HAL
open science

Incorporation et diffusion de l'hélium et de l'argon dans l'olivine polycristalline

Rémi Delon

To cite this version:

Rémi Delon. Incorporation et diffusion de l'hélium et de l'argon dans l'olivine polycristalline. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0207 . tel-01816003

HAL Id: tel-01816003

https://theses.hal.science/tel-01816003v1

Submitted on 14 Jun 2018

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Incorporation et diffusion de l'hélium et de l'argon dans l'olivine polycristalline

Rémi Delon

Thèse de doctorat présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Lorraine (Spécialité : Géosciences)

Soutenance prévue le 1er décembre 2017 devant le jury composé de :

Rapporteurs :	Mme Nathalie Bolfan-Casanova	-	Directrice de Recherche (LMV, Clermont-Ferrand)
	M. Mark Kurz	-	Professeur (WHOI, Woods Hole, USA)
Examinateurs :	Mme Evelyn Füri	-	Chargée de Recherche (CRPG, Nancy)
	M. Mathieu Roskosz	-	Professeur (IMPMC, Paris)
Directeurs :	M. Bernard Marty	-	Professeur (CRPG, Nancy)
	M. Yves Marrocchi	-	Chargé de Recherche (CRPG, Nancy)
Invités :	Mme Sylvie Demouchy	-	Chargée de Recherche (Géosciences Montpellier)
	M. Ali Bouhifd	-	Chargé de Recherche (LMV, Clermont-Ferrand)

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques
15, rue Notre Dame des Pauvres
54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

Pete,
C'est avec une immense déception que je ne puisse te compter parmi mes directeurs de thèse sur la page de garde de ce manuscrit pour des raisons administratives.

Ce que l'administration ne sait pas c'est que sans toi cette thèse n'aurait jamais pu se faire, que ce soit comme fondateur de projet ou comme source d'inspiration.

Malgré le peu de temps passé ensemble, j'ai appris énormément avec toi. Tu m'as offert la chance de faire mes preuves, tu m'as redonné confiance en moi et surtout, tu m'as appris qu'on pouvait combiner travail et bon temps.

Pour ta richesse scientifique et humaine, jamais je n'oublierai les moments passés en ta compagnie.

Funeral blues

Stop all the clocks, cut off the telephone,
Prevent the dog from barking with a juicy bone,
Silence the pianos and with muffled drum
Bring out the coffin, let the mourners come.

Let aeroplanes circle moaning overhead
Scribbling on the sky the message He Is Dead,
Put crepe bows round the white necks of the public doves,
Let the traffic policemen wear black cotton gloves.

He was my North, my South, my East and West,
My working week and my Sunday rest,
My noon, my midnight, my talk, my song;
I thought that love would last for ever: I was wrong.

The stars are not wanted now: put out every one;
Pack up the moon and dismantle the sun;
Pour away the ocean and sweep up the wood.
For nothing now can ever come to any good.

Wystan Hugh Auden

Je dédie ce manuscrit à

Pete Burnard,
Mon Tuteur Scientifique

Thierry Petey,
Mon Camarade

Paulette Petey,
Ma Mamie

Remerciements

Malheureusement, il ne nous reste jamais assez de temps pour écrire les remerciements de manière convenable, telle que le mérite chacune des personnes suivantes. Je tiens tout d'abord à remercier mes encadrants de thèse. Sylvie Demouchy, même si toi aussi tu ne peux apparaître sur la couverture comme directrice de thèse pour des raisons obscures que seule l'école doctorale connaît, nous savons tous ton implication dans ce projet et surtout ce défi que la vie nous a lancé : achever ces travaux sans son initiateur. Tu as relevé ce défi avec brio malgré la distance et mon côté mathématique masochiste. Yves Marrocchi, merci pour ta présence dans les moments difficiles, tes encouragements et la confiance que tu as mise en moi. Toi aussi il a fallu que tu relèves ce challenge de te remettre pleinement dans les gaz rares, et au domaine de la diffusion. Une chose trop souvent oubliée, est que la recherche est un travail d'équipe, il en va de même pour la thèse. Si mon manuscrit a pu voir le jour, et ce dans le temps imparti, c'est également grâce à vous deux, à notre travail d'équipe, mais aussi aux liens sociaux que nous avons tissés. Pete Burnard, j'espère que ce manuscrit te plait même si tu ne peux être présent pour le corriger et pour sa parution, sache que je te remercie énormément pour avoir soumis ce sujet, ô combien passionnant. J'ai vraiment pris plaisir à découvrir l'expérimental et les analyses gaz rares tout en ayant la possibilité de combiner le tout avec la physique. Ali Bouhifd, même si tu n'apparais pas comme encadrant de cette thèse, j'ai énormément apprécié de collaborer avec toi. Ton encadrement à Clermont-Ferrand et tes reviews m'ont été d'une aide très précieuse. J'ai également beaucoup aimé parler projets futurs avec toi. Les repas et soirées partagées avec vous tous ont été un véritable plaisir, je suis persuadé que ces moments durant lesquels la hiérarchie tombe dans l'ombre au profit de l'amitié ont été nécessaires à la réussite de cette thèse. Bernard Marty, je te remercie pour avoir repris la thèse sur le plan administratif mais également pour avoir voulu t'investir dedans. Je m'excuse auprès de toi de ne pas avoir réussi à plus t'impliquer mais sache que tes conseils m'ont toujours été précieux et que ce fut un grand plaisir de partager avec toi. Je tiens également à remercier Patrick Cordier pour avoir collaboré sur ce projet et nous avoir acquis de magnifiques images TEM et HR-TEM

Cette thèse cumule de nombreuses techniques d'analyses et de caractérisation qui n'auraient pu être faite sans l'aide des vaillants ingénieurs et techniciens (malheureusement pas assez nombreux) qui travaillent sur les machines. Laurent Zimmerman et Bouchaïb Tibari, merci pour m'avoir épaulé sur les analyses gaz rares et les traitements de donnée. La perte de Pete a laissé des lacunes scientifiques dans ce domaine que vous avez réussi à combler afin de mener ces travaux à bien. Didier Laporte et les techniciens de Clermont, vous m'avez permis de mener les expérimentations au piston cylindre à bien et pour ça je vous dis un grand merci. Fabrice Barou pour ta patience sur le SEM-EBSD qui nous a permis de recueillir d'excellentes images et cartes. Ahmed Addad, même si nous ne nous sommes jamais rencontrés, le travail que tu as fourni sur le TEM de Lille a été excellent et les images collectées sont sublimes.

Merci également aux permanents et non permanents du CRPG avec qui j'ai passé de très bons moments. Merci à Evelyn, P-H, Guillaume, Delphine, Christophe, Abdellah, Pierre, Julien, Manu, David, Etienne, Tix, Johan, Laurie, Larry, et probablement tous ceux que j'ai oublié. Merci pour votre accueil, j'ai énormément apprécié travailler dans ce labo et partager un café avec vous tous. Merci au service général pour leur efficacité et disponibilité (chose pas toujours facile avec quelqu'un qui s'y prend toujours au dernier moment) : Isabelle, Cathy,

Joëlle, Aurélie, Corinne, Marie-Lorraine, Martine, Bruno et Yannick. François, Gaston et Karine, je ne vous remercierai jamais assez pour la bonne humeur que vous m'avez apporté, pour les discussions très intéressantes sur le plan scientifique et social, et merci pour votre côté humain, vous avez été une vraie bouffée d'air frais pendant ces 3 ans. J'ai également passé de très bons moments avec tous les doctorants passés et présents : Camille, ma partenaire de TDs, Martin pour son sourire permanant, Julien, Dimitri, Léo, Rémy, Romain, Guillaume pour son aide et les bons moments passés aux gaz rares, Précie, Jesse, Christine pour son spectro tout froid, Léa pour nos coups de gueule, Imène pour son bébé, Paul, co-bureau qui a supporté mon côté bordellique (on a réussi à finir dans les temps sans papiers en première année !!!), Yumi, Lionel, Big Seb, Nina, Guillaume (sale hippie), Marine (prend soin de ma carte), Apolline (sale parisienne de l'underground) et David (laisse tomber le Xe c'est pour les nuls). Merci également à Thomas, ancien master puis en CDD d'un an pour les bons moments passés aux gaz rares.

Un grand merci aux gens avec qui j'ai interagit lors de mes expériences à Montpellier (Carole, Céline et tous les autres thésards) mais aussi les thésards de Clermont : Nathan qui fut un ami avant d'être un collègue, Vincent pour ta « bonne humeur » permanente, Lola, Marina et tous les autres avec qui j'ai hâte d'échanger. Cette thèse n'aurait pu se faire sans les années universitaires et les personnes que je garde dans mon cœur malgré la distance : Olivier, colloc de toujours (à temps partiel avec Fanny) qui a rendu l'ENS et la prépa bien plus acceptable, Paul le coco, Moumouch' l'homme le plus classe du monde, Hélène la BFF, les « FACeux » Cyril, Théo, Clément et Mélissa, on a essayé de vous mettre dehors mais on y est pas arrivé ! Et également d'énormes remerciements aux copains de longue date, certains parfois depuis le lycée et avec qui on forme un groupe de rêve : Frolent, Willou, Camille, Pierre, Alex, Antoine, CH (fondateur auto-proclamé), Nicole, Beddoche, Vinvin, Goulin, Nils, Dandeu, Guillaume et Rémy. Chaque nouvel an est exceptionnel, merci pour les JDR, week-ends, soirées, vacances, projets d'avenir, … Merci aux amis de Gaëlle que j'ai aimé connaître et avec qui j'apprécie passer du temps : Billy, Nora, Strudel, Pietrov, Ludoch'. J'oublie probablement beaucoup de monde et je m'en excuse par avance, il est difficile de faire une liste exhaustive de tous ceux qui comptent à mes yeux.

Ma famille, Maman et Papa, je ne vous remercierai jamais assez pour m'avoir fait confiance et suivi dans mes études malgré certains doutes. Merci pour votre soutien permanent, l'amour que vous m'avez donné et les sacrifices que vous avez faits. Je suis vraiment heureux de vous compter comme mes parents. Frérot, toi aussi tu as été d'une aide précieuse en me faisant rire et même si on ne se voit pas plus souvent, l'important c'est qu'on reste toujours disponible l'un pour l'autre dans les moments durs. Sans oublier mes oncles, mes tantes et les cousins et cousines, Taou et Flo, même si la vie a été plus que dure avec vous, vous avez toujours su être là pour moi ! Malgré les coups durs qui nous ont été portés, nous avons su rester soudés et relever les défis que la vie nous a fait endurer.

Ces remerciements ne pourraient se finir sans évoquer la personne la plus importante à mes yeux. Gaëlle, merci pour tout, merci pour avoir été là et de m'avoir supporté en cette fin de thèse mais également avant, tu es ma confidente et ma meilleure amie en plus d'être ma conjointe. Même si nous ne travaillons plus ensemble, c'est toujours une immense joie de rentrer le soir pour te voir. De nombreuses incertitudes pèsent sur l'avenir mais je sais qu'on trouvera toujours la solution et qu'on sera toujours ensemble, c'est tout ce qui compte. Un grand merci également à ta famille pour leurs encouragements : tes parents pour leur bienveillance, tes frères Bryan et Damien, aux autres pièces rapportées Aneta et Sophie et à tes adorables neveux Lenny et Arsène. Une grosse pensée pour notre Papach' adorée et sa distraction pendant l'écriture de cette thèse.

« Les plus vastes bibliothèques du monde ne classent en rayon que la cendre grise des mots, jamais leur brûlure. »

Alain Damasio, *Aucun souvenir assez solide*

Table des matière

Chapitre 1 : Introduction

1. Structure interne de la Terre actuelle 3

2. Hétérogénéités mantelliques 5

2.1. Détection des hétérogénéités mantelliques 5

2.1.1. Hétérogénéités à grande échelle 7

2.1.2. Hétérogénéités à petite échelle 8

2.2. Les gaz rares comme traceurs des hétérogénéités mantelliques 11

2.2.1. L'hélium 12

2.2.2. Les autres gaz rares 18

3. Stockage des éléments incompatibles dans les minéraux et roches mantelliques 22

3.1. Stockage des éléments incompatibles dans l'olivine polycristalline 23

3.2. Stockage de l'hélium et de l'argon dans les roches polycristallines 25

3.3. Coefficient de partage des gaz rares entre les minéraux mantelliques et un liquide silicaté 28

4. Diffusion de l'hélium et de l'argon dans l'olivine 31

4.1. Diffusion dans un monocristal 31

4.1.1. La diffusion en coordonnées sphériques 31

4.1.2. Diffusion de l'hélium et de l'argon dans un cristal d'olivine 32

4.1.3. Cas de diffusions non-arrhéniennes dans un monocristal 34

4.1.3.1. Le domaine de multi-diffusion 34

4.1.3.2. Changement des mécanismes de diffusion dans un monocrystal 36

4.1.3.3. Diffusion non-arrhénienne liée à différents sites de stockage 37

4.2. Diffusion dans un agrégat polycristallin 39

4.2.1. Régimes cinétiques de diffusion 39

4.2.2. Diagramme d'Arrhénius de la diffusion dans un agrégat polycristallin 41

5. Problématiques 42

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

1. Préparation des échantillons initiaux 47

2. Expériences de dopage à haute pression 51

3. Analyses des gaz rares 54

4. Caractérisation texturale et microstructurale 58

4.1. Caractérisation par SEM-EBSD 58

4.2. Caractérisation par TEM 60

Chapitre 3 : Influence d'un profil de concentration hétérogène sur les paramètres de diffusion

1. Diffusion in spherical coordinates 65

2. Application to doping experiments 66

2.1. Grain boundaries are considered as an infinite reservoir 66

2.2. Grain boundaries as a not infinite reservoir and chemical diffusion following Fick's laws 69

2.3. Summary of approximations 72

3. Calculation of fractional gas loss during the degassing experiments by step heating 73

3.1. Homogeneous initial concentration: C(r,0)=C0 73

3.1.1. Evolution of concentration profiles with time during degassing experiment 73

3.1.2. Calculation of fractional gas loss 75

3.1.3. Calculation of D/R^2 equations 76
3.2. Heterogeneous initial concentration: linear function with C_0=0: C(r,0)=s.r 78
3.2.1. Evolution of concentration profiles with time during degassing experiment 78
3.2.2. Calculation of fractional gas loss 80
3.2.3. Calculation of D/R^2 equations 82
3.3. Heterogeneous initial concentration profile: a linear function with $C_0 \neq 0$: C(r,0)=ar+b 84
3.3.1. Evolution of concentration profile with time during degassing experiment 84
3.3.2. Calculation of fractional gas loss 86
3.3.3. Calculation of D/R^2 equations 88
3.4. Heterogeneous initial concentration profile (zoned): zero function for $0<r<r_1$ and a linear function for $r_1<r<R$ 90
3.4.1. Evolution of concentration profile with time during degassing experiment 90
3.4.2. Calculation of fractional gas loss 93
3.4.3. Calculation of D/R^2 equations 96
3.5. Summary 98

4. Application of D/R^2 to Arrhenius' law 100
4.1. Homogeneous initial concentration vs. heterogeneous initial concentration with linear function and C_0=0 100
4.2. Homogeneous initial concentration vs. heterogeneous initial concentration, linear function with $C(0,0) \neq 0$ 103
4.3. Homogeneous initial concentration vs. heterogeneous (zoned) initial concentration with a zero function for $0<r<r_1$ and a linear function for $r_1<r<R$ 106
4.4. Summary 109

Chapitre 4 : Le rôle des joints de grains dans le stockage et le transport des gaz rares : Premiers résultats

1. Introduction 113

2. Methods 114
2.1. Starting material preparation 114

2.2. Noble gas incorporation experiments 114

3. Results 115

3.1. Characterization of run products 115

3.2. He and Ar diffusivities 116

3.3. Segregation factors 117

4. Discussion 118

4.1. D versus D/a^2 118

4.2. Activation energy of Ar diffusion in olivine 119

4.3. Implications for distribution coefficients 119

4.4. U-He and K-Ar distribution on grain boundaries 120

4.5. Diffusion through polycrystalline materials 120

4.6. Geodynamic implications 121

5. Conclusions 121

Chapitre 5 : Incorporation et diffusion de l'hélium dans l'olivine polycristalline

1. Introduction 129

2. Material and methods 131

2.1. Starting material 131

2.2. Doping at high pressure 134

2.3. Noble gas analyses 134

2.4. Textural and microstructural characterization 136

2.5. Equations of diffusion 137

3. Results 140

3.1. Textures and microstructures 140

3.2. He diffusivity 144

3.3. Cycled step heating analysis 145

3.4. Molar segregation factor 147

4. Discussion 147

4.1. Influence of a heterogeneous initial helium concentration 147
4.2. He diffusion in polycrystalline olivine 151
4.2.1. Interpretation of the two diffusion domains 151
4.2.2. Transition temperature dependence 152
4.2.3. Lattice diffusion 153
4.2.4. Grain boundary diffusion 159
4.3. Mantle implications 163
4.3.1. He storage in mantle rocks 163
4.3.2. He diffusion in mantle rocks 164
4.3.3. He diffusion at larger scale 166

5. Conclusion 168

Chapitre 6 : Incorporation et diffusion de l'argon dans l'olivine polycristalline

1. Diagramme d'Arrhenius de l'argon dans l'olivine poly-cristalline 181

2. Diffusion de l'argon dans l'olivine polycristalline 186
2.1. Diffusion de l'argon dans la maille cristalline de l'olivine 186
2.2. Diffusion de l'argon dans les joints de grains d'olivine 188

Chapitre 7 : Implications mantelliques

1. Implications sur les concentrations en gaz rares du manteau terrestre 197
1.1. Concentration des gaz rares dans le manteau source des MORBs 198
1.2. Concentration des gaz rares dans la source des OIBs 200
1.3. Concentration des gaz rares dans le manteau lithosphérique sous-continental ... 201
1.3.1. Sites de stockage des gaz rares dans le manteau lithosphérique sous-continental 202

1.3.2. Principaux minéraux porteurs des gaz rares dans le manteau lithosphérique sous-continental 204

2. Changements de la taille de grain dans le manteau et influences sur le stockage et le transport des gaz rares 206

2.1. Zones de cisaillement dans le manteau supérieur 206

2.1.1. Implications dans les zones de subduction 207

2.1.2. Implication à la base du manteau lithosphérique sous-continental 208

2.2. Implications pour le manteau profond 209

Chapitre 8 : Conclusions et perspectives

1. Conclusions 215

2. Perspectives 219

2.1. Coefficients de partage des gaz rares entre l'olivine et un liquide silicaté 219

2.2. Influence de la pression sur la diffusion des gaz rares 220

2.3. Les joints de grains comme proxys de taille de grain ? 221

Références 223

Liste des figures 251

Liste des tableaux 259

Chapitre 1

Introduction

Table des matières

1. Structure interne de la Terre actuelle 3

2. Hétérogénéités mantelliques 5

2.1. Détection des hétérogénéités mantelliques 5

2.1.1. Hétérogénéités à grande échelle 7

2.1.2. Hétérogénéités à petite échelle 8

2.2. Les gaz rares comme traceurs des hétérogénéités mantelliques 11

2.2.1. L'hélium 12

2.2.2. Les autres gaz rares 18

3. Stockage des éléments incompatibles dans les minéraux et roches mantelliques 22

3.1. Stockage des éléments incompatibles dans l'olivine polycristalline 23

3.2. Stockage de l'hélium et de l'argon dans les roches polycristallines 25

3.3. Coefficient de partage des gaz rares entre les minéraux mantelliques et un liquide silicaté 28

4. Diffusion de l'hélium et de l'argon dans l'olivine 31

4.1. Diffusion dans un monocristal 31

4.1.1. La diffusion en coordonnées sphériques 31

4.1.2. Diffusion de l'hélium et de l'argon dans un cristal d'olivine 32
4.1.3. Cas de diffusions non-arrhéniennes dans un monocristal 34
4.1.3.1. Le domaine de multi-diffusion 34
4.1.3.2. Changement des mécanismes de diffusion dans un monocrystal 36
4.1.3.3. Diffusion non-arrhénienne liée à différents sites de stockage 37
4.2. Diffusion dans un agrégat polycristallin 39
4.2.1. Régimes cinétiques de diffusion 39
4.2.2. Diagramme d'Arrhénius de la diffusion dans un agrégat polycristallin 41

5. Problématiques 42

La différenciation de la Terre primitive a abouti à la formation de trois enveloppes de chimie différente : la croûte, le manteau et le noyau. Dans ce manuscrit, nous nous intéressons au manteau terrestre dont les études montrent la présence d'hétérogénéités chimiques et isotopiques malgré la convection mantellique. Ce chapitre fait un bref état de l'art de la structure interne du manteau, de la détection de ces hétérogénéités chimiques et isotopiques ainsi que de l'apport des gaz rares à la compréhension de la géochimie et de la dynamique mantellique. Enfin, le stockage et le transport des gaz rares dans les roches mantelliques sera étudié.

1. Structure interne de la Terre actuelle

En plus d'une division chimique, la Terre est également composée d'enveloppes de rhéologies différentes : la lithosphère (croûte et sommet du manteau supérieur), l'asthénosphère (reste du manteau supérieur), puis la mésosphère (manteau inférieur). Les structures des minéraux du manteau vont s'adapter à l'augmentation de la pression et de la température avec la profondeur en changeant de phase ou d'état. On distingue ainsi le manteau supérieur, du manteau inférieur (transition de phase : ringwoodite + majorite → bridgmanite + Ca-pérovskite + ferropériclase) et le noyau interne du noyau externe (changement d'état). Il est possible d'observer les transitions de phase et les changements d'état indirectement par l'intermédiaire des ondes sismiques volumiques, P (compression) et S (cisaillement) dont la vitesse de propagation change brutalement au niveau de ces zones marquant des discontinuités (notamment dues à un changement de densité des roches). Les limites entre les différentes enveloppes et sous-enveloppes de la Terre interne telles qu'elles sont observées actuellement, sont représentées dans la Figure 1.1. On montre ainsi, par exemple, que le noyau est constitué de deux sous-enveloppes, le noyau externe dans lequel les ondes S ne se propagent pas (phase liquide) et le noyau interne dans lequel nous retrouvons les ondes S (phase solide). On estime également que l'épaisseur de ces sous-enveloppes a varié au cours du temps du fait que la Terre a connu une évolution thermique et se refroidit.

Dans ce manuscrit, l'enveloppe de notre étude étant le manteau, nous allons nous concentrer sur sa structure interne dont un schéma est fourni dans la Figure 1.1. Il apparaît que le manteau terrestre est convectif avec un nombre de Rayleigh compris entre 10^6 et 10^8, ce qui est largement supérieur au nombre de Rayleigh critique (~1700) en dessous duquel le système est conductif. En ce qui concerne la description minéralogique et physique du manteau de son sommet vers sa base, on retrouve tout d'abord le manteau lithosphérique, composé principalement d'olivine

de formule $(Mg,Fe)_2SiO_4$, de pyroxènes (clinopyroxène de formule $(Ca,Mg,Fe)_2Si_2O_6$ et orthopyroxène de formule $(Mg,Fe)_2Si_2O_6$) et d'une phase alumineuse. Les proportions de ces différents minéraux dans le manteau pyrolytique sont de ~60 % pour l'olivine, ~25 % pour les pyroxènes et ~15 % pour la phase alumineuse (e.g., Stixrude & Lithgow-Bertelloni, 2007). La phase alumineuse est composée de plagioclase jusqu'à environ 20 km de profondeur, de spinelle entre ~20 et ~40 km de profondeur, et de grenat sous ~40 km de profondeur (Masaaki, 1980). Le manteau lithosphérique est moins ductile que celui sous la limite lithosphère-asthénosphère. Cette la limite correspond au sommet de la Low Velocity Zone (LVZ). L'épaisseur de la LVZ est d'environ 100 km (review des différentes enveloppes mantelliques : McDonough & Rudnick, 1998; Bina, 2003). Une première discontinuité correspondant à la transition de phase de l'olivine est observable à environ 410 km de profondeur. Au niveau de cette transition, l'olivine de groupe d'espace Pbnm se transforme en son premier polymorphe de haute pression : la wadsleyite de groupe d'espace I2/m (e.g., Akaogi *et al.*, 1989; Katsura *et al.*, 2004). Puis à environ 520 km de profondeur, une autre discontinuité est observée, correspondant à la formation du deuxième polymorphe haute pression de l'olivine à partir de la wadsleyite : la ringwoodite de groupe d'espace Fd3m (e.g., Ita & Stixrude, 1992). En ce qui concerne les autres minéraux, les pyroxènes se dissolvent progressivement dans les grenats entre 300 et 500 km de profondeur, formant la majorite (e.g., Takahashi & Ito, 1987; Irifune & Ringwood, 1993; Akaogi, 2007; Yoshino *et al.*, 2008). La couche mantellique située entre 410 et 660 km est appelée zone de transition constituée d'environ 60 % de wadsleyite ou ringwoodite et d'environ 40 % de majorite (composition pyrolytique : Stixrude & Lithgow-Bertelloni, 2007).

Puis à 660 km de profondeur, se situe la limite entre le manteau inférieur et le manteau supérieur, marquée par une discontinuité et correspondant à la transition de phase ringwoodite + majorite $\rightarrow$ bridgmanite + Ca-pérovskite + ferropériclase. La bridgmanite $(Mg,Fe)SiO_3$ est stable dans presque tout le manteau inférieur où seulement une discontinuité est visible à sa base. Au niveau de cette discontinuité (définissant la limite supérieure de la couche D''), la bridgmanite se transforme en post-pérovskite (Murakami *et al.*, 2004). La couche D'' a une épaisseur très variable, avec une moyenne de 200 km et sa topographie est très irrégulière. Elle marque ainsi la limite inférieure du manteau inférieur en dessous de laquelle nous retrouvons le noyau. Le manteau inférieur est donc constitué d'environ 80 % de bridgmanite ou de post-pérovskite, d'environ 12 % de Ca-pérovskite et d'environ 8 % de ferropériclase (composition pyrolytique : Stixrude & Lithgow-Bertelloni, 2007).

La convection mantellique est le moteur de la tectonique des plaques et est à l'origine d'interactions entre les différentes enveloppes terrestres. En effet, au niveau des zones de subduction, le matériel mantellique en convection va entrainer avec lui du matériel crustal, le recyclant ainsi dans le manteau. Tandis que le volcanisme (que ce soit à l'axe des dorsales ou au niveau des zones de subduction) va réinjecter du matériel mantellique dans la croûte et l'atmosphère par fusion partielle et extraction du liquide silicaté ainsi formé. Il en va de même du volcanisme de points chauds, où du matériel mantellique profond est remonté à la surface.

2. Hétérogénéités mantelliques

La convection devrait avoir comme conséquence l'homogénéisation chimique et isotopique du manteau en le mélangeant. Selon les données de la littérature, le temps de mélange du manteau (temps après lequel le manteau est estimé comme étant homogène chimiquement et isotopiquement) varie entre quelques centaines de millions d'années et quelques milliards d'années (Allègre & Turcotte, 1986 ; Coltice & Schmalzl, 2006 ; Albarède, 2008). Ainsi, si des hétérogénéités chimiques ou isotopiques existaient lors de la différenciation du manteau, ces dernières auraient dû être homogénéisées. Cependant, des hétérogénéités de ce type sont encore détectées dans le manteau terrestre.

2.1. Détection des hétérogénéités mantelliques

Mis à part les massifs d'ophiolites et les xénolithes mantelliques mettant à l'affleurement les roches du sommet du manteau supérieur, aucun échantillon du manteau plus profond n'est disponible. L'un des moyens d'étude est l'analyse des roches volcaniques afin de remonter à leur source mantellique. Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux laves émises au niveau des dorsales océaniques (MORBs pour Mid-Ocean Ridge Basalts), produit de la remontée adiabatique du manteau sous-jacent aboutissant à sa fusion partielle, ainsi qu'à celles émises au niveau des îles océaniques (OIBs pour Oceanic Island Basalts) provenant de la remontée de panaches mantelliques depuis un manteau plus profond. Dans cette sous-partie, nous allons étudier les spectres des éléments traces ainsi que les rapports isotopiques du strontium, néodyme et plomb dans ces différents types de lave. De nombreuses analyses des produits volcaniques sont compilées dans la review de Hofmann (2003).

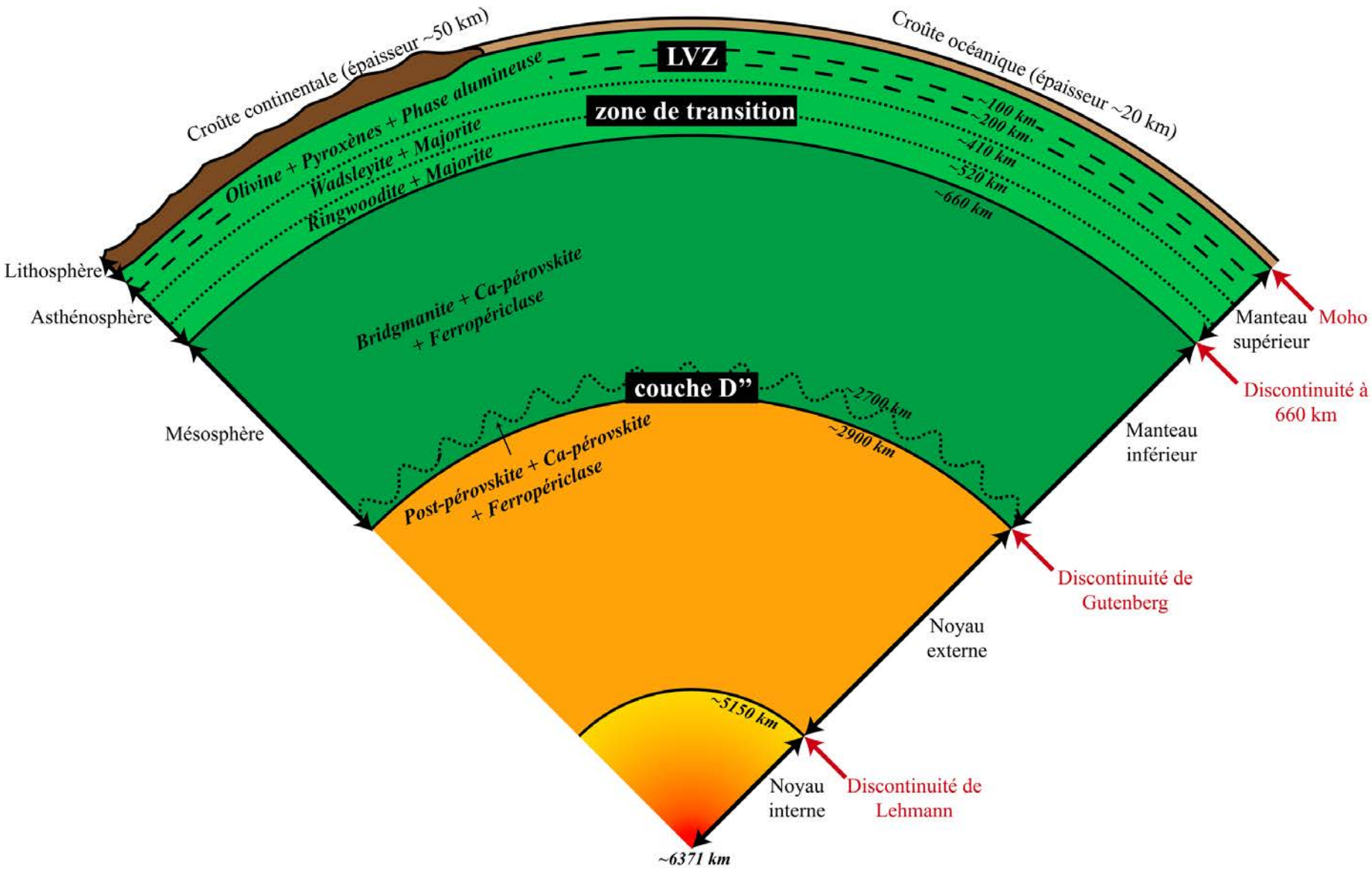

Figure 1.1 : Structure interne de la Terre. La minéralogie du manteau en fonction de la profondeur y est représentée.

2.1.1. Hétérogénéités à grande échelle

Les abondances en éléments traces sont fréquemment représentées dans des diagrammes avec en ordonné la concentration normalisée au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) et en abscisse les éléments avec, de gauche à droite, des moins incompatibles aux plus incompatibles. L'analyse des concentrations en éléments traces des laves émises par les dorsales océaniques (MORBs) montre majoritairement un appauvrissement en éléments incompatibles et ce d'autant plus que l'élément correspondant est fortement incompatible (Figure 1.2). Cette forme de spectre est en accord avec une différentiation mantellique à l'échelle globale, extrayant la plupart des éléments incompatibles du manteau dans la croûte. De plus, de grandes variations sont observées entre les MORBs, d'autant plus grandes que l'élément est moins incompatible, traçant un degré de fusion partielle différent du manteau source de ces échantillons (Hofmann, 2003). Cependant, ces spectres différents en éléments traces peuvent également être interprétés comme montrant une différence de source entre les différents MORBs (Johnson *et al.*, 1990).

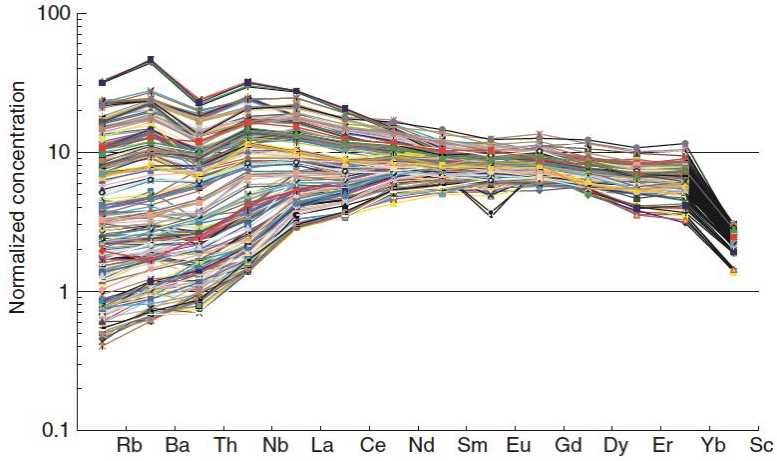

Figure 1.2 : Abondances en éléments traces de 250 MORBs de la ride atlantique entre 40° S et 55° S d'après Hofmann, 2003. Chaque couleur représente un échantillon différent.

A première vue, les rapports isotopiques des MORBs du Sr, Nd et Pb ne dépendent pas de la localisation géographique de l'échantillon et toutes ces analyses se superposent allant dans le sens d'un mélange par convection mantellique efficace. Cependant, si on y regarde de plus près, de légères variations sont observées, par exemple, les MORBs issus de la ride indienne ne superposent que très peu ceux de la ride pacifique au niveau des rapports isotopiques du plomb. Les MORBs ont ainsi des intervalles de valeur différents en fonction de leur localisation géographique, mettant en évidence des hétérogénéités mantelliques à grande échelle. Ces grands domaines régionaux ont été pour la première fois détectés par Dupré & Allègre (1983)

et appelés DUPAL par Hart (1984a). Ces hétérogénéités mantelliques à grande échelle ont été datées à au moins 1.5 Ga (Rehka & Hofmann, 1997) et montrent un mélange très faible entre ces grands domaines (Klein *et al.*, 1988; Pyle *et al.*, 1992 ; Kempton *et al.*, 2002). Il apparaît donc qu'à grande échelle la convection mantellique est relativement inefficace, nous allons à présent voir que ceci est également le cas à des échelles plus petites.

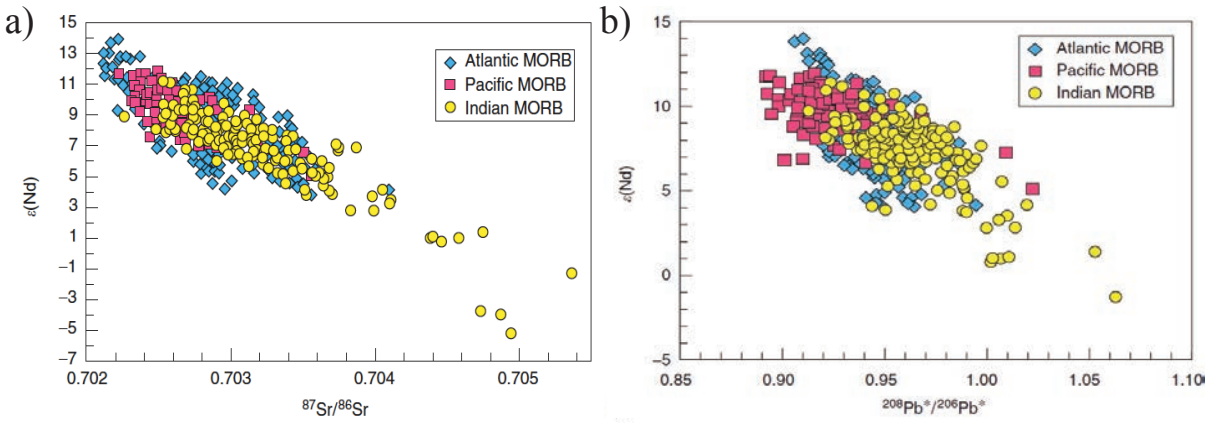

Figure 1.3 : Rapports isotopiques du Sr-Nd (a), et du Pb-Nd (b) de MORBs provenant de trois bassins océaniques différents (de la ride atlantique, indienne et pacifique) d'après Hofmann (2003).

2.1.2. Hétérogénéités à petite échelle

Les laves émises au niveau des points chauds (OIBs) montrent une composition chimique et isotopique différente de celle des MORBs. Les analyses d'éléments en traces sur ces basaltes sont disponibles Figure 1.4 et celles sur les isotopes du strontium, néodyme et plomb, Figure 1.5. Il apparaît que les OIBs sont beaucoup plus riches en éléments incompatibles. Ceci peut s'expliquer soit par un degré de fusion partielle inférieur du manteau source des OIBs ou soit par une source à l'origine des OIBs différente et plus riche en éléments incompatibles que celle des MORBs. Cependant, même un degré de fusion partielle extrêmement bas d'un manteau de type MORB ne peut engendrer un liquide silicaté aussi riche en incompatibles que les OIBs. Ceci démontre une composition de source différente entre celle des OIBs et celle des MORBs et donc la présence d'hétérogénéités chimiques dans le manteau.

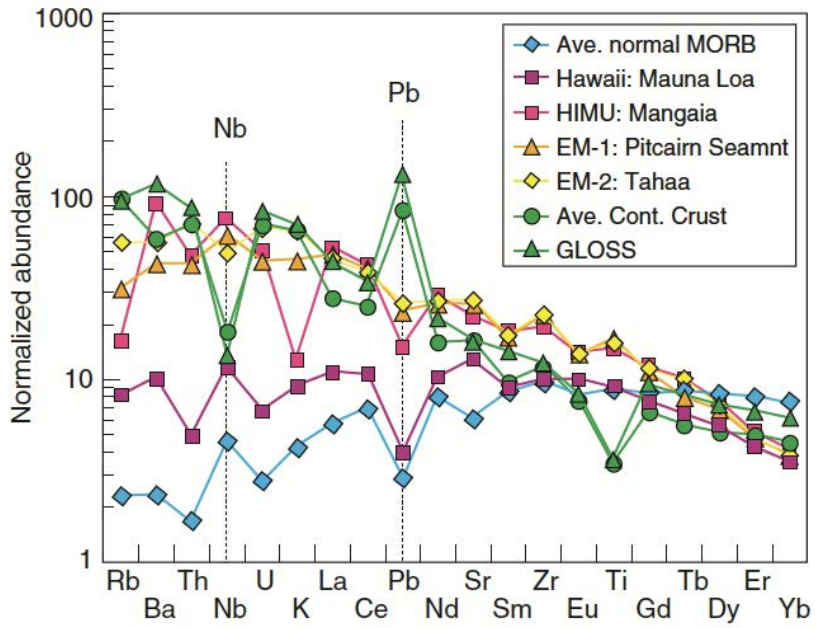

Figure 1.4 : Abondances des éléments traces dans des OIBs de type HIMU (Mangaia, Woodhead, 1996), de type EM-1 (Pitcairn, Eisele *et al.*, 2002), de type EM-2 (Tahaa, White & Duncan, 1996) et d'Hawaii (Hofmann, 2003). Les données pour la croûte continentale proviennent de Rudnick & Fountain (1995), celles des sédiments subductés (GLOSS) de Plank & Langmuir (1998) et celles des MORBs de Su (2002). D'après Hofmann (2003).

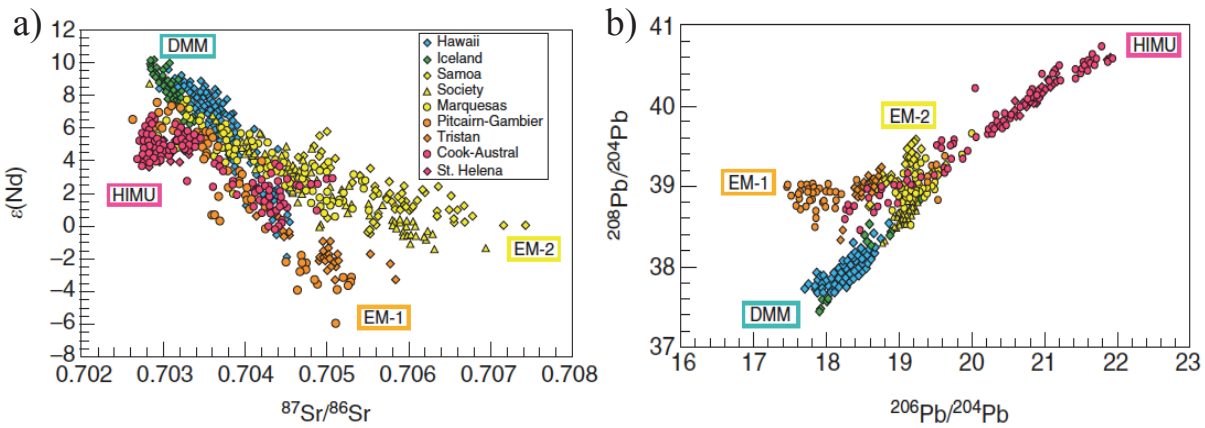

Figure 1.5 : Rapports isotopiques du Sr-Nd (a), et du Pb (b) pour les OIBs d'après les données obtenues sur la base de données GEOROC. D'après Hofmann (2003).

Les analyses isotopiques des OIBs confirment cette hypothèse. En effet, on observe un décalage systématique des rapports isotopiques entre les MORBs (désignés sous l'acronyme DMM pour Depleted MORB Mantle) et les OIBs. La détection de ces hétérogénéités isotopiques a abouti à la caractérisation des composantes mantelliques nommées sur les

diagrammes HIMU, EM-1 (pour Enriched Mantle-1) et EM-2 (pour Enriched Mantle-2), et désignées ainsi par Zindler & Hart (1986). Ces composantes mantelliques désignent soit des réservoirs distincts, isolés les uns des autres dans le manteau et de composition différente (dans ce cas les OIBs sont le résultat de mélanges entre ces réservoirs), soit des valeurs extrêmes d'un continuum entre les différentes compositions isotopiques des roches mantelliques. On peut ainsi distinguer quatre composantes mantelliques :

- La composante HIMU caractérisée par des rapports élevés U/Pb et Th/Pb et un faible rapport Rb/Sr. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces rapports, soit le recyclage de croûte océanique dans le manteau source (Hofmann & White, 1980, 1982 ; Chase, 1981), soit le recyclage d'une lithosphère océanique enrichie par des liquides de faible degré de fusion partielle (Sun & McDonough, 1989).
- La composante EM-1 dont l'origine est fortement débattue. Elle peut résulter d'un recyclage d'une lithosphère subcontinentale (McKenzie & O'nions, 1983), d'un recyclage d'anciens sédiments pélagiques subductés (Othman *et al.*, 1989; Plank & Langmuir, 1998) ou d'un recyclage de croûte inférieure continentale (Hanan *et al.*, 2004).
- La composante EM-2 caractérisée par des rapports élevés $^{87}Sr/^{86}Sr$ et $^{207}Pb/^{204}Pb$. Cette composante pourrait résulter du recyclage d'une croûte océanique avec des sédiments subductés (White & Hofmann, 1982). Cependant, certaines concentrations en éléments traces et certaines valeurs de rapports isotopiques ne sont pas cohérents avec cette hypothèse (Widom & Shirey, 1996). A la place, ces auteurs proposent le recyclage d'une lithosphère océanique imprégnée de liquides de fusion.
- La composante nommée dans un premier temps PREMA (pour prevalent mantle) par Zindler & Hart (1986) puis FOZO (pour focal zone) par Hart *et al.* (1992), C (pour common) par Hanan & Graham (1996) ou PHEM (pour primitive helium mantle) par Farley *et al.* (1992). Elle est similaire au manteau source des MORBs mais beaucoup plus riche en plomb radiogénique. Elle désigne le matériel du manteau inférieur toujours présent comme composante de mélange (puisque les panaches volcaniques traversent le manteau inférieur). Ainsi, le manteau source des OIBs serait un mélange entre l'une des trois précédentes composantes et le FOZO. Ceci est confirmé par la Figure 1.6, montrant que les rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$, $^{143}Nd/^{144}Nd$ et $^{206}Pb/^{204}Pb$ s'étalent de manière radiale autour de la composante FOZO.

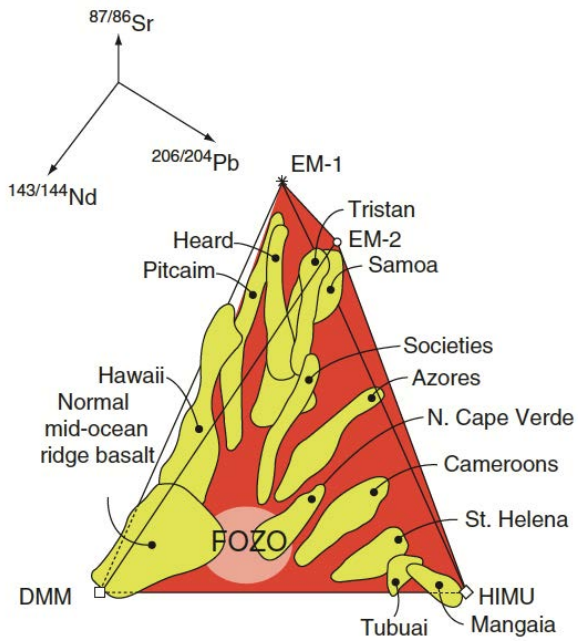

Figure 1.6 : Projection en trois dimensions des rapports isotopiques du Sr, Nd et Pb d'un grand nombre d'OIBs, provenant de Hart *et al.* (1992). D'après Hofmann (2003).

2.2. Les gaz rares comme traceurs des hétérogénéités mantelliques

Les gaz rares comprennent les éléments de la dernière colonne du tableau périodique dont les couches de valence sont saturées et constituent ainsi une famille chimique d'éléments inertes, ne formant que de faibles liaisons de Van der Waals avec les autres éléments chimiques. Leur comportement géochimique est donc plus facile à prédire que pour les éléments réactifs. De plus, chaque gaz rare comporte au moins un isotope primordial (dont la quantité totale n'a jamais été affectée par les décroissances radioactives) et un isotope radiogénique (formé par décroissance radioactive d'un isotope père). De même que le strontium, néodyme, plomb, les gaz rares permettent donc d'appliquer des contraintes de temps sur les processus affectant le manteau terrestre. Leurs comportements volatil et incompatible en font également d'excellents proxys des hétérogénéités mantelliques, d'autant plus qu'ils sont très difficilement recyclables lors des processus de subduction. En effet, il a été proposé qu'une barrière existait au recyclage des gaz rares dans le manteau lors des processus de subduction (Staudacher & Allègre, 1988 ; Moreira & Raquin, 2007) à l'exception peut-être des zones de subduction froides pour les gaz rares lourds (Smye *et al.*, 2017). A l'heure actuelle les gaz rares radiogéniques sont uniquement produits par la désintégration radioactive de l'uranium U, du thorium Th et du potassium K (Ozima, 1994). De ce fait, les variations isotopiques observées dans les gaz rares sont

intimement liées aux processus géochimiques affectant la distribution de U, Th et K. Le but de cette partie est d'établir un bref état de l'art des variations élémentaires et isotopiques des gaz rares observées dans le manteau terrestre à partir des analyses des MORBs et OIBs, ainsi que leurs implications.

2.2.1. L'hélium

L'hélium (He) est de loin le gaz rare le plus utilisé pour caractériser les différentes composantes mantelliques du manteau terrestre. Il est le gaz rare le plus léger, ce qui en fait le seul qui n'est pas retenu par la gravité terrestre et s'échappe donc dans le milieu interplanétaire, il est donc présent en très faibles quantités dans l'atmosphère terrestre (5.2×10^{-4} %, Verniani, 1966) avec un temps de résidence de 1 à 10 Ma (Lupton, 1983). Ceci rend les analyses en He plus précises avec une très faible contamination atmosphérique et un recyclage de l'He dans le manteau quasiment inexistant (gaz rare léger et concentration atmosphérique très faible). Il est composé d'un isotope primordial (^{3}He) et d'un radiogénique (^{4}He) produit par la décroissance radioactive de ^{238}U, ^{235}U et ^{232}Th en tant que particule α. La première observation que l'on peut faire est que le manteau dégaze encore de l'^{3}He avec un flux global estimé entre 500 et 1000 mol.a^{-1} (Lupton & Craig, 1975; Farley *et al.*, 1995; Bianchi *et al.*, 2010) montrant que le manteau continue de dégazer des gaz primordiaux, piégés lors de la différenciation mantellique il y a plus de 4.5 Ga.

D'un point de vue élémentaire, les MORBs et les OIBs ne semblent pas se distinguer clairement les uns des autres (Moreira & Kurz, 2013). Mais c'est au niveau de la composition isotopique que l'He se révèle comme étant un excellent traceur des différentes sources mantelliques. Pour cela, le rapport isotopique ^{3}He/^{4}He (R) de l'échantillon analysé est normalisé à celui de l'air (R_a), et on exprime généralement R comme multiple de R_a. La Figure 1.7 (modifiée de Barfod *et al.*, 1999) compile les données obtenues sur les MORBs et OIBs jusqu'en 1999 et a été choisie comme étant représentative des différentes composantes mantelliques mises en évidence par l'hélium. Les MORBs ont un rapport isotopique en He très homogène compris entre 7 et 9 R_a et bien que quelques hétérogénéités aient pu être observées (e.g., Mahoney *et al.*, 1989; Graham *et al.*, 2001; Georgen *et al.*, 2003) leur composition isotopique reste extrêmement homogène comparée à celle des OIBs variant entre plus de 40 R_a à moins de 4 R_a. Les rapports les plus élevés sont retrouvés dans des échantillons d'OIBs océaniques tels qu'en Islande et à Hawaii avec des compositions isotopiques pouvant dépasser les 40 R_a (pour l'Islande, voir Breddam & Kurz, 2001 ; pour Hawaii, voir Balibar *et al.*, 1982;

Kaneoka *et al.*, 1983; Kurz *et al.*, 1983; Rison & Craig, 1983; Hiyagon *et al.*, 1992; Honda *et al.*, 1993; Hilton *et al.*, 1997; Valbracht *et al.*, 1997) tandis que les rapports les plus faibles se retrouvent dans les OIBs de type HIMU comme en Guadeloupe (e.g., Farley *et al.*, 1991) ou aux Açores (e.g., Moreira *et al.*, 1999).

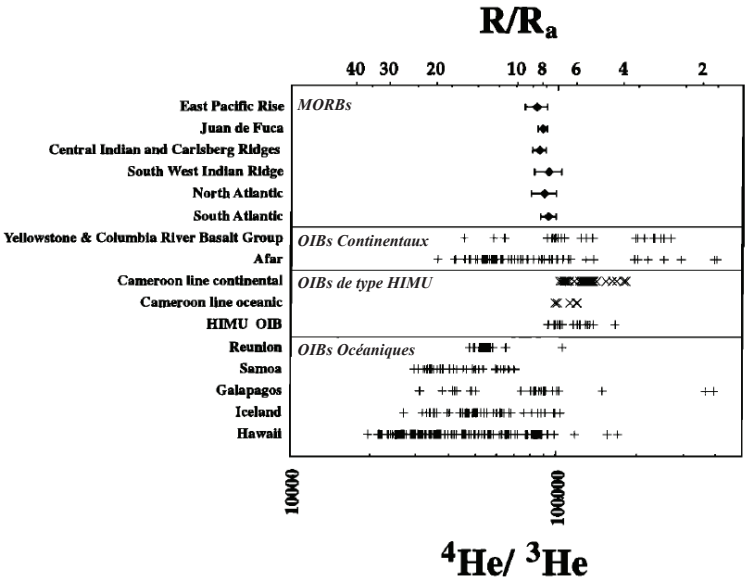

Figure 1.7 : Résumé des rapports isotopiques de l'He dans les MORBs et les différents types d'OIBs. Modifiée de Barfod *et al.* (1999).

Ces observations générales montrent qu'il existe au moins deux types de source pour les OIBs qui interagissent très peu entre elles. Les OIBs avec les plus hauts rapports isotopiques en He sont interprétés comme provenant d'un panache mantellique s'enracinant très profondément dans le manteau inférieur, voire jusqu'à la limite manteau-noyau. Cette source serait moins dégazée avec un plus faible rapport U/^{3}He que le manteau de type MORB et donc plus riche en gaz rares primordiaux, ce qui pourrait s'expliquer par un isolement de la source vis-à-vis de la convection mantellique. Plusieurs modèles ont été avancés pour expliquer l'isolement du manteau source des OIBs de la convection mantellique : (i) le modèle de manteau à deux couches avec une convection mantellique à deux cellules (une pour le manteau supérieur et une pour le manteau inférieur ; Allègre, 1987) mais cette hypothèse est fortement controversée depuis que des plaques subductées s'enfonçant jusque dans le manteau profond aient été observées par tomographie sismique (e.g., Grand *et al.*, 1997) ; (ii) le modèle de l'océan magmatique à la base du manteau avec une évolution d'un océan magmatique primitif cristallisant au centre isolant ainsi du liquide silicaté à la base du manteau dont les derniers stades d'évolution engendrent des cristaux très riches en incompatibles et notamment en fer, formant une couche très dense et découplée de la convection mantellique (Labrosse *et al.*,

2007) ; et (iii) les modèles impliquant l'existence d'un réservoir caché avec une faible proportion d'isotopes radiogéniques comparée à celle des primordiaux, ayant été isolé de la convection comme la couche D'' (e.g., Coltice *et al.*, 2011) ou l'incorporation de matériel provenant du noyau dans le panache mantellique (Porcelli & Halliday, 2001 ; Bouhifd *et al.*, 2013).

Les très faibles rapports isotopiques en He observés dans les OIBs de type HIMU peuvent s'expliquer par la contamination de la source par un matériel (probablement d'origine crustal) riche en éléments radioactifs (U, Th) aboutissant à une forte production de ^{4}He par décroissance radioactive et donc une diminution du rapport ^{3}He/^{4}He au cours du temps. Alors que les larges variations observées dans les OIBs continentaux s'expliquent par l'interaction entre un panache mantellique et la croûte continentale. Ainsi les rapports isotopiques en He observés dans les différents OIBs s'expliquent par un mélange entre une composante primordiale (source isolée de la convection globale et très peu dégazée), une composante de type MORB (manteau supérieur appauvri et dégazé) et une composante de recyclage (composante crustale ou lithosphérique).

Des variations isotopiques en He sont également observées dans les MORBs comme évoqué plus haut. Ces variations sont souvent associées à la présence d'un panache mantellique à proximité comme en Islande contaminant le manteau source des MORBs et donc augmentant son rapport isotopique (e.g., Poreda *et al.*, 1986). Cependant, certaines de ces variations ont lieu très loin d'un point chaud comme le long de la dorsale est-Pacifique (Mahoney *et al.*, 1994). Ceci est interprété comme résultant de l'incorporation de blobs, petits corps isotopiquement différents dans le manteau source des MORBs et dont la source originelle pourrait être la même que celle des OIBs (Graham *et al.*, 1996).

Plus récemment, Gautheron & Moreira (2002) ont compilé les données de plusieurs papiers analysant le rapport isotopique en He de xénolithes ou de basaltes échantillonant le manteau lithosphérique sous-continental partout dans le monde (Figure 1.8). Il apparaît que peu importe la localisation géographique du manteau lithosphérique sous-continental (SCLM) sa composition isotopique en He est homogène et différente de celle des MORBs (R/R_a = 6.1 ± 0.9). Les auteurs expliquent ceci comme un isolement du SCLM de la convection mantellique. Cependant, l'évolution du SCLM vers des rapports isotopiques plus faibles reste incomprise.

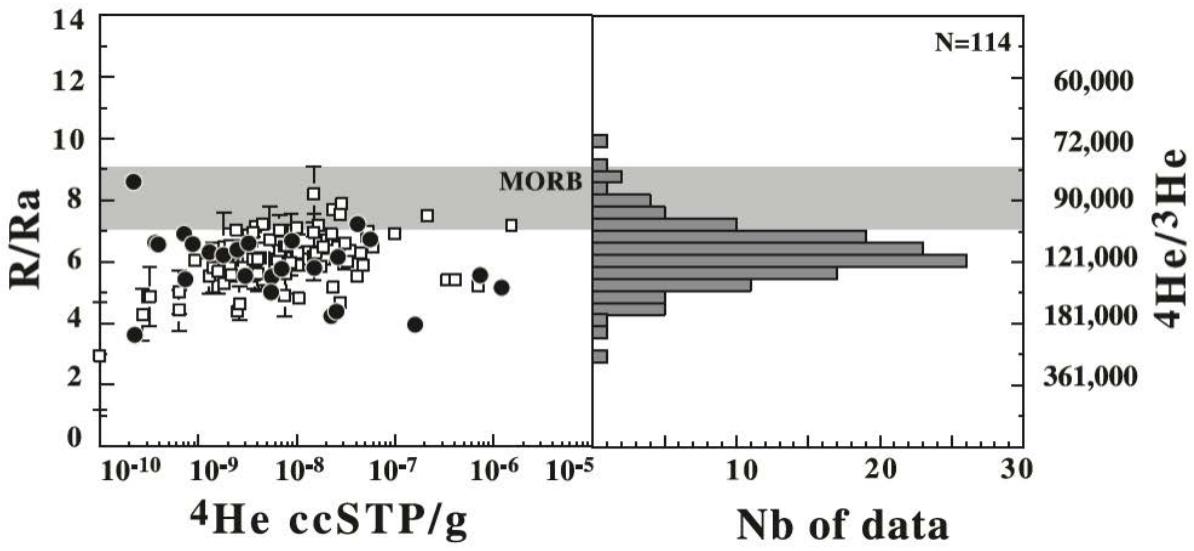

Figure 1.8 : Représentation du rapport isotopique de l'He en fonction de la concentration en ^{4}He et histogramme des rapports isotopiques mesurés dans le SCLM. D'après Gautheron & Moreira (2002). Les concentrations sont données en cm^3 de gaz dans les conditions normales de température et de pression par gramme et 1 ccSTP.g^{-1} = 1/24000 mol.g^{-1}.

L'hélium est donc un excellent traceur des hétérogénéités mantelliques et se révèle extrêmement utile pour contraindre la géodynamique du manteau terrestre. De plus, son faible rayon atomique et sa non-réactivité chimique en font un élément très mobile. La diffusion de l'He peut ainsi être utilisée, couplée à la convection, pour calculer un temps de mélange du manteau et donc un temps d'homogénéisation des hétérogénéités mantelliques dépendant de sa taille (e.g., Coltice & Schmalzl, 2006). La diffusion de l'He est également utile pour contraindre la formation et l'évolution d'une hétérogénéité isotopique lors de l'enfoncement d'une croûte océanique plongeante (riche en U et Th) dans le manteau appauvri (Hart *et al.*, 2008; Figure 1.9). Une plaque plongeante de 1 km de large engendrerait ainsi une hétérogénéité isotopique d'environ 16 km de large au bout de 1.5 Ga avec un rapport ^{3}He/^{4}He de 3 R_a simplement par décroissance radioactive de U et Th, et par diffusion du ^{4}He formé.

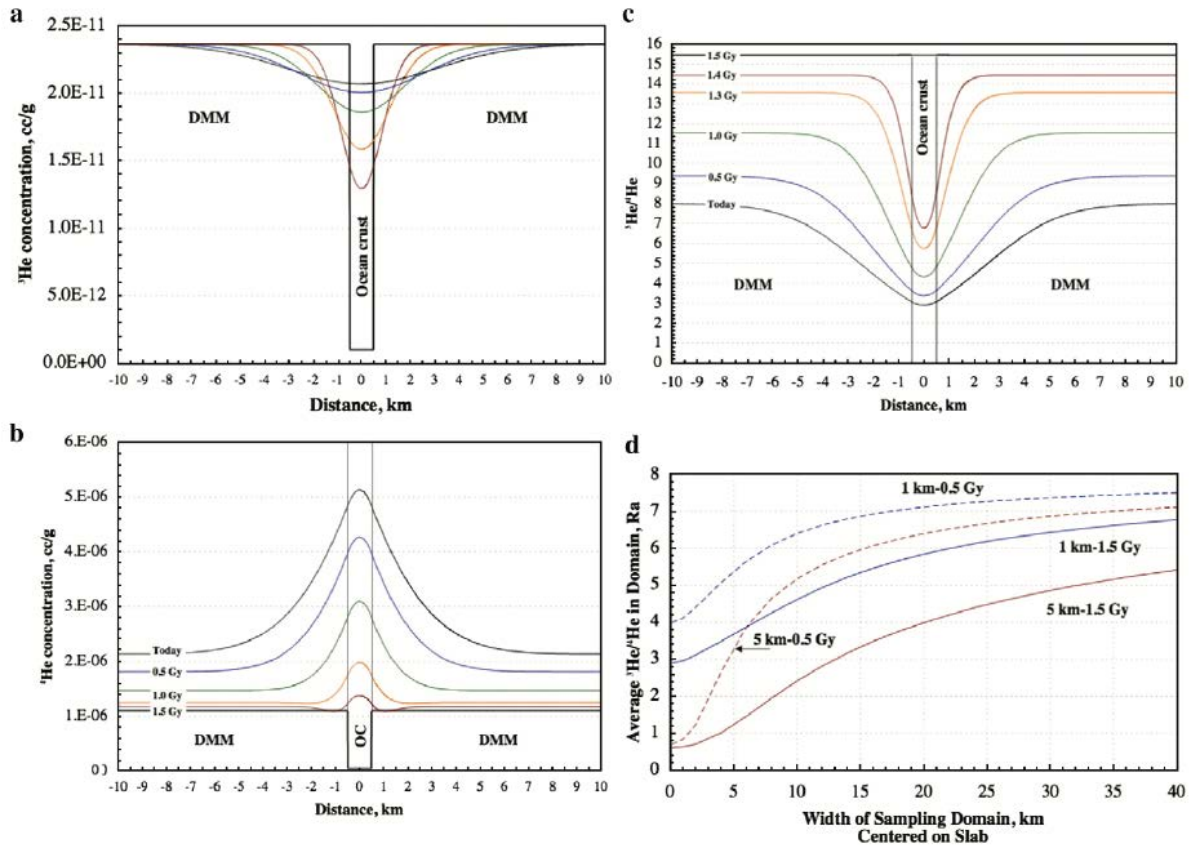

Figure 1.9 : Evolution sur 1.5 Ga des profils de la concentration en ^{3}He (a), en ^{4}He (b), et du rapport isotopique ^{3}He/^{4}He (c) d'une croûte océanique plongeant dans un manteau appauvri de type MORB (DMM). Le diagramme (d) montre la moyenne du rapport ^{3}He/^{4}He d'un échantillonnage de taille variable centré sur une plaque plongeante de 1 et 5 km, après 0.5 et 1.5 Ga. D'après Hart *et al*. (2008).

En conclusion de cette partie, la Figure 1.10 récapitule les hétérogénéités mantelliques et les contraintes sur la géodynamique du manteau déduites des analyses de l'He.

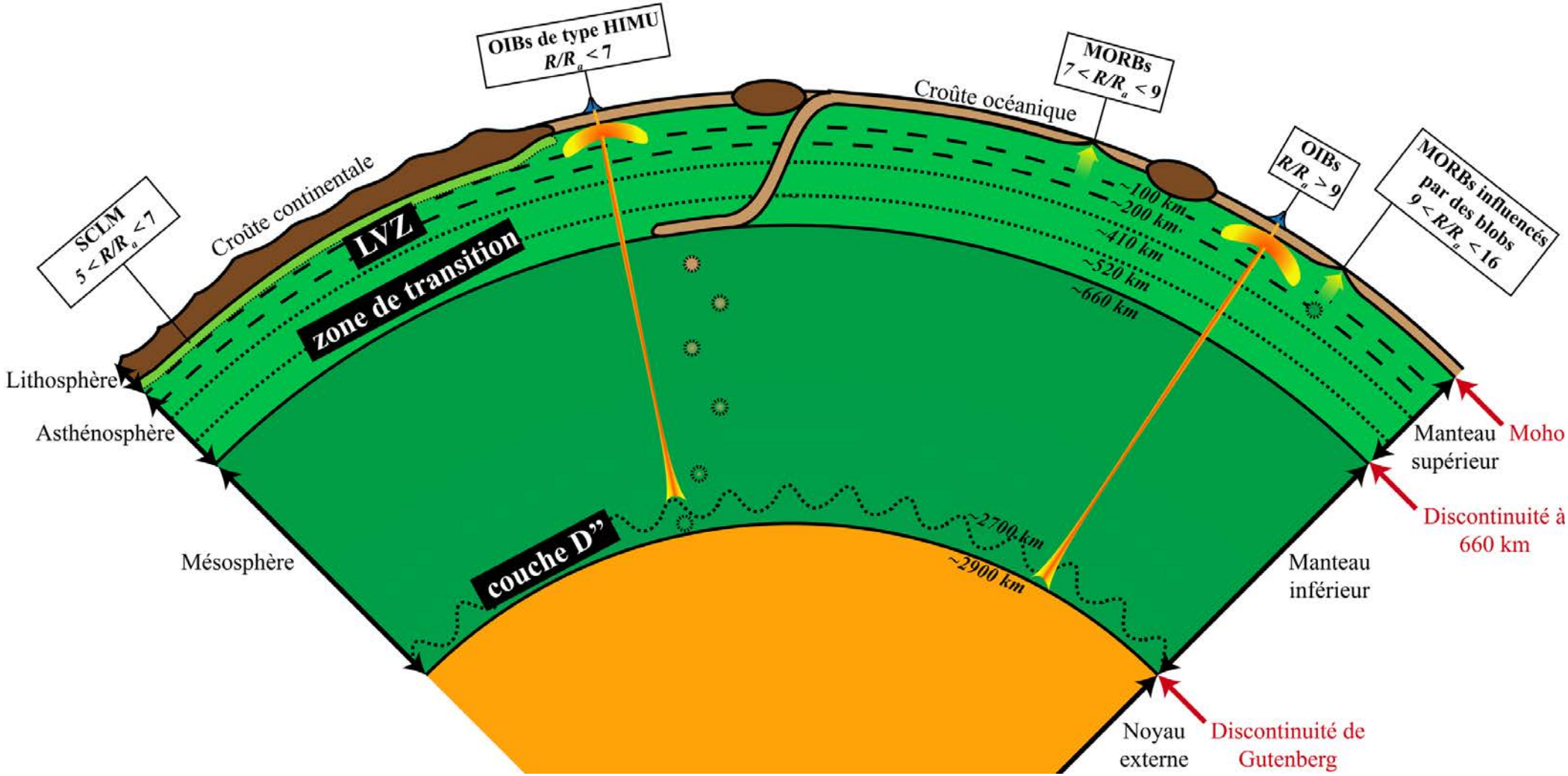

Figure 1.10 : Schéma récapitulatif des contraintes sur les hétérogénéités mantelliques et la géodynamique du manteau apportées par l'hélium.

2.2.2. Les autres gaz rares

Les autres gaz rares sont également très utiles à la compréhension des hétérogénéités mantelliques et de la géodynamique de la Terre interne. Ils sont suffisamment lourds pour être retenus par la gravité terrestre et évoluent donc en système fermé. Cependant, leur concentration est plus importante dans l'atmosphère que celle de l'He ce qui rend les analyses et leurs interprétations plus compliquées du fait de la contamination atmosphérique omniprésente dans les échantillons. Ainsi, les rapports isotopiques mesurés se trouvent très souvent sur une droite de mélange entre le pôle atmosphérique et le véritable pôle mantellique dans un diagramme à trois isotopes (Figure 1.11). Une autre difficulté à l'interprétation des analyses gaz rares est la prise en compte de la fraction atmosphérique subductée dans le manteau. En effet, une plaque océanique en subduction est très riche en gaz rares (Staudacher & Allègre, 1988 ; Kumagai *et al.*, 2003 ; Moreira *et al.*, 2003 ; Kendrick *et al.*, 2011) et même si une barrière de subduction existe (Moreira & Raquin, 2007; Staudacher & Allègre, 1988), une fraction peut toujours être recyclée dans le manteau. Le taux de gaz rares réinjecté dans le manteau est ainsi estimé à 2% (Staudacher *et al.*, 1989), ce qui pourrait être suffisant pour modifier la composition isotopique du manteau, surtout au niveau des zones de subduction froides (Porcelli & Wasserburg, 1995 ; Holland & Ballentine, 2006; Holland *et al.*, 2009; Kendrick *et al.*, 2011). Cette barrière de subduction pourrait se révéler poreuse, et ce d'autant plus que la masse du gaz rare est élevée. Cette composante de recyclage est donc importante à prendre en compte pour la compréhension des analyses. Dans la suite de cette partie, les gaz rares étudiés sont : le néon (Ne), composé des isotopes primordiaux ^{20}Ne et ^{22}Ne, et de l'isotope radiogénique ^{21}Ne (produit par la désintégration radioactive de U et Th) ; l'argon (Ar), composé des isotopes primordiaux ^{36}Ar et ^{38}Ar, et de l'isotope radiogénique ^{40}Ar (produit par la désintégration radioactive du ^{40}K) ; et le xénon (Xe), composé des isotopes primordiaux ^{124}Xe, ^{126}Xe, ^{128}Xe et ^{130}Xe, et des isotopes radiogéniques ^{129}Xe (produit par la désintégration radioactive du ^{129}I), ^{131}Xe, ^{132}Xe, ^{134}Xe et ^{136}Xe (produits par la fission du ^{238}U et du ^{244}Pu)

Quoi qu'il en soit, en étudiant les isotopes radiogéniques des autres gaz rares, il apparaît clairement que les MORBs et les OIBs sont distinguables et montrent une source des MORBs plus riche en isotopes radiogéniques que celle des OIBs pour le Ne et le Xe (Figure 1.11). Il en va de même pour l'Ar avec un rapport ^{40}Ar/^{36}Ar d'environ 40 000 pour les MORBs (e.g., Burnard *et al.*, 1997; Raquin *et al.*, 2008) et inférieur à 10 000 pour les OIBs (e.g., Fisher, 1983; Hiyagon *et al.*, 1992; Honda *et al.*, 1993; Moreira *et al.*, 1995; Valbracht *et al.*, 1997; Sarda *et al.*, 2000; Trieloff *et al.*, 2000, 2002; Honda & Woodhead, 2005; Hopp & Trieloff, 2005; Raquin & Moreira, 2009; Mukhopadhyay, 2012). Ceci confirme les observations faites sur les

analyses en He, le réservoir source des MORBs est plus riche en radiogéniques et plus dégazé que la source des OIBs.

