Delta T_{\text{eff}}$ (°C)	$H_2O$ (wt%)	$\log \eta$ (Pa.s)	$I_{\text{max}} \times 10^7$ ( $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\log I_{\text{max}}$	$U_{\text{max}} \times 10^{-10}$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
100	875	930	55	3.81	4.6	0.23	6.4	9.8
75	875	955	80	3.22	4.9	0.56	6.7	6.8
50	875	985	110	2.55	5.2	4.34	7.6	10

<sup>a</sup>All experiments are decompressed from 200 MPa at a rate of 1200 MPa/h;  $P_f$  is final pressure;  $T$  and  $T_L$  are the run and liquidus temperatures, respectively;  $\Delta T_{\text{eff}} = T_L - T$ ;  $H_2O$  is the melt water content calculated after [Newman & Lowentern \(2002\)](#);  $\eta$  is the melt viscosity calculated after [Hess & Dingwell \(1996\)](#).

<sup>b</sup>Maximum rates of nucleation,  $I_{\text{max}}$ , and growth,  $U_{\text{max}}$ , determined from the time functions of  $N_v$  and crystal length, respectively (see [Mollard \*et al.\*, 2012](#)).



**Figure 4.1:** Experimentally-determined nucleation and growth rates from the decompression-induced crystallizations of [Mollard et al. \(2012\)](#).

## 4.3. CRYSTAL NUCLEATION

### 4.3.1. Classical Nucleation Theory (CNT)

The CNT has been developed by Volmer & Weber (1926), Farkas (1927), Kaischew & Stranski (1934) and Becker & Döring (1935), improved by Frenkel (1932), Zeldovitch (1943), Turnbull & Fisher (1949) and Kashchiev (1969), and compiled in Kirkpatrick (1981) and Fokin *et al.* (2006). The CNT considers a submicroscopic process in which random fluctuations in a homogeneous one-component liquid held below its liquidus form crystal-like atom clusters, in order to reach thermodynamic stability (lower free energy). This results in the creation of a cluster-liquid interface, the maintaining of which causes clusters below a critical size to shrink whereas the largest grow to macroscopic sizes (the critical size decreasing with increasing undercooling). The temperature-dependence of the nucleus size distribution is given by a Boltzmann function:  $n = n_0 \exp(-\Delta G/k_B T)$ , where  $n$  is the number of spherical nuclei,  $n_0$  is the total number of atoms,  $\Delta G$  is the excess free energy, and  $k_B$  the Boltzmann's constant. According to the CNT, the steady-state rate of homogeneous nucleation has the form (James, 1985):

$$I = (N_c k_B T / h) \exp [(-\Delta G^* + \Delta G_D) / k_B T] \quad (1)$$

where  $N_c = A/V_m$ , with  $N_c$  being the volumetric concentration of reactant atoms,  $A$  the Avogadro's constant and  $V_m$  the molar volume of the crystallizing phase,  $h$  is the Planck's constant,  $\Delta G^*$  is the free energy required to form a spherical critical nucleus having the properties of the macroscopic crystal, and  $\Delta G_D$  is the activation energy required for atom attachment.  $\Delta G^*$  can be expressed as:

$$\Delta G^* = 16\pi\sigma^3 / (3\Delta G_v^2) \quad (2)$$

where  $\sigma$  is the free energy associated with the crystal-melt interface and  $\Delta G_v$  the free energy change per volume of the transformation that can be defined as  $\Delta G_v = \Delta G/V_m$ .

To compare experimental data with the CNT, several simplifications are required. The first is that the activation energy of atomic jumps across the nucleus-melt interface equals that of the shear relaxation time of the melt (Stokes-Einstein approximation), allowing  $\Delta G_D$  to be expressed in terms of melt viscosity ( $\eta$ ). The second is that heat capacity of the crystal and the melt compares, reducing  $\Delta G$  to Turnbull's equation  $\Delta H\Delta T/T_L$ , where  $\Delta H$  is the enthalpy of formation, and  $\Delta T$  the undercooling which is replaced by  $\Delta T_{\text{eff}}$  in the present case of decompression-induced crystallization. Combined to (1) and (2), the steady-state nucleation rate becomes:

$$I = [(N_c k_B T) / (3\pi a_o^3 \eta)] \exp [-16\pi\sigma^3 T_L^2 V_m^2 / (3\Delta H^2 \Delta T_{\text{eff}}^2 k_B T)] \quad (3)$$

where  $a_o$  is the atomic jump distance. This shows that for small  $\Delta T_{\text{eff}}$ , the exponential term controls the curve shape and  $I$  increases with increasing  $\Delta T_{\text{eff}}$ . In contrast, for high  $\Delta T_{\text{eff}}$ ,  $\eta$  increases faster than the exponential term and  $I$  passes per a maximum before decreasing. Thus,  $I$  must have a bell-shaped and asymmetrical curve around the maximum depending on  $\Delta T_{\text{eff}}$ .

### 4.3.2. The interfacial energy $\sigma$

$\sigma$  plays a critical role in the crystallization process, because even small changes in  $\sigma$  drastically impact the nucleation rate. Strong  $\sigma$  forces the magma to become highly super-saturated before crystals nucleate. If  $\sigma$  becomes great enough, crystals could eventually not nucleate, even if the magma made it to the surface (large  $\Delta T_{\text{eff}}$ ). Whereas the thermochemical data and viscosity required to calculate  $I$  in (3) exist for plagioclase nucleation in hydrous rhyolitic liquids, plagioclase-liquid  $\sigma$  has never been determined independently from the nucleation data. Indeed, solid-liquid  $\sigma$  determinations are almost restricted to pure metals (Howe, 1997) and mostly result from indirect estimations in magmatic system (Zanotto, 1987). For instance, macroscopic values of  $\sigma$  have been obtained by crystal-melt wetting angle measurements, giving values of  $0.3 \text{ J.m}^{-2}$  for quartz-granite (Laporte & Provost, 2000) and  $0.5 \text{ J.m}^{-2}$  for olivine-basalt (Cooper & Kohlstedt, 1982). Thus, we focus below on defining  $\sigma$  in the plagioclase-haplotonalite hydrous magmatic system.

**i)  $\sigma$  determination**

A method to estimate  $\sigma$  macroscopically for different compositions is by the following empirical equation (Turnbull, 1950 ; Kirkpatrick, 1981 ; James, 1985):

$$\sigma = \beta \Delta H / (V_m^{2/3} A^{1/3}) \quad (4)$$

where  $\beta$  is an experimentally-determined constant that ranges from ~0.3 for non-metals to ~0.5 for metals (Matusita & Tashiro, 1973 ; Neilson & Weinberg, 1979). In the case of our experimental data set, the initial pressure is 200 MPa and the plagioclase composition varies from An<sub>30</sub> to An<sub>38</sub> depending on  $P_f$ , so that  $\Delta H$  varies from 74300 to 79180 J.mol<sup>-1</sup> (Burnham & Nekvasil, 1986 ; Muncill & Lasaga, 1988 ; Hammer, 2004) and  $V_m$ , calculated as linear albite-anorthite combinations and assumed to be independent of pressure, is ~1.003x10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> (Klein, 1994 ; Hammer, 2004). From (4) with  $\beta = 0.3$ , the empirically-determined  $\sigma$ ,  $\sigma_{emp}$ , varies from 0.122 J.m<sup>-2</sup> for An<sub>30</sub> to 0.130 J.m<sup>-2</sup> for An<sub>38</sub> (Table 4.2).

**Table 4.2 :  $\sigma$  determination.**

Conditions			Calculation of $\sigma$ (J.m <sup>-2</sup> )					
$P_f$ (MPa)	$\Delta T_{eff}$ (°C)	An <sup>a</sup> (mol.%)	Macroscopic scale <sup>b</sup>		Microscopic scale			
			$\Delta H$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$\sigma_{emp}$	$\sigma_{calc(4\pi;2)}$ <sup>c</sup>	$\sigma_{rug(400\pi;2.3)}$ <sup>d</sup>	$\sigma_{rug(X\pi;2.3)}$ <sup>d</sup>	$\sigma_{rug(1350\pi;2.3)}$ <sup>d</sup>
100	55	38(2)	79180	0.130	0.041	0.157	0.130	0.041
75	80	34(2)	76740	0.126	0.051	0.200	0.126	0.052
50	110	30(2)	74300	0.122	0.059	0.242	0.122	0.063

<sup>a</sup>An gives the plagioclase composition corresponding to the crystallization pressure,  $P_f$  (Mollard *et al.*, 2012).

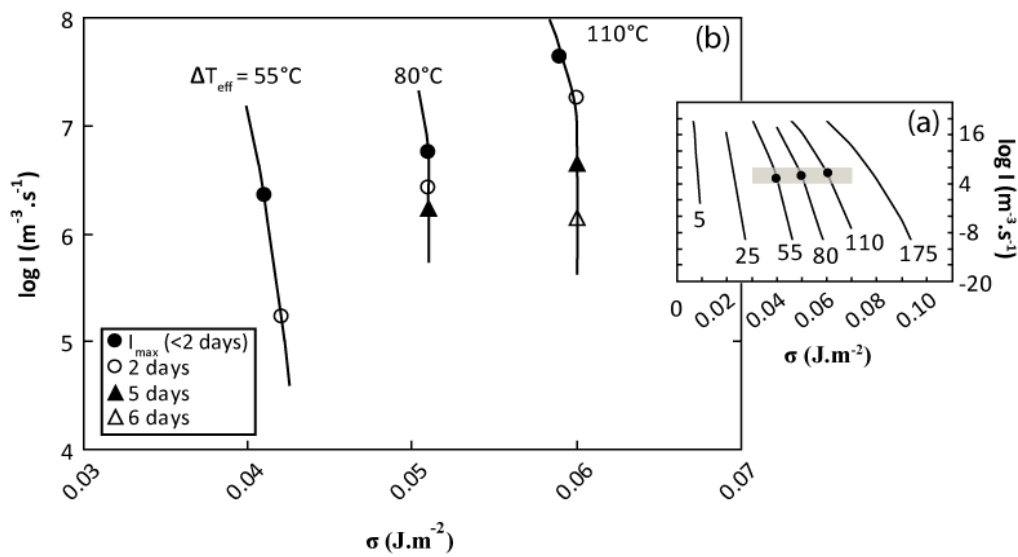
<sup>b</sup>Empirical  $\sigma$ ,  $\sigma_{emp}$ , determined at macroscopic scale using (4) with  $\beta=0.3$ ,  $V_m=1.003 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>, and  $\Delta H$  calculated for An.

<sup>c</sup>Calculated  $\sigma$ ,  $\sigma_{calc(4\pi,2)}$ , determined at microscopic scale by rearranging the CNT rate equation (3), using the experimental  $I_{max}$  given in Table 4.1 and assuming a smooth spherical nucleus ( $\alpha = 4\pi$  and  $d_s = 2$ ).

<sup>d</sup> $\sigma$  taking into account the nucleus rugosity and shape,  $\sigma_{rug}$ , calculated as above using equation (5) with variable  $\alpha$  and  $d_s = 2.3$ ;  $X = 483, 635, \text{ and } 792$  for  $\Delta T_{eff} = 100, 75, \text{ and } 50$ , respectively (see text).

In the absence of additional methods to determine plagioclase-rhyolite  $\sigma$  independently from the nucleation rate data, we calculated  $I$  with  $\sigma_{emp}$  using the CNT rate equation (3). The results give extremely low  $I$  values (~ 0 m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>) that are nonsensical with respect to the experimentally-determined  $I_{max}$  (0.2-4.3x10<sup>7</sup> m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>; Table 4.1), either meaning the CNT or the calculation of  $\sigma$  is not valid. Turning the problem the other way round, we

calculated  $\sigma$  from the CNT (3) using our experimental  $I_{max}$ , which suggest calculated  $\sigma$  values,  $\sigma_{calc}$ , from 0.041 to 0.059  $J.m^{-2}$  with  $\Delta T_{eff}$  increasing from 55 to 110°C (Figure 4.2). The values of  $\sigma_{calc}$  are about 2 to 3 times lower than the empirically-determined macroscopic  $\sigma_{emp}$  (Table 4.2). However,  $\sigma_{calc}$  may deviate from the real  $\sigma$  because it incorporates all the assumptions inhere in CNT (Hammer, 2004 ; Shea *et al.*, 2009). So far, the formulation of  $\sigma_{emp}$  (4) is the only mean of determining CNT-independent values and the CNT rate-equation (3) is the only mean of calculating nucleation rates, so that we validated both formulation and tried to refine  $\sigma$  through shape-dependent parameters.



**Figure 4.2** : Dependence of the interfacial energy ( $\sigma$ ) on the effective undercooling ( $\Delta T_{eff}$ ). The grey area in (a) is enlarged in (b).

### ii) Influence of the nucleus roughness ( $ds$ ) and shape ( $\alpha$ ) on $\sigma$

Because the CNT considers smooth-faceted and spherical nuclei,  $\sigma_{calc}$  potentially incorporates parameters of rugosity of the crystal/melt interface and shape of the nucleus, should the crystal nuclei not be smooth and spherical. Although the micrometric size of the critical nucleus does not allow attesting for true shape characteristics, an alternative consideration to the CNT is to view the critical nucleus as the unit cell shape of the macroscopic crystal, i.e. triclinic and rough-faceted for plagioclase (Holdren & Speyer, 1987 ; Brantley & Mellot, 2000). Importantly, a rough surface increases the surface area, which modifies the crystal-melt  $\sigma$  and thus the crystal nucleation rate (Sen & Mukerji, 1999).

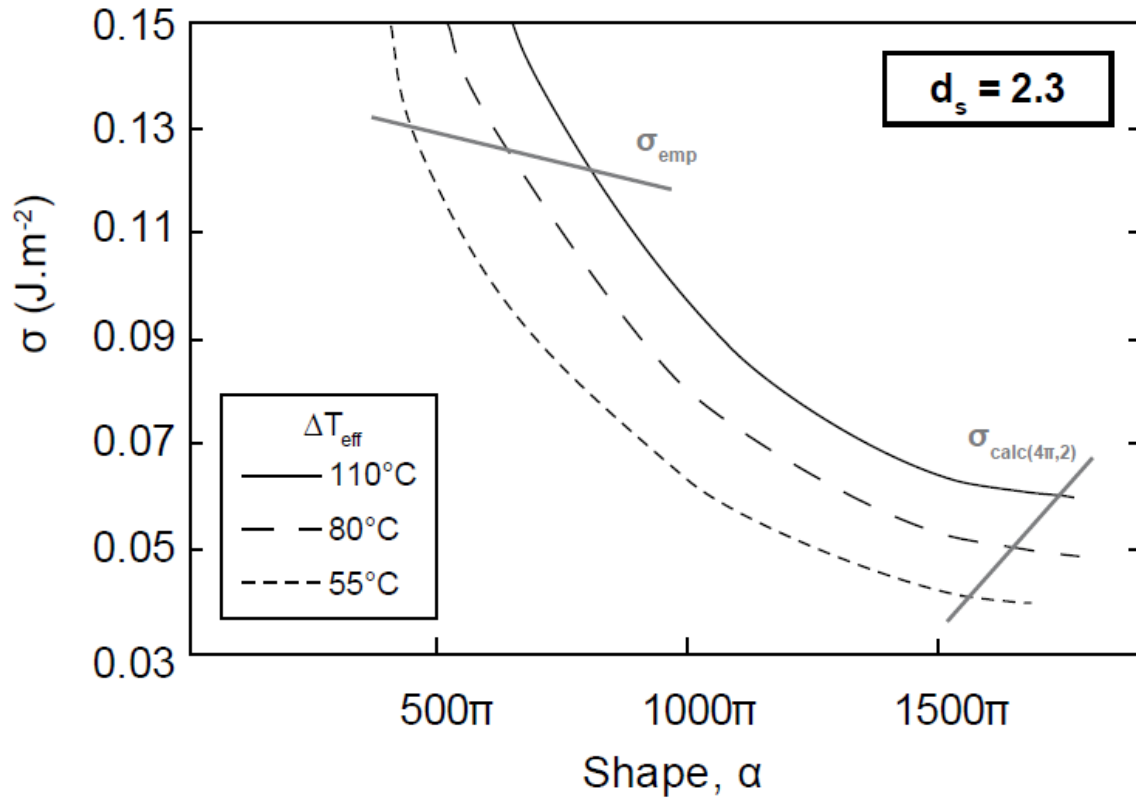
Assuming the general morphology of the nucleus compares to that of the macrocrystals and based on the concept of fractal dimensions, the surface fractal dimension,

$d_s$ , may be extracted from the surface area,  $S_A$ , using  $S_A = r^{d_s-3}$ , where  $r$  is the radius of the nucleus (Mandelbrot, 1982 ; Vandamme *et al.*, 1988). The morphology of plagioclases frequently departs from smooth spheres ( $d_s = 2$ ), showing  $d_s$  of  $\sim 2.2$  for albite and  $\sim 2.7$  for anorthite (Holdren & Speyer, 1987 ; Brantley & Mellot, 2000). Assuming an ideal solid solution between albite and anorthite,  $An_{30}$  would have a  $d_s$  value of  $\sim 2.3$ .

The nucleus shape, expressed as the shape-dependent parameter  $\alpha$ , has the value of  $4\pi$  where perfect sphere, but there are no  $\alpha$  data available for plagioclase. The most relevant  $d_s$ - $\alpha$  data to our magmatic system concern the congruent nucleation in  $Li_2Si_2O_5$  liquids (that have often been taken as melt analogues), which show a positive correlation between  $d_s$  and  $\alpha$ , with  $\alpha$  values of  $\sim 400\pi$  where  $d_s = 2.3$  (Sen & Mukerji, 1999). The influence of  $d_s$  and  $\alpha$  on  $\sigma$  is expressed through the following equation:

$$\Delta G^* = [(\alpha\sigma)^{3/(3-d_s)} (-d_s/(4\pi\Delta G_v))^{d_s/(3-d_s)}] - [1/3 (\alpha d_s \sigma)^{3/(3-d_s)} (1/(4\pi\Delta G_v))^{d_s/(3-d_s)}] \quad (5)$$

Assuming  $d_s = 2.3$  ( $An_{30}$ ) and using our experimental  $I_{max}$ , we calculated  $\sigma$  values for rough and non-spherical nuclei,  $\sigma_{rug}$ , using (3) in which (5) replaces (2), and for  $\alpha$  varying up to  $2000\pi$ . Bracketing  $\sigma_{rug}$  between the empirical  $\sigma_{emp}$  and the calculated  $\sigma_{calc(4\pi,2)}$  for a smooth sphere suggests  $\alpha$  between  $400\pi$  and  $1500\pi$  (Figure 4.3). More precisely, for  $d_s = 2.3$ ,  $\alpha$  of  $483\pi$ ,  $635\pi$  and  $792\pi$  at  $P_f = 100$ ,  $75$  and  $50$  MPa, respectively, give  $\sigma_{rug}$  compatible with  $\sigma_{emp}$  (Table 4.2).



**Figure 4.3 :** Dependence of the interfacial energy ( $\sigma$ ) on nucleus shape ( $\alpha$ ) and rugosity ( $d_s$ ).

### iii) Compositional dependence of $\sigma$

The  $\Delta T_{\text{eff}}$  dependence of  $\sigma$  (Figure 4.2a) is mainly ascribed to the melt  $\text{H}_2\text{O}$  content and thus the nucleation kinetics are composition dependent, as previously suggested by [Hammer \(2004\)](#). The decrease of melt  $\text{H}_2\text{O}$  content with decompression (increasing  $\Delta T_{\text{eff}}$ ) has three main effects: one is to increase melt viscosity and thus the kinetic barrier to the atomic attachment ([Heslin & Shelby, 1993](#)). The second is that devolatilization may affect the free energy term in the nucleation rate equation ([Hammer, 2004](#) ; [Shea \*et al.\*, 2009](#)). The third effect concerns the progressive divergence between the liquid and crystal compositions in the course of melt crystallization that leads to an increase of the crystal-melt  $\sigma$  ([Takei & Shimizu, 2003](#)). This latter effect results from the less energetic chemical bonds in a crystal than for the crystal-liquid interface, so that the crystal-liquid  $\sigma$  will increase as the concentration of the crystal component dissolved in the liquid phase decreases. In other words, the non-ideality in chemical bonding causes a strong compositional dependence of the crystal-liquid  $\sigma$  ([Takei & Shimizu, 2003](#) ; [Shimizu & Takei, 2005](#)). All three effects may act together to increase  $\sigma$  as the  $\text{H}_2\text{O}$ -saturated rhyolitic melt depressurizes and crystallizes plagioclase.



## **4.4. CRYSTAL GROWTH**

Once a nucleus reaches its critical size, it starts growing until the thermodynamic equilibrium is reached or the supply in crystal components stops. Crystal growth, the theory of which has been extensively developed by [Christian \(1965\)](#), [Dowty \(1980\)](#) and [Kirkpatrick \(1981\)](#), is governed by two main rate-limiting processes: atom incorporation at the crystal/melt interface and diffusion of components to and from the interface.

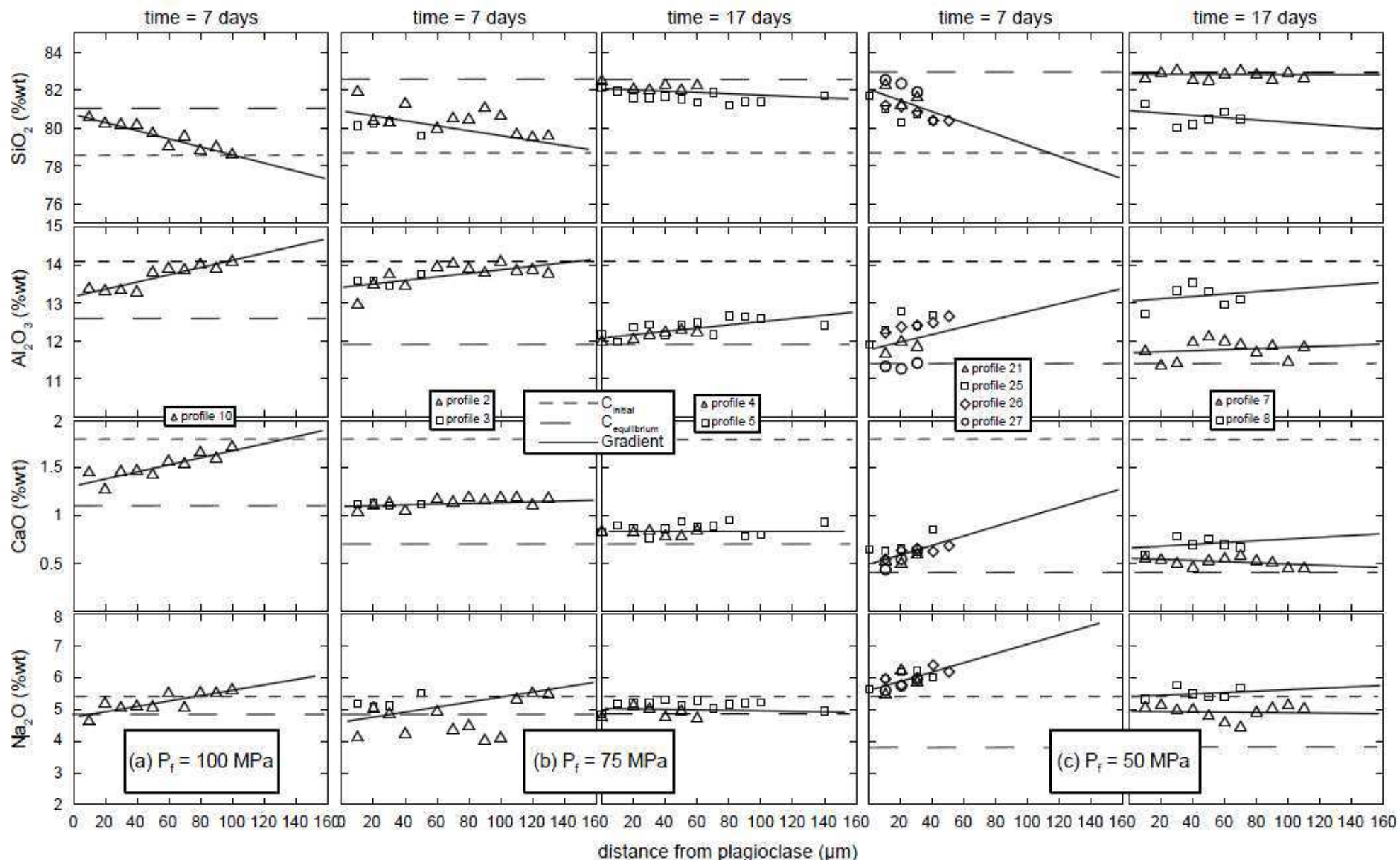
### **4.4.1. Tests of the processes limiting crystal growth rate in the decompression-induced crystallization experiments**

The primary concern for crystal growth modelling is to determine whether growth rate in the decompression-induced crystallization experiments is limited by the interface processes or by the component diffusion. One of the preliminary tests is to check out the presence or not of a compositional gradient in glasses around plagioclase. The second test is a semi-theoretical approach.

#### ***i) Experimental test: chemical profiles in glasses***

Analytical profiles in the glasses from the decompressed run products have been performed in order to check for compositional gradients. The analyses have been performed using a Cameca SX50 electron microprobe (EMP; BRGM-ISTO, Orléans), with the conditions of 15 keV accelerating voltage, 5 nA beam current, 10 s counting time on the element peaks, and a defocused beam ( $\sim 10 \mu\text{m}$  in diameter) to minimize the sodium migration during analysis ([Pichavant, 1987](#) ; [Devine \*et al.\*, 1995](#)).

Selected profiles, starting from the plagioclase boundary and propagating through the glass, are displayed in Figure 4.4. The linear profiles shape is a simplification needed to the determination of the diffusion coefficient for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{Na}_2\text{O}$  (see below). The characteristics of the linear fits for each species ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ , and  $\text{Na}_2\text{O}$ ) are reported in Table 4.3. The starting glass composition (at  $P_i = 200 \text{ MPa}$ ) and those expected at  $P_f$  are reported from [Mollard \*et al.\* \(2012\)](#) in Table 4.4.



**Figure 4.4** : Compositional gradients in the glasses from the decompression-induced crystallization experiments; (a)  $P_f = 100$  MPa during 7 days, (b)  $P_f = 75$  MPa during 7 and 17 days, and (c)  $P_f = 50$  MPa during 7 and 17 days. Experimental conditions in Table 1 and (Mollard *et al.*, 2012). Analytical errors on the oxide analyses are 1% relative for  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2% for  $\text{CaO}$ , and 5% for  $\text{Na}_2\text{O}$ .

**Table 4.3** : Linear fit characteristics of the glass compositional data.

$P_f$ (MPa)	time (day)	Profile #	SiO <sub>2</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaO		Na <sub>2</sub> O	
			Slope	Intercept	Slope	Intercept	Slope	Intercept	Slope	Intercept
100	7	10	-0.022	80.77	0.010	13.16	0.004	1.31	0.008	4.76
75	7	2, 3	-0.013(1)	80.86(59)	0.005(1)	13.42(8)	0	1.10(34)	0.008(3)	4.62(47)
	17	4, 5	-0.003(0)	82.04(33)	0.004(1)	12.08(15)	0	0.84(17)	-0.001(1)	5.04(16)
50	7	21, 25, 26, 27	-0.029(4)	82.09(71)	0.010(5)	11.80(42)	0.005(3)	0.49(11)	0.015(5)	5.61(20)
	17	8	-0.006	80.87	0.003	13.04	0.0009	0.66	0.002	5.43
	17	7	-0.0003	82.82	0.001	11.69	-0.0006	0.55	-0.0005	4.95

**Table 4.4** : Diffusion coefficient data and growth-rate model data input

$P_f$ (MPa)	Melt <sup>a</sup> Species	$C_i^{eq}$ (wt.%)	$F_s^b$	$L_{min}^c$ (m)	$L_{max}^c$ (m)	Stoichiometric <sup>d</sup> matter loss (mol)	Diffusion coefficient	
							$D_{oxide}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$D_{av}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
200	SiO <sub>2</sub>	78.7						Nd
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.1	nd	Nd	nd	nd	Nd	1.0E-12
	CaO	1.8						2.6E-09
	Na <sub>2</sub> O	5.4						2.5E-09
100	SiO <sub>2</sub>	81.2	2.62	1.8E-04	2.6E-04	nd		Nd
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.6	0.69			9.0E-06		2.0E-12
	CaO	1.1	0.38			8.9E-06		3.7E-09
	Na <sub>2</sub> O	4.9	0.31			8.5E-06		3.7E-09
75	SiO <sub>2</sub>	82.3	2.66	7.5E-05	1.15E-04	nd		Nd
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.9	0.67			1.2E-05		1.4E-13
	CaO	0.7	0.34			1.1E-05		1.5E-09
	Na <sub>2</sub> O	4.8	0.33			1.1E-05		1.4E-09
50	SiO <sub>2</sub>	83.0	2.70	5.0E-05	1.0E-04	nd		Nd
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.4	0.65			4.1E-05		Nd
	CaO	0.4	0.30			1.8E-05		Nd
	Na <sub>2</sub> O	4.8	0.35			6.8E-06		Nd

<sup>a</sup>Equilibrium glass composition at  $P_f$  (reported from (Mollard *et al.*, 2012);

<sup>b</sup>Plagioclase molar number calculated for  $An_x$  as following :  $F_s(SiO_2) = (300 - x) / 100$ ;  $F_s(Al_2O_3) = (100 + x) / 200$ ;  $F_s(CaO) = x / 100$ ;  $F_s(Na_2O) = (100 - x) / 200$ , with  $x = 30, 34$  and  $38$  for  $P_f = 50, 75$  and  $100$  MPa, respectively.

<sup>c</sup>Diffusive minimum and maximum length system determined from maximum and minimum  $N_A$  values, respectively, for each  $P_f$  and for a decompression rate  $\Delta P/\Delta t = 1200$  MPa/hr.

<sup>d</sup>Stoichiometry assumption tested using (15) ; the stoichiometric quantities of matter consumed have to be equal (see text).

At  $\Delta T_{eff} = 55^\circ C$  ( $P_f = 100$  MPa; Figure 4.4a) and for a crystallization duration of 7 days, the SiO<sub>2</sub> content of the glass next to the plagioclase is similar to that expected at  $P_f$  (i.e., 81.2 wt. %) and gradually deviates towards the  $P_i$  concentration (78.7 wt. %). This trend is confirmed by the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, and Na<sub>2</sub>O profiles, which start at the plagioclase boundary

either at the value expected at  $P_f$  or halfway between  $P_i$  and  $P_f$ , and join the  $P_i$  concentration 80-100  $\mu\text{m}$  away from the crystal. The slopes of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ , and  $\text{Na}_2\text{O}$  profiles are inverted with respect to  $\text{SiO}_2$ , since plagioclase requires higher contents of these components, but less  $\text{SiO}_2$ , than the melt. The presence of compositional gradients in the glasses suggests that neither oxide chemically re-equilibrated within 7 days at 100 MPa.

At  $\Delta T_{\text{eff}} = 80^\circ\text{C}$  ( $P_f = 75$  MPa; Figure 4.4b) and for a crystallization duration of 7 days, the  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Na}_2\text{O}$  profiles in glasses show similar trends than for  $\Delta T_{\text{eff}} = 55^\circ\text{C}$ . The  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  profiles are flatter and closer to the expected content at  $P_f$  for 17 days than for 7 days, which suggests a chemical re-equilibration in progress that is close to be completed for both oxides after 17 days. The  $\text{Na}_2\text{O}$  profile is flat at 17 days, suggesting re-equilibration between 7 and 17 days. The profiles in  $\text{CaO}$  are flat at 7 and 17 days, suggesting re-equilibration before 7 days.