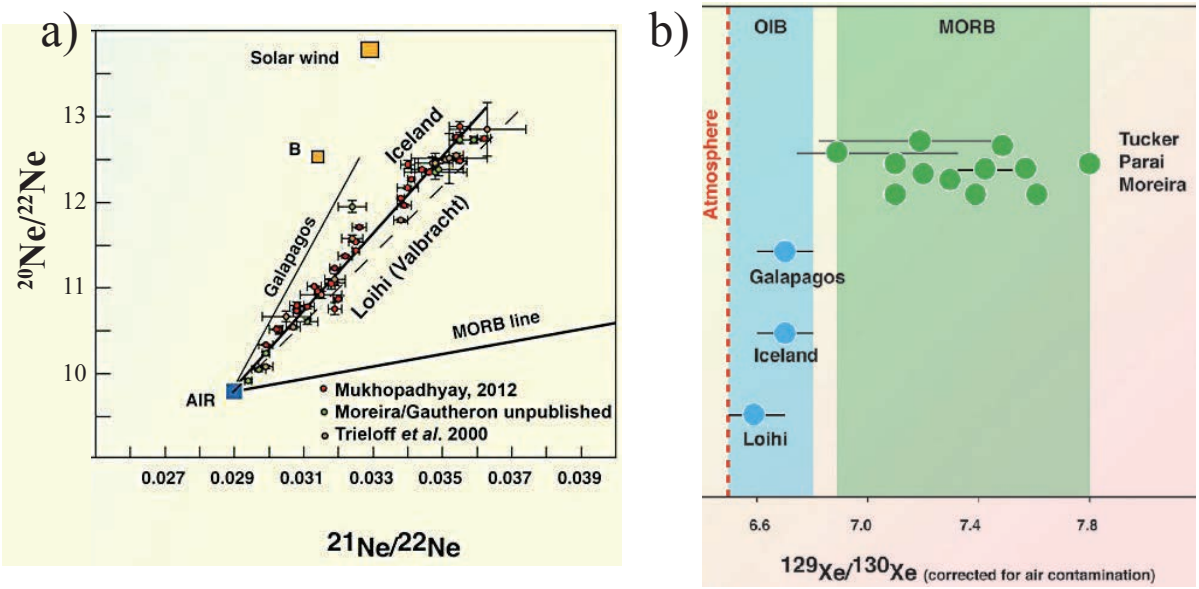

Figure 1.11 : (a) Rapports isotopiques du Ne dans les MORBs (MORB line, déterminée par Sarda *et al.*, 1988) et dans les OIBs du Galapagos, d'Islande (Kurz, *et al.*, 2009a; Mukhopadhyay, 2012; Raquin & Moreira, 2009; Trieloff *et al.*, 2000) et de Loihi (Loihi line, déterminée par Valbracht *et al.*, 1997). (b) Rapport isotopique du Xe radiogénique dans les MORBs (Kunz *et al.*, 1998; Moreira *et al.*, 1998; Parai *et al.*, 2012; Tucker *et al.*, 2012) et dans les OIBs (Poreda & Farley, 1992; Valbracht *et al.*, 1997; Trieloff *et al.*, 2000, 2002; Raquin & Moreira, 2009; Mukhopadhyay, 2012). D'après Moreira, 2013.

Le Ne est couramment couplé aux autres gaz rares pour corriger la contamination atmosphérique. En effet, le rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$ étant non radiogénique, sa valeur dans le manteau reflète la composition primitive en Ne de ce dernier. Cependant, du fait que le Ne soit sujet à la contamination atmosphérique lors du stockage de l'échantillon (Ballentine & Barfod, 2000; Trieloff *et al.*, 2003; Raquin *et al.*, 2008), il est compliqué d'en déduire la valeur exacte du pôle mantellique et les analyses se trouvent sur une droite de mélange entre le pôle mantellique et le pôle atmosphérique. Néanmoins, certains échantillons, très peu contaminés, montrent des valeurs $^{20}Ne/^{22}Ne$ supérieures à 12 laissant penser à un Ne de type solaire dans le manteau (Sarda *et al.*, 1988; Honda *et al.*, 1993; Moreira *et al.*, 1998; Trieloff *et al.*, 2000; Ballentine *et al.*, 2005; Kurz *et al.*, 2009a; Raquin & Moreira, 2009; Mukhopadhyay, 2012). Deux hypothèses, encore débattues de nos jours, ressortent des analyses des OIBs : (i) le rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$ du manteau serait égal à 12.5 (composition du Néon B définie par Black, 1972) et

reflèterait l'implantation du vent solaire (Trieloff *et al.*, 2000), et (ii) le rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$ du manteau serait égal à environ 13 reflétant la dissolution du gaz solaire nébulaire dans le manteau (Yokochi & Marty, 2004 ; Mukhopadhyay, 2012). Ainsi, en fonction de la valeur utilisée pour le rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$ du manteau, on peut extrapoler les droites ou hyperboles de mélange jusqu'à cette valeur pour les autres isotopes des autres gaz rares pour en déduire le pôle mantellique corrigé de la contamination atmosphérique.

Une des utilités des gaz rares entrevue dans le paragraphe précédent est le traçage de l'origine de ces volatils dans le manteau. Pour cela, les isotopes non radiogéniques sont étudiés du fait qu'ils n'ont pas été affectés par la décroissance radioactive et donc leurs rapports n'ont pas évolué depuis l'accrétion de la Terre. En étudiant le rapport $^{38}Ar/^{36}Ar$, on observe également que sa valeur dans le manteau est stable et différente de la composition solaire (e.g., Kunz, 1999; Raquin & Moreira, 2009). Ainsi, cette valeur est beaucoup plus proche du rapport atmosphérique (0.188) ou chondritique (0.1875 ± 0.0005). Elle pourrait donc s'expliquer par : (i) l'incorporation massive d'Ar atmosphérique dans le manteau au niveau des zones de subduction, (ii) l'implantation de vent solaire, ou par (iii) une composition chondritique. L'hypothèse la plus probable reste une composition chondritique vu que l'Ar reste difficilement recyclable et que cette composition ne requiert pas de fractionnement isotopique (Moreira, 2013). Une origine chondritique a également été proposée pour le Xe par l'étude de ses isotopes légers, non radiogéniques (Caracausi *et al.*, 2016).

Les isotopes radiogéniques des gaz rares permettent également de contraindre le dégazage mantellique. En prenant l'exemple de l'argon, les analyses peuvent être couplées avec celles du néon pour corriger la contamination atmosphérique comme vu précédemment, ce qui permet d'étudier le rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ des différents réservoirs mantelliques et l'évolution du système manteau-atmosphère au cours des temps géologiques. L'avantage de l'Ar est que la quantité de ^{40}Ar présent dans la Terre résulte uniquement de la désintégration radioactive du ^{40}K (la quantité d'argon-40 primordial est négligeable par rapport à celle produite par le ^{40}K dans la Terre), ainsi, en connaissant la quantité de ^{40}K de la Terre silicatée, la quantité de ^{40}Ar produit en 4.5 Ga peut être déterminée et comparée aux quantités mesurées dans l'atmosphère, la croûte et le manteau. En faisant ces calculs, on trouve qu'entre 35 et 60 % de l'argon-40 se trouve toujours dans le manteau inférieur (Allègre *et al.*, 1996; Arevalo *et al.*, 2009; Moreira, 2013) confirmant la présence d'un manteau profond non dégazé. L'étude des isotopes radiogéniques du Xe permet également de contraindre le dégazage mantellique. En effet, les isotopes de masse 131 à 136 sont produits par fission soit de l'uranium-238 ($t_{1/2}$ = 4.468 Ga), soit du plutonium-244 ($t_{1/2}$ = 82 Ma). En connaissant le spectre isotopique des produits de fission de l'uranium et

du plutonium, il est possible de le comparer à celui des différents réservoirs terrestres afin de déterminer la contribution des différentes radioactivités dans chacun de ces réservoirs. En corrigeant la contamination atmosphérique du rapport $^{129}Xe/^{130}Xe$, une valeur de 8 pour le manteau source des MORBs est obtenue. On extrapole ensuite les différents rapports isotopiques fissiogéniques ($^{136}Xe/^{130}Xe$, $^{134}Xe/^{130}Xe$, $^{132}Xe/^{130}Xe$, et $^{131}Xe/^{130}Xe$) pour une valeur du rapport $^{129}Xe/^{130}Xe$ de 8 afin de déterminer la valeur de ces différents rapports dans la source des MORBs (Figure 1.12a). Puis on compare ces rapports aux spectres de fission du plutonium-244 et de l'uranium-238 (Figure 1.12b) pour connaître la contribution de chacun. L'avantage de cette méthode est que le ^{244}Pu est une radioactivité éteinte et donc a formé beaucoup plus de Xe fissiogénique que ^{238}U au cours de la vie de la Terre au point d'effacer complètement la contribution du ^{238}U en cas de non dégazage du réservoir. En appliquant cette méthode sur les MORBs (données de Kunz *et al.*, 1998 et de Tucker *et al.*, 2012), le Xe fissiogénique est tracé comme provenant des deux radioactivités alors que seule la contribution du ^{244}Pu est visible pour l'atmosphère et la source des OIBs (Mukhopadhyay, 2012). Ceci s'explique par le fait que la majorité du Xe dérivant de la fission du ^{244}Pu a été dégazé du manteau supérieur (mais pas totalement) dans l'atmosphère ce qui rend visible la contribution de la fission du ^{238}U, alors que la source des OIBs n'a pas été dégazée et contient encore tous les produit de la fission du ^{244}Pu. Ceci confirme encore une fois une source dégazée pour les MORBs et une non dégazée pour les OIBs.

En conclusion, toutes ces études sur les gaz rares mettent en évidence deux réservoirs mantelliques différents, le manteau source des MORBs, riche en isotopes radiogéniques et dégazé, et le manteau source des OIBs, riche en isotopes primordiaux et non dégazé. De plus, l'étude de chacun de ces gaz rares montre un manteau source des MORBs hétérogène. En effet, le rapport $^{21}Ne/^{22}Ne$ peut varier dans les MORBs allant de 0.055 à 0.068 ce qui suggère un rapport $(U+Th)/^{22}Ne$ hétérogène dans la source des MORBs et donc un ajout hétérogène de ^{21}Ne dans le réservoir dégazé des MORBs. De même pour le rapport $^{129}Xe/^{130}Xe$ dont les variations peuvent provenir d'un recyclage du Xe atmosphérique hétérogène dans le manteau ou l'injection d'un matériel primitif dans le manteau supérieur pour les faibles valeurs (e.g., Moreira, 2013). Les différentes hypothèses quant au réservoir source des OIBs ont été exposées dans la sous-partie précédente et sont toujours en débat. Cependant, très peu d'études se sont intéressées au stockage des gaz rares dans les roches mantelliques et à leur mobilité, ce qui permettrait pourtant d'affiner les modèles contraignant ces réservoirs et leur évolution à travers les temps géologiques.

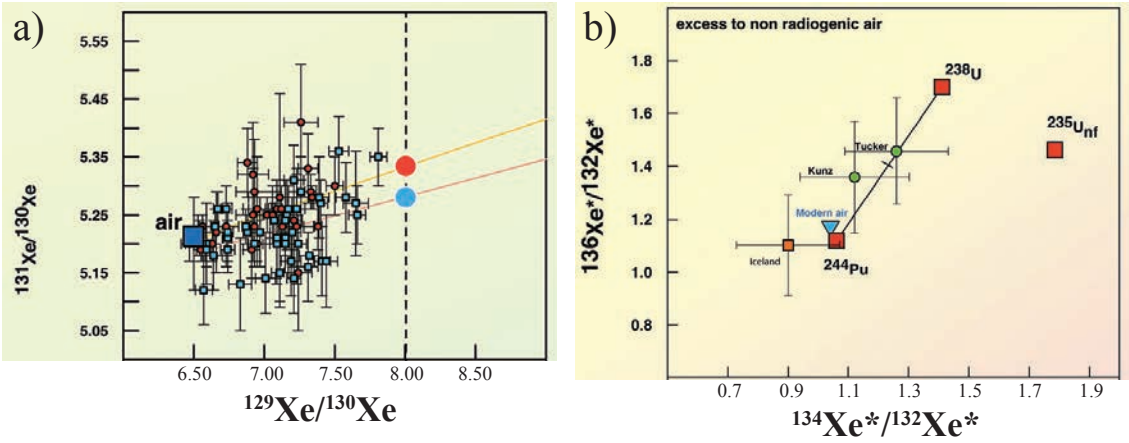

Figure 1.12 : (a) Exemple d'extrapolation d'un rapport isotopique du Xe fissiogénique dans les MORBs (en bleu, les données de Tucker *et al.*, 2012 ; en rouge, les données de Kunz *et al.*, 1998). Les gros points montrent les extrapolations pour le manteau pour un rapport $^{129}Xe/^{130}Xe$ de 8 correspondant à la valeur mantellique. (b) Xe dérivé de la fission de U et Pu dans la source des MORBs (Kunz *et al.*, 1998; Tucker *et al.*, 2012), d'Islande (Mukhopadhyay, 2012) et de l'air actuel. D'après Moreira (2013).

3. Stockage des éléments incompatibles dans les minéraux et roches mantelliques

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les gaz rares sont d'excellents traceurs des hétérogénéités et processus mantelliques. Quelques modèles se proposent d'expliquer l'isolation du réservoir des OIBs de la convection mantellique (voir section 2.2.1.). Ces modèles considèrent que les gaz rares sont stockés dans les défauts de la maille cristalline des minéraux mantelliques et que seule la diffusion volumique permet leur transport en plus de leur extraction par des panaches. En effet, comme tout élément incompatible, de plus quasi inertes chimiquement, les gaz rares sont préférentiellement stockés dans les défauts cristallins : ceux ponctuels (i.e., lacunes et sites interstitiels), linéaires (i.e., dislocations), planaires (i.e., sous-joints de grains) et volumiques (i.e., inclusions). Ainsi, ces modèles s'appuient sur des données recueillies sur des minéraux monocristallins et ne considèrent donc pas le manteau polycristallin. Cette partie fait un état de l'art du stockage des éléments incompatibles et plus spécifiquement de l'hélium et de l'argon dans l'olivine polycristalline en comparaison avec une olivine monocristalline.

3.1.Stockage des éléments incompatibles dans l'olivine polycristalline

Les interfaces intergranulaires peuvent soit contenir un liquide résiduel ou soit être cristalline. Dans le cas d'un liquide résiduel, la ségrégation des éléments entre ce liquide et la maille cristalline dépend du coefficient de partage entre le minéral et un liquide silicaté ($K^{Ol\text{-}melt}$) si le système est à l'équilibre. Cependant, la grande majorité des roches mantelliques sont subsolidus et la présence d'un liquide silicaté constitue très probablement une infime portion des interfaces présentes dans le manteau. Grâce au développement de techniques de pointes comme le microscope électronique à transmission à haute résolution, il est possible d'observer ces interfaces, ou joints de grains, d'une largeur de l'ordre de 1 nanomètre (Figure 1.13). Le réseau cristallin des deux minéraux voisins se prolongent le long des joints de grains ce qui en fait une structure moins ordonnée que celle de la maille cristalline, mais plus que celle d'un film de silicate fondu. L'absence de phase secondaire le long de ce type d'interface est également observable. Les joints de grains olivine-olivine constituent l'objet de cette étude et dans la suite de ce manuscrit, seul ce type d'interface sera traité.

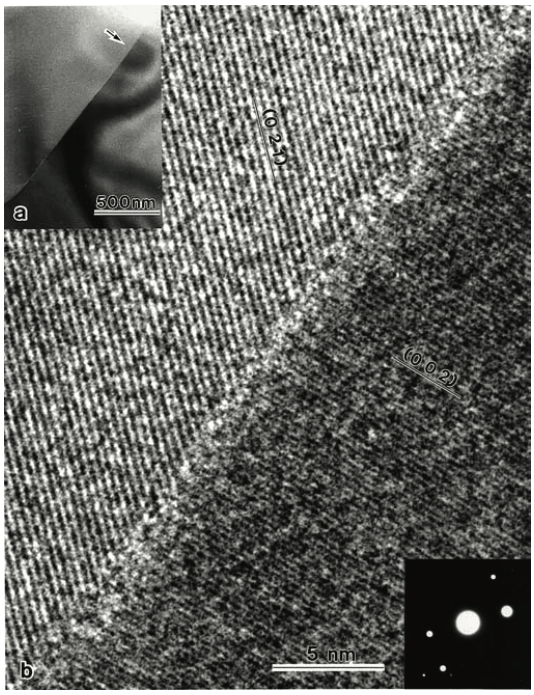

Figure 1.13 : Images prises au microscope électronique à transmission à haute résolution d'un joint de grain sec entre deux minéraux d'olivine d'après Hiraga *et al.* (2002).

La ségrégation des éléments incompatibles entre la maille cristalline et l'interface entre les minéraux a tout d'abord été suggérée dans les interfaces contenant un film de liquide silicaté (Drury *et al.*, 1996 ; De Kloe *et al.*, 2000). En effet, les analyses EDX (Energy Dispersive X-ray) et au microscope électronique en transmission (MET) ont révélé un enrichissement en

aluminium (Al) et en calcium (Ca) de ces interfaces par rapport à la matrice. Cependant, à l'équilibre, les analyses HR-TEM ont montré que le liquide silicaté se retrouve uniquement dans les jonctions triples et que les joints de grains étaient alors dépourvus de phase secondaire dans un système olivine-basalte (Vaughan & Kohlstedt, 1982 ; Kohlstedt, 1990). Néanmoins, aucun enrichissement en éléments incompatibles n'a été observé par Kohlstedt (1990) au niveau des joints de grains. Ceci peut s'expliquer par un mauvais positionnement du faisceau d'électrons lors des analyses EDX. L'hypothèse d'un enrichissement possible des joints de grains d'olivine en éléments incompatibles a par la suite été confirmée par Hiraga *et al.* (2002, 2003, 2004) et Hiraga & Kohlstedt (2007) en effectuant des profils EDX au niveau de joints de grains secs, dont l'absence de matériel amorphe à l'interface a été vérifiée par diffraction (Figure 1.14). Ces papiers en concluent que les joints de grains sont enrichis en éléments incompatibles tels que le calcium et l'aluminium et appauvris en certains éléments compatibles tel que le magnésium. La ségrégation des éléments incompatibles entre la matrice et les joints de grains est donc bien présente et Hiraga *et al.* (2004) montrent que : (i) cette ségrégation n'est pas propre aux olivines polycristallines et a lieu également au niveau de toutes les interfaces entre minéraux semblables ou différents, (ii) la ségrégation d'un élément n'affecte pas celle des autres, et (iii) la charge électrostatique de l'élément ne contrôle ni n'empêche la ségrégation. Ainsi, les modèles thermodynamiques montrent que cette ségrégation dépend de la taille de l'ion en question et suit une isotherme de Langmuir :

$$\frac{X_i^{GB}}{X_{i0}^{GB} - X_i^{GB}} = \frac{X_i^{LAT}}{1 - X_i^{LAT}} exp\left(\frac{\Delta Q_i^{seg}}{RT}\right), \qquad 1.1$$

avec X_i^{GB} et X_i^{LAT} la fraction molaire de l'élément i dans les joints de grains et dans la matrice, respectivement, X_{i0}^{GB} le niveau de saturation de X_i^{GB}, ΔQ_i^{seg} l'énergie de ségrégation aux joints de grains, R la constante des gaz parfaits, et T la température. Cette équation peut alors être approximée par (e.g., Hiraga & Kohlstedt, 2007) :

$$\chi = \frac{X_i^{GB}}{X_i^{LAT}} \approx exp\left(\frac{\Delta Q_i^{seg}}{RT}\right), \qquad 1.1$$

avec χ le facteur de ségrégation molaire aux joints de grains.

Cet enrichissement des éléments incompatibles aux joints de grains a récemment été confirmé par APT (Atom Probe Tomography) par Bachhav *et al.* (2015) et le long des dislocations sur des échantillons naturels (zircons, Piazolo *et al.*, 2016). Il est essentiellement dû au fait qu'une faible tension est associée aux sites de solubilité des joints de grains (e.g., Sutton & Balluffi, 1995).

De plus, la ségrégation aux joints de grains est très comparable à celle qui a lieu entre un minéral et un liquide silicaté, de ce fait, au premier ordre, le facteur de ségrégation aux joints de grains (*s*), correspondant au rapport des concentrations entre les joints de grains et la matrice, est égal à l'inverse du coefficient de partage entre ce minéral et un liquide silicaté (Hiraga & Kohlstedt, 2007). Ceci est important puisque le coefficient de partage entre l'olivine et le liquide silicaté est mieux contraint expérimentalement que le facteur de ségrégation aux joints de grains.

Ainsi, les gaz rares, comme éléments incompatibles devraient préférentiellement se situer au niveau des joints de grains dans un agrégat d'olivine polycristalline. Cependant, aucune étude ne démontre expérimentalement cet enrichissement et seules quelques-unes ont proposé les joints de grains comme site de stockage potentiel des gaz rares. Ces études sont synthétisées ci-dessous.

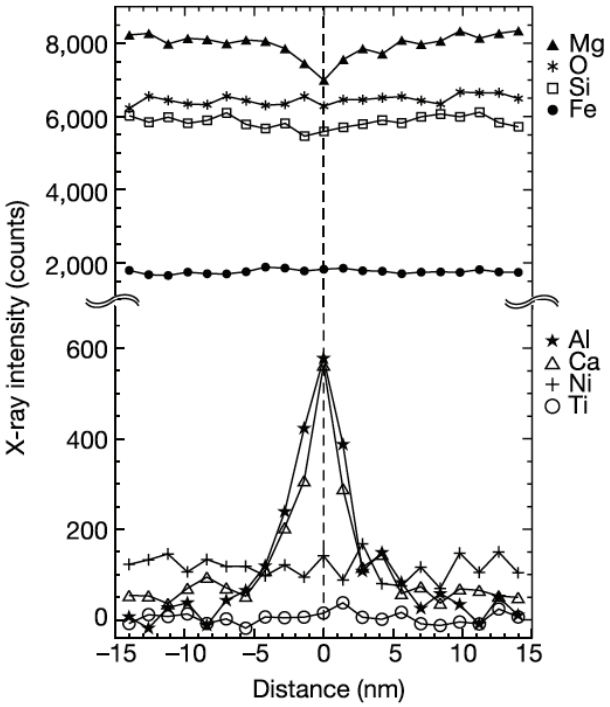

Figure 1.14 : Profils de l'intensité des rayons X obtenus par analyse STEM/EDX d'élements majeurs et traces aux alentours d'un joint de grains d'olivine (situé à la distance 0). D'après Hiraga *et al.* (2004).

3.2. Stockage de l'hélium et de l'argon dans les roches polycristallines

En ce qui concerne les gaz rares, très peu d'études aborde leur stockage dans les joints de grains. La première s'intéresse au stockage de l'He et de l'Ar dans les joints de grains de

diopside (Baxter *et al.*, 2007). Pour cela, un verre de composition diopside a été irradié pour produire du ^{37}Ar et ^{4}He avant de le faire cristalliser entre 1350 et 1550 °C, et 2 et 3 GPa pour une durée de 1 à 180 h dans un piston cylindre. Le but est de cristalliser entièrement le verre en un agrégat de diopsides de taille de grain variable tout en répartissant les gaz rares formés par l'irradiation entre la matrice cristalline et les joints de grains. Parallèlement, un agrégat précristallisé est irradié et analysé pour une séquence de paliers de températures donnée montrant que dans cette séquence, la totalité de l'He est relâchée à 750 °C et l'Ar, lors de la fusion de l'agrégat. Ces températures correspondent donc à la température d'extraction de l'He et de l'Ar piégé dans la maille cristalline du diopside. En appliquant la même séquence de paliers de température aux agrégats irradiés puis cristallisés, le gaz extrait pour des températures inférieures correspond donc au gaz piégé dans les joints de grains. Cette étude en déduit la présence d'He et d'Ar dans les joints de grains (gaz extrait dans les paliers <750 °C pour l'He et avant la fusion pour l'Ar) même si aucune corrélation n'est observée entre la quantité de gaz piégé dans les joints de grains et la surface des joints de grains (Figure 1.15). L'explication est que les expériences avec des fines tailles de grain étaient trop courtes pour atteindre l'équilibre et que seules les expériences dont la durée dépasse les 20 h étaient à l'équilibre. Si on ne considère que ces expériences (symboles noirs sur la Figure 1.15), on constate alors que la quantité de gaz rares stockée aux joints de grains augmente avec la surface de joints de grains. Les auteurs en déduisent un coefficient de partage entre l'olivine et les joints de grains normalisé à la surface de joints de grains ($K_i^{Ol-GB} = \overline{K_i^{Ol-GB}}\delta$, avec δ la largeur des joints de grains) compris entre 6.8×10^3 et 2.4×10^4 m^{-1} pour l'Ar et entre 4×10^3 et 4×10^4 m^{-1} pour l'He, ce qui correspond à 30 % d'argon et d'hélium stocké dans les joints de grains pour une taille de grain de 1 mm. Si on calcule les facteurs de ségrégation de l'He et de l'Ar dans les joints de grains à partir de ces données et pour une largeur de joint de grains de 1 nm, on obtient *s* compris entre 2.5×10^5 et 2.5×10^4 pour l'He et entre 1.47×10^5 et 4.17×10^4 pour l'Ar. Même si les facteurs de ségrégation sont contestables (e.g., perte de la condition d'équilibre), cette étude montre indéniablement pour la première fois un stockage des gaz rares dans les joints de grains de diopside.

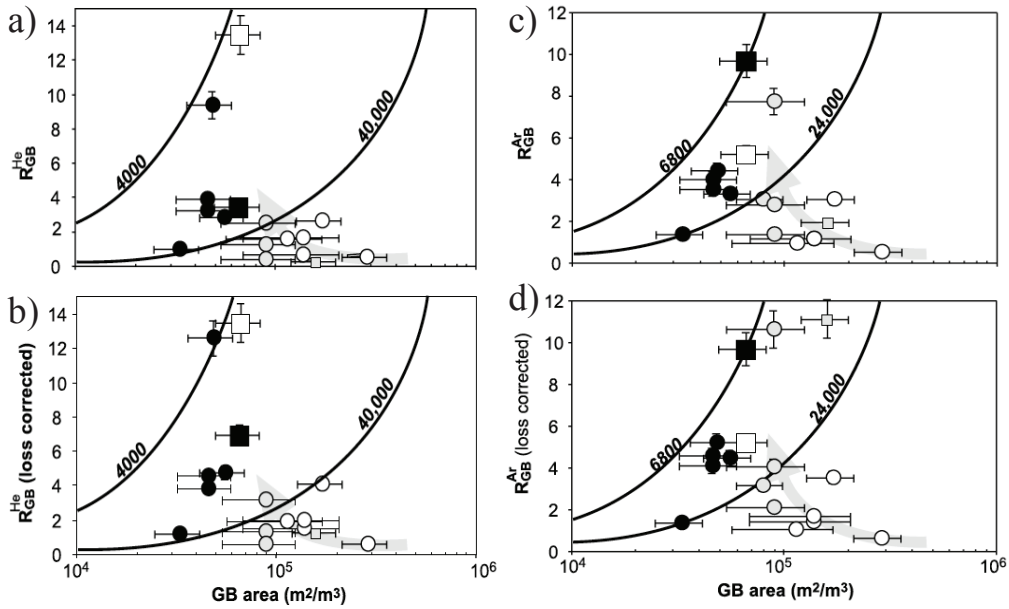

Figure 1.15 : Rapports de la quantité de gaz rare contenu dans les joints de grains sur celle dans la maille cristalline pour l'He (a et b) et pour l'Ar (c et d) obtenus dans les expériences de Baxter *et al.* (2007) pour 1350 (petit carré), 1450 (cercle), 1550 °C (grand carré) après une durée d'expérience <20 h (blanc), =20-20.5 h (gris), et >20.5 h (noir). D'après Baxter *et al.* (2007).

Dans une autre étude, Kurz *et al.* (2009b) ont analysé la composition en He des mylonites et ultramylonites naturelles (provenant de la ride indienne sud-ouest) en les broyant sous vide dans un premier temps (éliminant le gaz contenu dans la porosité et les inclusions) et en les fondant ensuite. La quantité d'He de ces roches augmente avec le taux de déformation et donc la diminution qualitative de la taille de grain (Figure 1.16a). La présence de dislocations et de sous-joints de grains en proportion plus grande dans les roches plus déformées n'expliquent pas à elle seule cet excès d'He. En effet, si l'He était majoritairement stocké dans ces défauts de la maille cristalline, il faudrait à peine 2 000 ans pour qu'il soit extrait de l'olivine et 0.3 an en ce qui concerne le clinopyroxène, des échelles de temps beaucoup trop courtes pour conserver l'He dans la roche. La seule hypothèse solide pour les auteurs est qu'une proportion non négligeable d'He serait stockée au niveau des joints de grains à condition que ces derniers soient capables de le retenir et donc que la diffusion dans les joints de grains ne soit pas trop rapide. Cette hypothèse a été à nouveau proposée par la même équipe en analysant de la même manière des harzburgites naturelles provenant d'une zone de cisaillement (Recanati *et al.*, 2012).

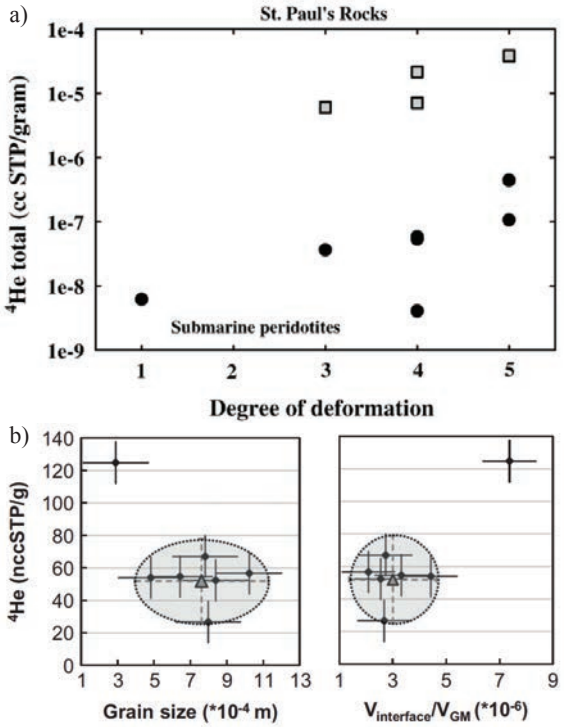

Figure 1.16 : Concentration en ^{4}He totale mesurée dans des mylonites en fonction de leur taille de grain (diminuant avec le degré de déformation) d'après (a) Kurz, *et al.* (2009b) et (b) Recanati *et al.* (2012).

Cependant, aucune autre étude n'a été effectuée sur le stockage potentiel des gaz rares dans les joints de grains et le facteur de ségrégation entre les joints de grains et la matrice reste à être quantifié. Une manière de remédier à cela est de prendre le facteur de ségrégation comme étant égal au premier ordre à l'inverse du coefficient de partage entre le minéral et le liquide silicaté comme vu dans la partie précédente. Dans cette optique, ce coefficient de partage est étudié dans la partie suivante qui fait un bref état de l'art sur le sujet.

3.3. Coefficient de partage des gaz rares entre les minéraux mantelliques et un liquide silicaté

De nombreuses études ont essayé de contraindre le coefficient de partage des gaz rares entre les minéraux mantelliques et un liquide silicaté, néanmoins, de grosses incertitudes restent et le comportement des gaz rares varie de compatible à extrêmement incompatible dans la littérature (Figure 1.17). Ceci illustre la complexité des expériences et analyses pour déterminer ce coefficient de partage avec une contamination atmosphérique omniprésente. Les premières données donnant des coefficients de partage supérieurs à 10^{-1} (Hiyagon & Ozima, 1986 ;

Broadhurst *et al.*, 1990, 1992) sont reconnues comme provenant d'artefacts de gaz atmosphériques adsorbés à la surface des échantillons analysés (e.g., Baxter *et al.*, 2007; Brooker *et al.*, 2003). Ainsi, le coefficient de partage des gaz rares entre les minéraux mantelliques et un liquide silicaté doit être inférieur à 10^{-1} et donc refléter un comportement incompatible comme le suggère la plupart des données de la littérature (mis à part celles de Watson *et al.*, 2007 ; Thomas *et al.*, 2008). La contrainte de ces coefficients de partage a fortement augmenté avec le développement de la technique d'analyse par ablation laser (Brooker *et al.*, 1998, 2003; Chamorro *et al.*, 2002; Heber *et al.*, 2007; Jackson *et al.*, 2013). Cependant, cette technique passe par la préparation des échantillons et notamment leur polissage, pouvant adsorber du gaz atmosphérique à la surface des minéraux et donc drastiquement augmenter le coefficient de partage calculé.

En ce qui concerne les données récentes, Parman *et al.* (2005) ont calculé un coefficient de partage entre l'olivine et un liquide silicaté pour l'He en utilisant la solubilité de l'He dans un liquide silicaté (tirée de Jambon *et al.*, 1986; Lux, 1987) et dans des olivines équilibrées sous pression d'He. Les olivines ont été analysées par broyage sous vide (pour éliminer l'He piégé dans les inclusions et les fractures) et par fusion (correspondant à l'He piégé dans la maille cristalline). Ils en ont déduit un coefficient de partage de 0.0025 ce qui confirme ceux précédemment trouvés par Marty & Lussiez (1994). Cependant, le gaz relâché lors du broyage représente entre 50 et 70 % de la quantité totale d'He extrait, les auteurs ont donc considéré qu'il provenait également de la maille cristalline et l'ont incorporé dans leur calcul, le remettant en cause.

Les coefficients de partage récents obtenus par Heber *et al.* (2007) montrent un comportement très incompatible des gaz rares ($K < 10^{-3}$). Cependant, pour chaque minéral, les coefficients de partage concernant l'Ar sont systématiquement plus élevés que pour les autres gaz rares, démontrant la présence d'une contamination atmosphérique (Ar présent en plus grande quantité dans l'atmosphère terrestre). D'autres analyses par ablation laser sur des cristaux d'olivine et de pyroxène et sur un liquide basaltique, tous dopés en gaz rares dans une capsule de piston cylindre, sans être en contact les uns avec les autres, montrent des coefficients de partage pour l'He très faibles (Jackson *et al.*, 2013). Les valeurs obtenues sont de 2×10^{-4} (avec un minimum de 3.8×10^{-5}) pour l'He dans l'olivine et de 1.5×10^{-4} (avec un minimum de 8.9×10^{-5}) pour l'He dans le pyroxène.

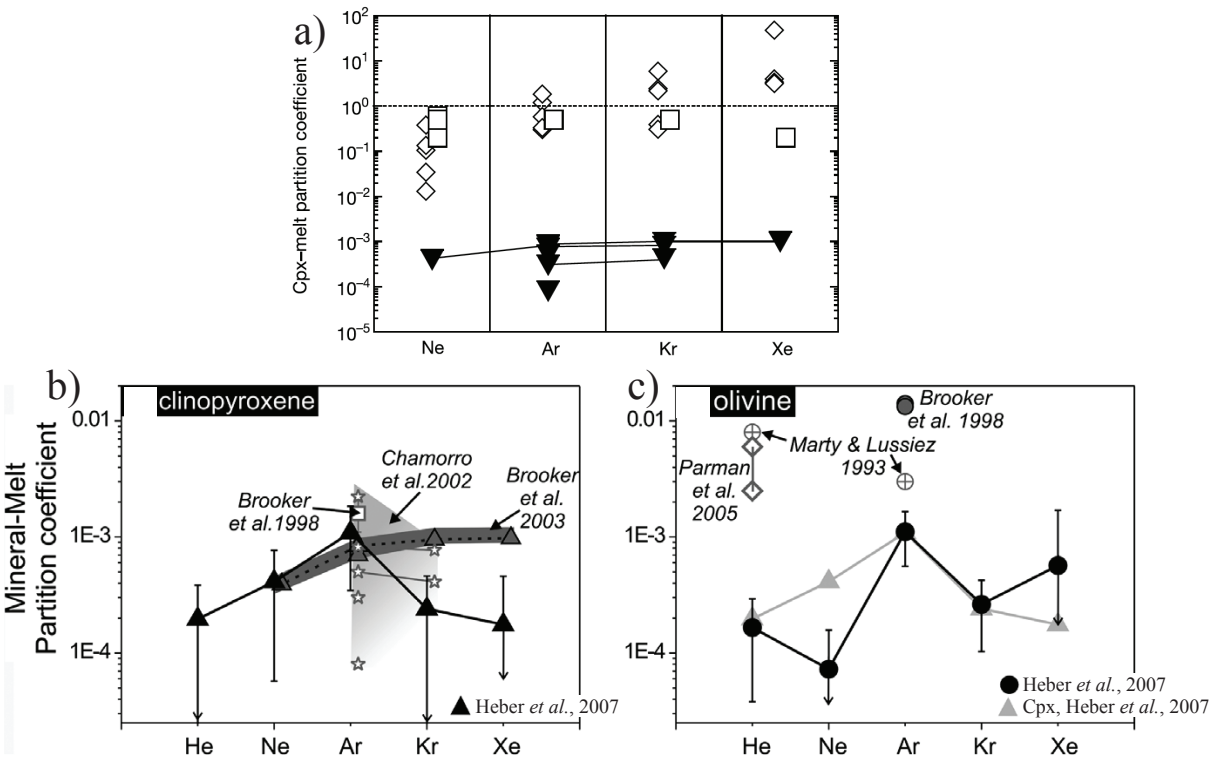

Figure 1.17 : (a) Coefficients de partages des gaz rares entre le clinopyroxène et un liquide silicaté d'après les données de Hiyagon & Ozima (1986) montrées en carrés blancs, de Broadhurst *et al.* (1990, 1992) montrées en losanges blancs, et de Brooker *et al.* (2003) montrées en triangles noirs. D'après Brooker *et al.* (2003). (b) et (c) Coefficients de partage des gaz rares entre le clinopyroxène (b) ou l'olivine (c) et un liquide silicaté d'après les études indiquées. Modifié de Heber *et al.* (2007).

Du fait de la contamination atmosphérique, les coefficients de partage des gaz rares entre les minéraux mantelliques et un liquide silicaté restent donc très difficilement analysables. Les valeurs obtenues dans la littérature reflèteraient donc des limites supérieures des véritables coefficients de partage et les plus récentes prédisent des coefficients de partage de l'ordre de 10^{-5} (Heber *et al.*, 2007; Jackson *et al.*, 2013). Si le facteur de ségrégation des joints de grains est bien égal à l'inverse de ce coefficient de partage, cet ordre de grandeur confirmerait les résultats obtenus par Baxter *et al.* (2007) prédisant également des coefficients de partage de l'ordre de 10^{-5}. Si ces prévisions sont exactes, les gaz rares seraient extrêmement concentrés au niveau de l'interface entre les minéraux, ce qui pourrait avoir un impact important sur leur mobilité dans les roches mantelliques.

4. Diffusion de l'hélium et de l'argon dans l'olivine

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les joints de grains peuvent être un site de stockage important pour les gaz rares et qui ne peut plus être négligé. Ceci a pour conséquence des implications sur la mobilité des gaz rares par diffusion alors que la plupart des modèles ne prennent en compte que la diffusion volumique (au sein de la maille cristalline). Alors que le manteau est composé d'une multitude de minéraux, le stockage des gaz rares dans les joints de grains pourraient aboutir à un transport beaucoup plus rapide. Dans cette partie, nous ferons tout d'abord un état de l'art de ce que nous savons de la diffusion dans une structure monocristalline en nous concentrant sur l'He et l'Ar, les deux gaz rares étudiés dans ce manuscrit, puis nous verrons ce qu'une structure polycristalline change en termes de régime et de vitesse de diffusion.

4.1. Diffusion dans un monocristal

4.1.1. La diffusion en coordonnées sphériques

La diffusion dans un monocristal est connue pour suivre une loi de Fick avec un flux de matière d'un élément *i* étant proportionnel au gradient de concentration de *i* par un facteur –*D*, avec *D* le coefficient de diffusion de l'espèce *i* selon la première loi de Fick. Il en découle la deuxième loi de Fick en coordonnées sphériques (Crank, 1975):

$$\frac{\partial[C(r,t)r]}{\partial t} = D\ \frac{\partial^2[C(r,t)r]}{\partial r^2}, \qquad 1.3$$

avec *r* le rayon de la sphère, *t* le temps et *C* la concentration de l'élément. En posant $u = C\,r$, il est possible de résoudre la deuxième loi de Fick, donnant comme solution (voir Chapitre 3 pour plus de détails) :

$$u(r,t) = \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) . \exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2} Dt\right) + Er, \qquad 1.4$$

avec *R* le rayon totale de la sphère, A_m et *E* deux constantes qui peuvent être résolues en utilisant les conditions aux limites. Ainsi on peut prédire la concentration d'un élément à une certaine distance du centre de la sphère après un certain temps, à condition de connaître le coefficient de diffusion (*D*). Or les expériences montrent que *D* suit une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right), \qquad 1.5$$

avec D_0 le facteur pré-exponentiel, Ea l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température. D_0 et Ea sont appelés les paramètres de diffusion, en connaissant leur valeur, on peut prédire D pour une température donnée et donc résoudre la concentration en un élément après un temps connu pour une distance du centre donnée. Le but des expériences est donc de résoudre ces paramètres de diffusion dans un système expérimental afin de les appliquer sur des systèmes plus généraux. Pour cela, D est extrait pour des températures mesurées, après un certain temps et pour une distance du centre connue et l'équation 1.4 est réécrite de la manière suivante :

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Ea}{RT}, \qquad 1.6$$

et donc en reportant les coefficients de diffusion obtenus dans un graphique $\ln D = 1/T$, une régression linéaire peut être faite sur les données dont l'énergie d'activation est obtenue à partir de la pente (valant $-Ea/R$) et le facteur pré-exponentiel à partir de l'ordonnée à l'origine (valant $\ln D_0$). Plusieurs études se sont intéressées à ces paramètres de diffusion pour l'He dans l'olivine mais seulement très peu concernent la diffusion de l'Ar dans l'olivine.

4.1.2. Diffusion de l'hélium et de l'argon dans un cristal d'olivine

Nos connaissances actuelles de la diffusion de l'He dans un cristal d'olivine ont majoritairement été obtenues par des expériences de dégazage par paliers de température couplées à un spectromètre de masse et sur des olivines naturelles (Hart, 1984; Trull *et al.*, 1991; Trull & Kurz, 1993; Blard *et al.*, 2008; Tolstikhin *et al.*, 2010), sur des olivines naturelles irradiées (Shuster *et al.*, 2004 ; Blard *et al.*, 2008) ou sur des forstérites synthétiques irradiées (Futagami *et al.*, 1993). Plus récemment, la diffusion de l'He a aussi été étudiée dans des olivines naturelles et des forstérites synthétiques (dans lesquelles de l'^{3}He a été implanté par irradiation protonique) par analyses par réaction nucléaire (NRA pour Nuclear Reaction Analysis) après des expériences de diffusion (Cherniak & Watson, 2012). Les résultats obtenus sont montrés dans la Figure 1.18. Deux études ressortent clairement avec des paramètres de diffusion complètement différents, celles de Hart (1984) et de Trull & Kurz (1993). Hart (1984) a déterminé les paramètres de diffusion à partir de trois points à haute température (1200-1500 °C) et les résultats sont fortement influencés par les paliers à plus basses températures ayant nécessité une correction du blanc qui représentait 40 % du signal et provoquant une surestimation de l'énergie d'activation. Tandis que l'énergie d'activation reportée par Trull & Kurz, (1993) est interprétée comme correspondant à l'énergie de remobilisation de l'He piégé

dans les inclusions magmatiques et donc qui est différente de l'énergie d'activation de la diffusion de l'He dans la maille cristalline de l'olivine (Trull & Kurz, 1993 ; Blard *et al.*, 2008; Tolstikhin *et al.*, 2010; Cherniak & Watson, 2012). Mises à part ces deux études, les autres semblent s'accorder sur les paramètres de diffusion avec Ea = 138.4 ± 15.0 kJ.mol^{-1} et logD_0 = -6.49 ± 1.09 avec D_0 en m^2.s^{-1}.

Plus récemment, la diffusion de l'He dans maille cristalline de la forstérite a été calculée théoriquement dans le but d'étudier l'influence de la pression (Wang *et al.*, 2015). Les auteurs ont défini les sites vacants du magnésium et du silicium comme potentiels sites de stockage de l'He et ont calculé l'énergie d'activation comme étant la valeur de la barrière d'énergie de migration. Ils ont ainsi reporté les énergies d'activation de 128.33 kJ.mol^{-1} dans les directions [100] et [001] et de 147.62 kJ.mol^{-1} dans la direction [010] à 0 GPa dans la forstérite. Ces Ea sont parfaitement en accord avec les données de la littérature mais ne donnent aucune bar d'erreur et ne prennent pas en compte les sites interstitiels comme sites potentiels de stockage pour l'He dans la maille cristalline de l'olivine. De plus, cette étude prédit une augmentation de l'énergie d'activation de 35 kJ.mol^{-1} en augmentant la pression à 16 GPa. Cependant, l'influence de la pression sur la diffusion de l'He est difficilement vérifiable et seulement une étude expérimentale étudie ce paramètre dans laquelle aucune influence n'a été observée jusque 2.7 GPa (Cherniak & Watson, 2012). De plus amples recherches sont donc requises pour contraindre l'influence de la pression sur la diffusion de l'He dans la maille cristalline de l'olivine.

Concernant la diffusion de l'Ar dans l'olivine, l'une des seules études portant sur la forstérite fournit des paramètres de diffusion extrêmement faibles avec une Ea d'environ 40 kJ.mol^{-1} (Thomas *et al.*, 2008) qui impliquent un comportement compatible de l'Ar. Ces données ont été obtenues sur un monocristal de forstérite poli mécaniquement puis dopé sous atmosphère d'Ar à haute température et en l'analysant par spectrométrie rétrodiffusée de Rutherford afin de déterminer un profil de concentration en Ar en fonction de la profondeur. Cependant, le profil est étudié sur seulement 60 nm et peut être influencé par une population de défauts anormalement élevée, créée par la préparation par polissage de l'échantillon malgré toutes les précautions prises. Les autres minéraux analysés dans cette étude (enstatite, quartz, corindon) appuient cette hypothèse avec des paramètres de diffusion pour l'Ar anormalement bas (vu que l'Ar a la même charge et le même comportement chimique que l'He et est plus gros, il est difficile de concevoir une diffusion plus rapide de l'Ar par rapport à l'He). Seule une autre étude prédit une énergie d'activation de 135 ± 12 kJ.mol^{-1} et un logarithme du facteur pré-exponentiel de −7.85 ± 0.62 avec D_0 en m^2.s^{-1} (Futagami *et al.*, 1993). Les paramètres de

diffusion de l'Ar dans l'olivine restent donc à être déterminés. En comparaison, l'*Ea* de la diffusion de l'Ar dans les pyroxènes est beaucoup mieux contrainte et donne des valeurs comprises entre 300 et 400 kJ.mol^{-1} (Amirkhanov *et al.*, 1959; Schwartzman & Giletti, 1977; Sang *et al.*, 1996; Kunz *et al.*, 1997; Cassata *et al.*, 2010, 2011; Weirich *et al.*, 2010) confirmant encore une fois l'anormalité des paramètres de diffusion obtenus par Thomas *et al.* (2008).

Cependant, il arrive que la diffusion s'éloigne du comportement arrhénien dans un monocristal alors que sa structure reste identique. Cet aspect est très bien connu pour certains éléments et minéraux et méconnu pour d'autres alors qu'il pourrait expliquer et affiner certaines données. Dans ce but, un récapitulatif des comportements observés expérimentalement est exposé dans la prochaine partie.

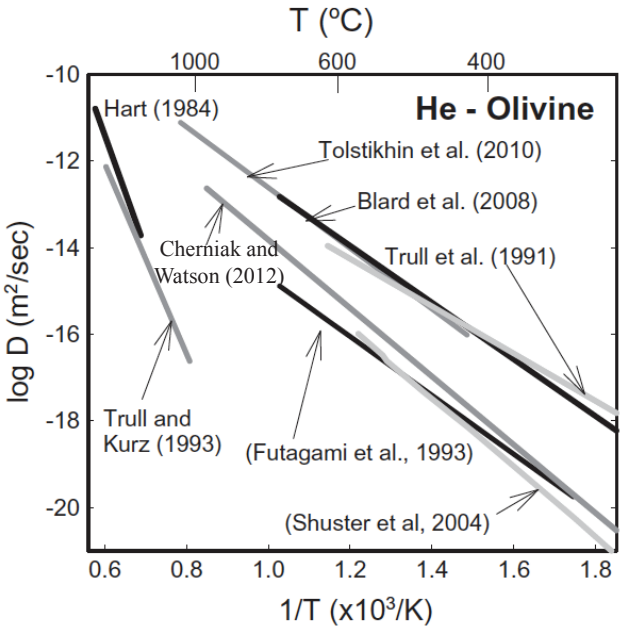

Figure 1.18 : Compilation des différents résultats obtenus pour la diffusion de l'He dans l'olivine, représentée dans un diagramme d'Arrhenius modifié de Cherniak & Watson (2012).

4.1.3. Cas de diffusions non-arrhéniennes dans un monocristal

4.1.3.1. Le domaine de multi-diffusion

Ce cas est bien référencé dans le domaine de la thermochronologie lors de la diffusion de l'Ar dans les feldspaths potassiques (e.g., Lovera *et al.*, 1989 ; Lovera, 1992 ; Harrison & Lovera, 2014). En effet, comme nous allons le voir dans le chapitre 2, les coefficients de diffusion des gaz rares sont extraits à partir de la fraction de gaz extrait lors d'un palier de température, le calcul nous donne le coefficient de diffusion en fonction de *a*, le rayon du domaine de diffusion. Dans un monocristal, *a* est généralement considéré comme étant le rayon

du grain en question, néanmoins, dans le cas des feldspaths potassiques, certaines parties du diagramme d'Arrhenius ne sont pas linéaires alors que d'autres le sont décrivant une même énergie d'activation mais avec une ordonnée à l'origine différente. Pour résoudre ce problème, les diagrammes d'Arrhenius $\log(D/a^2)$ en fonction de $1/T$ sont tracés et une déviation du comportement arrhénien de la diffusion s'exprime soit par un changement dans les mécanismes de diffusion (dans ce cas il n'y a aucune raison pour que l'*Ea* reste identique) soit dans le rayon du domaine de diffusion (dans ce cas on repasse à un comportement arrhénien dans les paliers suivants avec une *Ea* identique et une ordonnée à l'origine différente du fait de la variation de *a*). Un exemple théorique est donné dans la Figure 1.19 dans lequel on voit que dans le cas du domaine de multi-diffusion, on perd le comportement arrhénien de la diffusion pendant un court moment avant de le retrouver avec la même pente (même *Ea*) mais une ordonnée à l'origine différente. L'interprétation est donc que plusieurs domaines de diffusion coexistent dans les feldspaths potassiques dans lesquelles on retrouve les mêmes mécanismes de diffusion (même énergie d'activation) mais de tailles différentes (variations de *a*). Ainsi, dans la première partie du diagramme d'Arrhenius (entre a et b sur la Figure 1.19e) on extrait quasiment exclusivement les domaines de petites tailles (le gros domaine n'étant pas vidé car la longueur caractéristique de diffusion à basse température est trop faible pour en extraire suffisamment de gaz), tandis que dans la deuxième partie (entre b et c sur la Figure 1.19e) on a une contribution des deux domaines avec une contribution du domaine de petite taille qui diminue au fur et à mesure de l'extraction du gaz en provenant (perte du comportement arrhénien), jusqu'à la troisième partie (entre c et d sur la Figure 1.19e) dans laquelle le domaine de petite taille a déjà été vidé de son gaz et seul celui provenant du grand domaine de diffusion intervient (retour à un comportement arrhénien). Le problème est que dans la pratique, énormément de domaines différents avec des tailles différentes interviennent, rendant le diagramme d'Arrhenius difficile à interpréter.

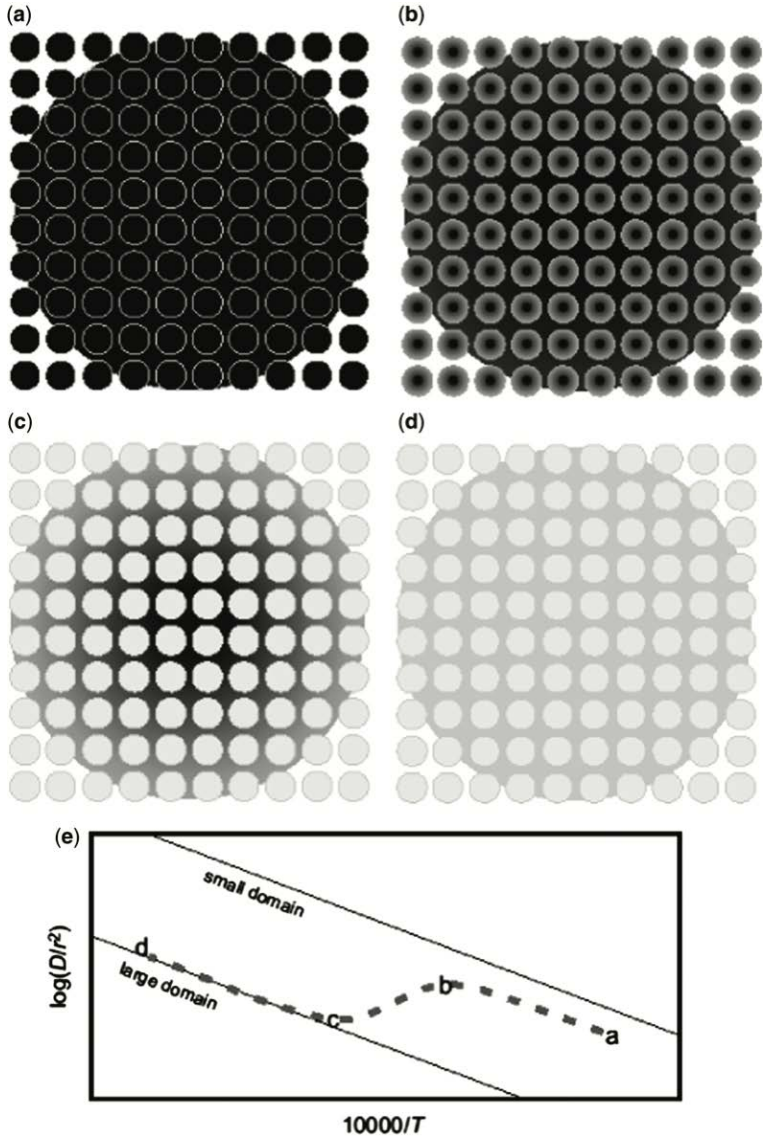

Figure 1.19 : Schématisation d'un dégazage d'un domaine de multi-diffusion contenant deux domaines de taille différente. Evolution progressive de ce dégazage (de a à d) durant laquelle la concentration des différents domaines passe d'élevée (couleur noire) à faible (couleur grise). (e) Diagramme d'Arrhenius schématique produit par domaine de multi-diffusion contenant deux domaines de taille différente. D'après Harrison & Lovera (2014).

4.1.3.2. Changement des mécanismes de diffusion dans un monocrystal

L'étude de l'inter-diffusion Fe-Mg dans l'olivine montre un écart du comportement arrhénien de la diffusion, détecté par un changement de pente abrupt dans le diagramme d'Arrhénius, intervenant toujours pour la même température (e.g., Chakraborty, 1997, 2008; Dohmen & Chakraborty, 2007 ; Dohmen, 2008). L'interprétation donnée par les auteurs est que ce changement de pente (et donc d'*Ea*) reflète une modification dans les mécanismes de

diffusion. Trois différents mécanismes ont ainsi été déduits : (i) la diffusion extrinsèque avec une relativement faible énergie d'activation, correspondant à une énergie de migration (l'énergie requise pour bouger un élément d'une lacune à une autre dans la maille cristalline), (ii) la diffusion intrinsèque avec une forte énergie d'activation, qui est la somme d'une énergie de migration et d'une énergie de formation de défauts (énergie requise pour former une lacune dans la maille cristalline et donc baisser la distance de saut entre deux lacunes), et (iii) une diffusion TaMED (Transition Metal Extrinsic Diffusion), qui est le mécanisme intermédiaire entre les deux avec une énergie d'activation qui est également la somme d'une énergie de migration et d'une énergie de formation de défauts, mais plus basse que celle du domaine intrinsèque avec une vitesse de diffusion dépendant d'au moins un potentiel chimique. La diffusion intrinsèque n'est prédite que dans des forstérites vraiment pures et la transition entre la diffusion TaMED et extrinsèque a été observée aux alentours de 800 °C pour l'inter-diffusion Fe-Mg dans l'olivine mantellique par les auteurs. Un diagramme d'Arrhenius schématique est donné Figure 1.20.

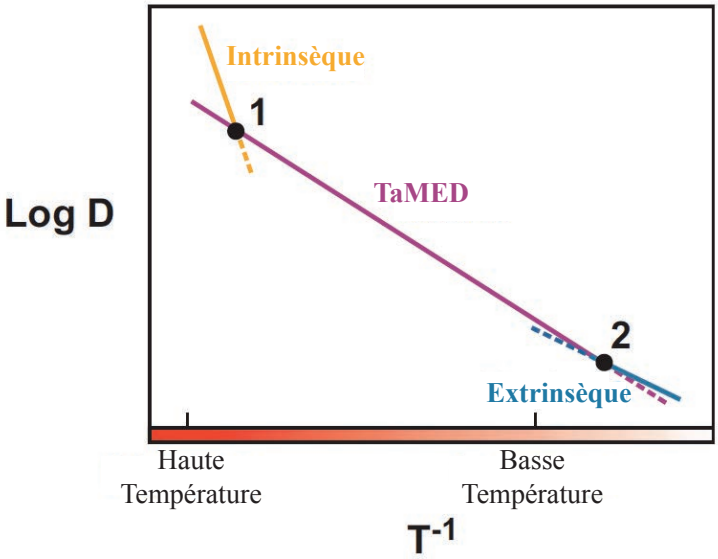

Figure 1.20 : Diagramme d'Arrhenius schématique des différents mécanismes de diffusion rencontrés dans un monocristal d'olivine pour l'inter-diffusion Fe-Mg. Les températures de transition entre chaque domaine (1 et 2) sont fixes d'une expérience à l'autre. Modifié de Chakraborty (2008).

4.1.3.3. Diffusion non-arrhénienne liée à différents sites de stockage

Un tel phénomène est observé dans les études portant sur la diffusion de l'hydrogène (H) dans l'olivine (e.g., Mackwell & Kohlstedt, 1990; Demouchy, 2010a; Padrón-Navarta *et al.*,

2014; Thoraval & Demouchy, 2014). Un récapitulatif des différents types de diffusion ionique dans l'olivine est présenté dans la Figure 1.21. Différents paramètres de diffusion sont observables en ce qui concerne l'olivine et la forstérite, ce qui a été interprété comme différents types de diffusion liés aux différents sites de stockage de l'H dans la maille cristalline de l'olivine (ou de la forstérite). On dénombre ainsi trois types de diffusion : (i) la diffusion de l'H dans les sites interstitiels (*Ea* ~ 150 kJ.mol^{-1}, notée pp dans la Figure 1.21), (ii) la diffusion de l'H dans les sites métalliques vacants du Fe et du Mg (*Ea* ~ 225 kJ.mol^{-1}, notée pv dans la Figure 1.21), et (iii) la diffusion de l'H dans les sites vacants du Si (*Ea* ~ 460 kJ.mol^{-1}).

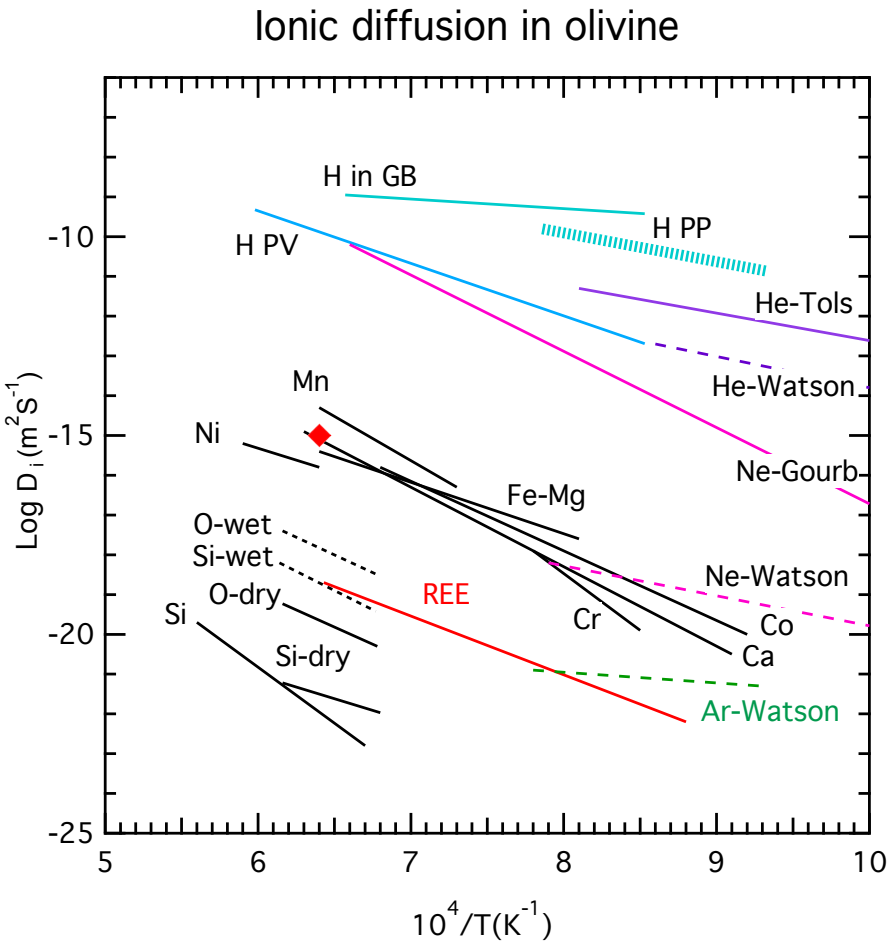

Figure 1.21 : Diagramme d'Arrhenius des différentes diffusions ioniques dans l'olivine. Les diffusions de l'hydrogène dans les sites interstitiels (pp), dans les sites vacants métalliques du Mg (pv) et dans les joints de grains GB sont reportées. D'après Demouchy, non publié.

4.2. Diffusion dans un agrégat polycristallin

Bien qu'il soit généralement accepté que la diffusion des gaz rares dans le manteau soit contrôlée par la diffusion au sein de la matrice des minéraux, des processus de diffusion plus complexes sont prédits dans un matériel polycristallin (voir Chakraborty, 2008 pour une review ; Harrison, 1961). Or, nous avons vu dans la section 3 que les gaz rares étaient incompatibles et donc, devraient être préférentiellement stockés aux joints de grains dans un agrégat polycristallin. De ce fait, les gaz rares devraient être affectés par la diffusion aux joints de grains en plus de celle dans la maille cristalline. Bien que la diffusion des gaz rares aux joints de grains n'ait jamais été étudiée, d'autres systèmes cristallins ont fait l'objet d'une étude approfondie et peuvent servir de comparaison. La diffusion dans un système polycristallin a ainsi été reportée expérimentalement pour les éléments majeurs et traces dans les métaux cristallins (Herzig *et al.*, 1993; Mishin & Herzig, 1999 ; Herzig & Divinski, 2003; Herzig & Mishin, 2005), et dans les oxydes comme NiO (Joesten, 1991) et MgO (Van Orman *et al.*, 2003 ; Hayden & Watson, 2007). En ce qui concerne la diffusion dans les silicates, très peu de données expérimentales sont disponibles. Parmis elles, la diffusion de OH^- dans la muscovite et le quartz (Lasaga, 1986), de O dans les silicates (Farver & Yund, 1991, 1995; Joesten, 1991), de H dans les spinels (Demouchy, 2010b) et de H, Mg et Mg-Fe dans l'olivine (Farver *et al.*, 1994 ; Dohmen, 2008; Demouchy, 2010a). Dans cette partie, nous allons nous appuyer sur ces études pour détailler les régimes de diffusion dans un agrégat polycristallin.

4.2.1. Régimes cinétiques de diffusion

Une des grandes questions posée concernant la diffusion dans une roche polycristalline est de savoir si cette dernière est dominée par la diffusion volumique (dans la maille cristalline des minéraux) ou par la diffusion aux joints de grains. Pour répondre à cette question, la littérature prédit trois grands régimes de diffusion en fonction de la longueur caractéristique de la diffusion dans la maille cristalline ($\sqrt{D^{LAT}t}$, avec D^{LAT} le coefficient de diffusion dans la maille cristalline) : (i) le régime-A qui est majoritairement contrôlé par la diffusion dans la maille cristalline et caractérisé par $\sqrt{D^{LAT}t} > 150d$ (avec d la taille de grain de l'agrégat), (ii) le régime-C majoritairement contrôlé par la diffusion aux joints de grains et caractérisé par $\sqrt{D^{LAT}t} < s\delta/2$ (avec s le facteur de ségrégation aux joints de grains, et δ la largeur d'un joint de grains), et (iii) le régime-B, intermédiaire entre les deux précédents avec une diffusion contrôlée à la fois par la diffusion dans la maille cristalline et par celle aux joints de grains,

caractérisé par $150d > \sqrt{D^{LAT}t} > s\delta/2$ (e.g., Harrison, 1961; Mishin & Herzig, 1995, 1999 ; Dohmen & Milke, 2010). Ces différents régimes sont représentés sur la Figure 1.22.

Ainsi, en fonction du temps de diffusion, de la taille de grain, de la température et du facteur de ségrégation, les régimes cinétiques de diffusion peuvent varier et la diffusion globale observée peut se voir modifiée au cours du temps. Le coefficient de diffusion du régime A obéit généralement à une loi d'Arrhenius et peut être calculé par l'équation suivante (modifiée de Hart, 1957; et proposée par Mortlock, 1960 ; Dohmen & Milke, 2010) :

$$D^{bulk} = s\upsilon D^{GB} + (1 - s\upsilon)D^{LAT}, \qquad 1.7$$

avec D^{bulk}, D^{GB}, les coefficients de la diffusion globale et aux joints de grains, respectivement, υ la fraction volumique de joints de grains dans l'échantillon. Le coefficient de diffusion du régime-C est égal à celui de la diffusion aux joints de grains et donc obéit à une loi d'Arrhenius. Dans le cas du régime-B, le coefficient de diffusion global n'obéit pas à une loi d'Arrhénius et est beaucoup plus compliqué à extraire mais peut être calculé à partir de la profondeur de pénétration de l'élément étudié dans les joints de grains (voir Mishin & Herzig, 1999, pour plus de détails). A ces cas généraux, on peut ajouter également le cas particulier des agrégats de très petites tailles de grains avec une forte ségrégation de l'élément étudié (appelés special ultrafine-grained dans Mishin & Herzig, 1995) définis par une taille de grain $d < s\delta/2$. Ces agrégats ont un comportement différent avec un coefficient de diffusion étant toujours égal à celui de la diffusion aux joints de grains, la diffusion étant donc entièrement contrôlée par celle aux joints de grains. On met ainsi en évidence qu'en plus d'une modification de la cinétique de diffusion, on observe un changement des diffusivités globales dans lequel le facteur de ségrégation peut jouer un rôle très important. Dans la suite de cette partie, nous allons étudier ce que donne la diffusion dans un agrégat polycristallin dans un diagramme d'Arrhenius.

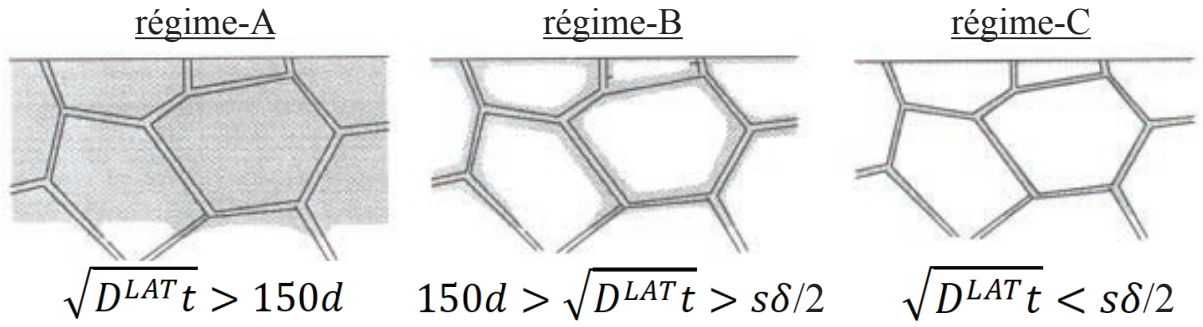

Figure 1.22 : Représentation schématique des différents régimes cinétiques de diffusion obtenus dans les agrégats polycristalins en fonction de la longueur caractéristique de diffusion dans la maille cristalline. Modifié de Mishin & Herzig, (1995).