At  $\Delta T_{\text{eff}} = 110^\circ\text{C}$  ( $P_f = 50$  MPa; Figure 4.4c) and for crystallization duration of 7 days, none of the oxides show flat gradients, so that the glass is not chemically re-equilibrated. The different profiles either in  $\text{SiO}_2$  or  $\text{Al}_2\text{O}_3$  show significant shifts one to another, although having comparable slopes. The  $\text{Na}_2\text{O}$  profiles at 7 days are richer than the starting glass concentrations, the inconsistency of which might be attributed to the large analytical errors associated with alkali microprobe analyses. For crystallization duration of 17 days, one of the profiles (#7) shows flat slopes for all oxides, with contents expected at  $P_f$ , thus reflecting complete chemical re-equilibration of the glass. Yet, a second profile (#8) still shows a slight compositional gradient for all oxides but  $\text{Na}_2\text{O}$ , with values at the plagioclase interface that did not reach those expected at  $P_f$ , suggesting that this glass portion is still re-equilibrating after 17 days. Such chemical heterogeneities in the glass composition of a same experimental sample may result from i) spatial heterogeneities in crystallization, as observed in the experimental samples (Mollard et al., 2012), ii) nucleation delays for some plagioclases that do not chemically evolve like the early nucleated ones, due to the slow kinetics at these low pressures (low melt water contents), or iii) the vicinity of neighbouring crystals that contaminate the glass analyses.

The evidence of chemical profiles in the glasses constitutes a positive test for crystal growth controlled by the diffusion of the plagioclase components.

### ***ii) Semi-theoretical test***

The steady-state growth rate under the diffusion-controlled regime evolves through time as  $U = K (D_i / t)^{1/2}$  (Christian, 1965), where  $K$  is a constant involving concentration terms,  $D_i$  is the Fick's diffusion coefficient of the rate-limiting component in the melt, and  $t$  the time. As all experimental time evolution of  $N_A$ ,  $\Phi$ , and  $L/2$  have been well fitted by square-root of time functions (Mollard et al., 2012), we can deduced that the diffusion of element controls the growth of plagioclase in our case.

Nevertheless, at the early beginning of crystallization, the growth seems rather limited by interface processes, likely justified by the immediate availability of the melt components required for plagioclase crystallization.

Also, at the end of crystallization, the system tends to thermodynamic equilibrium, which means that the difference in free energy between melt and crystals,  $\Delta G_c$ , is eventually too small to further drive crystallization. Since  $\Delta G_c$  becomes the growth limiting parameter during this period of time, we suggest the growth rate as limited by the interface processes.

### **4.4.2. Theoretical model for interface-controlled growth**

In the case of interface-controlled crystal growth, the steady-state growth rate,  $U$ , has the form:

$$U = f a_0 v \exp (-\Delta G_D / RT) [1 - \exp (-\Delta G_c / RT)] \quad (6)$$

where  $f$  is the fraction of sites on the crystal surface available for attachment,  $v [= k_B T / h]$  is the atom attachment frequency,  $R$  is the gas constant, and  $\Delta G_c$  is the free energy difference between the melt and the crystal, approximated by the Turnbull's equation:

$$\Delta G_c = \Delta H \Delta T_{\text{eff}} / T_L \quad (7)$$

Interface-controlled growth produces faceted to euhedral crystals, the surface roughness of which controls the growth mechanisms, i.e. either continuous growth or layer spreading depending on  $f$ . Then, the reduced growth rate,  $U_r$ , may be rearranged from (6) as follows:

$$U_r = U \eta / [1 - \exp(-\Delta H \Delta T / (T_L RT))] = f (k_b T) / (3\pi a_0^2) \quad (8)$$

This equation provides a measure of  $f$ , and thus, an idea of the interface process (Kirkpatrick, 1975 ; Kirkpatrick *et al.*, 1976). Indeed, if  $f = 1$ , the rough (non-faceted) crystal surface allows atoms to attach at essentially all sites on the crystal surface (Wilson, 1900 ; Frenkel, 1932), leading to a continuous crystal growth, whatever temperature and undercooling (Kirkpatrick, 1975, 1981 ; Nascimento *et al.*, 2004 ; Fokin *et al.*, 2005 ; Nascimento & Zanutto, 2006). In the case of growth by layer spreading, there are two main operating mechanisms: screw dislocation or 2D surface nucleation. In the former case, a screw dislocation is assumed to emerge on a smooth (albeit imperfect at atomic-scale) surface, on which atoms attach at spiral-shaped step sites, so there is no need to have a new nucleation for each layer (Hillig, 1966 ; Kirkpatrick, 1975 ; Fokin *et al.*, 2005 ; Benning & Waychunas, 2007). In this case, the fraction of sites is given by  $f_{screw} \approx \Delta T_{eff} / (2\pi T_L)$  (Kirkpatrick, 1975 ; Fokin *et al.*, 2005). In the case of 2D surface nucleation (or island mode), growth proceeds by attachment of an atom in the middle of a flat and defect-free surface at an atomic-scale and then spreads over the surface as atoms attach to the edge of one-atom-thick layer. At least one new nucleation has to be initiated for each layer (Hillig, 1966 ; Calvert & Uhlmann, 1972 ; Nascimento *et al.*, 2004 ; Fokin *et al.*, 2005 ; Nascimento & Zanutto, 2006 ; Benning & Waychunas, 2007). Interface-controlled growth is the regime controlling congruent crystallization, but also prevails for small degree of undercooling in case of incongruent crystallization, since component diffusion is often sufficiently fast in comparison to the rate of atom attachment. It is also valid at large undercooling where the Al/Si ratio of the melt and the crystal is constant (Roskosz *et al.*, 2005a), although not the case in our experiments (Mollard *et al.*, 2012).

### 4.4.3. Theoretical model for diffusion-controlled growth

#### *i) Fick's law in a finite reservoir*

Diffusion in binary aqueous solutions is classically described by Fick's second law (Bird *et al.*, 2007) which gives the concentration  $c_i(x,t)$  of species  $i$  at distance  $x$  from the interface and time  $t$  as follows:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (9)$$

where  $D_i$  is the diffusion coefficient of species  $i$ .

Its application to multicomponent silicate melts requires the assumption that the silicate melt is an effective binary system (Cooper, 1968 ; Zhang, 2010). We chose silica as the background solution, justified here by its high content (~79 wt. %), in which solutes of Al, Ca, and Na, diffuse. We are aware that this adaptation may be controversial, because i) aqueous solutions are often completely dissociated whereas melts contain polymeric transient units, leading to a coupling of diffusion between different species, ii) aqueous solutions are dilute, permitting to approximate diffusion of particles against a constant background of water, whereas the notion of particles diffusing against a constant background of silica in melts is less obvious, iii) speciation changes in aqueous solutions are often well-characterized, whereas such identification methods in melts are still in progress, and iv) viscosity in aqueous solutions and melts differ by many orders of magnitude (Chakraborty *et al.*, 1995). However, the Fick's law application to multicomponent is a reasonable starting point and indeed many authors implicitly use it to determine diffusion coefficients in complex systems such as polymers, glasses, and melts, etc. Thus, the Al, Ca, and Na solutes diffuse in the silica solution along an  $x$  axis (1D diffusion growth model, in which the growth rate is estimated over a surface unit) perpendicular to the plagioclase surface ( $x = 0$ ) and over a length  $L$  which is typically half the mean distance between the crystals (beyond this length, diffusion occurs toward another neighbouring crystal).

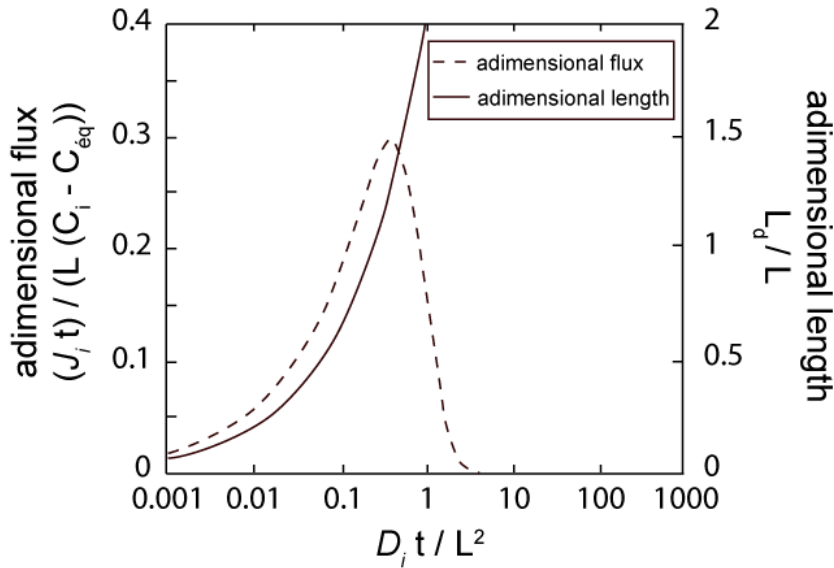
Growth rate is assumed to be limited by diffusion when the flux, at which one component diffuses in melt towards the crystal interface, is smaller than the rate of incorporation of that component at the crystal surface. In the case of an infinite reservoir, the component limiting crystal growth rate is the one with the smallest diffusion coefficient.

Importantly, we point out that in the present case of a finite reservoir (of length  $L$ ), the species limiting growth rate is not the one with the slowest diffusion, but on the contrary the one with the highest diffusion coefficient, because it starts depleting the reservoir at  $L$  faster than the other species, thus exhibiting a lower flux at the interface and consequently limiting crystal growth rate after a given amount of time. This time,  $t_{depl}$ , roughly corresponds to the moment when the characteristic diffusion length,  $L_d = 2\sqrt{D_i t}$ , equals the system length  $L$  as following:

$$t_{depl} = \frac{L^2}{4D} \quad (10)$$

In other words, the computation of  $J_i$ , the interfacial flux of species  $i$ , as a function of  $D_i$  and for  $t$  values compatible with the experiments (Figure 4.5) shows that  $J_i$  increases with  $D_i$  up to a maximum value ( $\sim t_{depl}$ ), where the characteristic diffusion length  $L_d$  is equal to  $L$ , and then  $J_i$  decreases with increasing  $D_i$ . Thus, the (incidentally realistic) finite reservoir assumption is a crucial feature of the model. It is classically implemented as a zero-flux boundary condition at  $x = L$  ( $x = 0$  at the interface) as follows:

$$\frac{\partial c_i}{\partial x}(x = L, t) = 0 \quad (11)$$



**Figure 4.5 :** Evolution of the diffusive flux ( $J_i$ ) and characteristic length of the system ( $L$ ) as a function of the diffusion coefficient ( $D_i$ ).

In order to check out the importance of the system length on the calculated growth rate, a maximum ( $L_{max}$ ) and a minimum ( $L_{min}$ ) system length are obtained with the minimum and maximum  $N_A$  value, respectively, for each final pressure (Table 4.4).



To determine the rate-limiting component, i.e. the one with the lowest interfacial diffusion flux, equation (9) is solved for each species  $i$  with the boundary condition of (10). The other boundary condition is obtained by fixing the concentration at the interface ( $x = 0$ ) to the equilibrium concentration of the specie  $c_i^{eq}$  as:

$$c_i(x=0,t) = c_i^{eq} \quad (12)$$

The equilibrium concentration value is the one of the liquid for a given  $P_f$  (see  $c_i^{eq}$ ; Table 4.4).

Analytical solutions for this problem are well known (Crank, 1956). The interfacial flux is given by:

$$J_i(t) = D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}(x=0,t) \quad (13)$$

Before comparing the fluxes, stoichiometry must be taken into account.

### **ii) Stoichiometry**

The molar fraction ratio  $a_i$  is defined as the number of moles of species  $i$  required to build one mole of crystal. It has been calculated as  $a_i = F_s(i) / 4$ , with  $F_s$  being the plagioclase molar number defined as in Table 4.4.

At the interface, each component is consumed with respect to these ratios to build crystal molecules. Hence, the determination of the smallest interfacial flux must be carried out in terms of stoichiometric interfacial flux  $Q$  defined by:

$$Q(t) = a_i J_i(t) \quad (14)$$

The rate-limiting component is determined by solving equation (9) with boundary condition equations (11) and (12) for each species  $i$  and picking the one with the smallest stoichiometric flux, noted  $Q_{min}$ .

The model must ensure at any time the equality of the stoichiometric consumed quantities of all components,  $m_i(t)$  (obtained from the concentration profiles), defined as:

$$m_i(t) = a_i \left( Lc_i^0 - \int_{x=0}^L c_i(x,t) dx \right) \quad (15)$$

where  $(c_i^0)$ , the initial melt concentration of species  $i$ , is that of the bulk composition at  $P_{initial}$ .

This is achieved by changing the boundary conditions at the interface for the two non-limiting components from equation (12) to

$$\frac{\partial c_i}{\partial x}(x=0,t) = \frac{m_i(t)}{D_i t} \quad (16)$$

The stoichiometric assumption that the consumed quantities of each species are equal has been verified from the experimental concentration profiles by using equation (15). It is indeed true at  $P_f = 100$  MPa and 75 MPa. For  $P_f = 50$  MPa, however, they differ by 1 log unit, the calculated quantity of consumed Na being overestimated, which probably results from the large errors associated to the EMP analysis of Na (Table 4.4).

### ***iii) Determination of the diffusion coefficient for $Al_2O_3$ , CaO, and $Na_2O$***

The diffusion coefficients of each component have been determined from fitting equation (9) [with the boundary conditions defined in (12) for the rate-limiting component (with the slowest flux), and (16) for the other components] to the measured concentration profiles. The fit consists of a cost function that minimizes the difference between the measured and modeled quantity of matter consumed, using the iterative algorithm of [Nelder & Mead \(1965\)](#) (which has the advantage of not requiring the evaluation of the derivatives of the cost function). Mathematically, the method relies on the evaluation of the cost function at the vertices of a simplex in the space parameters. As input, the algorithm needs initial guess values for the three diffusion coefficients and an initial simplex size to initiate the search. For each iteration, the simplex moves towards the minimum and contracts itself, until the minimum value is reached. To validate the method (in particular, the choice of the input parameters), eighteen runs were made for each experiment by using six sets of initial diffusion coefficients of  $10^{-p}$  with  $p = 8$  to 13 and, for each, three sets of simplex size of  $10^{-q}$  with  $q = p-1$  to  $p+1$ . The best result in terms of cost function and simplex size has been picked.

The results of the calculated diffusion coefficients ( $D_i$ ) for each species ( $i$ , except  $SiO_2$  that is the background solution) determined from the diffusion profiles are reported in Table 4.4.  $D_{CaO}$  and  $D_{Na_2O}$  are similar and do not significantly vary with  $P_f$ , i.e.  $3.7E-09$  to  $1.5E-09$   $m^2 \cdot s^{-1}$  for  $P_f = 100$  and 75 MPa (3.8 and 3.2 wt. %  $H_2O$ ), respectively.  $D_{Al_2O_3}$  shows a variation of 1 log unity from  $P_f = 100$  to 75 MPa, with values of  $2.0E-12$  and  $1.4E-13$ , respectively. For  $P_f = 50$  MPa, it was impossible to define diffusion coefficients, due to the

Na<sub>2</sub>O analytical profiles that show higher concentrations than expected at initial pressure (Figure 4.4c), leading to absurd solutions from the cost function. Due to the lack of significant variations of the diffusion coefficients at  $P_f = 75$  and 100 MPa, we used average  $D_i$  values, i.e.  $D_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.0\text{E-}12$ ,  $D_{\text{CaO}} = 2.6\text{E-}09$  and  $D_{\text{Na}_2\text{O}} = 2.5\text{E-}09 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ , which we extrapolated to  $P_f = 50$  MPa (Table 4.4).

Our data of  $D_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  and  $D_{\text{Na}_2\text{O}}$  are consistent within 1 log unit with the values from the literature that best compare with our experimental conditions and melt compositions. Indeed, in a 3.6 wt. % H<sub>2</sub>O andesite/rhyolite liquid at 1100°C, [Baker & Bossanyi \(1994\)](#) determined  $D_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  of  $1.1\text{E-}12 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  from diffusion-coupled experiments. Following the same experimental method, but for  $T = 1200^\circ\text{C}$  and 3.2 % H<sub>2</sub>O content, [Baker & Bossanyi \(1994\)](#) reported  $D_{\text{CaO}}$  of  $1.3\text{E-}11 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . From Na<sup>22</sup> tracer diffusion experiments, [Watson \(1981\)](#) measured  $D_{\text{Na}}$  of  $3\text{E-}10 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  in a 3.5 wt. % H<sub>2</sub>O rhyolitic melt at 900°C, which differ about only 1 log unit from our  $D_{\text{Na}_2\text{O}}$ .

#### ***iv) Computation of growth rates***

Once fitted, the model computes the growth rate from the minimum stoichiometric interfacial flux, as follows:

$$U(t) = V_m Q_{\min}(t) \quad (17)$$

where  $V_m$  is the molar volume of the crystal.

#### 4.4.4. Results of the growth rate modelling and comparison with experimental growth rates

In accordance with the processes limiting growth, the plagioclase growth rate has been modelled using the equations governing interface-controlled growth ( $U_c$ ) during the early crystallization period, and using the equation governing diffusion-controlled growth later on crystallization, until growth is limited again by interfacial processes. Since the model does not consider any crystallization delay (up to 1 day for  $\Delta T_{\text{eff}} = 55^\circ\text{C}$  in the experiments Figure 4.1), the calculated  $U$  have to be compared with the experimental  $U$  for which  $t$  is set to 0 when growth starts.

##### *i) Interface-controlled growth*

###### *2D surface nucleation mode at the interface*

In the aim of defining the interface growth mechanism, we reported the calculated  $U_r$  as a function of  $\Delta T_{\text{eff}}$  for the early nucleation conditions (Figure 4.6). Such a plot allows discriminating between the prevailing interface process, by defining i) straight flat lines in case of continuous growth (because  $f$  is assumed to be temperature independent ; Kirkpatrick, 1975 ; Kirkpatrick *et al.*, 1976 ; Baronnet, 1984), ii) straight lines with positive slopes for the screw dislocation model, and iii) an exponential increase of  $U_r$  with  $\Delta T_{\text{eff}}$  for the 2D surface nucleation process. Figure 4.6 would suggest an exponential increase in favour of 2D surface nucleation processes, although more than three values are required to confirm.

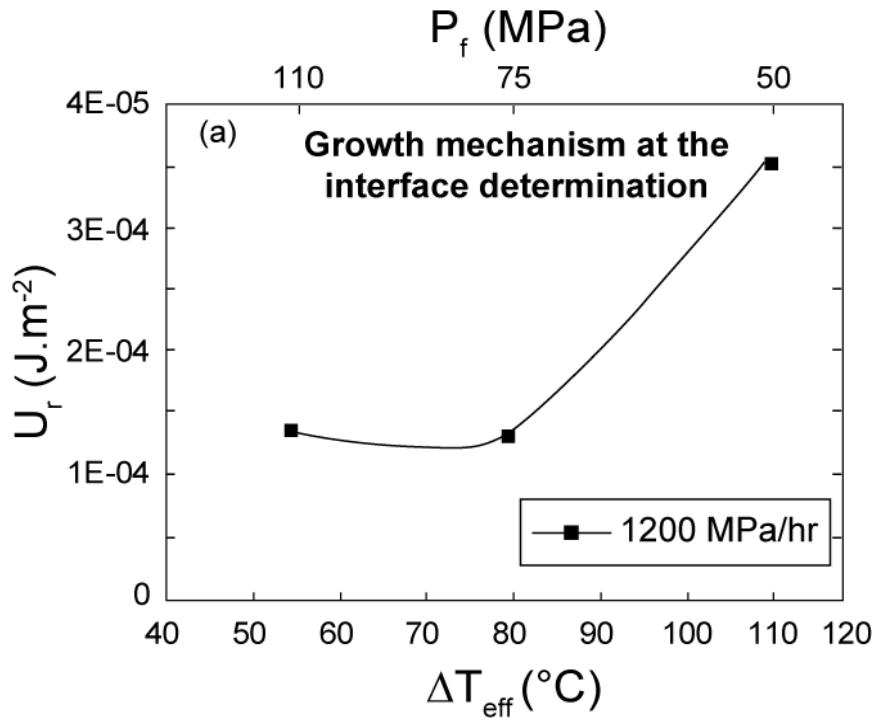
**Table 4.5** : Determination of the fraction of sites,  $f$ .

$\Delta T_{\text{eff}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$f_{\sigma(4\pi;2)}^a$	$f_{\sigma(\text{emp})}^a$	$f_{U_r}^b$
55	0.0272	0.0086	0.0073
80	0.0300	0.0121	0.0071
110	0.0335	0.0162	0.0189

<sup>a</sup> $f_{\sigma} = a_o \Delta G_c / (4\pi \sigma V_m)$ , with  $\sigma$  and  $V_m$  from Table 4.2 (Nascimento *et al.*, 2004);  $\sigma$  has been bracketed between  $\sigma_{(4\pi;2)}$  (minimum value) and  $\sigma_{\text{emp}}$  (maximum value).

<sup>b</sup> $f_{U_r} = U_r (3\pi a_o^2 \Delta G_c) / (k_b T)$ , with  $U_r$  calculated after (7) using data from Table 4.1 and Table 4.2,  $a_o = 3 \times 10^{-10}$ , and  $\Delta G_c \sim \Delta H \Delta T_{\text{eff}} / T_L$ .

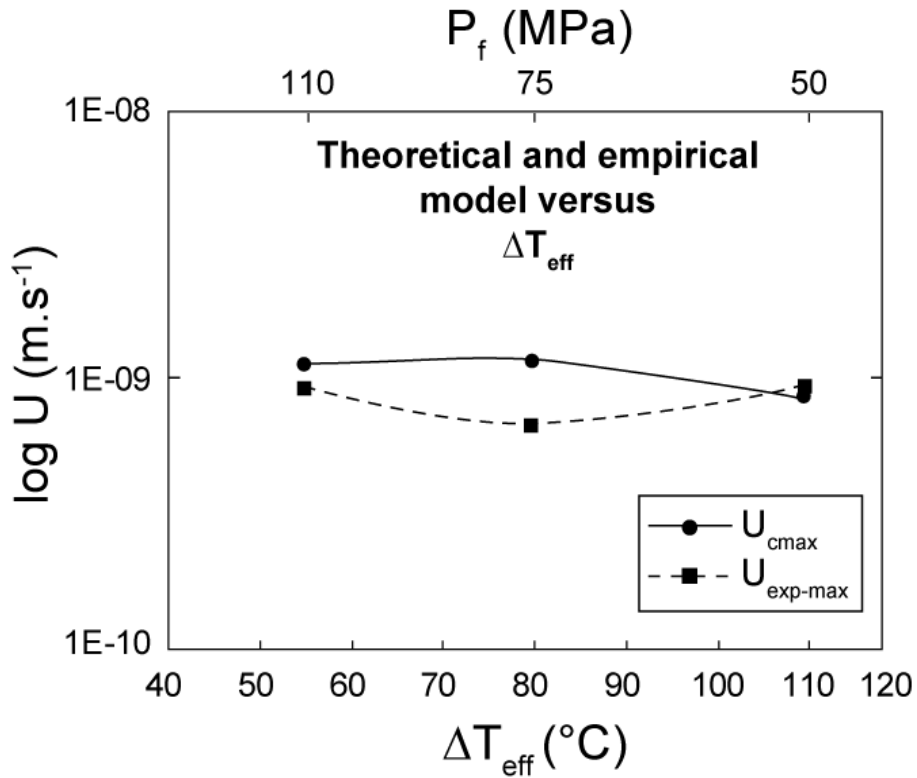
Further evidence in favour of the layer spreading process is provided by the value of  $f$ . Indeed, from either rearranging (8) [ $f_{U_r} = U_r 3\pi a_o^2 / (k_b T)$ ] or using the interfacial energy,  $\sigma$  [ $f_\sigma = a_o \Delta G_c / (4\pi\sigma V_m)$ ]; (Nascimento *et al.*, 2004), calculated  $f$  range from 0.007 to 0.033 (Table 4.5), which excludes continuous growth ( $f = 1$ ) as the dominant growth mechanism. The  $f$  values suggest a relatively smooth atomic-scale crystal surface that is typical for silicates (Nascimento *et al.*, 2004 ; Nascimento & Zanotto, 2006 ; Hammer, 2008) and the decrease of  $f$  with decreasing  $\Delta T_{eff}$  reflects a smoothing of the crystal interface.



**Figure 4.6 :** .Test of the interface growth mechanisms, with  $U_r$  as defined by equation (8).

#### *Calculated growth rate, $U_c$*

$U_c$  has been determined using (6) where  $f$  has been calculated with the macroscopic value of  $\sigma$  ( $f\sigma_{(emp)}$  in Table 4.5).  $U_c$  shows comparable values of  $1.1E-09$  and  $1.2 E-09$  m.s<sup>-1</sup> for  $P_f = 100$  and  $75$  MPa, respectively, and a slightly faster rate of  $8.6E-10$  m.s<sup>-1</sup> for  $P_f = 50$  MPa (Figure 4.7). Since  $\Delta G_c$  represents the maximum driving force for crystallization (maximum difference between the initial state at  $P_i$  and the conditions at  $P_f$  and  $t = 0$ ), it also provides maximum values of  $U_c$ , referred as to  $U_{cmax}$ .



**Figure 4.7 :** Calculation of the maximum growth rates ( $U_{\text{cmax}}$ ) as a function of the effective undercooling ( $\Delta T_{\text{eff}}$ ).

At the end of crystallization, growth is assumed to be again controlled by interface processes. Nevertheless, we cannot calculate  $U_c$  for this period of time, as equation (6) does not take into account any  $\Delta G_c$  variation with time, in particular as the system approaches thermodynamic equilibrium.

### ***ii) Diffusion-controlled growth***

In the period of time comprised between those controlled by the interface processes, growth is rate-limited by Fick's diffusion.

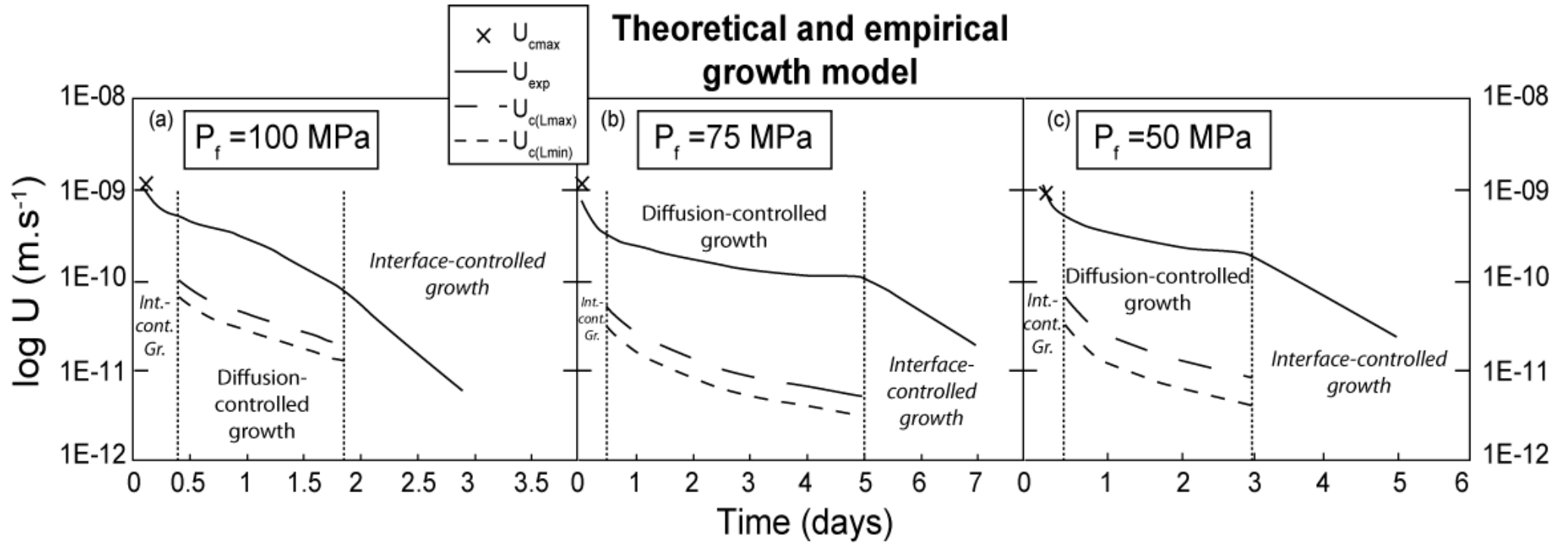
#### *Growth-rate limiting component*

With a characteristic length of the system between  $L_{\text{min}} = 50 \text{ }\mu\text{m}$  and  $L_{\text{max}} = 260 \text{ }\mu\text{m}$  (defined from the experiments; Table 4.4) and diffusion coefficients ranging from  $\sim 10^{-9}$  to  $10^{-13}$  ( $D_{\text{Na}_2\text{O}}$  and  $D_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , respectively),  $t_{\text{depl}}$ , the time necessary to start depleting the reservoir (equation 10) ranges between  $\sim 0.6$  and 17 seconds for  $\text{Na}_2\text{O}$ , the species with the highest

diffusion coefficient, whereas between ~2 hours and ~2 days for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the species with the lowest diffusion coefficient. This implies that growth rate is limited by  $\text{Na}_2\text{O}$ , the component with the slowest interfacial flux (and the highest diffusion coefficient, as a consequence of the finite reservoir assumption; Figure 4.5).

#### *U<sub>c</sub> values*

The calculated  $U_c$ , using (13), (14), (17) and the values given in Table 4.4 (diffusion coefficients as the average values,  $D_{av}$ ), are shown in Figure 4.8. For a crystallization pressure of 100 MPa,  $U_c$  calculated with  $L_{max}$  decreases from  $\sim 1\text{E-}10$  to  $\sim 2\text{E-}11$   $\text{m.s}^{-1}$  within about half a day (Figure 4.8a). At  $P_f = 75$  MPa,  $U_c$  calculated with  $L_{max}$  decreases from  $\sim 5\text{E-}11$   $\text{m.s}^{-1}$  at  $t \sim 0.5$  days to  $\sim 5\text{E-}12$   $\text{m.s}^{-1}$  at  $t = 5$  days ( $t = 0$  at the beginning of growth, 0.5 days at the beginning of diffusion-controlled growth, and 5 days at the end of diffusion-controlled growth; Figure 4.8b). At  $P_f = 50$  MPa,  $U_c$  calculated with  $L_{max}$  decreases from  $\sim 5\text{E-}11$  to  $\sim 7\text{E-}12$   $\text{m.s}^{-1}$  for  $t$  decreases from 0.6 to 3 days ( $t = 0.6$  days at the beginning of diffusion-controlled growth and 3 days at the end of diffusion-controlled growth; Figure 4.8c).  $U_c$  calculated with  $L_{min}$  shows systematically lower values than the ones calculated with  $L_{max}$ ,  $\sim 1.5\text{E-}11$   $\text{m.s}^{-1}$  (Figure 4.8). Thus,  $U_c$  does not vary much for crystallization pressures ranging from 50 to 100 MPa ( $\Delta T_{eff}$  from 110 to 55°C, respectively), with global values between  $\sim 10^{-10}$  and  $\sim 5 \cdot 10^{-12}$   $\text{m.s}^{-1}$ . One has to note that the variation of  $D_i$  of  $\pm 1$  log unit does not significantly influence  $U_c$ .



**Figure 4.8** : Time evolution of the growth rate ( $U_c$ ) limited by Fick's diffusion, calculated using equation (16), for crystallization pressures of (a) 100 MPa, (b) 75 MPa, and (c) 50 MPa.  $U_{cmax}$  calculated for the interface-limited growth are shown for comparison (crosses).



## 4.5. DISCUSSION

We aimed at calculating nucleation and growth rates of plagioclase using theoretical equations, in order to reproduce the empirical models of nucleation and growth rates obtained experimentally from decompression-induced plagioclase crystallization at constant temperature and final pressures (Mollard *et al.*, 2012). In the section below, we discuss the results of the crystallization modelling in terms of validation and implications for volcanic systems.

### 4.5.1. New constraints on the plagioclase-melt $\sigma$ and critical nucleus shape characteristics

The plagioclase nucleation rate,  $I$ , could not be accurately calculated using the CNT rate equation, due to the lack of data on plagioclase-melt interfacial tensions ( $\sigma$ ) that would be determined independently from the nucleation data. The value of  $\sigma$  so drastically controls  $I$ , that tiny variations of  $\sigma$  generate several orders of magnitude differences in  $I$  (Figure 4.2a ; Hammer (2004)). Thus, we propose refining of the plagioclase-melt  $\sigma$  and shape characteristics for the plagioclase nucleus.

The macroscopic plagioclase-melt  $\sigma$  empirically determined from the plagioclase enthalpy of formation suggest values from 0.122 J.m<sup>-2</sup> for An<sub>30</sub> to 0.130 J.m<sup>-2</sup> for An<sub>38</sub>, which are much lower values than those previously determined from wetting angle measurements in quartz-granite (0.3 J.m<sup>-2</sup>; Laporte & Provost (2000)) or olivine-basalt (0.5 J.m<sup>-2</sup>; Cooper & Kohlstedt, 1982). However, these values may still be overestimated with respect to a microscopic critical nucleus (Fokin *et al.*, 2000). Calculating  $\sigma$  microscopically from the CNT rate equation using our experimental  $I_{max}$  and assuming a smooth and spherical nucleus, gives  $\sigma$  from 0.041 to 0.059 J.m<sup>-2</sup> with  $\Delta T_{eff}$  increasing from 55 to 110°C. If one further considers the shape characteristics of the plagioclase nucleus as similar to those of the macrocrystal, the  $\sigma$  data can be refined by defining correlated parameters of nucleus roughness ( $d_s$ ) and shape ( $\alpha$ ). Assuming  $d_s = 2.3$  for An<sub>30</sub> macrocrystals (Holdren & Speyer, 1987 ; Brantley & Mellot, 2000), we proposed  $\alpha$  values bracketed between  $500\pi$  and  $1350\pi$ , depending on  $\Delta T_{eff}$  (a smooth and spherical nucleus leads to  $d_s = 2$  and  $\alpha = 4\pi$ ). Further investigations are definitely

required to better constrain the critical nucleus characteristics for plagioclase, in order to further progress in the understanding and the modelling of the nucleation kinetics.

## 4.5.2. Plagioclase growth kinetics

### *i) Comparison between the theoretical and empirical models*

The tests discriminating between the processes limiting the plagioclase growth rate,  $U$ , allowed to divide the experimental  $U$  into three phases: the first and last phases are rate-limited by the interface processes, whereas the middle one is rate-controlled by the diffusion of the plagioclase components from the melt toward the crystal. These different growth phases have been treated separately, since they are governed by different equation systems.

During the early plagioclase crystallization limited by the interface processes, the very good agreement between the calculated and experimental maximum growth rates, only differing by  $\sim 0.2$  log units (Figure 4.7), validates the use of the steady-state growth-rate equation to determine  $U_{max}$ . Additionally, the lack of significant differences between  $U_{max}$  (either calculated or experimentally-determined) as a function of the undercooling (in the  $\Delta T_{eff}$  range of 55-110°C) suggests that  $U_{max}$  depends little on crystallization pressure in the range of 50-100 MPa. Nevertheless, the absence of data on the time evolution of the crystallization driving force,  $\Delta G_c$ , precludes any further modelling of the interface-limited  $U$  as crystallization proceeds (and  $\Delta G_c$  diminishes).

The period of plagioclase growth rate-limited by diffusion is fairly well modelled by the Fick's diffusion law (Figure 4.8). In particular, the calculated curves have nearly the same shape than the experimental ones, although systematically showing slightly steeper slopes. Yet, the calculated  $U$  are 1 to 2 orders of magnitude slower than the experimental ones. One hypothesis is that the experimental  $U$  were determined from the ten longest plagioclases (Mollard *et al.*, 2012), so that  $U$  represent maximum values, whereas the calculated  $U_c$  using the Fick's diffusion law considers an isotropic plagioclase growth (diffusion in melt and crystal growth rate are similar at any point of the crystal surface), the rate of which rather represents an average (lower) value following the three crystal axes. Anyway, the overall acceptable agreement between the calculated and experimental  $U$  suggests that the Fick's diffusion law can be used to model parts of decompression-induced isothermal and isobaric plagioclase growth limited by diffusion processes. This implicitly validates the replacement of the H<sub>2</sub>O solution in which solutes diffuse (the Fick's law has been created for) by a SiO<sub>2</sub>

background solution, although this might be only valid precisely because of the very high silica content of the melt (~79 wt. %).

***ii) Plagioclase number density as a determining parameter for diffusion-controlled growth***

The system length  $L$  is a crucial parameter in determining plagioclase growth rate, as illustrated in Figure 4.8. Actually, the lower  $L$ , the quicker the reservoir depletion in the fastest species, and thus the slower the growth rate.  $L$  being defined as the half distance between two plagioclase crystals, it depends directly on the plagioclase number density. Thus, finely crystallized magmas (with high crystal number density) must show slow crystal growth rates, in comparison to poorly-crystallized magmas.

### **4.5.3. Implications for the simulation of magma ascent rate**

The decompression-induced experiments, and thus the theoretical modelling of the crystallization kinetics, simulate a silica-rich hydrated liquid (crystal-free) that would rapidly ascend from the magma chamber to a given depth in the volcanic conduit where it crystallizes isobarically for a given amount of time. In that sense, the model is not very realistic, since syn-eruptive magma crystallization has often been identified as polybaric during slow and/or stepwise decompressions.

Yet, these simulations favourably allow the isolation of the nucleation process from crystal growth, and thus a proper characterization of the processes and kinetics of either nucleation or growth over a large range of  $\Delta T_{\text{eff}}$ . The maximum  $\Delta T_{\text{eff}}$  of ~110°C investigated here seems to represent extreme crystallization conditions for natural silica-rich magmas, since the crystal morphologies resulting from experiments performed under  $\Delta T_{\text{eff}} > 100^\circ\text{C}$  (starting from a crystal-free melt) are too dendritic and skeletal (Martel, 2012 ; Mollard *et al.*, 2012) in comparison to the majority of the natural microlite shapes (Cashman, 1992 ; Hammer *et al.*, 2000 ; Martel & Poussineau, 2007 ; Noguchi *et al.*, 2008). Therefore, we provide crystallization information under  $\Delta T_{\text{eff}}$  conditions that presumably encompasses the natural syn-eruptive ones.

Although the calculations overall satisfactorily reproduce the crystallization kinetics observed in the experiments, the extrapolation to natural systems still need further investigations. In particular, the chosen composition represents the SiO<sub>2</sub>-richest end-member

of the typical interstitial melts from natural andesites/rhyolites (70-79 wt. % of SiO<sub>2</sub>; [\(Hammer, 2008\)](#)). A validation of the calculations for SiO<sub>2</sub>-poorer melts would be necessary, especially to verify if Fick's diffusion law is still acceptable considering a SiO<sub>2</sub>-poorer background solution for the solute diffusion. Additionally, the calculations are performed for a 4-components simplified analogue of a rhyolitic melt. Although such analogue compositions have been successfully used to determine various physicochemical properties (including diffusion), they have to be validated against more realistic melts, the compositional complexity of which may induce deviations of the crystallization processes and kinetics.

## **4.6. Acknowledgments**

We gratefully thank Stanislas Sizaret, Lionel Mercury, and Mathieu Roskosz for fruitful discussions, Olivier Rouer and Ida Di Carlo for assistance with the EMP and the SEM analyses. This work is part of Edith Mollard's PhD thesis (French MRT grant) and was funded by the Agence Nationale de la Recherche (contract No ANR-05-CATT-0004 to C. Martel).



## **5. L'EFFET DE L'ARSENIC SUR LA CRISTALLISATION DES LIQUIDES SILICATES**

## **5.1. Pourquoi l'arsenic ?**

### **5.1.1. Problématique**

Afin de mieux comprendre les éruptions des volcans d'arc, il est primordial d'étudier les vitesses d'ascension du magma dans le conduit volcanique, ces dernières contrôlant en grande partie le type d'éruption : effusive ou explosive (Jaupart & Allègre, 1991 ; Woods & Koyaguchi, 1994 ; Rutherford, 2008).

Un moyen d'appréhender les modalités d'ascension du magma, est de déterminer les cinétiques de la cristallisation de microlites lors de la remontée magmatique (Hammer, 2008). C'est ce que nous avons fait, dans un premier temps, en utilisant une composition simplifiée (HTND) du verre rhyolitique interstitiel du magma de la Montagne Pelée.

L'HTND ne se composant que de quatre oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ), a permis de faciliter l'élaboration d'un modèle empirique de cristallisation induite par décompression (voir *partie 3. Une approche expérimentale*), puis d'un modèle théorique (voir *partie 4. Une approche théorique*). Cependant, du fait de cette simplification compositionnelle, l'applicabilité de ces précédents résultats à des systèmes naturels reste à vérifier.

Ainsi, afin de reproduire plus précisément les processus de cristallisation intervenant dans les volcans d'arc, nous nous sommes proposé de dupliquer les expériences de cristallisation induite par décompression réalisées à partir de la composition simplifiée, HTND, en utilisant un verre synthétique de composition similaire pour neuf oxydes majeurs au verre rhyolitique interstitiel de la Montagne Pelée.

Cependant, nous allons voir que cet objectif de comparaison entre la composition simplifiée (HTND) et complexe (proche des magmas naturels) a été dévié en raison d'une particularité du verre de composition complexe. En effet, ce dernier contient des traces d'arsenic, dont les effets sur la cristallisation du liquide se sont avérés tels qu'ils n'ont pas permis de comparer les compositions simplifiée et complexe. Nous avons donc réorienté l'objectif initial de ce travail vers l'effet de l'arsenic sur la cristallisation des liquides silicatés.

## 5.1.2. L'arsenic dans les magmas

L'ubiquité de l'arsenic dans les milieux magmatiques hydrothermaux n'est plus à démontrer (Wyllie, 1988). Cependant, très peu de travaux géochimiques sur cet élément en contexte volcanique ont été réalisés, en raison des diverses formes que peut avoir l'arsenic et des difficultés d'analyses. Ainsi, les quantités d'arsenic contenu dans les magmas et les verres des volcans d'arc restent peu connues.

Toutefois, des observations de produits naturels montrent un enrichissement systématique en arsenic dans les magmas de volcans d'arc, provenant probablement des fluides élaborés lors de la déshydratation et de l'éclogitisation de la plaque plongeante en contexte de subduction (Peacock, 1993 ; Ryan *et al.*, 1995 ; Leeman, 1996 ; Noll *et al.*, 1996 ; Borisova *et al.*, 2006), et qui mobilisent facilement l'arsenic (Pokrovski *et al.*, 1996, 2002, 2006 ; Perfetti *et al.*, 2008).

La concentration moyenne d'arsenic dans la lithosphère a été déterminée à 2 – 5 ppm (Onishi & Sandell, 1995). Dans les verres volcaniques rhyolitiques de Macusani (Pérou), Pichavant *et al.* (1987) et Borisova *et al.* (2010) ont analysé des concentrations en arsenic allant jusqu'à 300 et plus de 400 ppm, respectivement. Les concentrations d'arsenic dans les verres volcaniques naturels permettent de justifier la présence de moins de 0.1 pds % d'arsenic dans nos verres de départ et de valider notre étude de l'effet de cet élément sur les conditions de cristallisation des magmas.

## 5.2. Méthodes expérimentales et analytiques

### 5.2.1. Matériel de départ et protocole expérimental

#### *i) Préparation du produit de départ par l'entreprise allemande Schott*

Afin de préparer des quantités suffisantes de produit de départ et de façon homogène, nous avons sollicité les services d'une entreprise allemande (Schott). Celle-ci propose la synthèse de grandes quantités (environ 1 litre) de verre en utilisant des matières premières (divers oxydes et carbonates) pures à 99.5 %. Nous nommerons notre verre de départ synthétique « Pelée<sub>As</sub> ». Sa composition est donnée dans le Tableau 5.1. A titre comparatif, les compositions de l'HTND (également préparées par Schott) ainsi que celle



d'un verre que nous nommerons « Pelée Martel » utilisé dans les travaux de [Martel \(2012\)](#) sont reportées dans ce même Tableau 5.1

**Tableau 5.1 :** Compositions en éléments majeurs du verre de départ et comparaison avec d'autres verres.

Verres	n <sup>a</sup>	SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	TiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	CaO <sup>b</sup>	Na <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	FeO <sup>b</sup>	MgO <sup>b</sup>	K <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	Total <sup>b</sup>
Pelée <sub>As</sub>	10	76.33	0.29	2.43	2.93	13.33	2.24	0.45	1.89	99.89
HTND	7	78.75	0	1.8	5.37	14.07	0	0	0	99.99
Pelée Martel	nd	76.5	0.3	2.3	3	13.1	2.2	0.4	1.9	99.7

<sup>a</sup>n donne le nombre d'analyses.

<sup>b</sup>données en % pds.

Le liquide silicaté demandé, contient beaucoup de silice (~76 %pds). De fait, il est très visqueux, rendant sa préparation et son extraction des creusets (Pt) difficiles. Pour éviter de forer le verre et de risquer la destruction dudit creuset, l'entreprise ajoute des « affinants » en quantité de traces.

Ainsi, Schott a ajouté quelques ppm d'arsenic sous forme d'oxyde (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (n'excédant pas 1000 ppm = 0.1 % pds, concentration en rigueur avec les normes européennes actuelles) dans la préparation du verre Pelée<sub>As</sub>, un produit facilitant le maclage (= brassage) du liquide silicaté en le rendant plus fluide.

Le verre a donc été obtenu en chauffant les oxydes et carbonates nécessaires (hormis l'affinant) en quantités requises, à 1700°C (température de fusion de la silice pure à pression atmosphérique) pendant 2 heures. Après l'ajout de l'oxyde d'arsenic, le liquide silicaté est resté encore 1 heure à température (1700°C), avant de subir un refroidissement contrôlé de 20°C par heure jusqu'à une température de 600°C. Ce protocole permet d'obtenir un produit complètement vitreux et homogène en composition.

### ***ii) Hydratation du produit de départ***

Le verre réalisé par Schott est anhydre. Or le magma de la Montagne Pelée, dont les conditions de pression et de température pré-éruptives sont d'environ 875°C et 200MPa, est saturé en eau ([Martel et al., 1998](#)). Nous avons donc, avant de pratiquer les expériences de décompression, réalisé des expériences d'hydratation dans les conditions de pressions et températures de la chambre magmatique, selon le protocole décrit dans la *partie 3. Une approche expérimentale* et en *Annexe A*.

### **iii) Expériences de décompression**

Afin de comparer les expériences réalisées à partir de la composition Pelée<sub>As</sub> à celles obtenues à partir de la composition simplifiée HTND, nous avons utilisé les mêmes autoclaves à chauffage externe, les mêmes conditions initiales ( $P_i = 200$  MPa et  $T = 875^\circ\text{C}$ ), et les mêmes conditions de décompression que lors des expériences précédentes (à partir de l'HTND). Ainsi, les échantillons ont été décomprimés à température constante à des vitesses de  $\Delta P/\Delta t = 1200, 150$  et  $30$  MPa/hr jusqu'à des pressions finales,  $P_f$ , s'étalant de 160 à 25 MPa, pendant une durée à palier pouvant aller jusqu'à 28 jours durant laquelle la cristallisation s'effectue. Le détail de cette méthode expérimentale est reporté dans la *partie 3. Une approche expérimentale* et en *Annexe B*.

## **5.2.2. Méthodes analytiques**

La détermination des caractéristiques texturales et compositionnelles des expériences de cristallisation induite par décompression ayant pour produit de départ le verre Pelée<sub>As</sub>, a été réalisée avec exactement le même protocole que pour les échantillons de composition HTND (voir *partie 3. Une approche expérimentale*). Les échantillons obtenus ont été montés en résine époxy, puis polis avant d'être observés à l'aide d'un MEB JEOL JSM-6400 (ISTO, Orléans). Les images BSE ainsi acquises, ont été binarisées, puis analysées à l'aide du logiciel SPO (Launeau & Robin, 1996 ; Launeau & Cruden, 1998) afin de déterminer la densité numérique,  $N_A$ , le pourcentage surfacique,  $\Phi$ , et la demi taille maximum,  $L/2$ , des microlites de plagioclases.

L'obtention de courbes empiriques des vitesses de nucléation et de croissance du verre silicaté de composition Pelée<sub>As</sub> a été réalisée de la même manière que celles traitant de la composition HTND, par dérivation des courbes de  $N_A$  et  $L/2$  en fonction du temps, respectivement (voir *partie 3. Une approche expérimentale*).

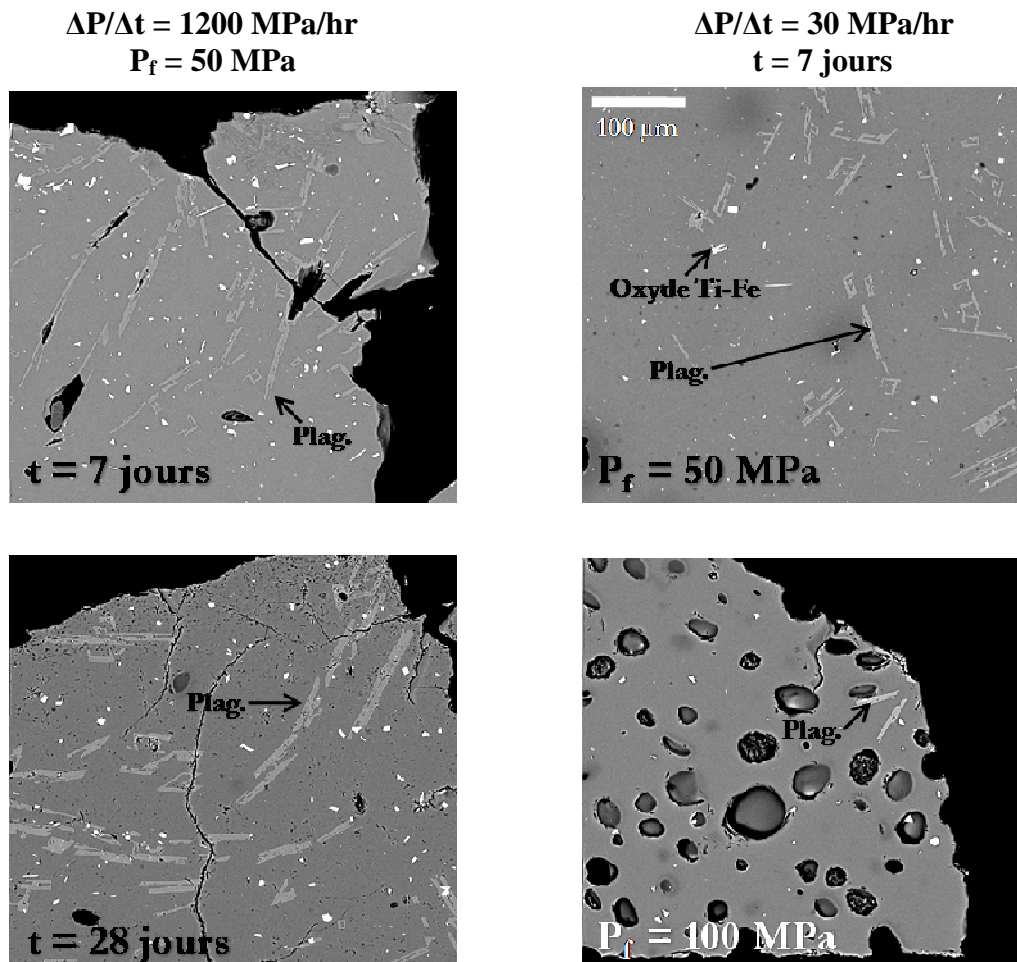
Tous les échantillons Pelée<sub>As</sub> ont été analysés à la microsonde Cameca SX50 (EMP ; BRGM-ISTO, Orléans) afin d'en déterminer leur composition.

La teneur en arsenic du verre Pelée<sub>As</sub> a été analysée par microsonde nucléaire à la plateforme AIFIRA du Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux-Gradignan (CENBG) par Claire Ramboz (chargée de recherche à l'ISTO), Stéphanie Sorieul (ingénieur de recherche au CENBG) et Philippe Moretto (professeur à l'université de Bordeaux et responsable scientifique du CENBG).

## 5.3. Résultats

### 5.3.1. Caractéristiques des produits expérimentaux

La Figure 5.1 montre des exemples de microlites de plagioclase obtenus lors d'expériences de cristallisation suivant différentes vitesses de décompression (1200 MPa/hr à gauche et 30 MPa/hr à droite), pressions finales ( $P_f = 50$  et 100 MPa) et durées à palier ( $t = 7$  et 28 jours). La forme des cristaux est aciculaire, mis à part à  $P_f = 100$  MPa où les microlites formés présentent une forme tabulaire à aciculaire. La présence d'une vésicularité apparente plus importante à  $P_f = 100$  MPa suggère que la coalescence des bulles et l'échappement des gaz a déjà eu lieu à  $P_f = 50$  MPa, contrairement à  $P_f = 100$  MPa. On notera la présence d'oxydes Ti-Fe, absents lors des expériences à partir de la composition simplifiée



**Figure 5.1 :** Images BSE des microlites de plagioclases (gris clair) formés lors des expériences de décompression en fonction de la vitesse de décompression,  $\Delta P/\Delta t = 1200$  MPa/hr (à gauche) et 30 MPa/hr (à droite), de la pression finale et de la durée à palier. Noter la présence d'oxydes Ti-Fe (blanc).

### 5.3.2. Evolution de $N_A$ , $\Phi$ et $L/2$ en fonction de la durée à $P_f$

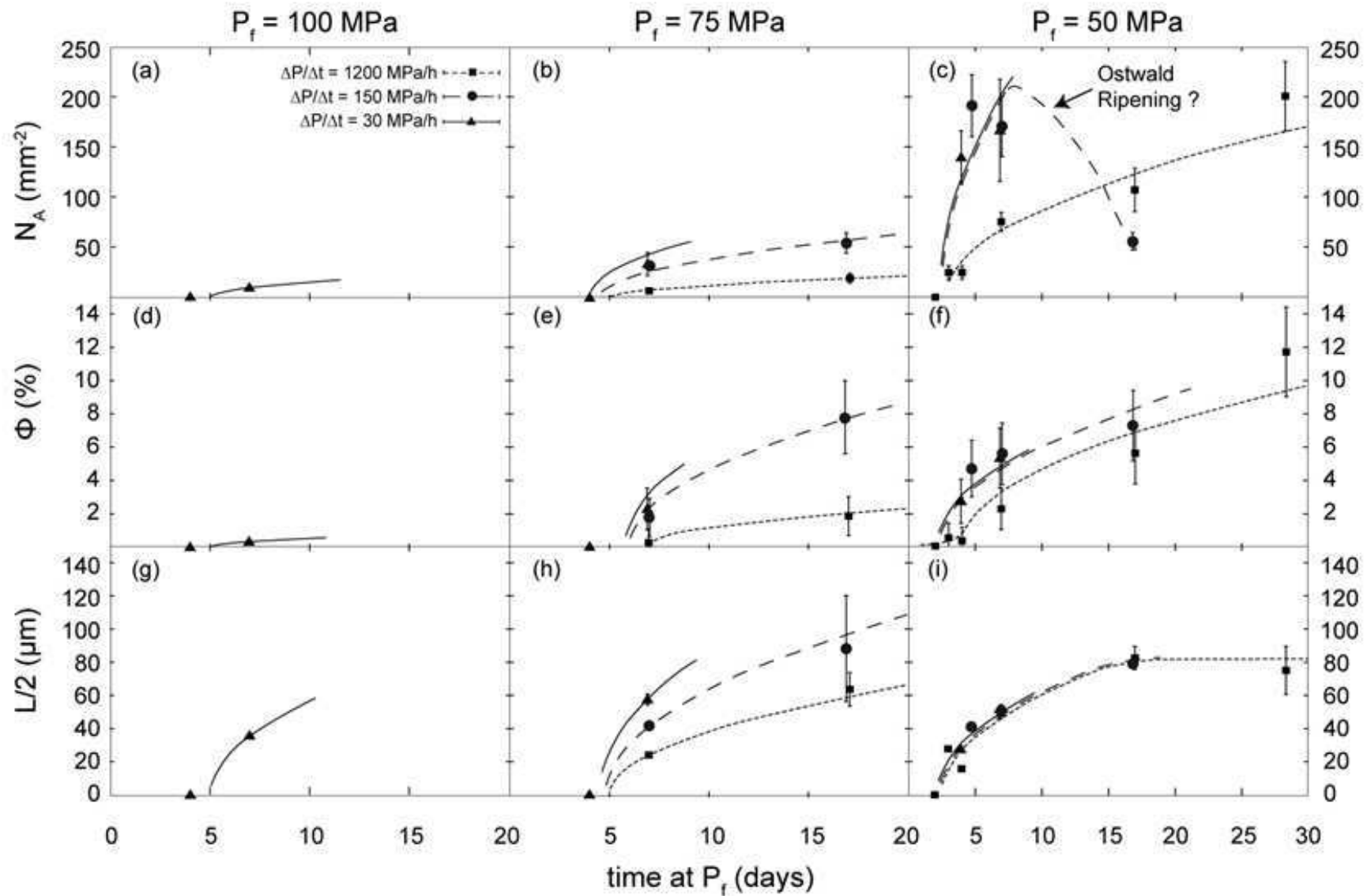
La Figure 5.2 et le Tableau 5.2 montrent les résultats obtenus pour des expériences de cristallisation induite par décompression isotherme ( $T = 875^\circ\text{C}$ ), pratiquées à trois différentes pressions finales ( $P_f = 100, 75$  et  $50$  MPa), et pour trois vitesses de décompression différentes ( $\Delta P/\Delta t = 1200, 150$  et  $30$  MPa/hr).

Toutes les courbes de données ont été tracées avec la même fonction de régression, une racine du temps telle que  $[f(x) = a\sqrt{(x-t_n)}]$ , où  $t_n$  est le temps à partir duquel débute la nucléation (et donc la cristallisation), excepté pour les courbes de la Figure 5.2 (i) dont le comportement est défini jusqu'à 15 jours par la fonction  $f(x)$ , puis par une fonction  $g(x)$  telle que  $[g(x) = p = \text{constante}]$ , où  $p$  est la valeur d'équilibre (qui ne varie plus avec le temps) de la densité numérique, la cristallinité ou la taille. Le temps nécessaire pour être à l'équilibre est donc le temps nécessaire pour atteindre de  $g(x)$ .

Seuls les résultats de la Figure 5.2 (i) présentent un tel plateau, suggérant que la taille des microlites à  $P_f = 50$  MPa aurait pu atteindre l'équilibre en 17 jours, mais l'absence de plateau pour  $N_A$  et  $\Phi$  à  $P_f = 50$  MPa implique que la cristallinité d'équilibre n'est toujours pas atteinte.

Un autre point important est l'absence totale de cristallisation à  $P_f = 100$  MPa pendant une durée de 7 jours sauf pour la vitesse de décompression la plus lente (Figure 5.2 (a, d et g)).

Le pourcentage surfacique n'excède pas 12 % à  $P_f = 50$  MPa, et à peine 2 % à  $P_f = 100$  MPa (Figure 5.2 (d-f)). La densité numérique reste très faible pour  $P_f = 100$  et  $75$  MPa, ne dépassant pas les  $50 \text{ mm}^{-2}$ , tandis qu'à  $P_f = 50$  MPa,  $N_A$  atteint près de  $200 \text{ mm}^{-2}$ . Ces observations sont similaires à celles faites lors des expériences à partir de la composition simplifiée (HTND). En effet, de manière générale,  $N_A$  diminue avec l'augmentation de la vitesse de décompression, et  $N_A$  et  $\Phi$  augmentent avec la baisse de la pression finale (Figure 5.2). Aussi, l'expérience pratiquée avec un  $\Delta P/\Delta t = 150$  MPa/hr, à  $P_f = 50$  MPa pendant 17 jours, a subi un processus de mûrissement d'Ostwald (Figure 5.2 (c)).



**Figure 5.2 :** Evolution de la densité numérique  $N_A$  (a-c), la cristallinité  $\Phi$  (d-f) et de la taille des cristaux  $L/2$  (g-i) en fonction de la vitesse de décompression  $\Delta P/\Delta t$  et de la durée à la pression finale  $P_f$ . De gauche à droite,  $P_f = 100, 75$  et  $50$  MPa. Voir détail dans le texte.

**Tableau 5.2** : Analyses texturales des plagioclases.

Conditions expérimentales <sup>a</sup>			Résultats analytiques <sup>b</sup>			
Run #	P <sub>f</sub> (MPa)	ΔP/Δt (MPa/h)	Durée à P <sub>f</sub> (jour)	Φ (%)	N <sub>A</sub> (mm <sup>-2</sup> )	L/2 (μm)
200/0/6	200	0	6	0	0	0
190/1200/4	190	1200	4	0	0	0
180/1200/7	180	1200	7	0	0	0
160/1200/1	160	1200	1	0	0	0
140/1200/2	140	1200	2	0	0	0
140/1200/7	140	1200	7	0	0	0
100/1200/2	100	1200	2	0	0	0
100/1200/4	100	1200	4	0	0	0
100/1200/7	100	1200	7	0	0	0
100/150/2	100	150	2	0	0	0
100/150/4	100	150	4	0	0	0
100/150/7	100	150	7	0	0	0
100/30/4	100	30	4	0	0	0
100/30/7	100	30	7	0.3 (0.3)	9 (0)	36 (0)
75/1200/2	75	1200	2	0	0	0
75/1200/7	75	1200	7	0.3 (0.3)	7 (0)	24 (1)
75/1200/17	75	1200	17	1.9 (1.2)	20 (5)	64 (10)
75/150/2	75	150	2	0	0	0
75/150/4	75	150	4	0	0	0
75/150/7	75	150	7	1.8 (1.1)	32 (0)	42 (0)
75/150/17	75	150	17	7.8 (2.2)	55 (10)	88 (32)
75/30/2	75	30	2	0	0	0
75/30/4	75	30	4	0	0	0
75/30/7	75	30	7	2.3 (1.2)	33 (12)	57 (3)
50/1200/1	50	1200	1	0	0	0
50/1200/2	50	1200	2	0	0	0
50/1200/3	50	1200	3	0.5 (0.5)	25 (7)	28 (0)
50/1200/4	50	1200	4	0.3 (0.3)	25 (7)	16 (0)
50/1200/7	50	1200	7	2.3 (1.2)	75 (10)	49 (3)
50/1200/17	50	1200	17	5.6 (1.9)	107 (22)	83 (7)
50/1200/28	50	1200	28	11.7 (2.7)	201 (35)	75 (14)
50/150/2	50	150	2	0	0	0
50/150/4	50	150	4	4.7 (1.7)	191 (31)	41 (0)
50/150/7	50	150	7	5.6 (1.9)	170 (30)	51 (3)
50/150/17	50	150	17	7.3 (2.1)	56 (9)	79 (1)
50/30/2	50	30	2	0	0	0
50/30/4	50	30	4	2.7 (1.3)	139 (27)	27 (1)
50/30/7	50	30	7	5.3 (1.8)	167 (51)	52 (1)
50/30/17	50	30	17	2.3 (1.3)	44 (12)	42 (2)
25/1200/0.65	25	1200	0.65	0	0	0
25/1200/1	25	1200	1	0	0	0
25/1200/2	25	1200	2	0	0	0

<sup>a</sup>P<sub>f</sub> est la pression finale; ΔP/Δt est la vitesse de décompression.