4.2.2. Diagramme d'Arrhénius de la diffusion dans un agrégat polycristallin

Dans un diagramme d'Arrhénius, les joints de grains sont considérés comme un site de stockage à part entière et apparaissent comme tel (voir section 4.1.3.3). La Figure 1.23 montre un diagramme typique d'une diffusion au sein d'une roche polycristalline. Ainsi, trois différents domaines de diffusion sont observables dans un agrégat polycristallin, celui de la diffusion en surface de l'échantillon (intervenant très peu), celui de la diffusion aux joints de grains et celui de la diffusion volumique. L'interprétation d'un tel diagramme est qu'entre la maille cristalline et les joints de grains, les sites les moins rétentifs sont ceux des joints de grains et donc dans un premier temps, quasiment exclusivement l'élément contenu dans les joints de grains est extrait (domaine compris entre 1 et 2 sur la Figure 1.23) jusqu'à leur vidange complète (correspondant à la température de transition 1 sur la Figure 1.23), puis, uniquement l'élément contenu dans la maille cristalline est extrait. On observe donc deux domaines de diffusion différents séparés par une température de transition qui dépend du moment auquel les joints de grains ont été vidés de l'élément diffusant et donc de la concentration initiale en cet élément des joints de grains. Ce genre de diagramme d'Arrhénius prédit une observation possible de ces deux domaines notamment pour les gaz rares dans l'olivine polycristalline. Nous nous sommes basés sur cette hypothèse afin de vérifier expérimentalement et par mesure des coefficients de diffusion si les deux domaines étaient bien visibles et si on pouvait contraindre et quantifier la diffusion des gaz rares dans les roches mantelliques.

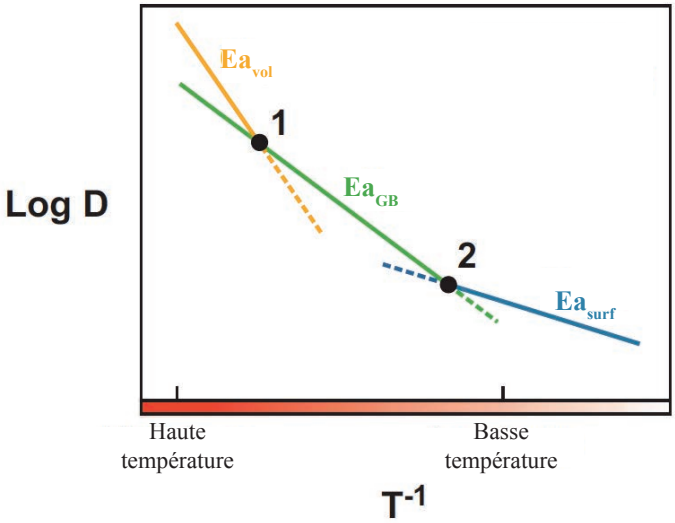

Figure 1.23 : Diagramme d'Arrhenius schématique des différents domaines de diffusion rencontrés dans des olivines polycristallines. Les températures de transition entre chaque domaine (1 et 2) dépendent du moment auquel les joints de grains ont été vidés. Les indices vol, GB et surf correspondent au volume, aux joints de grains et à la surface, respectivement. Modifié de Chakraborty (2008).

5. Problématiques

Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, les gaz rares sont d'excellents traceurs des processus et de la dynamique mantelliques. Les études et la physique prédisent un comportement incompatible de ces éléments et donc un stockage dans les défauts de la maille cristalline mais aussi dans les joints de grains des minéraux mantelliques. Cet aspect est en général mis de côté lors de la réalisation de modèles de bilans géochimiques du manteau comme par exemple lors d'un calcul du temps d'homogénéisation des hétérogénéités mantelliques et de leur formation lors de la subduction d'une plaque plongeante dans le manteau. Cependant, la seule étude portant sur le stockage des gaz rares dans les joints de grains de diopside (Baxter *et al.*, 2007) prédit une forte affinité de ces éléments pour les joints de grains même secs ce qui pourrait influencer le transport des gaz rares dans le manteau. En effet, les modèles actuels n'utilisent que la diffusion volumique comme seul processus de transport des gaz rares dans le manteau interagissant avec la convection. C'est de ce constat que nous sommes partis pour essayer de répondre aux problématiques essentielles suivantes :

(1) Les joints de grains sont-ils un site de stockage préférentiel pour l'hélium et l'argon dans l'olivine polycristalline ? Peut-on quantifier le facteur de ségrégation entre les joints de grains et la maille cristalline de l'olivine ?

(2) Quelle influence ce site de stockage préférentiel a-t-il sur les processus de diffusion de l'hélium et de l'argon dans une roche polycristalline ? Peut-on identifier expérimentalement les différents domaines de diffusion dans l'olivine polycrystalline ? Quels paramètres contrôlent cette diffusion ?

(3) Quelle est l'influence sur le stockage et le transport des gaz rares à grande échelle dans le manteau ?

Afin de répondre à ces grandes questions, de nouvelles expériences à haute pression et haute température ont été développées consistant à fritter des agrégats polycristallins d'olivine, de les doper en hélium et argon à haute pression et haute température afin d'incorporer suffisamment de gaz pour faciliter les analyses gaz rares par paliers de température. Les différentes techniques expérimentales et analytiques sont détaillées dans le chapitre 2 qui suit, et l'aspect théorique de ces expériences de diffusion est développé dans le chapitre 3. Nous avons dans un premier

temps étudié les deux gaz rares que sont l'hélium et l'argon (chapitre 4) avant de nous concentrer sur l'hélium (chapitre 5) et de contraindre au mieux les mécanismes de stockage et de transport de cet élément. Des données supplémentaires sur l'argon sont présentées dans le chapitre 6. Puis nous avons appliqué nos résultats au manteau pour en déduire le stockage et la diffusion de l'hélium dans les roches mantelliques (chapitre 5) et leurs implications sur la géochimie du manteau (chapitre 7). Enfin, les conclusions de ces travaux de thèse sont résumés dans le chapitre 8 avec les perspectives qu'elles ouvrent.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

Table des matières

1. Préparation des échantillons initiaux 47

2. Expériences de dopage à haute pression 51

3. Analyses des gaz rares 54

4. Caractérisation texturale et microstructurale 58
4.1. Caractérisation par SEM-EBSD 58
4.2. Caractérisation par TEM 60

Les modèles géochimiques utilisent les données obtenues sur des minéraux monocristallins et donc considèrent que les gaz rares sont stockés dans les défauts de la maille cristalline et ne diffuse qu'au travers du réseau cristallographique des minéraux mantelliques. Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les gaz rares étant incompatibles, ils devraient être préférentiellement stockés au niveau des interfaces minéralogiques, les joints de grains, ce qui pourrait modifier leur mobilité et donc les mécanismes de diffusion dans les minéraux. Dans cette optique, un nouveau protocole expérimental et analytique a été développé afin d'étudier le stockage et la diffusion de l'hélium et de l'argon dans l'olivine polycristalline. Ce protocole consiste à fritter une poudre d'olivine pour obtenir une roche avec des interfaces sèches et à l'équilibre entre les minéraux. Puis ces échantillons sont dopés en hélium et argon à haute pression et haute température afin de rendre les analyses par paliers de température qui suivent plus précises. Le protocole expérimental est détaillé ci-dessous ainsi que les analyses par spectrométrie de masse, microscopie à balayage (SEM) et diffraction aux électrons rétrodiffusés (EBSD), et par microscopie électronique en transmission (TEM).

1. Préparation des échantillons initiaux

Le matériel de départ est constitué d'olivines gemmes de San Carlos (Arizona, USA) de formule $Mg_{0.904}Fe_{0.092}Ni_{0.0035}Cr_{0.0003}SiO_4$, sélectionnées sans inclusions. Ces olivines ont été broyées et tamisées pour obtenir de la poudre d'olivine de différentes tailles de grain pour préparer deux lots différents d'échantillons initiaux. Le premier lot de poudre (PCO) a été produit par pulvérisation pour obtenir une poudre propre et fine de 2 à 10 µm de taille de grain (Sundberg & Cooper, 2008). Les tailles de grain du deuxième lot d'échantillons (RDPP1, RDPC1 et RDPC150) ont été déterminées par diffraction laser. Le granulomètre à diffraction laser est un Helos BF avec un laser rouge He-Ne et est basé au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC, Université de Lorraine, Nancy, France). La poudre d'olivine a été introduite dans un réservoir d'eau, agitée, et envoyée vers une lentille R5 (gamme de mesure de 2.5-875 µm, distance focale de 500 mm) ou une lentille R2 (gamme de mesure de 0.25-87.5 µm, distance focale de 50 mm) pour la diffraction laser. Une deuxième analyse a été effectuée après 60 s d'ultrason dans le réservoir pour éviter l'agglomération des grains, pouvant conduire à une surestimation de la taille de grain. Les diagrammes de distribution de la taille de grain sont présentés Figure 2.1. Concernant le deuxième lot, trois poudres ont été produites : l'échantillon RDPP1 dont la taille de grain varie entre 0 et 120 µm

(avec une moyenne de 8.7 µm), l'échantillon RDPC1 dont la taille de grain varie entre 0 et 56 µm (avec une moyenne de 11.3 µm), et l'échantillon RDPC150 dont la taille de grain varie entre 0 et 350 µm (avec une moyenne de 140 µm).

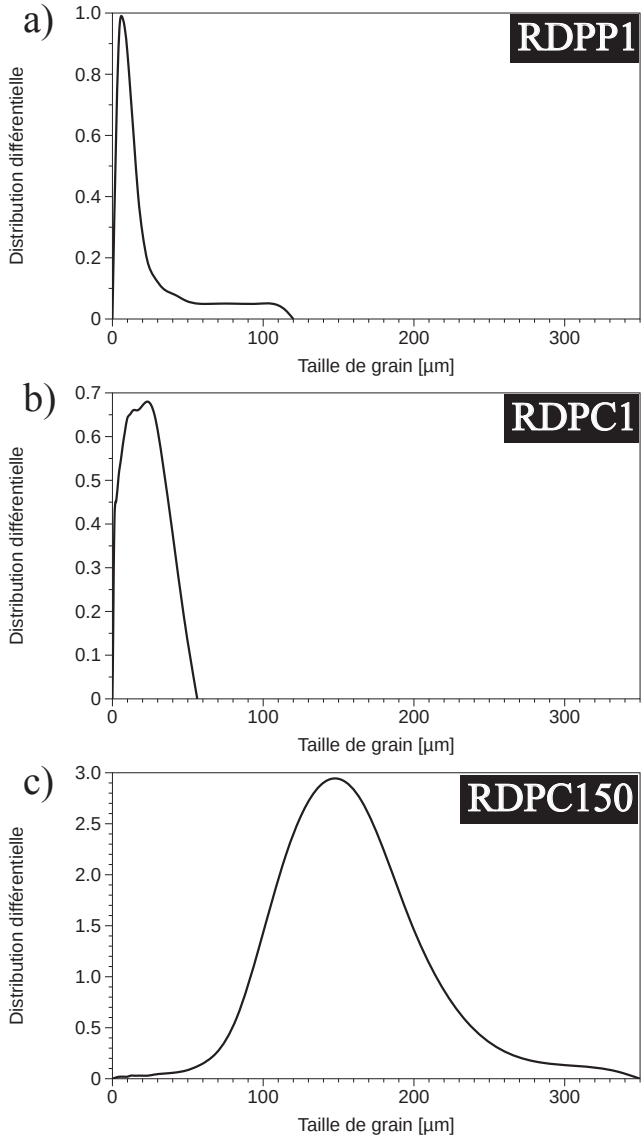

Figure 2.1 : Distribution de la taille de grain des échantillons RDPP1 (a), RDPC1 (b), et RDPC150 (c), obtenue par un granulomètre à diffraction laser.

Ces poudres d'olivine ont ensuite été frittées à (i) 0.30 ± 0.01 GPa avec une presse Paterson à Géosciences Montpellier (GM, Université de Montpellier, France) et (ii) 1.00 ± 0.02 GPa avec un piston cylindre au Laboratoire Magmas et Volcans (LMV, Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand, France). Pour le frittage à 0.3 GPa en conditions statiques, la poudre d'olivine a été tout d'abord pressée à froid dans une capsule en nickel de 20 mm de long (diamètre interne de 9.45 mm, diamètre externe de 9.95 mm), puis la capsule a été fermée en fixant des disques de nickel (épaisseur de 100 µm) à chaque extrémité à l'aide de super glue.

La capsule a ensuite été encapsulée dans une enveloppe de fer avec des pistons de zircone, d'alumine et des cales d'espacement en alumine (Mackwell *et al.*, 1985 ; et Figure 2.2). L'échantillon a été recuit pendant 5 heures à 300 ± 10 MPa et 1250 ± 25 °C en utilisant la presse Paterson (Paterson, 1990 ; Figure 2.3). Une calibration indépendante du four montre que la température varie de moins de 2 °C le long de la capsule en nickel. Après le frittage, l'échantillon a été trempé à haute pression avant de relâcher la pression isostatique d'argon.

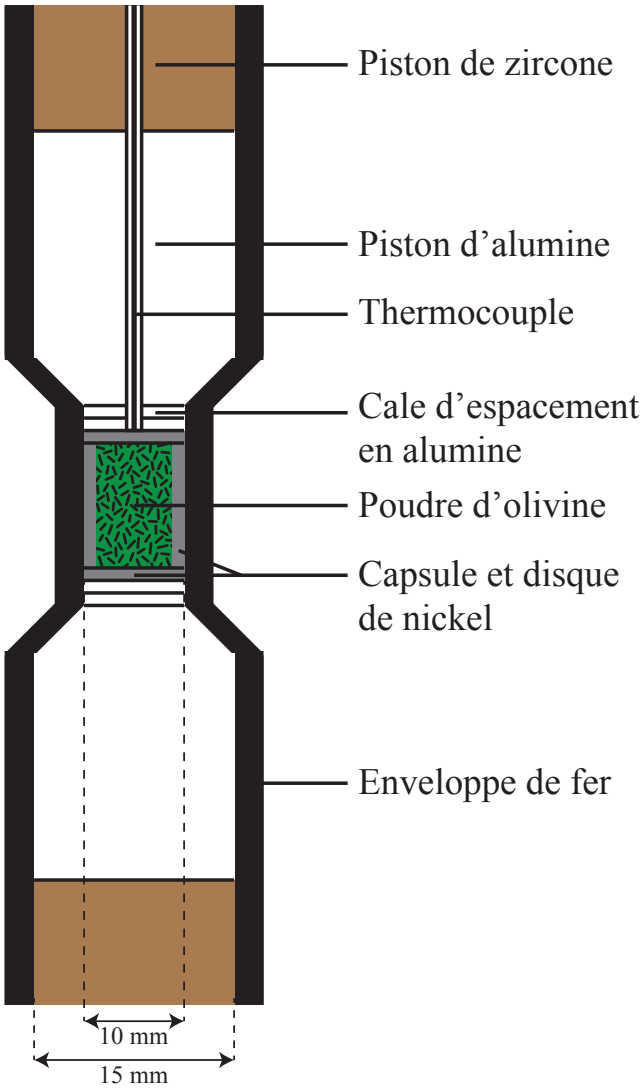

Figure 2.2 : Schéma représentatif de l'assemblage pour le frittage d'olivine à la presse Paterson.

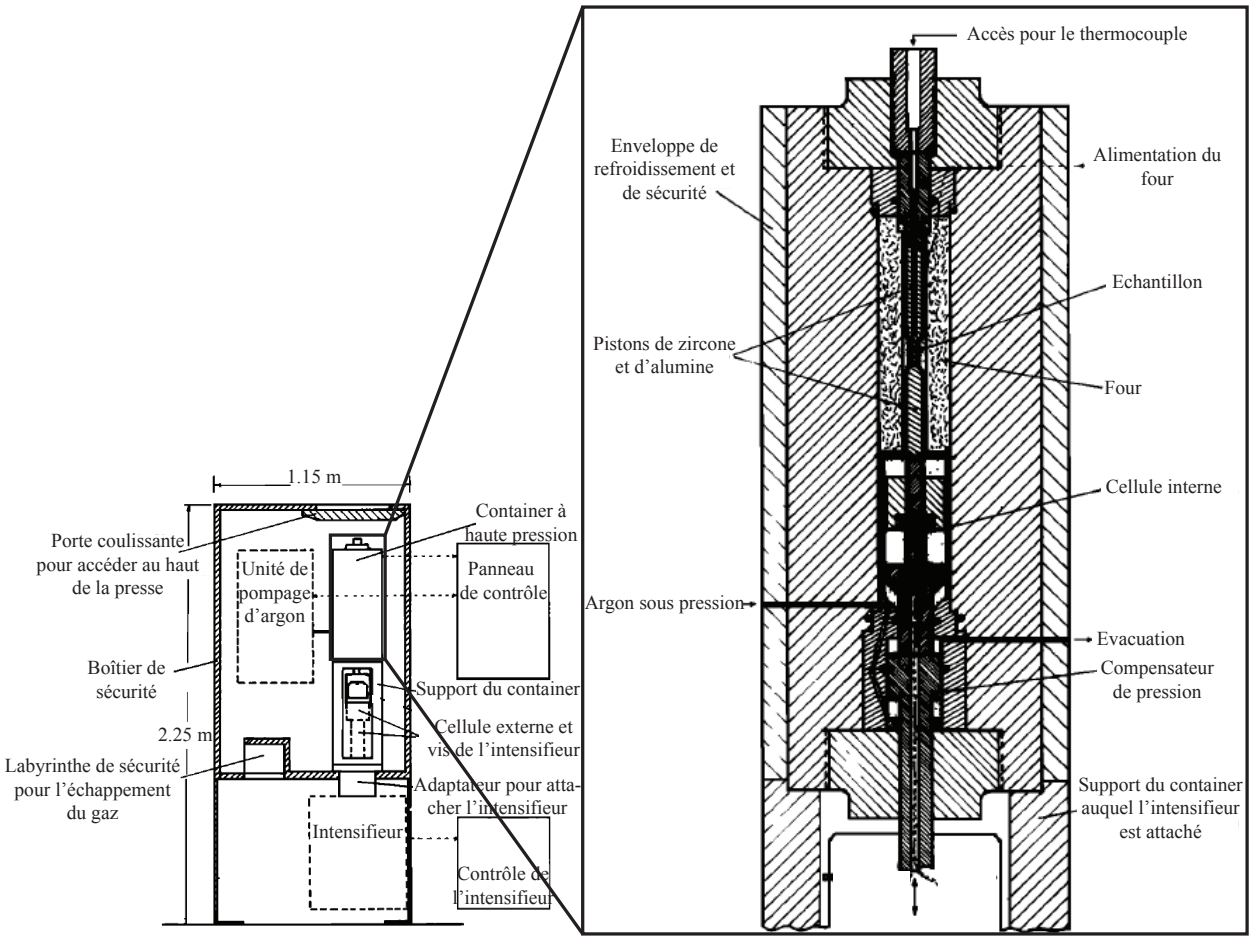

Figure 2.3 : Représentation schématique d'une presse Paterson avec zoom sur le container de l'échantillon. Modifié de Paterson (1990).

Pour fritter à 1 GPa, la poudre d'olivine a été chargée dans une capsule d'or-palladium de 10 mm de long (diamètre interne de 2.6 mm, diamètre externe de 3 mm). La capsule ouverte contenant la poudre a été chauffée à 300 °C pendant 180 min pour éliminer l'eau adsorbée. Elle a ensuite été fermée en pinçant chaque extrémité de manière à former une étoile à trois branches, puis soudée. Trois échantillons de la sorte ont été chargés ensemble dans un cylindre de MgO percé et le vide laissé dans les trous a été rempli par de la poudre de pyrex. Cet assemblage avec deux cylindres de MgO à chaque extrémité ont été placés dans un four fermé en graphite. Toutes ces pièces ont été glissées dans un cylindre de pyrex puis dans une capsule de NaCl pour assurer une bonne transmission de pression, et pour limiter la présence d'eau dans le matériel de départ (Figure 2.4). L'assemblage a ensuite été recuit à 1275 ± 1 °C et 1.00 ± 0.02 GPa pendant trois à quatre jours dans un piston cylindre (pour plus de détails, voir Laporte *et al.*, 2004). La température a été contrôlée et ajustée tout le long de l'expérience en utilisant un thermocouple

$W_5Re/W_{26}Re$ qui passe à travers l'assemblage jusqu'à la base des échantillons. Après le frittage, le tout a été trempé puis décompressé.

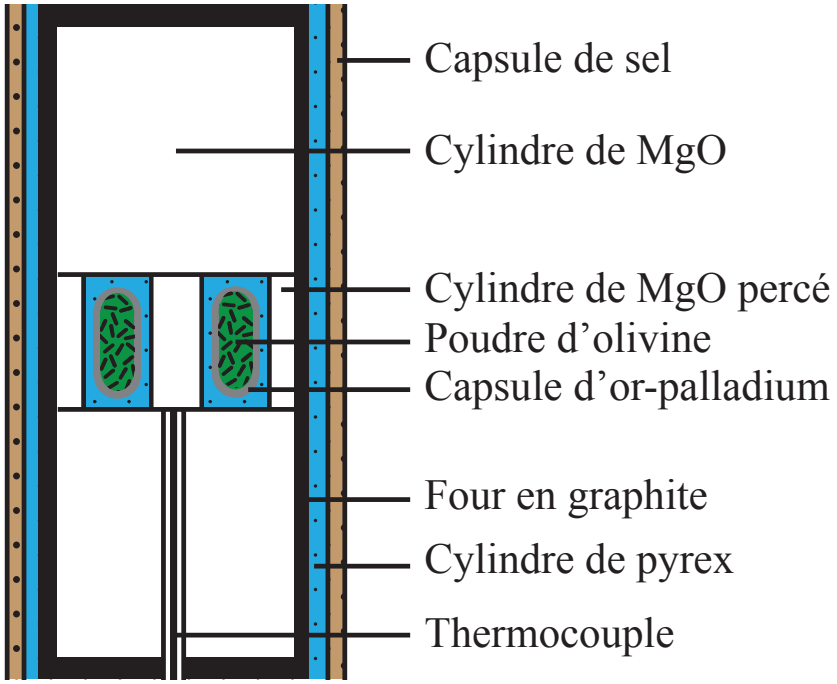

Figure 2.4 : Schéma représentatif de l'assemblage pour le frittage d'olivine au piston cylindre. Le troisième échantillon n'est pas visible sur cette coupe mais est bien présent dans un troisème trou dans le cylindre de MgO percé.

Une fois frittées, les olivines polycristallines ont été polies à la main pour retirer les capsules de nickel ou d'or-palladium, puis coupées en tranches, prismes ou cubes à l'aide d'une scie à fil. Ces tranches, prismes ou cubes constituent ainsi nos échantillons initiaux, couplés avec des cristaux d'olivine de la taille du centimètre, polis et coupés de la même manière. Les conditions expérimentales sont compilées Tableau 2.1.

2. Expériences de dopage à haute pression

Les expériences de dopage consistent à recuire les échantillons initiaux à haute température et haute pression en présence d'une source d'hélium (He) et d'argon (Ar). L'uraninite (UO_2) de Mistamisk (Canada) a été utilisée comme source d'hélium (^{4}He produit par la désintégration radioactive de U ; pour plus de détails, voir Kish & Cuney, 1981) et l'orthose de Madagascar, comme source d'argon (^{40}Ar produit par la désintégration radioactive du ^{40}K ; Arnaud & Kelley, 1997). Une double capsule télescopique de nickel avec une épaisseur de 0.5 mm a été utilisée comme container pour les échantillons et pour réduire l'incorporation ou la perte de gaz durant

l'expérience. Les échantillons initiaux ont été empilés et entourés de poudre d'uraninite et d'orthose à l'intérieur de la capsule (Figure 2.5). La poudre a été pressée à froid en utilisant un piston fait à la main avant que la capsule n'ait été fermée et introduite dans une enveloppe de fer avec des pistons en zircone, en alumine et des cales d'espacement en alumine (de la même manière que pour l'expérience de frittage à 0.3 GPa). L'assemblage a ensuite été placé dans la presse Paterson avant d'être chauffé à 1150 ± 25 °C (pour le premier lot d'échantillons) ou à 1060 ± 25 °C (pour le deuxième lot d'échantillons), et à une pression de confinement de 300 ± 10 MPa pendant 24 heures. Cette température a été choisie afin d'éviter la fusion de l'orthose (dont la température de fusion est de 1175 °C) et d'une uraninite impure tout en permettant la diffusion de l'He et de l'Ar de la source vers les échantillons initiaux. La température a été contrôlée et ajustée en utilisant un thermocouple NiCrSi/NiSi (de type N). A la fin de l'expérience, l'assemblage a été trempé à haute pression avant de la relâcher. La fugacité d'oxygène était tamponnée à Ni-NiO pour assurer une stabilité de la population des défauts ponctuels de l'olivine (Demouchy & Mackwell, 2006) à une fugacité d'oxygène proche de celle du manteau supérieur (i.e., de FMQ-4 à FMQ+2, McCammon, 2005). Les conditions de dopage sont résumées dans le Tableau 2.1. Après le dopage, les olivines polycristallines ont été coupées en cubes de 1 mm de côté en s'assurant qu'aucun matériel de dopage résiduel n'était présent pour les analyses en gaz rares qui suivent.

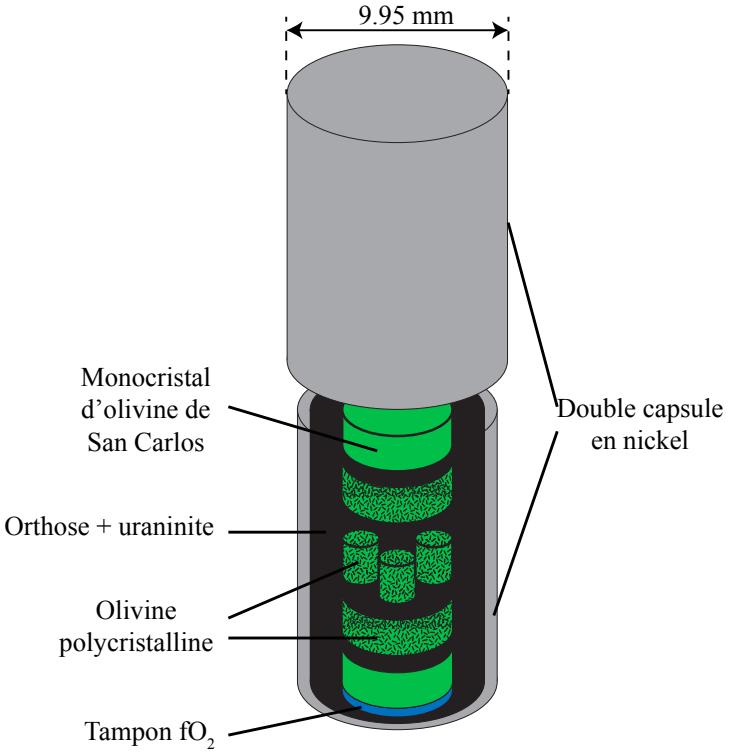

Figure 2.5 : Schéma représentatif de la double capsule télescopique en nickel utilisée dans les expériences de dopage.

Type d'expérience	Température [°C]	Pression [MPa]	Durée [h]	Echantillon	Masse [mg]	Taille de grain [µm]
Expériences HP-HT						
Presse Paterson	1250 ± 25	300 ± 10	5	PCO	---	2.5
Presse Paterson	1225 ± 25	305 ± 10	5	RDPP1	---	8.8
Piston cylindre	1275 ± 1	1000 ± 20	96	RDPC1	---	16.3
Piston cylindre	1275 ± 1	1000 ± 20	72	RDPC150	---	49
Expériences de diffusion						
Presse Paterson	1150 ± 25	310 ± 10	24	PCO	---	2.5
				OSC	---	Monocristal
				uraninite	160	---
				orthose	1040	---
Presse Paterson	1060 ± 25	305 ± 10	24	OSC1	477	Monocristal
				RDPP1	350	8.8
				RDPC1	13	16.3
				uraninite	45	---
				orthose	1000	---
Presse Paterson	1060 ± 25	305 ± 10	2 x 12	RDPC150	21	49
				uraninite	868	---

Tableau 2.1 : Conditions expérimentales, description des échantillons, et tailles de grain obtenues à partir des analyses SEM-EBSD (voir partie 4.1).

3. Analyses des gaz rares

Les quantités d'hélium et d'argon ont été quantifiées en utilisant la technique du chauffage par paliers de température (i.e., step heating) et à l'aide d'un spectromètre de masse gaz rare. Le protocole du chauffage par paliers de température consiste à recuire l'échantillon à différents paliers de température et pour chacun, la fraction de gaz perdue (*F*) est mesurée et le coefficient de diffusion (*D*) est calculé en fonction de a^2 (avec *a* le rayon du domaine de diffusion), en utilisant les équations suivantes (e.g., Fechtig & Kalbitzer, 1966; Crank, 1975; McDougall & Harrison, 1999) :

$$\frac{D}{a^2} = \frac{\pi}{36} \cdot \frac{(F_1^2 - F_2^2)}{(t_1 - t_2)} \text{ for F} < 0.10 \qquad 2.1$$

$$\frac{D}{a^2} = \frac{1}{(t_1 - t_2)} \cdot \left[\frac{1}{3}(F_2 - F_1) + \frac{2}{\pi}\left(\sqrt{1 - \frac{\pi}{3}F_2} - \sqrt{1 - \frac{\pi}{3}F_1}\right)\right] \text{ for } 0.10 < \text{F} < 0.85 \qquad 2.2$$

$$\frac{D}{a^2} = \frac{1}{\pi^2(t_2 - t_1)} \ln\left(\frac{1 - F_1}{1 - F_2}\right) \text{for F} > 0.85, \qquad 2.3$$

avec *t* la durée du palier d'extraction. Ensuite, *D* peut être reporté en fonction de 1/*T* dans un diagramme d'Arrhenius pour déterminer l'énergie d'activation (*Ea*) et le facteur pré-exponentiel (D_0) comme expliqué dans le chapitre 1. Pour identifier et contraindre les différents domaines de diffusion qui ont lieu dans l'olivine polycristalline, le rapport D/a^2 est reporté en fonction de 1/*T* puisque le rayon du domaine de diffusion des différents domaines est inconnu.

Le premier lot d'échantillons (PCO) a été analysé en gaz rares à Géosciences Montpellier en utilisant un spectromètre de masse pour les gaz rares Thermofisher ARGUS VI. Tandis que les analyses en gaz rares du deuxième lot (RDPP1, RDPC1, RDPC150) ont été effectuées au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Université de Lorraine, Nancy, France) en utilisant deux spectromètres de masse pour les gaz rares, un VG 603 et un Helix MC Plus. Le principe d'un spectromètre de masse est tout d'abord d'ioniser l'échantillon à analyser (ici le gaz injecté dans le spectromètre, ionisé grâce à un filament dans lequel circule du courant à haute tension), de focaliser le faisceau d'ions ainsi formé pour le passer au travers d'un champs électromagnétique (créé par un électroaimant) qui va faire subir un rayon de courbure aux ions dépendant de leur masse et de leur charge et donc les séparant. Ainsi, en plaçant le détecteur au bon rayon de courbure (une cage de Faraday ou un multiplicateur d'électrons secondaires), on n'analyse que les ions ayant la même masse et la même charge (si la résolution en masse est suffisante). Un schéma d'un spectromètre de masse est exposé Figure 2.6. Chaque spectromètre de masse utilisé dans cette étude a été calibré pour les analyses en He

et Ar en utilisant une aliquote d'un standard interne au laboratoire dont la quantité en ^{4}He et ^{40}Ar est connue. Pour le premier échantillon, un blanc a été effectué pour chaque palier de température donnant une quantité molaire qui représente moins de 5 % des extractions. Pour les autres échantillons, seulement trois à cinq blancs ont été analysés à différents paliers de température donnant le même résultat.

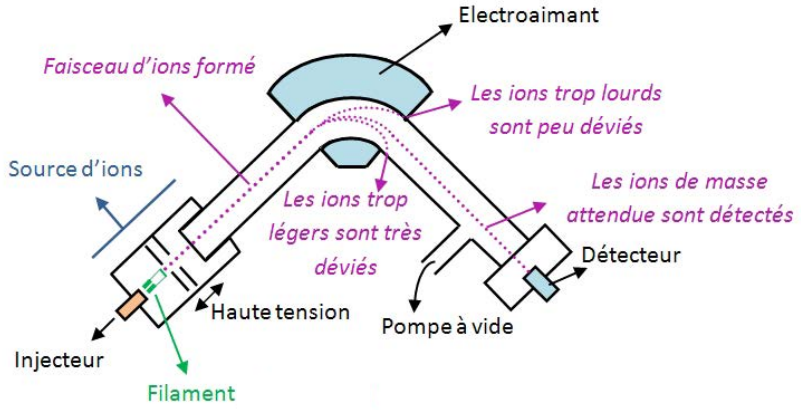

Figure 2.6 : Schéma d'un spectromètre de masse où l'échantillon est tout d'abord ionisé puis le faisceau est focalisé vers un champs électromagnétique dans lequel les ions sont déviés en fonction de leur masse et de leur charge. Source : site web www.ens-lyon.fr

Environ 5 mg d'olivine polycristalline dopée ont été placés dans un tube en alliage Nicrofer® (diamètre interne de 13 mm) et chauffés par un four externe radiatif ou résistif. Le four radiatif est constitué d'une ampoule (fil de molybdène dans un tube de quartz spiralé) entourée par un cube d'acier de 20 cm de long recouvert de plaques d'alumine comme isolant. La température a été contrôlée et ajustée par un thermocouple de type S (±1 °C) en contact avec le tube contenant l'échantillon (Figure 2.7a). Le four résistif est un four Nabertherm RT50-250/13 contenant un thermocouple précalibré de type S (±1 °C). Les thermocouples de chaque four ont été calibrés aux points de fusion de l'or et de l'argent, et la température mesurée a été corrigée pour chaque palier de température. Un palier a été effectué tous les 50 ou 25 °C pendant 15 ou 30 min entre 400 et 1200 °C.

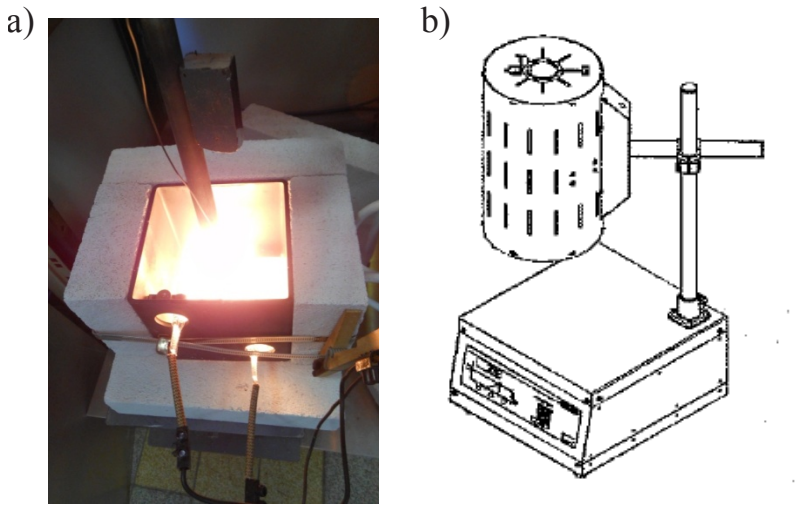

Figure 2.7 : (a) Photographie du four radiatif et (b) schéma du four résistif.

Cependant, le gaz injecté dans le spectromètre de masse doit être purifié auparavant, afin de n'envoyer que l'He dans un premier temps, puis que l'Ar dans un second temps. En effet, si d'autres gaz sont injectés avec les éléments analysés, l'énergie développée par le filament pour ioniser le gaz va être partagée entre l'élément analysé et les autres. Dans ce cas, il est possible que la totalité du gaz ne soit pas ionisé et donc perdu, conduisant à une sous-estimation de la quantité de l'élément analysé. Il est donc nécessaire de le purifier en amont du spectromètre de masse. Une ligne gaz rares se trouve entre l'échantillon et le spectromètre de masse dans laquelle sont positionnés deux types de purificateurs : (i) des getters, composés de poudre de titane, chauffés à 550 °C servant à adsorber les gaz réactifs (donc tous les gaz sauf les gaz rares) et (ii) un charbon actif refroidit à l'azote liquide (-195.79 °C) adsorbant les gaz rares lourds (Ar, Kr, Xe). La ligne gaz rares utilisée pour la purification du gaz extrait avant injection dans le spectromètre de masse Helix MC Plus est présentée en Figure 2.8. Ainsi, la purification consiste à d'abord adsorber les gaz réactifs sur les getters à chaud puis l'Ar sur les charbons actifs à froid. Ensuite l'He, dernier élément restant dans la ligne (absence de Ne ou présence en très faible quantité), est injecté dans le spectromètre de masse. Une fois l'analyse en He terminée, on relâche l'Ar dans la ligne en réchauffant les charbons actifs à température ambiante, avant de l'envoyer à son tour vers le spectromètre de masse pour analyse.

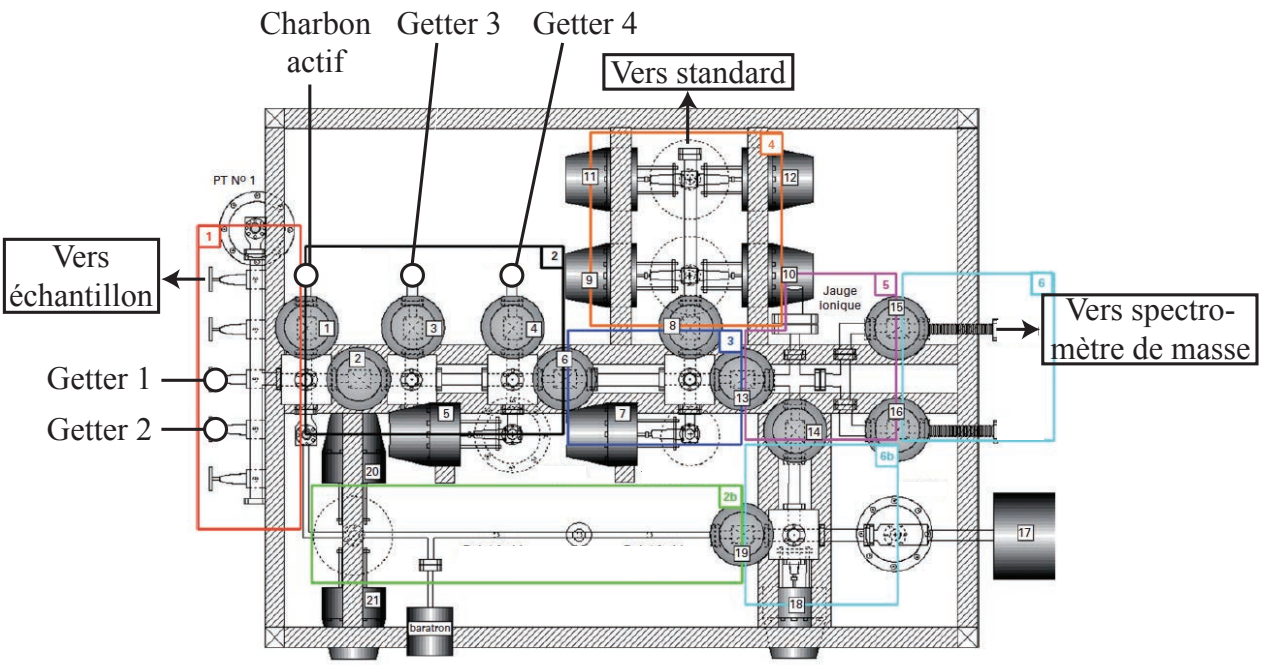

Figure 2.8 : Schéma représentatif de la ligne de purification des gaz rares utilisée avant l'injection du gaz dans le spectromètre de masse Helix MC Plus.

Une fois le signal recueilli, ce dernier a été corrigé du bruit de fond et la quantité molaire obtenue a été corrigée des blancs pour chaque analyse. L'erreur externe a été calculée sur la sensibilité de chaque standard, et représentait moins de 1 % pour chaque mesure. La sensibilité du spectromètre de masse VG 603 s'est révélée dépendre de la quantité d'He injecté, ce qui peut induire un fractionnement isotopique (Burnard & Farley, 2000; Marrocchi *et al*., 2009), ou dans ce cas, une fausse valeur de la quantité d'He et donc une mauvaise énergie d'activation. Cependant, cette dépendance est linéaire et a été corrigée en recalculant la sensibilité du VG 603 en fonction de la valeur du signal recueilli.

Après le dernier palier de température, l'échantillon a ensuite été chargé dans une chambre laser et fondu par un laser CO_2 d'une puissance de 30 W et d'une longueur d'onde de 10.6 µm. Une réextraction a été effectuée avec la même procédure pour s'assurer que la totalité de l'hélium et de l'argon avait été extraite de l'échantillon. Ensuite, la fraction de gaz extraite a pu être calculée pour chaque palier de température comme étant le rapport entre la quantité de gaz extrait lors de ce palier de température sur la quantité de gaz total, puis les coefficients de diffusion pour chaque température ont pu être calculés en fonction de a^2.

La plupart des expériences de chauffage par paliers de température ne comprenaient qu'une séquence qui augmente en température, sauf pour les échantillons RDPP1-3 et RDPP1-4 (en He) qui ont encouru des chauffages cyclés : dans un premier temps, des paliers qui augmentaient

en température (de 400 à 700 °C), puis une deuxième séquence reprenant à 500 °C avec des paliers augmentant en température jusque 1200 °C. Ce protocole est fréquemment utilisé en thermochronologie pour identifier les domaines de diffusion qui ne se remplissent pas une fois vidés (e.g., Reiners & Farley, 1999; Reiners *et al*., 2004). Les détails des analyses de chauffage par paliers de température sont résumés dans le Tableau 2.2.

4. Caractérisation texturale et microstructurale

4.1. Caractérisation par SEM-EBSD

La microscopie électronique à balayage (SEM) avec la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) a été utilisée pour caractériser la texture et quantifier la taille de grain des échantillons initiaux avant l'expérience de dopage. Le principe de l'EBSD est de balayer l'échantillon avec un faisceau d'électrons qui va se diffracter sur le réseau cristallin du minéral étudié. L'interaction entre les électrons et un petit volume de l'échantillon (quelques nm^3) produit donc une figure de diffraction (lignes de Kikuchi recueillies sur un écran de phosphore) qui reflète l'orientation et la symétrie du cristal, permettant l'individualisation des grains après traitement des données (Figure 2.9). Ainsi, en passant d'un minéral à l'autre, l'orientation du réseau cristallin change ce qui va modifier le cône de diffraction et qui permet d'identifier les grains les uns des autres, ainsi que de les compter et les mesurer pour obtenir la taille de grain de l'échantillon en question. De plus, en fonction de l'intensité lumineuse recueillie sur l'écran en phosphore, la texture de l'échantillon est observable.

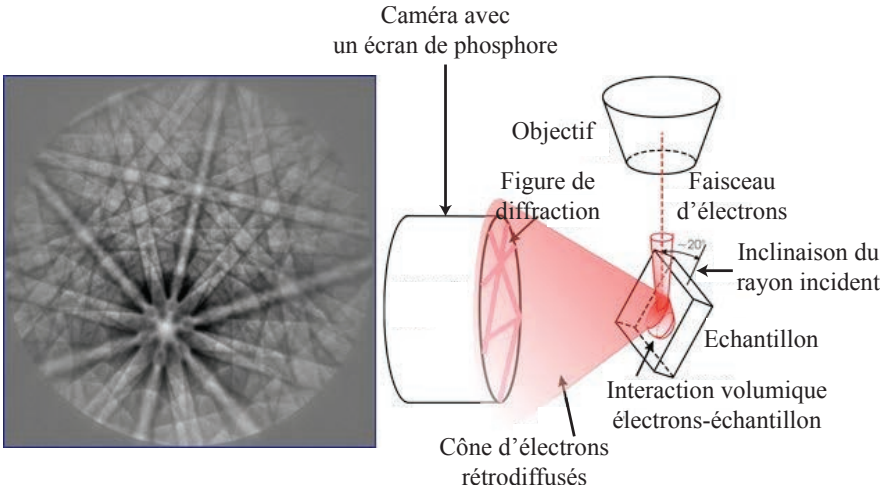

Figure 2.9 : Représentation schématique du fonctionnement d'un SEM-EBSD (à droite) avec un exemple de figure de diffraction recueillie (à gauche). Modifié d'après le site web www.mpie.de.

Echantillon	Analyses	Spectromètre de masse gaz rares	Gamme de température [°C]	Ecart de temperature entre 2 palliers [°C]	Durée d'extraction [mn]	Masse [mg]	Taille de grain [µm]
PCO-1	Paliers de température	Thermofisher ARGUS VI	400→1100	25/200	15/82	10.3	2.5
PCO-2	Paliers de température	Thermofisher ARGUS VI	200→1450	50/250	15	5.5	2.5
RDPC1	Paliers de température	Helix MC Plus	400→1100	50	15/30	1.39	16.3
RDPP1	Paliers de température	Helix MC Plus	400→1100	25/50	30	2.18	8.8
RDPP1-2	Paliers de température	Helix MC Plus	400→1200	25/50	30	11.14	8.8
RDPC150	Paliers de température	VG 603	400→1200	50	30	5.34	49
RDPP1-3	Paliers de température cyclés	VG 603	400→750 500→1200	50	30	6.35	8.8
RDPP1-4	Paliers de température cyclés	VG 603	400→750 500→1200	50	30	3.94	8.8

Tableau 2.2 : Protocoles analytiques pour les analyses gaz rares par paliers de température. Les deux gammes de température données pour RDPP1-3 et RDPP1-4 décrivent les deux séquences de paliers pour les analyses par paliers de température cyclés.

Dans cette étude, les images SEM et les analyses EBSD ont été obtenues avec un CamScan X500FE CrystalProbe équipé d'un système EBSD à Géosciences Montpellier. Les conditions de fonctionnement étaient 15kV, 3.5 nA, et une distance de travail de 20 mm sous des conditions de vide poussé (5 Pa d'azote gazeux) pour éviter l'électrisation des sections d'échantillon. Les analyses texturales ont été réalisées via EBSD, ce qui requiert une grande stabilité des surfaces analysées. Après avoir scellé un échantillon dans un plot d'epoxy et avoir effectué un polissage classique, un polissage chimico-mécanique avec une suspension de silice colloïdale a été réalisé afin d'effacer les dommages à la surface de l'échantillon, créés par les étapes de préparation précédentes. Les échantillons n'ont pas été recouverts de carbone et seulement entourés d'un ruban conductif de cuivre et de carbone. L'angle d'incidence du faisceau d'électron était de 20° par rapport à l'horizontal de l'échantillon. La distribution de taille de grain des échantillons a été obtenue à partir des cartes EBSD acquises avec un pas de 0.2 à 4 µm (les détails du traitement de données sont présentés dans Demouchy *et al*., 2011, 2014).

4.2. Caractérisation par TEM

La microscopie électronique en transmission (TEM) a été utilisée pour caractériser les microstructures dans l'olivine de nos échantillons après l'expérience de dopage. Le fonctionnement est très proche de celui de la microscopie électronique à balayage sauf que les électrons visualisés sont ceux réfractés à travers une fine tranche d'échantillon. Ceci permet une meilleure résolution et à partir des figures de diffraction obtenues, il est possible de remonter à une image à haute résolution en effectuant plusieurs transformées de Fourrier successives. Les microstructures au sein de l'olivine peuvent ainsi être identifiées mais également la nature des interfaces entre les grains d'olivine (présence d'un film de liquide de fusion ou non). Ainsi, de fines sections (d'une épaisseur de 30 µm) des différents échantillons ont été polies des deux côtés. Puis elles ont été colées sur une grille de métal (Cu ou Mo), et amincies ioniquement à 5 kV avec un angle de 15° jusqu'à ce que la section soit transparente aux électrons. Par la suite, les feuilles d'échantillon ont été recouvertes d'une fine couche de carbone. Les analyses TEM ont été réalisées à l'Unité Matériaux et Transformations (UMET, Université de Lille, France) en utilisant un microscope Philips CM30 fonctionnant à 30 kV, un microscope FEI® Tecnai G2-20 fonctionnant à 200 kV, et un FEI Titan^3 Themis 300 fonctionnant à 300 kV pour les analyses TEM à haute résolution.

Ainsi, un nouveau protocole a été développé afin d'étudier l'incorporation et la diffusion de l'hélium et de l'argon dans l'olivines polycristalline et d'obtenir les coefficients de diffusion pour chaque palier de température. Cependant, les équations utilisées pour les calculer à partir de la fraction de gaz extrait (Eqn. 2.1-2.3) ont été développées pour un profil de concentration homogène dans les échantillons à l'état initial. Or, nos expériences de diffusion ne durent que 24 h à 1050 °C, il est donc possible que le profil de concentration après dopage de nos échantillons ne soit pas homogène. Dans le chapitre suivant, ce cas est étudié : les équations 2.1-2.3 ont été redéveloppées pour des profils de concentration hétérogènes dans nos échantillons. Elles ont ensuite été testées avec les valeurs expérimentales obtenues pour l'échantillon RDPC1 afin d'étudier l'influence d'un tel profil sur les paramètres de diffusion calculés.

Chapitre 3

Influence d'un profil de concentration hétérogène sur les paramètres de diffusion

Table des matières

1. Diffusion in spherical coordinates 65

2. Application to doping experiments 66
- ***2.1. Grain boundaries are considered as an infinite reservoir*** 66
- ***2.2. Grain boundaries as a not infinite reservoir and chemical diffusion following Fick's laws*** 69
- ***2.3. Summary of approximations*** 72

3. Calculation of fractional gas loss during the degassing experiments by step heating 73
- ***3.1. Homogeneous initial concentration: $C(r,0)=C_0$*** 73
  - ***3.1.1. Evolution of concentration profiles with time during degassing experiment*** 73
  - ***3.1.2. Calculation of fractional gas loss*** 75
  - ***3.1.3. Calculation of D/R^2 equations*** 76
- ***3.2. Heterogeneous initial concentration: linear function with $C_0=0$: $C(r,0)=s.r$*** 78

3.2.1. Evolution of concentration profiles with time during degassing experiment 78
3.2.2. Calculation of fractional gas loss 80
3.2.3. Calculation of D/R^2 equations 82
3.3. Heterogeneous initial concentration profile: a linear function with $C_0 \neq 0$: $C(r,0)=ar+b$ 84
3.3.1. Evolution of concentration profile with time during degassing experiment..... 84
3.3.2. Calculation of fractional gas loss 86
3.3.3. Calculation of D/R^2 equations 88
3.4. Heterogeneous initial concentration profile (zoned): zero function for $0<r<r_1$ and a linear function for $r_1<r<R$ 90
3.4.1. Evolution of concentration profile with time during degassing experiment..... 90
3.4.2. Calculation of fractional gas loss 93
3.4.3. Calculation of fractional gas loss 96
3.5. Summary 98

4. Application of D/R^2 to Arrhenius' law 100
4.1. Homogeneous initial concentration vs. heterogeneous initial concentration with linear function and $C_0=0$ 100
4.2. Homogeneous initial concentration vs. heterogeneous initial concentration, linear function with $C(0,0)\neq 0$ 103
4.3. Homogeneous initial concentration vs. heterogeneous (zoned) initial concentration with a zero function for $0<r<r_1$ and a linear function for $r_1<r<R$ 106
4.4. Summary 109

1. Diffusion in spherical coordinates

The second Fick's law in spherical coordinates with C(r,t), the concentration of an element depending on the time *t* and the radius of the sample *r*, according to Crank, 1975 (p. 89) is:

$$\frac{\partial[C(r,t)r]}{\partial t} = D\ \frac{\partial^2[C(r,t)r]}{\partial r^2} \qquad 3.1.1$$

With u(r,t)=C(r,t)r, it is then possible to solve u(r,t) using the method of separable variables. The function u(r,t) can be expressed as follow:

$$u(r,t) = X(r).T(t) + Er + F \qquad 3.1.2$$

where X and T are two functions depending on r and t respectively; and E and F are two constants. This solution is derived from equations provided in Crank (1975) and McDougall & Harrison (1999) by adding a polynomial of the appropriate order. By substituting X and T in the equation 3.1.1, it yields:

$$\frac{1}{T(t)}\frac{dT(t)}{dt} = \frac{D}{X(r)}\frac{d^2X(r)}{dr^2} \qquad 3.1.3$$

Both sides must yield the same constant, which is conveniently taken as $-\lambda^2 D$. Two differential equations are then obtained:

$$\frac{1}{T(t)}\frac{dT(t)}{dt} = -\lambda^2 D \qquad 3.1.4$$

$$\frac{d^2X(r)}{dr^2} = -\lambda^2 X(r) \qquad 3.1.5$$

The two solutions of equations are:

$$T(t) = \exp\left(-\lambda^2 Dt\right) \qquad 3.1.6$$

$$X(r) = Asin(\lambda r) + Bcos(\lambda r) \qquad 3.1.7$$

The general solution of the product X(r).T(t) is obtained by summing the solutions on λ to obtain:

$$X(r).T(t) = \sum_{m=1}^{\infty}[A_m \sin(\lambda_m r) + B_m \cos(\lambda_m r)].\exp\left(-\lambda_m^2 Dt\right) \qquad 3.1.8$$

The general solution for u(r,t) is written below:

$$u(r,t) = \sum_{m=1}^{\infty}[A_m \sin(\lambda_m r) + B_m \cos(\lambda_m r)].\exp\left(-\lambda_m^2 Dt\right) + Er + F \qquad 3.1.9$$

where A_m, B_m, λ_m, E and F are constants and can be resolved by using initial and boundary conditions.

For r=0, u(0,t)=C(0,t).0=0, each term of the equation 3.1.9 must be equal to 0. We can conclude that F=0 and B_m=0. It leads to, at the center of the sphere:

$$u(r,t) = \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin(\lambda_m r) \,.\, \exp\left(-\lambda_m^2 Dt\right) + Er \qquad 3.1.10$$

2. Application to doping experiments

2.1. Grain boundaries are considered as an infinite reservoir

In this part, grain boundaries are considered as an infinite reservoir, this induces that the grains of the polycrystal are isolated (or independent) from each other.

The initial and boundary conditions in the diffusion experiments are:

(1) $u(r,t) = 0$ for t=0, at the center,

(2) $u(r,t) = 0$ for r=0, at the center and at anytime,

(3) $u(r,t) = C_s.R$ for r=R with R, the radius of the sample and C_s the surface concentration.

The only solution which respects (2) and (3) is $\lambda_m = \frac{m\pi}{R}$ and $E = C_s$ because E.r is linear with r so the sinus term has to be nullified for r=R.

The initial condition (1) is used to solve A_m,

$$0 = \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) + r.C_s$$

$$-r.C_s = \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) \qquad 3.2.1$$

To solve this equation, the left-hand side and the right-hand terms are multiplied by $\sin\left(\frac{p\pi}{R} r\right)$ and they are integrated between 0 and R given r:

$$\int_0^R -r.C_s.\sin\left(\frac{p\pi}{R} r\right) dr = \int_0^R \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) \sin\left(\frac{p\pi}{R} r\right) dr$$

$$-C_s \int_0^R r.\sin\left(\frac{p\pi}{R} r\right) dr = \sum_{m=1}^{\infty} A_m \int_0^R \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) \sin\left(\frac{p\pi}{R} r\right) dr \qquad 3.2.2$$

Since,

$$\int_0^R \sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right)\sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)dr = \begin{cases} 0 & for\ m \neq p \\ \frac{R}{2} & for\ m = p \end{cases} \qquad 3.2.3$$

for m=p, the general solution of the left-hand side of the equation is obtained by summing it on m, it yields:

$$\sum_{m=1}^{\infty} -C_s \int_0^R r.\sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right)dr = \frac{R}{2}\sum_{m=1}^{\infty} A_m \qquad 3.2.4$$

By doing an integration by parts, it yields:

$$\sum_{m=1}^{\infty} -C_s.\left\{\left[\left(\frac{-rR}{m\pi}\right)cos\left(\frac{m\pi}{R}r\right)\right]_0^R - \int_0^R\left(-\frac{R}{m\pi}\right)cos\left(\frac{m\pi}{R}r\right)\ dr\right\} = \frac{R}{2}\sum_{m=1}^{\infty} A_m$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} -C_s.\left\{\left(-\frac{R^2}{m\pi}\right)\cos(m\pi) + \left(\frac{R}{m\pi}\right)\left[\left(\frac{R}{m\pi}\right)sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right)\right]_0^R\right\} = \frac{R}{2}\sum_{m=1}^{\infty} A_m$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{C_s R^2}{m\pi}.(-1)^m = \frac{R}{2}\sum_{m=1}^{\infty} A_m$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{2C_s R}{\pi}.\frac{(-1)^m}{m} = \sum_{m=1}^{\infty} A_m \qquad 3.2.5$$

Which is equivalent to $\frac{2C_s R}{\pi}.\frac{(-1)^m}{m} = A_m$ given by McDougall & Harrison, 1999.

By replacing in equation 3.1.10, the following solution is obtained:

$$u(r,t) = \frac{2C_s R}{\pi}\sum_{m=1}^{\infty}\frac{(-1)^m}{m}\sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right).\exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2}Dt\right) + C_s.r \qquad 3.2.6$$

And,

$$C(r,t) = C_s.\left[1 + \frac{2R}{\pi r}\sum_{m=1}^{\infty}\frac{(-1)^m}{m}\sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right).\exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2}Dt\right)\right] \qquad 3.2.7$$

The concentration profile is composed by an infinite series, which converges rapidly enough to use only the thousand first terms of the sum for R<1cm. It yields the final equation:

$$C(r,t) = C_s.\left[1 + \frac{2R}{\pi r}\sum_{m=1}^{1000}\frac{(-1)^m}{m}\sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right).\exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2}Dt\right)\right] \qquad 3.2.8$$

To calculate the concentration at r=0, the limit when r→0 is calculated. When r→0, $\frac{m\pi}{R}r \to 0$; and it is known that when x→0, $\sin(x) \sim x$. So, when r→0, $sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right) \sim \frac{m\pi}{R}r$. It yields:

$$C(0,t) = C_s.\left[1 + 2\sum_{m=1}^{1000}(-1)^m.\exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2}Dt\right)\right] \qquad 3.2.9$$

The concentration profiles for different duration are plotted in Figure 3.1 with R=200µm, which is higher than the maximum grain size observed in the polycrystalline sample, and D=5.7x10^{-12} m^2.s^{-1} at 1275K for He in olivine lattice as given by Blard *et al.* (2008).

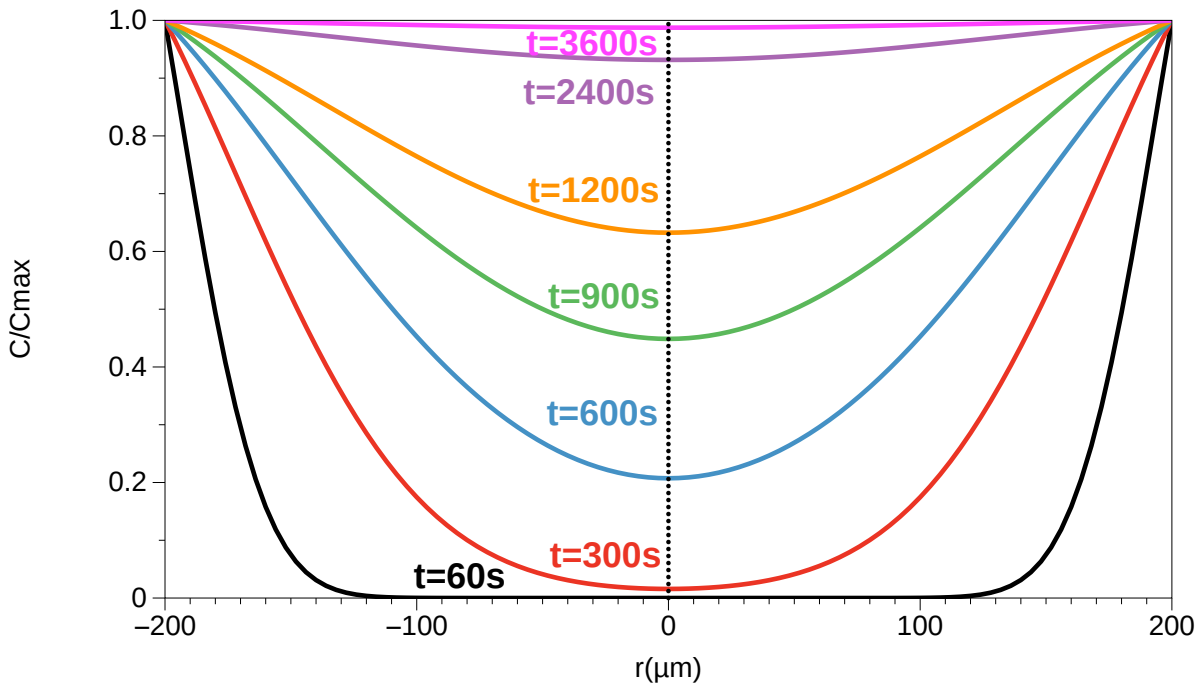

Figure 3.1 : Evolution of concentration with time across an isolated grain with a radius of R=200 µm during a noble gas incorporation experiment (i.e., diffusion in, doping).

We can conclude, by considering grain boundaries as an infinite (initially empty) reservoir, that olivine grains with a 400µm radius are homogeneous after 1h of annealing at high temperature. In the case where equilibrium is not yet reach, concentration profiles can be bracketed between two linear functions C(r,t)=ar+b for t>300s (Figure 3.2). This approximation could seem quantitatively important, nevertheless, since the aim here is the fractional gas loss, it gives a rigorous assumption on how the diffusion coefficients (D/R^2) evolves from a different concentration profiles resulting from doping experiments.

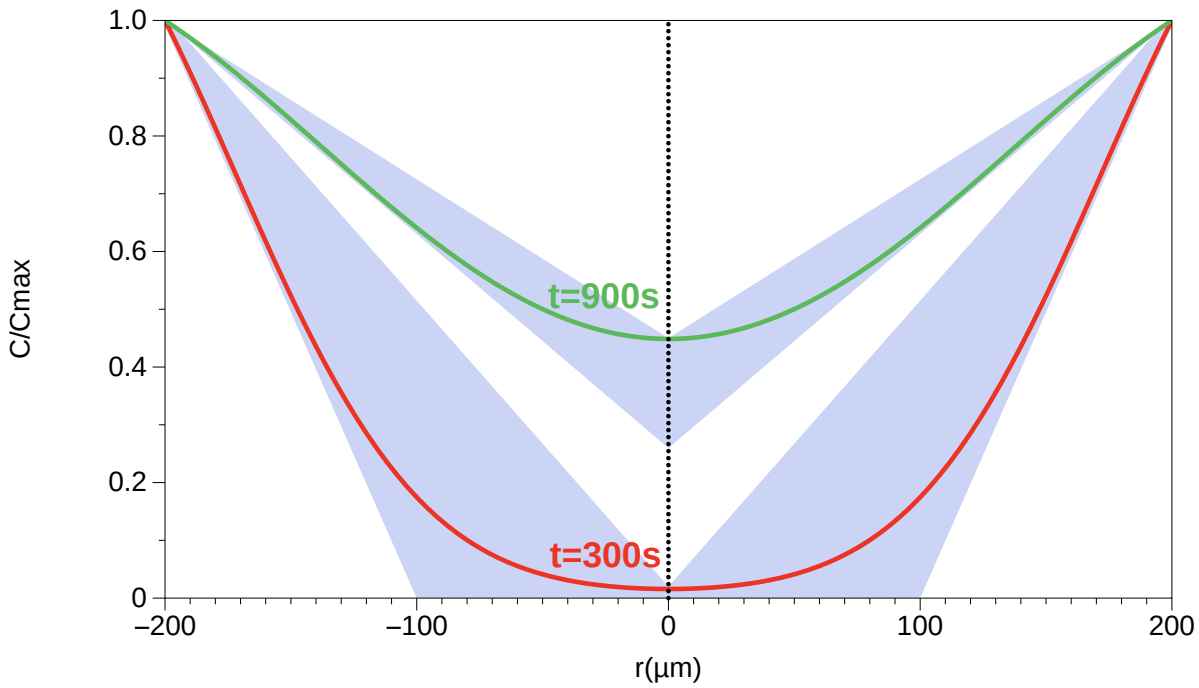

Figure 3.2 : Bracketing of concentration profiles by 2 linear functions in the case where grain boundaries are considered as an infinite reservoir and for a maximum grain size of 400 µm.

2.2. Grain boundaries as a not infinite reservoir and chemical diffusion following Fick's laws

For this case, the equation 3.2.8 and 3.2.9 are still accurate but a new diffusion coefficient has to be defined. This diffusion coefficient must represent the bulk diffusion in the sample by considering both lattice diffusion and grain boundary diffusion. A bulk diffusion coefficient can be estimated with (proposed by Hart, 1957; and modified by Dohmen & Milke, 2010; Mortlock, 1960):

$$D^{bulk} \approx D^{LAT} + \beta\left(\frac{3\delta}{d}\right)D^{GB} \qquad 3.2.10$$

where D^{LAT} and D^{GB} are the diffusion coefficient for the lattice and grain boundaries respectively, β is the interface segregation factor, δ is the grain boundaries width (δ = 1 nm; Hayden & Watson, 2007) and d is the grain size (diameter) of the sample. However, this equation can only be used for a kinetic regime where lattice diffusion mainly controls bulk diffusion.

Another problem is that we cannot calculate D^{GB} from the chemical analyses. We can only extract D^{GB}/a^2 with a, the radius of the diffusion domain. Unfortunately, this radius is still

unknown for grain boundaries (Burnard *et al.*, 2015) and D^{bulk} is still inaccessible. Nevertheless, as grain boundaries have a more disordered structure than olivine lattice, $D^{bulk}>D^{LAT}$ as bulk diffusion also depends on grain boundary diffusion. Thus, lattice diffusion is the slowest diffusion process and can be used as an extreme case.To study this extreme case, we use the equations 3.2.8 and 3.2.9 with $D=5.7x\ 10^{-12}\ m^2.s^{-1}$ (the diffusion coefficient of He at 1275 K in olivine lattice, Blard *et al.* (2008), and R=1 mm for the samples synthetized in a piston cylinder and R=4mm for the samples synthetized in a Paterson press as in Burnard *et al.*, 2015. The concentration profiles are displayed in Figure 3.3.

After 24 h, the concentration in He in samples from piston cylinder experiments is almost homogeneous. By the same method as detailed previously, one can approximate concentration profiles by including them between two linear functions. After 24 h, concentration in samples from Paterson press experiments have not reached equilibrium if we consider this extreme case. After the doping experiment, only 1mm-size cube of the sample is loaded in the spectrometer to do analyses. This cube was carefully selected not to be at the center of the sample and so the concentration profile along this cube can also be approximated by bracketing it by two linear functions and the concentration profile along the whole sample can be approximated for each millimeter as shown in Figure 3.4.

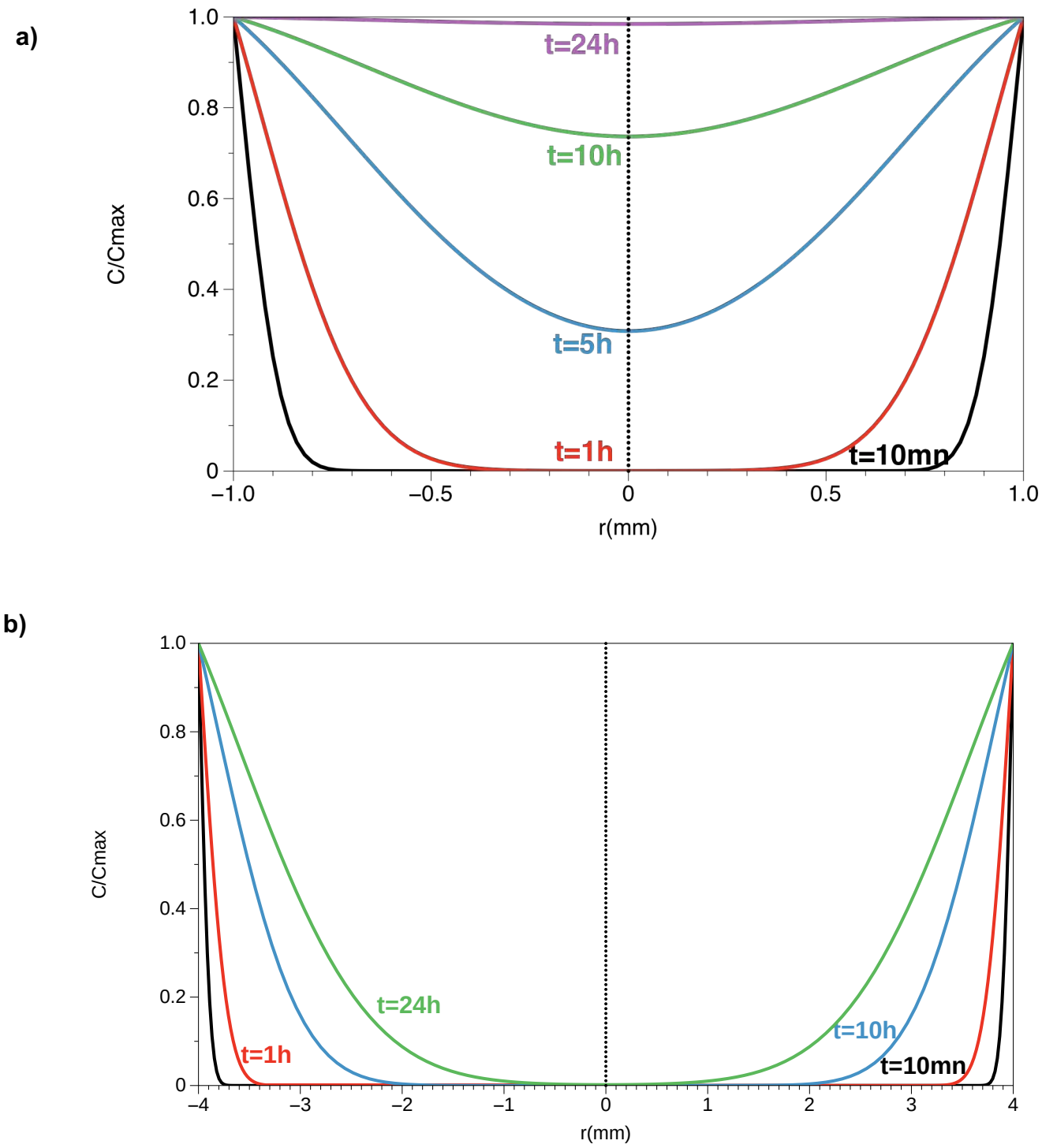

Figure 3.3 *:* Evolution of concentration with time during doping experiment along a polycrystalline sample from a) piston cylinder annealing experiment and from b) Paterson press annealing experiment.