<sup>b</sup>Analyses surfaciques de plagioclases; Φ est la cristallinité; N<sub>A</sub> est la densité numérique; L/2 est la moyenne de la demi taille des 10 plus longs cristaux; L'incertitude 2σ est donnée entre parenthèses.

Après la décompression rapide durant laquelle aucune cristallisation n'est observée, l'échantillon reste à  $P_f$  et  $875^\circ\text{C}$  pendant une durée pouvant varier de 0 à 28 jours. Généralement, la nucléation ne débute pas immédiatement la pression finale atteinte, mais quelques temps plus tard. Ainsi, aucune cristallisation n'est observée pour une durée de 2 jours à une pression finale donnée. Les premiers cristaux apparaissent au bout de 3 jours à une pression finale de 50 MPa, tandis que pour le même laps de temps, toujours aucun cristal ne s'est formé à  $P_f = 100$  MPa

### 5.3.3. Composition des produits expérimentaux

#### *i) Plagioclases et verres*

Les compositions des microlites et des verres résiduels de Pelée<sub>As</sub> sont reportés dans le Tableau 5.3.

L'évolution compositionnelle des microlites et du verre est similaire, qualitativement parlant, à celle observée pour les expériences réalisées avec la composition HTND (voir la *Partie 3. Une approche expérimentale*). Une diminution de pression finale de 100 MPa à 50 MPa, entraîne une baisse d'environ 7 % mol d'anorthite du plagioclase formé.

Les équilibres de phases de [Martel \(2012\)](#) révèlent que pour  $P_f = 100, 75$  et  $50$  MPa et  $T = 875^\circ\text{C}$  la composition des plagioclases est  $\text{An}_{51}$ ,  $\text{An}_{48}$  et  $\text{An}_{44}$ , respectivement. Ces valeurs sont nettement inférieures à celles analysées sur les échantillons Pelée<sub>As</sub>, variant de  $\text{An}_{57.5}$ ,  $\text{An}_{54.5}$  et  $\text{An}_{50}$  pour  $P_f = 100, 75$  et  $50$  MPa, respectivement (Tableau 5.3), donnant ainsi des écarts de l'ordre de 6 % mol avec les valeurs attendues.

La vitesse de décompression a aussi un impact sur la teneur en anorthite des plagioclases. Ainsi, les échantillons décomprimés à  $\Delta P/\Delta t = 1200$  MPa/hr montrent une légère hausse en anorthite en comparaison avec les expériences décomprimées plus lentement. Le verre quant à lui, se différencie, s'enrichissant en silice, au fur et à mesure de la croissance des microlites à une pression finale donnée (Tableau 5.3).

**Tableau 5.3** : Phase chemical compositions.

Run # <sup>a</sup>	Phase <sup>b</sup>	n# <sup>c</sup>	SiO <sub>2</sub> <sup>d</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d</sup>	CaO <sup>d</sup>	Na <sub>2</sub> O <sup>d</sup>	FeO <sup>d</sup>	K <sub>2</sub> O <sup>d</sup>	MgO <sup>d</sup>	TiO <sub>2</sub> <sup>d</sup>	MnO <sup>d</sup>	An (mol%) <sup>e</sup>
Pelée Schott	glass	10	76.33	13.33	2.43	2.93	2.24	1.89	0.45	0.29		
100/30/7	plag	7	54.63 (0.54)	27.90 (0.44)	11.64 (0.49)	4.73 (0.25)	0.85 (0.13)	0.15 (0.06)	0.04 (0.03)	0.03 (0.05)	0.02 (0.03)	57.6 (2.3)
	glass	8	78.08 (0.57)	12.98 (0.27)	2.35 (0.12)	3.24 (0.19)	0.75 (0.12)	1.90 (0.10)	0.42 (0.04)	0.19 (0.04)	0.09 (0.09)	
75/1200/7	plag	6	56.08 (0.64)	27.09 (0.45)	11.01 (0.46)	4.70 (0.36)	0.82 (0.10)	0.16 (0.07)	0.07 (0.04)	0.03 (0.04)	0.04 (0.03)	56.46 (2.77)
	glass	9	78.33 (0.53)	13.20 (0.23)	2.52 (0.09)	2.32 (0.51)	0.89 (0.19)	1.96 (0.09)	0.45 (0.04)	0.19 (0.05)	0.14 (0.08)	
75/1200/17	plag	9	55.44 (0.86)	27.57 (0.55)	11.00 (0.47)	4.92 (0.32)	0.79 (0.16)	0.14 (0.03)	0.05 (0.02)	0.04 (0.04)	0.04 (0.05)	55.28 (2.31)
	glass	9	79.23 (0.88)	12.75 (0.62)	2.02 (0.20)	2.16 (0.11)	0.89 (0.09)	2.11 (0.14)	0.47 (0.05)	0.17 (0.05)	0.21 (0.06)	
75/150/7	plag	9	55.93 (0.63)	27.01 (0.37)	10.83 (0.39)	5.13 (0.19)	0.83 (0.10)	0.14 (0.04)	0.05 (0.02)	0.05 (0.02)	0.04 (0.04)	53.9 (1.7)
	glass	10	77.57 (0.30)	12.93 (0.19)	2.43 (0.09)	3.19 (0.07)	1.08 (0.26)	1.97 (0.09)	0.44 (0.05)	0.22 (0.04)	0.17 (0.07)	
75/150/17	plag	9	56.16 (0.69)	27.19 (0.56)	10.56 (0.55)	5.10 (0.38)	0.78 (0.10)	0.12 (0.03)	0.05 (0.02)	0.01 (0.01)	0.02 (0.04)	53.36 (3.14)
	glass	9	79.81 (1.04)	12.15 (0.54)	1.85 (0.25)	2.65 (0.32)	0.71 (0.16)	2.11 (0.07)	0.45 (0.05)	0.17 (0.09)	0.11 (0.08)	
75/30/7	plag	8	55.70 (0.58)	27.24 (0.48)	10.79 (0.33)	5.20 (0.26)	0.82 (0.09)	0.15 (0.03)	0.06 (0.03)	0.03 (0.05)	0.03 (0.04)	53.4 (1.9)
	glass	8	77.69 (0.51)	12.99 (0.27)	2.30 (0.12)	3.37 (0.12)	0.88 (0.11)	2.06 (0.08)	0.44 (0.06)	0.17 (0.08)	0.11 (0.11)	
75/30/17	plag	9	55.20 (0.56)	27.59 (0.32)	11.07 (0.48)	5.08 (0.28)	0.83 (0.15)	0.12 (0.04)	0.04 (0.01)	0.02 (0.02)	0.04 (0.06)	54.6 (2.3)
	glass	7	78.09 (0.47)	12.60 (0.36)	2.06 (0.14)	3.49 (0.11)	0.88 (0.18)	2.06 (0.11)	0.49 (0.05)	0.20 (0.05)	0.12 (0.11)	
50/1200/3	plag	6	57.43 (0.77)	26.10 (0.40)	9.85 (0.50)	5.40 (0.32)	0.88 (0.11)	0.19 (0.04)	0.07 (0.04)	0.03 (0.03)	0.05 (0.07)	50.2 (2.6)
	glass	9	77.37 (0.39)	13.08 (0.10)	2.46 (0.13)	3.50 (0.10)	0.95 (0.12)	1.88 (0.16)	0.43 (0.04)	0.22 (0.07)	0.12 (0.08)	
50/1200/4	plag	2	56.52 (0.19)	26.21 (0.25)	10.41 (0.06)	5.43 (0.25)	1.00 (0.06)	0.21 (0)	0.10 (0.01)	0.09 (0.01)	0.04 (0.05)	51.5 (1.0)
	glass	7	77.21 (0.15)	13.17 (0.15)	2.47 (0.12)	3.32 (0.11)	0.98 (0.13)	1.98 (0.10)	0.45 (0.02)	0.22 (0.03)	0.20 (0.06)	
50/1200/7	plag	2	57.47 (0.06)	26.15 (0.33)	9.62 (0.18)	5.57 (0.28)	0.84 (0.11)	0.17 (0.00)	0.06 (0.01)	0.05 (0.02)	0.07 (0.07)	48.84 (0.76)
	glass	2	78.59 (0.81)	13.07 (0.44)	2.22 (0.08)	2.19 (0.14)	1.01 (0.10)	2.07 (0.03)	0.53 (0.06)	0.18 (0.05)	0.14 (0.10)	
50/1200/17	plag	7	56.40 (0.36)	26.73 (0.20)	10.30 (0.39)	5.47 (0.23)	0.79 (0.11)	0.14 (0.03)	0.07 (0.02)	0.08 (0.04)	0.03 (0.02)	51.0 (1.9)
	glass	7	77.98 (1.22)	12.52 (0.73)	1.96 (0.25)	3.35 (0.19)	1.00 (0.18)	2.20 (0.09)	0.47 (0.05)	0.31 (0.05)	0.22 (0.07)	
50/1200/28	plag	6	57.20 (0.70)	26.35 (0.49)	9.71 (0.52)	5.53 (0.26)	0.87 (0.12)	0.21 (0.08)	0.07 (0.03)	0.04 (0.05)	0.01 (0.02)	49.27 (2.38)
	glass	9	80.77 (0.93)	11.62 (0.51)	1.31 (0.12)	2.25 (0.33)	0.76 (0.13)	2.42 (0.11)	0.51 (0.06)	0.15 (0.06)	0.22 (0.08)	



**Tableau 5.3** : Phase chemical compositions. *Suite*

Run # <sup>a</sup>	Phase <sup>b</sup>	n# <sup>c</sup>	SiO <sub>2</sub> <sup>d</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d</sup>	CaO <sup>d</sup>	Na <sub>2</sub> O <sup>d</sup>	FeO <sup>d</sup>	K <sub>2</sub> O <sup>d</sup>	MgO <sup>d</sup>	TiO <sub>2</sub> <sup>d</sup>	MnO <sup>d</sup>	An (mol%) <sup>e</sup>
50/150/4	plag	3	56.67 (0.25)	26.62 (0.23)	10.21 (0.31)	5.30 (0.14)	0.89 (0.04)	0.13 (0.03)	0.07 (0.02)	0.06 (0.01)	0.05 (0.02)	51.6 (1.2)
	glass	7	77.89 (1.30)	12.72 (0.80)	2.29 (0.30)	3.30 (0.11)	0.93 (0.15)	1.96 (0.12)	0.46 (0.03)	0.25 (0.05)	0.20 (0.05)	
50/150/7	plag	6	56.79 (0.37)	26.43 (0.22)	10.26 (0.33)	5.43 (0.19)	0.78 (0.13)	0.14 (0.01)	0.07 (0.01)	0.07 (0.03)	0.04 (0.04)	51.1 (1.6)
	glass	8	77.76 (0.79)	12.77 (0.54)	2.23 (0.16)	3.24 (0.14)	1.04 (0.09)	2.06 (0.12)	0.48 (0.03)	0.26 (0.03)	0.15 (0.06)	
50/150/17	plag	7	57.10 (0.90)	26.49 (0.66)	10.07 (0.66)	5.46 (0.42)	0.57 (0.10)	0.16 (0.04)	0.08 (0.04)	0.01 (0.01)	0.08 (0.08)	50.50 (3.52)
	glass	8	78.87 (1.33)	12.38 (0.72)	1.97 (0.35)	2.26 (0.25)	1.57 (0.25)	2.12 (0.08)	0.41 (0.05)	0.28 (0.06)	0.13 (0.10)	
50/30/4	plag	5	57.51 (0.52)	26.13 (0.34)	9.64 (0.26)	5.63 (0.18)	0.84 (0.12)	0.16 (0.03)	0.05 (0.02)	0.02 (0.03)	0.03 (0.04)	48.6 (1.4)
	glass	10	77.19 (0.24)	13.09 (0.10)	2.36 (0.12)	3.48 (0.05)	1.08 (0.13)	1.97 (0.08)	0.44 (0.04)	0.28 (0.06)	0.11 (0.04)	
50/30/7	plag	6	57.70 (0.90)	26.12 (0.57)	9.47 (0.49)	5.60 (0.25)	0.82 (0.16)	0.20 (0.06)	0.04 (0.01)	0.03 (0.03)	0.02 (0.05)	48.3 (2.4)
	glass	8	77.17 (0.19)	13.18 (0.16)	2.31 (0.08)	3.51 (0.15)	0.93 (0.12)	2.09 (0.07)	0.43 (0.03)	0.19 (0.06)	0.18 (0.10)	
50/30/17	plag	8	57.16 (0.60)	26.31 (0.29)	9.74 (0.41)	5.72 (0.14)	0.80 (0.06)	0.17 (0.04)	0.05 (0.03)	0.02 (0.03)	0.02 (0.03)	48.5 (1.5)
	glass	6	77.64 (0.58)	12.79 (0.39)	1.92 (0.18)	3.54 (0.11)	0.97 (0.10)	2.27 (0.05)	0.49 (0.03)	0.25 (0.07)	0.13 (0.05)	

<sup>a</sup>Pelée Schott désigne le verre de départ.

<sup>b</sup>La phase est soit du plagioclase (plag) soit le verre résiduel (glass).

<sup>c</sup>n# donne le nombre d'analyses pratiquées.

<sup>d</sup>Teneurs en SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, FeO, K<sub>2</sub>O, MgO, TiO<sub>2</sub> et MnO en pds.%, avec l'erreur statistique entre parenthèses.

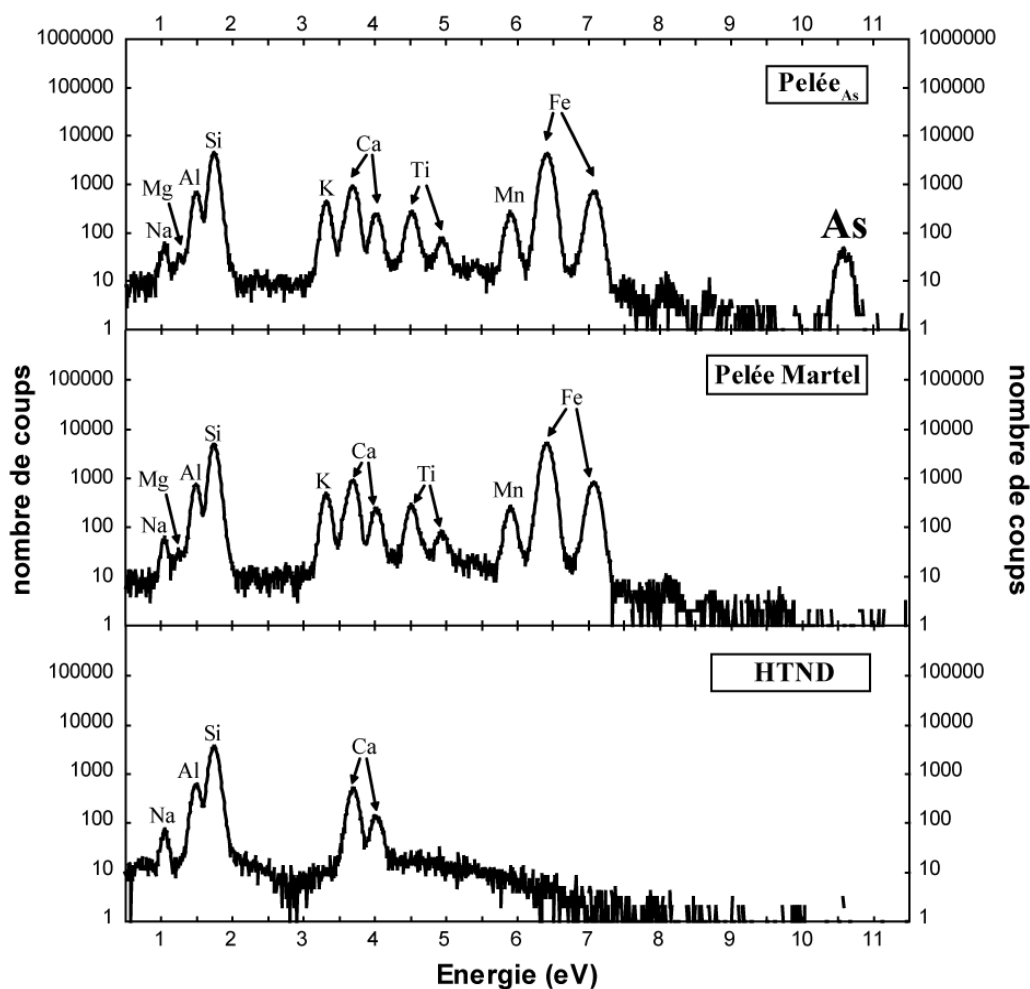
<sup>e</sup>Teneur des plagioclases en anorthite en % molaire, avec l'erreur statistique entre parenthèses.

## ii) Teneur en Arsenic

Les spectres obtenus par analyses microsonde nucléaire pour les trois compositions Pelée<sub>As</sub>, Pelée Martel et HTND sont présentés sur la Figure 5.3.

Ces spectres mettent en évidence la similarité des compositions Pelée<sub>As</sub> et Pelée Martel, tant sur le plan qualitatif que quantitatif, excepté pour un élément, l'arsenic. En effet, celui-ci est présent dans la composition de la Pelée<sub>As</sub> et non dans la composition Pelée Martel, comme attendu (Figure 5.3). Le spectre de l'HTND montre que ce verre, bien que préparé par l'entreprise Schott, ne contient pas d'arsenic.

La calibration du nombre de coups par pic (et donc pour chaque différent Z) est en cours de traitement, ne permettant pas, pour le moment, de donner une teneur précise de l'arsenic. Cependant, des estimations faites en comparant les aires des pics du fer  $\alpha$  (pic du fer le plus à gauche sur les spectres de la Figure 5.3) à celle du pic de l'arsenic suggèrent une teneur d'environ 9000 ppm. Cette comparaison peut être faite étant donné la similitude des Z, et donc de l'énergie de raie du fer  $\alpha$  (~ 6.5 eV) et de l'arsenic (~ 10.5 eV).



**Figure 5.3 :** Spectres obtenus à la microsonde nucléaire (AIFIRA, CENBG) pour les trois compositions : Pelée<sub>As</sub>, Pelée Martel et HTND.

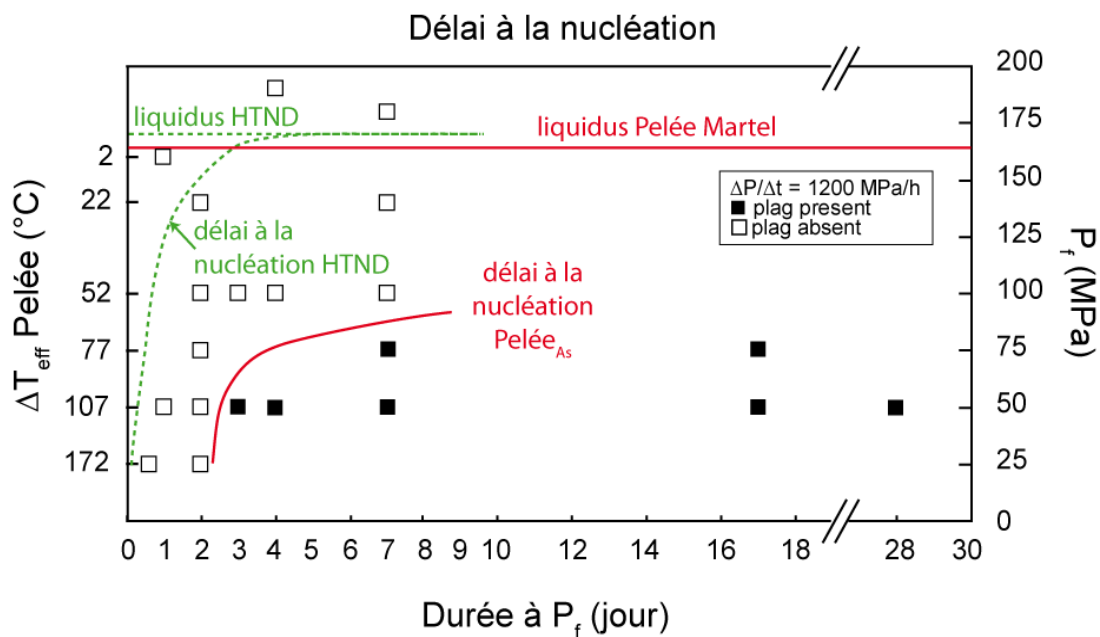
## 5.4. Discussion

Afin de déterminer un possible effet des quelques ppm d'arsenic introduit dans notre produit de départ, il aurait été souhaitable de pouvoir comparer nos résultats de cristallisation induite par décompression avec ceux obtenus pour des expériences similaires, mais réalisées avec la composition Pelée Martel. Cependant, ces expériences n'ont été réalisées que pour une température de 850°C (Martel, 2012).

### 5.4.1. Comparaison avec la composition simplifiée (HTND) et Pelée Martel

#### i) Retard à la nucléation

Afin d'évaluer le délai à la nucléation en fonction de la pression finale, nous avons regroupé les expériences décomprimées à  $\Delta P/\Delta t = 1200$  MPa/hr présentant (carré plein) et ne présentant pas (carré vide) de microlites (Figure 5.4). La surfusion,  $\Delta T_{\text{eff}}$ , est déduit de la température liquidus déterminée à partir du verre Pelée Martel qui présente l'avantage d'avoir la même composition d'oxydes majeurs, mais l'inconvénient de ne pas contenir de l'arsenic, différence pouvant faire varier légèrement la température liquidus d'une composition à l'autre.



**Figure 5.4 :** Retard à la nucléation en fonction de  $\Delta T_{\text{eff}}$  pour les échantillons décomprimés à  $\Delta P/\Delta t = 1200$  MPa/hr. Le délai à la nucléation déterminé pour la composition HTND est représenté à titre comparatif.

La comparaison du délai à la nucléation des échantillons Pelée<sub>As</sub> et HTND révèle d'importantes différences (Figure 5.4) :

- i) La nucléation de Pelée<sub>As</sub> paraît nettement retardée, présentant un retard de 2 jours pour des pressions finales inférieures à 75 MPa, par rapport à HTND. Pour les échantillons Pelée<sub>As</sub> décompressés jusqu'à des pressions finales supérieures à 75 MPa, la nucléation semble totalement inhibée pour des  $\Delta T_{\text{eff}} < \sim 50^\circ\text{C}$ , ce qui est le cas au moins pour des durées à  $P_f$  allant jusqu'à 7 jours. Des données supplémentaires sont nécessaires pour préciser l'apparition du premier cristal à  $P_f = 100$  et 75 MPa.
- ii) Alors que la courbe de délai à la nucléation HTND atteint le liquidus (à la pression  $P_L = 1700$  MPa pour  $T = 875^\circ\text{C}$ ) en environ 4 jours, celle de la composition Pelée<sub>As</sub> n'a atteint en 4 jours qu'une pression de 75 MPa ( $P_L = 1650$  MPa pour  $T = 875^\circ\text{C}$ ).

Par comparaison des compositions HTND (sans arsenic) et Pelée<sub>As</sub>, il semblerait que les cinétiques de nucléation soient fortement inhibées par la présence d'arsenic, et ce davantage pour des faibles  $\Delta T_{\text{eff}}$  (pression proche du liquidus à  $875^\circ\text{C}$ ).

Comparativement, les expériences de décompression réalisées par [Martel \(2012\)](#) à partir de Pelée Martel (sans arsenic) à  $850^\circ\text{C}$ ,  $\Delta P/\Delta t = 150$  MPa/hr et  $P_f = 30$  MPa, montrent des retards à la nucléation entre 4 et 12 heures. Ces retards sont comparables à ceux observés lors d'expériences de cristallisation à partir de l'HTND et une augmentation de la température jusqu'à  $875^\circ\text{C}$  des expériences réalisées à partir de Pelée Martel, n'augmenterait, à priori, pas ce délai.

### ***ii) Diminution ou absence de la cristallisation***

La Figure 5.5 met en évidence les différences obtenues entre les expériences réalisées avec les compositions HTND ou Pelée<sub>As</sub>. Les résultats des équilibres de phase de la composition Pelée Martel à  $T = 875^\circ\text{C}$ , donnant 5%, 8% et 12% de microlites pour  $P_f = 100$ , 75 et 50 MPa, respectivement ([Martel, 2012](#)), seront pris comme référence de cristallinité maximale à l'équilibre (Figure 5.5).

En comparant les valeurs maximales de  $\Phi$  obtenues avec la Pelée<sub>As</sub>, 0.3%, 7.8% et 11.7% pour  $P_f = 100$ , 75 et 50 MPa, respectivement (Tableau 5.2), avec les pourcentages surfaciques des équilibres de phases déterminés par [Martel \(2012\)](#), il semblerait que l'équilibre soit atteint pour l'expérience décompressée à 150 MPa/hr jusqu'à  $P_f = 75$  MPa

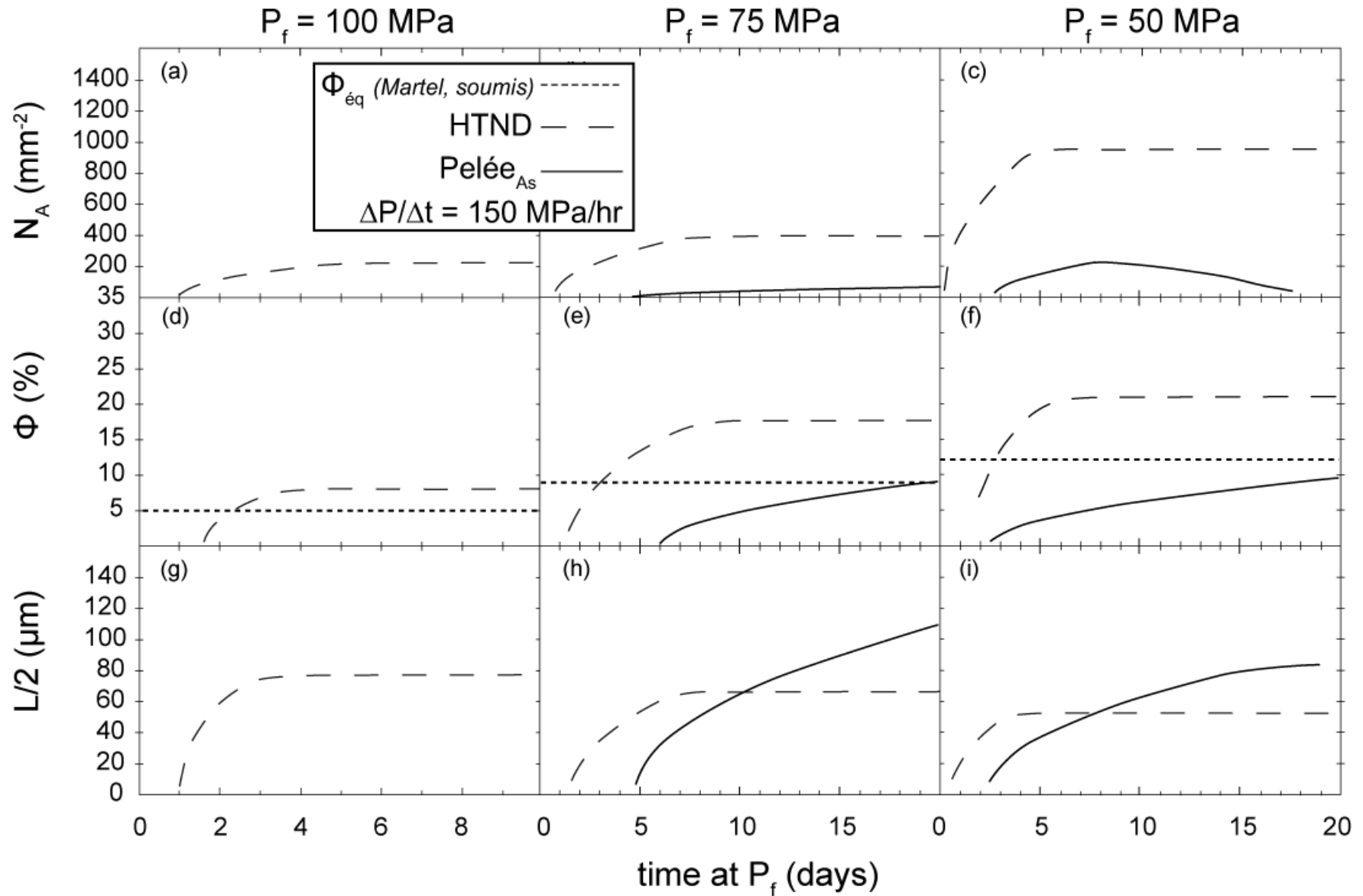
pression à laquelle l'échantillon est resté 17 jours et pour l'expérience décomprimée à 1200 MPa/hr jusqu'à  $P_f = 50$  MPa pour une durée à  $P_f$  de 28 jours (Figure 5.5 (d-f)). Des expériences supplémentaires, à durée à  $P_f$  supérieure, sont nécessaires pour affirmer que l'équilibre est atteint pour ces échantillons. Toutefois, ces temps requis à l'atteinte de l'équilibre sont bien plus longs que les 7 jours nécessaires pour parvenir à la cristallinité d'équilibre observée lors des expériences HTND.

Aussi, il est important de remarquer que la densité numérique de microlites présente des valeurs particulièrement basses,  $N_A$  n'excédant pas  $200 \text{ mm}^{-2}$  pour les échantillons Pelée<sub>AS</sub> (Tableau 5.2 ; Figure 5.5(a-c)) tandis que les valeurs déterminées pour la composition HTND atteignent jusqu'à environ  $1300 \text{ mm}^{-2}$ .

De même, les pourcentages surfaciques des expériences de cristallisation induite par décompression et des équilibres de phases des compositions Pelée, sont nettement inférieurs à ceux obtenus pour la composition HTND.

A l'inverse, quelle que soit la vitesse de décompression, la taille maximale des microlites des échantillons Pelée<sub>AS</sub> est plus grande que celles déterminées pour la composition HTND (Figure 5.5 (g-i)), excepté pour  $P_f = 100$  MPa.

De manière générale la cristallisation et plus particulièrement la nucléation des échantillons Pelée<sub>AS</sub> semble inhibée par rapport à celles des échantillons HTND.



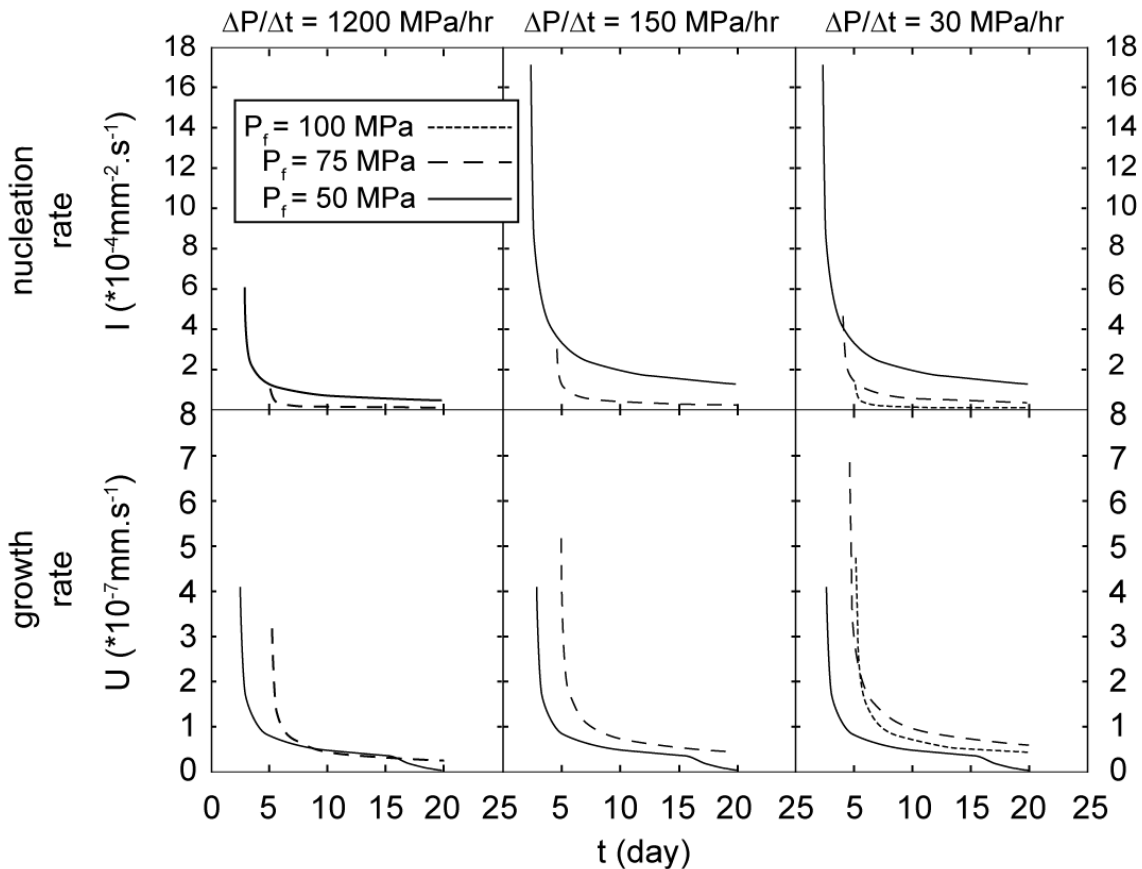
**Figure 5.5 :** Comparaison de l'évolution de la densité numérique  $N_A$  (a-c), la cristallinité  $\Phi$  (d-f) et de la taille des cristaux  $L/2$  (g-i) obtenue à une vitesse de décompression  $\Delta P/\Delta t = 150$  MPa/hr pour la composition Pelée $_{As}$  (trait plein) et HTND (tiretés) en fonction de la pression finale  $P_f$ .

### iii) Cinétiques de cristallisation

Les vitesses de nucléation et de croissance, obtenues en dérivant les courbes de  $N_A$  et  $L/2$  de la Figure 5.2 en fonction du temps passé à la pression finale, sont représentées par la Figure 5.6.

Sur le plan qualitatif, l'allure des courbes empiriques obtenues est similaire à celle des courbes empiriques de vitesses de nucléation et de croissance de l'HTND. Les courbes obtenues à partir  $P_{elée_{As}}$  montrent un pic maximum au tout début de la nucléation, puis diminuent d'abord drastiquement en 2 ou 3 jours, pour diminuer faiblement ensuite sur une période dépassant les 15 jours.

Les vitesses de nucléation déterminées pour les échantillons  $P_{elée_{As}}$  n'excèdent pas  $1.7E-03 \text{ mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (Figure 5.6) ce qui représente des valeurs inférieures de 3 unités log à celles déterminées dans l'HTND, tandis que les vitesses de croissance sont de l'ordre de  $10^{-7} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui est comparable à celles déterminées dans la composition HTND.



**Figure 5.6 :** Vitesses de nucléation et de croissance en fonction de la durée à la pression finale pour différentes vitesses de décompression.

## 5.4.2. Hypothèses sur l'inhibition de la nucléation

La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus avec la composition HTND ou Pelée Martel, révèle des différences de cinétiques de cristallisation entre ces différentes compositions. Nous allons, dans cette partie, discuter et apporter plusieurs hypothèses pour tenter d'expliquer de telles variations.

### *i) Hypothèses non-relées à l'arsenic*

#### *Effet de la préparation des échantillons*

Les échantillons de Pelée<sub>As</sub> et HTND ont été pré-hydratés. A l'inverse, pour la composition Pelée Martel, l'hydratation a été réalisée au début de chaque expérience de cristallisation, en laissant la capsule contenant la poudre de verre de départ anhydre et l'eau en quantité suffisante pour atteindre la saturation en eau du liquide silicaté, quelques jours aux conditions de pression et température initiales. De fait, les échantillons de composition Pelée Martel n'ont pas subi la trempe isobare pratiquée sur les échantillons de Pelée<sub>As</sub> et HTND en fin d'expérience d'hydratation, et présentent peut être des hétérogénéités, dues aux joints de grain de la poudre de verre de départ, que l'effet de trempe aurait pu éliminer. Ces hétérogénéités pourraient alors servir de sites préférentiels à la nucléation et donc la favoriser.

#### *Composition en éléments majeurs*

Il est bien évident qu'une variation de composition en éléments majeurs d'un liquide silicaté peut entraîner des changements radicaux de ses propriétés physico-chimiques, telles que sa viscosité, sa température de fusion, sa température de transition vitreuse, son énergie libre de Gibbs, son entropie, etc. Il n'est donc pas surprenant que de tels changements puissent avoir une influence sur les cinétiques de cristallisation dudit liquide silicaté.

Plus particulièrement, Müller *et al.* (1992) ont démontré que des changements dans la coordination des cations ont un impact non négligeable sur la nucléation de cristaux similaires au liquide silicaté. La vitesse de nucléation dépendrait, à une échelle moléculaire, de la structure du verre ainsi que de sa relation avec celle du cristal. Plus la structure du verre et du cristal est proche, plus la coordination des cations est énergétiquement favorable à la nucléation (énergie interfacial faible). Ainsi, un liquide silicaté aura plus de facilité à nucléer si la structure du verre et du cristal est similaire car la barrière thermodynamique ( $\Delta G^*$ ) à dépasser pour la formation d'un nucleus sera faible. La nucléation est donc favorisée s'il n'y a



pas besoin de changements drastiques de la coordination des cations pour la formation du cristal et si une relativement régulière coordination des cations est possible dans le cristal (Müller *et al.*, 1992).

Une autre façon de favoriser la nucléation est de diminuer l'énergie d'activation ( $\Delta G_D$ ) qui est lui aussi dépendant de la coordination des cations.

## ***ii) Hypothèses reliées à l'arsenic***

Bien que nous ne disposions pas encore d'éléments pour le prouver, l'ajout d'arsenic comme inhibiteur de la nucléation dans des liquides silicatés est l'hypothèse que nous privilégions. Reste à comprendre quels mécanismes, engendrés par l'addition d'arsenic dans le magma, sont responsables de telles variations sur les cinétiques de cristallisation.

### *Propriétés de l'arsenic*

L'arsenic, métalloïde présent dans notre environnement, peut être d'origine naturelle (volcanisme, feux de forêt...) ou provenir d'activités humaines (exploitation minière, fonte de minerais, centrales électriques au charbon, pesticides agricoles, substances chimiques utilisées dans le traitement du bois...).

L'arsenic est abondant sur Terre, et se trouve essentiellement (à 99 %) dans les roches de la croûte terrestre. L'arsenic présente quatre degrés d'oxydoréduction différents (-III, 0, +III, +V). En milieu réducteur c'est la forme trivalente qui domine, tandis qu'en milieu oxydant, c'est la forme pentavalente qui est majoritairement représentée.

L'arsenic, dans l'industrie verrière est considéré comme un « affinant », mais aussi comme un « fondant », c'est-à-dire, un élément capable d'abaisser la température de fusion du liquide silicaté auquel il est incorporé (= modificateur de réseau). Il est aussi considéré comme un formateur de réseau, quand il est sous la forme d'oxyde ( $As_2O_3$ ). Ainsi, l'arsenic a des propriétés « d'intermédiaire », c'est-à-dire, pouvant être formateur ou modificateur de réseau selon la composition du liquide silicaté dans lequel il est incorporé, de sa concentration, de l'état redox du système, etc.

Les propriétés surfactantes de l'arsenic (Copel *et al.*, 1990 ; Tromp & Reuter, 1992 ; Osten *et al.*, 1993 ; Voigtlander *et al.*, 1995), c'est-à-dire permettant la réduction de l'énergie interfaciale (dans notre cas, de l'interface cristal/melt), sont quant à elle moins connues.

Borisova *et al.* (2010) ont montré que l'arsenic est présent sous sa forme trivalente, en complexe oxy-hydroxyde, dans les verres de rhyolitique de Macusani. Ainsi, les propriétés

de formateur de réseau de l'arsenic dans les liquides magmatiques sont écartées, et seules ses propriétés de modificateur de réseau et de surfactant seront traitées dans la discussion.

#### *Effet sur la barrière cinétique de nucléation*

L'addition d'arsenic permet d'abaisser la viscosité du liquide silicaté dans lequel il est incorporé, impliquant une augmentation de la gamme de température à laquelle le liquide est en surfusion. L'arsenic joue alors le rôle de modificateur de réseau.

L'équation de la vitesse de nucléation en fonction de la viscosité,  $\eta$ , tirée de la théorie classique de la nucléation :

$$I = [(N_c k_B T) / (3\pi a_0^3 \eta)] \exp [-16\pi\sigma^3 T_L^2 V_m^2 / (3\Delta H^2 \Delta T_{\text{eff}}^2 k_B T)]$$

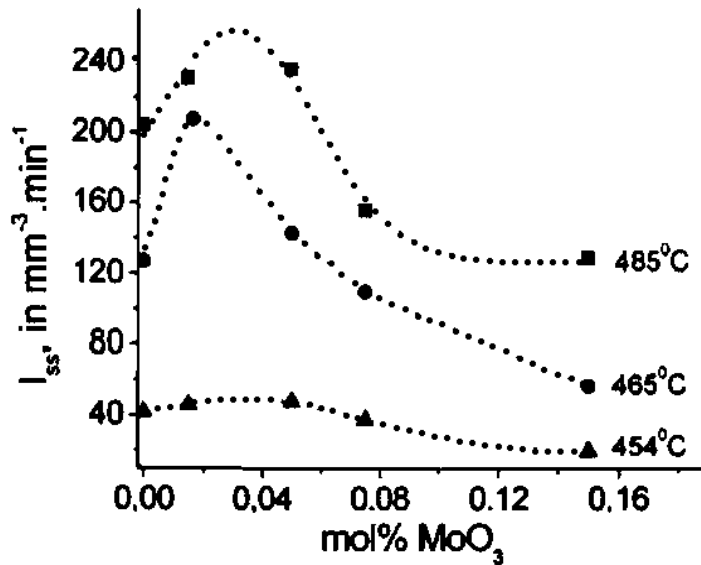
montre que plus la viscosité baisse, et plus la vitesse de nucléation augmente (Gutzow *et al.*, 1997a, 1997b). Par l'utilisation de cette équation, nous avons testé l'influence de la viscosité sur la vitesse de nucléation. Nos calculs montrent que, quelque soit la pression finale, une baisse de la viscosité d'une unité log entraîne une hausse de la vitesse de nucléation d'un facteur de 10. L'effet de l'arsenic sur la viscosité n'est donc pas responsable du retard des cinétiques de cristallisation observées, puisqu'au contraire, celui-ci tend à favoriser la nucléation.

#### *Double effet des propriétés de « surfactant » de l'arsenic sur la nucléation*

Le surfactant modifie la tension de surface,  $\sigma$ , entre deux phases (dans notre cas cristal/melt) en diminuant sa valeur. D'après l'équation de la vitesse de nucléation, une baisse de la tension de surface entraîne la hausse de la vitesse de nucléation.

Penkov & Gutzow (1984) et Gutzow & Penkov (1987) ont démontré expérimentalement que l'ajout de MoO<sub>3</sub>, connu pour être un surfactant typique des systèmes silicatés, dans un liquide silicaté de lithium, Li<sub>2</sub>O.2SiO<sub>2</sub>, entraîne la diminution de  $\sigma_{\text{cristal/melt}}$ , et donc une augmentation de la vitesse de nucléation. A l'inverse, Schlesinger & Lynch (1989) ont observé qu'une addition de MoO<sub>3</sub> inhibait la nucléation du Li<sub>2</sub>O.2SiO<sub>2</sub>.

Guencheva *et al.* (2007), en utilisant la théorie classique de la nucléation, expliquent ces divergences par différentes concentrations de MoO<sub>3</sub> introduite dans le système, et vérifient ces observations théoriques en rapportant dans une même Figure 5.7 plusieurs travaux expérimentaux traitant de l'effet de MoO<sub>3</sub> sur la nucléation de Li<sub>2</sub>O. (Penkov & Gutzow, 1984 ; Gutzow & Penkov, 1987 ; Schlesinger & Lynch, 1989).



**Figure 5.7 :** Vitesse de nucléation stationnaire,  $I_{ss}$ , en fonction de la concentration en surfactant du  $\text{MoO}_3$ , d'après Guencheva *et al.* (2007).

Ainsi,  $\sigma$  diminue avec l'augmentation de la concentration en surfactant (diminution de la barrière thermodynamique,  $\Delta G^*$ ), mais n'entraîne pas nécessairement une hausse de la vitesse de nucléation. En effet, la vitesse de nucléation augmente seulement jusqu'à une teneur seuil de surfactant, puis diminue avec l'augmentation de sa concentration (Guencheva *et al.*, 2007). La vitesse de nucléation peut même atteindre des valeurs inférieures aux vitesses de nucléation sans surfactant (Figure 5.7). Guencheva *et al.* (2007) interprètent ce changement de comportement par la modification de l'« impingement rate » des molécules de la phase ambiante, inhibant les vitesses de nucléation et de croissance. Il apparaît que la valeur de la concentration seuil varie en fonction du surfactant, mais aussi de la composition globale du liquide silicaté et de la température (Guencheva *et al.*, 2007).

## **5.5. Conclusions et perspectives**

Des différences de préparation des échantillons (pré-hydratation ou non), la composition en éléments majeurs, ou l'addition d'arsenic comme surfactant, sont les facteurs déterminés comme potentiellement responsables des divergences observées sur les cinétiques de cristallisation induite par décompression réalisées avec Pelée<sub>As</sub> et HTND. Toutefois, l'influence relative de ces trois paramètres reste indéterminée. Il est d'un intérêt central de déterminer dans quelle mesure la variation de chacun des paramètres influe sur la vitesse de nucléation. Plus particulièrement, la concentration de surfactant ajouté au système, du fait de

ses effets contradictoires sur la vitesse de nucléation, et sa concentration seuil (concentration à laquelle la nucléation est optimale) sont des paramètres à déterminer impérativement pour anticiper les cinétiques de cristallisation d'un liquide silicaté.

Pour tester l'hypothèse de l'effet de l'arsenic sur les retards et vitesses de nucléation, une expérience supplémentaire est en cours de réalisation. Il s'agit de réaliser au moins une expérience de cristallisation induite par décompression, simultanément avec la composition Pelée<sub>As</sub> et Pelée Martel, avec comme seule variable la teneur en arsenic, permettant i) de confirmer les effets pressentis sur le délai et les vitesses de nucléation, ii) de déterminer sa concentration seuil en arsenic permettant l'optimisation de la nucléation.

Il a été démontré que l'ajout d'arsenic en tant que surfactant lors de croissance par épitaxie par jets moléculaires (permettant de réaliser dans un environnement ultravide la croissance épitaxiale – juxtaposition régulière de deux espèces cristallines – de couches fines de semi-conducteurs, métaux ou isolants, par réaction entre un faisceau d'atomes ou de molécules et la surface d'un substrat) altère drastiquement le mode de croissance par épitaxie en passant d'une croissance 3D en îlots à une croissance 2D par couche (Liu *et al.*, 2002). Il serait donc intéressant de déterminer les mécanismes de croissance intervenant lors des expériences de cristallisation avec la composition Pelée<sub>As</sub>, de les comparer avec ceux procédant lors de la cristallisation des compositions HTND et Pelée Martel, afin de vérifier l'applicabilité de ces résultats sur l'évolution du mode croissance due à l'ajout d'un surfactant comme l'arsenic, à la cristallisation d'un liquide silicaté. Cette modification de mécanismes de croissance aurait une influence directe sur la rugosité de l'interface cristal/melt, rendant cette surface plus lisse.



## **6. DISCUSSION ET PERSPECTIVES**

## **6.1. Discussion :**

Les travaux de cette thèse ont eu pour objectif d'étudier les cinétiques de cristallisation (nucléation et croissance) des microlites, petits cristaux (maximum  $\sim 100 \mu\text{m}$ ) formés dans le conduit volcanique, en réponse à une décompression, lors d'éruption de volcans d'arc, en déterminant leurs caractéristiques texturales et de composition (en particulier celles des plagioclases). Le manuscrit se compose de quatre volets principaux : i) une étude des microlites naturels, ii) une étude expérimentale des cinétiques de nucléation et de croissance des microlites de plagioclase à partir d'une composition simplifiée. iii) Ces résultats ont servi de base de donnée à la réalisation d'un modèle théorique de nucléation et de croissance des microlites de plagioclase induit par décompression. Enfin, iv) une étude expérimentale des cinétiques de nucléation et de croissance des microlites de plagioclase à partir d'une composition contenant de l'arsenic a été présentée.

Le premier volet (*partie 2. Une approche naturaliste*) est une étude descriptive des produits naturels des éruptions Vulcaniennes de 1997 à la Soufrière Hill de l'île de Montserrat (Caraïbes). Elle a permis une analyse microtexturale détaillée (densité numérique, taille, pourcentage surfacique) des microlites de plagioclase de trois échantillons localisés à différentes profondeurs (pressions de cristallisation) dans la colonne magmatique. Cette étude a mis en évidence une tendance claire entre les profondeurs estimées à partir des caractéristiques texturales des microlites et le nombre de microlites. Les pressions trouvées sont en adéquation avec celles estimées par [Burgisser et al., \(2011\)](#) à partir des teneurs en eau du verre résiduel, sauf pour un échantillon. Cette différence peut être due à une hétérogénéité de l'échantillon (teneur en eau et/ou microlites).

Le deuxième volet (*partie 3. Une approche expérimentale*) est une étude expérimentale des cinétiques de cristallisation (nucléation et croissance) des microlites de plagioclase induite par décompression (dégazage) d'un verre de composition simplifié de la Montagne Pelée (4 éléments). Cette simulation de la cristallisation d'un magma différencié (riche en silice) lors de son ascension, a été réalisé dans le but d'établir les relations entre les différents paramètres expérimentaux (pression finale, durée à la pression finale, vitesse de décompression) et la cristallisation des plagioclases, et de déterminer les vitesses de nucléation et de croissance des plagioclases. Ainsi, une cinquantaine d'expériences sériées en temps ont été pratiquées en autoclaves à chauffage externe depuis une pression initiale de 200 MPa jusqu'à différentes pressions finales variant de 160 à 25 MPa suivant trois vitesses de décompression différentes,

1200, 150 et 30 MPa/hr. La cristallisation est ensuite observée suite à une trempe effectuée après un laps de temps allant de quelques heures à 17 jours. Pour toutes les expériences, la cristallisation s'effectue uniquement aux pressions finales données, et non durant la décompression.

Premièrement, nos résultats montrent que pour des degrés de surfusion et refroidissement équivalents, les morphologies des cristaux sont similaires.

De plus, ces expériences mettent en évidence une forte dépendance de la pression de cristallisation sur la densité numérique, le pourcentage surfacique et la taille des microlites. Cependant l'effet de la vitesse de décompression sur la cristallisation reste mal compris. Sa dépendance sur les cinétiques de nucléation et de croissance n'est pas systématique. En effet, les expériences réalisées avec les taux de décompression les plus lents (150 et 30 MPa/hr) ont un comportement similaire considérant les barres d'erreurs, tandis que les échantillons décomprimés plus rapidement (1200 MPa/hr), semblent avoir des difficultés à nucléer.

Ces expérimentations montrent clairement l'évolution du délai à la nucléation en fonction du degré de surfusion (pression de cristallisation), et concluent que c'est l'augmentation du nombre de cristaux qui accommode l'augmentation de la cristallinité imposée par l'équilibre thermodynamique.

Ces résultats permettent principalement de relier le degré de surfusion (déterminé à partir de la pression de cristallisation et de la courbe liquidus du plagioclase pour la composition considérée) aux caractéristiques texturales et aux cinétiques (nucléation et croissance) des plagioclases naturels. Les limites de l'applicabilité de nos résultats aux systèmes naturels est discutée à la fin de la partie *Discussion*.

Le troisième volet de cette thèse (*partie 4. Une approche théorique*) est la réalisation d'un modèle physique, basé sur les théories existantes, des cinétiques de cristallisation (nucléation et croissance) des microlites de plagioclase induits par décompression d'un liquide rhyolitique, et dont le but est de reproduire les données expérimentales obtenues au préalable.

L'originalité de nos travaux est l'utilisation des théories existantes initialement conçues pour des systèmes simples (un composant) en refroidissement. Un premier et important résultat est la validation de l'utilisation de ces théories pour des systèmes complexes en décompression, en remplaçant le terme de refroidissement,  $\Delta T$ , par terme de degré de surfusion,  $\Delta T_{\text{eff}}$ .

Bien que la nucléation et la croissance cristalline soient deux processus montrant une dépendance inverse, leur modélisation a été réalisée séparément :



La nucléation a été considérée comme homogène (*voir Annexes C*) et sa modélisation a été utilisée pour calculer et discuter, à partir des vitesses de nucléation mesurées, les valeurs de l'énergie de surface ainsi que sa dépendance à la rugosité et à la forme du nuclei, à la composition du liquide parent, et surtout à la pression de cristallisation. Il en ressort que l'énergie interfaciale est un paramètre déterminant dans le calcul de la vitesse de nucléation, et qu'une valeur extrêmement précise est nécessaire pour obtenir un résultat satisfaisant. Malencontreusement, la précision des données connues de l'énergie de surface lors de la cristallisation de liquides silicatés n'est pas suffisante.

La croissance des plagioclases de notre étude est essentiellement contrôlée par la diffusion des éléments dans le liquide (*voir Annexes C*). Il faut tout de même noter qu'aux premiers instants de la croissance, les éléments nécessaires à la construction du plagioclase sont disponibles au niveau de l'interface cristal/liquide (aucun gradient de composition n'a pu déjà être formé), et qu'ainsi, la croissance des plagioclases peut-être contrôlée par les mécanismes d'incorporation des atomes à l'interface. De même, il semble probable qu'en approchant de l'équilibre thermodynamique, la force de cristallisation soit assez faible pour que la vitesse d'incorporation des éléments à l'interface redeviennent le facteur limitant.

Le degré de surfusion, intervenant dans le modèle (réadapté à un système complexe en décompression) de la croissance contrôlée par les mécanismes à l'interface, est connu en début de cristallisation (valeur maximum déterminée à partir de la pression de cristallisation et de la courbe liquidus du plagioclase), mais ne l'est pas en fin de cristallisation (valeur tendant vers zéro). Il a donc seulement été possible de calculer la vitesse de croissance contrôlée par les mécanismes à l'interface au tout début de la cristallisation. Le résultat obtenu est du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales, c'est qui est convainquant. Il faut ajouter que la dépendance de ce modèle de croissance à l'énergie de surface est beaucoup moins importante que celle du modèle de nucléation, et la précision connue de ce paramètre est, dans ce cas-ci, largement acceptable.

Le modèle de croissance contrôlée par la diffusion est basé sur les lois de diffusion de Fick. Ces lois étant conçus pour des solutions binaires, plusieurs hypothèses ont été nécessaires à la conception du modèle. i) Le liquide silicaté est considéré comme un système binaire ([Cooper, 1968](#) ; [Zhang, 2010](#)). ii) La silice ( $\text{SiO}_2$ ) étant le composant majoritaire (78 pds%), elle est assimilée à une solution dans laquelle diffusent les solutés de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ , et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  iii) dans une seule direction perpendiculaire à l'interface (modèle à une dimension). iv) Les flux stoechiométriques à l'interface sont égaux, chaque élément est consommé de façon à respecter la stoechiométrie du plagioclase. v) Le réservoir de liquide magmatique est de taille

finie, égale à la demi-distance inter-cristaux. La taille du réservoir dépend donc directement de la densité numérique.

Bien que le modèle de croissance contrôlée par la diffusion des éléments dans le liquide sous-estime de 1 à 2 ordres de grandeur les valeurs obtenues expérimentalement, ces résultats restent acceptables. Ces divergences sont probablement dues à deux des hypothèses faites. En effet, le modèle considère une croissance isotrope (modèle 1D) du plagioclase, alors que celui-ci a une croissance anisotrope (forme allongée des plagioclases). Aussi, le modèle simule la cristallisation de cristaux pleins, alors que nos cristaux expérimentaux sont principalement creux. On remarquera d'ailleurs que l'écart entre les résultats expérimentaux est moindre pour les expériences réalisées à une pression de cristallisation de 100 MPa (1 ordre de grandeur) que celles à 75 et 50 MPa (2 ordres de grandeur), les cristaux étant pleins pour les expériences à 100 MPa, et creux à 75 et 50 MPa.

Étonnamment, différents tests ont montré que le modèle est bien moins sensible aux variations des valeurs des coefficients de diffusion des éléments qu'à celles de la taille du réservoir.

Ce modèle nous a permis de redémontré théoriquement que la nucléation contrôle la croissance, et de fait la cristallinité totale à l'équilibre thermodynamique. Pour des densités numériques très faibles (réservoir de grande taille, assimilable à un réservoir infini), aucune espèce ne sera consommée totalement, et c'est donc l'espèce la plus lente qui contrôlera la vitesse de croissance. Pour de fortes densités numériques (réservoir fini de petite taille), le front de diffusion de l'élément dont la diffusion est la plus rapide atteindra en premier le bout du réservoir, et verra son flux stoichiométrique chuter drastiquement (lois de diffusion de Fick) et donc devenir le plus lent. Il contrôlera donc la vitesse de croissance.

Ainsi, la vitesse de croissance des cristaux est étroitement contrôlée par la densité numérique dont nous avons montré qu'elle dépendait essentiellement du degré de surfusion, et de la durée à la pression de cristallisation. Il est donc primordial de connaître les modalités des processus de nucléation, afin de comprendre les différents processus intervenant lors de la croissance cristalline, que la cristallisation soit induite par refroidissement ou par décompression d'un magma.

En connaissant la vitesse de croissance, ce modèle permet aussi de calculer les coefficients de diffusion des éléments dans le liquide à partir des gradients de composition analysés dans le verre résiduel des échantillons.

Le quatrième volet est une étude expérimentale sur l'effet de l'arsenic sur les cinétiques de cristallisation (nucléation et croissance) des microlites de plagioclase induite par

décompression (dégazage). Il diffère du deuxième volet par l'utilisation d'une composition complexe similaire à celle de la Montagne Pelée et par sa teneur en arsenic. Une quarantaine d'expériences ont été pratiquées dans les mêmes conditions que celles réalisées avec la composition simplifiée. Les échantillons étaient placés en même temps dans l'autoclave, afin de s'assurer que les deux compositions subissaient exactement les mêmes conditions de cristallisation.

Bien que le nombre d'expériences utilisables ne permet que de donner un ordre de grandeur des vitesses de nucléation et de croissance, il apparaît clairement que l'ajout de quelques ppm d'arsenic inhibe la nucléation. En effet, les délais à la nucléation et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sont nettement plus longs. L'arsenic joue un rôle de surfactant.

Nos travaux ont montré que dans certains cas, plus la vitesse de décompression est lente plus la nucléation est favorisée. Bien que les analyses au microscope électronique à balayage ainsi qu'au microscope électronique à transmission n'aient pas décelées la présence de cristaux juste après la décompression (c'est-à-dire pour une durée à pression finale égale à 0), il paraît envisageable que durant les décompressions les plus lentes, quelques réarrangements atomiques aient pu se former, facilitant alors la nucléation une fois la pression finale atteinte.

Cependant, la corrélation négative observée (non systématiquement) entre les vitesses de nucléation et les vitesses de décompression est en contradiction avec les résultats des travaux de [Toramaru & Miwa \(2008\)](#) et par [Martel \(2012\)](#). Cette différence de comportement reste mal comprise. [Müller et al. \(1992\)](#) a montré que la coordination des cations influait sur le comportement de la nucléation (homogène et favorisée versus hétérogène et inhibée). Ceci donne une explication possible sur les différences trouvées pour un même type de décompression (même vitesse de décompression, pression de cristallisation, durée à la pression finale) :

L'équation de la vitesse de nucléation peut-être décomposée en deux parties, un terme cinétique, et un terme thermodynamique :

$$I = (N_c k_B T / h) \exp(-\Delta G_D / k_B T) \exp(-\Delta G^* / k_B T)$$

↓

**Terme cinétique**

↓

**Terme thermodynamique**

Ainsi, deux solutions sont possibles pour augmenter la vitesse de nucléation : diminuer la barrière cinétique ( $\Delta G_D$ ) ou la barrière thermodynamique ( $\Delta G^* = 16\pi\sigma^3 / 3\Delta G_v^2$ ) du système.

Il existerait donc en réponse à une décompression (comme lors d'une augmentation de  $\Delta T_{\text{eff}}$ ), une compétition entre l'augmentation de la barrière cinétique ( $\Delta G_D$ ) à la nucléation due à l'augmentation de la viscosité (la nucléation est inhibée) et une baisse de la barrière thermodynamique ( $\Delta G^*$ ) nécessaire à la formation d'un nucleus de taille critique due à une augmentation de la force de cristallisation par unité de volume,  $\Delta G_v$ , (la nucléation est favorisée), plaçant nos expériences dans le domaine où la nucléation serait contrôlée par la cinétique (nucléation difficile), tandis que la nucléation dans les travaux de [Martel \(2012\)](#) serait contrôlée par la thermodynamique (nucléation favorisée).

La question est comment une augmentation de la vitesse de décompression peut, soit inhiber, soit favoriser la nucléation ?

On peut spéculer, qu'une augmentation de la vitesse de décompression peut soit avoir une influence significative sur la viscosité, soit n'avoir que très peu d'effet sur celle-ci en fonction de la composition du liquide parent. Pour valider cette supposition, il faudrait prouver que l'augmentation de la vitesse de décompression n'a pas le même effet sur l'évolution de la viscosité en fonction de la composition.