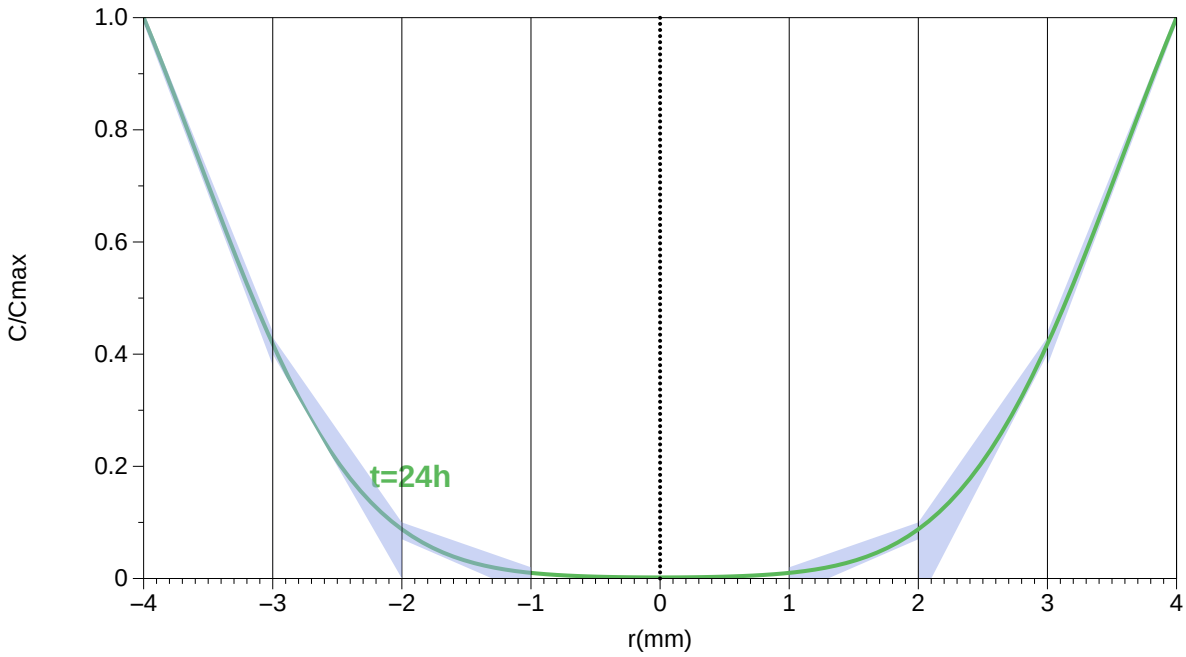

Figure 3.4 : Bracketing of concentration profiles by 2 linear functions per millimeter of a sample from a Paterson press experiment. Grain boundary diffusivity is considered here as equal to lattice diffusion.

2.3. Summary of approximations

In all cases, concentration profiles after annealing/doping experiment can be approximated by bracketing them between two linear functions in order to study fractional gas loss. These approximations are:

- The concentration of He is homogeneous along the sample:

$$C(r) = C_0 \qquad 3.2.11$$

with C_0, the concentration for r=0 after doping experiment.

- The concentration profile is heterogeneous, and can be approximated by a linear function with C_0=0 and with a concentration gradient of s:

$$C(r) = s.r \qquad 3.2.12$$

- The concentration profile is heterogeneous, and can be approximated by a linear function with $C_0 \neq 0$:

$$C(r) = a.r + b \qquad 3.2.13$$

- The concentration profile is heterogeneous (zoned), and can be approximated by a linear function which cross the x-axis at $r=r_1$:

$$C(r) = \begin{cases} 0 & for\ r < r_1 \\ \left(\frac{r - r_1}{R - r_1}\right) C_s & for\ r > r_1 \end{cases} \qquad 3.2.14$$

These different approximations are plotted in Figure 3.5.

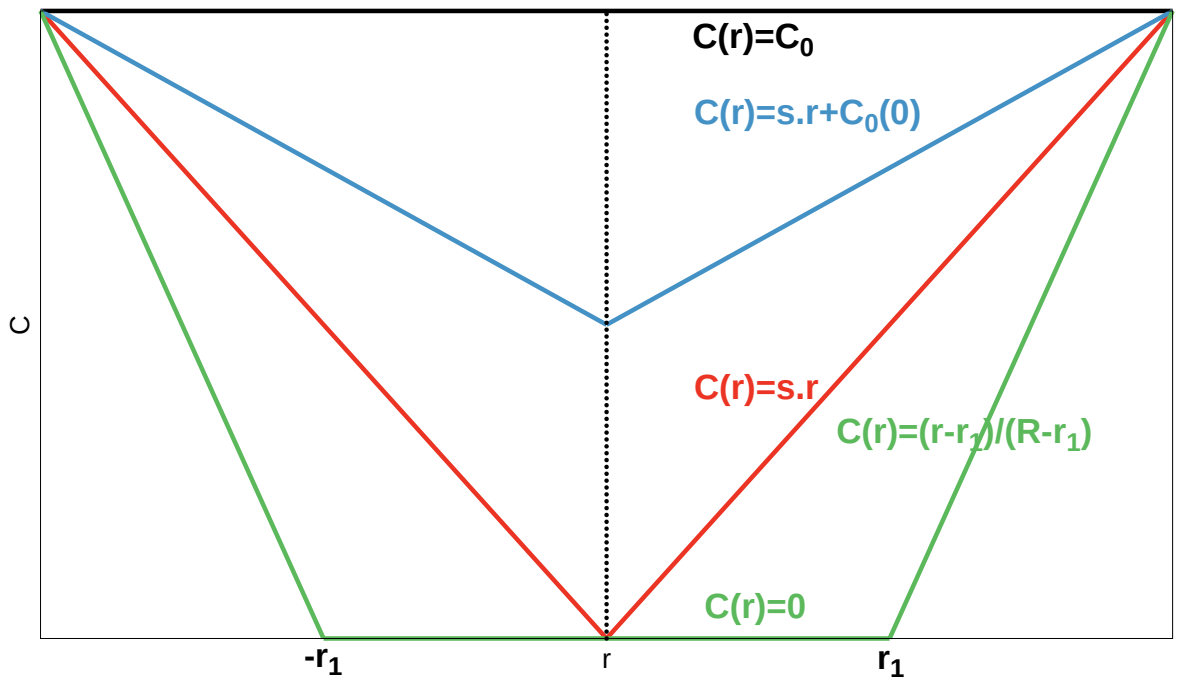

Figure 3.5 : Summary of linear functions used to approximate the concentration profile of the sample after doping experiment.

3. Calculation of fractional gas loss during the degassing experiments by step heating

3.1. Homogeneous initial concentration: C(r,0)=C_0

3.1.1. Evolution of concentration profiles with time during degassing experiment

This case has already been developed by McDougall & Harrison, 1999. Equation 3.1.10 is still valid with initial and boundary conditions as below:

(1) $u(r,t) = C_0.r$ for t=0

(2) $u(r,t) = 0$ for r=0

(3) $u(r,t) = 0$ for r=R with R, the radius of the sample

With (2) and (3), we can conclude that E=0 and $\lambda = \frac{m\pi}{R}$, and,

$$u(r,t) = \sum_{m=1}^{1000} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) . \exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2} Dt\right) \qquad 3.3.1$$

By applying (1), it yields:

$$C_0 . r = \sum_{m=1}^{1000} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) \qquad 3.3.2$$

The same method as to solve equation 3.2.1 is used here, yielding:

$$-\frac{2C_0 R}{\pi} . \frac{(-1)^m}{m} = A_m \qquad 3.3.3$$

By replacing it in equation 3.3.1, the concentration profile depending on time can be calculated:

$$C(r,t) = -\frac{2C_0 R}{\pi r} \sum_{m=1}^{1000} \frac{(-1)^m}{m} \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) . \exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2} Dt\right) \qquad 3.3.4$$

To calculate the concentration at r=0, the limit when r→0 is calculated. When r→0, $\frac{m\pi}{R} r \rightarrow 0$; and it is known that when x→0, $\sin(x) \sim x$. So, when r→0, $sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) \sim \frac{m\pi}{R} r$. It yields:

$$C(r,t) = -2C_0 \sum_{m=1}^{1000} (-1)^m . \exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2} Dt\right) \qquad 3.3.5$$

An example of the evolution of concentration profile is given Figure 3.6 with R=50µm and D=2.11 x 10^{-13} $m^2.s^{-1}$ corresponding to a diffusion coefficient at 1000K for He in olivine lattice following Blard *et al.* (2008).

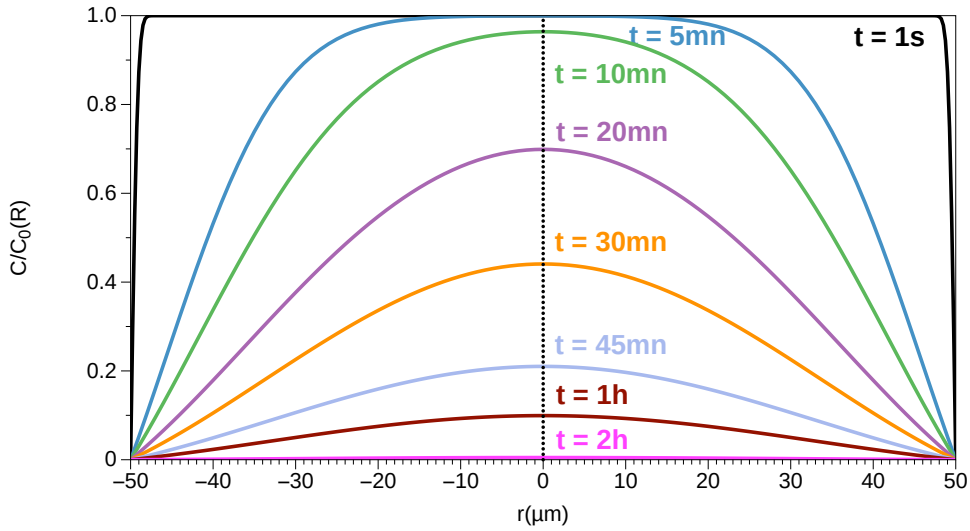

Figure 3.6 : Evolution of concentration profiles with time along a sample with a radius of 50 µm during a degassing experiment (e.g., diffusion out) at 1000 K. The initial concentration profile was taken as being homogeneous.

In this case, the mobile species diffuses in only one direction, from the core to the rim. After 2 hours at 1000 K, a solid with a radius of 50 µm is entirely degassed.

3.1.2. Calculation of fractional gas loss

The fractional gas loss, f, can be expressed by:

$$f = \frac{M_0 - M_t}{M_0} \qquad 3.3.6$$

with M, the total amount of the species at the time 0 (M_0) and at the time t (M_t).

To calculate M_0, the initial concentration profile has to be integrated along the grain:

$$M_0 = \int_0^R 4\pi r^2 C_0 dr = \frac{4}{3}\pi R^3 C_0 \qquad 3.3.7$$

The same thing has to be done for the time t and after an integration by parts, M_t is obtained:

$$M_t = \int_0^R 4\pi r^2 C(r) dr \qquad 3.3.8$$

$$= \int_0^R 4\pi r^2 \left[-\frac{2C_0 R}{\pi r} \sum_{m=1}^{1000} \left[\frac{(-1)^m}{m} \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) . \exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2} Dt\right) \right] \right] dr$$

$$= -\int_0^R 8rC_0 R \sum_{m=1}^{1000} \left[\frac{(-1)^m}{m} \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) . \exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2} Dt\right) \right] dr$$

$$= -8C_0 R \sum_{m=1}^{1000} \left[\frac{(-1)^m}{m} . \exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2} Dt\right) . \int_0^R r . sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) dr \right]$$

$$= -8C_0 R \sum_{m=1}^{1000} \left\{ \left[\frac{(-1)^m}{m} . \exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2} Dt\right) \right] . \left[\left[\left(-\frac{Rr}{m\pi}\right) \cos\left(\frac{m\pi}{R} r\right) \right]_0^R - \int_0^R \left(-\frac{R}{m\pi}\right) cos\left(\frac{m\pi}{R} r\right) dr \right] \right\}$$

$$= -8C_0 R \sum_{m=1}^{1000} \left\{ \left[\frac{(-1)^m}{m} . \exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2} Dt\right) \right] . \left[\left(-\frac{R^2}{m\pi}\right) . (-1)^m \right] \right\}$$

$$M_t = \frac{8C_0 R^3}{\pi} \sum_{m=1}^{1000} \frac{1}{m^2} . \exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2} Dt\right) \qquad 3.3.9$$

Thus, fractional gas loss is:

$$f = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 C_0 - \frac{8C_0 R^3}{\pi} \sum_{m=1}^{1000} \frac{1}{m^2} . \exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2} Dt\right)}{\frac{4}{3}\pi R^3 C_0}$$

$$\Leftrightarrow f = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{1000} \frac{1}{m^2} . \exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2} Dt\right) \qquad 3.3.10$$

Fractional gas loss is used in this study to calculate the diffusion coefficient D but due to the terms of the sum, it is impossible to extract D directly from this equation. To do so, the same method as Fechtig & Kalbitzer, 1966 is used to approximate the f function. First, we express f as a function of α with $\alpha = \sqrt{\frac{Dt}{R^2}}$. The following three functions have been selected to approximate f (as in Fechtig & Kalbitzer, 1966):

$$f = \begin{cases} 1 - \frac{6}{\pi^2} exp(-\pi^2\alpha^2) & for\ f > 0.85 \\ \frac{6}{\sqrt{\pi}}\alpha & for\ f < 0.10 \\ \frac{6}{\sqrt{\pi}}\alpha - 3\alpha^2 & for\ 0.10 < f < 0.85 \end{cases} \qquad 3.3.11$$

These functions are plotted in Figure 3.7 showing a good approximation of f.

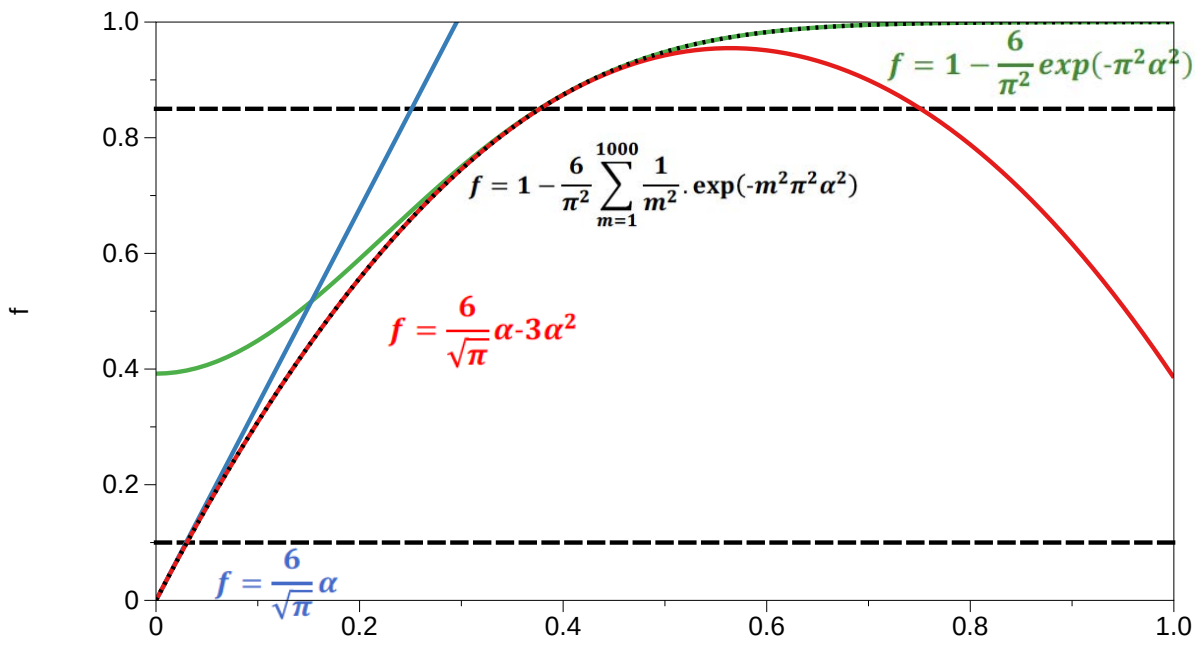

Figure 3.7 : Plot of f approximations for 0<α<1. The initial concentration profile is homogeneous.

3.1.3. Calculation of D/R² equations

Using the approximations given in equation 3.3.11, one can estimate D from f. Nevertheless, during step heating experiments, temperature and initial conditions change between two steps. It is why we cannot use these equations as they are, and need to apply them

at the two boundaries of each step, between the beginning at the time t_1 with a fractional gas loss F_1 and at the time t_2 with a fractional gas loss F_2, with a constant diffusion coefficient for each step.

- For f>0.85:

$$F_1 = 1 - \frac{6}{\pi^2} exp\left(-\pi^2 \frac{Dt_1}{R^2}\right) \Leftrightarrow 1 - F_1 = \frac{6}{\pi^2} exp\left(-\pi^2 \frac{Dt_1}{R^2}\right) \quad 3.3.12$$

$$F_2 = 1 - \frac{6}{\pi^2} exp\left(-\pi^2 \frac{Dt_2}{R^2}\right) \Leftrightarrow 1 - F_2 = \frac{6}{\pi^2} exp\left(-\pi^2 \frac{Dt_2}{R^2}\right) \quad 3.3.13$$

By dividing the equation 3.3.12 by the equation 3.3.13, it yields:

$$\frac{1 - F_1}{1 - F_2} = \exp\left(-\pi^2 \frac{D(t_1 - t_2)}{R^2}\right) \Leftrightarrow \frac{D}{R^2} = \frac{1}{\pi^2 (t_2 - t_1)} \ln\left(\frac{1 - F_1}{1 - F_2}\right) \quad 3.3.14$$

- For f<0.10:

$$F_1 = \left(\frac{6}{\sqrt{\pi}}\right) \sqrt{\frac{Dt_1}{R^2}} \Leftrightarrow F_1^2 = \left(\frac{36}{\pi}\right) . \left(\frac{Dt_1}{R^2}\right) \quad 3.3.15$$

$$F_2 = \left(\frac{6}{\sqrt{\pi}}\right) \sqrt{\frac{Dt_2}{R^2}} \Leftrightarrow F_2^2 = \left(\frac{36}{\pi}\right) . \left(\frac{Dt_2}{R^2}\right) \quad 3.3.16$$

By subtracting the equation 3.3.15 by the equation 3.3.16, it yields:

$$F_1^2 - F_2^2 = \left(\frac{36}{\pi}\right) . \left[\frac{D(t_1 - t_2)}{R^2}\right] \Leftrightarrow \frac{D}{R^2} = \frac{\pi}{36} . \frac{(F_1^2 - F_2^2)}{(t_1 - t_2)} \quad 3.3.17$$

- For 0.10<f<0.85, we first have to resolve α in this equation:

$$f = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \alpha - 3\alpha^2 \Leftrightarrow 3\alpha^2 - \frac{6}{\sqrt{\pi}} \alpha + f = 0 \quad 3.3.18$$

A quadratic equation is obtained with a discriminant $\Delta = \frac{36}{\pi} - 12\mathrm{f}$ and with the roots:

$$\alpha_1 = \frac{\frac{6}{\sqrt{\pi}} - \sqrt{\frac{36}{\pi} - 12f}}{6} = \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{\pi}{3} f}}{\sqrt{\pi}} \quad 3.3.19$$

$$\alpha_2 = \frac{\frac{6}{\sqrt{\pi}} + \sqrt{\frac{36}{\pi} - 12f}}{6} = \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{\pi}{3} f}}{\sqrt{\pi}} \quad 3.3.20$$

When f increases, α has to increase so the only root available is α_1. Which means that:

$$\frac{Dt}{R^2} = \frac{1}{\pi} . \left(1 - 2\sqrt{1 - \frac{\pi}{3} f} + 1 - \frac{\pi}{3} f\right) = \frac{2}{\pi} - \frac{2}{\pi} \sqrt{1 - \frac{\pi}{3} f} - \frac{1}{3} f \quad 3.3.21$$

And the following equations are obtained:

$$\frac{Dt_1}{R^2} = \frac{2}{\pi} - \frac{2}{\pi}\sqrt{1 - \frac{\pi}{3}F_1} - \frac{1}{3}F_1 \qquad 3.3.22$$

$$\frac{Dt_2}{R^2} = \frac{2}{\pi} - \frac{2}{\pi}\sqrt{1 - \frac{\pi}{3}F_2} - \frac{1}{3}F_2 \qquad 3.3.23$$

By subtracting the equation 3.3.22 by the equation 3.3.23, it yields:

$$\frac{D(t_1 - t_2)}{R^2} = \frac{1}{3}(F_2 - F_1) + \frac{2}{\pi}\left(\sqrt{1 - \frac{\pi}{3}F_2} - \sqrt{1 - \frac{\pi}{3}F_1}\right)$$

$$\Leftrightarrow \frac{D}{R^2} = \frac{1}{(t_1 - t_2)}.\left[\frac{1}{3}(F_2 - F_1) + \frac{2}{\pi}\left(\sqrt{1 - \frac{\pi}{3}F_2} - \sqrt{1 - \frac{\pi}{3}F_1}\right)\right] \qquad 3.3.24$$

To conclude, for any value of f, it is possible to calculate D/R^2 in the case when the initial concentration is homogeneous in the considered solid. The main question is if it is possible to determine the same type of equations in the case of another approximation on the initial concentration profile. The same method will be applied to test this hypothesis.

3.2. Heterogeneous initial concentration: linear function with C_0=0: C(r,0)=s.r

3.2.1. Evolution of concentration profiles with time during degassing experiment

For this case, the initial and boundary conditions are:

(1) $u(r,t) = s.r^2$ for t=0

(2) $u(r,t) = 0$ for r=0

(3) $u(r,t) = 0$ for r=R with R, the radius of the sample

With (2) and (3) we can conclude that E=0 and $\lambda = \frac{m\pi}{R}$. It yields:

$$u(r,t) = \sum_{m=1}^{1000} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right).\exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2}Dt\right) \qquad 3.3.25$$

The boundary condition (1) can be rewritten:

$$s\,r\,r = \sum_{m=1}^{1000} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right) \qquad 3.3.26$$

To resolve Am, the method is the same as the one used to resolve the equation 3.2.1. By multiplying the two sides of the equation by $\sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)$ and by integrating according to r between 0 and R, it yields:

$$\int_0^R s\, r^2 \sin\left(\frac{p\pi}{R} r\right) dr = \int_0^R \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) \sin\left(\frac{p\pi}{R} r\right) dr \qquad 3.3.27$$

For the left-hand side, after two integrations by parts, the equation becomes:

$$\int_0^R s\, r^2 \sin\left(\frac{p\pi}{R} r\right) dr = \frac{sR^3}{p^3\pi^3}\left[-p^2\pi^2(-1)^p + 2(-1)^p - 2\right] \qquad 3.3.28$$

For the right-hand side, and since the integral of a sum is equal to the sum of the integrals, then:

$$\int_0^R \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) \sin\left(\frac{p\pi}{R} r\right) dr = \sum_{m=1}^{\infty} A_m \int_0^R \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) \sin\left(\frac{p\pi}{R} r\right) dr \qquad 3.3.29$$

and the equation 3.2.3 gives:

$$\int_0^R \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) \sin\left(\frac{p\pi}{R} r\right) dr = \begin{cases} 0 & for\ m \neq p \\ \frac{R}{2} & for\ m = p \end{cases}$$

Therefore, the right-hand side of the equation is:

$$\int_0^R \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) \sin\left(\frac{p\pi}{R} r\right) dr = \begin{cases} 0 & for\ m \neq p \\ \frac{R}{2}\sum_{m=1}^{\infty} A_m & for\ m = p \end{cases} \qquad 3.3.30$$

For the same reasons as the equation 3.2.4, the general solution for m = p, is:

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{sR^3}{m^3\pi^3}\left[-m^2\pi^2(-1)^m + 2(-1)^m - 2\right] = \frac{R}{2}\sum_{m=1}^{\infty} A_m \qquad 3.3.31$$

$$A_m = \frac{2sR^2}{\pi^3 m^3}\left[-m^2\pi^2(-1)^m + 2(-1)^m - 2\right] \qquad 3.3.32$$

The solution for the concentration profile is deduced:

$$C(r,t) = \frac{2sR^2}{\pi^3 r}\sum_{m=1}^{1000} \frac{\left[-m^2\pi^2(-1)^m + 2(-1)^m - 2\right]}{m^3} \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) . \exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right) \qquad 3.3.33$$

To calculate the concentration at r=0, the limit when r→0 is calculated. When r→0, $\frac{m\pi}{R} r \rightarrow 0$; and it is known that when x→0, sin $(x) \sim x$. So, when r→0, $sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) \sim \frac{m\pi}{R} r$. It yields:

$$C(0,t) = \frac{2sR}{\pi^2}\sum_{m=1}^{1000} \frac{\left[-m^2\pi^2(-1)^m + 2(-1)^m - 2\right]}{m^2} . \exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right) \qquad 3.3.34$$

The concentration profiles are plotted in Figure 3.8 with R=50µm, s=C_s/R, and D=2.11.10^{-13} m.s^{-2} corresponding to a diffusion coefficient at 1000K for He in olivine from Blard *et al.* (2008).

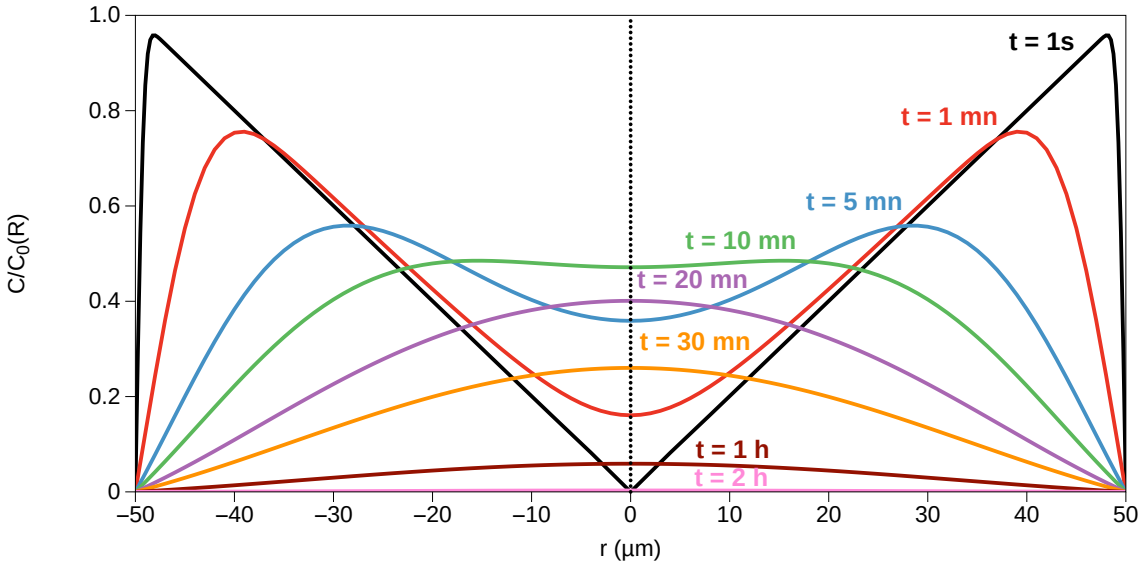

Figure 3.8 : Evolution of concentration profiles with time along a sample with a radius of 50 µm during a degassing experiment at 1000 K. The initial concentration profile is described as a linear function with C_0=0.

First, the species diffuses to the core and the rim, which yields to a significant decreasing of the fractional gas loss compared to a homogeneous initial concentration. After 10 min of annealing, the core concentration reaches a maximum value and the species diffuses only toward the rim.

3.2.2. Calculation of fractional gas loss

To calculate the fractional gas loss, we need to solve:

$$M_0 = \int_0^R 4\pi r^2 C_0(r)dr = \int_0^R 4\pi s r^3 dr = \pi s R^4 \qquad 3.3.35$$

The same thing is done for the time t and after an integration by parts, M_t is obtained:

$$M_t = \int_0^R 4\pi r^2 C(r) dr$$

$$= 4\pi \int_0^R \frac{2sR^2}{\pi^3} r \sum_{m=1}^{1000} \frac{[-m^2\pi^2(-1)^m + 2(-1)^m - 2]}{m^3} \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) . \exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right) d$$

$$= -\frac{8sR^4}{\pi^3} \sum_{m=1}^{1000} \frac{[-m^2\pi^2(-1)^m + 2(-1)^m - 2]}{m^3} . \frac{(-1)^m}{m} . \exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right) \quad 3.3.36$$

By replacing it in the expression of f, we obtain:

$$f = 1 - \frac{8}{\pi^4} \sum_{m=1}^{1000} \frac{[m^2\pi^2 - 2 + 2(-1)^m]}{m^4} . \exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right) \quad 3.3.37$$

As in the case with a homogeneous initial concentration, $\alpha = \sqrt{\frac{Dt}{R^2}}$ is taken to approximate f. It is assumed that for f>0.80, the function can be estimated by calculating the first member of the sum. For f<0.10, f can be approximated by a linear function f = xα and for 0.10<f<0.80, by a parabolic function, f = yα - zα^2 by similarity with the previous case.

The parameters x, y and z have to be chosen to perfectly fit the f function. To quantify this fit, the MSE (Mean Square Error) has been calculated for each x, y and z between 1 and 20. The MSE can be expressed by:

$$MSE = \frac{\sum_\alpha \left(f(\alpha) - f_{app}(\alpha)\right)^2}{n} \quad 3.3.38$$

with f_{app} is the function which approximates f, and n is the number of points which are chosen to calculate the MSE. A Matlab macro has been coded with n=100 so α varies with a step of 0.01 between 0 and 1. By varying x, y and z from 1 to 20 with a step of 0.1, the best solutions have been found by minimizing the MSE. The following approximations for f are given below with a MSE of 5.84 x 10^{-6}:

$$f = \begin{cases} 1 - \frac{8(\pi^2 - 4)}{\pi^4} exp(-\pi^2\alpha^2) & for\ f > 0.80 \\ 4.4\alpha & for\ f < 0.10 \\ 4.3\alpha - 5.6\alpha^2 & for\ \ 0.10 < f < 0.80 \end{cases} \quad 3.3.39$$

These functions are plotted in Figure 3.9 showing a good approximation of f.

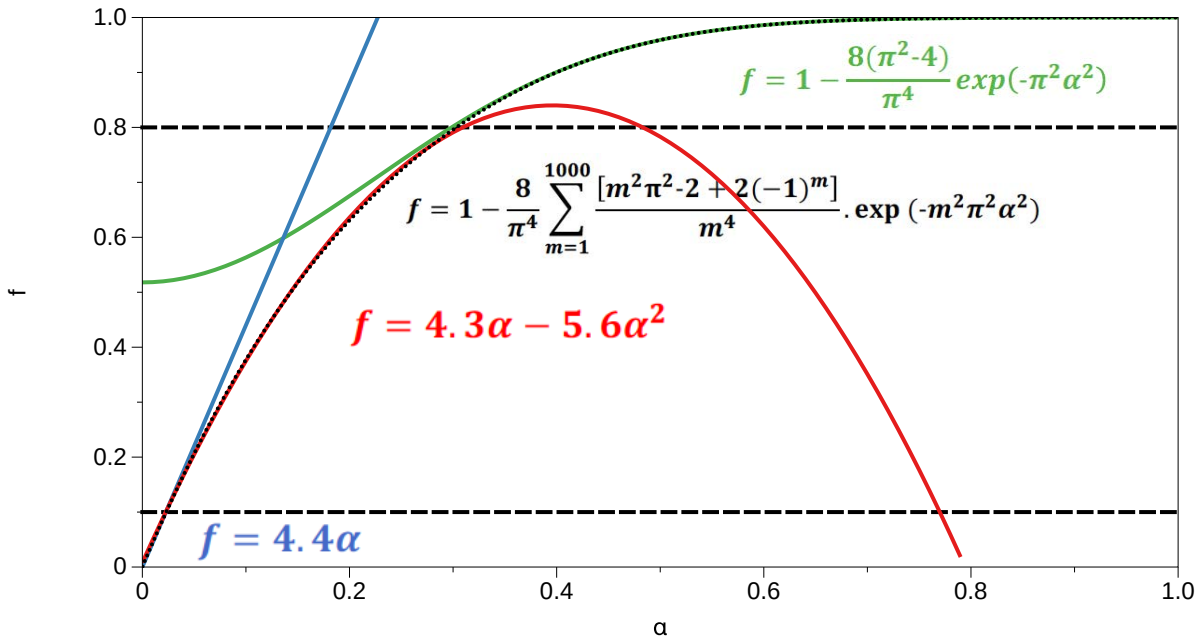

Figure 3.9 : Approximations of f for 0<α<1. The heterogeneous initial concentration profile is described as a linear function with C_0=0.

3.2.3. Calculation of D/R² equations

For the same reasons as exposed in the calculation with a homogeneous initial concentration, we calculate the equations between the time t_1 and the time t_2 (i.e., the beginning and the end of a heating step).

- For f>0.80:

$$F_1 = 1 - \frac{8(\pi^2-4)}{\pi^4} exp\left(-\pi^2\frac{Dt_1}{R^2}\right) \Leftrightarrow 1 - F_1 = \frac{8(\pi^2-4)}{\pi^4} exp\left(-\pi^2\frac{Dt_1}{R^2}\right) \qquad 3.3.40$$

$$F_2 = 1 - \frac{8(\pi^2-4)}{\pi^4} exp\left(-\pi^2\frac{Dt_2}{R^2}\right) \Leftrightarrow 1 - F_2 = \frac{8(\pi^2-4)}{\pi^4} exp\left(-\pi^2\frac{Dt_2}{R^2}\right) \qquad 3.3.41$$

By dividing the equation 3.3.40 by the equation 3.3.41, it yields:

$$\frac{1-F_1}{1-F_2} = \exp\left(-\pi^2\frac{D(t_1-t_2)}{R^2}\right) \Leftrightarrow \frac{D}{R^2} = \frac{1}{\pi^2(t_2-t_1)}\ln\left(\frac{1-F_1}{1-F_2}\right) \qquad 3.3.42$$

- For f<0.10:

$$F_1 = 4.4\sqrt{\frac{Dt_1}{R^2}} \Leftrightarrow \frac{F_1^2}{19.36} = \frac{Dt_1}{R^2} \qquad 3.3.43$$

$$F_2 = 4.4\sqrt{\frac{Dt_2}{R^2}} \Leftrightarrow \frac{F_2^2}{19.36} = \frac{Dt_2}{R^2} \qquad 3.3.44$$

By subtracting the equation 3.3.43 by the equation 3.3.45, we obtain:

$$\frac{F_1^2 - F_2^2}{19.36} = \frac{D(t_1 - t_2)}{R^2} \Leftrightarrow \frac{D}{R^2} = \frac{F_1^2 - F_2^2}{19.36\,.\,(t_1 - t_2)} \qquad 3.3.45$$

- For 0.10<f<0.80, we first have to resolve α in this equation:

$$f = 4.3\alpha - 5.6\alpha^2 \Leftrightarrow 5.6\alpha^2 - 4.3\alpha + f = 0 \qquad 3.3.46$$

A quadratic equation is obtained with a discriminant $\Delta = 18.49 - 22.4f$ and with the only physically available root:

$$\alpha = \frac{4.3 - \sqrt{18.49 - 22.4f}}{11.2} \qquad 3.3.47$$

Which means that:

$$\frac{Dt}{R^2} = 0.2948 - 0.06856\sqrt{18.49 - 22.4f} - 0.1786f \qquad 3.3.48$$

Therefore, the two following equations are obtained by applying the equation 3.3.48 at t_1 and t_2:

$$\frac{Dt_1}{R^2} = 0.2948 - 0.06856\sqrt{18.49 - 22.4F_1} - 0.1786F_1 \qquad 3.3.49$$

$$\frac{Dt_2}{R^2} = 0.2948 - 0.06856\sqrt{18.49 - 22.4F_2} - 0.1786F_2 \qquad 3.3.50$$

By subtracting the equation 3.3.49 by the equation 3.3.50, it yields:

$$\frac{D(t_1 - t_2)}{R^2} = 0.1786(F_2 - F_1) + 0.06856\left(\sqrt{18.49 - 22.4F_2} - \sqrt{18.49 - 22.4F_1}\right)$$

$$\Leftrightarrow \frac{D}{R^2} = \frac{0.1786(F_2 - F_1) + 0.06856\left(\sqrt{18.49 - 22.4F_2} - \sqrt{18.49 - 22.4F_1}\right)}{(t_1 - t_2)} \qquad 3.3.51$$

When the heterogeneous initial concentration profile is described as a linear function with C_0=0, it is also possible to determine D/R^2.

3.3. Heterogeneous initial concentration profile: a linear function with $C_0 \neq 0$: C(r,0)=ar+b

3.3.1.Evolution of concentration profile with time during degassing experiment

For this case, the initial and boundary conditions are:

(1) $u(r,t) = a.r^2 + b.r$ for t=0

(2) $u(r,t) = 0$ for r=0

(3) $u(r,t) = 0$ for r=R with R, the radius of the sample

Using (2) and (3) we can conclude that E=0 and $\lambda = \frac{m\pi}{R}$, it yields:

$$u(r,t) = \sum_{m=1}^{1000} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right).\exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2}Dt\right) \qquad 3.3.52$$

The boundary condition (1) can be rewritten:

$$a.r^2 + b.r = \sum_{m=1}^{1000} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right) \qquad 3.3.53$$

To solve A_m, the method is the same as for equation 3.2.1. By multiplying the two sides of the equation by $\sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)$ and by integrating them according to r between 0 and R, we obtain:

$$\int_0^R a\,r^2 \sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)dr + \int_0^R b\,r \sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)dr = \int_0^R \sum_{m=1}^{1000} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right)\sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)dr \qquad 3.3.54$$

For the right-hand side of the equation, and using the equation 3.2.3, it yields for m=p:

$$\int_0^R \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right)\sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)dr = \frac{R}{2}\sum_{m=1}^{1000} A_m \qquad 3.3.55$$

For the left-hand side of the equation, we know from the equation 3.3.28 that:

$$\int_0^R a\,r^2 \sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)dr = \frac{aR^3}{p^3\pi^3}[-p^2\pi^2(-1)^p + 2(-1)^p - 2] \qquad 3.3.56$$

and given the equation 3.3.3:

$$\int_0^R b\,r \sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)dr = -\frac{bR^2}{\pi}.\frac{(-1)^p}{p} \qquad 3.3.57$$

and for m=p, it yields:

$$\sum_{m=1}^{1000} \frac{aR^3}{m^3\pi^3}[-m^2\pi^2(-1)^m + 2(-1)^m - 2] - \frac{bR^2}{\pi}.\frac{(-1)^m}{m} = \frac{R}{2}\sum_{m=1}^{1000} A_m \qquad 3.3.58$$

The general solution is:

$$\frac{2aR^2}{m^3\pi^3}[-m^2\pi^2(-1)^m + 2(-1)^m - 2] - \frac{2bR}{\pi}.\frac{(-1)^m}{m} = A_m \qquad 3.3.59$$

The solution for the concentration profile is:

$$C(r,t) = \frac{2R}{\pi r}\sum_{m=1}^{1000}\left[\frac{aR}{\pi^2}\frac{[-m^2\pi^2(-1)^m + 2(-1)^m - 2]}{m^3} - b.\frac{(-1)^m}{m}\right]\sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right).\exp\left(-\frac{m^2\pi^2Dt}{R^2}\right) \qquad 3.3.60$$

Then, we can solve b and a as follow:

$$b = C_0(0) = C_0 \qquad 3.3.61$$

$$C_s = C_0(R) = aR + C_0 \;\Leftrightarrow a = \frac{C_s - C_0}{R} \qquad 3.3.62$$

and by taking $\beta = \frac{C_0}{C_s}$, the following equation is obtained:

$$\frac{C(r,t)}{C_s} = \frac{2R}{\pi r}\sum_{m=1}^{1000}\left[\frac{1-\beta}{\pi^2}\frac{[-m^2\pi^2(-1)^m + 2(-1)^m - 2]}{m^3} - \beta.\frac{(-1)^m}{m}\right]\sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right).\exp\left(-\frac{m^2\pi^2Dt}{R^2}\right) \qquad 3.3.63$$

To calculate the concentration at r=0, the limit when r→0 is calculated. When r→0, $\frac{m\pi}{R}r \rightarrow 0$; and it is known that when x→0, sin $(x) \sim x$. Therefore, when r→0, $sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right) \sim \frac{m\pi}{R}r$, it yields:

$$\frac{C(0,t)}{C_s} = 2\sum_{m=1}^{1000}\left[\frac{1-\beta}{\pi^2}\frac{[-m^2\pi^2(-1)^m + 2(-1)^m - 2]}{m^2} - \beta.(-1)^m\right].\exp\left(-\frac{m^2\pi^2Dt}{R^2}\right) \qquad 3.3.64$$

These concentration profiles are plotted in Figure 3.10 with R=50 µm, β=0.5, and D=2.11.10^{-13} m.s^{-2} corresponding to a diffusion coefficient at 1000K for He in olivine given from Blard *et al.* (2008).

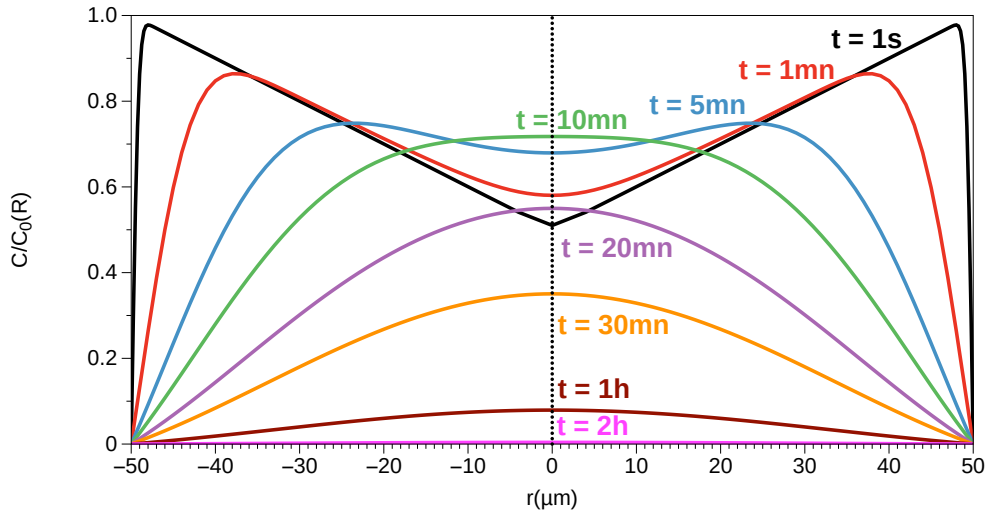

Figure 3.10 : Evolution of concentration profiles with time along a solid with a radius of 50 µm during a degassing experiment at 1000K. The heterogeneous initial concentration profile is a linear function with $C_0 \neq 0$.

The diffusive species has the same behavior as in the previous case and the fractional gas loss is bracketed between the two previous cases with a homogeneous initial concentration and with a gradient-like initial concentration.

3.3.2. Calculation of fractional gas loss

To calculate the fractional gas loss, we follow:

$$M_0 = \int_0^R 4\pi r^2 (ar + b) dr = \int_0^R 4\pi a r^3 dr + \int_0^R 4\pi b r^2 dr \qquad 3.3.65$$

By replacing the equation 3.3.64 in the equation 3.3.65, it yields:

$$M_0 = a\pi R^4 + \frac{4}{3}\pi b R^3 = \pi R^3 \left(C_S + \frac{1}{3} C_0\right) \qquad 3.3.66$$

By applying the same method, M_t is obtained:

$$M_t = \int_0^R 4\pi r^2 \frac{2R}{\pi r} \sum_{m=1}^{1000} \left[\frac{aR}{\pi^2} \frac{[-m^2\pi^2(-1)^m + 2(-1)^m - 2]}{m^3} - b.\frac{(-1)^m}{m}\right] \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right).\exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right) dr$$

$$= 8R \sum_{m=1}^{1000} \left[\frac{aR}{\pi^2} \frac{[-m^2\pi^2(-1)^m + 2(-1)^m - 2]}{m^3} - b.\frac{(-1)^m}{m}\right].\exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right).\int_0^R r \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) dr$$

$$= 8R \sum_{m=1}^{1000} \left[\frac{aR}{\pi^2} \frac{[-m^2\pi^2(-1)^m + 2(-1)^m - 2]}{m^3} - b.\frac{(-1)^m}{m}\right].\left[\frac{-R^2}{m\pi}(-1)^m\right] \exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right)$$

3.3.67

$$M_t = \frac{8R^3}{\pi}\sum_{m=1}^{1000}\left[\frac{aR}{\pi^2}\frac{[m^2\pi^2 - 2 + 2(-1)^m]}{m^4} + b.\frac{1}{m^2}\right].\exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right)$$

By replacing the equation 3.3.64 in the equation 3.3.67, it yields:

$$M_t = \frac{8R^3}{\pi}\sum_{m=1}^{1000}\left[\frac{C_s - C_0}{\pi^2}\frac{[m^2\pi^2 - 2 + 2(-1)^m]}{m^4} + \frac{C_0}{m^2}\right].\exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right) \qquad 3.3.68$$

Henceforth, we can calculate f, the fractional gas loss:

$$f = \frac{M_0 - M_t}{M_0}$$

$$= \frac{\pi R^3\left(C_S + \frac{1}{3}C_0\right) - \frac{8R^3}{\pi}\sum_{m=1}^{1000}\left[\frac{C_s - C_0}{\pi^2}\frac{[m^2\pi^2 - 2 + 2(-1)^m]}{m^4} + \frac{C_0}{m^2}\right].\exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right)}{\pi R^3\left(C_S + \frac{1}{3}C_0\right)}$$

$$= 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{m=1}^{1000}\left[\left(\frac{C_s - C_0}{\pi^2\left(C_S + \frac{1}{3}C_0\right)}\right)\frac{[m^2\pi^2 - 2 + 2(-1)^m]}{m^4} + \frac{C_0}{m^2\left(C_S + \frac{1}{3}C_0\right)}\right].\exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right)$$

$$f = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{m=1}^{1000}\left[\left(\frac{1-\beta}{\pi^2\left(1 + \frac{1}{3}\beta\right)}\right)\frac{[m^2\pi^2 - 2 + 2(-1)^m]}{m^4} + \frac{\beta}{m^2\left(1 + \frac{1}{3}\beta\right)}\right].\exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right) \qquad 3.3.69$$

To simplify the expression of f, the following equations are used:

$$g_{homogeneous} = 1 - f_{homogeneous} = \frac{6}{\pi^2}\sum_{m=1}^{1000}\frac{1}{m^2}.\exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2}Dt\right) \qquad 3.3.70$$

$$g_{gradient} = 1 - f_{gradient} = \frac{8}{\pi^4}\sum_{m=1}^{1000}\frac{[m^2\pi^2 - 2 + 2(-1)^m]}{m^4}.\exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right) \qquad 3.3.71$$

We can rewrite f as follow:

$$f = 1 - \frac{4}{3}\left(\frac{\beta}{1 + \frac{1}{3}\beta}\right)g_{homogeneous} - \left(\frac{1-\beta}{1 + \frac{1}{3}\beta}\right)g_{gradient} \qquad 3.3.72$$

And by taking $\gamma = \frac{4}{3}\left(\frac{\beta}{1+\frac{1}{3}\beta}\right)$ and $\delta = \left(\frac{1-\beta}{1+\frac{1}{3}\beta}\right)$, it yields:

$$f = 1 - \gamma.g_{homogeneous} - \delta.g_{gradient} \qquad 3.3.73$$

For the same reasons as in the case of an homogeneous initial concentration, $\alpha = \sqrt{\frac{Dt}{R^2}}$ is taken to approximate f by three different functions using the approximations of $g_{homogeneous}$ and $g_{gradient}$ obtained in part 3.1.2 and 3.2.2:

$$f = \begin{cases} 1 - \left[\gamma.\frac{6}{\pi^2} + \delta.\frac{8(\pi^2-4)}{\pi^4}\right] exp(-\pi^2\alpha^2) & for\ f > 0.80 \\ \gamma.\left(\frac{6}{\sqrt{\pi}}\alpha\right) + \delta.(4.4\alpha) & for\ f < 0.10 \\ \gamma.\left(\frac{6}{\sqrt{\pi}}\alpha - 3\alpha^2\right) + \delta.(4.3\alpha - 5.6\alpha^2) & for\ \ 0.10 < f < 0.80 \end{cases} \quad 3.3.74$$

These functions are plotted in Figure 3.11 with β=0.5, showing a good approximation of f.

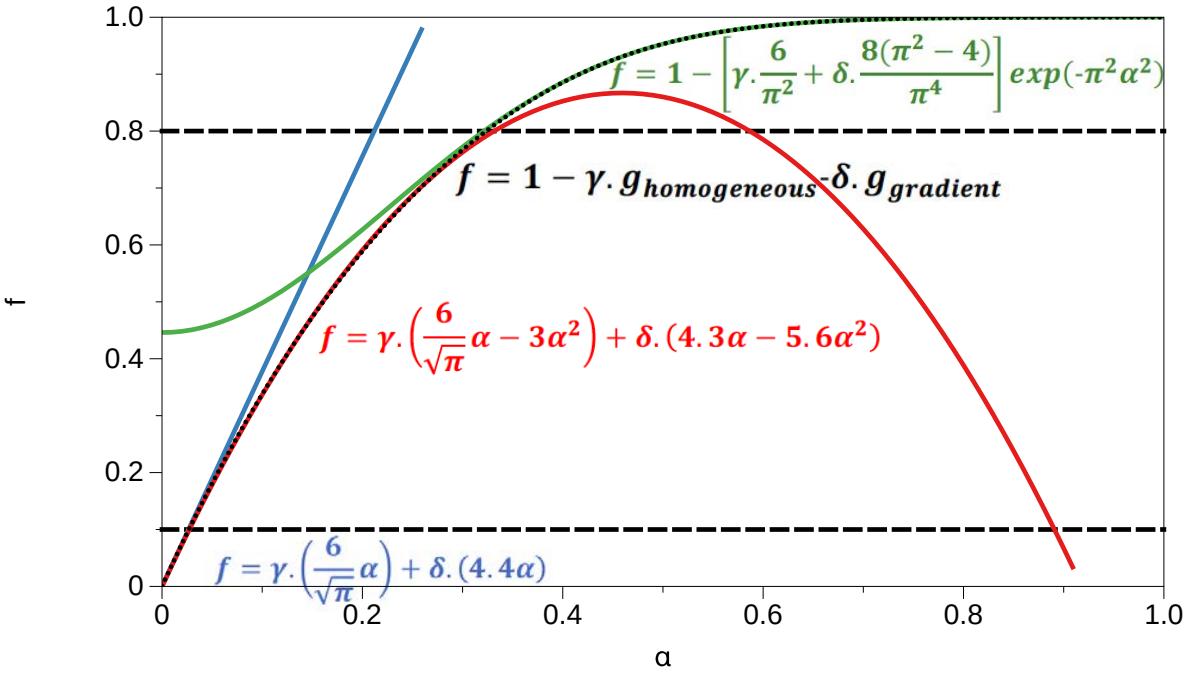

Figure 3.11 : Approximations of f for 0<α<1. The heterogeneous initial concentration profile is a linear function with $C_0 \neq 0$.

3.3.3. Calculation of D/R² equations

The next step is the calculation of these equations between the times t_1 and t_2 as the ones exposed in the homogeneous case.

- For f>0.80:

$$F_1 = 1 - \left[\gamma.\frac{6}{\pi^2} + \delta.\frac{8(\pi^2-4)}{\pi^4}\right] exp\left(-\frac{\pi^2 D t_1}{R^2}\right)$$

$$\Leftrightarrow 1 - F_1 = \left[\gamma.\frac{6}{\pi^2} + \delta.\frac{8(\pi^2-4)}{\pi^4}\right] exp\left(-\frac{\pi^2 D t_1}{R^2}\right) \quad 3.3.75$$

$$F_2 = 1 - \left[\gamma.\frac{6}{\pi^2} + \delta.\frac{8(\pi^2-4)}{\pi^4}\right] exp\left(-\frac{\pi^2 D t_2}{R^2}\right)$$

$$\Leftrightarrow 1 - F_2 = \left[\gamma.\frac{6}{\pi^2} + \delta.\frac{8(\pi^2 - 4)}{\pi^4}\right] exp\left(-\frac{\pi^2 D t_2}{R^2}\right) \qquad 3.3.76$$

By dividing the equation 3.3.75 by the equation 3.3.76, then:

$$\frac{1 - F_1}{1 - F_2} = \exp\left(-\pi^2 \frac{D(t_1 - t_2)}{R^2}\right) \Leftrightarrow \frac{D}{R^2} = \frac{1}{\pi^2(t_2 - t_1)} \ln\left(\frac{1 - F_1}{1 - F_2}\right) \qquad 3.3.77$$

- For f<0.10:

$$F_1 = \gamma.\left(\frac{6}{\sqrt{\pi}}.\sqrt{\frac{Dt_1}{R^2}}\right) + \delta.\left(4.4.\sqrt{\frac{Dt_1}{R^2}}\right) \Leftrightarrow \frac{Dt_1}{R^2} = \frac{F_1^2}{\left(\frac{6\gamma}{\sqrt{\pi}} + 4.4\delta\right)^2} \qquad 3.3.78$$

$$F_2 = \gamma.\left(\frac{6}{\sqrt{\pi}}.\sqrt{\frac{Dt_2}{R^2}}\right) + \delta.\left(4.4.\sqrt{\frac{Dt_2}{R^2}}\right) \Leftrightarrow \frac{Dt_2}{R^2} = \frac{F_2^2}{\left(\frac{6\gamma}{\sqrt{\pi}} + 4.4\delta\right)^2} \qquad 3.3.79$$

By subtracting the equation 3.3.78 to the equation 3.3.79, it yields:

$$\frac{D}{R^2}(t_1 - t_2) = \frac{(F_1^2 - F_2^2)}{\left(\frac{6\gamma}{\sqrt{\pi}} + 4.4\delta\right)^2} \Leftrightarrow \frac{D}{R^2} = \frac{(F_1^2 - F_2^2)}{(t_1 - t_2).\left(\frac{6\gamma}{\sqrt{\pi}} + 4.4\delta\right)^2} \qquad 3.3.80$$

- For 0.10<f<0.80:

$$f = \gamma.\left(\frac{6}{\sqrt{\pi}}\alpha - 3\alpha^2\right) + \delta.(4.3\alpha - 5.6\alpha^2)$$

$$\Leftrightarrow (-3\gamma - 5.6\delta)\alpha^2 + \left(\frac{6\gamma}{\sqrt{\pi}} + 4.3\delta\right)\alpha - f = 0 \qquad 3.3.81$$

A quadratic equation is obtained with a discriminant Δ:

$$\Delta = \frac{36\gamma^2}{\pi} + \frac{51.6\delta\gamma}{\sqrt{\pi}} + 18.49\delta^2 - (12\gamma + 22.4\delta).f \qquad 3.3.82$$

By taking $X = \frac{36\gamma^2}{\pi} + \frac{51.6\delta\gamma}{\sqrt{\pi}} + 18.49\delta^2$, the following discriminant is obtained:

$$\Delta = X - f.(12\gamma + 22.4\delta) \qquad 3.3.83$$

The root of the quadratic equation which is physically correct is:

$$\alpha = \frac{\frac{6\gamma}{\sqrt{\pi}} + 4.3\delta - \sqrt{X - f.(12\gamma + 22.4\delta)}}{6\gamma + 11.2\delta} \qquad 3.3.84$$

Then:

$$\alpha^2 = \frac{\left(\frac{6\gamma}{\sqrt{\pi}} + 4.3\delta\right)^2 - 2.\left(\frac{6\gamma}{\sqrt{\pi}} + 4.3\delta\right).\sqrt{X - f.(12\gamma + 22.4\delta)} + X - f.(12\gamma + 22.4\delta)}{(6\gamma + 11.2\delta)^2} \qquad 3.3.85$$

By applying the equation 3.3.85 at the time t_1 and the time t_2, then:

$$\frac{Dt_1}{R^2} = \frac{\left(\frac{6\gamma}{\sqrt{\pi}} + 4.3\delta\right)^2 - 2.\left(\frac{6\gamma}{\sqrt{\pi}} + 4.3\delta\right).\sqrt{X - F_1.(12\gamma + 22.4\delta)} + X - F_1.(12\gamma + 22.4\delta)}{(6\gamma + 11.2\delta)^2} \quad 3.3.86$$

$$\frac{Dt_2}{R^2} = \frac{\left(\frac{6\gamma}{\sqrt{\pi}} + 4.3\delta\right)^2 - 2.\left(\frac{6\gamma}{\sqrt{\pi}} + 4.3\delta\right).\sqrt{X - F_2.(12\gamma + 22.4\delta)} + X - F_2.(12\gamma + 22.4\delta)}{(6\gamma + 11.2\delta)^2} \quad 3.3.87$$

By subtracting the equation 3.3.86, by the equation 3.3.87 and rearranging this equation, D/R^2 can be calculated:

$$\frac{D}{R^2} = \frac{2.\left(\frac{6\gamma}{\sqrt{\pi}} + 4.3\delta\right).\left[\sqrt{X - F_2.(12\gamma + 22.4\delta)} - \sqrt{X - F_1.(12\gamma + 22.4\delta)}\right] + (F_2 - F_1).(12\gamma + 22.4\delta)}{(t_1 - t_2).(6\gamma + 11.2\delta)^2} \quad 3.3.88$$

The diffusion coefficient can be calculated as a function of R. The next part of our development will consist in calculating these formulas for the case where the initial concentration profile is a zero function for $0<r<r_1$ and a linear function for $r_1<r<R$.

3.4. Heterogeneous initial concentration profile (zoned): zero function for $0<r<r_1$ and a linear function for $r_1<r<R$

3.4.1. Evolution of concentration profile with time during degassing experiment

This initial concentration profile can be expressed as follow:

$$C(r,0) = \begin{cases} 0 & for\ r < r_1 \\ \left(\frac{r - r_1}{R - r_1}\right) C_s & for\ r > r_1 \end{cases} \quad 3.3.89$$

The initial and boundary conditions are:

(1) $u(r,t) = C(r,0).r$ for t=0

(2) $u(r,t) = 0$ for r=0

(3) $u(r,t) = 0$ for r=R with R, the radius of the sample

With (2) and (3), then E=0 and $\lambda = \frac{m\pi}{R}$, it yields:

$$u(r,t) = \sum_{m=1}^{1000} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right).\exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2} Dt\right) \quad 3.3.90$$

The boundary condition (1) can be rewritten:

$$C(r,0).r = \sum_{m=1}^{1000} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R} r\right) \quad 3.3.91$$

To resolve A_m, the method is the same as the one used to resolve the equation 3.2.1. By multiplying both sides of the equation by $\sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)$ and by integrating them according to r between 0 and R, then:

$$\int_0^R C(r,0).r.\sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)dr = \int_0^R \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right)\sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)dr \qquad 3.3.92$$

The right-hand side of the equation is:

$$\int_0^R \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right)\sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)dr = \begin{cases} 0 & for\ m \neq p \\ \frac{R}{2}\sum_{m=1}^{\infty} A_m & for\ m = p \end{cases} \qquad 3.3.93$$

The left-hand side of the equation is obtained by integrating C(r,0) between 0 and r_1 and between r_1 and R:

$$\int_0^R C(r,0).r.\sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)dr = \int_0^{r_1} 0.r.\sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)dr + \int_{r_1}^R \left(\frac{r-r_1}{R-r_1}\right)C_s.r.\sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)dr$$

$$\Leftrightarrow \int_0^R C(r,0).r.\sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)dr = \left(\frac{C_s}{R-r_1}\right)\int_{r_1}^R r^2\sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)dr - \left(\frac{C_s}{R-r_1}\right)\int_{r_1}^R r_1 r\sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)dr \qquad 3.3.94$$

To ease the calculation, each integral is resolved separately. The first integral gives:

$$\left(\frac{C_s}{R-r_1}\right)\int_{r_1}^R r^2\sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)dr = \left(\frac{C_s}{R-r_1}\right).\left\{\left[-\frac{r^2R}{p\pi}\cos\left(\frac{p\pi r}{R}\right)\right]_{r_1}^R + \frac{2R}{p\pi}\int_{r_1}^R r.\cos\left(\frac{p\pi r}{R}\right)dr\right\}$$

$$= \left(\frac{C_s}{R-r_1}\right).\left\{\frac{r_1^2R}{p\pi}\cos\left(\frac{p\pi r_1}{R}\right) - \frac{R^3}{p\pi}\cos(p\pi) + \frac{2R}{p\pi}\left[\frac{Rr}{p\pi}\sin\left(\frac{p\pi r}{R}\right)\right]_{r_1}^R - \frac{2R}{p\pi}\int_{r_1}^R \frac{R}{p\pi}\sin\left(\frac{p\pi r}{R}\right)dr\right\}$$

$$= \left(\frac{C_s}{R-r_1}\right).\left\{\frac{r_1^2R}{p\pi}\cos\left(\frac{p\pi r_1}{R}\right) - \frac{R^3}{p\pi}(-1)^p - \frac{2R^2r_1}{p^2\pi^2}\sin\left(\frac{p\pi r_1}{R}\right) + \frac{2R^3}{p^3\pi^3}\left[\cos\left(\frac{p\pi r}{R}\right)\right]_{r_1}^R\right\}$$

$$= \left(\frac{C_s}{R-r_1}\right).\left\{\frac{r_1^2R}{p\pi}\cos\left(\frac{p\pi r_1}{R}\right) - \frac{R^3}{p\pi}(-1)^p - \frac{2R^2r_1}{p^2\pi^2}\sin\left(\frac{p\pi r_1}{R}\right) + \frac{2R^3}{p^3\pi^3}\left[(-1)^p - \cos\left(\frac{p\pi r_1}{R}\right)\right]\right\} \qquad 3.3.95$$

By taking $\kappa = \frac{r_1}{R} \Leftrightarrow r_1 = \kappa.R$, the first integral is:

$$\left(\frac{R^2C_s}{\pi.(1-\kappa)}\right).\left\{\frac{\kappa^2}{p}\cos(p\pi\kappa) - \frac{(-1)^p}{p} - \frac{2\kappa}{p^2\pi}\sin(p\pi\kappa) + \frac{2(-1)^p - 2\cos(p\pi\kappa)}{p^3\pi^2}\right\} \qquad 3.3.96$$

The second integral is calculated by using one integration by parts:

$$-\left(\frac{C_s}{R-r_1}\right)\int_{r_1}^R r_1 r\sin\left(\frac{p\pi}{R}r\right)dr = -\left(\frac{r_1C_s}{R-r_1}\right).\left\{\left[-\frac{rR}{p\pi}\cos\left(\frac{p\pi r}{R}\right)\right]_{r_1}^R - \int_{r_1}^R \frac{-R}{p\pi}\cos\left(\frac{p\pi r}{R}\right)dr\right\}$$

$$= -\left(\frac{r_1C_s}{R-r_1}\right).\left\{\frac{-R^2}{p\pi}(-1)^p + \frac{r_1R}{p\pi}\cos\left(\frac{p\pi r_1}{R}\right) + \frac{R^2}{p^2\pi^2}\left[\sin\left(\frac{p\pi r}{R}\right)\right]_{r_1}^R\right\}$$

3.3.97

$$= -\left(\frac{r_1 C_s}{R - r_1}\right).\left\{\frac{-R^2}{p\pi}(-1)^p + \frac{r_1 R}{p\pi}\cos\left(\frac{p\pi r_1}{R}\right) - \frac{R^2}{p^2\pi^2}\sin\left(\frac{p\pi r_1}{R}\right)\right\}$$

By taking $\kappa = \frac{r_1}{R} \Leftrightarrow r_1 = \kappa.R$, the second integral is:

$$\left(\frac{R^2 C_s}{\pi(1-\kappa)}\right).\left\{\kappa.\frac{(-1)^p}{p} - \frac{\kappa^2}{p}\cos(p\pi\kappa) + \frac{\kappa}{p^2\pi}\sin(p\pi\kappa)\right\} \qquad 3.3.98$$

By summing these two integrals, the following expression is deduced:

$$\left(\frac{R^2 C_s}{\pi(1-\kappa)}\right)\left\{\frac{\kappa^2}{p}\cos(p\pi\kappa) - \frac{(-1)^p}{p} - \frac{2\kappa}{p^2\pi}\sin(p\pi\kappa) + \frac{2(-1)^p - 2\cos(p\pi\kappa)}{p^3\pi^2} + \kappa\frac{(-1)^p}{p} - \frac{\kappa^2}{p}\cos(p\pi\kappa) + \frac{\kappa}{p^2\pi}\sin(p\pi\kappa)\right\}$$

$$= \left(\frac{R^2 C_s}{\pi(1-\kappa)}\right).\left\{(\kappa-1).\frac{(-1)^p}{p} - \frac{\kappa}{p^2\pi}\sin(p\pi\kappa) + \frac{2(-1)^p - 2\cos(p\pi\kappa)}{p^3\pi^2}\right\} \qquad 3.3.99$$

Thus, for m=p, the general solution is:

$$\left(\frac{R^2 C_s}{\pi(1-\kappa)}\right).\left\{(\kappa-1).\frac{(-1)^m}{m} - \frac{\kappa}{m^2\pi}\sin(m\pi\kappa) + \frac{2(-1)^m - 2\cos(m\pi\kappa)}{m^3\pi^2}\right\} = A_m\frac{R}{2}$$

$$A_m = \left(\frac{2RC_s}{\pi(1-\kappa)}\right).\left\{(\kappa-1).\frac{(-1)^m}{m} - \frac{\kappa}{m^2\pi}\sin(m\pi\kappa) + \frac{2(-1)^m - 2\cos(m\pi\kappa)}{m^3\pi^2}\right\} \qquad 3.3.100$$

The solution for the concentration profile is:

$$C(r,t) = \left(\frac{2RC_s}{\pi(1-\kappa)r}\right).\sum_{m=1}^{1000}\left\{(\kappa-1).\frac{(-1)^m}{m} - \frac{\kappa}{m^2\pi}\sin(m\pi\kappa) + \frac{2(-1)^m - 2\cos(m\pi\kappa)}{m^3\pi^2}\right\}.\sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right).\exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2}Dt\right) \qquad 3.3.101$$

To calculate the concentration at r=0, the limit when r→0 is calculated. When r→0, $\frac{m\pi}{R}r \rightarrow 0$; and it is known that when x→0, sin $(x) \sim x$. So, when r→0, $sin\left(\frac{m\pi}{R}r\right) \sim \frac{m\pi}{R}r$, it yields:

$$C(0,t) = \left(\frac{2C_s}{(1-\kappa)}\right).\sum_{m=1}^{1000}\left\{(\kappa-1).(-1)^m - \frac{\kappa}{m\pi}\sin(m\pi\kappa) + \frac{2(-1)^m - 2\cos(m\pi\kappa)}{m^2\pi^2}\right\}.\exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{R^2}Dt\right) \qquad 3.3.102$$

These concentration profiles are plotted in Figure 3.12 with R=50 µm, κ=0.5, and D=2.11.10^{-13} m.s^{-2} at 1000 K in olivine given from Blard *et al.* (2008).

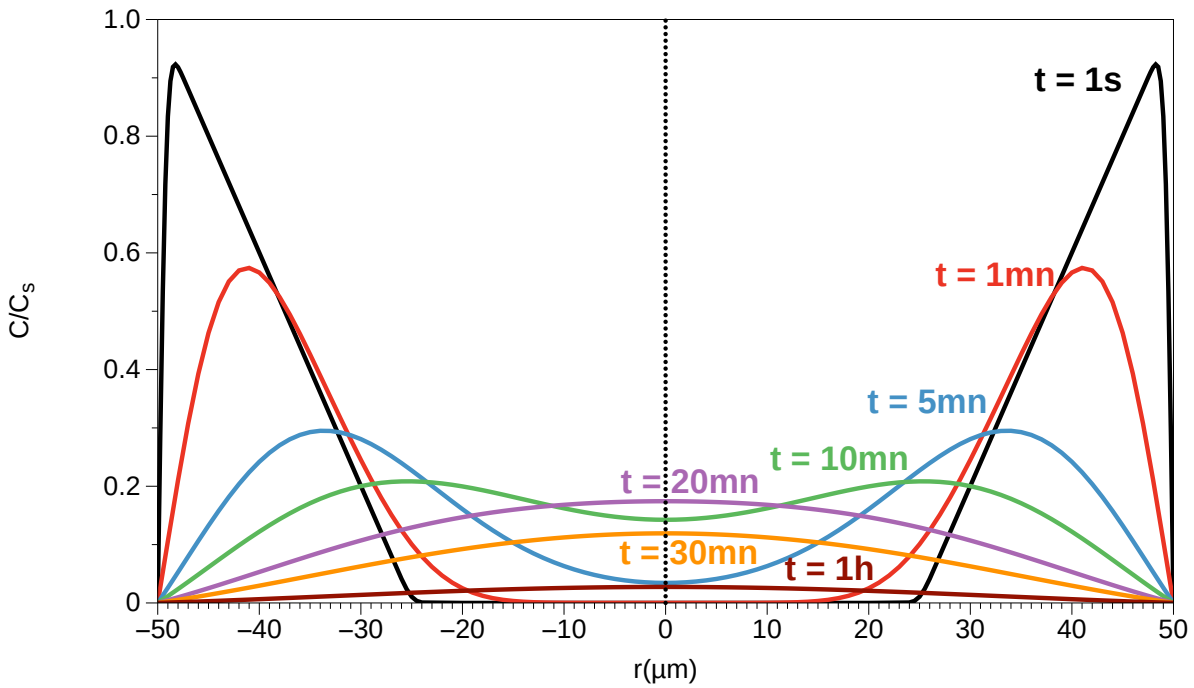

Figure 3.12 : Evolution of concentration profiles with time along a sample with a radius of 50 µm during a degassing experiment at 1000 K. The heterogeneous initial concentration profile is zoned: a linear function between r_1 and R, and a null function between 0 and r_1.

3.4.2. Calculation of fractional gas loss

To calculate the fractional gas loss, M_0 have to be calculated:

$$M_0 = \int_0^R 4\pi r^2 C(r,0)\, dr = \int_0^{r_1} 0\, dr + \int_{r_1}^R 4\pi r^2 \left(\frac{r-r_1}{R-r_1}\right) C_s\, dr$$

$$= \int_{r_1}^R \left(\frac{4\pi r^3}{R-r_1}\right) C_s\, dr - \int_{r_1}^R \left(\frac{4\pi r^2 r_1}{R-r_1}\right) C_s\, dr$$

$$= \frac{4\pi C_s}{R-r_1}.\left[\frac{r^4}{4}\right]_{r_1}^R - \frac{4\pi r_1 C_s}{R-r_1}.\left[\frac{r^3}{3}\right]_{r_1}^R$$

$$= \pi C_s.\left(\frac{R^4 - r_1^4}{R-r_1}\right) - \pi C_s.\left(\frac{4r_1(R^3 - r_1^3)}{3(R-r_1)}\right)$$

$$M_0 = \frac{\pi C_s}{R-r_1}.\left(R^4 - r_1^4 - \frac{4}{3}r_1 R^3 + \frac{4}{3}r_1^4\right) \qquad 3.3.103$$

By taking $\kappa = r_1/R$, then:

$$M_0 = \frac{\pi C_s}{R(1-\kappa)}.\left(R^4 - \kappa^4 R^4 - \frac{4}{3}\kappa R^4 + \frac{4}{3}\kappa^4 R^4\right)$$

$$= \frac{\pi C_s R^3}{(1-\kappa)} . \left(1 - \frac{4}{3}\kappa + \frac{1}{3}\kappa^4\right) \qquad 3.3.104$$

By taking $\varepsilon = \left(1 - \frac{4}{3}\kappa + \frac{1}{3}\kappa^4\right)$, the solution of M_0 is:

$$M_0 = \frac{\pi C_s R^3 \varepsilon}{(1-\kappa)} \qquad 3.3.105$$

To calculate the fractional gas loss, knowing M_t is required:

$$M_t = \int_O^R 4\pi r^2 C(r,t)\, dr$$

$$= \int_0^R \frac{4\pi . r^2 . C_s . 2R}{\pi(1-\kappa)r} \sum_{m=1}^{1000} \left\{ \left[(\kappa - 1)\frac{(-1)^m}{m} - \frac{\kappa}{m^2\pi}\sin(m\pi\kappa) + \frac{2(-1)^m - 2\cos(m\pi\kappa)}{m^3\pi^2} \right] \sin\left(\frac{m\pi r}{R}\right) \exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right) \right\} dr$$

$$M_t = \frac{8C_s R}{(1-\kappa)} \sum_{m=1}^{1000} \left[(\kappa - 1)\frac{(-1)^m}{m} - \frac{\kappa}{m^2\pi}\sin(m\pi\kappa) + \frac{2(-1)^m - 2\cos(m\pi\kappa)}{m^3\pi^2} \right] \exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right) \int_0^R r \sin\left(\frac{m\pi r}{R}\right) dr \qquad 3.3.106$$

Because $\int_0^R r \sin\left(\frac{m\pi r}{R}\right) dr = -\frac{R^2}{m\pi}(-1)^m$ from the equation 3.2.5, it yields:

$$M_t = \frac{-8C_s R^3}{\pi(1-\kappa)} \sum_{m=1}^{1000} \left[\frac{(\kappa - 1)}{m^2} - \frac{\kappa}{m^3\pi}(-1)^m \sin(m\pi\kappa) + \frac{2 - 2(-1)^m \cos(m\pi\kappa)}{m^4\pi^2} \right] \exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right)$$

$$M_t = \frac{8C_s R^3}{\pi(1-\kappa)} \sum_{m=1}^{1000} \left[\frac{(1-\kappa)}{m^2} + \frac{\kappa}{m^3\pi}(-1)^m \sin(m\pi\kappa) + \frac{2(-1)^m \cos(m\pi\kappa) - 2}{m^4\pi^2} \right] \exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right) \qquad 3.3.107$$

Henceforth, we can calculate f, the fractional gas loss:

$$f = \frac{M_0 - M_t}{M_0} \qquad 3.3.108$$

$$f = 1 - \frac{\frac{8C_s R^3}{\pi(1-\kappa)} \sum_{m=1}^{1000} \left[\frac{(1-\kappa)}{m^2} + \frac{\kappa(-1)^m}{m^3\pi}\sin(m\pi\kappa) + \frac{2(-1)^m \cos(m\pi\kappa) - 2}{m^4\pi^2} \right] \exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right)}{\frac{\pi C_s R^3 \varepsilon}{(1-\kappa)}}$$

$$f = 1 - \frac{8}{\pi^2\varepsilon} \sum_{m=1}^{1000} \left[\frac{(1-\kappa)}{m^2} + \frac{\kappa(-1)^m}{m^3\pi}\sin(m\pi\kappa) + \frac{2(-1)^m \cos(m\pi\kappa) - 2}{m^4\pi^2} \right] \exp\left(-\frac{m^2\pi^2 Dt}{R^2}\right) \qquad 3.3.109$$

For the same reason as in the case of a homogeneous initial concentration, $\alpha = \sqrt{\frac{Dt}{R^2}}$ is taken to approximate f. No approximated function can be instinctively solved, it is why the same Matlab macro as used in the part 3.2.2 is employed here to find x, y and z. These parameters are used to minimize the MSE for κ=0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5. The results are presented in Table 3.1. Here, κ=0.5 is considered as an extreme limit to simplify this case. After 24h of doping/annealing experiment, it is assumed that zoned initial concentration profiles of

our different samples are more important than for the case with κ=0.5, except for some rare cases (part 2.2). If it is not true, it is possible to solve it by decreasing the fictive C_s value to bracket the concentration profile between linear functions, which has higher values than the concentration profile.

κ	x	y	z	MSE
0.05	4.4	4.4	5.9	8.16E-06
0.1	4.5	4.5	6.3	8.40E-06
0.2	4.7	4.7	6.9	8.88E-06
0.3	5.1	4.9	7.3	1.14E-05
0.4	5.6	5.3	8.8	1.54E-05
0.5	6.2	5.9	11	2.33E-05

Table 3.1 : Values of x,y,z for MSE minimization, for values of κ.

We need then to find a correlation between x, y, z and κ. To resolve that, the diagrams x, y, z = f(κ) have been plotted and a regression has been done by using a quadratic function (Figure 3.13).

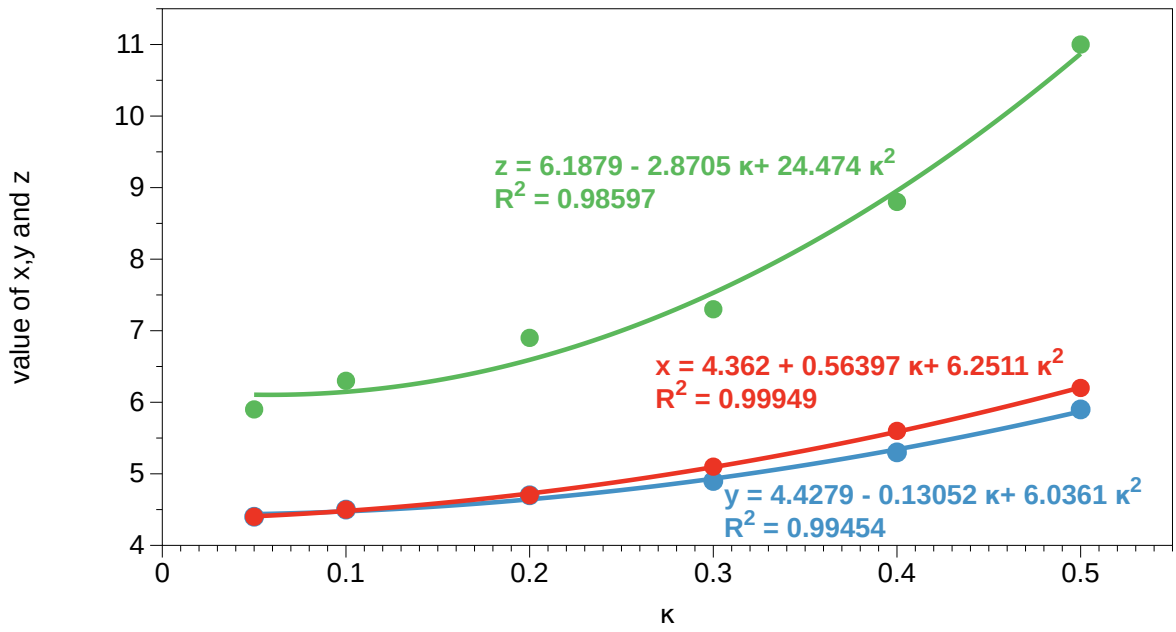

Figure 3.13 : Plot of x,y,z vs κ to find the quadratic functions which best fit the value of x,y,z as a function of κ.

The fractional gas loss f can be approximated as follow:

$$f = \begin{cases} 1 - \dfrac{8}{\pi^2\left(1+\frac{\kappa^4}{3}-\frac{4\kappa}{3}\right)}\left(1-\kappa-\dfrac{\kappa\sin(\pi\kappa)}{\pi}-\dfrac{2\cos(\pi\kappa)+2}{\pi^2}\right)exp(-\pi^2\alpha^2) & for\ f > 0.80 \\ x.\alpha & for\ f < 0.10 \\ y.\alpha - z.\alpha^2 & for\ 0.10 < f < 0.80 \end{cases} \quad 3.3.110$$

with x = 4.362 + 0.56397 κ + 24.474 κ^2, y = 4.4279 – 0.13052 κ + 6.0361 κ^2 and z = 6.1879 – 2.8705 κ + 24.474 κ^2. An example is showing for κ=0.5 is shown in Figure 3.14.

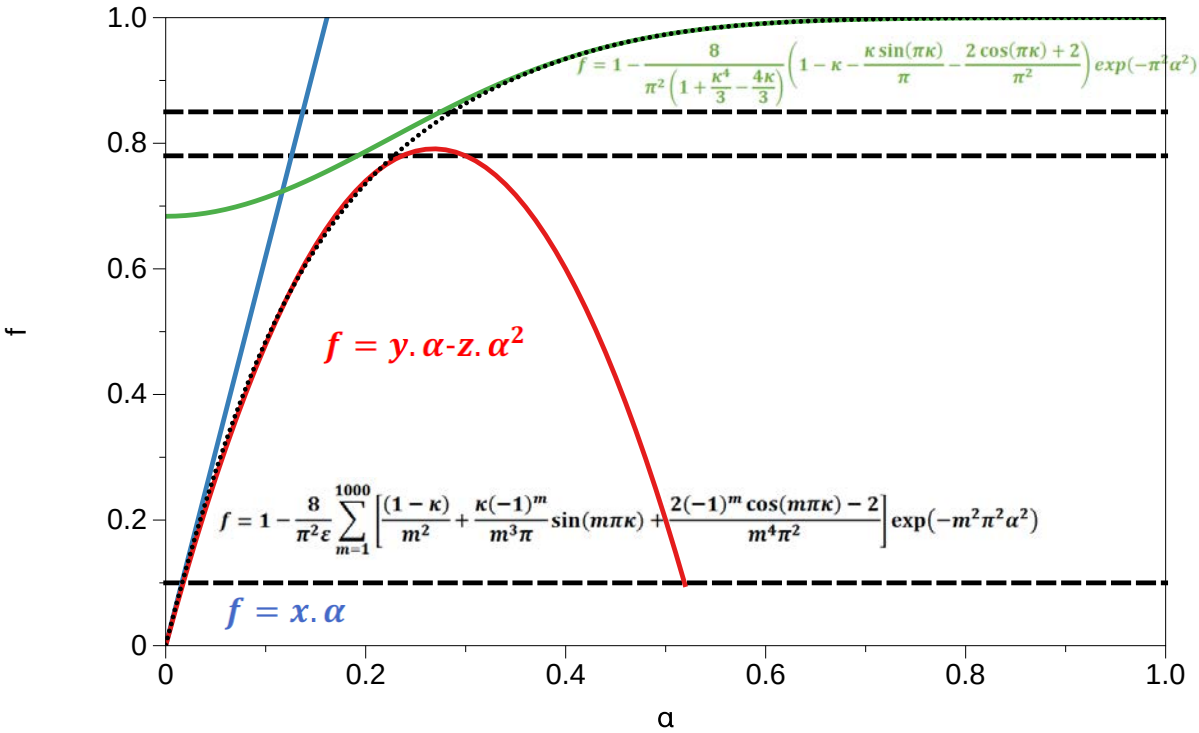

Figure 3.14 : Approximations of f for 0<α<1 for the heterogeneous (zoned) initial concentration profile: linear between r_1 and R and a null function between 0 and r_1.

The fit is not fully satisfying for 0.78<f<0.85 and κ=0.5. More κ increases, worse the fit is. Therefore, if we consider κ=0.5 as the extreme case, this problem can be resolved by rejecting the data for 0.78<f<0.85.

3.4.3. Calculation of D/R² equations

Finally, we solve these equations between a time t_1 and t_2 as follow:

- For f>0.80:

$$F_1 = 1 - \frac{8}{\pi^2\varepsilon}\left(1-\kappa-\frac{\kappa\sin(\pi\kappa)}{\pi}-\frac{2\cos(\pi\kappa)+2}{\pi^2}\right)exp\left(-\pi^2\frac{Dt_1}{R^2}\right)$$

$$\Leftrightarrow 1 - F_1 = \frac{8}{\pi^2 \varepsilon}\left(1 - \kappa - \frac{\kappa \sin(\pi\kappa)}{\pi} - \frac{2\cos(\pi\kappa) + 2}{\pi^2}\right) exp\left(-\pi^2 \frac{Dt_1}{R^2}\right) \quad 3.3.111$$

$$F_2 = 1 - \frac{8}{\pi^2 \varepsilon}\left(1 - \kappa - \frac{\kappa \sin(\pi\kappa)}{\pi} - \frac{2\cos(\pi\kappa) + 2}{\pi^2}\right) exp\left(-\pi^2 \frac{Dt_2}{R^2}\right)$$

$$\Leftrightarrow 1 - F_2 = \frac{8}{\pi^2 \varepsilon}\left(1 - \kappa - \frac{\kappa \sin(\pi\kappa)}{\pi} - \frac{2\cos(\pi\kappa) + 2}{\pi^2}\right) exp\left(-\pi^2 \frac{Dt_2}{R^2}\right) \quad 3.3.112$$

By dividing the equation 3.3.111 by the equation 3.3.112, it yields:

$$\frac{1 - F_1}{1 - F_2} = \exp\left(-\pi^2 \frac{D(t_1 - t_2)}{R^2}\right) \Leftrightarrow \frac{D}{R^2} = \frac{1}{\pi^2 (t_2 - t_1)} \ln\left(\frac{1 - F_1}{1 - F_2}\right) \quad 3.3.113$$

- For f<0.10:

$$F_1 = x.\sqrt{\frac{Dt_1}{R^2}} \Leftrightarrow \frac{F_1^2}{x^2} = \frac{Dt_1}{R^2} \quad 3.3.114$$

$$F_2 = x.\sqrt{\frac{Dt_2}{R^2}} \Leftrightarrow \frac{F_2^2}{x^2} = \frac{Dt_2}{R^2} \quad 3.3.115$$

By subtracting the equation 3.3.114 to the equation 3.3.115, we obtain:

$$\frac{F_1^2 - F_2^2}{x^2} = \frac{D(t_1 - t_2)}{R^2} \Leftrightarrow \frac{D}{R^2} = \frac{F_1^2 - F_2^2}{x^2 . (t_1 - t_2)} \quad 3.3.116$$

- For 0.10<f<0.80, we first resolve α in this equation:

$$f = y.\alpha - z.\alpha^2 \Leftrightarrow z.\alpha^2 - y.\alpha + f = 0 \quad 3.3.117$$

A quadratic equation is obtained with a discriminant $\Delta = y^2 - 4z.f$ and with the only physically available root:

$$\alpha = \frac{y - \sqrt{y^2 - 4z.f}}{2z} \quad 3.3.118$$

then,

$$\frac{Dt}{R^2} = \frac{y^2 - 2y\sqrt{y^2 - 4z.f} + y^2 - 4z.f}{4z^2} \quad 3.3.119$$

and the two following equations are obtained:

$$\frac{Dt_1}{R^2} = \frac{y^2}{2z^2} - \frac{y}{2z^2}\sqrt{y^2 - 4z.F_1} - \frac{F_1}{z} \quad 3.3.120$$

$$\frac{Dt_2}{R^2} = \frac{y^2}{2z^2} - \frac{y}{2z^2}\sqrt{y^2 - 4z.F_2} - \frac{F_2}{z} \quad 3.3.121$$

By subtracting the equation 3.3.120 to the equation 3.3.121, it yields:

$$\frac{D(t_1 - t_2)}{R^2} = \frac{(F_2 - F_1)}{z} + \frac{y}{2z^2}\left(\sqrt{y^2 - 4z.F_2} - \sqrt{y^2 - 4z.F_1}\right)$$

$$\Leftrightarrow \frac{D}{R^2} = \frac{\frac{(F_2 - F_1)}{z} + \frac{y}{2z^2}\left(\sqrt{y^2 - 4z.F_2} - \sqrt{y^2 - 4z.F_1}\right)}{(t_1 - t_2)} \qquad 3.3.122$$

To conclude, it is possible to solve the equation of fractional gas loss for each case we have studied.

3.5. Summary

The equations of D/R^2 as a function of f, the fractional gas loss, are presented in Table 3.2 for each case. The parameters used in this table are:

$$\beta = \frac{C_0}{C_s}$$

$$\gamma = \frac{4}{3}\left(\frac{\beta}{1 + \frac{1}{3}\beta}\right)$$

$$\delta = \left(\frac{1 - \beta}{1 + \frac{1}{3}\beta}\right)$$

$$X = \frac{36\gamma^2}{\pi} + \frac{51.6\delta\gamma}{\sqrt{\pi}} + 18.49\delta^2$$

$$\kappa = \frac{r_1}{R}$$

$$x = 4.362 + 0.56397\,\kappa + 24.474\,\kappa^2$$

$$y = 4.4279 - 0.13052\,\kappa + 6.0361\,\kappa^2$$

$$z = 6.1879 - 2.8705\,\kappa + 24.474\,\kappa^2$$

Paragraph	Initial concentration profile	f range	Equation of D/R^2
3.1	$C(r,0) = C_0$	f<0.10	$\frac{D}{R^2} = \frac{\pi}{36} . \frac{(F_1^2 - F_2^2)}{(t_1 - t_2)}$
		0.10<f<0.85	$\frac{D}{R^2} = \frac{1}{(t_1 - t_2)} . \left[\frac{1}{3}(F_2 - F_1) + \frac{2}{\pi}\left(\sqrt{1 - \frac{\pi}{3}F_2} - \sqrt{1 - \frac{\pi}{3}F_1}\right)\right]$
		f>0.85	$\frac{D}{R^2} = \frac{1}{\pi^2(t_2 - t_1)} \ln\left(\frac{1 - F_1}{1 - F_2}\right)$
3.2	$C(r,0) = s.r$	f<0.10	$\frac{D}{R^2} = \frac{F_1^2 - F_2^2}{19.36 . (t_1 - t_2)}$
		0.10<f<0.80	$\frac{D}{R^2} = \frac{0.1786(F_2 - F_1) + 0.06856\left(\sqrt{18.49 - 22.4F_2} - \sqrt{18.49 - 22.4F_1}\right)}{(t_1 - t_2)}$
		f>0.80	$\frac{D}{R^2} = \frac{1}{\pi^2(t_2 - t_1)} \ln\left(\frac{1 - F_1}{1 - F_2}\right)$
3.3	$C(r,0) = \frac{C_s - C_0}{R} . r + C_0$	f<0.10	$\frac{D}{R^2} = \frac{(F_1^2 - F_2^2)}{(t_1 - t_2) . \left(\frac{6\gamma}{\sqrt{\pi}} + 4.4\delta\right)^2}$
		0.10<f<0.80	$\frac{D}{R^2} = \frac{2.\left(\frac{6\gamma}{\sqrt{\pi}} + 4.3\delta\right) . \left[\sqrt{X - F_2 . (12\gamma + 22.4\delta)} - \sqrt{X - F_1 . (12\gamma + 22.4\delta)}\right] + (F_2 - F_1) . (12\gamma + 22.4\delta)}{(t_1 - t_2) . (6\gamma + 11.2\delta)^2}$
		f>0.80	$\frac{D}{R^2} = \frac{1}{\pi^2(t_2 - t_1)} \ln\left(\frac{1 - F_1}{1 - F_2}\right)$
3.4	$C(r,0) = \begin{cases} 0 & for\ r < r_1 \\ \left(\frac{r - r_1}{R - r_1}\right) C_s & for\ r > r_1 \end{cases}$	f<0.10	$\frac{D}{R^2} = \frac{F_1^2 - F_2^2}{x^2 . (t_1 - t_2)}$
		0.10<f<0.78	$\frac{D}{R^2} = \frac{\frac{(F_2 - F_1)}{z} + \frac{y}{2z^2}\left(\sqrt{y^2 - 4z.F_2} - \sqrt{y^2 - 4z.F_1}\right)}{(t_1 - t_2)}$
		f>0.85	$\frac{D}{R^2} = \frac{1}{\pi^2(t_2 - t_1)} \ln\left(\frac{1 - F_1}{1 - F_2}\right)$

Table 3.2 : Summary of D/R^2 equations depending on f and the initial concentration profile.

4. Application of D/R^2 to Arrhenius' law

This section aims to compare the D/R^2 obtained from the four different cases exposed in part 3. The data obtained for the sample RDPC1 are used as an example since its fractional gas loss range all along the step heating experiment. Indeed, we observe from the D/R^2, that for f>0.85, and regardless of the initial concentration profile, the same expression is obtained to calculate D/R^2. Therefore, if the D/R^2 must differ between the different cases, it is for f<0.85. Since in sample RDPC1, f variation range between 0.03 and 0.66, it is an appropriate example to study this case.

4.1. Homogeneous initial concentration vs. heterogeneous initial concentration with linear function and C_0=0

Using equations calculated in 3.2 and experimental data from RDPC1, we obtained the Table 3.3 and Table 3.4 where D/R^2 is calculated for each heating step in the case for both case (homogeneous and heterogeneous). The results are plotted in an Arrhenius diagrams in Figure 3.15. The errors on slope (Ea) and on intercept (log D_0/R^2) are calculated for 1σ, errors bar for single data point are within the symbol size.

The diffusion coefficients are significantly different between the two cases (Figure 3.15*)*. However, the difference between the resulting diffusion parameters are negligible and included in the error bar.

T(°C)	Duration (sec)	nHe (mol)	tcumul	f 4He	Fcumule		D/R^2 F<0.10	D/R^2 0.10<F<0.85	D/R^2	$\log(D/R^2)$	10000/T (10^4 K^{-1})	
400	900	1.07E-13	900	3.50E-02	3.50E-02		1.19E-07	1.21E-07	1.19E-07	-6.92E+00	14.86	
450	1800	4.02E-14	2700	1.31E-02	4.82E-02		5.31E-08	5.49E-08	5.31E-08	-7.28E+00	13.83	
500	1800	4.33E-14	4500	1.42E-02	6.24E-02		7.59E-08	7.94E-08	7.59E-08	-7.12E+00	12.93	**Grain**
550	1800	4.87E-14	6300	1.59E-02	7.83E-02		1.08E-07	1.15E-07	1.08E-07	-6.96E+00	12.15	**Boundary**
600	1800	5.03E-14	8100	1.64E-02	9.47E-02		1.38E-07	1.48E-07	1.38E-07	-6.86E+00	11.45	**Domain**
650	1800	5.81E-14	9900	1.90E-02	1.14E-01		1.92E-07	2.09E-07	2.09E-07	-6.68E+00	10.83	
700	1800	1.01E-13	11700	3.29E-02	1.47E-01		4.15E-07	4.63E-07	4.63E-07	-6.33E+00	10.28	
750	1800	6.50E-14	13500	2.12E-02	1.68E-01		3.24E-07	3.70E-07	3.70E-07	-6.43E+00	9.77	
800	1800	1.61E-13	15300	5.27E-02	2.20E-01		9.92E-07	1.18E-06	1.18E-06	-5.93E+00	9.32	
850	1800	1.81E-13	17100	5.91E-02	2.80E-01		1.43E-06	1.80E-06	1.80E-06	-5.75E+00	8.90	
900	1800	2.67E-13	18900	8.71E-02	3.67E-01		2.73E-06	3.71E-06	3.71E-06	-5.43E+00	8.52	**Lattice**
950	1800	2.28E-13	20700	7.45E-02	4.41E-01		2.92E-06	4.38E-06	4.38E-06	-5.36E+00	8.18	**Domain**
1000	1800	2.47E-13	22500	8.08E-02	5.22E-01		3.77E-06	6.31E-06	6.31E-06	-5.20E+00	7.85	
1050	1800	2.57E-13	24300	8.40E-02	6.06E-01		4.59E-06	8.79E-06	8.79E-06	-5.06E+00	7.56	
1100	1800	1.66E-13	26100	5.41E-02	6.60E-01		3.32E-06	7.26E-06	7.26E-06	-5.14E+00	7.28	
	laser	1.04E-12		3.40E-01	1.00E+00							
	TOTAL :	3.06E-12		1.00E+00								

Table 3.3 : D/R^2 calculation at different temperature for the sample RDPC1 with a homogeneous initial concentration profile.

T (°C)	Duration (sec)	nHe (mol)	tcumul	f 4He	Fcumule		D/R^2 F<0.10	D/R^2 0.10< F<0.8	D/R^2	$\log(D/R^2)$	$10000/T$ (10^4 K^{-1})	
400	900	1.07E-13	900	3.50E-02	3.50E-02		7.05E-08	6.56E-08	7.05E-08	-7.15E+00	14.86	
450	1800	4.02E-14	2700	1.31E-02	4.82E-02		3.14E-08	3.40E-08	3.14E-08	-7.50E+00	13.83	
500	1800	4.33E-14	4500	1.42E-02	6.24E-02		4.49E-08	4.93E-08	4.49E-08	-7.35E+00	12.93	**Grain**
550	1800	4.87E-14	6300	1.59E-02	7.83E-02		6.42E-08	7.16E-08	6.42E-08	-7.19E+00	12.15	**Boundary**
600	1800	5.03E-14	8100	1.64E-02	9.47E-02		8.16E-08	9.26E-08	8.16E-08	-7.09E+00	11.45	**Domain**
650	1800	5.81E-14	9900	1.90E-02	1.14E-01		1.14E-07	1.31E-07	1.31E-07	-6.88E+00	10.83	
700	1800	1.01E-13	11700	3.29E-02	1.47E-01		2.46E-07	2.92E-07	2.92E-07	-6.53E+00	10.28	
750	1800	6.50E-14	13500	2.12E-02	1.68E-01		1.92E-07	2.34E-07	2.34E-07	-6.63E+00	9.77	
800	1800	1.61E-13	15300	5.27E-02	2.20E-01		5.87E-07	7.50E-07	7.50E-07	-6.12E+00	9.32	
850	1800	1.81E-13	17100	5.91E-02	2.80E-01		8.48E-07	1.16E-06	1.16E-06	-5.94E+00	8.90	
900	1800	2.67E-13	18900	8.71E-02	3.67E-01		1.62E-06	2.45E-06	2.45E-06	-5.61E+00	8.52	**Lattice**
950	1800	2.28E-13	20700	7.45E-02	4.41E-01		1.73E-06	2.96E-06	2.96E-06	-5.53E+00	8.18	**Domain**
1000	1800	2.47E-13	22500	8.08E-02	5.22E-01		2.23E-06	4.42E-06	4.42E-06	-5.35E+00	7.85	
1050	1800	2.57E-13	24300	8.40E-02	6.06E-01		2.72E-06	6.52E-06	6.52E-06	-5.19E+00	7.56	
1100	1800	1.66E-13	26100	5.41E-02	6.60E-01		1.97E-06	5.78E-06	5.78E-06	-5.24E+00	7.28	
	laser	1.04E-12		3.40E-01	1.00E+00							
	TOTAL :	3.06E-12		1.00E+00								

Table 3.4 : D/R^2 calculation at different temperature for the sample RDPC1 with a heterogeneous initial concentration profile, linear function with C_0=0

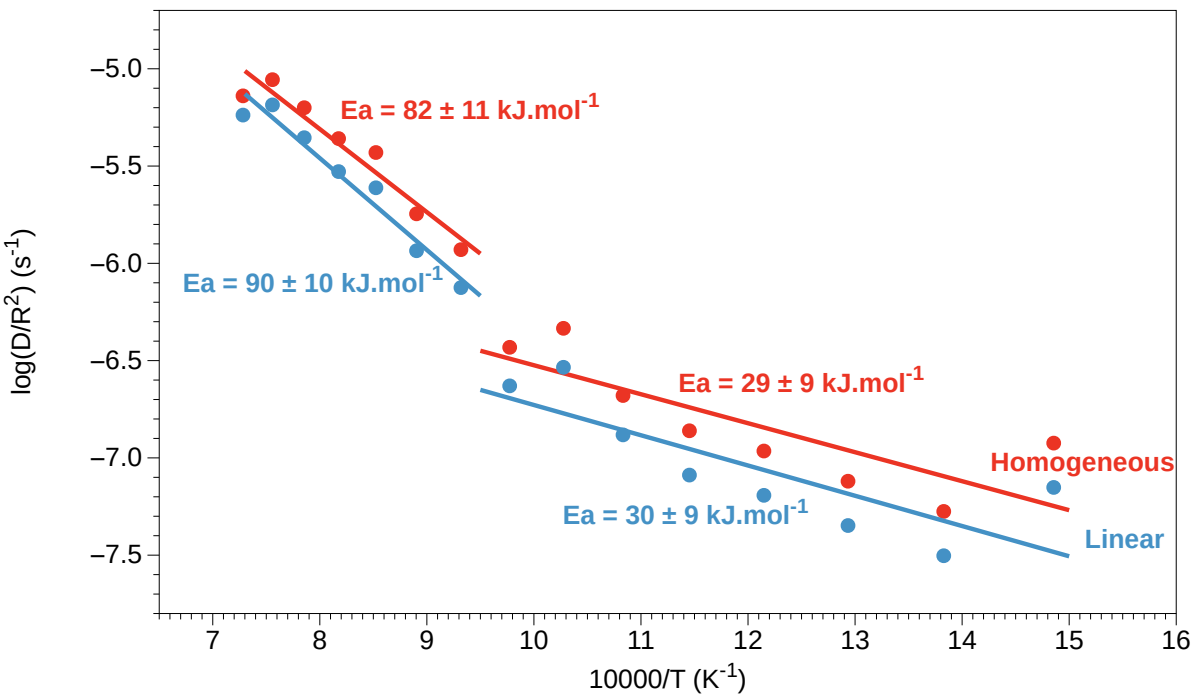

Figure 3.15 : Arrhenius diagrams of the sample RDPC1 calculated from D/R^2 with an initial homogeneous concentration profile (red line) and with a heterogeneous initial concentration profile (linear function with C_0=0, blue line) in the sample used for step heating.

4.2. Homogeneous initial concentration vs. heterogeneous initial concentration, linear function with C(0,0)≠0

By the same method as exposed in part 4.1, D/R^2 are calculated for each step by using formulas exposed in part 3.3. The final results are detailed in Table 3.5. To simplify, results are shown only for β=0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1.

The Arrhenius diagram is shown in Figure 3.16 for β=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1 and the activation energies and pre-exponential factors are reported in Table 3.6.

Activation energies vary between 29.8 ± 9.4 and 28.5 ± 9.1 $kJ.mol^{-1}$ for grain boundary diffusion and between 90.3 ± 9.7 and 81.7 ± 10.9 $kJ.mol^{-1}$ for lattice diffusion. Thus, these variations are included between the case where the initial concentration profile is homogeneous (β=1) and the case where the initial concentration profile is linear with C_0=0 (β=0) as for pre-exponential factors. Note that, these variations are included in the error bar and can therefore be considered as negligible on the diffusion parameters.

	β=0	β=0.1	β=0.2	β=0.3	β=0.4	β=0.5	β=0.6	β=0.7	β=0.8	β=0.9	β=1	
10000/T (K^{-1})	**$\log(D/R^2)$**	**$\log(D/R^2)$**	**$\log(D/R^2)$**	**$\log(D/R^2)$**	**$\log(D/R^2)$**	**$\log(D/R^2)$**	**$\log(D/R^2)$**	**$\log(D/R^2)$**	**$\log(D/R^2)$**	**$\log(D/R^2)$**	**$\log(D/R^2)$**	
14.86	-7.15	-7.13	-7.10	-7.08	-7.05	-7.03	-7.01	-6.99	-6.96	-6.94	-6.92	**Grain Boundary Domain**
13.83	-7.50	-7.48	-7.45	-7.43	-7.40	-7.38	-7.36	-7.34	-7.32	-7.29	-7.28	
12.93	-7.35	-7.32	-7.30	-7.27	-7.25	-7.22	-7.20	-7.18	-7.16	-7.14	-7.12	
12.15	-7.19	-7.17	-7.14	-7.12	-7.09	-7.07	-7.05	-7.03	-7.00	-6.98	-6.96	
11.45	-7.09	-7.06	-7.04	-7.01	-6.99	-6.97	-6.94	-6.92	-6.90	-6.88	-6.86	
10.83	-6.88	-6.86	-6.83	-6.81	-6.79	-6.77	-6.75	-6.73	-6.71	-6.70	-6.68	
10.28	-6.53	-6.51	-6.49	-6.47	-6.44	-6.42	-6.40	-6.39	-6.37	-6.35	-6.33	
9.77	-6.63	-6.61	-6.58	-6.56	-6.54	-6.52	-6.50	-6.48	-6.47	-6.45	-6.43	
9.32	-6.12	-6.10	-6.08	-6.06	-6.04	-6.02	-6.00	-5.98	-5.96	-5.95	-5.93	**Lattice Domain**
8.90	-5.93	-5.91	-5.89	-5.87	-5.85	-5.83	-5.81	-5.79	-5.78	-5.76	-5.75	
8.52	-5.61	-5.59	-5.57	-5.55	-5.53	-5.51	-5.49	-5.47	-5.46	-5.44	-5.43	
8.18	-5.53	-5.51	-5.48	-5.47	-5.45	-5.43	-5.41	-5.40	-5.38	-5.37	-5.36	
7.85	-5.35	-5.33	-5.31	-5.29	-5.28	-5.26	-5.25	-5.23	-5.22	-5.21	-5.20	
7.56	-5.19	-5.17	-5.15	-5.13	-5.12	-5.10	-5.09	-5.08	-5.07	-5.06	-5.06	
7.28	-5.24	-5.22	-5.20	-5.19	-5.18	-5.17	-5.16	-5.15	-5.15	-5.14	-5.14	

Table 3.5 : Calculations of $\log(D/R^2)$ at different temperature for the sample RDPC1 in the case where heterogeneous initial concentration profile is linear with $C_0 \neq 0$.

	β	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
Grain Boundary	**slope**	0.1557	0.1551	0.1545	0.1539	0.1533	0.1526	0.1519	0.1512	0.1505	0.1498	0.149
	σ slope	0.0491	0.049	0.0488	0.0487	0.0485	0.0484	0.0482	0.0481	0.0479	0.0478	0.0476
Lattice	**slope**	0.4716	0.4692	0.4662	0.4626	0.4585	0.454	0.4491	0.4438	0.4384	0.4327	0.4269
	σ slope	0.0505	0.0509	0.0514	0.0519	0.0526	0.0533	0.054	0.0548	0.0555	0.0563	0.0571
Grain Boundary	**Ea(kJ.mol^{-1})**	29.8	29.7	29.6	29.5	29.3	29.2	29.1	28.9	28.8	28.7	28.5
	σ Ea	9.4	9.4	9.3	9.3	9.3	9.3	9.2	9.2	9.2	9.2	9.1
Lattice	**Ea(kJ.mol^{-1})**	90.3	89.8	89.2	88.6	87.8	86.9	86.0	85.0	83.9	82.8	81.7
	σ Ea	9.7	9.7	9.8	9.9	10.1	10.2	10.3	10.5	10.6	10.8	10.9
Grain Boundary	**log (D_0/R^2) (s^{-1})**	-5.17	-5.15	-5.14	-5.12	-5.10	-5.09	-5.08	-5.07	-5.05	-5.04	-5.03
	σ log(D_0/R^2)	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.58	0.58	0.58	0.58
Lattice	**log (D_0/R^2) (s^{-1})**	-1.69	-1.68	-1.69	-1.70	-1.72	-1.74	-1.76	-1.79	-1.82	-1.86	-1.89
	σ log (D_0/R^2)	0.42	0.42	0.42	0.43	0.43	0.44	0.45	0.45	0.46	0.47	0.47

Table 3.6 : Diffusion parameters calculations for the sample RDPC1 with a heterogeneous initial concentration profile considered as being linear with $C_0 \neq 0$.

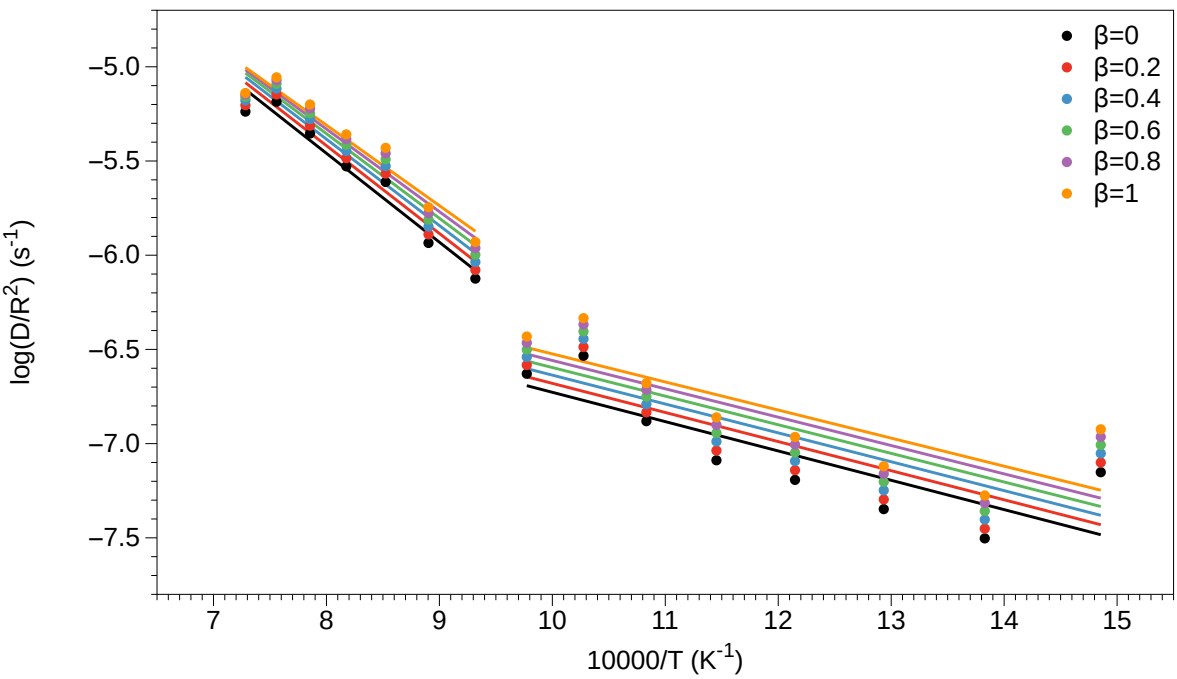

Figure 3.16 : Arrhenius diagram of the sample RDPC1 calculated for D/R^2 from a heterogeneous initial concentration profile: linear function and $C_0 \neq 0$.

4.3. Homogeneous initial concentration vs. heterogeneous (zoned) initial concentration with a zero function for $0<r<r_1$ and a linear function for $r_1<r<R$

To compare these two cases, we applied the same method as in part 4.2. We first calculate $\log(D/R^2)$ for κ=0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 and we plotted them in an Arrhenius diagram. The results are presented in Table 3.7, the Arrhenius diagram is shown in Figure 3.17 and the calculated diffusion parameters are reported in Table 3.8.

Diffusion coefficients are significantly different between the two cases, however, uncertainties on the diffusion parameters are within error bars.

	Homogeneous	κ=0.1	κ=0.2	κ=0.3	κ=0.4	κ=0.5	
10000/T (K^{-1})	**log(D/R^2)**	**log(D/R^2)**	**log(D/R^2)**	**log(D/R^2)**	**log(D/R^2)**	**log(D/R^2)**	
14.86	-6.92	-7.20	-7.34	-7.52	-7.72	-7.93	**Grain Boundary Domain**
13.83	-7.28	-7.55	-7.69	-7.87	-8.08	-8.28	
12.93	-7.12	-7.40	-7.53	-7.72	-7.92	-8.12	
12.15	-6.96	-7.24	-7.38	-7.56	-7.76	-7.97	
11.45	-6.86	-7.14	-7.27	-7.46	-7.66	-7.87	
10.83	-6.68	-6.91	-6.95	-7.00	-7.07	-7.15	
10.28	-6.33	-6.57	-6.60	-6.65	-6.72	-6.80	
9.77	-6.43	-6.66	-6.70	-6.75	-6.81	-6.90	
9.32	-5.93	-6.16	-6.19	-6.24	-6.31	-6.39	**Lattice Domain**
8.90	-5.75	-5.97	-6.00	-6.05	-6.12	-6.20	
8.52	-5.43	-5.64	-5.68	-5.73	-5.79	-5.87	
8.18	-5.36	-5.56	-5.59	-5.64	-5.71	-5.79	
7.85	-5.20	-5.38	-5.42	-5.46	-5.53	-5.61	
7.56	-5.06	-5.21	-5.25	-5.29	-5.35	-5.43	
7.28	-5.14	-5.26	-5.30	-5.34	-5.39	-5.47	

Table 3.7 : Calculations of log(D/R^2) at different temperature for the sample RDPC1 in the case where heterogeneous (zoned) initial concentration profile is linear between r_1 and R, and a null function between 0 and r_1.

		Homogeneous	κ=0.1	κ=0.2	κ=0.3	κ=0.4	κ=0.5
Grain Boundary	**slope**	0.149	0.1596	0.1839	0.2148	0.2463	0.2751
	σ slope	0.0476	0.0499	0.0557	0.0637	0.0725	0.0808
Lattice	**slope**	0.4269	0.4769	0.4755	0.4806	0.4868	0.4889
	σ slope	0.0571	0.0496	0.0498	0.0664	0.0479	0.0475

Grain Boundary	**Ea(kJ.mol-^{1})**	28.5	30.6	35.2	41.1	47.2	52.7
	σ Ea	9.1	9.6	10.7	12.2	13.9	15.5
Lattice	**Ea(kJ.mol-^{1})**	81.7	91.3	91.0	92.0	93.2	93.6
	σ Ea	10.9	9.5	9.5	12.7	9.2	9.1

Grain Boundary	**log (D_0/R^2) (s^{-1})**	-5.03	-5.17	-4.97	-4.74	-4.51	-4.32
	σ log(D_0/R^2)	0.58	0.61	0.68	0.77	0.88	0.98
Lattice	**log (D_0/R^2) (s^{-1})**	-1.89	-1.67	-1.72	-1.72	-1.73	-1.80
	σ log(D_0/R^2)	0.47	0.41	0.41	0.40	0.40	0.39

Table 3.8 : Diffusion parameters calculations for the sample RDPC1 with a heterogeneous (zoned) initial concentration profile.

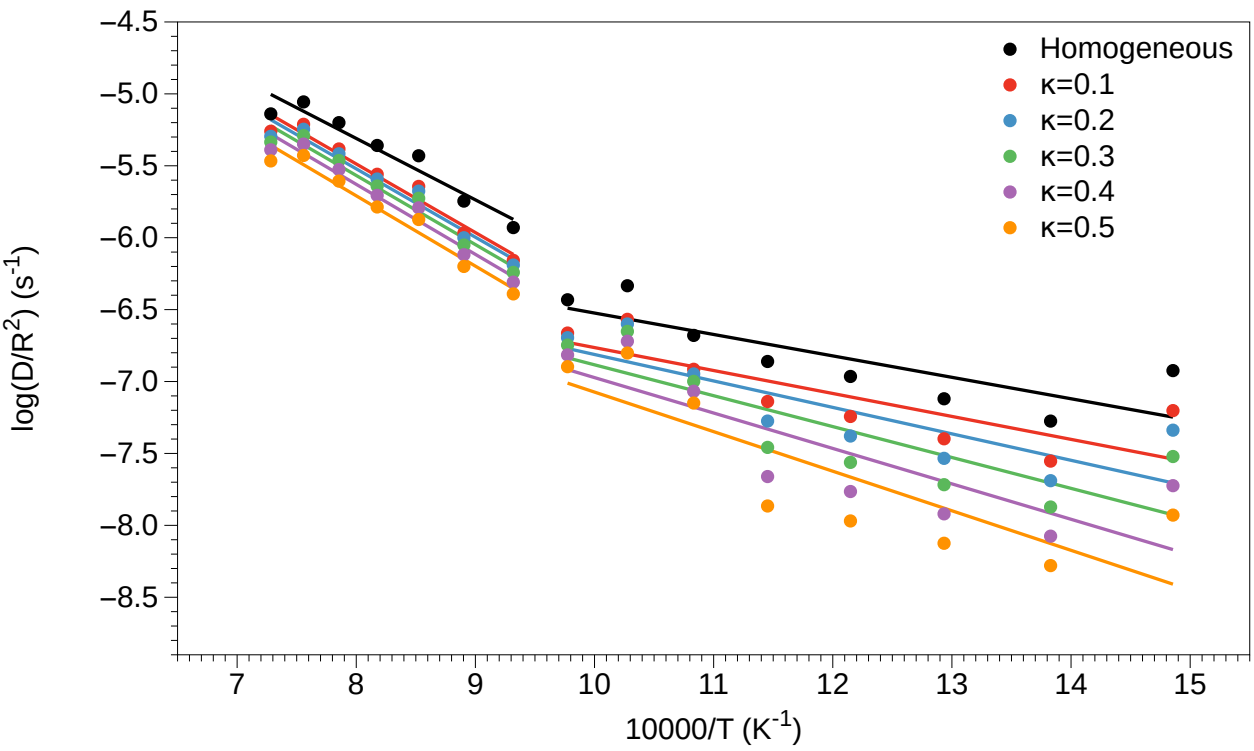

Figure 3.17 : Arrhenius diagram of the sample RDPC1 calculated from D/R^2 equations with an initial linear concentration profile between r_1 and R, and a null function between 0 and r_1.

4.4. Summary

To summarize, diffusion parameters calculated in the different cases in part 4.1, 4.2 and 4.3 are reported in Figure 3.18 with error bars. One can conclude that the variations in activation energies and pre-exponential factors are included in error bar for the two domains of diffusion (i.e., grain boundary and lattice). Moreover, the real initial concentration profile is within two linear concentration profiles, the real diffusion parameters must be bracketed between the ones of the linear concentration profiles which are equal. It implies that whatever the initial concentration profile is, the diffusion parameters obtained will always be the same. This is a major result, which consolidates that the diffusion parameters calculated here are accurate and relevant.

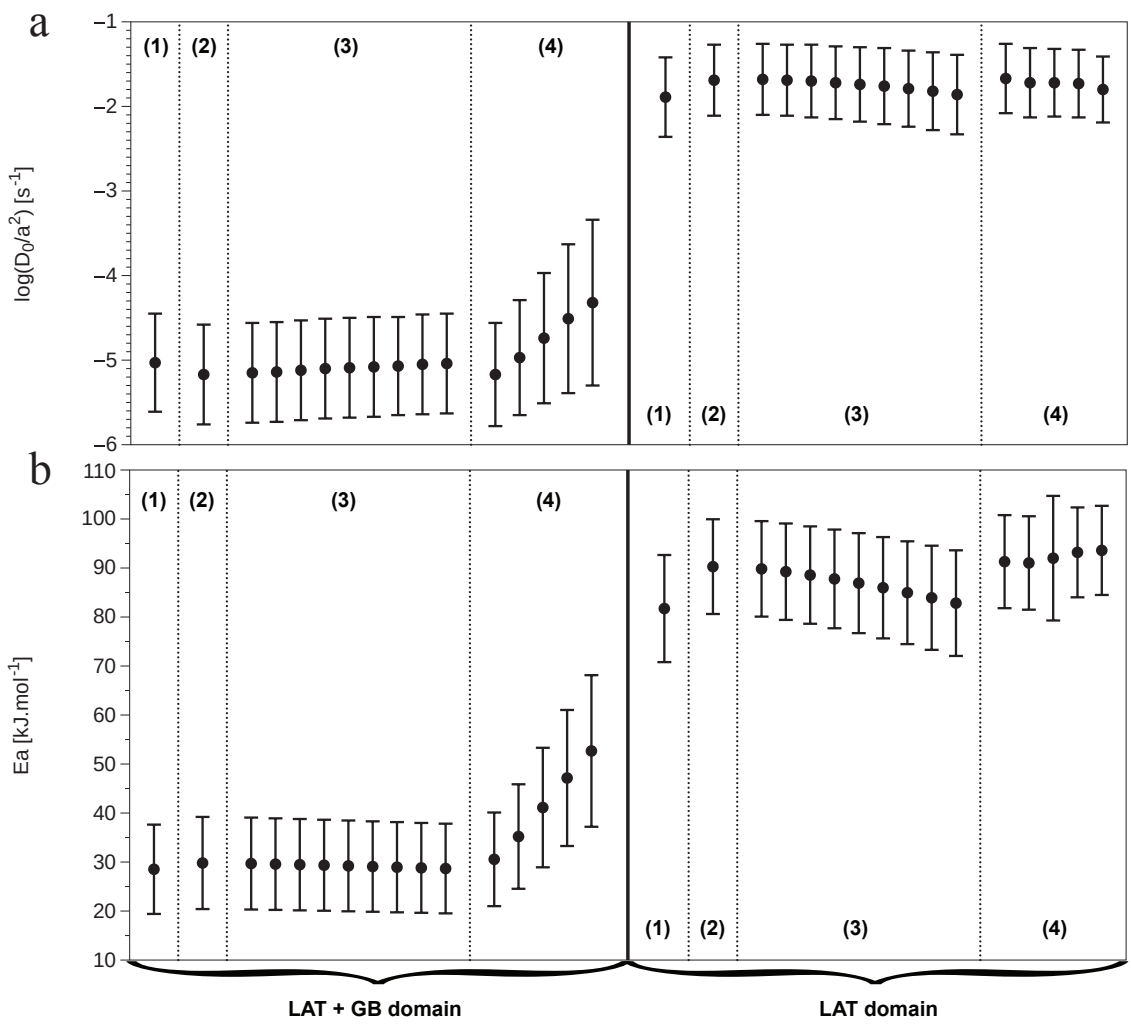

Figure 3.18 : Resulting parameters Log(D_0/a^2) (A) and Ea (B) calculated from RDPC1 data according to the initial concentration profile. Errors are calculated at 1σ to maximize the constraint on the parameters variations. The parameters are calculated by using the equations presented in Table 3.3 and are given for a homogeneous initial concentration profile (1), a heterogeneous and linear initial concentration profile with a null intercept (2), a heterogeneous and linear initial concentration profile with a positive intercept (3) and a heterogeneous initial concentration profile, which is null between 0 and r_1 and linear between r_1 and a. Parameters variations are included in the error bar showing that whatever the initial concentration profile is, the resulting diffusion parameters obtained in Arrhenius diagrams will always be the same.

Chapitre 4

Le rôle des joints de grains dans le stockage et le transport des gaz rares : Premiers résultats

Table des matières

1. Introduction 113

2. Methods 114
- ***2.1. Starting material preparation*** 114
- ***2.2. Noble gas incorporation experiments*** 114

3. Results 115
- ***3.1. Characterization of run products*** 115
- ***3.2. He and Ar diffusivities*** 116
- ***3.3. Segregation factors*** 117

4. Discussion 118

4.1. D versus D/a² 118
4.2. Activation energy of Ar diffusion in olivine 119
4.3. Implications for distribution coefficients 119
4.4. U-He and K-Ar distribution on grain boundaries 120
4.5. Diffusion through polycrystalline materials 120
4.6. Geodynamic implications 121

5. Conclusions 121

Earth and Planetary Science Letters 430 (2015) 260–270

Contents lists available at ScienceDirect

Earth and Planetary Science Letters

www.elsevier.com/locate/epsl

The role of grain boundaries in the storage and transport of noble gases in the mantle

Pete G. Burnard [a,1], Sylvie Demouchy [b,*], Rémi Delon [a], Nicolas O. Arnaud [b], Yves Marrocchi [a], Patrick Cordier [c], Ahmed Addad [c]

[a] Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, UMR 7358, Université de Lorraine & CNRS, 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy, France
[b] Géosciences Montpellier, UMR 5243, Université Montpellier & CNRS, Place Eugéne Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France
[c] Unité Matériaux et Transformations, UMR 5243, Université Lille 1 & CNRS, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 14 August 2015
Accepted 19 August 2015
Available online 2 September 2015
Editor: A. Yin

Keywords:
noble gases
grain boundaries
olivine
diffusion
partition coefficient

ABSTRACT

Mantle noble gases record important and ancient isotopic heterogeneities, which fundamentally influence our understanding of mantle geodynamics, yet these heterogeneities are difficult to fully interpret without understanding the basic mechanisms of noble gas storage and transport in mantle minerals. A series of annealing experiments that mimic mantle conditions (i.e. sub-solidus with natural, polycrystalline, texturally equilibrated olivines at low noble gas partial pressures) show that intergranular interfaces (grain boundaries) are major hosts for noble gases in the mantle, and that interfaces can dramatically fractionate noble gases from their radio-parents (U + Th and K). Therefore, noble gas isotopic heterogeneities in the mantle could result from grain size variations. Fine-grained lithologies (mylonites and ultramylonites, for example) with more grain boundaries will have lower U/^{3}He ratios (compared to a coarse grained equivalent), which, over time, will preserve higher ^{3}He/^{4}He ratios. As predicted by theory of points defect diffusivity, these results show that noble gas diffusion along interfaces is different from those in the grain lattice itself at low temperatures. However, for grain size relevant of the Earth's mantle, the resulting effective correlated activation energies (E_a) and pre-exponential factors (D_o/a^2) produce similar diffusivities at mantle temperatures for interface- and lattice-hosted helium. Therefore, grain boundaries do not significantly affect helium transport at mantle conditions and length scales.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Although the Earth's mantle convects vigorously and would be expected to be well-mixed, geochemical studies over the last 50 years have unequivocally demonstrated the existence of geochemical heterogeneities in the mantle. The noble gases provide essential data for constraining the nature of these mantle heterogeneities. First, as He is likely the fastest diffusing element in nature (with the possible exception of H), the large He isotopic heterogeneities which are present in the mantle define the minimum size of these heterogeneities (Hart et al., 2008): if the heterogeneities were smaller than a threshold size, defined by the characteristic diffusion distance of He in mantle materials at mantle conditions and timescales, then distinct, well geographically defined, ^{3}He/^{4}He variations would not be preserved. Second, the noble gases are not easily recycled, therefore their isotopic signatures are not masked by subduction-related processes. As a result, noble gas isotopic variations date from the very earliest part of the history of the Earth. We know that Xe isotopic variations date from at least 4.45 Ga because there are two extinct radiochronometers in the Xe isotope pattern (^{129}I → ^{129}Xe and ^{244}Pu → $^{129,131-136}$Xe) in order to generate variations in these Xe isotopic ratios, "live" ^{129}I and ^{244}Pu had to have been present in the mantle when the heterogeneities were formed. Because of the short half-lives of ^{129}I and ^{244}Pu, the last time this occurred was around 4.45 Ga ago (Mukhopadhyay, 2012). However, despite recent advances, some of the basic physical behavior of noble gases in mantle minerals and rocks is still not fully understood, such as where or how mantle noble gases are stored, their partitioning during mantle processing or how rapidly they might diffuse under mantle conditions. As a result, there are contrasting models of how variations in radiogenic/primordial noble gas isotope ratios could be produced and preserved in the Earth's mantle. These models imply an alarming range of possible noble gas behavior, for example: preservation of primordial material (Porcelli and Elliott, 2008); preservation by

* Corresponding author.
E-mail address: demouchy@um2.fr (S. Demouchy).
[1] Deceased.

http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2015.08.024
0012-821X/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

melt extraction (Class and Goldstein, 2005; Parman et al., 2005); diffusive fractionation from parent elements (Albarède, 2008); and recycling of micrometeorites (Anderson, 1993) amongst others. In addition, in recent years the perception of trace element (including volatile) distribution in mantle minerals and rocks has considerably changed with growing evidence that incompatible elements preferentially partition to intergranular interfaces (e.g., Joesten, 1991). Interfaces likely provide significant mantle reservoirs for Ca and Al (Hiraga et al., 2004), siderophile elements (Hayden and Watson, 2007), H (Demouchy, 2010), and C (Hayden and Watson, 2007), influencing not only their potential storage in the mantle, but also how these elements diffuse through polycrystalline mantle. The abundance of grain boundaries has been suggested by Kurz and co-workers (Kurz et al., 2009; Recanati et al., 2012) as a potential explanation for high He concentrations observed in mantle-derived mylonites and ultramylonites. Finally, diffusivities of major or trace elements in interfaces are likely significantly faster than in mineral lattices (since vacancy concentration is higher at interfaces than in the crystalline lattice, Shewmon, 1989; Crank, 1956; Dohmen and Milke, 2010; Joesten, 1991; Sutton and Balluffi, 1995), leading to the possibility that diffusion in the mantle is dominated by matter transport along grain boundaries.

Incompatible elements prefer intergranular interfaces to crystalline lattices because lower strain is associated with these interface solubility sites (e.g., Sutton and Balluffi, 1995). The partitioning of a trace element between grain boundary or interface and the grain lattice follows a Langmuir isotherm:

$$\frac{X_i^{\mathrm{IF}}}{X_{i0}^{\mathrm{IF}} - X_i^{\mathrm{IF}}} = \frac{X_i^{\mathrm{LAT}}}{1 - X_i^{\mathrm{LAT}}} \exp \frac{\Delta Q_i^{\mathrm{seg}}}{RT} \tag{1}$$

The interface segregation factor, β_i can be approximated as (Hiraga et al., 2004):

$$\beta_i^{\mathrm{IF\text{-}LAT}} = \frac{X_i^{\mathrm{IF}}}{X_i^{\mathrm{LAT}}} \approx \exp \frac{\Delta Q_i^{\mathrm{seg}}}{RT} \tag{2}$$

where X is molar fraction of element i in the interface (IF) and grain lattice (LAT); R is the gas constant and T is the temperature in Kelvin. The interface segregation energy, ΔQ^{seg} is dominated by work done overcoming the elastic strain ($\approx U_i^{\mathrm{elastic}}$) and thus can be almost equated with a melt–crystal distribution coefficient (Blundy and Wood, 1994):

$$\frac{X_i^{\mathrm{LAT}}}{X_i^{\mathrm{melt}}} = K\, D_i^{\mathrm{LAT\text{-}melt}} = \exp\left(-\frac{U_i^{\mathrm{elastic}} - U_i^{\mathrm{elec}}}{RT}\right) \approx \left(\beta_i^{\mathrm{IF\text{-}LAT}}\right)^{-1} \tag{3}$$

Interface/lattice distribution of incompatible elements in bulk rock depends on β and on the fraction of interfaces ($= V^{\mathrm{IF}}/V^{\mathrm{LAT}}$) as well, which in turn depends on grain size (Hiraga et al., 2004). The noble gases are incompatible in mantle minerals with K_{D} mineral–melt ranging between 10^{-3} and 10^{-4} (Brooker et al., 2003; Chamorro et al., 2002; Heber et al., 2007; Jackson et al., 2013a; Marty and Lussiez, 1993; Parman et al., 2005). Therefore noble gases are predicted to preferentially partition to grain interfaces. Although this has been experimentally demonstrated for Ar in polycrystalline pyroxenes (Baxter et al., 2007), only few experimental studies have been specifically dedicated to better constraint the storage and quantifying transport of noble gases at grain boundaries. To determine potential noble gas partitioning in, and diffusion along grain boundaries, we simultaneously annealed single crystal San Carlos olivine slabs (SCO) and fine-grained presintered, polycrystalline olivine (PCO) in the presence of He and Ar.

2. Methods

2.1. Starting material preparation

A cylinder of polycrystalline olivine was synthesized by cold and hot pressing dry, fine-grained olivine powder. Powder was obtained from hand-picked and mechanically rounded San Carlos olivine grains, then the powder was prepared by fluid energy pulverization to obtain a clean, fine-grained powder (2–10 µm, as in Sundberg and Cooper, 2008). The fine-grained powder ensures (i) an efficient densification during the cold and hot press steps (see Demouchy, 2010), and (ii) high grain boundary concentrations in the annealed PCO. The olivine powder was first cold pressed (at room temperature) in a 20 mm long Ni sleeve (inner diameter of 9.45 mm, outer diameter of 9.95 mm). Each end of the sleeve was closed using a Ni disc (100 µm thick) maintained in place by a minute amount of superglue. Then, the sample was encapsulated along with zirconia pistons, alumina pistons and alumina spacers inside an iron jacket (as in Mei and Kohlstedt, 2000). Subsequently, the sample was annealed for 5 h at 300 MPa, at a temperature of 1250 °C in a high pressure, high temperature gas vessel (i.e. Paterson, 1990) in order to sinter the polycrystalline olivine (hot press step). A force of 0.2–1 kN was applied at the end of the process to decrease residual porosity (<1%). It is important to note that an Ar pressure medium is used in the gas vessel, and annealing had to be performed in an open (unsealed) Ni capsule in order to accommodate maximal compaction of the powder. As a result, the olivine was exposed to pure Ar at 300 MPa with an isotopic composition close to atmospheric Ar.

The recovered PCO cylinder was cut with a low speed saw into slices c. 2.7 mm thick and then cored to a diameter of 6.48 mm. A centimeter-sized gem-quality single olivine crystal (cf. SCO) was also cut and cored into similar slices. These slices of PCO and SCO were the starting materials for the noble gas incorporation experiments.

2.2. Noble gas incorporation experiments

The noble gas incorporation experiment consisted of annealing, at high temperature, several slices of PCO and SCO in the presence of Ar and He; powders of ^{40}Ar and ^{4}He-rich minerals (i.e., ancient orthoclase $KAlSi_3O_8$ and uraninite UO_2, respectively) were used as noble gas sources. A double Ni telescopic capsule with a wall thickness of ~0.5 mm was used as a sample container; the thick Ni double walls of the telescopic capsule efficiently seal the system under isotropic confining pressure and reduce gas loss or gain during the experiment. The olivine slices were piled up and placed at the center of the Ni capsule and surrounded by powdered uraninite (0.16 g, from Mistamisk, Canada, for details see Kish and Cuney, 1981) and orthoclase (1.04 g, from Madagascar, Arnaud and Kelley, 1997). The assembly was carefully cold pressed using a custom-made hollow piston. The telescopic capsule was closed and encapsulated along with zirconia pistons, alumina pistons and alumina spacers inside an iron jacket. The capsule was held at a confining pressure of 300–320 MPa at a temperature of 1150 °C for 24 h; the temperature was carefully chosen to avoid any melt during the experiment (T_{melting} of orthoclase ≈1175 °C; other minerals present are more refractory). The temperature was controlled and monitored using an N-type thermocouple (NiCrSi/NiSi); independent calibrations show that temperature varies by less than 2 °C along the Ni capsule. Temperature was increased to run conditions at ~15 °C/min. At the end of the experiment, the sample was cooled to 300 °C in 12 min. The SiO_2 activity in the capsule was buffered by the presence of orthoclase, therefore the concentration of Si vacancies in the olivine was expected to be low. Oxygen

Table 1
Noble gas concentrations obtained by gas spectrometry and extraction from crush and laser-induced melting from this study. Results for mantle-derived olivine and from other studies are provided for comparison.

	Weight (mg)	^{4}He (mol g^{-1})	^{40}Ar (mol g^{-1})	^{40}Ar/^{36}Ar	He(PCO)/He(SCO)$_{avg}$ ((mol g^{-1})/(mol g^{-1}))	Ar(PCO)/Ar(SCO)$_{avg}$ ((mol g^{-1})/(mol g^{-1}))	He/Ar
Crush							
Polycrystalline olivine	47 ± 0.1	$(1.11 \pm 0.02) \times 10^{-7}$	$(12.77 \pm 0.03) \times 10^{-10}$	313 ± 5	±	±	91
Laser							
Polycrystalline olivine-1	1.6 ± 0.2	$(29 \pm 4) \times 10^{-7}$	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^{-7}$	296 ± 4	8800 ± 3800	8800 ± 3900	10.2
Polycrystalline olivine-2	0.68 ± 0.4	$(21 \pm 12) \times 10^{-7}$	$(2.6 \pm 1.5) \times 10^{-7}$	304 ± 4	6500 ± 4600	8400 ± 6000	8.0
Polycrystalline olivine-3	2.9 ± 0.2	$(16 \pm 1) \times 10^{-7}$	$(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	297 ± 4	5000 ± 2000	5300 ± 2300	9.7
Polycrystalline olivine-4	2.7 ± 0.2	$(26 \pm 2) \times 10^{-7}$	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-7}$	314 ± 4	8100 ± 3300	6300 ± 2700	13.1
Polycrystalline olivine-5	4.5 ± 0.1	$(19.6 \pm 0.6) \times 10^{-7}$	$(5.9 \pm 0.2) \times 10^{-7}$	302 ± 4	6100 ± 2500	$19\,000 \pm 8000$	3.3
Single crystal olivine-1	8 ± 0.1	$(3.5 \pm 0.8) \times 10^{-10}$	$(3.5 \pm 0.8) \times 10^{-11}$	249 ± 13			
Single crystal olivine-2	4.4 ± 0.1	$(3.0 \pm 1.1) \times 10^{-10}$	$(3 \pm 1) \times 10^{-11}$	274 ± 26			
Polycrystalline olivine-4, undoped[a]	1.1 ± 0.3	$2.2 \pm 0.6 \times 10^{-8}$	$(50 \pm 14) \times 10^{-5}$	300 ± 4			
Single crystal olivine[b]	–	–	$(2.73 \pm 0.3) \times 10^{-13}$	–			–
Single crystal olivine[c]	–	$(1.1 \pm 0.5) \times 10^{-13}$	$(1.4 \pm 0.4) \times 10^{-13}$	322 ± 13			0.79 ± 0.42
LVLK133A1-1[d]	1079	$(21 \pm 1) \times 10^{-13}$	$(239 \pm 10) \times 10^{-13}$	639 ± 23			0.088 ± 0.006

Errors are 1σ.
[a] Starting material for the noble gas incorporation experiments in polycrystalline olivine (i.e. after first 1250 °C, 300 MPa annealing experiment). High Ar concentration is due to the fact that the capsule was not sealed and was therefore exposed to $P_{Ar} = 300$ MPa.
[b] Starting material composition of single crystal olivine from San Carlos (Arizona) used in our noble gas incorporation experiments, values are from Bernatowicz (1981).
[c] Average composition for olivines in mantle xenoliths from Tallante and Calatrava (Spain), from Martelli et al. (2011).
[d] Composition for olivine in mantle xenoliths from Kerguelen, from Valbracht et al. (1996).

fugacity is buffered at near Ni–NiO during the diffusion experiment at 300 MPa ($fO_2 \approx 10^{-3.2}$ Pa at 1150 °C). The presence of uraninite (UO_2) in the experimental charge could create a competing reaction for buffering fO_2 between reduced U metal and the various oxidation states of U (most likely dominated by U^{4+}). However, the buffering capacity of U is likely less than that of Ni (the mass of UO_2 present is only 0.16 g), therefore fO_2 should be close to Ni–NiO, ensuring the stability of the olivine point defect population (Demouchy and Mackwell, 2006) at an appropriate oxygen fugacity for the upper mantle (i.e. FMQ-4 to FMQ+2, McCammon, 2005). After the doping experiment, the central portion of the PCO and SCO slices were cut into mm-sized cubes for noble gas analyses. The analyzed samples were thoroughly cleaned and were free of doping material/powder enriched in noble gases.

Technical details on nobles gas analyses; SEM and TEM are provided in supplementary material.

3. Results

Annealing crystalline starting materials under mantle-like, subsolidus conditions simulates natural grain boundary energetic states. The results of the noble gas analyses are reported in Table 1 and in the supplementary materials. In parallel, the run products are investigated by scanning electron microscopy (SEM), then at smaller scale using transmission electron microscopy (TEM) and high resolution TEM (HR TEM) to characterize the microstructure at nano-scale and target potential melt residue and defects.

3.1. Characterization of run products

The texture, grain size and cleanness of the polycrystalline olivine are first characterized by SEM images and EBSD maps yield an average grain size of 2.5 µm as shown in Fig. 1.

Subsequently, the TEM and HR TEM images obtained confirm the occurrence of melt-free, well annealed grain boundaries, as shown in Figs. 1A and 2. Detailed TEM investigations also revealed that nano-scale inclusions and pores exist in the PCO. After investigation focusing on them, these nano-scale inclusions can be broadly divided into two different types:

1. Almost perfect negative-crystal inclusions or voids occurring within olivine grains, typically 20–50 nm diameter, either singly or aligned as shown in Figs. 2A and 2B. These are notably not systematically related to rare dislocations found in the PCO sample.

2. Porosity in PCO, frequently at triple grain junctions, as shown in Figs. 2C, 2D and 2E, mostly <100 nm in size, but are sometimes difficult to distinguish from plucked grains.