Bien que l'utilisation de nos travaux et l'analyse texturale des microlites naturels permettraient dans certains cas de remonter à la surfusion (et donc à la pression de cristallisation des microlites naturels), il est préférable de rester prudent quant à l'applicabilité de nos résultats sur l'ensemble des volcans de type explosif. L'utilisation d'un verre de composition simplifiée et l'expérimentation d'une cristallisation post-décompression, dans le but de faciliter la modélisation théorique réalisée à partir de cette base de données expérimentale, est justifiée. Cependant, nos expériences et modèles ne représentent qu'une gamme réduite de fonctionnements des volcans d'arcs. En effet, nous avons simulé un liquide silicaté telle une obsidienne rhyolitique, ou un magma rhyolitique pauvre en phénocristaux (<10 %), ayant une seule ascension rapide (0.25 à 10 m.s<sup>-1</sup>) depuis le haut de la chambre magmatique jusqu'à une pression de cristallisation dans le conduit ou le dôme, permettant un seul événement de cristallisation à palier. Dans les systèmes naturels, le magma, souvent riche en phénocristaux, remonte dans la plupart des cas plus lentement, pouvant induire un dégazage couplé à la cristallisation qui alors sera syn-décompression. Il n'est pas rare non plus que le magma subissent plusieurs ascensions successives permettant plusieurs événements de nucléation.

Nos expérimentations simulent très bien, par exemple, le Chaiten (Chili) ou les Inyo Dômes (Californie). Nous avons ainsi pu, à partir des caractéristiques texturales des microlites d'Inyo Dômes (Castro & Mercer, 2004 ; Castro & Garner, 2008) remonter au degré de surfusion ayant permis la cristallisation. En connaissant la température du magma, nous aurions pu aussi déterminer la pression de cristallisation.

## **6.2. Perspectives :**

Comme nos expériences de cristallisation induite par décompression ne simulent pas fidèlement les éruptions des volcans d'arc, il serait souhaitable de reprendre la démarche de l'étude faite (approche expérimentale, puis théorique), mais avec des expériences de cristallisation syn-décompression réalisées en SDE (Single-step Decompression Experiment) et en MDE (Multi-step Decompression Experiment), afin de préciser notre travail. En effet, ce type d'expérimentation, bien que plus compliquée, impliquant des structures complexes de cristaux, serait plus à même de simuler l'ascension subie par le magma lors d'éruptions de volcans d'arc, et permettrait d'améliorer la modélisation empirique et théorique de la cristallisation induite par décompression en l'appliquant à des systèmes plus complexes et plus réel, et ainsi apporter des connaissances nouvelles nécessaire à la compréhension des processus magmatiques responsables des variations de types d'éruptions (effusives versus explosives).

Des expériences RMN sur les échantillons de Martel (2012) et les nôtres sont en cours de réalisation en collaboration avec Laura Martel (doctorante encadrée par Dominique Massiot et Mickaël Deschamps, au CEMTHI, Orléans) afin de i) déterminer à une vitesse de décompression donnée, la présence ou non de différents réarrangements atomiques (différentes coordinations des cations) entre nos échantillons et ceux de Martel (2012), ii) déterminer pour une composition donnée (HTND) la présence ou non de différents réarrangements atomiques en fonction de la vitesse de décompression. De manière générale, nous nous attachons à étudier la structure du verre juste après la décompression afin de déterminer si elle subit des variations suivant la composition et la vitesse de décompression.

Enfin, une expérience clef de cristallisation induite par décompression, à partir de la composition Pelée-As et de la composition Pelée Martel est en cours de réalisation afin de tester l'influence de l'arsenic sur les modalités de nucléation et de croissance des plagioclases, tous paramètres étant égaux par ailleurs.

### **6.3. Conclusions :**

Nos travaux ont permis de déterminer les modalités de cristallisation induite par décompression d'un liquide silicaté en fonction de la surfusion,  $\Delta T_{\text{eff}}$ , (et donc de la pression finale), et de la durée à la pression de cristallisation, et d'acquérir une base de données essentielle pour contraindre au mieux la valeur de la tension de surface plagioclase/liquide,  $\sigma$  (paramètres déterminant de la vitesse de nucléation), et pour l'élaboration d'un modèle simple de croissance des plagioclases. Ce travail est une première étape essentielle à la compréhension des processus de cristallisation intervenant lors d'éruption de volcans d'arc et à la réalisation d'un modèle de cristallisation de plus en plus complexe et réaliste.



## **7. ANNEXES**



## **7.1. ANNEXES A :**

### **Expériences d'hydratation du matériel de départ : Autoclave à chauffage interne**

Afin de réaliser l'hydratation de nos verres de départ, des capsules d'or (~ 40 mm de long, 4.0 mm de diamètre interne et 4.4 de diamètre externe ; voir Figure 7.1) ont préalablement été nettoyées à l'acide chloridrique dilué porté à ébullition, pendant une dizaine de minutes, puis rincées dans de l'eau déminéralisée portée à ébullition, pendant une quinzaine de minutes. Ensuite, les capsules ont été recuites au chalumeau, afin de les rendre plus molles et ainsi faciliter la soudure pratiquée à l'aide d'un arc électrique pour les fermer.

Environ 300 mg de verre anhydre (réalisé par l'entreprise allemande Schott) finement broyé ont été introduit dans chaque capsule d'or avec une quantité d'eau déminéralisée et dé-ionisée suffisante (~ 30  $\mu$ l) pour assurer la saturation en eau du verre à 875°C et 200 MPa (5.8 % pds d'après les calculs de [Newman & Lowenstern, 2002](#)). Les capsules ont ensuite été soudées, en prenant bien garde que l'eau introduite ne s'évapore pas par échauffement des parois de la capsule. Il est à noter que le volume de l'eau augmentant fortement avec la baisse de pression, il est important de confectionner des capsules de tailles suffisantes, pour éviter leur explosion lors de la décompression.

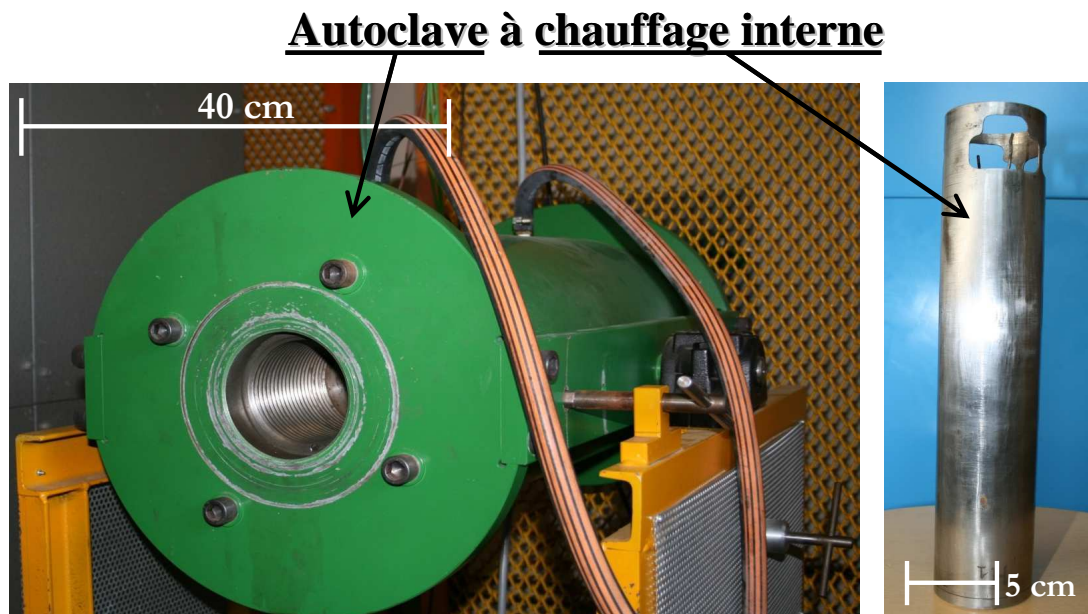


**Figure 7.1 :** Capsule en or fermée par soudure à l'arc électrique

Puis, les capsules ont été placées durant environ une heure dans un four à 120°C afin d'homogénéiser la distribution de l'eau à travers la poudre de verre. Ensuite, par lot de 8 à 10,

les capsules ont été introduites dans un autoclave à chauffage interne pendant six jours, à 875°C et 200 MPa pour hydratation (Figure 7.2).

La pressurisation, dans ce type d'appareil, est réalisée au moyen de gaz d'argon pur. La pression est contrôlée par un capteur de haute pression, donnant une précision de  $\pm 2$ MPa, et calibrée avec une jauge 700-MPa Heiser. La température, quant à elle, est suivie à l'aide d'un thermocouple de type K d'une précision de  $\pm 4$ °C.



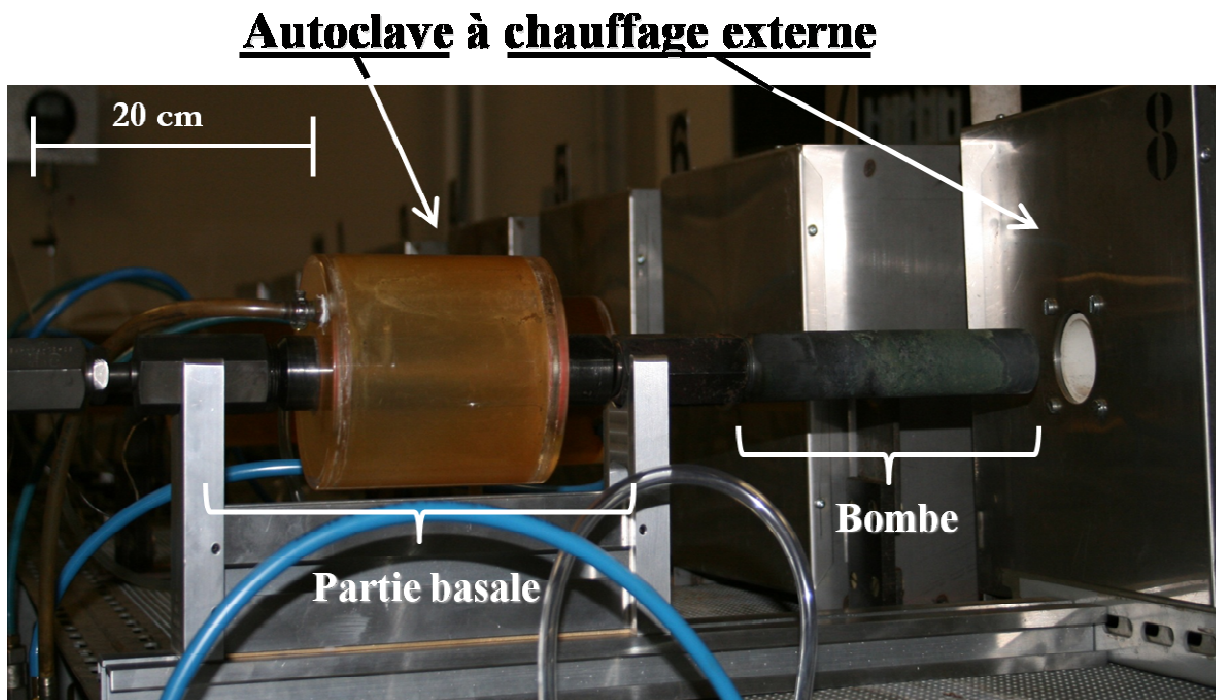
**Figure 7.2 :** Illustration représentant l'autoclave (à gauche) à chauffage interne (à droite) utilisé pour les expériences d'hydratation du verre.

Enfin, à la fin de chaque hydratation, nous avons pratiqué une trempe isobare afin d'éviter l'exsolution de l'eau contenu dans le liquide silicaté. On notera, à l'ouverture de toutes les capsules, la présence de très petites quantités d'eau condensée en gouttelettes, validant la saturation en eau des verres de départ obtenus.

## **7.2. ANNEXES B :**

### **Expériences de cristallisation induite par décompression : Autoclave à chauffage externe**

Les expériences de cristallisation induite par décompression ont été réalisées à partir de capsules en or de tailles plus petites (2.5 mm de diamètre interne et 2.9 de diamètre externe) que celles utilisées pour les expériences d'hydratation, nos analyses (MEB et EMPA) ne nécessitant que de faible quantité d'échantillon, mais en utilisant la même démarche que pour la confection des capsules d'hydratation. Ainsi, les capsules ont été remplies avec 20 à 30 mg de verre hydraté, puis placées dans un autoclave à chauffage externe (Figure 7.3). Ce type d'autoclave est réalisé à partir d'un alliage de type René 41, à base de nickel contenant en additifs Cr, Ti, et Al. Ils fonctionnent en position horizontale, et peuvent être dissociés en deux parties : une partie terminale (appelée la bombe ; Figure 7.3) qui contient l'échantillon et qui est introduite dans le four ; et une partie basale (Figure 7.3) assurant les arrivées de gaz, qui est située à l'extérieur du four et refroidie par un circuit permanent d'eau froide, permettant d'avoir une température de l'ordre de 30°C.



**Figure 7.3 :** Illustration représentant l'autoclave à chauffage externe utilisé pour les expériences de cristallisation induite par décompression.

La température est déterminée par un thermocouple externe de type K (précision  $\pm 4^{\circ}\text{C}$ ), placé à l'arrière de l'autoclave. Elle a été préalablement calibré à l'aide de deux thermocouples internes de type K placés dans l'autoclave et espacés de trois centimètres (taille maximum d'une capsule). Ce protocole permet aussi de déterminer l'emplacement idéal de l'autoclave dans le four (zone la plus chaude et isotherme), c'est-à-dire, là où les températures internes sont les plus proches.

La pressurisation est obtenue à l'aide d'argon pur (gaz). Un capteur de haute pression (Asco Instrument PR 851) permet de contrôler la pression. La calibration de la pression a été réalisée de la même manière que pour l'autoclave à chauffage interne.

A la fin de chaque expérience, les échantillons sont trempés manuellement, en passant l'autoclave de la position horizontale à une position verticale, permettant à la capsule introduite pour l'expérience de glisser dans la partie basale et froide de l'autoclave. Les échantillons subissent alors un refroidissement très rapide et sont ainsi trempés.

## 7.3. ANNEXES C :

### **Théorie de la nucléation et de la croissance des cristaux**

#### **7.3.1. C1 Théorie Classique de la Nucléation**

Il existe deux types de nucléation i) une nucléation homogène (ou primaire), ii) et une nucléation hétérogène (ou secondaire) laquelle nécessite comme catalyseur une substance étrangère (comme des cristaux préexistants, des bulles, etc...). Par la suite, nous traiterons seulement la nucléation homogène.

La Théorie Classique de Nucléation (TCN) à été en premier lieu développée par [Volmer & Weber \(1926\)](#), [Farkas \(1927\)](#), [Kaischew & Stranski \(1934\)](#), [Becker & Döring \(1935\)](#) pour calculer la vitesse de nucléation stationnaire. Ensuite, de nombreux compléments et de nouvelles hypothèses furent ajoutés par [Turnbull & Fisher \(1949\)](#), [Zeldovitch \(1943\)](#), [Frenkel \(1946\)](#), [Kashiev \(1969\)](#) afin de simplifier les calculs de la TCN mais aussi pour calculer la vitesse de nucléation transitoire. Quelques articles ([Kirkpatrick, 1981](#); [Fokin et al., 2006](#)) plus ou moins récents détaillent très bien cette théorie.

La nucléation est un processus à l'échelle submicroscopique dans lequel les atomes de la phase réactant vont se réarrangés et formés une nouvelle phase thermodynamiquement stable. De fait, il est difficile d'étudier expérimentalement et de décrire théoriquement ce processus. C'est pourquoi la TCN propose de simplifier la nucléation en deux étapes de calcul: i) la résolution du problème de la nucléation d'un nucleus (coût de l'énergie pour surmonter la barrière thermodynamique) et ii) le calcul de la vitesse de nucléation ([Kirkpatrick, 1981](#)).

#### i) Qu'est-ce que la nucléation :

La nucléation est la création d'une nouvelle phase (e.g. la création d'une phase solide à partir d'une phase liquide) en réponse à une perturbation (e.g. un refroidissement ou une décompression).

Bien que la nucléation dépende de la pression, la température, la composition, la taille de l'échantillon, sa pureté, etc..., la TCN est basée sur le concept de fluctuations d'hétérophases ([Volmer & Weber, 1926](#)): dans toute phase simple, il existe en permanence des petites variations spontanées de la densité, la composition, et d'autres paramètres. On

appelle cela des fluctuations d'homophasie. Si ces variations transitoires sont assez importantes, l'agrégat d'atomes de rayon  $r$ , peut prendre les caractéristiques d'une autre phase, et ainsi, les fluctuations d'homophasies deviennent des fluctuations d'hétérophases (en supposant l'énergie libre chimique de la phase produite inférieure à la phase réactant). Cette formation d'agrégat d'atomes d'une autre phase conduit à la création d'une interface entre la phase produite, et la phase réactant, créant une énergie de surface  $\sigma$  (ou énergie interfaciale). Ensuite, l'agrégat peut croître par addition d'atomes, ou rétrécir. Quand un atome est ajouté, il y a une compétition entre le gain d'énergie libre chimique ( $\sim r^3$ ) et le coût énergétique pour le maintien de l'interface entre les phases ( $\sim r^2$ ). Cette variation d'énergie libre totale,  $\Delta G_{\text{tot}}$ , peut être exprimée en additionnant le terme d'énergie libre chimique ( $\Delta G_v$ ) et le terme d'énergie de surface telle que (Kirkpatrick, 1981):

$$\Delta G_{\text{tot}} = 4/3 \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma$$

On peut noter que l'agrégat est supposé sphérique,  $\Delta G_v$  est une quantité négative et  $\sigma$  une quantité positive.

Pour les agrégats de faibles rayons  $r$ , le terme d'énergie de surface domine sur le terme d'énergie libre chimique.  $\Delta G_{\text{tot}}$  augmente avec le rayon jusqu'à atteindre sa taille critique,  $r^*$ , pour laquelle l'agrégat devient stable. On parle alors de nucleus. Le terme d'énergie libre chimique devient dominant (barrière thermodynamique passée), et  $\Delta G_{\text{tot}}$  passe par maximum ( $\Delta G^*$ ) avant de décroître avec l'augmentation de  $r^*$ .

Si l'énergie libre chimique de l'agrégat créé est plus importante que celle de la phase réactant, le terme d'énergie libre chimique ne dominera jamais le terme d'énergie de surface, l'énergie libre totale augmentera et l'agrégat n'atteindra jamais sa taille critique. Etant donné que tout système tend à minimiser son énergie, l'agrégat ne sera pas stable et se dissoudra.

En d'autres termes, si la phase réactant est dans son champ de stabilité (au liquidus dans notre cas), les fluctuations de l'hétérophase ne seront pas thermodynamiquement stables et il n'y aura pas de formation de nucleus stable. Néanmoins, si la phase réactant existe de manière métastable hors de son champ de stabilité (sous le liquidus), l'agrégat aura une énergie libre chimique ( $\Delta G_v$ ) moins importante que la phase réactant, atteindra sa taille critique, et deviendra un nucleus stable (Kirkpatrick, 1981).

### ***ii) Calcul de la vitesse de nucléation :***

En résolvant la dérivée de  $\Delta G^*$  par rapport au rayon ( $d\Delta G^*/dr^* = 0$ ), on peut trouver l'expression de la taille critique du nucleus en fonction de l'énergie chimique libre et de l'énergie de surface :

$$r^* = -2\sigma / \Delta G_v \quad (2)$$

En substituant (2) dans (1), on obtient l'expression de  $\Delta G^*$

$$\Delta G^* = (16\pi/3) (\sigma^3 / \Delta G_v^2) \quad (3)$$

En supposant qu'une fois qu'un cluster atteint la taille critique, il ne peut pas réduire (Volmer & Weber, 1926) et que chaque atome doit surmonter une barrière d'énergie d'activation ( $\Delta G_a$ ) pour s'agréger au nucleus (Turnbull & Fisher, 1949), la vitesse de nucléation  $I_o$  (nuclei/mm<sup>3</sup> de la phase réactant/seconde) est le produit de la fréquence d'attachement des atomes au nucleus et la concentration des nucleus critiques ( $Nr^*$ ).

$$I_o = n^* \nu \exp(-\Delta G_a / RT) N_v \exp(-\Delta G^* / RT) \quad (4)$$

où  $n^*$  est le nombre d'atomes à proximité du nucleus dans la phase réactant (~ 10 à 100 atomes),  $N_v$  est le nombre d'atomes par unité de volume de la phase réactant ( $N_v = N_A / V_M$  avec  $N_A$  pour la constante d'Avogadro et  $V_M$  pour le volume molaire de phase cristallisante) et  $\nu$  est la fréquence avec laquelle un atome tente de surmonter la barrière d'énergie d'activation ( $\nu = kT / h$  dans la théorie de l'état de transition où  $k$  la constante de Boltzmann et  $h$  est la constante de Planck (voir Lasaga 1981)). On note la fréquence d'attachement  $\nu = n^* \exp(-\Delta G_a / RT)$  et la concentration des nucleus critiques =  $Nr^* = N_v \exp(-\Delta G^* / RT)$ .

Le travail de Becker & Döring (1935) permet des améliorations sur l'équation (4) en apportant une nouvelle hypothèse : les nucleus de rayon supérieur au rayon critique peuvent se redissoudre, atteindre des tailles subcritiques et disparaître. Ce qui donne une nouvelle équation :

$$I_o = (n^* / i^*) \nu N_v (\Delta G^* / 3\pi RT)^{0.5} \exp(-\Delta G_a / RT) \exp(-\Delta G^* / RT) \quad (5)$$

Où  $i$  est le nombre d'atomes dans le nucleus critique.

Turnbull & Fisher (1949) trouve que  $[(n^*/i^*) (\Delta G^*/3\pi RT)^{0.5}] \sim 1$  dans la majorité des cas. Bien que la justification de cette approximation reste peu claire, elle est habituellement utilisée par les scientifiques. L'approximation de Turnbull & Fisher (1949) permet de simplifier (5) :

$$I_o = \nu N_v \exp(-\Delta G_a / RT) \exp(-\Delta G^* / RT) \quad (6)$$

Malencontreusement, toutes les données thermochimiques ne sont pas disponibles pour nos données. Pour surmonter ce problème de nouvelles hypothèses et/ou substitutions sont à entreprendre. Pour supprimer  $\Delta G_a$  et  $\nu$  de l'équation (6), Uhlmann, 1969 suggère une substitution en utilisant la relation suivante:

$$D = a_o^2 \nu \exp(-\Delta G_a / RT) \quad (7)$$

et comme la diffusion dans les fluides est souvent approximée par la relation Stokes-Einstein, on peut utiliser  $D$  comme suit:

$$D = kT / (3\pi a_0 \eta) \quad (8)$$

où D est le coefficient de diffusion (qui est différent du coefficient de diffusion total),  $a_0$  est la distance interatomique et  $\eta$  est la viscosité. L'hypothèse implicite faite dans cette dernière substitution est que les processus atomiques d'écoulement visqueux sont les mêmes que les processus de surface pour la fixation des atomes au nucleus (Kirkpatrick, 1981; Fokin et al, 2005). En réarrangeant (6) avec (7) et (8) on obtient :

$$I_0 = (N_v kT / 3\pi a_0^3 \eta) \exp(-\Delta G^* / RT) \quad (9)$$

Comme  $\Delta G_v$  (utilisé pour calculer  $\Delta G^*$ , voir équation (3)) et  $\Delta C_p$  (capacité calorimétrique) ne sont pas connus, on doit utiliser l'hypothèse suivante (Hammer 2004, James 1985) :

$$\Delta G_v = \Delta G / V_M = (\Delta H \Delta T) / (T_L V_M) \quad (10)$$

où  $\Delta G$  est l'énergie libre totale diminuant au cours de la solidification,  $\Delta H$  l'enthalpie de formation ( $= -\Delta H_f$ , la chaleur latente de fusion),  $T_L$  est la température au liquidus, et  $\Delta T$  le refroidissement ( $T_L - T$ ). Il est important de rappeler que si  $\Delta C_p$  est connu, il devrait être utilisé pour obtenir une valeur de  $\Delta G_v$  plus précise. Pour un petit  $\Delta T$ ,  $\Delta C_p \sim 0$  et dans ce cas, les termes supplémentaires disparaissent (Hammer, 2004). Cela implique que la validité de cette hypothèse baisse quand  $\Delta T$  augmente. Cependant, cela conduit à :

$$I_0 = (N_v kT) / (3\pi a_0^3 \eta) \exp(-16\pi \sigma^3 T_L^2 V_m^2 / 3 \Delta H^2 \Delta T_{\text{eff}}^2 RT) \quad (11)$$

Où  $\Delta T_{\text{eff}}$ , la surfusion, est inséré dans l'équation à la place de  $\Delta T$ .

L'équation (11) peut être partitionnée en deux membres: un terme exponentiel et un terme pré-exponentiel. Pour une petite  $\Delta T_{\text{eff}}$ , le terme exponentiel contrôle la forme de la courbe et  $I_0$  augmente quand  $\Delta T_{\text{eff}}$  augmente. Au contraire, pour une grande  $\Delta T_{\text{eff}}$ ,  $\eta$  commence à augmenter plus vite que le terme exponentiel,  $I_0$  passe par un maximum et ensuite décroît. Cela implique que  $I_0$  ait une courbe en cloche et asymétrique dont le maximum dépend de  $\Delta T_{\text{eff}}$ .

La TCN a d'abord été conçue pour un système simple (un seul composant). Or, les systèmes géologiques sont complexes et constitués de plusieurs composants. L'étude de la nucléation de tels systèmes sera difficile à contraindre car l'addition d'une quantité même infime d'un composant peut considérablement faire varier la vitesse de nucléation (Kuo et Kirkpatrick, 1982).

### iii) Limite de la TCN :

La vitesse de nucléation théorique,  $I_{\text{theo}}$  calculé à partir de la TCN, s'avère être souvent radicalement différente de la vitesse de nucléation trouvée expérimentalement,  $I_{\text{exp}}$  (Fokin et al, 2006; Sen & Mukerji, 1999). Il semble que les différentes hypothèses formulées sur la



TCN pourraient être responsable de tels écarts (Sen & Mukerji, 1999). Aussi, plusieurs paramètres ne sont pas pris en compte dans la TCN: i) la validité et la précision de la valeur  $\sigma$ , ii) la rugosité de l'interface cristal/liquide et la forme du nucleus, toujours pris comme lisse et sphérique dans la TCN (Sen & Mukerji, 1999), iii) le temps nécessaire à la création d'une nouvelle répartition des agrégats disponibles pour former des nucleus en réponse à une perturbation comme une décompression ou un refroidissement (Kirkpatrick, 1981; Kashiev, 1969), iv) la contrainte élastique créée pendant la nucléation des cristaux (Schmelzer et al, 2004), et v) la vitesse de refroidissement ou de décompression appliqué au système pour qu'il cristallise (Mollard et al., 2012).

### ***Forme et rugosité du nucleus***

Une hypothèse faite sur la TCN est que le nucleus a une forme sphérique et une surface lisse. La taille nanométrique ou angströmétrique du nucleus ne permet pas de bien définir sa forme ni sa surface. Bien que l'on puisse supposer que le noyau ait la forme de la cellule unitaire du cristal macroscopique (par exemple triclinique pour les plagioclases), personne ne peut s'en assurer. Aussi, il existe des preuves attestant d'une surface rugueuse sur un nucleus, en particulier pendant les premiers stades du processus de nucléation.

L'impact d'une surface rugueuse sur l'énergie interfaciale est très important. En effet, une surface rugueuse conduit à une augmentation de l'aire de la surface, impliquant un changement de l'énergie interfaciale et donc de la vitesse de nucléation des cristaux. L'insertion d'un paramètre de forme et de rugosité dans la TCN pourrait conduire à un excellent accord entre la théorie et les expériences (Sen & Mukerji, 1999).

### ***Théorie de la nucléation transitoire***

L'inconvénient de la TCN, c'est qu'elle représente une vitesse de nucléation stationnaire, et qui ne semble pas adaptée aux vitesses de nucléation largement observés dans les liquides silicatés.

Une des premières hypothèses faites dans la TCN est que la répartition des agrégats disponibles pour former des nucleus est constante. Or, si les conditions physiques changent dans la phase réactant, la distribution stationnaire de taille des agrégats dans le liquide change aussi, et ceci nécessite un temps fini afin d'établir une nouvelle répartition des agrégats. Ce temps,  $\tau$ , est communément noté « induction de temps » (James, 1985; Kirkpatrick, 1981; Sen & Mukerji, 1999; Fokin et al, 2006).

Zeldovich (1943) et Frenkel (1946) sont les premiers à obtenir une équation différentielle partielle pour décrire l'état d'un processus non stationnaire. Plus tard, Kashchiev (1969) a décrit une expression plus exacte, qui semble représenter très bien la nucléation pour les compositions silicatées :

$$I(t) = I_0 [1 + 2 \sum (-1)^n \exp(-n^2 t / \tau)] \quad (15)$$

Où  $n$  est un entier et  $\tau$  est donné par :

$$\tau = 4 / \pi^2 \kappa D_k \quad (16)$$

$D_k$  est la probabilité par unité de temps pour qu'un atome rejoigne un nucleus (c.-à-d. la fréquence d'attachement mentionnée précédemment =  $n^* v \exp(-\Delta G_a / RT)$ ) et

$$\kappa = - (1 / 2kT) [d^2 \Delta G_{tot} / dx^2]_{x=r^*} \quad (17)$$

Kashchiev (1969) a démontré qu'au temps de transition  $t_{tr} \sim 5\tau$  la valeur à l'équilibre de la vitesse de nucléation est atteinte à 99%.

### 7.3.2. C2 La théorie de la croissance cristalline

Tamman (1899) a été le premier à observer (croissance de cristaux d'augite dans un melt) que la vitesse de croissance de cristaux augmentait de zéro à une valeur maximale en partant des conditions de pression/température du liquidus vers des pressions inférieures (i.e. en appliquant une surfusion,  $\Delta T_{eff}$ ).

#### i) Qu'est que la croissance cristalline :

Quand un nucleus a atteint sa taille critique, il commence à croître. La croissance va durer aussi longtemps que le système restera sursaturé. À l'interface cristal/liquide, la croissance dépend de la nature du cristal en superficie et des caractéristiques du liquide. Deux aspects sont à prendre en compte pendant la croissance cristalline i) un aspect structural (site de croissance à la surface du cristal) et ii) un aspect cinétique.

La croissance de cristaux incongruente est régie par au moins trois processus: i) l'incorporation d'atomes à l'interface cristal/liquide, ii) la diffusion des composants vers et à partir de l'interface (diffusion des composants  $\sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  au maximum) - ou une combinaison de diffusion et d'advection à travers la phase liquide, iii) et l'élimination de la chaleur latente de cristallisation à l'interface (diffusivité thermique  $\sim 10^{-2}$  à  $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Le processus plus lent contrôle la vitesse de croissance du cristal. Bien que pour des vitesses de croissance très élevées, l'élimination de la chaleur latente peut être importante

(Kirkpatrick & Kuo, 1981, Kirkpatrick, 1981; Fokin et al, 2005), lors de l'ascension du magma, où la cristallisation se produit dans des liquides silicatés à plusieurs composants, le transport de la chaleur latente loin du cristal sera assez rapide comparé au transport chimique dans le liquide (Muncill & Lasaga, 1987; Bottinga et al, 1966).

Ainsi, la vitesse de croissance de microlites peut être contrôlée soit par les réactions à l'interface cristal/liquide, soit par la diffusion des composants dans le liquide. En conséquence, l'élimination de la chaleur latente ne sera pas traitée ici.

Il a été démontré que, généralement, pour des petits  $\Delta T$ , les réactions d'incorporation des atomes à l'interface contrôlent la croissance. En effet, la diffusion des composants est souvent plus rapide que la vitesse d'incorporation des atomes à l'interface (énergie de cristallisation trop faible). Ainsi, la composition du liquide interfacial évolue de manière similaire à la composition du liquide total, il ne se crée pas de gradient chimique dans le liquide.

Au contraire, pour de grands  $\Delta T$  la vitesse de déplacement atomique ralentit drastiquement en raison de l'augmentation de la viscosité, et la diffusion des éléments devient le paramètre limitant la vitesse de croissance qui va tendre vers zéro à proximité de la transition vitreuse (Muncill & Lasaga, 1987; Hammer, 2008).

Bien que plus communes aux vitesses de croissance élevées associées à de grands refroidissements, de fortes anomalies de concentrations d'éléments incompatibles peuvent également se produire dans un régime contrôlé par l'interface. Les éléments qui sont incompatibles dans le solide total peuvent être stable à la surface si la région de surface contient des types de site non présents dans la maille intérieure (Watson, 1996; Hammer, 2008). Ainsi, vérifier la présence ou non de gradient chimique, bien qu'il puisse donner une bonne indication sur le processus limitant survenant dans la cristallisation, n'est pas totalement satisfaisant, et d'autres tests sont donc nécessaires.

Ainsi, la première préoccupation sera de déterminer lequel des mécanismes entre les réactions d'incorporation des atomes à l'interface et le transport par diffusion dans le liquide contrôlent la vitesse du processus de croissance (Muncill & Lasaga, 1987).

**ii) La croissance contrôlée par les mécanismes à l'interface :**

**Calcul de la croissance contrôlée par les mécanismes à l'interface :**

La croissance contrôlée par les mécanismes à l'interface est connue pour être le processus le plus courant se produisant dans la cristallisation des roches ignées. Les processus ayant lieu à l'interface cristal/liquide sont similaires à ceux de la nucléation. En effet, les atomes doivent surmonter une barrière énergétique (= énergie d'activation pour la fixation,  $\Delta G'$ , équivalent au  $\Delta G_a$  de la TCN) et ensuite s'intégrer au réseau cristallin et s'attacher à la surface du cristal (croissance continue) ou à la couche de cristal préexistante (croissance par étalement de couche ou croissance latérale, voir [Kirkpatrick \(1975\)](#)).

En d'autres termes, la vitesse de croissance est la différence entre les vitesses d'attachement des atomes ( $r_a$ ) et le détachement ( $r_d$ ), multiplié par l'épaisseur par couche,  $a_o$ , et la fraction de sites sur la surface du cristal disponible pour une fixation réussie,  $f$ , telles que :

$$r_a = v \exp (-\Delta G'/RT) \quad (18)$$

et 
$$r_d = v \exp [-(\Delta G_c + \Delta G')/RT] \quad (19)$$

où  $\Delta G_c$  est la différence d'énergie libre entre le liquide et le cristal (i.e la diminution d'énergie libre totale menant à la solidification, ou force motrice chimique, équivalent à  $[\Delta G_v * V_M]$  dans la TCN).

En réarrangeant (18) et (19), la vitesse de croissance,  $U$ , peut-être écrite comme suit :

$$U = f a_o v \exp (-\Delta G' / RT) [1 - \exp (-\Delta G_c / RT)] \quad (20)$$

Comme dans la TCN, en utilisant (7), (8) et (10), en supposant que la diffusion dans les fluides puisse être approximée par la relation de Stokes-Einstein, et que les processus visqueux du flot atomique soient les mêmes que les processus à la surface du cristal pour l'attachement des atomes ([Fokin et al., 2005](#); [Schmelzer, 2008](#)), la vitesse de croissance peut alors être exprimée par l'équation suivante :

$$U = (f kT) / (3\pi a_o^2 \eta) [1 - \exp (-\Delta H \Delta T / T_L RT)] \quad (21)$$

Bien que cette théorie de la croissance cristalline ait été initialement développé pour un système à un composant par [Turnbull & Cohen \(1960\)](#) et [Jackson \(1967\)](#), elle peut être adaptée pour les systèmes à plusieurs composants avec quelques hypothèses additionnelles ([Muncill & Lasaga, 1987](#) ; [Lasaga 1982](#)).

La forme des équations (20) et (21) confirme l'observation de [Tamman \(1899\)](#) et [Turnbull et Cohen \(1960\)](#). En effet, la vitesse de croissance est nulle au liquidus ( $\Delta G_c = 0$ ), puis augmente avec  $\Delta T_{eff}$  jusqu'à une valeur maximale,  $U_{max}$ . Ensuite, reflétant une

diminution de la motricité atomique tel que  $[\exp(-\Delta G'/RT) = kT / (3\pi a_0^3 \eta v)]$ , la vitesse de croissance diminue à mesure que l'énergie d'activation ( $\Delta G'$ ) augmente avec  $\Delta T_{\text{eff}}$ .

### *Les différents mécanismes d'incorporation des atomes à l'interface :*

On distingue deux types de croissance contrôlée par les mécanismes d'incorporation des atomes à l'interface cristal/liquide : la croissance continue et la croissance par étalement de couches.

Lors de la croissance continue (ou croissance normale), l'interface est supposée être rugueuse (non facetée) à l'échelle atomique. Ceci permet l'attachement des atomes à l'essentiel des sites de la surface du cristal (Wilson, 1900; Frenkel, 1932). La fraction de site est alors considérée comme  $f = 1$  quel que soit le refroidissement, et de fait, indépendante de la température (Kirkpatrick, 1975, 1981; Fokin et al, 2005; Nascimento et al, 2004; Nascimento & Zanotto, 2006).

La croissance par étalement de couche, quant à elle, peut être divisée en deux processus distincts : i) le modèle de dislocation à vis et ii) le modèle bi-dimensionnel (2D) de croissance par nucléation de surface.

i) Le modèle de dislocation à vis (ou croissance Frank-Van Der Merwe) présente une dislocation à vis supposée émerger d'une surface lisse (bien qu'imparfaite à l'échelle atomique), et sur laquelle les atomes s'incorporent par attachement à des sites en spirale. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'avoir une nouvelle nucléation pour chaque couches (Kirkpatrick, 1975; Hillig & Turnbull, 1956; Benning & Waychunas, 2007; Fokin et al, 2005).

ii) Le mécanisme de nucléation de surface 2D (ou modèle en île ou croissance Volmer-Weber) montre une interface supposée plane et sans défaut à l'échelle atomique. La croissance se produit alors par fixation d'un atome (ou nucleus) au milieu cette surface plane (i.e nucléation d'un atome - ou nucleus - sur la surface), puis se répand sur la surface accrochant des atomes qui se fixent au bord d'une couche d'un atome d'épaisseur. Au moins une nouvelle nucléation de doit être initiée pour chaque couche (Hillig, 1966; Calvert & Uhlmann, 1972; Benning & Waychunas, 2007; Fokin et al, 2005; Nascimento et al, 2004; Nascimento & Zanotto, 2006).

Il est à noter qu'une alternative mixte (entre la nucléation de surface 2D et le modèle de dislocation à vis) appelée croissance de Stranki-Krastonov est possible. Ce modèle de

croissance débute par une croissance à dislocation à vis, et évolue ensuite vers un modèle de nucléation de surface 2D (Benning & Waychunas, 2007).

***Fraction de site et rugosité de la surface du cristal:***

La vitesse de croissance réduite,  $U_r$ , défini par l'équation suivante:

$$U_r = U\eta / [1 - \exp(-\Delta H \Delta T / T_L RT)] = f(kT) / (3\pi a_0^2) \quad (22)$$

est une mesure de la fraction des sites disponibles pour l'attachement des atomes sur la surface du cristal (Kirkpatrick, 1975, 1976).

Dans le cas d'une croissance continue, un graphe de  $U_r$  en fonction du refroidissement,  $\Delta T$ , devrait conduire à une droite horizontale (pas de dépendance au refroidissement de  $f$ ). Ce mécanisme semble être plus précis pour les matériaux à faible chaleur latente de fusion tels que les métaux (Kirkpatrick, 1975, 1981; Kirkpatrick et al, 1976; Hammer, 2008).

Dans le cas du modèle de dislocation à vis, la fraction de sites disponibles pour la fixation des atomes est donnée par  $f \approx \Delta T / 2\pi T_L$  (Fokin et al, 2005; Kirkpatrick, 1975) et le graphe de  $U\eta$  en fonction de  $\Delta T^2$  devrait donner une droite de pente positive (Kirkpatrick, 1975). De plus, le graphe de  $U_r$  en fonction de  $\Delta T$  devrait aussi conduire à une droite de pente positive (Kirkpatrick et al., 1976).

Dans le cas d'une croissance par nucléation de surface 2D, le graphe de  $\ln(U\eta)$  en fonction de  $[1/T\Delta T]$  devrait être une droite de pente négative. Aussi, le graphe de  $U_r$  en fonction de  $\Delta T$  devrait donner une courbe positive (Kirkpatrick et al., 1976).

Il existe une autre formule permettant de calculée la fraction de sites disponibles pour l'attachement des atomes sur la surface du cristal, telle que (Nascimento et al., 2004) :

$$f = a_0 \Delta G_c / 4\pi\sigma V_M \quad (23)$$

L'inconvénient de l'équation (23) est qu'elle fait intervenir l'énergie interfaciale, donnée qui n'est pas toujours facile à trouver, surtout pour les systèmes silicatés complexes. Cependant, elle présente l'avantage de ne pas mettre en jeu la vitesse de croissance (à l'instar de l'équation (22)), ce qui est utile lors des calculs de la vitesse de croissance théorique.

Généralement, la surface des cristaux est atomiquement lisse si l'entropie de fusion est de grande taille (Jackson, 1967), ce qui est typique des silicates (Hammer, 2008; Nascimento & Zanotto, 2006; Nascimento et al, 2004).

***iii) La croissance contrôlée par la diffusion des éléments dans le liquide :***

Seuls les cristaux de composition différente de celle du liquide (i.e. cristallisation incongruente) peuvent avoir une croissance contrôlée par la diffusion des éléments dans le

liquide. En effet, dans ce cas seulement, une redistribution des composants du liquide vers et à partir de l'interface peut se mettre en place.

La concentration des éléments incorporés dans le cristal diminuera à l'interface cristal/liquide, tandis que les éléments rejetés par la cristallisation vont s'accumuler autour de l'interface, et y voir ainsi leur concentration augmenter. Ceci conduit à un gradient de composition qui s'étend de plus en plus loin à travers le liquide avec le temps.

Dans un système multi-composants, la vitesse de croissance des cristaux est contrôlée par la vitesse de diffusion de l'élément le plus lent (Hammer, 2008; Kirkpatrick, 1981).

Afin déterminer si la diffusion des éléments dans le liquide est le paramètre contrôlant la croissance (en complément de l'observation de la présence ou non de gradient de composition dans le liquide autour du cristal) le graphe de  $U$  en fonction de la racine carrée de l'inverse du temps,  $t^{-1/2}$ , devrait présenter une droite de pente positive. En effet, la vitesse de croissance contrôlée par diffusion peut être exprimée comme suit (Christian, 1965):

$$U = K (D / t)^{1/2} \quad (24)$$

où  $K$  est une valeur constante impliquant des termes de concentration,  $D$  est le coefficient de diffusion dans le liquide du composant dont la vitesse de diffusion contrôle la vitesse de croissance, et  $t$  est le temps.

Pour  $D$  constant avec le temps, l'équation (24) suggère que la vitesse de croissance diminue avec le temps (Mollard et al., 2012), et donc que la croissance contrôlée par la diffusion des éléments dans le liquide est dépendant du temps.

### 7.3.3. Conclusion sur la théorie de la cristallisation

Bien que la théorie de la nucléation et de la croissance soient traitées de manière distincte, il apparaît logique qu'il existe une dépendance inverse entre la vitesse de croissance et la vitesse de nucléation.

En effet, il est raisonnable de penser que pour un refroidissement donné, une certaine quantité de solide doit être créée. Quand le nombre de nucleus augmente, la longueur des cristaux de plagioclase diminue, et inversement.

Il semble donc nécessaire de garder à l'esprit qu'il est primordial d'avoir une bonne connaissance de la vitesse de nucléation pour déterminer au mieux la vitesse de croissance des cristaux lors d'une étude de cristallisation.

## 8. BIBLIOGRAPHIE

- Alidibirov, M. A. (1994). A model for viscous magma fragmentation during volcanic blasts. *Bulletin of Volcanology* **56**, 459-465.
- Alidibirov, M. A. & Dingwell, D. B. (1996). An experimental facility for the investigation of magma fragmentation by rapid decompression. *Bulletin of Volcanology* **58**, 411-416.
- Armienti, P. (2008). Decryption of Igneous Rock Textures: Crystal Size Distribution Tools. *Minerals, Inclusions and Volcanic Processes* **69**, 623-649.
- Baker, D. R. & Bossanyi, H. (1994). The combined effect of f and h<sub>2</sub>o on interdiffusion between peralkaline dacitic and rhyolitic melts. *Contributions To Mineralogy and Petrology* **117**, 203-214.
- Barclay, J., Rutherford, M. J., Carroll, M. R., Murphy, M. D., Devine, J. D., Gardner, J. & Sparks, R. S. J. (1998). Experimental phase equilibria constraints on pre-eruptive storage conditions of the Soufriere Hills magma. *Geophysical Research Letters* **25**, 3437-3440.
- Baronnet, A. (1984). Growth-kinetics of the silicates - a review of basic concepts. *Fortschritte Der Mineralogie* **62**, 187-232.
- Becker, R. & Döring, W. (1935). Kinetische behandlung der Keim building in übersättigten dampfen. *Ann. Phys.* **24**, 719-752.
- Benning, L. G. & Waychunas, G. (2007). Nucleation, growth, and aggregation of mineral phases: Mechanisms and kinetic controls. In: Brantley, S. L., Kubicki, J. D. & White, A. F. (eds.) *Kinetics of Water-Rock Interaction*. New York: Springer-Verlag.
- Bird, R. B., Stewart, E. S. & Lightfoot, E. N. (2007). *Transport Phenomena, Revised second edition*. New York: John Wiley & Sons.
- Blundy, J. & Cashman, K.V., C. (2001). Ascent-driven crystallization of dacite magmas at Mount St Helens, 1980-1986. Contributions to mineralogy and petrology *Contributions To Mineralogy and Petrology* **140**, 631-650.
- Borisova, A. Y., Pichavant, M., Polve, M., Wiedenbeck, M., Freydier, R. & Candaudap, F. (2006). Trace element geochemistry of the 1991 Mt. Pinatubo silicic melts, Philippines: Implications for ore-forming potential of adakitic magmatism. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **70**, 3702-3716.
- Borisova, A. Y., Pokrovski, G. S., Pichavant, M., Freydier, R. & Candaudap, F. (2010). Arsenic enrichment in hydrous peraluminous melts: Insights from femtosecond laser



- ablation-inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry, and in situ X-ray absorption fine structure spectroscopy. *American Mineralogist* **95**, 1095-1104.
- Bottinga, Y., Kudo, A. & Weill, D. (1966). Some observations on oscillatory zoning and crystallization of magmatic plagioclase. *American Mineralogist* **51**, 792.
- Brandeis, G. & Jaupart, C. (1987). Crystal sizes in intrusions of different dimensions; Constraints on the cooling regime and the crystallization kinetics. In: Mysen, B. (ed.) *Magmatic Processes : Physicochemical Principles*: Special publication of the geochemical society, 307-318.
- Brantley, S. L. & Mellot, N. P. (2000). Surface area and porosity of primary silicate minerals. *American Mineralogist* **85**, 1767-1783.
- Brugger, C. & Hammer, J. (2010). Crystallization Kinetics in Continuous Decompression Experiments: Implications for Interpreting Natural Magma Ascent Processes. *Journal of Petrology* **51**, 1941-1965.
- Burgisser, A., Arbaret, L., Druitt, T. H. & Giachetti, T. (2011). Pre-explosive conduit conditions of the 1997 Vulcanian explosions at Soufriere Hills Volcano, Montserrat: II. Overpressure and depth distributions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **199**, 193-205.
- Burgisser, A., Poussineau, S., Arbaret, L., Druitt, T. H., Giachetti, T. & Bourdier, J. L. (2010). Pre-explosive conduit conditions of the 1997 Vulcanian explosions at Soufriere Hills Volcano, Montserrat: I. Pressure and vesicularity distributions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **194**, 27-41.
- Burnham, C. W. & Nekvasil, H. (1986). Equilibrium properties of granite pegmatite magmas. *American Mineralogist* **71**, 239-263.
- Cabane, H., Laporte, D. & Provost, A. (2005). An experimental study of Ostwald ripening of olivine and plagioclase in silicate melts: implications for the growth and size of crystals in magmas. *Contributions To Mineralogy and Petrology* **150**, 37-53.
- Calvert, P. D. & Uhlmann, D. R. (1972). Surface nucleation and growth theory for the large and small crystal cases and the significance of transient nucleation. *Journal of crystal growth* **12**, 291-296.
- Cashman, K. V. (1988). Crystallization of Mount-St-Helens 1980-1986 dacite - A quantitative textural approach. *Bulletin of Volcanology* **50**, 194-209.
- Cashman, K. V. (1992). Groundmass crystallization of Mount St Helens dacite, 1980-1986 - A tool for interpreting shallow magmatic processes. *Contributions To Mineralogy and Petrology* **109**, 431-449.

- Cashman, K. V. (1993). Relationship between plagioclase crystallization and cooling rate in basaltic melts. *Contributions To Mineralogy and Petrology* **113**, 126-142.
- Cashman, K. V. & Blundy, J. (2000). Degassing and crystallization of ascending andesite and dacite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **358**, 1487-1513.
- Cashman, K. V. & McConnell, S. M. (2005). Multiple levels of magma storage during the 1980 summer eruptions of Mount St. Helens, WA. *Bulletin of Volcanology* **68**, 57-75.
- Castro, J.M & Dingwell, D.B. (2009). Rapid ascent of rhyolitic magma at Chaitén volcano, Chile. *Nature* **461**, 780-783.
- Castro, J. M. & Gardner, J. E. (2008). Did magma ascent rate control the explosive-effusive transition at the Inyo volcanic chain, California ? *Geology* **36**, 279-282.
- Castro, J.M. & Mercer, C. (2004). Microlite textures and volatile contents of obsidian from Inyo volcanic chain, California. *Geophysical Research Letters* **31**, L18605.
- Chakraborty, S., Dingwell, D. B. & Rubie, D. C. (1995). Multicomponent diffusion in ternary silicate melts in the system  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  .1. experimental measurements. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **59**, 255-264.
- Champallier, R., Bystricky, M. & Arbaret, L. (2008). Experimental investigation of magmarheology at 300 MPa: From pure hydrous melt to 76 vol. % of crystals. *Earth and Planetary Science Letters* **267**.
- Christian, J. W. (1965). *The theory of transformations in metals and alloys*. Oxford: Pergamon Press.
- Cichy, S. B., Botcharnikov, R. E., Holtz, F. & Behrens, H. (2011). Vesiculation and microlite crystallization induced by decompression a case of the 1991 1995 Mt Unzen eruption. *Journal of Petrology* **in press**.
- Clarke, A., Stephens, S., Teasdale, R., Sparks, R. & Diller, K. (2007). Petrologic constraints on the decompression history of magma prior to Vulcanian explosions at the Souffiere Hills volcano, Montserrat. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **161**, 261-274.
- Clarke, A. B., Neri, A., Voight, B., Macedonio, G. & Druitt, T. H. (2002). Computational modeling of the transient dynamics of the August 1997 Vulcanian explosions at Soufrière Hills, Montserrat: Influence of initial conduit conditions on near-vent pyroclastic dispersal. In: Druitt, T. H. & Kokelaar, B. P. (eds.) *The eruption of*

- Soufrière Hills Volcano, Montserrat, from 1995 to 1999*: Geological Society of London Memoir, 319-348.
- Cooper, A. R. (1968). The use and limitations of the concept of an effective binary diffusion coefficient for multicomponent diffusion. In: Wachma, J. B. & A.D., F. (eds.) *Mass transport in oxides*: National bureau standards Special Publications 79-84.
- Cooper, R. F. & Kohlstedt, D. L. (1982). Interfacial energies in the olivine-basalt system. In: Akimoto, S. & Manghnani (eds.) *High Pressure Research in Geophysics*. Tokyo: Center for academic publications, 217-228.
- Copel, M., Reuter, M. C., Vonhoegen, M. H. & Tromp, R. M. (1990). Influence of surfactants in ge and si epitaxy on si(001). *Physical Review B* **42**, 11682-11689.
- Couch, S., Harford, C. L., Sparks, R. S. J. & Carroll, M. R. (2003a). Experimental constraints on the conditions of formation of highly calcic plagioclase microlites at the Soufriere Hills Volcano, Montserrat. *Journal of Petrology* **44**, 1455-1475.
- Couch, S., Sparks, R. & Carroll, M. (2003b). The kinetics of degassing-induced crystallization at Soufriere Hills volcano, Montserrat. *Journal of Petrology* **44**, 1477-1502.
- Crank, J. (1956). *The mathematics of diffusion*. Oxford: Oxford University Press.
- D'Oriano, C., Poggianti, E., Bertagnini, A., Cioni, R., Landi, P., Polacci, M. & Rosi, M. (2005). Changes in eruptive style during the AD 1538 Monte Nuovo eruption (Phlegrean Fields, Italy): the role of syn-eruptive crystallization. *Bulletin of Volcanology* **67**, 601-621.
- Davis, M. J., Ihinger, P. D. & Lasaga, A. C. (1997). Influence of water on nucleation kinetics in silicate melts. *Journal of Non-Crystalline Solids* **219**, 62-69.
- Deubener, J. (2000). Compositional onset of homogeneous nucleation in (Li, Na) disilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **274**, 195-201.
- Devine, J. D., Gardner, J. E., Brack, H. P., Layne, G. D. & Rutherford, M. J. (1995). Comparison of microanalytical methods for estimating H<sub>2</sub>O contents of silicic volcanic glasses. *American Mineralogist* **80**, 319-328.
- Devine, J. D., Murphy, M. D., Rutherford, M. J., Barclay, J., Sparks, R. S. J., Carroll, M. R., Young, S. R. & Gardner, J. E. (1998). Petrologic evidence for pre-eruptive pressure-temperature conditions, and recent reheating, of andesitic magma erupting at the Soufriere Hills Volcano, Montserrat, WI. *Geophysical Research Letters* **25**, 3669-3672.

- Diller, K. D., Clarke, A. B., Voight, B. & Neri, A. (2006). Mechanisms of conduit plug formation: Implications for vulcanian explosions. *Geophysical Research Letters* **33**, doi: 10.1029/2006GL027391.
- Dingwell, D. B. (1998). Recent experimental progress in the physical description of silicic magma relevant to explosive volcanism. In: Gilbert, J. S. & Sparks, R. S. J. (eds.) *The physics of explosive volcanic eruptions*: Geological society of London, special publications, 9-26.
- Donaldson, C. H. (1979). Experimental investigation of the delay in nucleation of olivine in mafic magmas. *Contributions To Mineralogy and Petrology* **69**, 21-32.
- Dowty, E. K. (1980). Crystal growth and nucleation theory and numerical simulation of igneous crystallization. In: Hargraves, R. B. (ed.) *Physics of magmatic processes*. New York: Princeton University Press, 385-417.
- Druitt, T. H., Young, S. R., Baptie, B. J., Bonadonna, C., Calder, E. S., Clarke, A. B., Cole, P. D., Harford, C. L., Herd, R. A., Lockett, R., Ryan, G. & Voight, B. (2002). Episodes of cyclic Vulcanian explosive activity with fountain collapse at Soufrière Hills Volcano, Montserrat. In: Druitt, T. H. & Kokelaar, B. P. (eds.) *The eruption of Soufrière Hills Volcano, Montserrat, from 1995 to 1999*: Geological Society of London Memoir, 281-306.
- Eichelberger, J. C., Carrigan, C. R., Westrich, H. R. & Price, R. H. (1986). Non explosive silicic volcanism. *Nature* **323**, 598-602.
- Farkas, L. (1927). Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten dämpfen. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Abteilung B-Chemie Der Elementarprozesse Aufbau Der Materie* **125**, 236-242.
- Fenn, P. M. (1977). The nucleation and growth of alkali feldspars from hydrous melt. *Canadian Mineralogist* **15**, 135-161.
- Fokin, V., Nascimento, M. & Zanutto, E. (2005). Correlation between maximum crystal growth rate and glass transition temperature of silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 789-794.
- Fokin, V., Zanutto, E. & Schmelzer, J. (2000). Method to estimate crystal/liquid surface energy by dissolution of subcritical nuclei. *Journal of Non-Crystalline Solids* **278**, 24-34.
- Fokin, V. M., Zanutto, E. D. & Schmelzer, J. W. P. (2003). Homogeneous nucleation versus glass transition temperature of silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **321**, 52-65.

- Fokin, V. M., Zanotto, E. D., Yuritsyn, N. S. & Schmelzer, J. W. P. (2006). Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 2681-2714.
- Formenti, Y. & Druitt, T. H. (2003). Vesicle connectivity in pyroclasts and implications for the fluidisation of fountain-collapse pyroclastic flows, Montserrat (West Indies). *Earth and Planetary Science Letters* **214**, 561-574.
- Formenti, Y., Druitt, T. H. & Kelfoun, K. (2003). Characterisation of the 1997 Vulcanian explosions of Soufriere Hills Volcano, Montserrat, by video analysis. *Bulletin of Volcanology* **65**, 587-605.
- Frenkel, J.I. (1946). Kinetic Theory of liquids. Oxford University Press, Oxford.
- Frenkel, J. I. (1932). Note on the relation between the speed of the crystallisation and viscosity. *Phys. Z. Sowjetunion* **1**, 498.
- Gardner, C. A., Cashman, K. V. & Neal, C. A. (1998). Tephra-fall deposits from the 1992 eruption of Crater Peak, Alaska: implications of clast textures for eruptive processes. *Bulletin of Volcanology* **59**, 537-555.
- Gardner, J. E., Hilton, M. & Carroll, M. R. (1999). Experimental constraints on degassing of magma: isothermal bubble growth during continuous decompression from high pressure. *Earth and Planetary Science Letters* **168**, 201-218.
- Geschwind, C. H. & Rutherford, M. J. (1995). Crystallization of microlites during magma ascent - the fluid-mechanics of 1980-1986 eruptions at Mount-St-Helens. *Bulletin of Volcanology* **57**, 356-370.
- Giachetti, T., Druitt, T. H., Burgisser, A., Arbaret, L. & Galven, C. (2010). Bubble nucleation, growth and coalescence during the 1997 Vulcanian explosions of Soufriere Hills Volcano, Montserrat. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **193**, 215-231.
- Gibb, F. G. F. (1974). Supercooling and crystallization of plagioclase from a basaltic magma. *Mineralogical Magazine* **39**, 641-653.
- Gondé, C., Martel, C., Pichavant, M. & Bureau, H. (2011). In situ bubble vesiculation in silicic magmas. *American Mineralogist* **96**, 111-124.
- Gonzalez Oliver, C. J. R. & James, P. F. (1980). Crystal nucleation and growth in a  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **38-9**, 699-704.
- Gottsmann, J., Giordano, D. & Dingwell, D. B. (2002). Predicting shear viscosity during volcanic processes at the glass transition: a calorimetric calibration. *Earth and Planetary Science Letters* **198**, 417-427.

- Guencheva, V., Russel, C., Fokin, V. M. & Gutzow, I. (2007). The induced crystallisation of glass forming melts. Part 2. Influence of surfactants and non-surfactant soluble additives. *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B* **48**, 48-60.
- Gutzow, I., Durschang, B. & Russel, C. (1997a). Crystallization of glassforming melts under hydrostatic pressure and shear stress .1. Crystallization catalysis under hydrostatic pressure: possibilities and limitations. *Journal of Materials Science* **32**, 5389-5403.
- Gutzow, I. & Penkov, I. (1987). *Nucleation catalysis in glass forming melts : principal methods, their possibilities and limitations*: Wiss. Z. Friedrich-Schiller Univ. Jean.
- Gutzow, I., Russel, C. & Durschang, B. (1997b). Crystallization of glass forming melts under hydrostatic pressure and shear stress .2. Flow induced melt crystallization: a new method of nucleation catalysis. *Journal of Materials Science* **32**, 5405-5411.
- Hamada, M., Laporte, D., Cluzel, N., Koga, K. T. & Kawamoto, T. (2010). Simulating bubble number density of rhyolitic pumices from plinian eruptions: constraints from fast decompression experiments. *Bulletin of Volcanology* **72**, 735-746.
- Hammer, J. E. (2004). Crystal nucleation in hydrous rhyolite: Experimental data applied to classical theory. *American Mineralogist* **89**, 1673-1679.
- Hammer, J. E. (2008). Experimental Studies of the Kinetics and Energetics of Magma Crystallization. *Minerals, Inclusions and Volcanic Processes* **69**, 9-59.
- Hammer, J. E., Cashman, K. V., Hoblitt, R. P. & Newman, S. (1999). Degassing and microlite crystallization during pre-climactic events of the 1991 eruption of Mt. Pinatubo, Philippines. *Bulletin of Volcanology* **60**, 355-380.
- Hammer, J. E., Cashman, K. V. & Voight, B. (2000). Magmatic processes revealed by textural and compositional trends in Merapi dome lavas. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **100**, 165-192.
- Hammer, J. E. & Rutherford, M. J. (2002). An experimental study of the kinetics of decompression-induced crystallization in silicic melt. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* **107**, ECV8 1-23.
- Heslin, M. R. & Shelby, J. E. (1993). *Ceramic transition* Westerville: American Ceramic Society.
- Hess, K. U. & Dingwell, D. B. (1996). Viscosities of hydrous leucogranitic melts: A non-Arrhenian model. *American Mineralogist* **81**, 94-108.
- Higgins, M. D. (1994). Numerical modelling of crystal shapes in thin-sections: estimation of crystal habit and true size. *American Mineralogist* **79**, 113-119.