The grain boundary/triple junction hosted pores are presumably the result of inevitable imperfect compaction at 300 MPa and represent the minor residual porosity after annealing at high temperature (which exists in every hot-pressed run performed using this type of gas vessel). These are not thought to be traces of melt which were subsequently lost from the system (for example, during ion thinning): the absence of any melt in the tight angle formed by the corners of triple junction pores and in the high aspect ratio pores seen in Fig. 2C indicates that these pores were never filled with liquid and it seems more likely that these pores are the result of slightly imperfect compaction. By contrast, the origin of the almost perfect negative crystal inclusions/voids is uncertain. To our knowledge, these have not previously been reported in San Carlos olivines, neither before nor after experiments under similar conditions to these. If the olivines used to make the powder were initially inclusion-free then possibly the nano-inclusions were created during either the hot-pressing or noble gas doping procedures. Considerably larger, tube-like inclusions several microns in diameter (Tingle et al., 1992) are formed in olivine during high temperature, high pressure experiments (i.e., 2–3 GPa and 1200–1400 °C) in the presence of mixed CO_2 and H_2O vapor (i.e., under supercritical conditions). Under these conditions, tube-like inclusions form on dislocations within the olivine. However, the inclusions reported by Tingle et al. (1992) do not resemble those found here. It seems unlikely that the inclusions in our samples were produced during the experiments: the main difference between our experimental protocol and those commonly performed on San Carlos olivines in a Paterson press is the addition of relatively low partial pressures of noble gases during the noble gas doping step (see above). However, the noble gas doping procedure itself does not in fact expose the charges to high noble gas partial pressures (e.g. the capsule during the noble gas doping step contains only ~2 µmols noble gas); the partial pressure of any gas phase would have been highest during the hot-pressing step where the olivine grains were directly exposed to 300 MPa of Ar. While similar nano-scale inclusions have not been reported in earlier

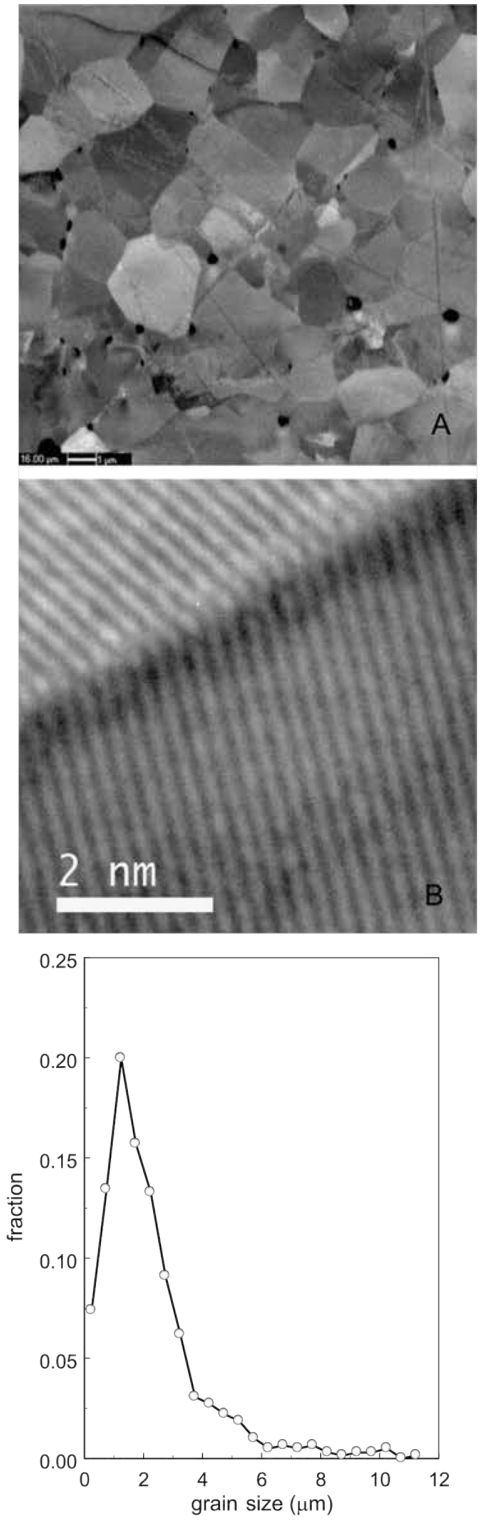

Fig. 1. A) Orientation contrast image of PCO obtained from forescattered electrons showing an equilibrated microstructure with annealed grain boundaries from SEM. Scale bar equals 1 μm. B) High resolution TEM image showing that grain boundaries are still sealed and melt free. C) Grain size distribution in PCO sample deduced from SEM-EBSD map.

studies on olivine (to our knowledge), it is also possible that these studies did not specifically search for inclusions/voids at this scale, in contrast to our protocol, which specifically searched for nano-scale defects. Watson and Cherniak (2003) do report nanopores of a similar size in quartz using SEM, but these do not resemble the negative crystals found in ours samples and they are present in their quartz samples at considerably higher concentrations than those found in our olivine grains. Although San Carlos olivine is generally accepted to be "inclusion-free", it is nevertheless possible that these inclusions were present in the starting materials: similar inclusions, typically rich in CO_2, are found sometime in xenolitic olivines from similar tectonic environments; for example perfect negative crystal inclusions were previously reported in olivines from Nevada and South Africa (Mosenfelder et al., 2011). Unfortunately it is not possible to determine the chemical composition of the inclusions/voids due to their nano-scale sizes (i.e., noble gas-rich or CO_2-rich). Three-dimensional defects such as inclusions, voids (large vacancy cluster) and pores, irrespective of whether these were created during the experiments or were present in the starting materials, will form preferential sites for incorporation of noble gases (Pinilla et al., 2012). Despite the existence of nano-scale defects, it does not seem likely that these dominate the noble gas budget in our sample. From Table 1, crushing PCO under vacuum released only 5%≤ of the total He or Ar. Furthermore, the He/Ar ratios measured by crush extraction (∼90) are very different to bulk extractions (∼10, see Table 1). Mass balance also suggests that incorporation of He and Ar in these nano-bubbles is minor. A simple calculation shows that each ∼50 nm diameter inclusion/void can, at a maximum, contain $\sim 1 \times 10^{-17}$ moles of gas (assuming a pressure of 300 MPa). Even if the trapped gas were pure He or Ar (for example, no CO_2 or H_2 present), then $>10^{11}$ inclusions/voids g^{-1} are required in order to account for the noble gas concentrations present in the samples, which is inconsistent with the number of inclusions/voids seen in our TEM images: a total of 25 inclusions and pores were observed in a surface of 130 μm^2 recorded by TEM. Assuming that these images are representative of the volume as a whole (in fact, the study focused on inclusions/voids, so these images considerably overestimate the number of inclusions/voids), this corresponds to only $\sim 5 \times 10^8$ bubbles g^{-1}. We conclude that these nano-scale defects and pores do not significantly affect the noble gas budget of the PCO samples.

3.2. He and Ar diffusivities

The stepped heating results show that different noble gas diffusion domains exist in PCO (Fig. 3). Abrupt changes in slope in the Arrhenius diagram occur for both He and Ar: two different domains are identifiable for He (Fig. 3A), while there are three separate domains in the Ar Arrhenius plot (Fig. 3B). The lowest temperature Ar domain with very low activation energy (<5 kJ mol^{-1}) likely corresponds to surface adsorbed Ar and will not be discussed later. The change in slope in the Arrhenius diagram for He occurs at ∼900 °C and for Ar at ∼1100 °C. The most intuitive interpretation of the increase in activation energy at higher temperatures is that different diffusion domains are present in the PCO. The least retentive domain is progressively emptied during the low temperature extraction; the change in activation energy occurs when this domain is completely emptied, at which point the second, more retentive site dominates the diffusion. Mineral structure changes close to the melting point (i.e., the early partial melting, see Doukhan et al., 1993) is known to influence Ar release from pyroxenes (Cassata et al., 2011), which could conceivably create the changes in activation energy seen in Fig. 3. However, this has not occurred in our samples as the inflexion in the Arrhenius diagram occurs well below the melting point of olivine ($T_{melting} = 1790$ °C for Fo_{90}), and the TEM images (Fig. 1) show that the olivine lattice is intact, both close to and far from grain boundaries. Disaggregation of the PCO and/or dilation of grain boundaries during the experiment – which would also perturb the Arrhenius plots – also

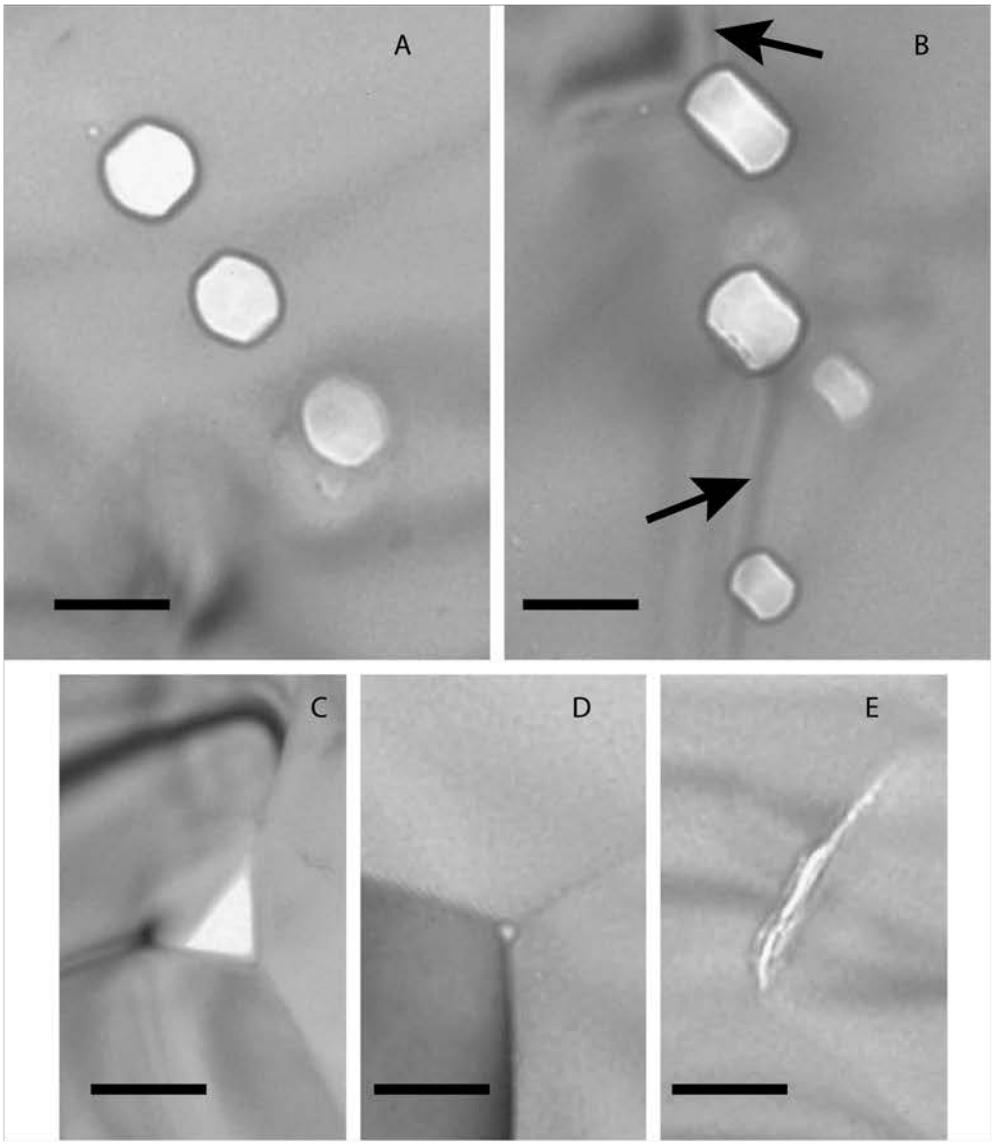

Fig. 2. TEM images of inclusions/voids and pores in polycrystalline olivine. Scale bar = 100 nm in all images. A) Defocused image of isolated almost perfect negative crystal nano-inclusions/voids; B) defocused image of nano-inclusions/voids aligned along a dislocation, arrowed (these are less common than the isolated inclusions/voids shown in A); C) and D) pores in triple junctions; E) pore along a grain boundary, which may equally represent a rare grain boundary opening during decompression.

seem very unlikely under high pressure. Firstly, the PCO produced by our experimental protocol is a dense polycrystalline aggregate that challenge easy sawing, polishing without any signs of friability or grain boundary opening/dilation: this is demonstrated by the SEM image in Fig. 1A. Secondly, any episode of dilation during the stepped heating would be expected to produce a sudden, single burst of gas at the temperature step where the PCO dilated, which was not observed in Fig. 3 (and Tables S1 and S2). Therefore, two different diffusion domains are present in PCO, and these are interpreted as corresponding to interface and lattice sites, demonstrating that noble gases are indeed stored on grain interfaces. The activation energies for He and Ar diffusion through olivine grain boundaries and lattice are reported in Table 2. The position of the break in slope was defined by maximizing the r^2 of the linear fits (Fig. 3). However, changing the position of the break in slope by one or two data points in either direction does not significantly alter the calculated activation energies (see Fig. 3 caption, Table 2). The He and Ar interface (IF) activation energies estimated from the stepped heating data (Fig. 3) are consistent with those expected for trace elements on crystal interfaces (Dohmen and Milke, 2010; Hiraga et al., 2007; Sutton and Balluffi, 1995).

3.3. Segregation factors

In order to constrain the interface segregation factors were fused using a 10.6 µm laser. The fine grain size of PCO results in very high $((V^{IF}/V^{LAT})_{PCO}(V^{IF}/V^{LAT})_{SCO})$, therefore:

$$\beta_i^{\text{IF-LAT}} \approx \left(\frac{[i]_{PCO}}{[i]_{SCO}}\right)\left(\frac{V^{IF}}{V^{LAT}}\right)_{PCO} \quad (4)$$

(where $[i]$ = concentration of He or Ar in mol g^{-1}). Assuming an interface width of 1 nm (Hayden and Watson, 2007), we calculate that V^{IF}/V^{LAT} is $\sim 2 \times 10^{-3}$ for 2 µm grain in diameters. Given that $[i]_{PCO}/[i]_{SCO} = 5\text{–}10 \times 10^3$ for both He and Ar (Table 1), then β_{He} and β_{Ar} are in the range $2.5\text{–}5 \times 10^6$ (see Table 1). However, these estimates for β are sensitive to both the width of the interface and on the grain size of PCO: considering interface width between 0.5 and 2 nm (e.g., Hiraga et al., 2004) and grain sizes between 1 and

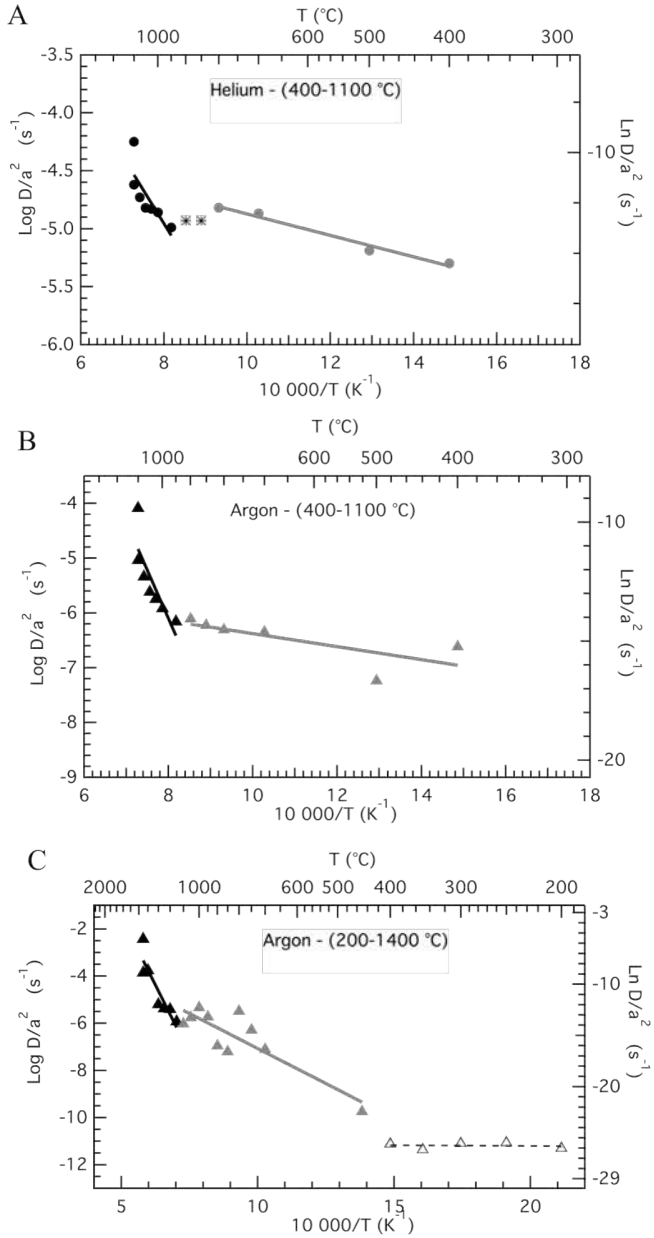

Fig. 3. Arrhenius diagrams for He (A) and Ar (B) and (C) diffusion in polycrystalline olivine (PCO). The different slopes in this diagram ($= -E_a/R$) require that different noble gas diffusion domains exist in PCO. The black lines (LAT) are for lattice diffusion and grey lines (IF) for grain boundaries, star symbol were points excluded from the fit. In (C), the domain with lower E_a (triangle symbol) is most plausibly interpreted as surface-adsorbed Ar (not observed in the He dataset). The transition between the different domains is determined by minimizing r^2 of the linear fits to the data (Table 2). However, changing the fits does not significantly affect the conclusions: for example, including the two empty triangles in A) changes the E_a for He grain boundary diffusion from 17.7 to 13.3 kJ mol^{-1}. Similarly, including all the cycling data for Ar (grey diamonds in C, see Table S2) changes E_a for Ar grain boundary diffusion from 114 to 83 kJ mol^{-1}.

3 µm the resulting range in β is between 1×10^6 and 8×10^6 for both Ar and He in olivine.

4. Discussion

4.1. D versus D/a^2

The stepped heating protocol and the diffusion algorithms developed to estimate He and Ar diffusivities (see Section 3.2) yield

Table 2
Arrhenius parameters calculated from stepped heating extractions of noble gas Incorporated in polycrystalline olivine. Values of 'a', the radius of the diffusion domain, range between 1.25 µm, which is half the average grain size of the starting material, and 150 µm which match half of the estimated powder diameter after noble gas analyses and prior laser-induced melting. For interfaces, $a = 0.48$ µm, corresponding to the grain boundary network can also be used (abbr.: LT: low temperature, HT: high temperature; IF: interface diffusion; LAT: lattice diffusion; S: surface).

		a (µm)	D_0/a^2 (s^{-1})	E_a (kJ mol^{-1})	r^2
Helium, 400–1100 °C, two domains, excluded 2 pts					
He LT	IF	0.48–150	1.1×10^{-4}	17.7 ± 1.7	0.988
He HT	LAT	1.25–150	5.1×10^{-1}	111 ± 37	0.798
Argon, 400–1100 °C, two domains					
Ar LT	IF	0.48–150	6.4×10^{-6}	23 ± 10	0.73
Ar HT	LAT	1.25–150	9.2×10^{7}	338 ± 98	0.84
Argon, 200–1400 °C, three domains, selected data					
Ar very LT	S	–	8.3×10^{-12}	1.2	0.12
Ar LT	IF	0.48–150	7.5×10^{-2}	114 ± 23	0.87
Ar HT	LAT	1.25–150	1.3×10^{10}	445 ± 90	0.91

quantification of diffusivities as D/a^2 where 'a' is the radius of the diffusion domain (McDougall and Harrison, 1999). In order to convert D/a^2 into usual ionic diffusivities, it is first necessary to determine this diffusion domain size, during the extraction protocol. For homogeneous materials, 'a' is often the grains themselves (Baxter, 2010), but the domain(s) governing diffusion will be more complex for polycrystalline material, such as the PCO measured here. Note, however, that the activation energy estimates do not depend on the choice of a. Therefore the change of slope of Fig. 3 is independent of the value of 'a'. Diffusion in polycrystalline materials is generally simplified by defining diffusion regimes where the effective diffusion coefficient is either dominated by interfaces (Regime "C"; Harrison, 1961), by the lattice (Regime "A"; Harrison, 1961) or is intermediate between the two (Regime "B"; Harrison, 1961). The appropriate regime to apply to our degassing by diffusion-out experiments is critical for determining 'a'. It can be defined by comparing the timescale of the diffusion experiment to a characteristic timescale, t' defined by Dohmen and Milke (2010) as:

$$t' = \frac{(\beta\delta)^2}{4D^{\mathrm{LAT}}} \tag{5}$$

where β is the segregation factor, δ is the effective grain boundary width and D_{LAT} the diffusion coefficient in the lattice. If t, that is the duration of the experiment under consideration, is short relative to t' ($t < t'$) then diffusion through the lattice is insignificant compared to grain boundary diffusion. Considering our experimental parameters ($\beta_{\mathrm{He}}^{\mathrm{IF\text{-}LAT}} = 5 \times 10^6$ and $\delta = 1$ nm at 400 °C) and the literature values for D_{HeLAT} (Shuster et al., 2004), we obtained a characteristic timescale t' of 20 000 s that is significantly higher than the duration of our experiments (e.g., 1800 s). Ar diffuse slower than He through the olivine lattice (Fig. 3) so $t'_{\mathrm{Ar}} > t'_{\mathrm{He}}$, thus $t < t'_{\mathrm{Ar}}$ will also be true. It is clear that diffusion along grain boundaries dominates for both He and Ar at low temperature and therefore the appropriate dimension for the diffusion domain is the sample itself. It must be bracketed between the sample size itself after grinding in the furnace: $a = 150$ µm and half the average grain size $a = 1.25$ µm. Another path of grain boundary diffusion controlled by the grain size, grain boundary width and the size of the grinded particle would yield a radius of the diffusion domain of 0.48 µm (Table 2).

Once all the He and Ar have diffused out of the grain boundaries, the bulk diffusivity measured will depend on the competing diffusion distances of 1) diffusion through the lattice to the nearest grain boundary followed by rapid diffusion through grain bound-

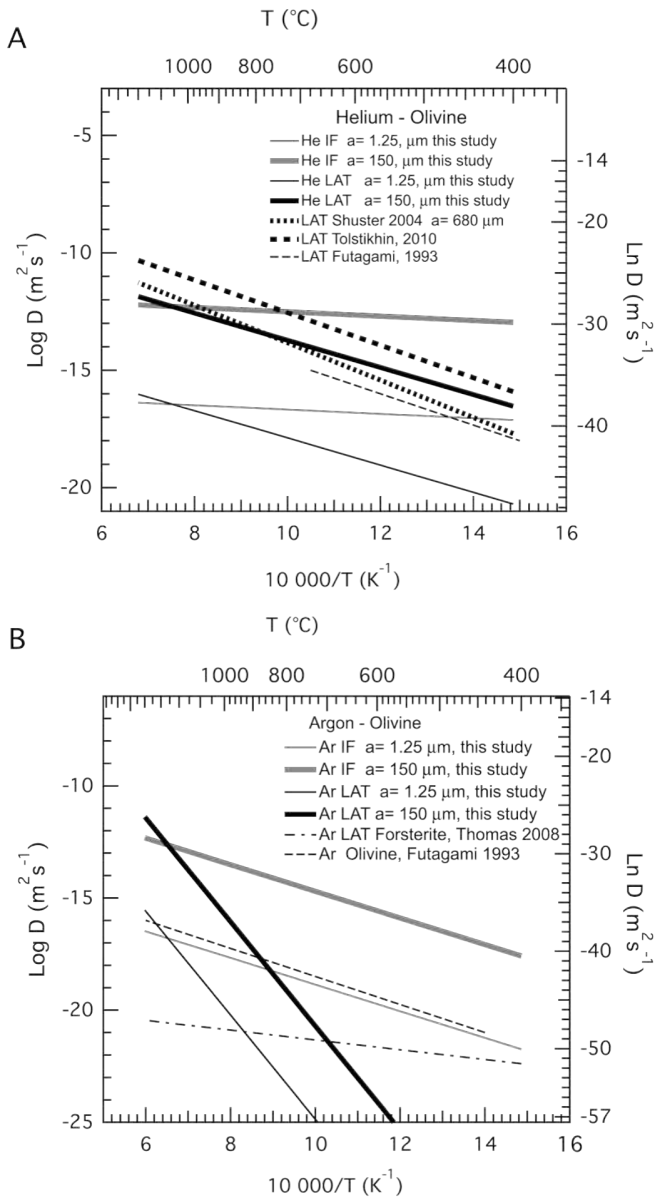

Fig. 4. Diffusivities of He (A) and Ar (B) for grain boundary diffusion in olivine (IF, grey lines) and for olivine lattice diffusion (LAT, black lines) calculated for various value of 'a', see text for details. Ar diffusivities for the highest r^2 in Table 2 were used for this figure. Noble gas diffusivities reported in the literature are also plotted (data from: Futagami et al., 1993; Shuster et al., 2004; Tolstikhin et al., 2010).

aries to the edge of the sample and 2) diffusion through successive grains to escape the sample. These different pathways have impact on a in the first case, $a =$ half the grain size ($= 1.25$ µm, from the SEM-EBSD maps, Fig. 1A, C) and in the second case, $a =$ the bulk sample size ($= 150$ µm after grinding in the furnace). We have reported diffusivities and possible 'a' in Table 2, and the calculated Log(D) for various values of 'a' are display in Fig. 4. We compare the results to He and Ar diffusivities in olivine from the literature. The range in diffusion coefficients calculated for $a = 150$ µm is in good agreement with the previous published data for He (Futagami et al., 1993; Tolstikhin et al., 2010; Shuster et al., 2004). For Ar diffusion at low temperature, our results are in agreement with diffusivities from Futagami et al. (1993), but are significantly faster than results for Ar diffusion in iron-free forsterite from Thomas et al. (2008).

4.2. Activation energy of Ar diffusion in olivine

Our estimates for Ar diffusion through olivine lattice contrast with studies which claim that Ar diffusivity in olivine and pyroxene crystals is extremely slow at mantle conditions, with diffusivity $>10^6$ times slower than our measurements, and with an activation energy of $\sim$50 kJ mol^{-1} (Clay et al., 2010; Thomas et al., 2008; Watson et al., 2007). These experiments constrained diffusivities by implanting Ar into the mineral (at high T and P), then measuring the Ar concentration profile as a function of depth by using Rutherford backscattering spectrometry (Clay et al., 2010; Thomas et al., 2008; Watson et al., 2007). It seems likely, however, that the mechanically prepared sample surface results in surface states which do not represent an equilibrated defect population, despite efforts to reduce these preparation effects (e.g. chemical polishing) and to characterize the post mortem surface state by SEM and EBSD (although note that TEM images are not available) (e.g., Thomas et al., 2008). Defects close to the sample surface (such as dislocations) likely influence the apparent diffusion (Clay et al., 2010; Pinilla et al., 2012, e.g., pipe diffusion). Our experiments instead used equilibrated olivine grains with defect populations similar to those expected for the mantle and show no evidence for low activation energies of Ar lattice diffusion. Indeed, our Ar diffusivities are similar to the experimental results of Cassata et al. (2011), for Ar diffusion in pyroxenes. While the diffusion mechanism resulting in slow Ar diffusion (low E_a) remains puzzling, it seems likely to be related to the presence of defects (Watson and Cherniak, 2003) close to of the surface, probably related to sample preparation. We do not observe this behavior in texturally equilibrated olivines, therefore it seems unlikely that this mechanism influences noble gas diffusion or solubility in the Earth's mantle.

4.3. Implications for distribution coefficients

Equation (2) allows us to estimate bulk noble gas partition coefficients in olivine by inverting the measured β-values. These results suggest that He and Ar are extremely incompatible elements with $K^{\text{melt-ol}}_{\text{D-Ar}}$ and $K^{\text{melt-ol}}_{\text{D-He}}$ in the 10^{-5}–10^{-6} range. These are considerably lower than most independent He and Ar partition coefficient estimates for olivine (Brooker et al., 2003; Heber et al., 2007; Jackson et al., 2013a; Marty and Lussiez, 1993; Parman et al., 2005). Although considerable advances have been recently made in constraining noble gas distribution coefficients (Jackson et al., 2013a, 2013b), these are still remain poorly known compared to lithophile incompatible elements. A recent study which produces the best constraints on $K^{\text{melt-ol}}_{\text{D-He}}$ to date has nevertheless more than 1 order of magnitude variability in the measured partition coefficients at constant P, T, x (Jackson et al., 2013a): this is considerably (factor >5) worse than K_D estimates for lithophile elements of similar incompatibilities. These uncertainties are not related to analytical precision, or due to the presence of melt/fluid inclusions in the experimental charges. Therefore the variability must be due to differences in the noble gas incorporation itself, presumably related to variable importance of different mechanisms of incorporation. Jackson and co-authors (Jackson et al., 2013a) carefully checked for the influence of vacancy distribution in olivines and spinels on noble gas solubilities in these minerals and no clear trend was found, with the authors concluding that noble gases dissolve into interstitial sites in olivines and pyroxenes lattice. The latter is consistent with high noble gas solubilities in amphiboles, which are minerals with large interstitial sites (Jackson et al., 2013b). However, this cannot explain the large variability in noble gas solubilities measured in olivines (and other minerals with low noble gas solubilities such as pyroxenes and spinels) because the distribution of interstitial lattice sites should be homogeneous throughout the crystals. It seems more likely that noble gases are

incorporated in extended defects in addition to interstitial sites in crystal lattice. The distribution of extended defects is poorly controlled in most experiments, particularly where unannealed, mechanically prepared crystals are used, as for most studies of noble gas partitioning (Jackson et al., 2013a; Parman et al., 2005; Thomas et al., 2008; Watson et al., 2007). This is supported by density functional theory modeling by Pinilla et al. (2012) who find that noble gases are considerably more energetically favorable in interfacial defects (i.e., 2-dimension defects) than in interstitial sites or in lattice ion vacancies (i.e., zero-dimension or point defects). If this is the case then the *lowest measured* noble gas solubilities would represent the best determination of noble gas partitioning between a liquid and olivine free of inclusions or defects. The effective partitioning behavior of noble gases in the mantle will in addition depend on inclusion and defect concentrations in these minerals in the mantle itself. Individual determinations of $K_{\mathrm{D-Ar}}^{\mathrm{melt-ol}}$ can be as low as 2×10^{-5}, and $K_{\mathrm{D-He}}^{\mathrm{melt-ol}}$ values below detection ($<1 \times 10^{-5}$) have been reported (Heber et al., 2007; Jackson et al., 2013a). These previous studies took the averages of the highly dispersed data sets (and exclude any analyses with He or Ar below detection) in order to estimate $K_{\mathrm{D-Ar}}^{\mathrm{melt-ol}}$ and $K_{\mathrm{D-He}}^{\mathrm{melt-ol}}$ values. The averages are consequently in the range 1×10^{-4}–1×10^{-3} for He and Ar. We suggest instead that these have been biased by incorporation of noble gases in defects. The true noble gas partition coefficient must be equal to or lower than the minimum experimentally-determined solubilities. Therefore the minimum noble gas K_{D}'s measured in the laboratory are most likely to be relevant to mantle conditions, i.e. $K_{\mathrm{D-Ar}}^{\mathrm{melt-ol}} \leq 2 \times 10^{-5}$, and $K_{\mathrm{D-He}}^{\mathrm{melt-ol}} < 1 \times 10^{-5}$. These K_{D} values are consistent with our β_{He} and β_{Ar} measurements on PCO (which, having been well annealed, will have lower extended defect concentrations). Furthermore, experiments by Baxter et al. (2007) suggest that interface-clinopyroxene β_{He} and β_{Ar} are 0.25–2.5 $\times 10^5$ and 0.4–1.4 $\times 10^5$ respectively (assuming all the He and Ar site in interface of 1 nm of width), also implying that $K_{\mathrm{D-Ar}}^{\mathrm{melt-ol}}$ and $K_{\mathrm{D-He}}^{\mathrm{melt-ol}}$ are in the 10^{-5} range. The $\beta_{\mathrm{ol_IF}}$ and $\beta_{\mathrm{cpx_IF}}$ for He and Ar for our results and those of Baxter et al. (2007) suggest that He and Ar may be more incompatible than previously reported.

4.4. U–He and K–Ar distribution on grain boundaries

We calculate the distribution of He compared to U and of Ar compared to K between interfaces and grain lattices for two contrasting mantle lithologies (dunite and lherzolite; Fig. 5). The β values for U and K are estimated from partition coefficients (Beattie, 1994; Kennedy et al., 1993) and applying equation (2). Although Th is not treated here, Th contributes less radiogenic He to the system than U and will likely follow similar partitioning behavior to U. Virtually all He and Ar are present in interfaces for fine-grained lithologies ($d \leq 0.5$ mm), while for typical mantle grain size ranges ($d = 1$–7 mm grains, see Hiraga et al., 2010), then more than 70% of He and Ar are dissolved in grain interfaces. By contrast, the fraction U and K in grain boundaries is much lower and is dependent on lithology: fertile lithologies (dotted lines) have only a few percent of their U (Fig. 5A) and K (Fig. 5B) present on grain boundaries, leading to significant U–He and K–Ar fractionation. $(\mathrm{U/He})_{\mathrm{IF}}/(\mathrm{U/He})_{\mathrm{LAT}} \geq 10$ is thus plausible for moderately fine-grained mantle lithologies. Therefore the mantle U/He and K/Ar ratios depend on grain size as well as lithology. Isotopic heterogeneities will develop in the mantle simply as a result of variable grain size, with lower U/^{3}He in fine-grained rocks. Helium trapped in a fine-grained mantle rock (i.e., mylonites or ultramylonites) will evolve over time to higher $^3\mathrm{He}/^4\mathrm{He}$ ratios than an equivalent coarse-grained lithology. While mantle U/He and K/Ar ratios will depend on mantle grain size, the calculated ratios reported here need to be further confirmed experimentally.

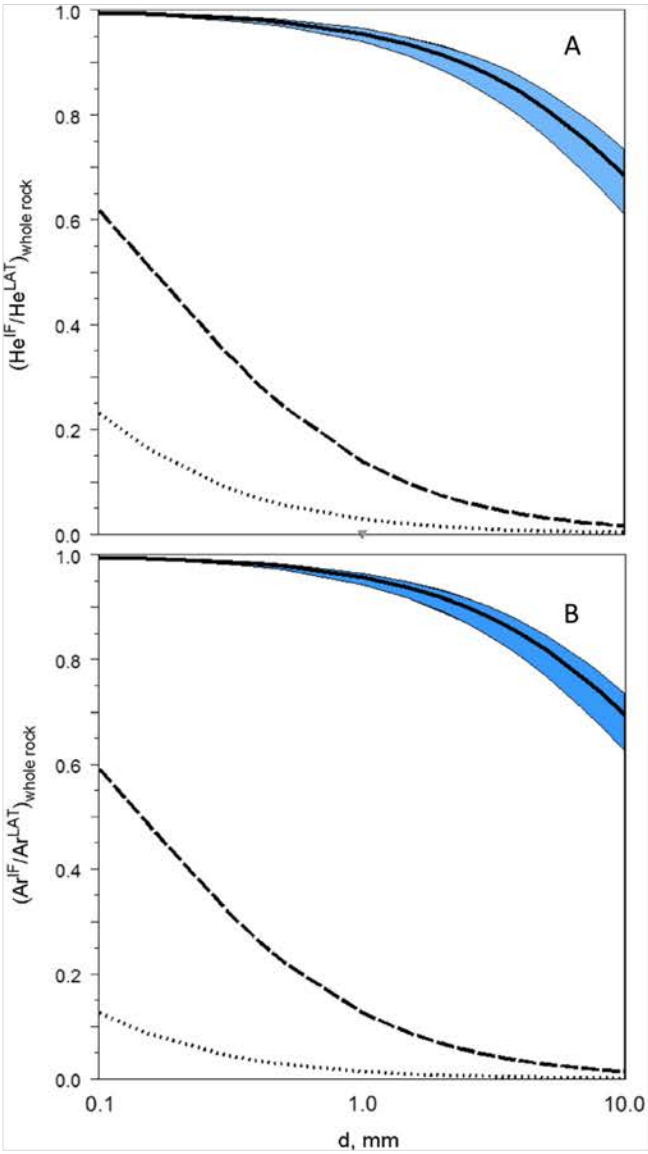

Fig. 5. Calculated fractions of (A) He and U and (B) Ar and K which reside in grain boundaries as a function of grain size and lithology. The solid black line surrounded by blue/grey shaded areas are for He (A) and Ar (B) distribution between interface and grain lattice for both dunite and lherzolite. We assume here that px-IF β is almost equals to olivine-IF β for He and Ar. β values for U and K are estimated from partition coefficients from Beattie (1994) and Kennedy et al. (1993); dashed line = dunite; dotted line = lherzolite. Virtually all He and Ar is present in interfaces for fine-grained lithologies ($d \leq 0.5$ mm), while in typical mantle rock with $d =$ 1–7 mm, more than 70% of He and Ar are dissolved in grain interfaces.

4.5. Diffusion through polycrystalline materials

Grain boundaries might also be expected to enhance diffusion of He and Ar in the mantle, but here we focus on He. Diffusion of He can be used to limit the minimum size of heterogeneities present in the mantle that will still preserve He isotope heterogeneity (Hart et al., 2008). Bulk transport in polycrystalline material can be approximated by (Dohmen and Milke, 2010):

$$D_i^{\mathrm{bulk}} \approx D_i^{\mathrm{LAT}} + \beta_i (3\delta/d) D_i^{\mathrm{IF}} \tag{6}$$

where δ and d are interface width and grain size, respectively. Assuming $3\delta/d \approx 1 \times 10^{-6}$ (for $\delta = 1$ nm $d = 3$ mm) then interface diffusion will only dominate when $D_i^{\mathrm{IF}} \gg D_i^{\mathrm{LAT}}$. However, due to the different temperature-dependences of $D_{\mathrm{He}}^{\mathrm{IF}}$ (low E_{a},

but high D_o/a^2) and D_{He}^{LAT} (high E_a with lower D_o/a^2), D_{He}^{IF}/D_{He}^{LAT} is close to 1 at mantle temperature (also known as temperature compensation; Hart, 1981). The isokinetic temperature, T_{iso} where $D_{He}^{IF} = D_{He}^{LAT}$ is:

$$\frac{D_i^{IF}}{a^2} = \frac{D_i^{LAT}}{a^2} = \frac{D_o^{IF}}{a^2}\exp\left(-\frac{E_a^{IF}}{RT_{iso}}\right) = \frac{D_o^{LAT}}{a^2}\exp\left(-\frac{E_a^{LAT}}{RT_{iso}}\right) \quad (7)$$

$$T_{iso} = \frac{E_a^{IF} - E_a^{LAT}}{R(\ln(\frac{D_o^{IF}}{a^2}) - \ln(\frac{D_o^{LAT}}{a^2}))} \quad (8)$$

This relation is only strictly true if 'a' is the same for olivine grain boundaries and for the olivine lattice during diffusion in the mantle. Although diffusion domain sizes applied to the mantle are difficult to constrain, these are not limited by millimeter sized (or smaller) structures as He diffuses too rapidly considering the timescales involved. Therefore it seems unlikely that different domains could operate for grain boundary and lattice diffusion in the mantle.

Using the IF diffusivities estimated here and literature values for He diffusion through olivine lattice (Blard et al., 2008; Cassata et al., 2011; Cherniak and Watson, 2012; Shuster et al., 2004; Tolstikhin et al., 2010), we obtain T_{iso} between 1027 and 1527 °C for He. While the physical meaning of an isokinetic temperature is controversial, the point we wish to make here is that the ratio D_{He}^{IF}/D_{He}^{LAT} decreases with temperature, and will be small at mantle conditions. Bearing in mind that in order for interface diffusion to have a significant effect on bulk diffusion, D_{He}^{IF} has to be much ($>10^2$) faster than D_{He}^{LATIF}, it is therefore unlikely that grain boundaries significantly alter the bulk diffusivity of He in the mantle for coarse-grained lithologies typically observed in mantle-derived xenoliths.

4.6. Geodynamic implications

We show above that grain size will influence U/He (and K/Ar) ratios in the mantle. While there are no data for noble gas grain boundary/lattice distribution coefficients in high pressure relevant for deep mantle minerals (i.e., wadsleyite, ringwoodite, ferropericlase, Ca-rich 'perovskite', brigemanite, 'post-perovskite'), it seems reasonable to assume that grain size will influence U/He (and K/Ar) ratios in a similar manner as for olivine. Following our results, a sheared region of the mantle (with associated smaller grain size) will have a lower U/He ratio than the adjacent undeformed mantle, assuming that there is re-equilibration of U/He between deformed and undeformed zones. However, even if only He re-equilibrates between deformed and undeformed zones (due to the slower diffusion of U), this will still lead to a contrast in U/He, with even lower U/He in the deformed rocks in the non-equilibrated scenario.

This scenario – of diffusion of He into a U-poor region of mantle – is similar to the "Rogue Helium" model proposed by Albarède (2008) where low U/^{3}He ratios are the result of diffusion of He into refractory (U-poor) regions of the mantle. Due to the higher concentration of grain boundaries in sheared regions of mantle, these regions will have higher effective He solubilities and as a result there will be a He diffusion gradient from undeformed to deformed zones in the mantle. Provided a grain size contrast is maintained, this diffusion gradient will maintain a helium concentration contrast between fine and coarse-grained mantle regions. Over time, this will evolve to contrasting He isotopic compositions between fine and coarse grained regions. Interdiffusion (of He isotopes) will tend to reduce this He isotopic contrast, but this is difficult to assess since rates of He isotopic interdiffusion are not known. In this scenario, OIBs are produced by preferential sampling of these fine-grained mantle regions (compared to the mantle source of MORBs). Any region of high strain in the mantle, such as regions of subduction, mantle plumes and the D'' region, will potentially induce He concentration gradients which over time will develop isotopic contrasts.

Grain size variations can account for He isotope heterogeneities in the mantle if – and only if – the low U/^{3}He ratio mantle reservoir (potentially fine-grained rocks) was isolated from a bulk mantle early in Earth's history, otherwise the bulk mantle ^{3}He/^{4}He reduces, by ^{4}He in growth, to values lower than the present-day OIB mantle ^{3}He/^{4}He 50 Ra $\leq$ isotopic ratio (Stuart et al., 2003). Modeling by Porcelli and Elliott (2008) shows that separation of any putative low U/^{3}He reservoir would have to have occurred prior to 3.5 Ga even in the most favorable of scenarii. Thus it is extremely difficult to distinguish between U–He (or K–Ar or even U–Xe) fractionation (via grain boundaries or any other process) vs. a primordial (i.e. less degassed) reservoir as both require material which has remained separate from global mantle circulation for the majority of the history of the Earth (Porcelli and Elliott, 2008).

It is clear that a new generation of mantle geodynamic models is required in order to take into account grain size evolution and variation in the mantle. Although such models are beyond the scope of this paper, we point out that there are regions of the Earth's mantle, which experience high degrees of strain for long periods (10^9 yr) of time (Farnetani et al., 2002). Such zones of high strain could be characterized by finer-grained lithologies due to extensive dynamic recrystallization during plastic shear deformation. The grain boundary/grain lattice partitioning behavior of the noble gases (relative to U, Th and K) will result in low U/^{3}He and low K/^{36}Ar ratios in these sheared portions of the mantle, with the potential for preserving high ^{3}He/^{4}He and low ^{40}Ar/^{36}Ar over long periods of time.

5. Conclusions

We have developed an innovative new approach for doping polycrystalline olivine (PCO) aggregates with helium and argon: pre-annealed, fine-grained (2–10 μm) polycrystalline olivine are equilibrated with noble gases sourced from ancient uraninite and orthoclase. This allows us to better simulate mantle conditions because a) polycrystalline are investigated, b) the olivine grains are texturally equilibrated prior to noble gas incorporation and c) noble gas fugacities are closer to mantle conditions than previous approaches. Helium and argon diffusivities in the synthesized PCO aggregates were determined by *in vacuum* stepped heating methods. We show that there are two (for He) or three (for Ar) different storage sites/domains for noble gases in polycrystalline olivine. These are interpreted as corresponding to diffusion in lattice, grain boundary and surface adsorbed (for Ar only) locations of the noble gases. As would be expected, grain boundary sites have low activation energies of diffusion (17.7 and 114 kJ mol^{-1} for He and Ar respectively) compared to the lattice sites (111 and 445 kJ mol^{-1} for He and Ar respectively). Interface – lattice segregation factors for He and Ar were estimated by comparing their concentrations in fine-grained polycrystalline olivine and in a single crystal olivine of the same composition, and both doped with He and Ar in the same experimental run. The interface segregation factors, calculated assuming that grain boundaries are not present in the single olivine crystal, are $\sim 5 \times 10^6$ for both He and Ar. As a result, noble gases will preferentially partition to grain boundaries, and will partition to grain boundaries more than their parent radio-elements, U, Th and K. The U/He and K/Ar ratios of grain boundaries will be higher than the lattice. The U/He and K/Ar ratios for the bulk rock will therefore depend on grain size as well as the mineralogy of the rock in question, with fine-grained rocks evolving to lower U/He and K/Ar than their coarse-grained equivalents. Nevertheless, further work is required to constrain U, Th and K segregation between lattice and interface. Counter intuitively, noble gas diffusivities are

likely to be unaffected by grain size variations due to the compensation of diffusivities at high temperature.

Acknowledgements

Michael Bonno and Frédéric Lecoeur are warmly thanked for help in the noble gas laboratory. This work considerably benefited from comments by Jay Thomas, Steve Parman and an anonymous reviewer on an earlier version of this manuscript. This work was funded by the European Research Council (FP7/2007–2013 grant agreement no. 267255) and the ANR INDIGO (ANR-14-CE33-0011). This is CRPG contribution no. 2403.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found online at http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2015.08.024.

References

Albarède, F., 2008. Rogue mantle helium and neon. Science 319, 943–945.
Anderson, D., 1993. Helium-3 from the mantle: primordial signal or cosmic dust. Science 261, 170–176.
Arnaud, N.O., Kelley, S.P., 1997. Argon behaviour in gem-quality orthoclase from Madagascar; experiments and some consequences for $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronology. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 3227–3255.
Baxter, E.F., 2010. Diffusion of noble gases in minerals. Diffus. Miner. Melts 72, 509–557.
Baxter, E.F., Asimow, P.D., Farley, K.A., 2007. Grain boundary partitioning of Ar and He. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 434–451.
Beattie, P., 1994. Systematics and energetics of trace element partitioning between olivine and silicate melts – implications for the nature of mineral–melt partitioning. Chem. Geol. 117, 57–71.
Bernatowicz, T.J., 1981. Noble gases in ultramafic xenoliths from San Carlos, Arizona. Contrib. Mineral. Petrol. 76, 84–91.
Blard, P.H., Puchol, N., Farley, K.A., 2008. Constraints on the loss of matrix-sited helium during vacuum crushing of mafic phenocrysts. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 3788–3803.
Blundy, J., Wood, B., 1994. Prediction of crystal–melt partition-coefficients from elastic moduli. Nature 372, 452–454.
Brooker, R.A., Du, Z., Blundy, J.D., Kelley, S.P., Allan, N.L., Wood, B.J., Chamorro, E.M., Wartho, J.A., Purton, J.A., 2003. The 'zero charge' partitioning behaviour of noble gases during mantle melting. Nature 423, 738–741.
Cassata, W.S., Renne, P.R., Shuster, D.L., 2011. Argon diffusion in pyroxenes: implications for thermochronometry and mantle degassing. Earth Planet. Sci. Lett. 304, 407–416.
Chamorro, E.M., Brooker, R.A., Wartho, J.A., Wood, B.J., Kelley, S.P., Blundy, J.D., 2002. Ar and K partitioning between clinopyroxene and silicate melt to 8 GPa. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 507–519.
Cherniak, D.J., Watson, E.B., 2012. Diffusion of helium in olivine at 1 atm and 2.7 GPa. Geochim. Cosmochim. Acta 84, 269–279.
Class, C., Goldstein, S.J., 2005. Evolution of helium isotopes in the Earth's mantle. Nature 436, 1107–1112.
Clay, P.L., Baxter, E.F., Cherniak, D.J., Kelley, S.P., Thomas, J.B., Watson, E.B., 2010. Two diffusion pathways in quartz: a combined UV-laser and RBS study. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 5906–5925.
Crank, J., 1956. The Mathematics of Diffusion. Oxford Science Publication, Oxford.
Demouchy, S., 2010. Diffusion of hydrogen in olivine grain boundaries and implications for the survival of water-rich zones in the Earth's mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 640 (295), 305–313.
Demouchy, S., Mackwell, S., 2006. Mechanisms of hydrogen incorporation and diffusion in iron-bearing olivine. Phys. Chem. Miner. 33, 347–355.
Dohmen, R., Milke, R., 2010. Diffusion in polycrystalline materials grain boundaries, mathematical models, and experimental data. Diffus. Miner. Melts 72, 921–970.
Doukhan, N., Doukhan, J.C., Ingrin, J., Jaoul, O., Raterron, P., 1993. Early partial melting in pyroxenes. Am. Mineral. 78, 1246–1256.
Farnetani, C.G., Legras, B., Tackley, P.J., 2002. Mixing and deformations in mantle plumes. Earth Planet. Sci. Lett. 196, 1–15.
Futagami, T., Ozima, M., Nagai, S., Aoki, Y., 1993. Experiments on thermal release of implanted noble gases from minerals and their implications for noble gases in lunar soil grains. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 3177–3194.
Harrison, L.G., 1961. Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to alkali halides. Trans. Faraday Soc. 57, 1191–1199.
Hart, S.R., 1981. Diffusion compensation in natural silicates. Geochim. Cosmochim. Acta 45, 279–291.
Hart, S.R., Kurz, M.D., Wang, Z., 2008. Scale length of mantle heterogeneities: constraints from helium diffusion. Earth Planet. Sci. Lett. 269, 507–516.
Hayden, L.A., Watson, E.B., 2007. A diffusion mechanism for core–mantle interaction. Nature 450, 706–709.
Heber, V., Brooker, R.A., Kelley, S.P., Wood, B.J., 2007. Crystal–melt partitioning of noble gases (helium, neon, argon, krypton, and xenon) for olivine and clinopyroxene. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 1041–1061.
Hiraga, T., Anderson, I.M., Kohlstedt, D.L., 2004. Grain boundaries as reservoirs of incompatible elements in the Earth's mantle. Nature 427, 699–703.
Hiraga, T., Hirschmann, M.M., Kohlstedt, D.L., 2007. Equilibrium interface segregation in the diopside–forsterite system II: applications of interface enrichment to mantle geochemistry. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 1281–1289.
Hiraga, T., Tachibana, C., Ohashi, N., Sano, S., 2010. Grain growth systematics for forsterite +/− enstatite aggregates: effect of lithology on grain size in the upper mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 291, 10–20.
Jackson, C.R.M., Parman, S., Kelley, S.P., Cooper, R.F., 2013a. Constraints on light noble gas partitioning at the conditions of spinel-peridotite melting. Earth Planet. Sci. Lett. 384, 178–187.
Jackson, C.R.M., Parman, S., Kelley, S.P., Cooper, R.F., 2013b. Noble gas transport into the mantle facilitated by high solubility in amphibole. Nat. Geosci. 6, 562–565.
Joesten, R., 1991. Grain boundary diffusion kinetics in silicate and oxide minerals. In: Ganguly, J. (Ed.), Diffusion, Atomic Ordering and Mass Transport. Springer-Verlag, New York, pp. 345–395.
Kennedy, A.K., Lofgren, G.E., Wasserburg, G.J., 1993. An experimental-study of trace-element partitioning between olivine, ortho-pyroxene and melt in chondrules – equilibrium values and kinetic effects. Earth Planet. Sci. Lett. 115, 177–195.
Kish, L., Cuney, M., 1981. Uraninite–albite veins from the Mistamisk Valley of the Labrador Trough, Quebec. Mineral. Mag. 44, 471–483.
Kurz, M.D., Warren, J.M., Curtice, J., 2009. Mantle deformation and noble gases: helium and neon in oceanic mylonites. Chem. Geol. 266, 10–18.
Martelli, M., Bianchini, G., Beccaluva, L., Rizzo, A., 2011. Helium and argon isotopic compositions of mantle xenoliths from Tallante and Calatrava, Spain. J. Volcanol. Geotherm. Res. 200, 18–26.
Marty, B., Lussiez, P., 1993. Constraints on rare gas partition coefficients from analysis of olivine-glass from a picritic mid-ocean ridge basalt. Chem. Geol. 106, 1–7.
McCammon, C.A., 2005. The paradox of mantle redox. Science 308, 807.
McDougall, I., Harrison, T.M., 1999. Geochronology and Thermochronology by the $^{40}Ar/^{39}Ar$ Method, 2nd ed. Oxford University Press, Oxford.
Mei, S., Kohlstedt, D.L., 2000. Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates 2. Dislocation creep regime. J. Geophys. Res. 105, 21471–21481.
Mosenfelder, J.L., Le Voyer, M., Rossman, G.R., Guan, Y.B., Bell, D.R., Asimow, P.D., Eiler, J.M., 2011. Analysis of hydrogen in olivine by SIMS: evaluation of standards and protocol. Am. Mineral. 96, 1725–1741.
Mukhopadhyay, S., 2012. Early differentiation and volatile accretion recorded in deep-mantle neon and xenon. Nature 486, 101–124.
Parman, S.W., Kurz, M.D., Hart, S.R., Grove, T.L., 2005. Helium solubility in olivine and implications for high $^{3}He/^{4}He$ in ocean island basalts. Nature 437, 1140–1143.
Paterson, M.S., 1990. Rock deformation experimentation. In: The Brittle–Ductile Transition in Rocks: The Head Volume. Geophys. Monogr. Ser. AGU, Washington, D.C., pp. 187–194.
Pinilla, C., Davis, S.A., Scott, T.B., Allan, N.L., Blundy, J.D., 2012. Interfacial storage of noble gases and other trace elements in magmatic systems. Earth Planet. Sci. Lett. 319, 287–294.
Porcelli, D., Elliott, T., 2008. The evolution of He isotopes in the convecting mantle and the preservation of high $^{3}He/^{4}He$ ratios. Earth Planet. Sci. Lett. 269, 175–185.
Recanati, A., Kurz, M.D., Warren, J.M., Curtice, J., 2012. Helium distribution in a mantle shear zone from the Josephine Peridotite. Earth Planet. Sci. Lett. 359, 162–172.
Shewmon, P., 1989. In: Diffusion in Solids, 2nd ed. TMS, Warrendale, PA, USA.
Shuster, D.L., Farley, K.A., Sisterson, J.M., Burnett, D.S., 2004. Quantifying the diffusion kinetics and spatial distributions of radiogenic ^{4}He in minerals containing proton-induced ^{3}He. Earth Planet. Sci. Lett. 217, 19–32.
Stuart, F.M., Lass-Evans, S., Fitton, J.G., Ellam, R.M., 2003. High $^{3}He/^{4}He$ ratios in picritic basalts from Baffin Island and the role of a mixed reservoir in mantle plumes. Nature 424, 57–59.
Sundberg, M., Cooper, R.F., 2008. Crystallographic preferred orientation produced by diffusional creep of harzburgite: effects of chemical interactions among phases during plastic flow. J. Geophys. Res., Solid Earth 113, B12208. http://dx.doi.org/10.1029/2008JB005618.
Sutton, A.R., Balluffi, R.W., 1995. Interfaces in Crystalline Materials. Oxford Science Publications, Oxford. 819 pp.
Thomas, J.B., Cherniak, D.J., Watson, E.B., 2008. Lattice diffusion and solubility of argon in forsterite, enstatite, quartz and corundum. Chem. Geol. 253, 1–22.

Tingle, T.N., Roedder, E., Green, H.W., 1992. Formation of fluid inclusions and etch tunnels in olivine at high-pressure. Am. Mineral. 77, 296–302.
Tolstikhin, I., Kamensky, I., Tarakanov, S., Kramers, J., Pekala, M., Skiba, V., Gannibal, M., Novikov, D., 2010. Noble gas isotope sites and mobility in mafic rocks and olivine. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 1436–1447.
Valbracht, P.J., Honda, M., Matsumoto, T., Mattielli, N., McDougall, I., Ragettli, R., Weis, D., 1996. Helium, neon and argon isotope systematics in Kerguelen ultramafic xenoliths: implications for mantle source signatures. Earth Planet. Sci. Lett. 138 (1), 29–38.
Watson, E.B., Cherniak, D.J., 2003. Lattice diffusion of Ar in quartz, with constraints on Ar solubility and evidence of nanopores. Geochim. Cosmochim. Acta 67, 2043–2062.
Watson, E.B., Thomas, J.B., Cherniak, D.J., 2007. ^{40}Ar retention in the terrestrial planets. Nature 449, 299–304.

Chapitre 5

Incorporation et diffusion de l'hélium dans l'olivine polycristalline

Table des matières

1. Introduction 129

2. Material and methods 131
- ***2.1. Starting material*** 131
- ***2.2. Doping at high pressure*** 134
- ***2.3. Noble gas analyses*** 134
- ***2.4. Textural and microstructural characterization*** 136
- ***2.5. Equations of diffusion*** 137

3. Results 140
- ***3.1. Textures and microstructures*** 140
- ***3.2. He diffusivity*** 144
- ***3.3. Cycled step heating analysis*** 145
- ***3.4. Molar segregation factor*** 147

4. Discussion 147

4.1. Influence of a heterogeneous initial helium concentration 147
4.2. He diffusion in polycrystalline olivine 151
4.2.1. Interpretation of the two diffusion domains 151
4.2.2. Transition temperature dependence 152
4.2.3. Lattice diffusion 153
4.2.4. Grain boundary diffusion 159
4.3. Mantle implications 163
4.3.1. He storage in mantle rocks 163
4.3.2. He diffusion in mantle rocks 164
4.3.3. He diffusion at larger scale 166

5. Conclusion 168

Helium incorporation and diffusion in polycrystalline olivine

Rémi Delon[1,*], Sylvie Demouchy[2], Yves Marrocchi[1], Mohammed Ali Bouhifd[3], Fabrice Barou[2], Patrick Cordier[4], Ahmed Addad[4] and Pete G. Burnard[1]

[1]Centre de recherches pétrographiques et géochimiques, UMR 7358, Université de Lorraine & CNRS, 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy, France.

[2]Géosciences Montpellier, UMR 5243, Université de Montpellier & CNRS, Montpellier, France.

[3]Laboratoire Magmas et Volcans, UMR 6524, Université Clermont Auvergne & CNRS, Clermont-Ferrand, France.

[4]Unité Matériaux et Transformations, UMR 8207, Université de Lille & CNRS, Villeneuve d'Ascq, France.

*Correspondence to: rdelon@crpg.cnrs-nancy.fr

Revised to Chemical Geology

Abstract

Helium is a key tracer of mantle geochemical and isotopic heterogeneities and can constrain our understanding of mantle geodynamics. Nevertheless, the mechanisms of helium storage and transport in mantle minerals remain poorly understood. Polycrystalline olivine was doped with helium at high temperature (1050 ± 25 °C) and high pressure (0.30 ± 0.01 GPa), followed by step heating extraction experiments to investigate helium storage and diffusion in Earth's upper mantle. We also tested the effect of heterogeneous initial concentrations on the extracted diffusivities, and demonstrate the robustness of diffusion parameters obtained in this study. Our results show that two diffusion domains are acting in polycrystalline olivine: (i) a high temperature domain with high activation energy (*Ea*) where diffusion is only controlled by lattice diffusion, and (ii) a lower temperature domain with lower *Ea* where diffusion is controlled by both grain boundary and lattice diffusion. These two domains are separated by a transition temperature that depends on the depletion of helium hosted in grain boundaries, i.e., the amount of helium stored at grain boundaries and the temperature and duration of the step heating sequence. Our results confirm that grain boundaries can represent a significant storage site for He. Moreover, we report two different populations of diffusion parameters in the lattice diffusion domain, which are interpreted as diffusion in interstitials (Ea = 95 ± 15 kJ.mol^{-1} and log(D_0) = −8.26 ± 2.13) and Mg vacancies (Ea = 168 ± 19 kJ.mol^{-1} and log(D_0) = −3.59 ± 2.12). Similar diffusion parameters populations are observed in literature data after reprocessing the diffusivities. Furthermore, we determine grain boundary diffusion parameters: Ea = 57 ± 14 kJ.mol^{-1} and log(D_0) = -9.20 ± 0.99. Applying these results to the upper mantle reveals that an important amount of He can be stored at grain boundaries for typical mantle grain size (22% for a grain size of 1 mm) and that most helium can be stored at grain boundaries for relatively small grain sizes (≤ 290 µm and ≤ 10 µm for segregation factors of 1/10^{-5} and 1/0.0025, respectively). As a consequence, bulk diffusivities can be significantly higher than lattice diffusivities. Although our study cannot be applied directly to the lower mantle, the similar storage sites and diffusion mechanisms are expected in lower mantle silicates if high pressure does not inhibit diffusion.

Keyword

Helium, diffusion, incorporation, polycrystalline, grain boundary, olivine

1. Introduction

From the earliest time of the Earth, it is now accepted that our planet has undergone a large-scale differentiation by producing an iron-rich core, a silicate mantle and a gaseous atmosphere. A proto-crust was also created by the partial melting of the Earth's mantle. Melt extraction during continental crust growth has removed major amounts of highly incompatible elements from the mantle. This is evidenced by the low trace element content and relatively homogeneous strontium (Sr) and neodymium (Nd) isotopic ratios of Mid-Oceanic Ridge Basalts (MORBs), showing that MORBs sample a depleted mantle, homogenized by convection (e.g., Hofmann, 2003). However, most Ocean Island Basalts (OIBs) show significant enrichments in incompatible trace elements (e.g., Eisele et al., 2002; McDonough & Sun, 1995; Plank & Langmuir, 1998; Rudnick, 1995; Su, 2002; White & Duncan, 1996; Woodhead, 1996), that cannot be explained solely by a low degree of partial melting of the OIB mantle source. Moreover, the isotopic ratios of OIBs are variable and systematically different from those of MORBs (e.g., OIBs typically contain less radiogenic neodymium and hafnium and more radiogenic strontium, Hofmann, 2003). Therefore, OIBs sample a different mantle reservoir than MORBs (Hofmann & Hart, 1978; Hofmann et al., 1978). Mantle isotopic compositions led to the definition of end-member compositions (or mantle components), which can be explained by a mixture between: (i) a depleted mantle, (ii) an enriched mantle and (iii) a recycled component such as recycled lithosphere during subduction process (Farley et al., 1992; Hanan & Graham, 1996; Hart et al., 1992; White, 1985; Zindler & Hart, 1986). Moreover, some OIBs are very rich in primordial elements, suggesting the existence of a primitive mantle at depth, isolated from the bulk mantle and not homogenized by mantle convection (i.e. Xe isotopic heterogeneities are at least as old as 4.45 Ga; Mukhopadhyay, 2012). The isolation of such primordial material in the deep Earth has inhibited the loss of incompatible and volatile elements by degassing and/or partial melting processes.

Noble gases are excellent tracers of geochemical heterogeneities since they are both incompatible and volatile elements, and are not easily recycled into the mantle by subduction as a subduction barrier exists (Moreira & Raquin, 2007; Staudacher & Allègre, 1988), an exception may be cold subduction zones and for heavy noble gases only (Smye et al., 2017). Noble gases are also highly mobile during rock deformation (Bauer et al., 2016). In particular, helium (He) diffusion constrains the minimum size of mantle heterogeneities since it is the fastest diffusing species in mantle silicates with the possible exception of H (i.e. Cherniak & Watson, 2012; Demouchy & Mackwell, 2006). According to the characteristic distance of He

diffusion at high pressure, temperature and timescale relevant for Earth's mantle, a threshold size of several kilometres is obtained, below which heterogeneities would have been homogenised by diffusion (Hart et al., 2008). Moreover, He isotopic compositions constrain mantle source components. Compared to MORBs, OIB $^{3}He/^{4}He$ values vary greatly (Allègre et al., 1995; Class et al., 2005; Graham et al., 1992; Hilton et al., 1999; Kurz et al., 1982; Kurz et al., 1983, 2004; Moreira et al., 1999; Parai et al., 2009; Stuart et al., 2003): $^{3}He/^{4}He$ values lower than MORB are attributed to U-rich (high $U/^{3}He$) recycled materials, in the OIB source, whereas those higher than MORB could result from a relatively undegassed (low $U/^{3}He$) source (Moreira & Kurz, 2013) or the incorporation of outer core material into mantle plumes (Bouhifd et al., 2013; Porcelli & Halliday, 2001). Nevertheless, the exact settings and characteristics of these heterogeneities remain open questions.

To broaden the use of He as a key tracer of mantle heterogeneities, it is necessary to identify He storage sites and constrain the mechanisms of He diffusion in mantle minerals and rocks. In monocrystalline olivine, it is assumed that He is preferentially stored in atomic defects within the structure such as 0-dimension defects (i.e., vacancies and interstitials), 1-dimension defects (i.e., dislocations), 2-dimensions defects (i.e., interfaces and subgrain boundaries) and 3-dimensions defects (i.e., inclusions). In polycrystalline olivine, high temperature partitioning experiments have shown that incompatible elements are preferentially stored at grain interfaces (Hiraga et al., 2003, 2004, 2007). This observation was recently confirmed by atom probe tomography performed on natural samples (for grain boundaries, see Bachhav et al., 2015; for storage along dislocations, see Piazolo et al., 2016). Concerning He, higher He concentration have been measured in fine-grained ultramylonites compared to coarser-grained mylonitic peridotites (Kurz et al., 2009; Recanati et al., 2012), suggesting a link between He concentration and grain size (thus surface area), which could significantly influence bulk He diffusion in the upper mantle.

It is generally accepted that noble gas diffusion in mantle materials is controlled by lattice diffusion as in a monocrystalline olivine. However, more complex diffusion processes are predicted in polycrystalline materials, with several diffusion regimes operating as a function of temperature: surface, grain boundary and lattice diffusion (see Chakraborty, 2008 for a review; Harrison, 1961). If incompatible elements are preferentially stored at grain boundaries, they should be significantly affected by grain boundary diffusion in addition to lattice diffusion. This mechanism of diffusion has been modelled (Dohmen & Chakraborty, 2003; Lee, 1995; Maier, 2004) and reported experimentally for major and trace elements in metals (e.g., Herzig et al., 1993; Herzig & Divinski, 2003; Herzig & Mishin, 2005; Mishin & Herzig, 1999), in carbonates

(e.g., Farver & Yund, 1996, 1998; McCaig et al., 2007), and in simple oxides, such as NiO (Joesten, 1991) and MgO (Hayden & Watson, 2007; Van Orman et al., 2003). For grain boundary diffusion in silicates, only few experimental data are available: OH^- in muscovite and quartz (Lasaga, 1986), O in silicates (Farver & Yund, 1991, 1995; Joesten, 1991), H in spinel (Demouchy, 2010b) and H, Mg and Mg-Fe in olivine (Demouchy, 2010a; Dohmen, 2008; Farver et al., 1994). More recently, bulk diffusion of He and Ar in experimentally doped polycrystalline olivine has been reported to occur via two diffusion domains corresponding to (i) low temperature grain boundary diffusion characterized by low activation energies (<100 $kJ.mol^{-1}$) and (ii) high temperature lattice diffusion characterized by higher activation energies (≥100 $kJ.mol^{-1}$; Burnard et al., 2015). Nonetheless, He storage and diffusion in polycrystalline olivine remains underconstrained, especially regarding grain boundaries as the sole dominant preferential storage site (i.e., quantification of the segregation factor between grain boundaries and the olivine lattice remains to be quantified). Finally, few experimental data are available on He diffusion in polycrystalline olivine, and the parameters that control grain boundary diffusion (i.e., activation energy, transition temperature), are very poorly quantified. In this study, we report diffusion experiments designed to better understand and quantify He distribution and diffusion in polycrystalline olivine, and discuss consequences for helium mobility at larger scale.

2. Material and methods

2.1. Starting material

Polycrystalline olivine was prepared by sintering at (i) 0.30 ± 0.01 GPa with a gas-medium HP-HT apparatus (also called Paterson press) at Geosciences Montpellier (GM, University of Montpellier, France) and (ii) 1.00 ± 0.02 GPa with a piston cylinder apparatus at the Laboratoire Magmas et Volcans (LMV, Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand, France). In both cases, inclusion-free gem-like olivines $Mg_{0.904}Fe_{0.092}Ni_{0.0035}Cr_{0.0003}SiO_4$ from San Carlos (Arizona, USA) were carefully selected, crushed, and sieved to obtain powders of different grain sizes.

A Helos BF laser diffraction granulometer with a He-Ne red laser was used to determine powder grain sizes at Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC, Université de Lorraine, Nancy, France). Olivine powder was introduced into a water tank before being agitated and sent to a R5 lens (determination range of 2.5 – 875 µm, focal depth of 500

mm) or R2 lens (determination range of 0.25 – 87.5 µm, focal depth of 50 mm) for laser diffraction. A second analysis was performed after 60 s of ultrasound in the tank to avoid grain agglomeration that may lead to an overestimation of grain sizes. The resulting olivine grain size ranges were 0.5 to 100 µm (average grain size around 14 µm) for RDPC1, 0.3 to 80 µm (average grain size around 14 µm) for RDPP1, and 40 to 340 µm (average grain size around 140 µm) for RDPC150.

For sintering at 0.3 GPa in static conditions, olivine powder was first cold pressed into a 20-mm-long Ni sleeve (inner diameter of 9.45 mm, outer diameter of 9.95 mm). The sleeve was closed at each end by a Ni disc (100 µm thick) using a small amount of superglue to lock it in place. The sleeve was then encapsulated in an iron jacket with zirconia pistons, alumina pistons and alumina spacers (Mackwell et al., 1985). Then, the sample was annealed for 5 hours at 300 ± 10 MPa and 1250 ± 25 °C using a gas medium high pressure high temperature apparatus (see Paterson, 1990) to sinter the olivine grains. Independent calibration of the furnace shows that temperature varies by less than 2 °C along the Ni sleeve. After sintering, the sample was quenched at high pressure before releasing the isostatic Ar pressure.

For sintering at 1 GPa, olivine powder was loaded into a 10-mm-long Au-Pd (80-20%) capsule (inner diameter 2.6 mm, outer diameter 3 mm). The open capsule containing olivine powder was dried at 300 °C during 180 min to eliminate any adsorbed water. The capsule was closed by pinching each end to form a three-pointed star, then welded. Three samples were loaded together into a drilled MgO cylinder. Empty space around the capsules was filled with Pyrex powder. This experimental set-up with two MgO cylinders at each end were placed within a closed graphite furnace. All these pieces were slid into a hollow Pyrex cylinder and a NaCl sleeve to ensure efficient pressure transmission and inhibit the occurrence of water in the starting material. The assembly was then annealed at 1275 ± 1 °C and 1.00 ± 0.02 GPa for 3 to 4 days in a 3/4" piston cylinder (for further details, see Laporte et al., 2004). Temperature was controlled and monitored using a $W_5Re/W_{26}Re$ thermocouple (C-type), which passed through the experimental set-up to the base of the Au-Pd capsules. After sintering, the sample was quenched at high pressure before releasing the pressure.