- Hillig, W. B. (1966). A derivation of classical two-dimensional nucleation kinetics and associated growth laws. *Acta Met* **14**, 1868-1869.
- Hillig, W.B. & Turnbull, D. (1956). Theory of crystal growth in undercooled pure liquids. *Journal of Chemical Physics* **24**, 914.
- Hoblitt, R. P. & Harmon, R. S. (1993). Bimodal density distribution of cryptodome dacite from the 1980 eruption of Mt. St. Helens, Washington. *Bulletin of Volcanology* **55**, 421-437.
- Holdren, G. R. & Speyer, P. M. (1987). Reaction rate-surface area relationships during the early stages of weathering. II. Data on eight additional feldspars. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **51**, 2311-2318.
- Holtz, F., Pichavant, M., Barbey, P. & Johannes, W. (1992). Effects of H<sub>2</sub>O on liquidus phase relations in haplogranite system at 2 and 5 kb. *American Mineralogist* **77**, 1223-1241.
- Hort, M. (1998). Abrupt change in magma liquidus temperature because of volatile loss or magma mixing effects on nucleation, crystal growth and thermal history of the magma. *Journal of Petrology* **39**, 1063-1076.
- Howe, J. M. (1997). *Interfaces in materials : atomic structure, thermodynamics and kinetics of solid-vapor, solid-liquid and solid-solid interfaces*. New York: John Wiley & Sons.
- Iezzi, G., Mollo, S., Ventura, G., Cavallo, A. & Romano, C. (2008). Experimental solidification of anhydrous latitic and trachytic melts at different cooling rates: The role of nucleation kinetics. *Chemical Geology* **253**, 91-101.
- Jackson, K.A. (1967). A Review of fundamental aspect of crystal growth. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **8**, 17
- James, P. F. (1985). Kinetics of crystal nucleation in silicate-glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **73**, 517-540.
- James, P. F., Iqbal, Y., Jais, U. S., Jordery, S. & Lee, W. E. (1997). Crystallization of silicate and phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **219**, 17-29.
- Jaquet, O., Sparks, R. S. J. & Carniel, R. (2006). Magma memory recorded by statistics of volcanic explosions at the Soufrière Hills Volcano, Montserrat. In: Mader, H. M., Coles, S. & Connor, C. (eds.) *Statistics in volcanology: Special Publications of IAVCEI*, 175-184.
- Jaupart, C. & Allègre, C. J. (1991). Gas content, eruption rate and instabilities of eruption regime in silicic volcanos. *Earth and Planetary Science Letters* **102**, 413-429.

- Jaupart, C. & Tait, S. (1990). Dynamics of eruptive phenomena. In: Nicholls, J. & Russell, J. K. (eds.) *Reviews of Mineralogy: Modern methods of igneous petrology: understanding magmatic processes*, 213-238.
- Kaischew, R. & Stranski, I. N. (1934). On the kinetic deflection rate of germ formation. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Abteilung B-Chemie Der Elementarprozesse Aufbau Der Materie* **26**, 317-326.
- Kashchiev, D. (1969). Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics. *Surface Science* **14**, 209-220.
- Kennedy, B., Spieler, O., Scheu, B., Kueppers, U., Taddeucci, J. & Dingwell, D. B. (2005). Conduit implosion during Vulcanian eruptions. *Geology* **33**, 581-584.
- Kirkpatrick, R. J. (1975). Crystal-growth from melt - review. *American Mineralogist* **60**, 798-814.
- Kirkpatrick, R. J. (1981). Kinetics of crystallization of igneous rocks. In: Lasaga, A. C. & Kirkpatrick, R. J. (eds.) *Kinetics of Geochemical processes*: Mineralogical society of America 321-398.
- Kirkpatrick, R. J., Robinson, G. R. & Hays, J. F. (1976). Kinetics of crystal-growth from silicate melts - anorthite and diopside. *Journal of Geophysical Research* **81**, 5715-5720.
- Klein, C. (1994). *Mineral Science* New York: Wiley.
- Klug, C. & Cashman, K. V. (1994). Vesiculation of May 18th, 1980, Mount St. Helens magma. *Geology* **22**, 468-472.
- Knoche, R., Dingwell, D. B. & Webb, S. L. (1995). Melt densities for leucogranites and granite pegmatites: partial molar volumes for SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O, MgO, CaO, SrO, BaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, F<sub>2</sub>O-1, TiO<sub>2</sub>, NbO<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and WO<sub>3</sub>. *Geochimica And Cosmochimica Acta* **59**, 4645-4652.
- Kuo, L.C. & Kirkpatrick, R.J. (1982). Small angle X-ray scattering study of pre-nucleation behavior of titanium-free and titanium-bearing diopside glasses. *American Mineralogist* **67**, 676-685.
- Laporte, D. & Provost, A. (2000). The grain-scale distribution of silicate, carbonate and metallosulfide partial melts : a review of theory and experiments. In: Bagdassarov, N., Laporte, D. & Thompson, A. B. (eds.) *Physics and Chemistry of Partially Molten Rocks*: Kluwer Academic Publishers, 93-140.



- Larsen, J.F. (2006). Rhyodacite magma storage conditions prior to the 3430 yBP caldera-forming eruption of Aniakchak volcano, Alaska. *Contribution to Mineralogy and Petrology* **152**, 523-540.
- Larsen, J. (2005). Experimental study of plagioclase rim growth around anorthite seed crystals in rhyodacitic melt. *American Mineralogist* **90**, 417-427.
- Lasaga, A.C. (1982). Toward a master equation in crystal growth. *American Journal of Science* **282**, 1264-1288.
- Lasaga, A.C. & Kirkpatrick, R. J. (1981). Kinetics of crystallization of igneous rocks. In: Lasaga, A. C. & Kirkpatrick, R. J. (eds.) *Kinetics of Geochemical processes*: Mineralogical society of America.
- Lattard, D. & Partzsch, G. (2001). Magmatic crystallization experiments at 1 bar in systems closed to oxygen: a new/old experimental approach. *European Journal of Mineralogy* **13**, 467-478.
- Launeau, P. & Cruden, A. R. (1998). Magmatic fabric acquisition mechanisms in a syenite: Results of a combined anisotropy of magnetic susceptibility and image analysis study. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* **103**, 5067-5089.
- Launeau, P. & Robin, P. Y. (1996). Fabric analysis using intercept method. *Tectonophysics* **267**, 91-119.
- Leeman, W. P. (1996). Boron and other fluid-mobile elements in volcanic arc lavas : Implications for subducting processes. In: Bebout , G. E. (ed.) *Subduction: Top to bottom* 269-276.
- Lejeune, A. M. & Richet, P. (1995). Rheology of crystal-bearing silicate melts: an experimental study at high viscosities. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* **100**, 4215-4229.
- Liu, B., Berrie, C. L., Kitajima, T. & Leone, S. R. (2002). Arsenic-induced Ge island morphology changes during molecular beam epitaxy of Ge on Si(001). *Journal of crystal growth* **241**, 271-276.
- Liu, Y., Zhang, Y. X. & Behrens, H. (2005). Solubility of H<sub>2</sub>O in rhyolitic melts at low pressures and a new empirical model for mixed H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> solubility in rhyolitic melts. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **143**, 219-235.
- Lofgren, G. (1974). Experimental study of plagioclase crystal morphology - Isothermal crystallization. *American Journal of Science* **274**, 243-273.

- Lofgren, G. (1980). Experimental studies on the dynamic crystallization of silicate melts. In: Hargraves, R. B. (ed.) *Physics of magmatic processes*. New York: Princeton University Press, 487-565.
- Mandelbrot, B. B. (1982). *The fractal geometry of nature*. San Francisco: Freeman.
- Mangan, M. & Sisson, T. (2000). Delayed, disequilibrium degassing in rhyolite magma: decompression experiments and implications for explosive volcanism. *Earth and Planetary Science Letters* **183**, 441-455.
- Martel, C. (2012). Eruption dynamics inferred from microlite crystallization experiments: Application to Plinian and dome-forming eruptions of Mt Pelée (Martinique, Lesser Antilles). *Journal of Petrology*, doi: 10.1093/petrology/egr076.
- Martel, C., Bourdier, J. L., Pichavant, M. & Traineau, H. (2000). Textures, water content and degassing of silicic andesites from recent plinian and dome-forming eruptions at Mount Pelee volcano (Martinique, Lesser Antilles arc). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **96**, 191-206.
- Martel, C. & Bureau, H. (2001). In situ high-pressure and high-temperature bubble growth in silicic melts. *Earth and Planetary Science Letters* **191**, 115-127.
- Martel, C., Pichavant, M., Bourdier, J. L., Traineau, H., Holtz, F. & Scaillet, B. (1998). Magma storage conditions and control of eruption regime in silicic volcanoes: experimental evidence from Mt. Pelée. *Earth and Planetary Science Letters* **156**, 89-99.
- Martel, C. & Poussineau, S. (2007). Diversity of eruptive styles inferred from the microlites of Mt Pelée andesite (Martinique, Lesser Antilles). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **166**, 233-254.
- Martel, C. & Schmidt, B. C. (2003). Decompression experiments as an insight into ascent rates of silicic magmas. *Contributions To Mineralogy and Petrology* **144**, 397-415.
- Martel, L., Allix, M., Millot, F., Sarou-Kanian, V., Véron, E., Ory, S., Massiot, D. & Deschamps, M. (2011). Controlling the size of nanodomains in calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 18935-18945.
- Matusita, K. & Tashiro, M. (1973). Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses. *Journal of non-crystalline solids* **11**, 471-484.
- Melnik, O., Barmin, A. A. & Sparks, R. S. J. (2005). Dynamics of magma flow inside volcanic conduits with bubble overpressure buildup and gas loss through permeable magma. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **143**.

- Melnik, O. & Sparks, R. S. J. (1999). Nonlinear dynamics of lava dome extrusion. *Nature* **402**, 37-41.
- Melnik, O. & Sparks, R. S. J. (2002). Dynamics of magma ascent and lava extrusion at Soufrière Hills Volcano, Montserrat. In: Druitt, T. H. & Kokelaar, B. P. (eds.) *The eruption of Soufrière Hills Volcano, Montserrat, from 1995 to 1999*: Geological Society of London Memoir, 153-171.
- Mollard, E., Martel, C. & Bourdier, J.-L. (2012). Decompression-induced experimental crystallization in hydrated silica-rich melts : I. Empirical models of plagioclase nucleation and growth kinetics. *Journal of Petrology* **Submitted**.
- Morgan, D. J. & Jerram, D. A. (2006). On estimating crystal shape for crystal size distribution analysis. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **154**, 1-7.
- Morrissey, M. M. & Mastin, L. G. (2000). Vulcanian eruptions. In: Sigurdsson, H. S. (ed.) *Encyclopedia of Volcanoes*. San Diego, CA: Academic Press, 463-475.
- Mourtada-Bonnefoi, C. C. & Laporte, D. (2002). Homogeneous bubble nucleation in rhyolitic magmas: An experimental study of the effect of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* **107**, 10.1029/2001JB000290.
- Mourtada-Bonnefoi, C. C. & Laporte, D. (2004). Kinetics of bubble nucleation in a rhyolitic melt: an experimental study of the effect of ascent rate. *Earth and Planetary Science Letters* **218**, 521-537.
- Müller, E., Heide, K. & Zanutto, E. D. (1992). Influence of cation coordination on nucleation in silicate-glasses. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **200**, 287-294.
- Mullineaux, D. R. & Crandell, D. R. (1981). The eruptive history of Mt. St. Helens. *United States Geological Survey Professional Paper* **1250**, 3-15.
- 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.
- Muncill, G. E. & Lasaga, A. C. (1988). Crystal-growth kinetics of plagioclase in igneous systems - Isothermal H<sub>2</sub>O-saturated experiments and extension of a growth-model to complex silicate melts. *American Mineralogist* **73**, 982-992.
- Nakada, S. & Motomura, Y. (1999). Petrology of the 1990-1995 eruption at Unzen: effusive pulsation and groundmass crystallization. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **89**, 173-196.
- Nakada, S., Motomura, Y. & Shimizu, H. (1995). Manner of magma ascent at Unzeo volcano (Japan). *Geophysical Research Letters* **22**, 567-570.

- Nascimento, M., Ferreira, E. & Zanotto, E. (2004). Kinetics and mechanisms of crystal growth and diffusion in a glass-forming liquid. *Journal of Chemical Physics* **121**, 8924-8928.
- Nascimento, M. & Zanotto, E. (2006). Mechanisms and dynamics of crystal growth, viscous flow, and self-diffusion in silica glass. *Physical Review B* **73**, -.
- Navon, O., Chekhmir, A. & Lyakhovsky, V. (1998). Bubble growth in highly viscous melts: theory, experiments, and autoexplosivity of dome lavas. *Earth and Planetary Science Letters* **160**, 763-776.
- Neilson, G. F. & Weinberg, M. C. (1979). Test of classical nucleation theory - crystal nucleation of lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **34**, 137-147.
- Nelder, J. A. & Mead, R. (1965). A Simplex-Method for function minimization. *Computer Journal* **7**, 308-313.
- Newhall, C. G., Daag, A. S., Delfin, F. G. J., Hoblitt, R. P., McGeehin, J., Pallister, J. S., Regalado, M. T. M., Rubin, M., Tubianosa, B. S., Tamayo, R. A. J. & Umbal, J. V. (1996). Eruptive history of Mt. Pinatubo. In: Newhall, C. G. & Punongbayan, R. S. (eds.) *Fire and Mud*. Seattle: University of Washington Press.
- Newman, S. & Lowenstern, J. (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**, 597-604.
- Noguchi, S., Toramaru, A. & Nakada, S. (2008). Relation between microlite textures and discharge rate during the 1991-1995 eruptions at Unzen, Japan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **175**, 141-155.
- Noll, P., Newsom, H., Leeman, W. & Ryan, J. (1996). The role of hydrothermal fluids in the production of subduction zone magmas: Evidence from siderophile and chalcophile trace elements and boron. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **60**, 587-611.
- Onishi, H. & Sandell, E. B. (1995). Geochemistry of arsenic. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **7**, 1-33.
- Osten, H. J., Klatt, J., Lippert, G. & Higuchi, S. (1993). Surfactant-mediated growth of germanium on silicon (001) with submonolayer coverage of sb and te. *Journal of Applied Physics* **74**, 2507-2511.
- Peacock, S. M. (1993). Large-scale hydration of the lithosphere above subducting slabs. *Chemical Geology* **108**, 49-59.
- Penkov, I. & Gutzow, I. (1984). Nucleation kinetics in a glass ceramic enamel. *Journal of Materials Science* **19**, 233-244.

- Perfetti, E., Pokrovski, G. S., Ballerat-Busserolles, K., Majer, V. & Gilbert, F. (2008). Densities and heat capacities of aqueous arsenious and arsenic acid solutions to 350 degrees C and 300 bar, and revised thermodynamic properties of As(OH)(3)degrees(aq), AsO(OH)(3)degrees(aq) and iron sulfarsenide minerals. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **72**, 713-731.
- Picard, D., Arbaret, L., Pichavant, M., Champallier, R. & Launeau, P. (2011). Rheology and microstructure of experimentally deformed plagioclase suspensions. *Geology* **Submitted**.
- Pichavant, M. (1987). Effects of B and H<sub>2</sub>O on liquidus phase-relations in the haplogranite system at 1-kbar. *American Mineralogist* **72**, 1056-1070.
- Pichavant, M., Herrera, J. V., Boulmier, S., Briquieu, L., Joron, J. L., Juteau, M., Marin, L., Michard, A., Sheppard, S. M. F., Treuil, M. & Vernet, M. (1987). The Macusani glasses, SE Peru : Evidence of chemical fractionation in peraluminous magmas. . In: Mysen, B. O. (ed.) *Magmatic processes: Physicochemical principles*. St Louis, Missouri: Geochemical Society, Special Publication, 359-373.
- Pokrovski, G. S., Borisova, A. Y., Roux, J., Hazemann, J. L., Petdang, A., Tella, M. & Testemale, D. (2006). Antimony speciation in saline hydrothermal fluids: A combined X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **70**, 4196-4214.
- Pokrovski, G. S., Gout, R., Schott, J., Zotov, A. & Harrichoury, J. C. (1996). Thermodynamic properties and stoichiometry of As(III) hydroxide complexes at hydrothermal conditions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **60**, 737-749.
- Pokrovski, G. S., Zakirov, I. V., Roux, J., Testemale, D., Hazemann, J. L., Bychkov, A. Y. & Golikova, G. V. (2002). Experimental study of arsenic speciation in vapor phase to 500 degrees C: Implications for As transport and fractionation in low-density crustal fluids and volcanic gases. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **66**, 3453-3480.
- Potapov, O., Fokin, V. & Filipovich, V. (1999). Nucleation and crystal growth in water containing soda-lime-silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **247**, 74-78.
- Pupier, E., Duchene, S. & Toplis, M. J. (2008). Experimental quantification of plagioclase crystal size distribution during cooling of a basaltic liquid. *Contributions To Mineralogy and Petrology* **155**, 555-570.
- Roobol, M. J. & Smith, A. L. (1976). Mount Pelée, Martinique - Pattern of alternating eruptive styles. *Geology* **4**, 521-524.

- Roscoe, R. (1952). The viscosity of suspensions of rigid spheres. *British Journal of Applied Physics* **3**, 267-269.
- Roselle, G. T., Baumgartner, L. P. & Chapman, J. A. (1997). Nucleation-dominated crystallization of forsterite in the Ubehebe peak contact aureole, California. *Geology* **25**, 823-826.
- Roskosz, M., Toplis, M. & Richet, P. (2005a). Experimental determination of crystal growth rates in highly supercooled aluminosilicate liquids: Implications for rate-controlling processes. *American Mineralogist* **90**, 1146-1156.
- Roskosz, M., Toplis, M. J., Besson, P. & Richet, P. (2005b). Nucleation mechanisms: A crystal-chemical investigation of phases forming in highly supercooled aluminosilicate liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 1266-1282.
- Rutherford, M. J. (2008). Magma Ascent Rates. *Minerals, Inclusions and Volcanic Processes* **69**, 241-271.
- Rutherford, M. J. & Devine, J. D. (2003). Magmatic conditions and magma ascent as indicated by hornblende phase equilibria and reactions in the 1995-2002 Soufriere Hills magma. *Journal of Petrology* **44**, 1433-1454.
- Rutherford, M. J. & Gardner, J. E. (2000). Rates of magma ascent. In: Sigurdsson, H. S. (ed.) *Encyclopedia of Volcanoes*. San Diego, CA: Academic Press, 207-218.
- Rutherford, M. J. & Hill, P. M. (1993). Magma ascent rates from amphibole breakdown - an experimental-study applied to the 1980-1986 Mount St-Helens eruptions. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* **98**, 19667-19685.
- Ryan, J., Morris, J., Tera, B., Leeman, B. & Tsyetkov, A. (1995). The slab effect as a function of depth: evidence from cross-arc geochemical variations in the Kurile Arc. *Science* **270**, 625-628.
- Saul, A. & Wagner, W. (1989). A fundamental equation for water covering the range from the melting line to 1273 K at pressures up to 25000 MPa. *Journal of Physics and Chemistry* **18**, 1537-1565.
- Schlesinger, M. E. & Lynch, D. C. (1989). Effect of vb-oxides and vib-oxides on nucleation parameters in lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **108**, 237-248.
- Schmelzer, J.W.P., Potapov, O.V., Fokin, V.M., Müller, R. & Reinsch, S. (2004). The effect of elastic stress and relaxation on crystal nucleation in lithium disilicate glass. *Journal of non-Crystalline Solids* **333**, 150-160.

- Self, S., Wilson, L. & Nairn, I. A. (1979). Vulcanian eruption mechanisms. *Nature* **277**, 440-443.
- Sen, S. & Mukerji, T. (1999). A generalized classical nucleation theory for rough interfaces: application in the analysis of homogeneous nucleation in silicate liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids* **246**, 229-239.
- Shea, T., Larsen, J., Gurioli, L., Hammer, J., Houghton, B. & Cioni, R. (2009). Leucite crystals: Surviving witnesses of magmatic processes preceding the 79AD eruption at Vesuvius, Italy. *Earth and Planetary Science Letters* **281**, 88-98.
- Shimizu, I. & Takei, Y. (2005). Temperature and compositional dependence of solid-liquid interfacial energy: application of the Cahn-Hilliard theory. *Physica B-Condensed Matter* **362**, 169-179.
- Simakin, A., Armienti, P. & Salova, T. (2000). Joint degassing and crystallization: Experimental study with a gradual pressure release. *Geochemistry International* **38**, 523-534.
- Sparks, R. S. J. (1978). Dynamics of bubble formation and growth in magmas - review and analysis. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **3**, 1-37.
- Sparks, R. S. J. (1997). Causes and consequences of pressurisation in lava dome eruptions. *Earth and Planetary Science Letters* **150**, 177-189.
- Sparks, R. S. J., Young, S. R., Barclay, J., Calder, E. S., Cole, P., Darroux, B., Davies, M. A., Druitt, T. H., Harford, C., Herd, R., James, M., Lejeune, A. M., Loughlin, S., Norton, G., Skerrit, G., Stasiuk, M. V., Stevens, N. S., Toothill, J., Wadge, G. & Watts, R. (1998). Magma production and growth of the lava dome of the Soufriere Hills Volcano, Montserrat, West Indies: November 1995 to December 1997. *Geophysical Research Letters* **25**, 3421-3424.
- Spieler, O., Kennedy, B., Kueppers, U., Dingwell, D., Scheu, B. & Taddeucci, J. (2004). The fragmentation threshold of pyroclastic rocks. *Earth and Planetary Science Letters* **226**, 139-148.
- Stix, J., Torres, R., Narvaez, L., Cortes, G. P., Raigosa, J., Gomez, D. & Castonguay, R. (1997). A model of vulcanian eruptions at Galeras volcano, Colombia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **77**, 285-303.
- Swanson, S. E. (1977). Relation of nucleation and crystal-growth rate to development of granitic textures. *American Mineralogist* **62**, 966-978.

- Tait, S., Jaupart, C. & Vergnolle, S. (1989). Pressure, gas content and eruption periodicity of a shallow, crystallizing magma chamber. *Earth and Planetary Science Letters* **92**, 107-123.
- Takei, Y. & Shimizu, I. (2003). The effects of liquid composition, temperature, and pressure on the equilibrium dihedral angles of binary solid-liquid systems inferred from a lattice-like model. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **139**, 225-242.
- Toramaru, A. (1989). Vesiculation process and bubble-size distributions in ascending magmas with constant velocities. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets* **94**, 17523-17542.
- Toramaru, A. (2001). A numerical experiment of crystallization for a binary eutectic system with application to igneous textures. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* **106**, 4037-4060.
- Toramaru, A. (2006). BND (bubble number density) decompression rate meter for explosive volcanic eruptions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **154**, 303-316.
- Toramaru, A. & Miwa, T. (2008). Vesiculation and crystallization under instantaneous decompression: Numerical study and comparison with laboratory experiments. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **177**, 983-996.
- Tromp, R. M. & Reuter, M. C. (1992). Local dimer exchange in surfactant-mediated epitaxial-growth. *Physical Review Letters* **68**, 954-957.
- Tsuchiyama, A. (1983). Crystallization kinetics in the system  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  - the delay in nucleation of diopside and anorthite. *American Mineralogist* **68**, 687-698.
- Turcotte, D. L., Ockendon, H., Ockendon, J. R. & Cowley, S. J. (1990). A mathematical-model of vulcanian eruptions. *Geophysical Journal International* **103**, 211-217.
- Turnbull, D. & Cohen, M. (1960). Crystallization kinetics and glass formation. In: MacKenzie JD (ed) *Modern Aspects of the Vitreous State*: Butterworth and Co., London 38-62.
- Turnbull, D. (1950). Formation of crystal nuclei in liquid metals. *Journal of Applied Physics* **21**, 1022-1028.
- Turnbull, D. & Fisher, J. C. (1949). Rates of nucleation in condensed systems. *Journal of Chemical Physics* **17**, 71-73.
- Tuttle, O. F. & Bowen, N. L. (1958). Origin of granite in the light of experimental study in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . *The geological Society of America Memoir* **74**.



- Vandamme, H., Levitz, P., Gatineau, L., Alcover, J. F. & Fripiat, J. J. (1988). On the determination of the surface fractal dimension of powders by granulometric analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* **122**, 1-8.
- Voight, B., Sparks, R. S. J., Miller, A. D., Stewart, R. C., Hoblitt, R. P., Clarke, A. B., Ewart, J., Aspinall, W. P., Baptie, B. J., Calder, E. S., Cole, P., Druitt, T. H., Hartford, C., Herd, R. A., Jackson, P., Lejeune, A. M., Lockhart, A. B., Loughlin, S. C., Luckett, R., Lynch, L. L., Norton, G. E., Robertson, R. E. A., Watson, I. M., Watts, R. & Young, S. R. (1999). Magma flow instability and cyclic activity at Soufriere Hills Volcano, Montserrat, British West Indies. *Science* **283**, 1138-1142.
- Voigtlander, B., Zinner, A., Weber, T. & Bonzel, H. P. (1995). Modification of growth-kinetics in surfactant-mediated epitaxy. *Physical Review B* **51**, 7583-7591.
- Volmer, M. & Weber, A. (1926). Germ-formation in oversaturated figures. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie--Stoichiometrie Und Verwandtschaftslehre* **119**, 277-301.
- Walker, D., Powell, M. A., Hays, J. F. & Lofgren, G. E. (1978). Dynamic crystallization of eucrite basalt. *Lunar and Planetary Science Conference* **9**, 1369-1391.
- Watson, E.B. (1996). Surface enrichment and trace-element uptake during crystal growth. *Geochim Cosmochim Acta* **60**, 5013-5020
- Watson, E. B. (1981). Diffusion in magmas at depth in the earth - the effects of pressure and dissolved H<sub>2</sub>O. *Earth and Planetary Science Letters* **52**, 291-301.
- Watson, I., Oppenheimer, C., Voight, B., Francis, P., Clarke, A., Stix, J., Miller, A., Pyle, D., Burton, M., Young, S., Norton, G., Loughlin, S., Darroux, B. & Staff, M. (2000). The relationship between degassing and ground deformation at Soufriere Hills Volcano, Montserrat. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **98**, 117-126.
- Wilson, H. A. (1900). On the velocity of the solidification and the viscosity of supercooled liquids. *Phil. Mag* **50**, 238-250.
- Wilson, L., Sparks, R. S. J. & Walker, G. P. L. (1980). Explosive volcanic-eruptions- IV. The control of magma properties and conduit geometry on eruption column behavior. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society* **63**, 117-148.
- Wolf, K. & Eichelberger, J. (1997). Syneruptive mixing, degassing, and crystallization at Redoubt Volcano, eruption of December, 1989 to May 1990. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **75**, 19-37.
- Woods, A. W. (1995). A model of vulcanian explosions. *Nuclear Engineering and Design* **155**, 345-357.

- Woods, A. W. & Koyaguchi, T. (1994). Transitions between explosive and effusive eruptions of silicic magmas. *Nature* **370**, 641-644.
- Wylie, J. J., Voight, B. & Whitehead, J. A. (1999). Instability of magma flow from volatile-dependent viscosity. *Science* **285**, 1883-1885.
- Wyllie, P. J. (1988). Magma genesis, plate-tectonics, and chemical differentiation of the earth. *Reviews of Geophysics* **26**, 370-404.
- Young, S. R., Sparks, R. S. J., Aspinall, W. P., Lynch, L. L., Miller, A. D., Robertson, R. E. A. & Shepherd, J. B. (1998). Overview of the eruption of Soufriere Hills volcano, Montserrat, 18 July 1995 to December 1997. *Geophysical Research Letters* **25**, 3389-3392.
- Zanotto, E. D. (1987). Isothermal and adiabatic nucleation in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **89**, 361-370.
- Zeldovitch, J. B. (1943). On the theory of new phase formation; cavitation. *Acta physicochimica URSS* **18**, 1-22.
- Zhang, Y. X. (2010). Diffusion in minerals and melts, theoretical background. In: Zhang, Y. X. & Cherniak, D. J. (eds.) *Diffusion in minerals and melts* Mineralogical society of America 5-57.
- Zhang, Y. & Behrens, H. (2000). H<sub>2</sub>O diffusion in rhyolitic melts and glasses. *Chemical Geology* **169**, 243-262.
- Zieg, M. J. & Lofgren, G. E. (2006). An experimental investigation of texture evolution during continuous cooling. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **154**, 74-88.

**Edith MOLLARD**

## **CINETIQUES SYN-ERUPTIVES DE CRISTALLISATION DES PLAGIOCLASES DANS LES MAGMAS DIFFERENCIES**

Afin de mieux prévoir le type d'éruption (effusif ou explosif) des volcans d'arc, il est primordial d'étudier les vitesses d'ascension du magma dans le conduit volcanique. Un moyen d'appréhender ces modalités d'ascension est de déterminer les cinétiques des processus intervenant lors de la remontée magmatique. Ainsi, nous avons choisi d'étudier les cinétiques de cristallisation (vitesses de nucléation et de croissance) des microlites de plagioclase par une approche expérimentale, puis théorique, à partir de compositions synthétiques reproduisant le verre rhyolitique interstitiel du magma de la Montagne Pelée et son analogue simplifié (haplotalite).

Nos résultats révèlent que le magma décomprimé à partir de 200 MPa selon différentes vitesses de décompression ( $\Delta P/\Delta t = 1200, 150$  et  $30$  MPa/hr) jusqu'à une pression finale donnée entre 160 et 25 MPa, montre différentes modalités de cristallisation des plagioclases. En particulier, plus la vitesse de décompression est lente, plus la densité numérique de cristaux est élevée. Les vitesses de nucléation des plagioclases varient de  $3.8E-03$  à  $1.5E-02$   $\text{mm}^{-2}$ , tandis que celles de croissance variant peu, sont de l'ordre de  $10^{-6}$   $\text{mm.s}^{-1}$ .

La modélisation de la cristallisation nous a permis de i) mieux contraindre l'énergie d'interface plagioclase/haplotalite, en déterminant des paramètres de forme et de rugosité du nucleus à appliquer à la théorie classique de la nucléation ii) démontrer que la vitesse de croissance des plagioclases est limitée soit par la diffusion, soit par les mécanismes à l'interface iii) et qu'une croissance des plagioclases par diffusion n'est pas systématiquement contrôlée par l'élément diffusant le plus lentement, et qu'elle dépend étroitement de la nucléation.

Aussi, nous avons révélé l'importance de la composition du liquide silicaté sur les cinétiques de cristallisation, en particulier l'effet inhibiteur sur la nucléation de l'ajout de quelques ppm d'arsenic dans le liquide silicaté.

**Mots clés** : cinétique de cristallisation; plagioclase; vitesse de décompression; densité numérique de cristaux; microlites; surfusion; vitesse de nucléation; vitesse de croissance; modélisation théorique

## **DECOMPRESSION INDUCED PLAGIOCLASE CRYSTALLIZATION IN DIFFERENTIATED MAGMAS**

Magma ascension rate in volcanic conduit plays an important role in determining eruption dynamics of arc volcanoes (effusive or explosive). Investigating the kinetics of processes such as decompression induced crystallization may provide crucial information on the modality of magma ascent. We performed decompression-induced isobaric crystallization-timed experiments starting with Mt Pelée rhyolitic glass composition and its simplified analogue (haplotalite) to study plagioclase crystallization (nucleation and growth) kinetics. Our results reveal that a melt depressurized from 200 MPa to a given final pressure from 160 to 25 MPa according to different decompression rates ( $\Delta P/\Delta t = 1200, 150$  and  $30$  MPa/hr), shows various modalities of crystallization of plagioclases. In particular, the slower the decompression, the higher the numerical density.

The crystallization modeling i) provides new constraints on the plagioclase/haplotalite interfacial energy that controls the nucleation kinetics, by determining shape and roughness parameters ii) reveal that plagioclase crystallization is either controlled by diffusion or crystal/melt interfacial mechanisms, iii) demonstrates that plagioclase diffusion-controlled growth rate is not systematically controlled by the slowest diffusion element, and it closely depends on nucleation.

Also, we revealed the importance of melt composition on crystallization kinetics, in particular the inhibitive effect on nucleation of trace arsenic addition in the melt.

**Keywords** : crystallization kinetics; plagioclase; decompression rate; crystal number density; microlites; effective undercooling; nucleation rate; growth rate; theoretical modelling



**ISTO - Institut des Sciences de la Terre  
d'Orléans Campus Géosciences  
1A Rue de la férollerie, 45100 Orléans Cedex 2  
02 38 49 25 34**