The recovered polycrystalline olivines were hand-polished to remove the Ni sleeve or the Au-Pd capsule, then cut with a slow speed saw into slices, prisms, or cubes. These cut polycrystalline olivines are the starting material for the doping experiments in addition with centimeter-sized gem-quality olivine crystals, which are also cored and cut to obtain similar slices or cubes. Experimental conditions are summarized in Table 1.

Type of experiment	Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Duration [h]	Sample	Mass [mg]	Grain size [µm]
Hot press experiments						
Paterson Press	1225 ± 25	305 ± 10	5	RDPP1	---	8.8
Piston cylinder	1275 ± 1	1000 ± 20	96	RDPC1	---	16.3
Piston cylinder	1275 ± 1	1000 ± 20	72	RDPC150	---	49
Diffusion experiments						
Paterson Press	1060 ± 25	305 ± 10	24	OSC1	477	Monocrystal
				RDPP1	350	8.8
				RDPC1	13	16.3
				uraninite	45	---
Paterson Press	1060 ± 25	305 ± 10	2 x 12	RDPC150	21	49
				uraninite	868	---

Table 5.1: Experimental conditions, sample descriptions, and grain sizes obtained by SEM-EBSD analyses.

2.2. Doping at high pressure

Doping experiments consisted of annealing the starting material at high temperature and high pressure in the presence of a He source following the protocol described by Burnard et al. (2015). Uraninite (UO_2) from Mistamisk (Canada) was used as the He source (for details, see Kish & Cuney, 1981). A double Ni telescopic capsule with a wall thickness of 0.5 mm was used as the sample container and to reduce gas loss/gain during the experiment. The starting material was piled up and surrounded by uraninite and olivine powder inside the Ni capsule. The powder was cold pressed using a custom-made hollow piston before the capsule was closed and encapsulated inside an iron jacket with zirconia pistons, alumina pistons and alumina spacers (as for the sintering experiment at 0.3 GPa). The jacket was loaded into the Paterson press and heated to 1050 ± 25 °C, at a confining pressure of 300 ± 20 MPa during 24 hours. This temperature was chosen to avoid melting of impure uraninite during the experiment, and to permit He diffusion from the source into the starting material. Temperature was controlled and monitored using a NiCrSi/NiSi thermocouple (N-type). At the end of the experiment, the assembly was quenched at high pressure and the pressure was released. Oxygen fugacity was buffered at near Ni-NiO during the experiment at 300 MPa to ensure the stability of the olivine point defect population (Demouchy & Mackwell, 2006) at an oxygen fugacity relevant to the upper mantle (i.e., FMQ-4 to FMQ+2, McCammon, 2005). Doping conditions are summarized in Table 1. After doping, the polycrystalline olivines were cut into mm-sized cubes to ensure that residual doping material (uraninite) was not present during the subsequent noble gas analyses.

2.3. Noble gas analyses

The amount of He was quantified using the step heating technique and a noble gas mass spectrometer. The step heating protocol consists of annealing the sample at different temperature steps (15 to 30 min). For each heating step, the fractional gas loss from the sample (F) is measured and the diffusion coefficient (D) is calculated as a function of a^2, the radius of the diffusion domain (a), by using the following equations (e.g. Crank, 1975; Fechtig & Kalbitzer, 1966; McDougall & Harrison, 1999)

$$\frac{D}{a^2} = \frac{\pi}{36} \cdot \frac{(F_1^2 - F_2^2)}{(t_1 - t_2)} \text{ for F} < 0.10 \quad (1)$$

$$\frac{D}{a^2} = \frac{1}{(t_1 - t_2)} . \left[\frac{1}{3}(F_2 - F_1) + \frac{2}{\pi}\left(\sqrt{1 - \frac{\pi}{3}F_2} - \sqrt{1 - \frac{\pi}{3}F_1}\right)\right] \text{ for } 0.10 < \mathrm{F} < 0.85 \quad (2)$$

$$\frac{D}{a^2} = \frac{1}{\pi^2(t_2 - t_1)} \ln\left(\frac{1 - F_1}{1 - F_2}\right) \text{for } \mathrm{F} > 0.85 \quad (3)$$

where t_2 and t_1 are the extraction duration at the end and at the beginning of the corresponding temperature step, respectively. F_2 and F_1 are the cumulative fractional gas loss at the end and at the beginning of the corresponding temperature step, respectively. Then, the resulting diffusion coefficients D can be fitted to extract the diffusion parameters: (i) the activation energy of the diffusion Ea (function of the slope) and (ii) the pre-exponential factor D_0 (intercept). To identify and constrain the different diffusion domains, which occur in a polycrystalline material, we can only report D/a^2 as a function of 1/T, since the exact radii of the different diffusion domains are unknown.

Noble gas analyses were performed at Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Université de Lorraine, Nancy, France) using two different noble gas mass spectrometers, a VG 603 and a Helix MC Plus. Both mass spectrometers were calibrated for He analyses using aliquots of an in-house ^{4}He standard with a known molar quantity. For each standard run, the sensitivity of the mass spectrometer was calculated, and used to measure an unknown molar quantity from an analysis. For the first sample, a blank was performed for each temperature step leading to a molar quantity that represents less than 5% of the extractions. For the next samples, only 3 to 5 blanks were analyzed at different temperature steps giving the same results. About 5 mg of doped olivine sample was placed in a Nicrofer® alloy tube (inner diameter 13 mm) and heated by either a radiative or resistive external furnace. The radiative furnace comprises a lamp (molybdenum wire inside a spiraling quartz tube) surrounded by a 20-cm-long steel cube covered by alumina plates for insulation. The temperature is controlled and monitored by an S-type thermocouple (±1 °C) in contact with the sample tube. The resistive furnace is a Nabertherm RT50-250/13 furnace containing a pre-calibrated S-type thermocouple (±1 °C). The thermocouples of each furnace were calibrated to Au-Ag melting points, and the measured temperature was corrected at each temperature step. A step was done every 50 °C during 15 to 30 min between 400 and 1200°C. The extracted gases were purified using two getters (titanium powder) and two liquid N_2 cold traps before being analyzed by noble gas mass spectrometers. The signal was corrected for the background, and the molar quantity obtained was corrected for blanks at each analysis. External error was calculated based on the sensitivities of each standard, and is less than 1% per measurement. Sensitivity of the VG 603 mass spectrometer depends on the injected He quantity, and can induce an isotopic fractionation

(Burnard & Farley, 2000; Marrocchi et al., 2009). In this case, an inaccurate He quantity is obtained that leads to wrong resulting activation energy. However, this dependence is linear and is corrected by recalculating instrumental sensitivity as a function of the signal of the extracted gas.

After the final heating step, the sample was loaded in a laser chamber and melted by a 30 W 10.6 μm (CO_2) laser. These final extracted gases were analyzed to calculate the total amount of He in a sample. A re-extraction was performed with the same procedure to ensure that all He was extracted from the sample. Then, the fractional gas loss was back calculated at each temperature step to obtain the diffusion coefficient as a function of a^2.

Most step-heating experiments comprised only a sequence that increased in temperature, except samples RDPP1-3 and RDPP1-4 that underwent cycled-heating: a first step-heating sequence (from 450 to 700 °C), then a second step-heating sequence (from 500 to 1200 °C). This protocol is frequently used in thermochronology to identify a diffusion domain that is not replenished (i.e., Reiners & Farley, 1999; Reiners et al., 2004). Details of individual step heating analyses are presented in Table 2.

2.4. Textural and microstructural characterization

Scanning electron microscopy (SEM) with electron backscatter diffraction (EBSD) was used to characterize the texture and quantify the grain size of the starting material after the hot press experiments. SEM imaging and EBSD analyses were obtained with a CamScan X500FE CrystalProbe equipped with an EBSD system at Geosciences Montpellier. The operating conditions were 15 kV, 3.5 nA, and a working distance of 20 mm under low vacuum conditions (5 Pa of gaseous Nitrogen) to avoid charging from the sample sections. Textural analyses were performed via EBSD, requiring a high integrity of the analyzed surface layers. After embedding a sample in a 1-inch epoxy plug and performing a regular polish, a final chemo-mechanical polish with a colloidal silica suspension was performed to remove any damage from near surface layers introduced by the previous mechanical grinding and polishing steps. Samples were not carbon-coated, and only surrounded by copper-carbon conductive tape. The incident angle of the electron beam was 20° to the horizontal sample stage. Interaction of the electrons with a small volume of the sample (a few nm^3) produces a diffraction pattern that reflects the crystal symmetry and orientation, allowing determination of individual grains after data treatment. Sample grain size distributions were obtained from the EBSD maps acquired with a

step size of 0.2 to 4 µm (for further details on the data treatment, see Demouchy et al., 2011, 2014); grain size distributions are compiled in Figure 1.

Furthermore, transmitted electron microscopy (TEM) was used to characterize olivine microstructures after the annealing experiments. Doubly polished thin foils (30 µm thick) of three different He-doped samples were prepared: RDPC1, RDPP1, and OSC1. Sample sections were cut parallel to the long axis of the capsule, glued on a grid (Cu or Mo), and ion milled at 5 kV under a low beam angle of 15° until electron transparency was achieved. The foils were subsequently covered with a thin layer of carbon. TEM analyses were performed at Unité Matériaux et Transformations (UMET, University of Lille, France) using a Philips CM30 microscope operating at 300 kV, a FEI® Tecnai G2-20 twin microscope operating at 200 kV, and a FEI Titan^3 Themis 300 operating at 300 kV for High Resolution TEM analysis.

2.5.Equations of diffusion

Mathematical formulations (eqs. 1-3) assume a homogeneous initial concentration profile in the sample (e.g., Crank, 1975; Fechtig & Kalbitzer, 1966; McDougall & Harrison, 1999). However, it is possible that the doping experiments did not produce a homogeneous concentration profile. To address this possibility, we bracketed the concentration profile after the doping experiment by linear functions and calculated the equations of fractional gas loss. These new equations are tested on our data in order to (i) determine the diffusion parameters for each linear function, and (ii) frame the true diffusion parameters. This allows quantification of the diffusion parameter variations if the initial concentration profile is not homogeneous.

Four types of linear functions are tested to bracket the initial concentration profile: (i) a constant concentration along the sample radius, (ii) a linear function with a null intercept and a positive slope, (iii) a linear function with a positive slope and a positive intercept, and (iv) a piecewise function that is null between the core of the sample (origin) and radius, r_1, and linear with a positive slope between r_1 and the surface of the sample. These initial concentration profiles and the resulting modified expressions of eqs. (1)-(3) are presented in Table 3, and are tested with experimental data (see supplementary material for details).

Sample	Analysis	Noble gas mass spectrometer	Temperature range [°C]	Temperature between two steps [°C]	Step duration [mn]	Mass [mg]	Grain size [µm]
RDPC1	Step heating	Helix MC Plus	400→1100	50	15/30	1.39	16.3
RDPP1	Step heating	Helix MC Plus	400→1100	25/50	30	2.18	8.8
RDPP1-2	Step heating	Helix MC Plus	400→1200	25/50	30	11.14	8.8
RDPC150	Step heating	VG 603	400→1200	50	30	5.34	49
RDPP1-3	Cycled step heating	VG 603	400→750 500→1200	50	30	6.35	8.8
RDPP1-4	Cycled step heating	VG 603	400→750 500→1200	50	30	3.94	8.8

Table 5.2: Analytical protocols for step heating noble gases analyses. The two temperature ranges given for RDPP1-3 and RDPP1-4 describe the two step sequences for cycled step heating analyses

Initial concentration profile	F range	Equation of D/a^2
(i) $C(r,0) = C_0$	$F < 0.10$	$\frac{D}{a^2} = \frac{\pi}{36} \cdot \frac{(F_1^2 - F_2^2)}{(t_1 - t_2)}$
	$0.10 < F < 0.85$	$\frac{D}{a^2} = \frac{1}{(t_1 - t_2)} \cdot \left[\frac{1}{3}(F_2 - F_1) + \frac{2}{\pi}\left(\sqrt{1 - \frac{\pi}{3}F_2} - \sqrt{1 - \frac{\pi}{3}F_1}\right)\right]$
	$F > 0.85$	$\frac{D}{a^2} = \frac{1}{\pi^2(t_2 - t_1)} \ln\left(\frac{1 - F_1}{1 - F_2}\right)$
(ii) $C(r,0) = S.r$	$F < 0.10$	$\frac{D}{a^2} = \frac{F_1^2 - F_2^2}{19.36\,.\,(t_1 - t_2)}$
	$0.10 < F < 0.80$	$\frac{D}{a^2} = \frac{0.1786(F_2 - F_1) + 0.06856\left(\sqrt{18.49 - 22.4F_2} - \sqrt{18.49 - 22.4F_1}\right)}{(t_1 - t_2)}$
	$F > 0.80$	$\frac{D}{a^2} = \frac{1}{\pi^2(t_2 - t_1)} \ln\left(\frac{1 - F_1}{1 - F_2}\right)$
(iii) $C(r,0) = \frac{C_s - C_0}{a}.r + C_0$	$F < 0.10$	$\frac{D}{a^2} = \frac{(F_1^2 - F_2^2)}{(t_1 - t_2) \cdot \left(\frac{6\gamma}{\sqrt{\pi}} + 4.4\theta\right)^2}$
	$0.10 < F < 0.80$	$\frac{D}{a^2} = \frac{2.\left(\frac{6\gamma}{\sqrt{\pi}} + 4.3\theta\right).\left[\sqrt{Y - F_2.(12\gamma + 22.4\theta)} - \sqrt{Y - F_1.(12\gamma + 22.4\theta)}\right] + (F_2 - F_1).(12\gamma + 22.4\theta)}{(t_1 - t_2) \cdot (6\gamma + 11.2\theta)^2}$
	$F > 0.80$	$\frac{D}{a^2} = \frac{1}{\pi^2(t_2 - t_1)} \ln\left(\frac{1 - F_1}{1 - F_2}\right)$
(iv) $C(r,0) = \begin{cases} 0 & for\ r < r_1 \\ \left(\frac{r - r_1}{a - r_1}\right) C_s & for\ r > r_1 \end{cases}$	$F < 0.10$	$\frac{D}{a^2} = \frac{F_1^2 - F_2^2}{x^2\ \cdot\ (t_1 - t_2)}$
	$0.10 < F < 0.78$	$\frac{D}{a^2} = \frac{\frac{(F_2 - F_1)}{z} + \frac{y}{2z^2}\left(\sqrt{y^2 - 4z.F_2} - \sqrt{y^2 - 4z.F_1}\right)}{(t_1 - t_2)}$
	$F > 0.85$	$\frac{D}{a^2} = \frac{1}{\pi^2(t_2 - t_1)} \ln\left(\frac{1 - F_1}{1 - F_2}\right)$

D: diffusion coefficient
a: radius of the sample
F: fractional gas loss
C_0: concentration at t=0 and r=0
C_s: concentration at t=0 an r=a
t: duration of the extraction

$$\beta = \frac{C_0}{C_s};\ \gamma = \frac{4}{3}\left(\frac{\beta}{1 + \frac{1}{3}\beta}\right);\ \theta = \left(\frac{1 - \beta}{1 + \frac{1}{3}\beta}\right);\ Y = \frac{36\gamma^2}{\pi} + \frac{51.6\delta\gamma}{\sqrt{\pi}} + 18.49\theta^2$$

$$\kappa = \frac{r_1}{a};\ x = 4.362\ +\ 0.56397\,\kappa\ +\ 24.474\,\kappa^2;\ y = 4.4279 - 0.13052\,\kappa\ +\ 6.0361\,\kappa^2;$$
$$z = 6.1879 - 2.8705\,\kappa\ +\ 24.474\,\kappa^2$$

Table 5.3: Equations used to determine D/a^2 from the measured fractional gas loss F. The equations are developed for different initial concentration profiles.

3. Results

3.1. Textures and microstructures

SEM images show clean polycrystalline olivine with a granoblastic texture, xenomorphic grains, and equilibrated triple junctions. Sintering experiments at 1 GPa (RDPC1 and RDPC150) show the presence of many fractures and pluck outs, as well as very low residual porosity (Fig. 1). Low residual porosity (and less pluck outs) is also observable in hot press experiments at 300 MPa (RDPP1). It is the result of inevitably imperfect compaction at 300 MPa and at 1 GPa. As the pores can act as traps for noble gases, and induce a bias in the diffusion coefficient calculated at each step, we extracted and analyzed the pore contribution to the total He content. Before step heating analyses, samples RDPC1, RDPP1, and RDPP1-2 were crushed under vacuum by raising a soft iron piston using an external electro-magnet, then allowing it to fall on to the sample by gravity. Around 100 strokes were performed, and the extracted gas accounted for less than 2% of the He in RDPC1 and RDPP1, and less than 7% in RDPP1-2. These results are in agreement with the <5% contribution of porosity reported by Burnard et al. (2015) for the same type of doping experiments. Inclusion of porously trapped He in the calculated fractional gas loss of the diffusion equations does not significantly affect the resulting diffusion parameters. Moreover, SEM images show that no large amount of liquid is present at grain boundaries, suggesting that no partial melting occurred during hot press experiments.

EBSD maps revealed that grain sizes range from (i) 1 to 50 µm with average grain size around 16.3 µm for RDPC1, (ii) 1 to 30 µm with average grain size around 8.8 µm for RDPP1, and (iii) 6 to 130 µm with average grain size around 49 µm for RDPC150 (Fig. 1D-F; Tables 1 and 2). For RDPC150, grains are significantly smaller than the grain size of the initial olivine powder; thus, the largest grains fractured at 1 GPa, reducing the average grain size of the sample sintered using a piston cylinder. The average grain size of RDPC150 is much larger than RDPC1 and RDPP1, and comparison between these grain sizes is useful to constrain the impact of grain size on He bulk diffusivity.

TEM analyses show results similar to those reported in Burnard et al. (2015). Detailed investigation of the two He doped polycrystalline olivines (RDPP1 and RDPC1) reveals rare pores at triple junctions, dislocations (sometimes forming sub-grain boundaries), and a few loops and nanometric bubbles (Fig. 2). The bubbles are not systematically linked or associated with dislocations or boundaries. Grain boundaries are linear or only slightly curved, indicating that the texture is very close to equilibrium.

The sample sintered in the piston-cylinder (RDPC1) displays a significantly lower dislocation density than the sample annealed in the Paterson press (RDPP1). These differences can be explained by the longer annealing duration at high temperature for RDPC1 (96 h at 1275 °C), which might have induced microstructural recovery and decreased the number of dislocations. The annealing of dislocations at high temperature was already identified and quantified in olivine in the experimental study by Farla et al. (2011). In contrast to the polycrystalline samples, the He-doped single crystal of olivine (OSC1) shows an almost perfect crystal as shown in Figure 2d, with no bubble and an extremely low dislocation density. High resolution TEM confirms for the second time (see Burnard et al., 2015) that grain boundaries obtained using this technique are highly crystalline (RDPC1 and RDPP1) and melt-free (Fig. 2e).

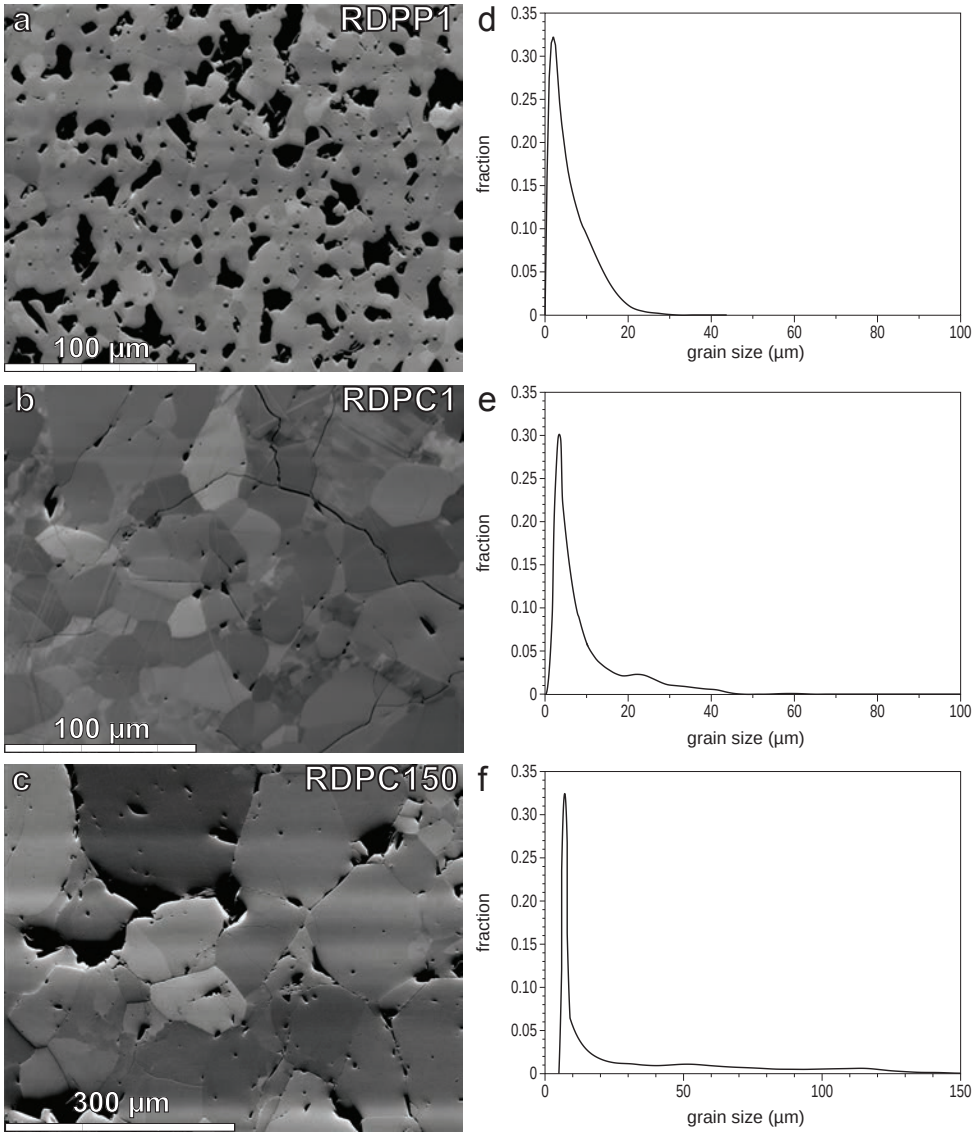

Figure 5.1: SEM images of samples RDPP1 (a), RDPC1 (b) and RDPC150 (c), and their respective grain size distributions determined from EBSD maps (d-f).

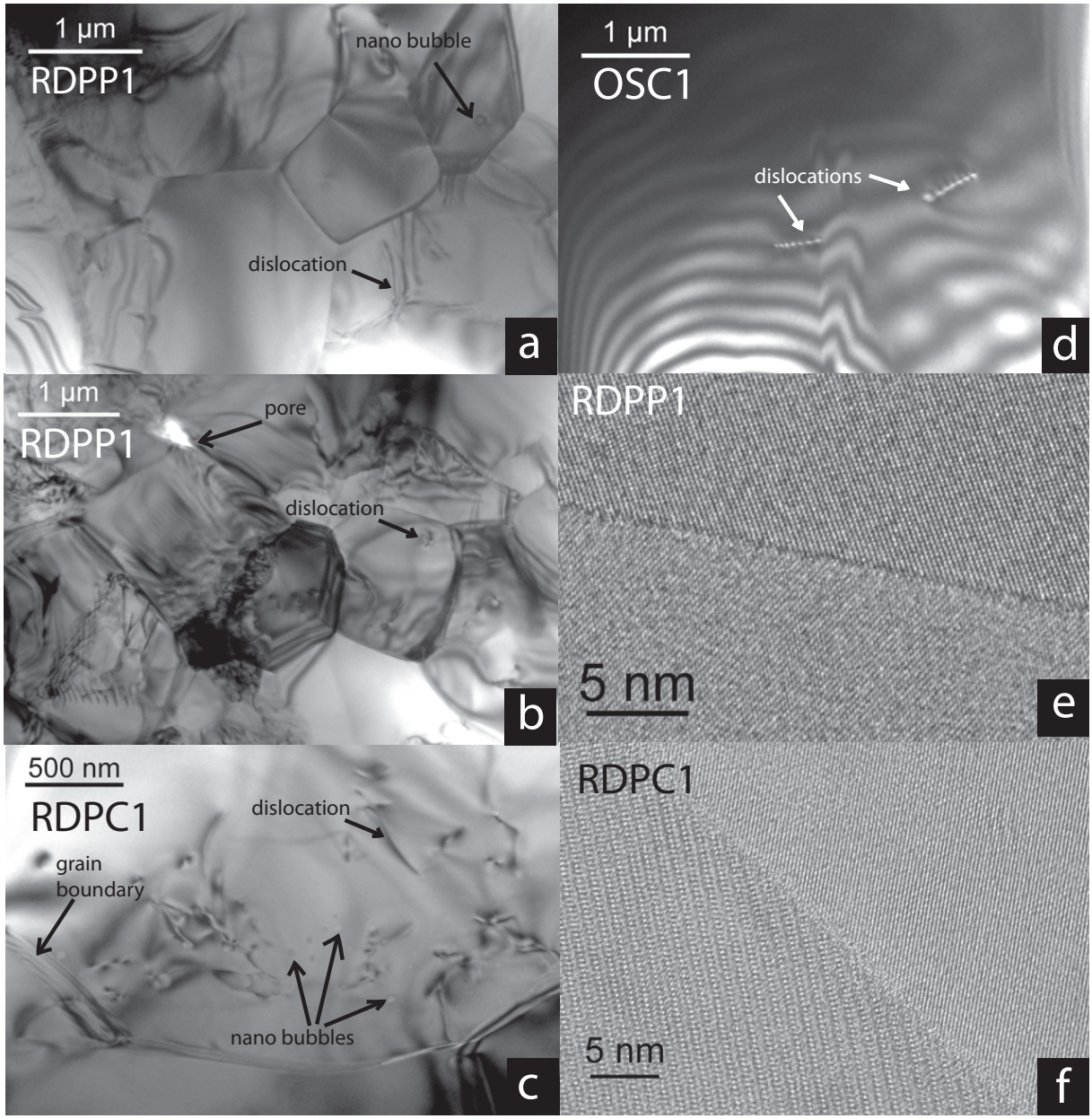

Figure 5.2: TEM images of microstructures in polycrystalline olivine samples RDPP1 (a, b), RDPC1 (c), and in a monocrystalline olivine sample OSC1 (d); High Resolution TEM images of a grain boundaries in RDPP1 (e) and in RDPC1 (f).

Sample	*Ea* of the domain with grain boundary diffusion [kJ.mol^{-1}]	Log(D_0/a^2) of the domain with grain boundary diffusion [s^{-1}]	*Ea* of lattice diffusion [kJ.mol^{-1}]	Log(D_0/a^2) of lattice diffusion [s^{-1}]	Transition temperature [°C]	X_{GB}	X_{LAT}	Molar segregation factor at disequilibrium, χ
RDPC1	28 ± 18	-5.05 ± 1.12	82 ± 22	-1.89 ± 0.94	775 ± 25	0.15	0.85	0.176
RDPP1	54 ± 22	-4.69 ± 1.46	89 ± 28	-2.50 ± 1.24	725 ± 25	0.04	0.96	0.0417
RDPP1-2	11 ± 6	-8.08 ± 0.42	170 ± 20	0.35 ± 0.92	710 ± 1	0.018	0.982	0.0183
RDPC150	36 ± 8	-4.70 ± 0.50	180 ± 48	1.42 ± 1.86	950 ± 1	0.23	0.77	0.299
RDPP1-3								
First heating sequence	42 ± 12	-5.79 ± 0.78	193 ± 12	2.30 ± 0.58	700 ± 1	0.026	0.974	0.0267
Second heating sequence	77 ± 36	-4.18 ± 2.24			650 ± 1	0.0026	0.9974	0.00261
RDPP1-4								
First heating sequence	37 ± 10	-5.20 ± 0.64	173 ± 15	1.67 ± 0.66	750 ± 1	0.079	0.921	0.086
Second heating sequence	60 ± 7	-4.54 ± 0.42			680 ± 1	0.0038	0.9962	0.00381

N.B. Activation energies are calculated with a = 1 m as activation energies do not depend on the value of a (see Burnard *et al.*, 2015 for further details)

Table 5.4: He diffusivity parameters, molar segregation factors, and transition temperatures in polycrystalline olivine. Activation energies are calculated by using the slope of lines on the Arrhenius diagrams, log(D_0/a^2) the intercept, and errors are calculated at 2σ. The activation energy of lattice diffusion for RDPP1-3 and RDPP1-4 was calculated by obtaining the best linear fit for both step sequences. X_{GB} is defined as the cumulative fractional gas loss at the transition temperature, and $X_{LAT} = 1 - X_{GB}$. The segregation factor of He between grain boundaries and lattice is calculated from Eq. (4).

3.2. He diffusivity

Calculated D/a^2 values are reported in Table 4. Diffusivity values show an abrupt change in slope on the Arrhenius diagram at a given temperature (herein the transition temperature), indicating two different He diffusion domains in polycrystalline olivine as shown in Figure 3. When the two Arrhenius lines cross, the transition temperature can be determined accurately; otherwise, we report the temperature range that brackets the transition temperature. Transition temperatures are 775 ± 25 °C for RDPC1 (Fig. 3a), 725 ± 25 °C for RDPP1 (Fig. 3b), 950 ± 1 °C for RDPC150 (Fig. 3c) and 710 ± 1 °C for RDPP1-2 (Fig. 3d). Accurate transition temperatures were determined by minimizing the correlation coefficients (r^2) of the linear fits at the slope change. Nevertheless, the temperature boundary between the two diffusion domains does not affect the resulting diffusion parameters. The change in slope separates two diffusion domains: (i) a first domain, which predominates at higher temperature with a high activation energy (82 ± 22 kJ.mol^{-1} for RDPC1, 89 ± 28 kJ.mol^{-1} for RDPP1, 180 ± 48 kJ.mol^{-1} for RDPC150, and 170 ± 20 kJ.mol^{-1} for RDPP1-2) and (ii) a second domain, which predominates at lower temperature with a lower activation energy (28 ± 18 kJ.mol^{-1} for RDPC1, 54 ± 22 kJ.mol^{-1} for RDPP1, 36 ± 8 kJ.mol^{-1} for RDPC150 and 11 ± 6 kJ.mol^{-1} for RDPP1-2; see Table 4). The high-temperature diffusion domain is characterized by two activation energies (~ 85 kJ.mol^{-1} and ~ 175 kJ.mol^{-1}), whereas the low-temperature diffusion domain displays variable activation energies and associated transition temperatures. Thus, the high-temperature diffusion domain is more He-retentive, and is recognized as being controlled by lattice diffusion, whereas the low-temperature diffusion domain is less He-retentive, and is identified as being controlled by both grain boundary diffusion and lattice diffusion (since lattice diffusion also occurs at low temperature). For brevity, we will henceforth refer to the lattice diffusion domain as the LAT domain, the grain boundary diffusion domain as the GB domain, and the diffusion domain controlled by both lattice and grain boundary diffusion as the LAT+GB domains.

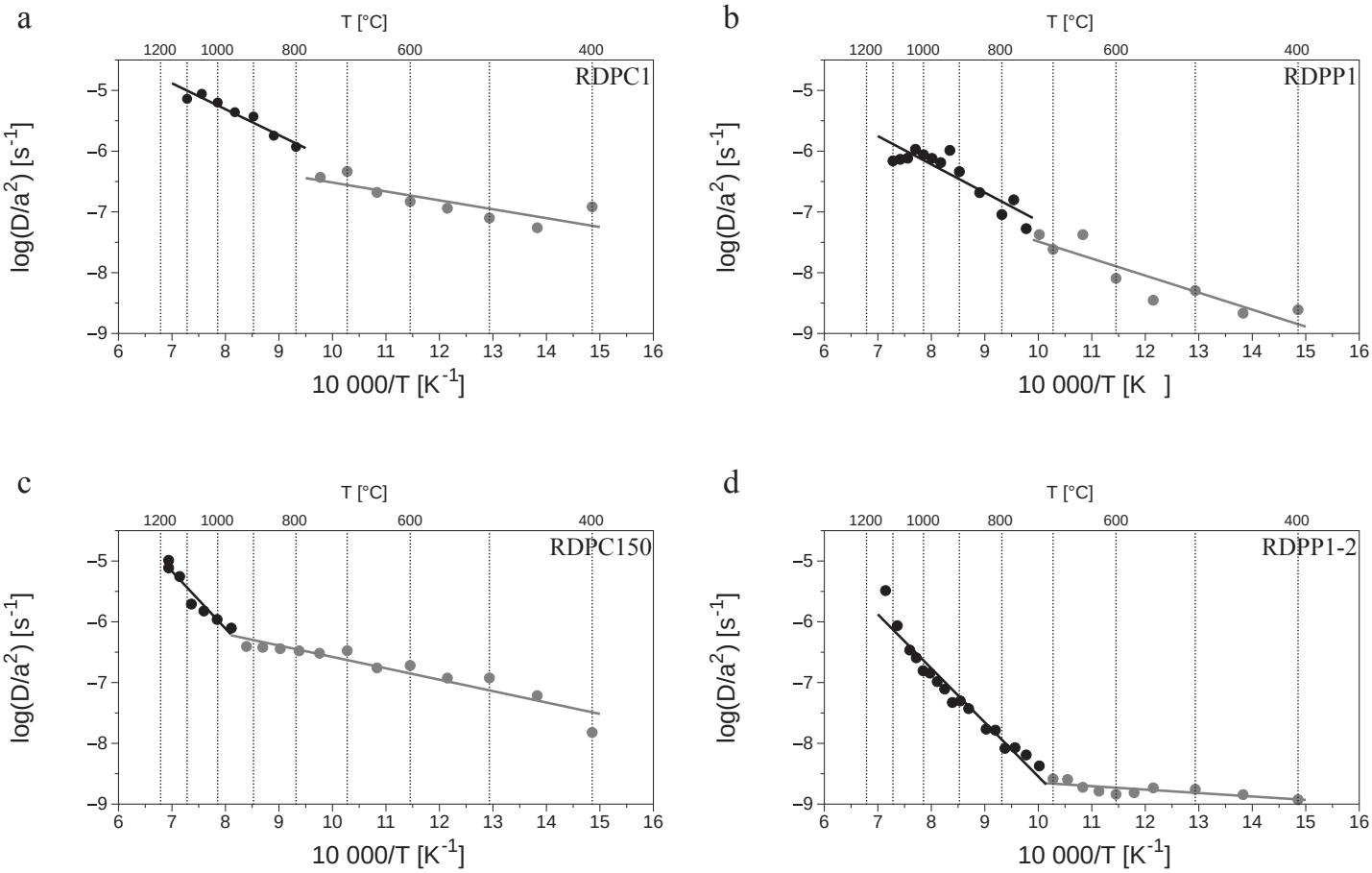

Figure 5.3: Arrhenius diagrams for He diffusion during step heating analyses of polycrystalline olivine samples RDPC1 (a), RDPP1 (b), RDPC150 (c) and RDPP1-2 (d). The LAT domain is shown in black, and the LAT+GB domains in grey. The transition temperature is determined by minimizing the r^2 value of the linear fits. The resulting activation energies and transition temperatures are reported in Table 5.4

3.3. Cycled step heating analysis

The two cycled heating analyses have satisfactory reproducibility in terms of activation energies and D_0/a^2, but differ regarding transition temperatures as shown in Figure 4. Two diffusion domains are also observable with a change in slope during the two step sequences, at 700 ± 1 °C and 650 ± 1 °C for RDPP1-3 (Fig. 4a), and 750 ± 1 °C and 680 ± 1 °C for RDPP1-4 (Fig. 4b), suggesting the LAT+GB domains at low temperatures during the two step sequences. However, the activation energy of this domain is higher during the second step sequence with 77 ± 36 kJ.mol^{-1} for RDPP1-3 and 60 ± 7 kJ.mol^{-1} for RDPP1-4, compared to

the first sequence (42 ± 12 kJ.mol^{-1} and 37 ± 10 kJ.mol^{-1} for RDPP1-3 and RDPP1-4, respectively; Table 4). It suggests that progressive He diffusion from the less retentive site (grain boundaries) increases the activation energy of the LAT+GB domains towards that of the LAT domain. These results confirm that grain boundaries as storage sites for He in polycrystalline olivine, and emphasize cycled step heating experiments are necessary to constrain the different diffusion domains. The activation energy of the LAT domain is determined by taking into account the two step sequences, and the resulting activation energies are very similar for RDPP1-3 and RDPP1-4 with values of 193 ± 12 kJ.mol^{-1} and 173 ± 15 kJ.mol^{-1}, respectively.

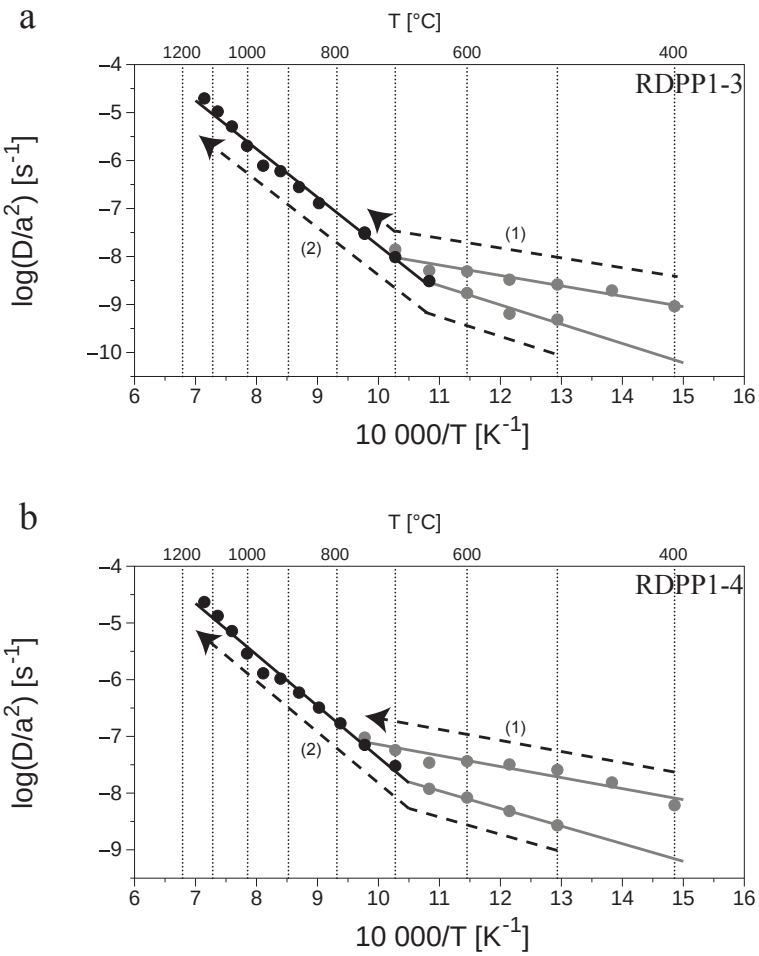

Figure 5.4: Arrhenius diagrams for He diffusion during cycled step heating analyses of polycrystalline olivine samples RDPP1-3 (a) and RDPP1-4 (b). The arrows annotated (1) and (2) corresponds to the first and second step sequences, respectively. The LAT+GB domain (in grey) is observable during both step sequences, and the LAT domain (in black) is deduced from the two step sequences. Two different transition temperatures are determined by minimizing the r^2 value of the linear fits. The resulting activation energies and transition temperatures are reported in Table 5.4.

3.4. Molar segregation factor

The molar segregation factor (χ) between grain boundaries and lattices is defined as an analogue of the grain boundary segregation factor (Dohmen & Milke, 2010; Hiraga et al., 2002; Hiraga & Kohlstedt, 2007; Hiraga et al., 2007; McLean & Maradudin, 1958; Mishin & Herzig, 1999), expressed by:

$$\chi = \frac{X_{GB}}{X_{LAT}}, \quad (4)$$

where X_{GB} and X_{LAT} are the molar fraction of He in grain boundaries and in the lattice, respectively. We calculate the molar segregation factors for the initial samples by taking X_{GB} as being the cumulative fractional gas loss at the transition temperature during the corresponding step sequence, and $X_{LAT} = 1 - X_{GB}$. This calculation assumes that He extracted in the LAT+GB domains comes only from grain boundaries. This is a reasonable assumption since the contribution of lattice-stored He is significantly less important than that of He stored at grain boundaries. Indeed, the lattice structure is expected to be more ordered than that of grain boundaries, implying a higher concentration of vacancy along grain boundaries. As diffusivities depend on the defect concentration (Nakamura & Schalmzried, 1984), grain boundaries diffusivities are expected to be much higher than lattice diffusivities, supporting the assumption that most He, which was extracted in the LAT+GB domains, was stored at grain boundaries. The calculated values of χ are reported in Table 4. Values of χ are not null, highlighting that grain boundaries are storage sites for He, and that they can contain more than 20% of the total amount of He in polycrystalline olivine (see sample RDPC150, Table 4). χ does not reflect the molar segregation factor between grain boundaries and lattices at chemical equilibrium since He incorporation in our samples can only be partial. Partial He incorporation explains the large range of χ encountered in this study, which can be used to constrain He diffusion in polycrystalline olivine.

4. Discussion

4.1. Influence of a heterogeneous initial helium concentration

The equations presented in Table 3 have been tested with our experimental data to understand variations in diffusion parameters that result from different initial He concentration profiles. Regardless of the initial concentration profile, for a fractional gas loss (F) above 0.85, the equations, and thus the resulting diffusion parameters, are identical (Table 3). We selected

experimental data from sample RDPC1 to test these equations because it has the highest variation in fractional gas loss (from 0.03 to 0.66 throughout the step heating sequence). Moreover, since F<0.85, it is an appropriate example to study variation of the diffusion parameters as a function of the initial concentration profile within the specimen.

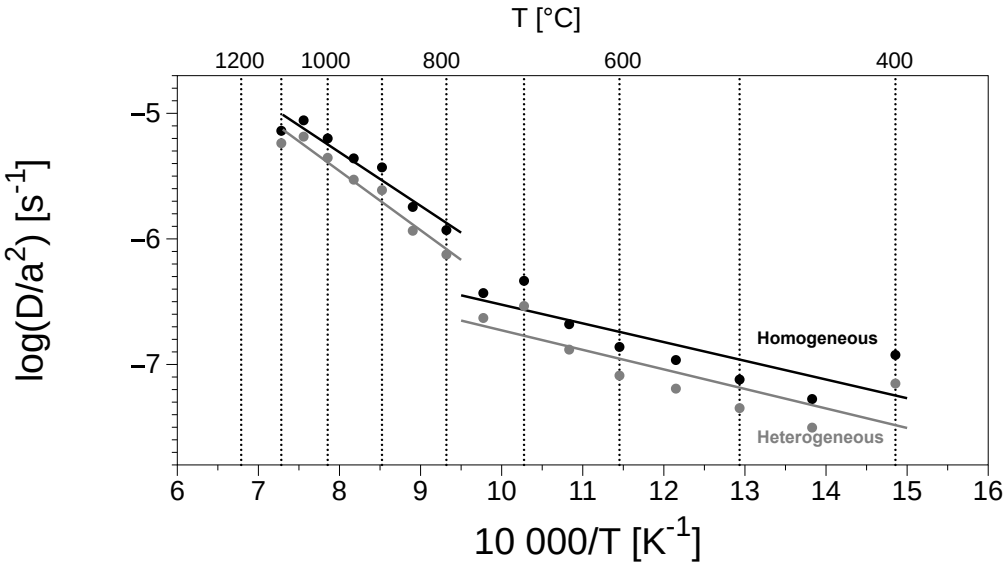

Figure 5.5: Comparative Arrhenius diagram for He diffusion in polycrystalline olivine sample RDPC1 calculated considering a homogeneous initial concentration profile (black) and a heterogeneous initial concentration profile defined by a linear function with a null intercept (grey). Equations are provided in Table 5.3.

An Arrhenius diagram is used to compare the result from a homogeneous initial concentration profile to that of a linear heterogeneous initial concentration with a null intercept as shown in Figure 5 (see supplementary material for other comparative Arrhenius diagrams). Diffusion parameters obtained from the different initial concentration profiles are shown in Table 5 and summarized in Figure 6; errors were calculated at 1σ to maximize their constraint on the results. We can conclude that the variations in activation energies and in log(D_0/a^2) are within errors for the two diffusion domains respectively and the set of diffusion parameters remains significantly different between the LAT+GB and LAT domains. Moreover, the real initial concentration profile is likely included within two linear concentration profiles and the real diffusion parameters have to be bracketed between those of the linear concentration profiles that have the same value. It implies that a heterogeneous distribution in the sintered sample should not significantly impact on the resulting diffusion parameters. This confirms the accuracy of diffusion parameters calculated herein and in Burnard et al. (2015). These equations

were only tested for RDPC1, nevertheless, this sample has F variation range that is higher or roughly identical to the other samples. However, resulting parameters with a lower error can show small variations according to the initial concentration profile. Since all errors reported henceforth are at 2σ, any variations related to initially heterogeneous concentrations are well within the reported errors.

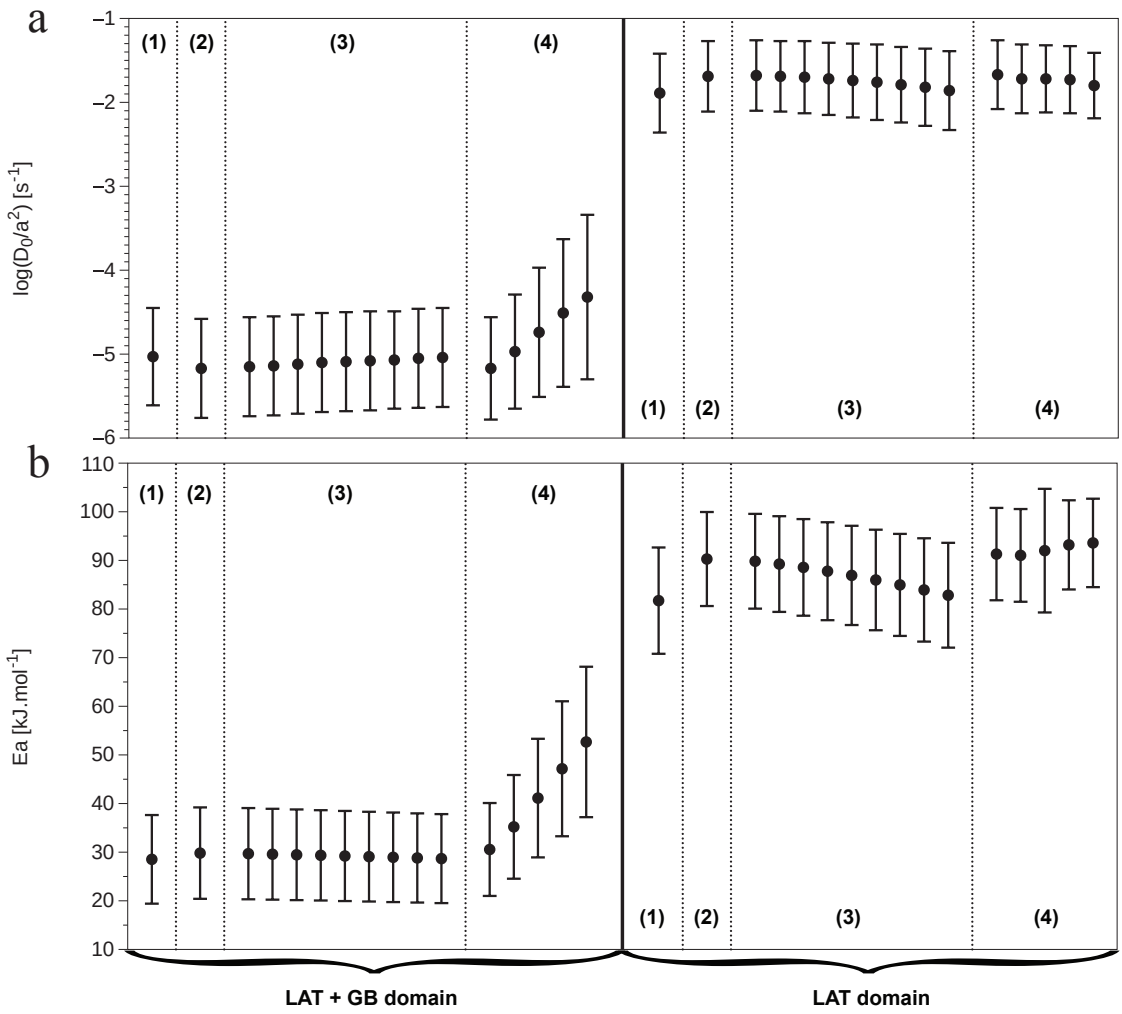

Figure 5.6: Calculated diffusion parameters log(D_0/a^2) (a) and *Ea* (b) for sample RDPC1 according based on assumed initial concentration profiles. Errors are calculated at 1σ to maximize constraints on parameters variations. The parameters are calculated from the equations presented in Table 5.3 based on (1) a homogeneous initial concentration profile, (2) a linearly heterogeneous initial concentration profile with a null intercept, (3) a linearly heterogeneous initial concentration profile with a positive intercept, and (4) a piecewise heterogeneous initial concentration profile that is null between 0 and r_1 and increases linearly between r_1 and *a*. Calculations are performed both below (LAT+GB domains) and above the transition temperature (LAT domain). Parameters variations are within the 1σ errors.

Initial concentration profile		*Ea* [kJ.mol^{-1}]		log(D_0/a^2) [s^{-1}]	
		Grain boundary	Lattice	Grain boundary	Lattice
Homogeneous		28.5 ± 9.1	81.7 ± 10.9	-5.03 ± 0.58	-1.89 ± 0.47
Heterogeneous					
$\beta = C_0/C_s$	$\kappa = r_1/a$				
0	0	29.8 ± 9.4	90.3 ± 9.7	-5.17 ± 0.59	-1.69 ± 0.42
0.1	-	29.7 ± 9.4	89.8 ± 9.7	-5.15 ± 0.59	-1.68 ± 0.42
0.2	-	29.6 ± 9.3	89.2 ± 9.8	-5.14 ± 0.59	-1.69 ± 0.42
0.3	-	29.5 ± 9.3	88.6 ± 9.9	-5.12 ± 0.59	-1.70 ± 0.43
0.4	-	29.3 ± 9.3	87.8 ± 10.1	-5.10 ± 0.59	-1.72 ± 0.43
0.5	-	29.2 ± 9.3	86.9 ± 10.2	-5.09 ± 0.59	-1.74 ± 0.44
0.6	-	29.1 ± 9.2	86 ± 10.3	-5.08 ± 0.59	-1.76 ± 0.45
0.7	-	28.9 ± 9.2	85 ± 10.5	-5.07 ± 0.58	-1.79 ± 0.45
0.8	-	28.8 ± 9.2	83.9 ± 10.6	-5.05 ± 0.58	-1.82 ± 0.46
0.9	-	28.7 ± 9.2	82.8 ± 10.8	-5.04 ± 0.58	-1.86 ± 0.47
-	0.1	30.6 ± 9.6	91.3 ± 9.5	-5.17 ± 0.61	-1.67 ± 0.41
-	0.2	35.2 ± 10.7	91 ± 9.5	-4.97 ± 0.68	-1.72 ± 0.41
-	0.3	41.1 ± 12.2	92 ± 12.7	-4.74 ± 0.77	-1.72 ± 0.40
-	0.4	47.2 ± 13.9	93.2 ± 9.2	-4.51 ± 0.88	-1.73 ± 0.40
-	0.5	52.7 ± 15.5	93.6 ± 9.1	-4.32 ± 0.98	-1.80 ± 0.39

N.B. Activation energies are calculated with a = 1 m as activation energies do not depend on the value of a (see Burnard *et al.*, 2015 for further details)

Table 5.5: Diffusivities calculated from sample RDPC1 according to the different assumed initial concentration profiles. Errors are calculated at 1σ to maximize their constraint on parameters variations.

4.2. He diffusion in polycrystalline olivine

4.2.1. Interpretation of the two diffusion domains

The He diffusion domain above the transition temperature in the Arrhenius diagrams (Fig. 3 and 4) is interpreted as lattice diffusion. Indeed, our *Ea* values are in agreement with previous studies (Blard et al., 2008; Cherniak & Watson, 2012; Futagami et al., 1993; Shuster et al., 2004; Tolstikhin et al., 2010; Trull et al., 1991). The lower *Ea* of the low temperature grain boundary and lattice diffusion domain is also consistent with values reported in previous studies (Chakraborty, 2008; Dohmen & Milke, 2010; Hiraga et al., 2007; Sutton & Balluffi, 1995). The interpretation of these results is that the least retentive He storage site (i.e., grain boundaries) is progressively emptied towards the transition temperature, where it is completely emptied (χ=0), and further diffusion is solely controlled by lattice diffusion with higher diffusion parameters. In the case of cycled step heating experiments, grain boundaries are progressively emptied during the first sequence (i.e., the contribution of the GB domain decreases as χ decreases with increasing temperature) until the first transition temperature, when they are completely emptied. Simultaneously, continual lattice diffusion partially replenishes grain boundaries (i.e., $\chi \neq 0$ at the beginning of the second step sequence). It is thus expected that the LAT+GB domains is encountered during the second step sequence, and the lower transition temperature corresponds to the faster depletion of a smaller amount of He stored in grain boundaries (lower χ value).

Below their melting points, pyroxenes (i.e., Doukhan et al., 1993; Raterron et al., 1995, 1997) and olivine (Jaoul et al., 1987) experience a change in their mineral structure (early partial melting) that could explain an additional noble gas release in our samples (i.e., Ar release from pyroxenes, Cassata et al., 2011). This process could induce strong variations in *Ea* with increasing temperature. However, early partial melting occurs between 1100 °C and 1500 °C for olivine, well above the transition temperatures found in this study (between 650 and 950 °C, Table 4), ruling out any effect of changing atomic structure on the transition temperature. Variations in *Ea* could also arise from remobilization of He trapped in inclusions and porosity. However, He trapped in porosity contributes to less than 7% of the total He content and cannot be responsible for the observed variations of *Ea* (Burnard et al., 2015). Tolstikhin et al. (2010) attributed spikes in the He release pattern at around 600 and 1400 °C to He bursts from gases trapped in inclusions (see their extracted He vs. temperature); although the temperature of the first He burst is close to the transition temperature reported here, we observe no abnormal He peak during extraction. Therefore, the observed changes in the activation energy reflect a

change in the diffusion regime, and it rules out any artifacts resulting from remobilization of porosity and/or inclusions hosted He.

4.2.2. Transition temperature dependence

The change in slope (*Ea*) in Figures 3 and 4 suggests that grain boundaries are emptied of He at the transition temperature, which should thus correlate to the initial molar segregation factor of He between grain boundary and lattice sites. The transition temperature is indeed positively correlated to the molar segregation factor (correlation coefficient = 0.92) as shown in Fig. 7. The scatter in the data can be explained by different step sequences between RDPC1, RDPP1, RDPP1-2, and the other samples (see Table 2). Indeed, if the correlation is quantified solely from experiments with the same step sequence (RDPC150, RDPP1-3, and RDPP1-4), the correlation coefficient is 0.99. This explains why Burnard et al. (2015) reported a different correlation between the transition temperature and the molar segregation factor (transition temperature of 925 °C with χ = 9); indeed, their step sequence (temperature steps at 400 °C, 500 °C, 700 °C, 800 °C, 850 °C and 900 °C in the LAT+GB domains) was significantly different than in this study. Moreover, crushing of samples RDPC1, RDPP1, and RDPP1-2 before step heating analyses may have permitted extraction of minute amount of He stored at grain boundaries. The transition temperature thus depends on the He molar segregation factor between grain boundary and the lattice sites, and on the step sequence. It confirms that the transition temperature occurs when grain boundaries are emptied and thus, that grain boundaries can store a significant amount of He.

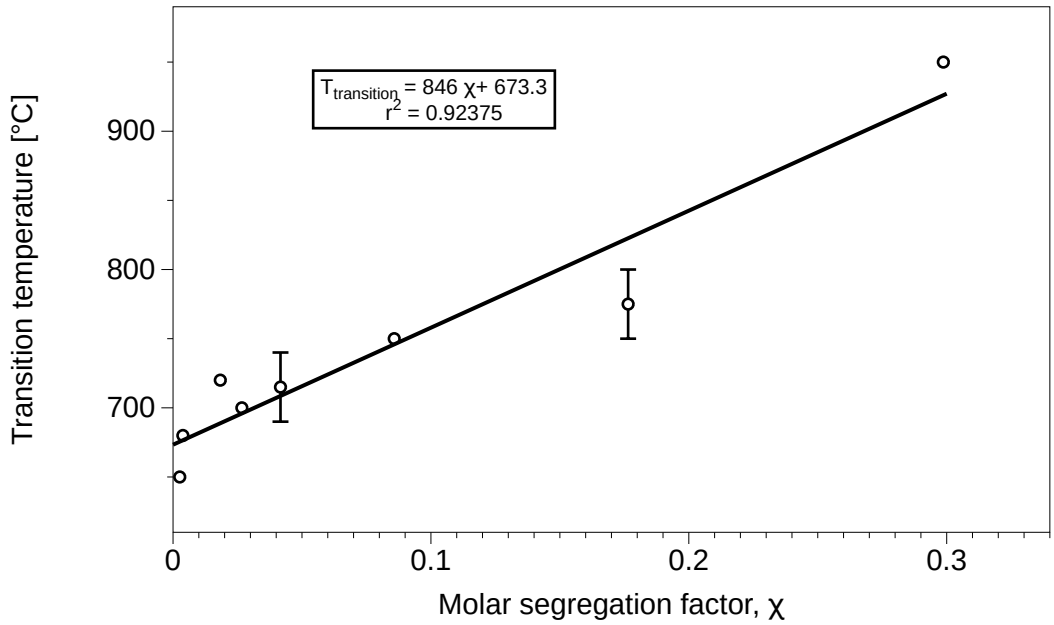

Figure 5.7: Transition temperature as a function of the molar segregation factor, χ. Reported ±1 °C errors are smaller than the symbols, corresponding to the point at which the two Arrhenius lines cross each other; otherwise, error bars represent the temperature range within which the transition temperature. Data are reported in Table 5.4.

4.2.3. Lattice diffusion

Our present knowledge of He diffusion in olivine lattices mainly stems from outgassing experiments on natural olivine separates (Blard et al., 2008; Hart, 1984; Tolstikhin et al., 2010; Trull & Kurz, 1993; Trull et al., 1991), proton-irradiated natural olivine (Blard et al., 2008; Shuster et al., 2004), and proton-irradiated synthetic forsterite (Futagami et al., 1993). More recently, He diffusion in single crystals of natural olivine and synthetic forsterite (where ^{3}He was implanted by proton irradiation) has been quantified by nuclear reaction analysis after diffusion experiments (Cherniak & Watson, 2012). Diffusion parameters from the literature are compared to those of the present study in Figure 8. Literature diffusivities of He in olivine lattices converge towards an activation energy between 100 and 150 kJ.mol^{-1}, and the logarithm of the pre-exponential factor, log(D_0) between -8 and -5. However, Hart (1984) and Trull & Kurz (1993) reported significantly higher diffusion parameters (Ea = 502 ± 134 kJ.mol^{-1} and log(D_0) = 4.6 ± 4.1; Hart, 1984; and Ea = 420 ± 2 kJ.mol^{-1} and log(D_0) = 1.1 ± 7; Trull & Kurz, 1993). Hart (1984) determined their diffusion parameters from only three data points at very high temperature (1200-1500 °C), and their results are strongly influenced by the lowest-

temperature datum, for which the author reported a significant blank correction (40%). The high activation energy reported by Trull & Kurz (1993) has been interpreted as the energy of the remobilization of He trapped in magmatic inclusions, which is not representative of the activation energy of He diffusion in the olivine lattice (Blard et al., 2008; Cherniak & Watson, 2012; Tolstikhin et al., 2010; Trull & Kurz, 1991).

The calculated diffusion parameters from the present study are presented in Figure 8 with an error at 2σ. The value of the radius of the lattice diffusion domain (a_{LAT}) has to be determined to obtain the pre-exponential factor. Considering the case of lattice diffusion, a_{LAT} can be equal to half the grain size or to half the sample size of the corresponding sample (see the discussion on the *a* value in Burnard *et al.*, 2015). Our pre-exponential factors are in agreement with literature data for a_{LAT} corresponding to half the sample size, confirming that the radius of the diffusion domain is equal to half the sample size in the case of lattice diffusion in a polycrystalline olivine as previously suggested by Burnard *et al.* (2015). Here, samples RDPC1 and RDPP1 have activation energies and pre-exponential factors slightly below those previously reported, whereas RDPP1-2, RDPP1-3, RDPP1-4, and RDPC150 have pre-exponential factors and activation energies slightly higher. Nevertheless, our mean diffusion parameters (Ea = 148 ± 49 kJ.mol^{-1} and log(D_0) = −6.32 ± 2.80) are well in agreement with literature data. Variations within our individual diffusion parameters are not included in the average error bars, and the individual samples define two populations of activation energies and pre-exponential factors that bracket the literature data. If these two populations of Ea and log(D_0) result from different diffusion domains, then they should also be observed in the literature data at different temperature ranges. To verify this hypothesis, we have reprocessed existing data using two linear regressions instead of one. For reprocessing, the raw data must be available with enough temperature steps to constrain the linear regressions; unfortunately, only four samples from the literature qualify (two data sets from Blard et al., 2008 and two from Cherniak & Watson, 2012). Linear regressions are obtained by minimizing r^2 for at least four points in each regression considering that less than four points are not relevant. The first regression was done for the lowest temperature diffusivities (from 50 °C to 350 °C, e.g. Blard et al., 2008; and from 250 °C to 400 °C, e.g. Cherniak & Watson, 2012). The second regression was done for the highest temperature diffusivities (>350 °C for data from Blard et al., 2008; and >400 °C for data from Cherniak & Watson, 2012). Reprocessed results are presented and compared to the original data in Figure 9 (1σ errors). Changing the boundary between the low- and high-temperature regressions by one or two data points does not significantly influence the

results. The resulting diffusion parameters are significantly different, and in agreement with our data showing two populations of activation energies at 95 ± 15 kJ.mol^{-1} and 168 ± 19 kJ.mol^{-1} and of log(D_0) at −8.26 ± 2.13 and −3.59 ± 2.12. This agreement supports the coexistence of at least two diffusion domains in the olivine lattice.

An interpretation of these two different diffusion domains could be the presence of a multi-diffusion domain with different domain sizes (such as that observed in K-feldspar; Harrison & Lovera, 2014; Lovera, 1992; Lovera et al., 1989). However, a multi-diffusion domain would explain variation of the pre-exponential factors (not observed here for our diffusivities) but would not affect *Ea* (which does vary here). Another possibility is that *Ea* variations reflect different diffusion mechanisms at the atomic scale. Indeed, three different diffusion mechanisms have been observed in olivine lattices: (1) an extrinsic diffusion with a relatively low migration energy (the energy required to move an atom from one vacancy to another); (2) an intrinsic diffusion with a high energy, which is the sum of a migration energy and a defect formation energy (the energy required to form vacancies and reduce the distance between two vacancies); and (3) a transition metal extrinsic diffusion (TaMED) regime with an energy that is also the sum of a formation and a migration energy, but lower than the intrinsic diffusion energy since the diffusion rates depends on at least one chemical potential (i.e. Chakraborty, 1997, 2008; Dohmen, 2008; Dohmen & Chakraborty, 2007). Intrinsic diffusion is only observed in high-purity forsterite endmember olivines, and the change in diffusion regime is identified as a change in slope at a fixed temperature on the Arrhenius diagram, which is not the case for the lattice diffusion observed herein.

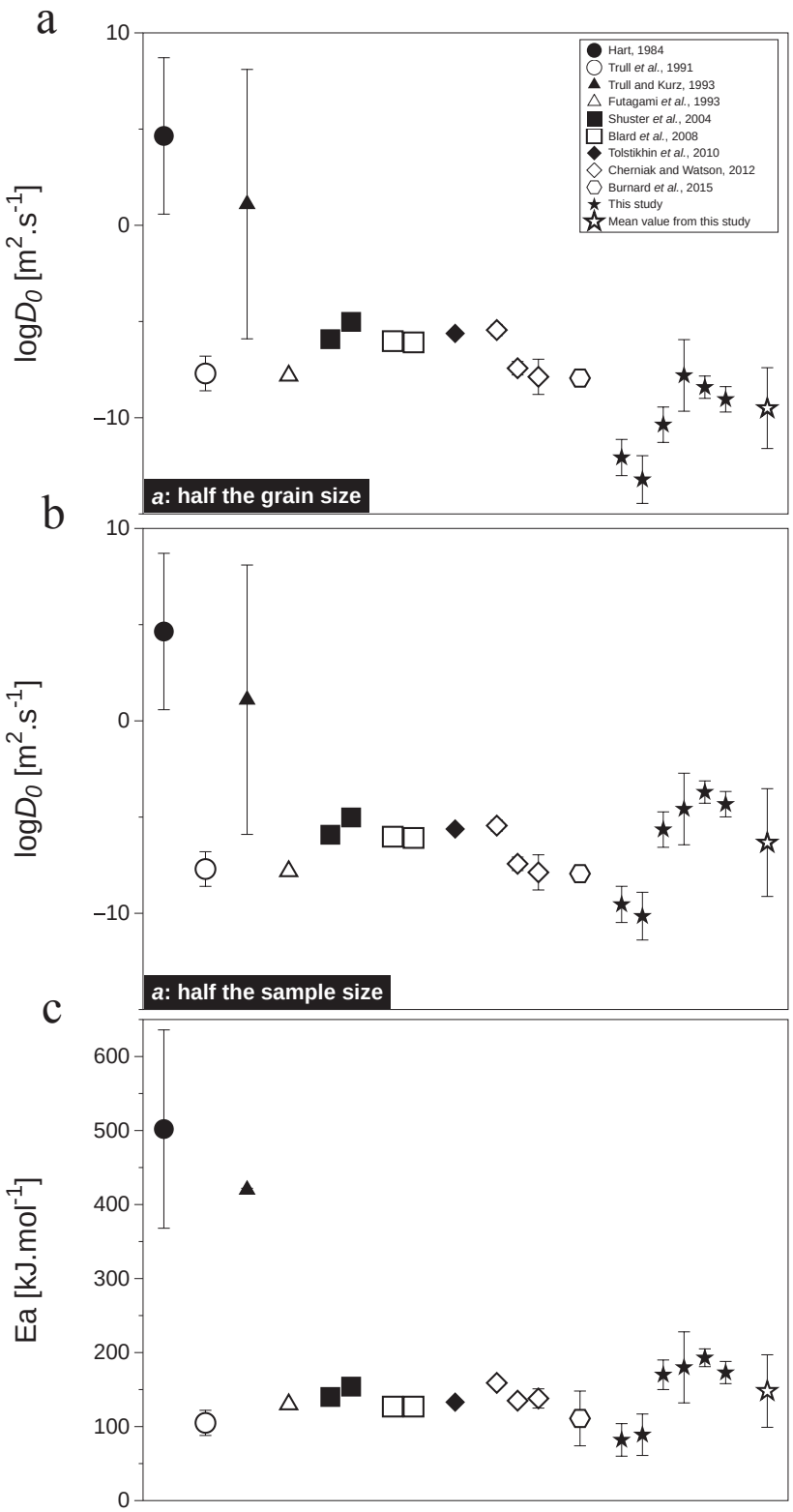

Figure 5.8: Logarithm of the pre-exponential factors calculated for *a* = half the grain size (a) and for *a* = half the sample size (b), and activation energies (c) for He diffusion in the olivine lattice from literature data and this study. Reported errors are 2σ for this study. The mean value of data from this study is calculated by averaging the diffusivities of our samples, and the reported error is the standard deviation.

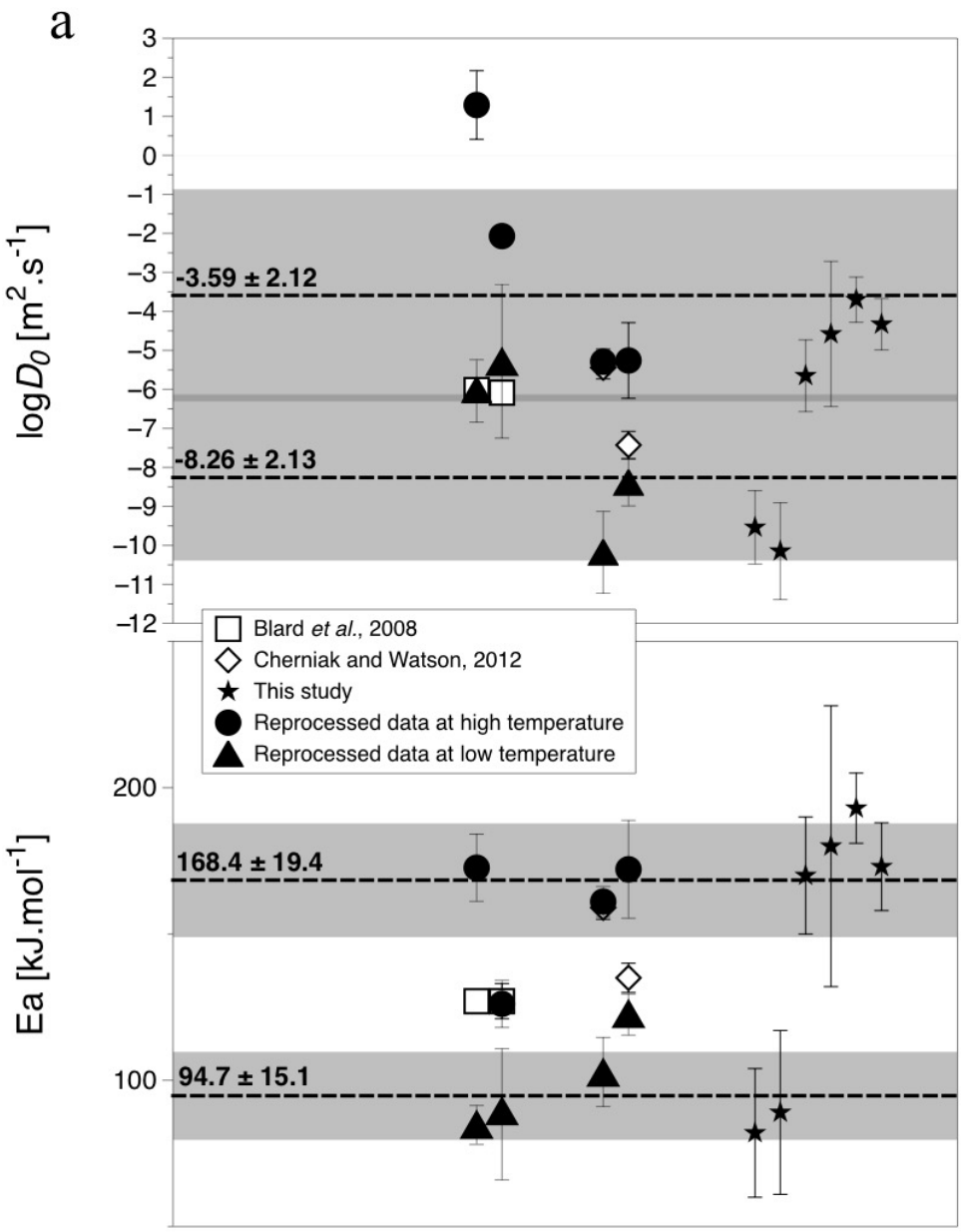

Figure 5.9: Pre-exponential factors (a) and activation energies (b) of He diffusion in the olivine lattice from Blard et al. (2008) and Cherniak & Watson (2012) recalculated with two linear regressions (one at low temperature and one at high temperature) instead of one. Data from this study are shown for comparison, and, along with the recalculated literature data, display two lattice diffusion domains for He. Black dashed lines represent the mean value of the activation energies for each domain, and the grey areas show associated errors (standard deviation on the reprocessed literature data and data from this study).

Our interpretation of the two different lattice diffusion mechanisms is that they represent diffusion of He from at least two different storage sites in the olivine lattice. Such a phenomenon has been observed for H diffusion in the olivine lattice as three different diffusion

domains (i.e., Demouchy, 2010b; Mackwell & Kohlstedt, 1990; Thoraval & Demouchy, 2014; Padrón-Navarta et al., 2014): (i) H diffusion in interstitial defects (proton-polaron process, *Ea* ~150 kJ.mol^{-1}), (ii) H diffusion in Mg vacancies (*Ea* ~225 kJ.mol^{-1}) and (iii) H diffusion in Si vacancies (*Ea* ~460 kJ.mol^{-1}). By comparison with H, the He diffusion domain with an activation energy of 95 ± 15 kJ.mol^{-1} (herein the LAT-low+LAT-high domains) results from the contribution of He diffusion in both interstitials and Mg sites. The He diffusion domain with an activation energy of 168 ± 19 kJ.mol^{-1} (herein the LAT-high domain) results from He diffusion in a single, more retentive storage site proposed to be Mg vacancies. Indeed, Si vacancies are expected to be too retentive to significantly contribute to He diffusion at the temperatures and durations of our experiments. Our samples, those that express only the LAT-high domain (RDPP1-2, RDPP1-3, RDDP1-4, and RDPC150), experienced more extraction steps before reaching the transition temperature than did the samples that express the LAT-low+LAT-high domains (RDPC1 and RDPP1; Fig. 3 and 4). Thus, interstitial sites that correspond to the LAT-low domain can be emptied when the transition temperature was reached. The diffusion in the Mg vacancies corresponding to the LAT-high domain is thus controlling lattice diffusion.

Moreover, He diffusion in a pure forsterite lattice has been studied by first principles calculations based on density functional theory using the climbing images nudged elastic band method (Wang et al., 2015). In this latter study, the authors defined Mg and Si vacancies as potential storage sites for He in forsterite lattice and determined the absolute diffusion coefficients of He by considering the activation energy as the magnitude of the energy barrier to the lowest energy migration path. Their reported activation energies of 128.33 kJ.mol^{-1} in the [100] and [001] directions and 147.62 kJ.mol^{-1} in the [010] direction are in agreement with Cherniak & Watson (2012) except for the associated crystallographic directions. However, these diffusivities differ from ours, and, as shown above, the values reported by Cherniak & Watson (2012) are weighted mean values between the LAT-low+LAT-high domains and the LAT-high domain. Thus, the LAT-low+LAT-high domains were not observed, because their method does not take into account for an interstitial He diffusive mechanism. The resulting activation energies are significantly lower for LAT-high domain. Several explanations are possible: (i) no error constraints are given by Wang et al. (2015) and (ii) the lattice is pure forsterite, whereas the presence of iron in olivine can significantly increase the cationic vacancy concentrations, enhancing the bulk diffusivities and the resulting activation energies (Nakamura & Schmalzried, 1983).

4.2.4. Grain boundary diffusion

Arrhenius diagrams of He diffusion in polycrystalline olivine show a low-temperature domain clearly distinct from lattice diffusion. This bulk diffusion is interpreted as resulting from the combined contribution of the GB and the LAT domains, which can be expressed considering three different diffusion kinetic regimes (i.e., Dohmen & Milke, 2010; Harrison, 1961; Mishin & Herzig, 1995, 1999): (i) The C-regime with a characteristic volume diffusion length $\sqrt{D^{LAT}t}$ (with the diffusion time t) shorter than $s\delta/2$ (where s is the segregation factor between grain boundaries and lattice, and δ is the grain boundary width). The bulk diffusivities obey Fick's law and are equal to the grain boundary diffusivity. (ii) The B-regime, which is transitional between the A- and C-regimes, where the bulk diffusion cannot be easily determined and does not follow Fick's law. (iii) The A-regime with a characteristic volume diffusion length $\sqrt{D^{LAT}t}$ longer than the grain size of the polycrystalline rock. In this case the measured diffusion coefficient (bulk diffusion coefficient) is expressed as a function of lattice and grain boundary diffusion coefficients following Equation (5):

$$D^{bulk} = s\upsilon D^{GB} + (1 - s\upsilon)D^{LAT}, \tag{5}$$

where D^{bulk}, D^{GB}, and D^{LAT} are the bulk, grain boundary, and lattice diffusion coefficients, respectively, υ is the volume fraction of grain boundaries in the sample, and the segregation factor s is defined as:

$$s = \frac{C_{GB}}{C_{LAT}} = \frac{X_{GB}V_{LAT}}{X_{LAT}V_{GB}} = \frac{\chi}{\upsilon}, \tag{6}$$

where C_{GB} and C_{LAT} are the He concentrations in grain boundaries and the lattice, respectively, and V_{GB} and V_{LAT} the respective volumes of grain boundaries and lattice in the polycrystalline olivine.

To calculate grain boundary diffusion parameters, the kinetic regime, which occurs during each extraction step, must be determined to deduce the expression of D^{bulk}. The A-regime occurs for a time $t > t''$, the C-regime for a time $t < t'$, and the B-regime for a time $t' > t > t''$ with:

$$t' = \frac{(s\delta)^2}{4D^{LAT}}, \tag{7}$$

$$t'' = \frac{(150d)^2}{D^{LAT}}, \tag{8}$$

where d is the averaged grain size of the sample. To determine the segregation factor for each temperature step, it is assumed that most of He released before the transition temperature were stored in grain boundaries, therefore, $X_{GB}=F_{transition}-F$ and $X_{LAT}=1-X_{GB}$, where $F_{transition}$ is the cumulative fractional gas loss at the transition temperature, and $\upsilon=2.84d/\delta$ (Hiraga and

Kohlstedt, 2009). The times *t'* and *t''* were determined by taking Ea^{LAT}=86 kJ.mol^{-1} and $\log(D_0^{LAT})=-9.84$, which correspond to the mean parameters of diffusion in interstitials from this study. The resulting *t'* and *t''* for each temperature step belonging to the LAT+GB domains are presented in Table 6 and are compared with the duration of the extraction step to determine the kinetic regime of the corresponding step.

Most of extraction steps occur in the B-regime except for the sample RDPC150, where five steps are controlled by the C-regime. Misfortunately, D^{bulk} cannot be expressed as a function of D^{LAT} and D^{GB} in the B-regime. However, when the kinetic regime is controlled by the C-regime, $D^{bulk}=D^{GB}$. Thus, the grain boundary diffusion parameters can be determined by doing a linear regression on the diffusion coefficients obtained from extraction steps, which express the C-regime. Only the sample RDPC150 provide enough data points into the C-regime to perform a linear regression, which yields to Ea^{GB}= 57 ± 14 kJ.mol^{-1} and $\log(D_0/a^2)$ = -3.20 ± 0.99 (Fig. 10a). To determine the pre-exponential factor, the value of the radius of the grain boundary diffusion domain (a_{GB}) must be known. In the case of grain boundary diffusion, a_{GB} is equal to the grain boundary network (a_{GB}=0.48 µm) or to half the sample size (a_{GB}=1 mm for RDPC150; for further details see Burnard *et al.*, 2015). These two cases are shown in Fig. 10b and compared with lattice diffusion through interstitials. As the structure is expected to be more disordered in grain boundaries, the defect concentration is higher than in the lattice, therefore, grain boundaries diffusivities must be faster than lattice diffusivities. It is the case for a_{GB} equals to half the sample size, with the following parameters for grain boundary diffusion: Ea^{GB}= 57 ± 14 kJ.mol^{-1} and $\log(D_0^{GB})$ = -9.20 ± 0.99 with D_0^{GB} in m^2.s^{-1}.

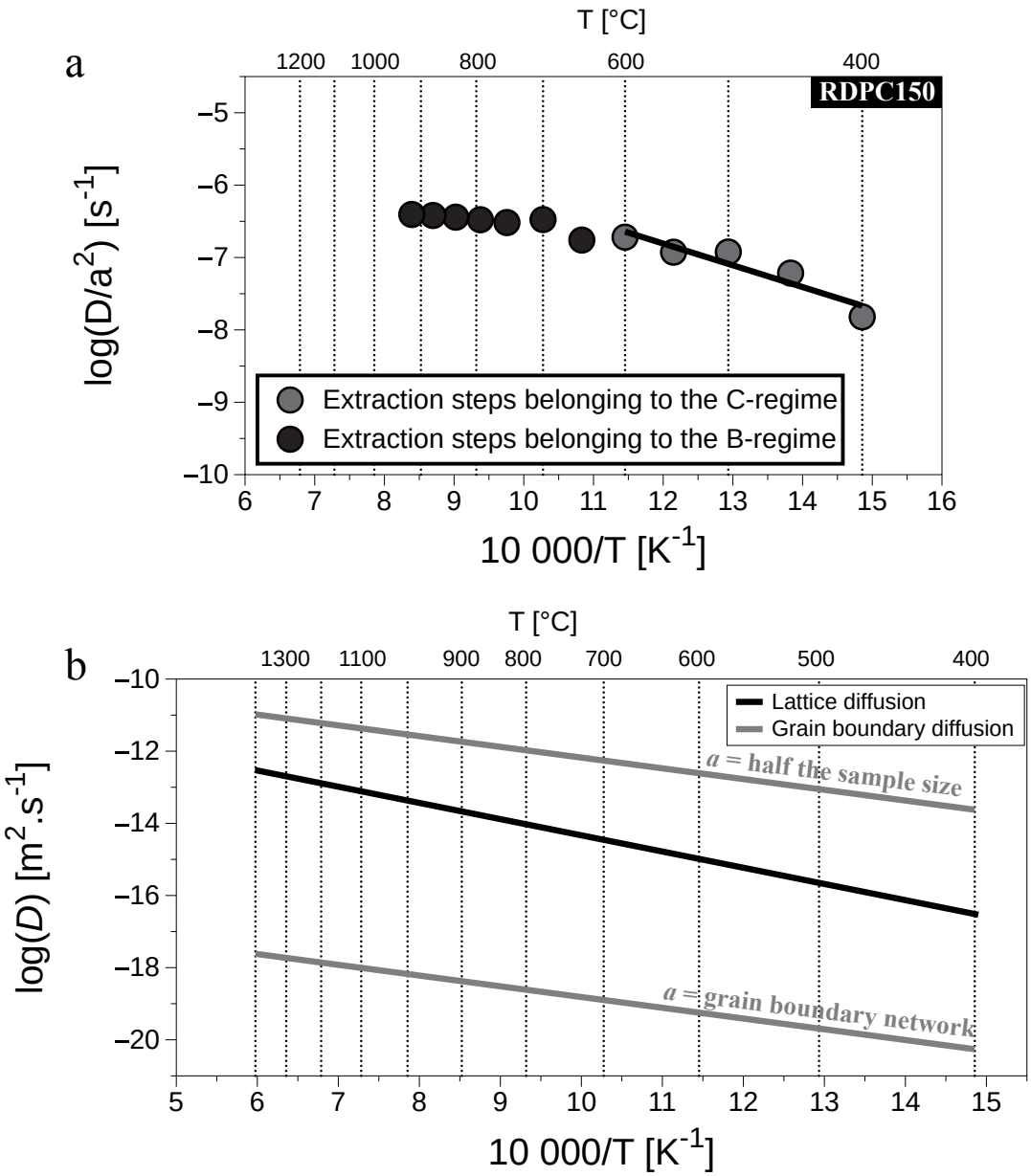

Figure 5.10: (a) Linear regression on the diffusivities, which are controlled by the C-regime for the sample RDPC150. (b) Arrhenius diagram of grain boundary diffusions calculated considering *a* = half the sample size and *a* = the grain boundary network, and comparison with the lattice diffusion.

sample	*T* [°C]	*F*	*s*	*t* [s]	*t'* [s]	*t''* [s]	Corresponding regime
RDPC1	400	3.50E-02	1.16E+03	9.00E+02	1.09E+04	1.95E+11	**C-REGIME**
	450	4.82E-02	8.79E+02	1.80E+03	2.18E+03	6.74E+10	
	500	6.24E-02	7.80E+02	1.80E+03	6.80E+02	2.67E+10	**B-REGIME**
	550	7.83E-02	6.77E+02	1.80E+03	2.27E+02	1.19E+10	
	600	9.47E-02	5.65E+02	1.80E+03	7.70E+01	5.77E+09	
	650	1.14E-01	4.53E+02	1.80E+03	2.61E+01	3.04E+09	
	700	1.47E-01	3.28E+02	1.80E+03	7.71E+00	1.71E+09	
	750	1.68E-01	1.25E+02	1.80E+03	6.59E-01	1.02E+09	
RDPP1	400	7.11E-03	1.67E+02	1.80E+03	2.27E+02	5.69E+10	**B-REGIME**
	450	9.73E-03	1.43E+02	1.80E+03	5.73E+01	1.96E+10	
	500	1.41E-02	1.34E+02	1.80E+03	2.00E+01	7.79E+09	
	550	1.64E-02	1.19E+02	1.80E+03	7.04E+00	3.46E+09	
	600	2.08E-02	1.11E+02	1.80E+03	2.99E+00	1.68E+09	
	650	3.59E-02	9.67E+01	1.80E+03	1.19E+00	8.86E+08	
	700	4.21E-02	4.80E+01	1.80E+03	1.65E-01	4.98E+08	
	725	5.11E-02	2.83E+01	1.80E+03	4.37E-02	3.82E+08	
RDPP1-2	400	4.94E-03	6.04E+01	1.80E+03	2.97E+01	5.69E+10	**B-REGIME**
	450	7.33E-03	4.45E+01	1.80E+03	5.59E+00	1.96E+10	
	500	9.47E-03	3.69E+01	1.80E+03	1.52E+00	7.79E+09	
	550	1.13E-02	3.01E+01	1.80E+03	4.51E-01	3.46E+09	
	575	1.26E-02	2.44E+01	1.80E+03	2.04E-01	2.39E+09	
	600	1.37E-02	2.03E+01	1.80E+03	9.91E-02	1.68E+09	
	625	1.49E-02	1.67E+01	1.80E+03	4.87E-02	1.21E+09	
	650	1.61E-02	1.31E+01	1.80E+03	2.18E-02	8.86E+08	
	675	1.77E-02	9.23E+00	1.80E+03	8.06E-03	6.59E+08	
	700	1.91E-02	4.47E+00	1.80E+03	1.43E-03	4.98E+08	

sample	*T* [°C]	*F*	*s*	*t* [s]	*t'* [s]	*t''* [s]	Corresponding regime
RDPC150	400	1.77E-02	5.05E+03	1.80E+03	2.08E+05	1.76E+12	**C-REGIME**
	450	3.96E-02	4.55E+03	1.80E+03	5.84E+04	6.09E+11	
	500	6.34E-02	3.96E+03	1.80E+03	1.75E+04	2.42E+11	
	550	8.04E-02	3.36E+03	1.80E+03	5.59E+03	1.07E+11	
	600	1.02E-01	2.95E+03	1.80E+03	2.10E+03	5.22E+10	
	650	1.18E-01	2.45E+03	1.80E+03	7.63E+02	2.75E+10	**B-REGIME**
	700	1.42E-01	2.09E+03	1.80E+03	3.12E+02	1.54E+10	
	751.7	1.60E-01	1.59E+03	1.80E+03	1.05E+02	9.04E+09	
	793.3	1.78E-01	1.22E+03	1.80E+03	4.20E+01	6.09E+09	
	835.0	1.95E-01	8.79E+02	1.80E+03	1.51E+01	4.23E+09	
	876.7	2.11E-01	5.61E+02	1.80E+03	4.40E+00	3.02E+09	
	918.3	2.26E-01	2.68E+02	1.80E+03	7.33E-01	2.20E+09	
RDPP1-3	400	4.35E-03	8.27E+01	1.80E+03	5.58E+01	5.69E+10	**B-REGIME**
	450	7.70E-03	6.85E+01	1.80E+03	1.32E+01	1.96E+10	
	500	1.06E-02	5.77E+01	1.80E+03	3.72E+00	7.79E+09	
	550	1.35E-02	4.83E+01	1.80E+03	1.16E+00	3.46E+09	
	600	1.68E-02	3.93E+01	1.80E+03	3.73E-01	1.68E+09	
	650	1.97E-02	2.87E+01	1.80E+03	1.05E-01	8.86E+08	
	700	2.60E-02	1.97E+01	1.80E+03	2.77E-02	4.98E+08	
RDPP1-4	400	1.12E-02	2.66E+02	1.80E+03	5.76E+02	5.69E+10	**B-REGIME**
	450	2.11E-02	2.25E+02	1.80E+03	1.43E+02	1.96E+10	
	500	3.12E-02	1.91E+02	1.80E+03	4.06E+01	7.79E+09	
	550	4.04E-02	1.56E+02	1.80E+03	1.20E+01	3.46E+09	
	600	4.88E-02	1.24E+02	1.80E+03	3.74E+00	1.68E+09	
	650	5.56E-02	9.64E+01	1.80E+03	1.18E+00	8.86E+08	
	700	6.54E-02	7.42E+01	1.80E+03	3.93E-01	4.98E+08	
	750	7.90E-02	4.27E+01	1.80E+03	7.77E-02	2.96E+08	

Table 5.6: Comparison between the duration of the extraction step (*t*) with the boundary between the C- and B-regimes (*t'*) and between the B- and A-regimes (*t''*), and determination of the kinetic regime, which occurs during each extraction step.

4.3.Mantle implications

4.3.1. He storage in mantle rocks

To quantify the efficiency of grain boundaries as He storage sites in the Earth's upper mantle, the segregation factor of He between grain boundaries and olivine lattice (*s*) must be known. To the first order, partitioning between the grain matrix and grain boundaries is the same as the partitioning between the grain matrix and a silicate melt (Hiraga & Kohlstedt, 2007). Thus, *s* is equal to the inverse of the He partition coefficient between olivine and melt ($KD^{ol\text{-}melt}$), which is not well constrained in the literature, varying from 0.0025 ± 0.0005 (Parman et al., 2005) to in the range of 10^{-4} (Heber et al., 2007; Jackson et al., 2013). However, Burnard et al. (2015) suggested that these values are not relevant as they were calculated from the averages of highly dispersed data sets (and excluding any analyses with He below detection limits). They proposed that these values are biased by incorporation of He in various defects, and that the true He partition coefficient must be equal to or lower than the minimum experimentally-determined $KD^{ol\text{-}melt}$ and therefore $KD^{ol\text{-}melt} \sim 10^{-5}$. The same conclusions can be made for clinopyroxenes, orthopyroxenes and spinels (Heber *et al.*, 2007; Jackson *et al.*, 2013) leading to a partition coefficient between mantle rocks and a silicate melt in the 10^{-5} range.

We constrain the proportion of He stored at grain boundaries compared to olivine lattice (χ) by calculating Eq (6) as a function of the grain size d, using $\upsilon = 2.84 \times \delta/d$ (Hiraga & Kohlstedt, 2009) and taking two extreme values of *s* (1/0.0025 and $1/10^{-5}$). For s=1/0.0025, and a typical mantle rock grain size of 1–7 mm (e.g., Hiraga et al., 2010), the vast majority of He is stored in the olivine lattice, with χ ranging from 1.62×10^{-4} to 1.14×10^{-3}. However, for $s = 1/10^{-5}$ at the same grain sizes, He storage at grain boundaries becomes important, with χ ranging from 0.28 to 0.04 (Fig. 11), which corresponds to 22% of He stored at grain boundaries for a grain size of 1 mm. As surface area increases with decreasing grain size, in finer-grained lithologies (i.e., mylonites or ultramylonites), a very important amount of He can be stored at grain boundaries, which cannot be neglected and could even represent the majority of He (χ>1 for d < 1.2 µm and s = 1/0.0025; for d < 290 µm and $s = 1/10^{-5}$; Fig. 11). This highlights the importance of grain boundaries as a preferential storage site for He in polycrystalline olivine, as previously suggested for deformed mantle-derived rocks (Kurz et al., 2009; Recanati et al., 2012).

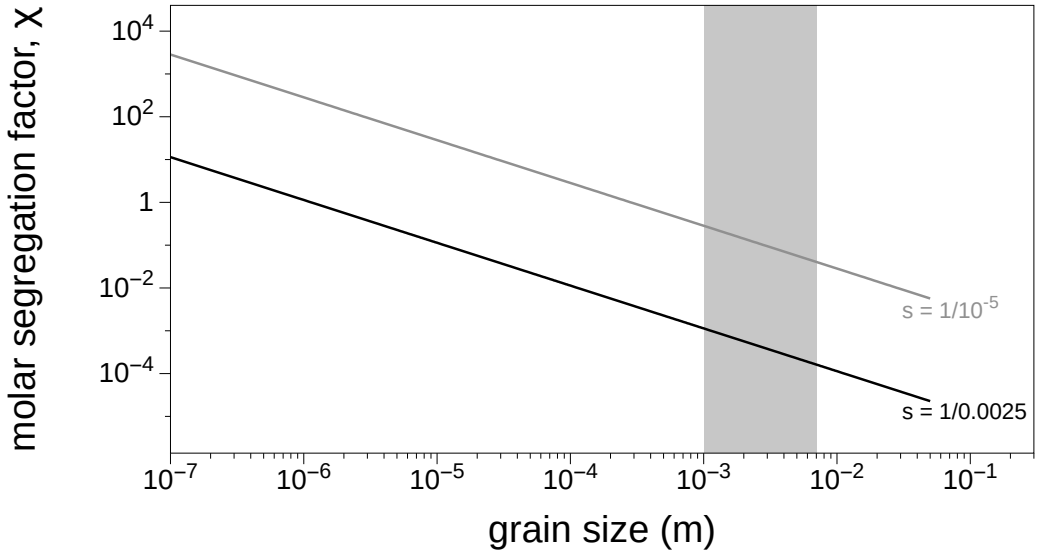

Figure 5.11: Molar segregation factor in polycrystalline olivine as a function of the grain size for s = 1/0.0025 (black line) and $1/10^{-5}$ (grey line). The grey shaded area represents typical mantle grain sizes (compiled by Hiraga *et al.*, 2010).

4.3.2. He diffusion in mantle rocks

The aim of this section is to determine the kinetic regime of He diffusion in the Earth's mantle (the A-, B- or C-regime; see Fig. 6 in Mishin & Herzig, 1999). The transition between the B- and C-regimes occurs when $t = t'$, and that between the A- and B-regimes when $t = t''$ (Dohmen & Milke, 2010; Mishin & Herzig, 1995). Figure 12 presents these times t' and t'' for the two extreme values of s (1/0.0025 and $1/10^{-5}$) at temperatures of 500, 900 and 1600 °C (i.e., up to the 660-km discontinuity; with δ = 1 nm; Hayden & Watson, 2007). Assuming that mantle rocks are in equilibrium and at He saturation, all storage sites in the olivine lattice contain He; thus, we use the diffusivities from this study corresponding to the LAT-low+LAT-high domains as lattice diffusivities. In addition, the grain size range ($d < s\delta/2$), which corresponds to a special fine-grained polycrystalline aggregate, is also reported (Mishin & Herzig, 1995). In this case, the B-regime does not exist anymore and the A- and C- regimes are only controlled by grain boundary diffusion ($D^{bulk} = D^{GB}$). At typical mantle grain sizes, the C-regime ends very rapidly, when $\sqrt{D^{LAT}t} < s\delta$, which represents a duration of less than 3 minutes at 500 °C and s = 1/0.0025, and less than 130 years at 500 °C and s = $1/10^{-5}$. Thus, the C-regime can be neglected in the Earth's mantle even at low temperature (T<900 °C). Moreover, regardless of the value of the segregation factor, the A-regime occurs after 156 Ma at 500 °C (for d = 7 mm,

a large grain size of mantle olivine). However, at 900 °C, corresponding to a more realistic minimum lithospheric mantle temperature, the A-regime occurs after 1.63 Ma. It implies that at timescales relevant of the Earth's mantle, the A-regime is the only diffusion kinetic regime that can occur in mantle rocks. The only exception is for geological processes shorter than 1.63 Ma, and happening at low temperature (T<900 °C).

We note that our result does not consider the effect of pressure on He diffusivities and grain boundary structures. Although no significant pressure effect has been observed below 2.7 GPa (Cherniak & Watson, 2012), and first principles calculations predict that the lattice diffusion activation energy increases by 35 $kJ.mol^{-1}$ between 0 and 14 GPa (Wang et al., 2015). Nonetheless, the pressure increase with depth might be effectively balanced by the increase of temperature with depth and might turn out to be negligible. It settles that the A-regime controls the diffusion kinetic of the Earth's mantle.

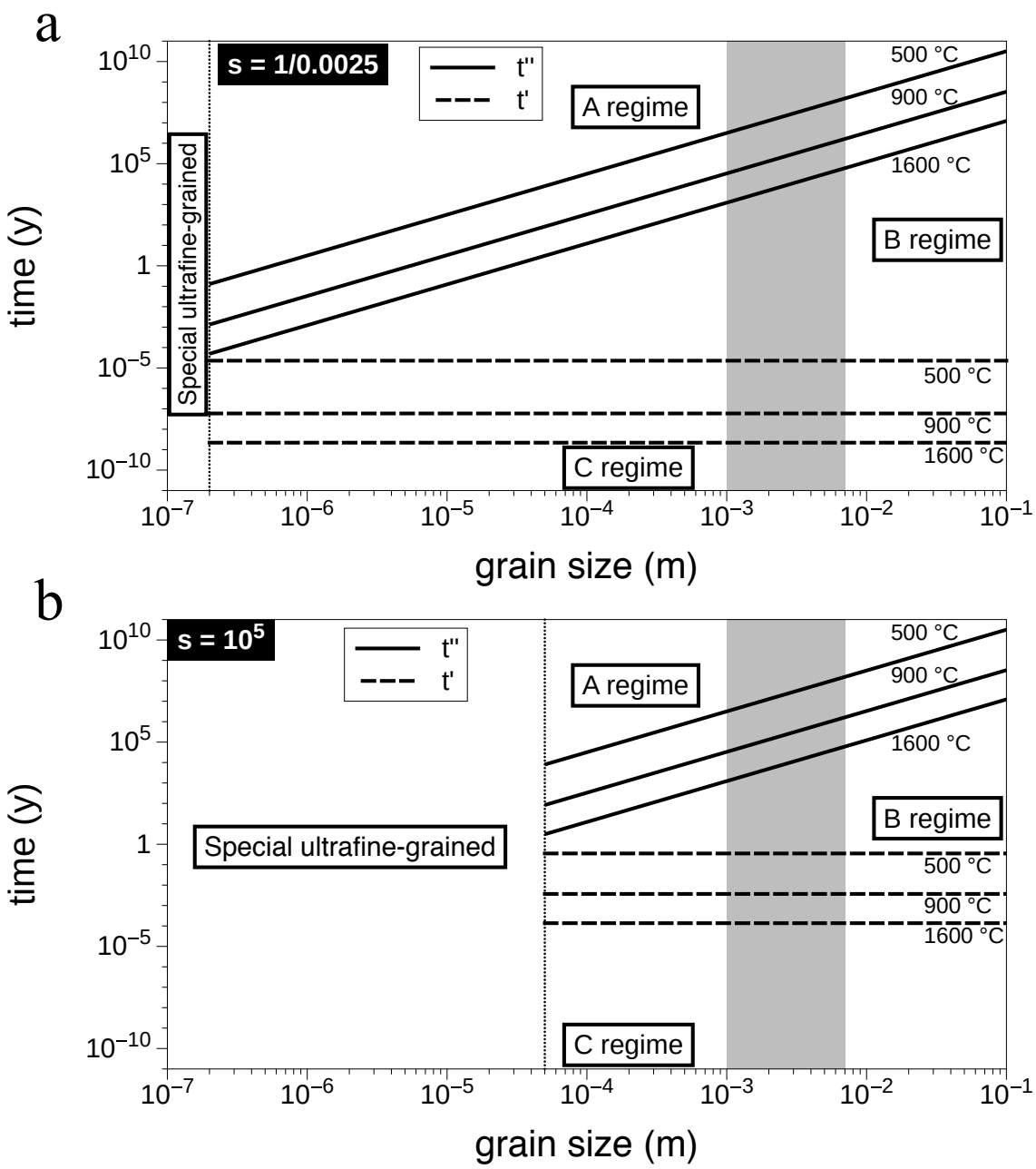

Figure 5.12: Duration of diffusion in the A-, B- and C-regimes expressed as a function of grain size for s = 1/0.0025 (a) and $1/10^{-5}$ (b) at 500, 900 and 1600 °C. The grey shaded area represents typical mantle grain sizes (Hiraga *et al.*, 2010).

4.3.3. He diffusion at larger scale

As the A-regime controls He diffusion kinetic in polycrystalline olivine in the Earth's upper mantle, Eq (5) can be used to calculate He bulk diffusivities in mantle rocks depending on grain size in the case where $d > s\delta/2$ (excluding special ultrafine-grained polycrystalline aggregates). We calculate bulk diffusivities as a function of temperature for different grain sizes

and the two extreme values of the segregation factor (Fig. 13). In the case of special ultrafine-grained polycrystalline aggregates (d < 200 nm for s = 1/0.0025 and d < 50 μm for s = 1/10^{-5}), $D^{bulk} = D^{GB}$ and so, D^{GB} represents the highest D^{bulk} value. However, when Eq (5) is applied for a grain size of 100 μm with s = 1/10^{-5}, it appears that $D^{bulk} > D^{GB}$, which is not physically possible. This might be due to a value of d that is too similar to $s\delta/2$, thus, D^{bulk} is taken as being equal to D^{GB}. For s = 1/0.0025, bulk diffusivities are close to lattice diffusivities even at low temperatures and typical mantle grain sizes (Fig. 13), implying that diffusion is mostly controlled by lattice diffusion in mantle rocks and that the presence of grain boundaries does not affect He mobility in such a bulk mantle. However, for s = 1/10^{-5} (a more realistic segregation factor in mantle rocks), bulk diffusivities are significantly different from lattice diffusivities and even if the difference decreases at higher temperature, it remains significant (log D^{bulk} = −11.61 and log D^{LAT} = −12.70 at 1300 °C for d = 1mm). In this case, bulk diffusivities are underestimated if only lattice diffusion is considered.

As the mantle is constantly deforming, the grain size reduction of mantle rocks during dynamic recrystallization (i.e., mylonites, ultramylonites) would drastically change bulk diffusivities depending on the segregation factor, even at high temperature (d ≤ 100 μm and 1 cm if s = 1/0.0025 and 1/10^{-5}, respectively; Fig. 13). At finer grain sizes (d ≤ 1 μm and 100 μm for s = 1/0.0025 and 1/10^{-5}, respectively) diffusion is only controlled by grain boundary diffusion. Moreover, diffusion coefficients at 1600 °C and 14 GPa are about one order of magnitude lower than those at 0 GPa (Wang et al., 2015). Further experimental investigation is thus required to constrain the pressure effect from 2.7 to 14 GPa.

The results from this study cannot be applied to lower mantle heterogeneities as diffusivities were calculated for He diffusion in polycrystalline olivine. However, silicates dominate the Earth's lower mantle, and have similar atomic impurity storage sites (ion vacancies, interstitials, and grain boundaries). Thus, the same diffusion mechanisms can be reasonably expected, and the bulk diffusion should be controlled by lattice diffusion (as it is the case at high temperature). Furthermore, since a drastic decrease of grain size is expected at the 660-km discontinuity phase transition (ringwoodite + majorite → bridgmanite + Ca-perovskite + ferropericlase), grain growth can be limited due to pining between the three coexisting phases (e.g., Demouchy & Bolfan-Casanova, 2016). Thus, a drastic redistribution of He in favor of grain boundaries is possible if high pressure (≥ 14 GPa) does not inhibit diffusion or modify profoundly the structure of grain boundaries.

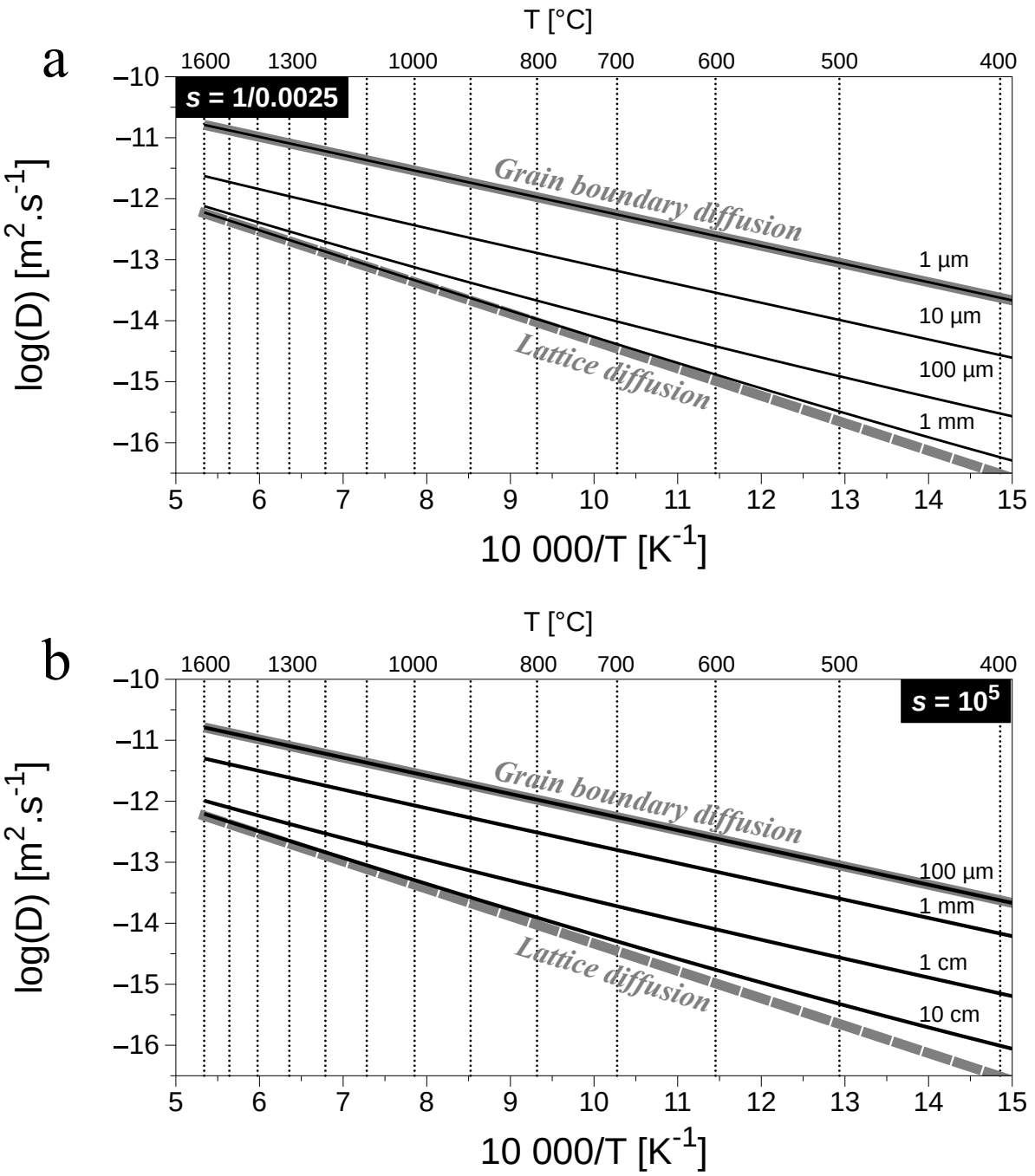

Figure 5.13: Bulk diffusivities (black lines) calculated from Eq. (5) as a function of temperature for different grain sizes and s = 1/0.0025 (a) and 10^{-5} (b). Lattice diffusivities (dashed grey line) and grain boundary diffusivities (grey line) are shown for comparison.

5. Conclusion

Diffusion equations are used to calculate helium diffusivities from fractional gas loss, which was analyzed by mass spectrometry. Resulting diffusion parameters and molar segregation

factors between grain boundaries and olivine lattice on six samples allow constraint of He storage sites and mobility.

- Two He diffusion domains are observed in each polycrystalline olivine sample. A lower-temperature domain characterized by low diffusion parameters is interpreted as diffusion via both grain boundary and lattice diffusions. At higher temperature, diffusion is characterized by two populations of higher activation energies, and is interpreted as corresponding to two diffusion mechanisms within the olivine lattice. A transition temperature separates these two domains, which is variable and function of both analytical parameters and He concentration within grain boundaries.
- Cycled step heating analyses confirm that grain boundaries are non-negligible storage sites for He. These types of analyses allow better constraint of He storage and diffusion mechanisms by progressively emptying grain boundaries. The molar segregation factor is used to constrain the He storage capacity of grain boundaries compared to olivine lattice.
- The transition temperature depends on the molar segregation factor and the step sequence experienced by the sample, and corresponds to the depletion of He stored in grain boundaries. Later (higher temperature) extraction steps are thus only controlled by lattice diffusion.
- We report two populations of lattice diffusion activation energies, which are interpreted as separate mechanisms linked to two different storage sites: Mg vacancies with higher diffusion parameters (Ea = 168 ± 19 kJ.mol^{-1} and log(D_0) = −3.59 ± 2.12) and the interstitials with lower diffusion parameters (95 ± 15 kJ.mol^{-1} and log(D_0) = −8.26 ± 2.13). These two lattice diffusion domains are also observed in literature data after reprocessing the reported diffusivities with two linear regressions instead of one.
- We obtain approximate grain boundary diffusion parameters of Ea = 57 ± 14 kJ.mol^{-1} and log(D_0) = -9.20 ± 0.99 from a linear regression on the bulk diffusivities.
- To constrain He storage and diffusion in the upper mantle, the equilibrium segregation factor of He is taken as the inverse of the He partition coefficient between olivine and silicate melt. For typical mantle grain sizes (1-7 mm), the proportion of He stored at grain boundaries is significant compared to lattice storage (22% of He is stored at grain boundaries for a grain size of 1 mm), and cannot be neglected (especially for high segregation factors). Moreover, as the A-regime of diffusion should always occur in the upper mantle, Eq (5) can be used to calculate mantle diffusivities from our data. Bulk mantle diffusivities differ from olivine lattice diffusivities for a segregation factor of 1/10^{-5}. Furthermore, at finer grain sizes (i.e., mylonites,

ultramylonites), an important amount of He is stored along grain boundaries and bulk diffusivities are enhanced.

Acknowledgements

This paper is dedicated to the memory of Pete Burnard (1965-2015) who was a priceless colleague, supervisor and friend at the scientific level as well as for his human side.

The authors thank L. Zimmermann and B. Tibari for their help on noble gases analyses. We are also grateful to D. Laporte for his contribution to piston cylinder experiments, to N. Arnaud for the use of the noble gas lab in Montpellier, to C. Thoraval who carefully revised the equations development, presented in the supplementary material, to C. Nevado and D. Delmas for providing high-quality thin sections for SEM and TEM analyses, and to B. Marty for helpful discussions. This work benefitted from comments by two anonymous reviewers. The TEM and EBSD-SEM national facility in Lille and Montpellier, respectively, are supported by the Institut National de Sciences de l'Univers (INSU) du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS, France). The EBSD-SEM facility in Montpellier and TEM facility in Lille are also supported by the Conseil Régional Occitanie and by the Conseil Régional Hauts-de-France (France), respectively. This study was mainly financed by l'Agence Nationale de la Recherche through the grant ANR INDIGO (ANR-14-CE33-0011). This is CRPG contribution n° 2530.

References

Allègre, C. J., Moreira, M., & Staudacher, T. (1995). 4He/^{3}He dispersion and mantle convection. *Geophys. Res. Lett.*, *22*(17), 2325–2328.

Bachhav, M., Dong, Y., Skemer, P., & Marquis, E. A. (2015). Atomic Scale Investigation of Orthopyroxene and Olivine Grain Boundaries by Atom Probe Tomography. *Microsc. and Microan.*, *21*(S3), 1315–1316.

Bauer, S. J., Gardner, W. P., & Lee, H. (2016). Release of radiogenic noble gases as a new signal of rock deformation. *Geophys. Res. Lett.*, *43*(20).

Blard, P.-H., Puchol, N., & Farley, K. A. (2008). Constraints on the loss of matrix-sited helium during vacuum crushing of mafic phenocrysts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *72*, 3788–3803.

Bouhifd, M. A., Jephcoat, A. P., Heber, V. S., & Kelley, S. P. (2013). Helium in Earth's early core. *Nature Geo.*, *6*(11), 982.

Burnard, P. G., Demouchy, S., Delon, R., Arnaud, N. O., Marrocchi, Y., Cordier, P., & Addad, A. (2015). The role of grain boundaries in the storage and transport of noble gases in the

mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *430*, 260–270.

Burnard, P. G., & Farley, K. A. (2000). Calibration of pressure-dependent sensitivity and discrimination in Nier-type noble gas ion sources. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *1*(7).

Cassata, W. S., Renne, P. R., & Shuster, D. L. (2011). Argon diffusion in pyroxenes: Implications for thermochronometry and mantle degassing. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *304*(3–4), 407–416.

Chakraborty, S. (1997). Rates and mechanisms of Fe-Mg interdiffusion in olivine at 980–1300 °C. *J. Geophys. Res.*, *102*(B6), 12317–12331.

Chakraborty, S. (2008). Diffusion in Solid Silicates: A Tool to Track Timescales of Processes Comes of Age. *Annu. Rev. Earth. Planet. Sci.*, *36*(1), 153–190.

Cherniak, D. J., & Watson, E. B. (2012a). Diffusion of helium in olivine at 1atm and 2.7GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *84*, 269–279.

Class, C., Goldstein, S. L., Stute, M., Kurz, M. D., & Schlosser, P. (2005). Grand Comore Island: a well-constrained "low 3 He/4 He" mantle plume. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *233*(3), 391–409.

Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion: 2d Ed*. Clarendon Press.

Demouchy, S. (2010a). Diffusion of hydrogen in olivine grain boundaries and implications for the survival of water-rich zones in the Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *295*(1–2), 305–313.

Demouchy, S. (2010b). Hydrogen diffusion in spinel grain boundaries and consequences for chemical homogenization in hydrous peridotite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, *160*(6), 887–898.

Demouchy, S., Mackwell, S. (2006). Mechanisms of hydrogen incorporation and diffusion in iron-bearing olivine. *Phys. Chem. Miner.*, *33*(5), 347–355.

Demouchy, S., Mainprice, D., Tommasi, A., Couvy, H., Barou, F., Frost, D. J., & Cordier, P. (2011). Forsterite to wadsleyite phase transformation under shear stress and consequences for the Earth's mantle transition zone. *Phys. Earth Planet. Inter.*, *184*(1), 91–104.

Demouchy, S., Mussi, A., Barou, F., Tommasi, A., & Cordier, P. (2014). Viscoplasticity of polycrystalline olivine experimentally deformed at high pressure and 900 C. *Tectonophysics*, *623*, 123–135.

Demouchy, S., & Bolfan-Casanova, N. (2016). Distribution and transport of hydrogen in the lithospheric mantle: A review. *Lithos*, *240*, 402–425.

Dohmen, R. (2008). A new experimental thin film approach to study mobility and partitioning

of elements in grain boundaries: Fe-Mg exchange between olivines mediated by transport through an inert grain boundary. *Am. Miner.*, *93*(5–6), 863–874.

Dohmen, R., & Chakraborty, S. (2003). Mechanism and kinetics of element and isotopic exchange mediated by a fluid phase. *Am. Miner.*, *88*(8–9), 1251–1270.

Dohmen, R., & Chakraborty, S. (2007). Fe–Mg diffusion in olivine II: point defect chemistry, change of diffusion mechanisms and a model for calculation of diffusion coefficients in natural olivine. *Phys. Chem. Miner.*, *34*(6), 409–430.

Dohmen, R., & Milke, R. (2010). Diffusion in Polycrystalline Materials: Grain Boundaries, Mathematical Models, and Experimental Data. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *72*(1), 921–970.

Doukhan, N., Doukhan, J.-C., Ingrin, J., Jaoul, O., & Raterron, P. (1993). Early partial melting in pyroxenes. *Am. Miner.*, *78*(11–12), 1246–1256.

Eisele, J., Sharma, M., Galer, S. J. G., Blichert-Toft, J., Devey, C. W., & Hofmann, A. W. (2002). The role of sediment recycling in EM-1 inferred from Os, Pb, Hf, Nd, Sr isotope and trace element systematics of the Pitcairn hotspot. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *196*(3–4), 197–212.

Farla, R. J. M., Kokkonen, H., Gerald, J. D. F., Barnhoorn, A., Faul, U. H., & Jackson, I. (2011). Dislocation recovery in fine-grained polycrystalline olivine. *Physics and Chemistry of Minerals*, *38*(5), 363–377.

Farley, K. A., Natland, J. H., & Craig, H. (1992). Binary mixing of enriched and undegassed (primitive?) mantle components (He, Sr, Nd, Pb) in Samoan lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *111*(1), 183–199.

Farver, J. R., & Yund, R. a. (1996). Volume and grain boundary diffusion of calcium in natural and hot-pressed calcite aggregates. *Contrib. Mineral. Petrol.*, *123*(1), 77–91.

Farver, J. R., & Yund, R. A. (1991). Measurement of oxygen grain boundary diffusion in natural, fine-grained, quartz aggregates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *55*(6), 1597–1607.

Farver, J. R., & Yund, R. A. (1995). Interphase boundary diffusion of oxygen and potassium in K-feldspar/quartz aggregates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *59*(18), 3697–3705.

Farver, J. R., & Yund, R. A. (1998). Oxygen grain boundary diffusion in natural and hot-pressed calcite aggregates. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *161*(1–4), 189–200.

Farver, J. R., Yund, R. A., & Rubie, D. C. (1994). Magnesium grain boundary diffusion in forsterite aggregates at 1000°-1300°C and 0.1 MPa to 10 GPa. *J. Geophys. Res.*, *99*(94), 19809–19819.

Fechtig, H., & Kalbitzer, S. (1966). The diffusion of argon in potassium-bearing solids. In

Potassium argon dating, 68–107.

Futagami, T., Ozima, M., Nagal, S., & Aoki, Y. (1993). Experiments on thermal release of implanted noble gases from minerals and their implications for noble gases in lunar soil grains. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *57*(13), 3177–3194.

Graham, D. W., Humphris, S. E., Jenkins, W. J., & Kurz, M. D. (1992). Helium isotope geochemistry of some volcanic rocks from Saint Helena. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *110*(1–4), 121–131.

Hanan, B. B., & Graham, D. W. (1996). Lead and helium isotope evidence from oceanic basalts for a common deep source of mantle plumes. *Science*, *272*(5264), 991.

Harrison, L. G. (1961). Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides. *Transactions of the Faraday Society*, *57*, 1191.

Harrison, T. M., & Lovera, O. M. (2014). The multi-diffusion domain model: past, present and future. *Geological Society, London, Special Publications*, *378*(1), 91–106.

Hart, E. W. (1957). On the role of dislocations in bulk diffusion. *Acta Metall.*, *5*(10), 597.

Hart, S. R. (1984). He diffusion in olivine. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *70*(2), 297–302.

Hart, S. R., Hauri, E. H., Oschmann, L. A., & Whitehead, J. A. (1992). Mantle plumes and entrainment: isotopic evidence. *Science*, *256*(5056), 517.

Hart, S. R., Kurz, M. D., & Wang, Z. (2008). Scale length of mantle heterogeneities: Constraints from helium diffusion. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *269*(3–4), 507–516.

Hayden, L. A., & Watson, E. B. (2007). A diffusion mechanism for core-mantle interaction. *Nature*, *450*(7170), 709–711.

Heber, V. S., Brooker, R. A., Kelley, S. P., & Wood, B. J. (2007). Crystal–melt partitioning of noble gases (helium, neon, argon, krypton, and xenon) for olivine and clinopyroxene. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *71*(4), 1041–1061.

Herzig, Chr., Geise, J., & Mishin, Y.M. (1993). Grain Boundary Diffusion and Graind Boundary Segregation of Tellurium in Silver. *Acta Metall. Mater.*, *41*(6), 1683–1691.

Herzig, C., & Divinski, S. V. (2003). Grain Boundary Diffusion in Metals: Recent Developments. *Materials Transaction*, *44*(1), 14–27.

Herzig, C., & Mishin, Y. (2005). Grain boundary diffusion in metals. *Diffusion in Condensed Matter SE - 8*, 337–366.

Hilton, D. R., Grönvold, K., Macpherson, C. G., & Castillo, P. R. (1999). Extreme 3 He/4 He ratios in northwest Iceland: constraining the common component in mantle plumes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *173*(1), 53–60.

Hiraga, T., Anderson, I. M., & Kohlstedt, D. L. (2003). Chemistry of grain boundaries in mantle rocks. *Am. Miner.*, *88*(7), 1015–1019.

Hiraga, T., Anderson, I. M., & Kohlstedt, D. L. (2004). Grain boundaries as reservoirs of incompatible elements in the Earth's mantle. *Nature*, *427*(6976), 699–703.

Hiraga, T., Anderson, I., Zimmerman, M., Mei, S., & Kohlstedt, D. (2002). Structure and chemistry of grain boundaries in deformed, olivine + basalt and partially molten lherzolite aggregates: evidence of melt-free grain boundaries. *Contrib. Mineral. Petrol.*, *144*(2), 163–175.

Hiraga, T., Hirschmann, M. M., & Kohlstedt, D. L. (2007). Equilibrium interface segregation in the diopside-forsterite system II: Applications of interface enrichment to mantle geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *71*(5), 1281–1289.

Hiraga, T., & Kohlstedt, D. L. (2007a). Equilibrium interface segregation in the diopside-forsterite system I: Analytical techniques, thermodynamics, and segregation characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *71*(5), 1266–1280.

Hiraga, T., & Kohlstedt, D. L. (2009). Systematic distribution of incompatible elements in mantle peridotite: Importance of intra- and inter-granular melt-like components. *Contrib. Mineral. Petrol.*, *158*(2), 149–167.

Hiraga, T., Tachibana, C., Ohashi, N., & Sano, S. (2010). Grain growth systematics for forsterite ± enstatite aggregates : Effect of lithology on grain size in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *291*(1–4), 10–20.

Hofmann, A. W. (2003). Sampling mantle heterogeneity through oceanic basalts: isotopes and trace elements. *Treatise on Geochemistry*, *2*, 568.

Hofmann, A. W., & Hart, S. R. (1978). An assessment of local and regional isotopic equilibrium in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *38*(1), 44–62.

Hofmann, A. W., White, W. M., & Whitford, D. J. (1978). Geochemical constraints on mantle models: the case for a layered mantle, Carnegie Inst. *Washington Yearb*, *77*, 548–562.

Jackson, C. R. M., Parman, S. W., Kelley, S. P., & Cooper, R. F. (2013). Constraints on light noble gas partitioning at the conditions of spinel-peridotite melting. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *384*, 178–187.

Jaoul, O., Houlier, B., Cheraghmakani, M., Pichon, R., & Liebermann, R. C. (1987). Surface destabilization and laboratory-induced non-stoichiometry in San Carlos olivine. *Phys. Chem. Miner.*, *15*(1), 41–53.

Joesten, R. (1991). Grain-boundary diffusion kinetics in silicate and oxide minerals. *Diffusion, atomic ordering, and mass transport*, 345–395

Kish, L., & Cuney, M. (1981). Uraninite-albite veins from the Mistamisk Valley of the Labrador Trough, Quebec. *Miner. Mag.*, *44*(336), 471–483.

Kurz, M. D., Curtice, J., Lott, D. E., & Solow, A. (2004). Rapid helium isotopic variability in Mauna Kea shield lavas from the Hawaiian Scientific Drilling Project. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *5*(4).

Kurz, M. D., Jenkins, W. J., & Hart, S. R. (1982). Helium isotopic systematics of oceanic islands and mantle heterogeneity. *Nature*, *297*(5861), 43–47.

Kurz, M. D., Jenkins, W. J., Hart, S. R., & Clague, D. (1983). Helium isotopic variations in volcanic rocks from Loihi Seamount and the Island of Hawaii. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *66*, 388–406.

Kurz, M. D., Warren, J. M., & Curtice, J. (2009). Mantle deformation and noble gases : Helium and neon in oceanic mylonites. *Chem. Geol.*, *266*(1–2), 10–18.

Laporte, D., Toplis, M. J., Seyler, M., & Devidal, J.-L. (2004). A new experimental technique for extracting liquids from peridotite at very low degrees of melting: application to partial melting of depleted peridotite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, *146*(4), 463–484.

Lasaga, A. C. (1986). Metamorphic reaction rate laws and development of isograds. *Miner. Mag.*, *50*(September), 359–373.

Lee, J. K. W. (1995). Multipath diffusion in geochronology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, *120*(1), 60–82.

Lovera, O. M. (1992). Computer programs to model 40Ar/39Ar diffusion data from multidomain samples. *Comp. Geosci.*, *18*(7), 789–813.

Lovera, O. M., Richter, F. M., & Harrison, T. M. (1989). The 40Ar/39Ar thermochronometry for slowly cooled samples having a distribution of diffusion domain sizes. *J. Geophys. Res.*, *94*(B12), 17917–17935.

Mackwell, S. J., & Kohlstedt, D. L. (1990). Diffusion of hydrogen in olivine: implications for water in the mantle. *J. Geophys. Res.*, *95*(B4), 5079–5088.

Mackwell, S. J., Kohlstedt, D. L., & Paterson, M. S. (1985). The role of water in the deformation of olivine single crystals. *J. Geophys. Res.*, *90*(B13), 11319–11333.

Maier, J. (2004). *Physical chemistry of ionic materials: ions and electrons in solids*. John Wiley & Sons.

Marrocchi, Y., Burnard, P. G., Hamilton, D., Colin, A., Pujol, M., Zimmermann, L., & Marty, B. (2009). Neon isotopic measurements using high-resolution, multicollector noble gas mass spectrometer: HELIX-MC. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *10*(4).

McCaig, A., Covey-Crump, S. J., Ismaïl, W. Ben, & Lloyd, G. E. (2007). Fast diffusion along mobile grain boundaries in calcite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, *153*(2), 159–175.

McCammon, C. (2005). The paradox of mantle redox. *Science*, *308*(5723), 807–808.

McDonough, W. F., & Sun, S. s. (1995). The composition of the Earth. *Chem. Geol.*, *120*(3–4), 223–253.

McDougall, I., & Harrison, T. M. (1999). *Geochronology and Thermochronology by the 40Ar/39Ar Method*. Oxford University Press on Demand.

McLean, D., & Maradudin, A. (1958). Grain boundaries in metals. AIP.

Mishin, Y., & Herzig, C. (1999). Grain boundary diffusion: recent progress and future research. *Mater. Sci. Eng.: A*, *260*(1–2), 55–71.

Mishin, Y., & Herzig, C. (1995). Diffusion in fine-grained materials: Theoretical aspects and experimental possibilities. *Nanostruct. Mat.*, *6*(5–8), 859–862.

Moreira, M. A., & Kurz, M. D. (2013). Noble gases as tracers of mantle processes and magmatic degassing. In *The Noble Gases as Geochemical Tracers* (pp. 371–391). Springer.

Moreira, M., Doucelance, R., Kurz, M. D., Dupré, B., & Allègre, C. J. (1999). Helium and lead isotope geochemistry of the Azores Archipelago. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *169*(1), 189–205.

Moreira, M., & Raquin, A. (2007). The origin of rare gases on Earth: The noble gas "subduction barrier"revisited. *Comptes Rendus Geoscience*, *339*(14), 937–945.

Mortlock, A. J. (1960). The effect of segregation on the solute diffusion enhancement due to the presence of dislocations. *Acta Metall.*, *8*(2), 132–134.

Mukhopadhyay, S. (2012). Early differentiation and volatile accretion recorded in deep-mantle neon and xenon. *Nature*, *486*(7401), 101–104.

Nakamura, A., & Schmalzried, H. (1983). On the nonstoichiometry and point defects of olivine. *Phys. Chem. Miner.*, *10*(1), 27–37.

Nakamura, A., & Schmalzried, H. (1984). On the Fe2+–Mg2+-Interdiffusion in Olivine (II). *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, *88*(2), 140–145.

Padrón-Navarta, J. A., Hermann, J., & O'Neill, H. S. C. (2014). Site-specific hydrogen diffusion rates in forsterite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *392*, 100–112.

Parai, R., Mukhopadhyay, S., & Lassiter, J. C. (2009). New constraints on the HIMU mantle from neon and helium isotopic compositions of basalts from the Cook–Austral Islands. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *277*(1), 253–261.

Parman, S. W., Kurz, M. D., Hart, S. R., & Grove, T. L. (2005). Helium solubility in olivine

and implications for high 3He/4He in ocean island basalts. *Nature*, *437*(7062), 1140–1143.

Paterson, M. S. (1990). Rock deformation experimentation. *The Brittle-Ductile Transition in Rocks*, 187–194.

Piazolo, S., La Fontaine, A., Trimby, P., Harley, S., Yang, L., Armstrong, R., & Cairney, J. M. (2016). Deformation-induced trace element redistribution in zircon revealed using atom probe tomography. *Nature Comm.*, *7*.

Plank, T., & Langmuir, C. H. (1998). The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem. Geol.*, *145*(3–4), 325–394.

Porcelli, D., & Halliday, A. N. (2001). The core as a possible source of mantle helium. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *192*(1), 45–56.

Raterron, P., Bussod, G. Y., Doukhan, N., & Doukhan, J.-C. (1997). Early partial melting in the upper mantle: an AEM study of a lherzolite experimentally annealed at hypersolidus conditions. *Tectonophysics*, *279*(1–4), 79–91.

Raterron, P., Ingrin, J., Jaoul, O., Doukhan, N., & Elie, F. (1995). Early partial melting of diopside under high pressure. *Phys. Earth Planet. Inter.*, *89*(1–2), 77–88.

Recanati, A., Kurz, M. D., Warren, J. M., & Curtice, J. (2012). Helium distribution in a mantle shear zone from the Josephine Peridotite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *359*, 162–172.

Reiners, P. W., & Farley, K. A. (1999). Helium diffusion and (U-Th)/He thermochronometry of titanite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *63*(22), 3845–3859.

Reiners, P. W., Spell, T. L., Nicolescu, S., & Zanetti, K. A. (2004). Zircon (U-Th)/He thermochronometry: He diffusion and comparisons with 40Ar/39Ar dating. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *68*(8), 1857–1887.

Rudnick, R. L., & Fountain, D. M. (1995). Nature and composition of the continental crust: a lower crustal perspective. *Rev. Geophys.*, *33*(3), 267–309.

Shuster, D. L., Farley, K. A., Sisterson, J. M., & Burnett, D. S. (2004). Quantifying the diffusion kinetics and spatial distributions of radiogenic 4He in minerals containing proton-induced 3He. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *217*(1–2), 19–32.

Smye, A. J., Jackson, C. R. M., Konrad-Schmolke, M., Hesse, M. A., Parman, S. W., Shuster, D. L., & Ballentine, C. J. (2017). Noble gases recycled into the mantle through cold subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *471*, 65–73.

Staudacher, T., & Allègre, C. J. (1988). Recycling of oceanic crust and sediments: the noble gas subduction barrier. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *89*(2), 173–183.

Stuart, F. M., Lass-Evans, S., Fitton, J. G., & Ellam, R. M. (2003). High 3He/4He ratios in picritic basalts from Baffin Island and the role of a mixed reservoir in mantle plumes.

Nature, *424*(6944), 57–59.

Su, Y. J. (2002). Mid-ocean ridge basalt trace element systematics: Constraints from database management, ICP-MS analyses, global data compilation and petrologic modeling. *New York: Columbia University*.

Sutton, A. P., & Balluffi, R. W. (1995). Interfaces in crystalline materials.

Thoraval, C., & Demouchy, S. (2014). Numerical models of ionic diffusion in one and three dimensions: application to dehydration of mantle olivine. *Phys. Chem. Miner.*, *41*(9), 709–723.

Tolstikhin, I., Kamensky, I., Tarakanov, S., Kramers, J., Pekala, M., Skiba, V., … Novikov, D. (2010). Noble gas isotope sites and mobility in mafic rocks and olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *74*(4), 1436–1447.

Trull, T. W., & Kurz, M. D. (1993). Experimental measurements of 3He and 4He mobility in olivine and clinopyroxene at magmatic temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *57*(6), 1313–1324.

Trull, T. W., Kurz, M. D., & Jenkins, W. J. (1991). Diffusion of cosmogenic3He in olivine and quartz: implications for surface exposure dating. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *103*(1–4), 241–256.

Van Orman, J. A., Fei, Y., Hauri, E. H., & Wang, J. (2003). Diffusion in MgO at high pressures: Constraints on deformation mechanisms and chemical transport at the core-mantle boundary. *Geophys. Res. Lett.*, *30*(2).

Wang, K., Brodholt, J., & Lu, X. (2015). Helium diffusion in olivine based on first principles calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *156*, 145–153.

White, W. M. (1985). Sources of oceanic basalts: Radiogenic isotopic evidence. *Geology*, *13*(2), 115–118.

White, W. M., & Duncan, R. A. (1996). Geochemistry and Geochronology the of Society Islands - New Evidence for Deep Mantle Recycling. *Geophysical Monograph American Geophysical Union*, *95*, 183–206.

Woodhead, J. D. (1996). Extreme HIMU in an oceanic setting: the geochemistry of Mangaia Island (Polynesia), and temporal evolution of the Cook—Austral hotspot. *J. Volcano. Geoth.l Res.*, *72*(1–2), 1–19.

Zindler, A., & Hart, S. (1986). Chemical geodynamics. *Annu. Rev. Earth. Planet. Sci.*, *14*(1), 493–571.

Chapitre 6

Incorporation et diffusion de l'argon dans l'olivine polycristalline

Table des matières

1. Diagramme d'Arrhenius de l'argon dans l'olivine polycristalline 181

2. Diffusion de l'argon dans l'olivine polycristalline 186
2.1. Diffusion de l'argon dans la maille cristalline de l'olivine 186
2.2. Diffusion de l'argon dans les joints de grains d'olivine 188

Le chapitre précédent contraint la diffusion de l'hélium dans l'olivine polycristalline ce qui nous a permis de déterminer un régime cinétique de diffusion ainsi que les diffusivités globales qui ont lieu dans le manteau. Ceci est possible en contraignant la diffusion dans la maille cristalline et celle dans les joints de grains. Le but de ce chapitre est de déterminer ces mêmes diffusions pour l'argon dans l'olivine polycristalline. Pour cela, des nouvelles données ont été obtenues sur les échantillons RDPC1, RDPP1 et RDPP1-2 qui ont également été dopées suivant le même protocole et analysées en argon (voir Tableau 2.1 pour les conditions expérimentales et Tableau 2.2 pour les protocoles analytiques). Ce chapitre expose ces données et les discute en les recoupant avec celles obtenues dans le chapitre 4.

1. Diagramme d'Arrhenius de l'argon dans l'olivine polycristalline

Les résultats des analyses d'argon par paliers de température sont exposés dans les Tableaux 6.1, 6.2 et 6.3 et sont représentés dans le diagramme d'Arrhenius de la Figure 6.1. Pour une gamme de température allant de 400 à 1150 °C, la première observation est qu'aucune rupture de pente n'est observée dans le diagramme d'Arrhenius et les trois échantillons montrent le même mécanisme de diffusion avec une très faible énergie d'activation identique pour les échantillons dont la moyenne est de 33 ± 9 kJ.mol^{-1} et une moyenne pour le facteur pré-exponentiel D_0/a^2 de 1.61 ± 1.49 × 10^{-4} s^{-1} (Tableau 6.4). Ces paramètres de diffusion sont en accord avec ceux trouvés dans le chapitre 4 (PCO-1) pour la diffusion de l'argon dans les joints de grains de l'olivine (Ea = 23 ± 10 kJ.mol^{-1}). Cela implique qu'aucune rupture de pente ne peut être observable dans le diagramme d'Arrhenius (Fig. 6.1) puisque les joints de grains n'ont pas été vidés au cours de l'expérience de chauffage par paliers de température. Un autre échantillon du chapitre 4 (PCO-2) donne une énergie d'activation de 114 kJ.mol^{-1} ce qui est nettement au-dessus de celles trouvées dans cette étude. Ceci peut s'expliquer par le fait que les paramètres de diffusion du domaine correspondant sont moins bien contraints en raison d'une diffusivité à 450 °C contrôlant la régression linéaire. En effet, si on enlève ce point, le coefficient de régression R^2 passe de 0.68 à 0.10. Pour cette raison, les paramètres de diffusion obtenus pour ce domaine ne seront pas comparés aux autres données.

Puisque la température de transition n'a pas été atteinte, seulement une limite inférieure du facteur de ségrégation peut être déterminée pour chacun des échantillons. Cette dernière est calculée de la même manière que dans le chapitre 5, en prenant la fraction d'argon dans les joints de grains (X_{GB}) comme étant la somme de la fraction de gaz perdue de tous les paliers

d'extraction, puis celle dans la maille cristalline X_{LAT} = 1-X_{GB}, et enfin le facteur de ségrégation molaire χ=X_{GB}/X_{LAT}, le facteur de ségrégation (s) est défini par :

$$s = \frac{\chi d}{2.84\delta}, \qquad 6.1$$

Avec d la taille de grain de l'échantillon, et δ la largeur des joints de grains. Les résultats de ces facteurs de ségrégation minimaux (s_{min}) sont reportés Tableau 6.4.

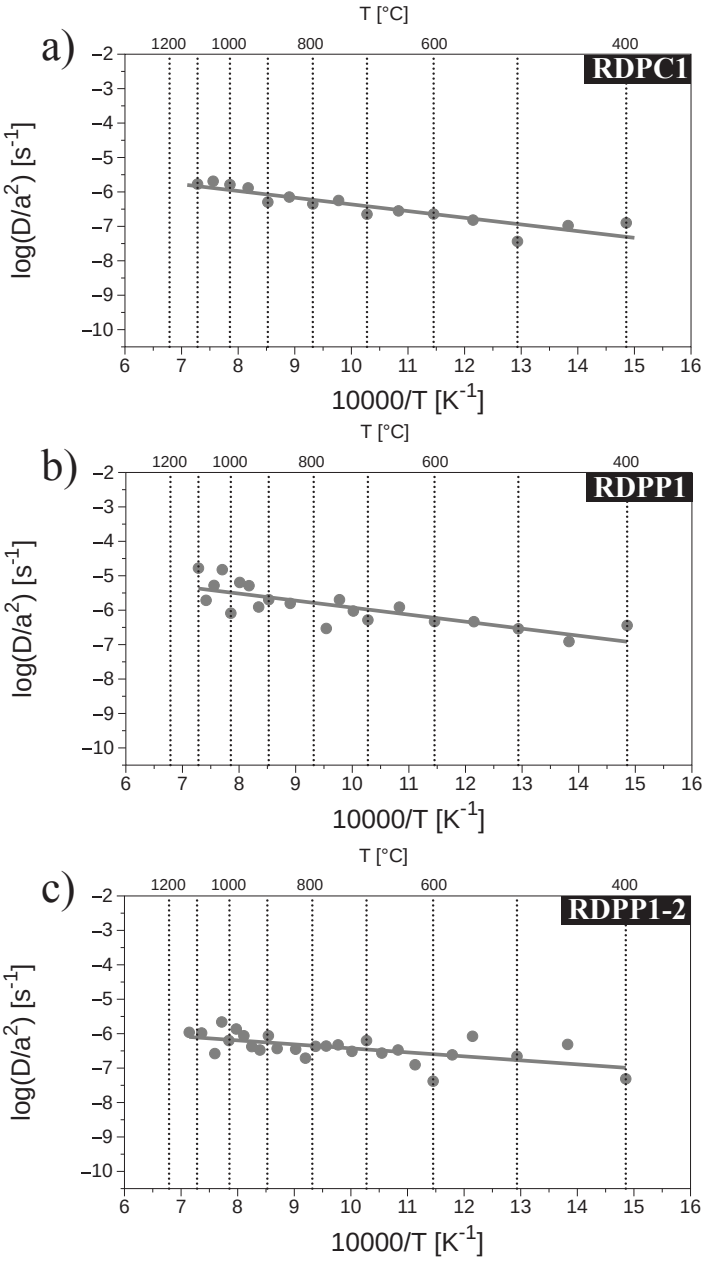

Figure 6.1 : Diagrammes d'Arrhenius de la diffusion de l'argon pendant les analyses de chauffage par paliers de température des échantillons d'olivine polycristalline RDPC1 (a), RDPP1 (b), et RDPP1-2 (c).

SAMPLE : RDPC1

							D/a^2 [s^{-1}]								
T [°C]	Duration [sec]	nAr [mol]	*t*cumul [s]	f Ar	Fcumul		F<0.10	0.1<F<0.85	F>0.85		D/a^2 [s^{-1}]	Log(D/a^2)	1/T [K^{-1}]	10000/T [K^{-1}]	
400	9.00E+02	5.46E-14	9.00E+02	3.61E-02	3.61E-02		1.26E-07	1.29E-07	5.19E-05		1.26E-07	-6.898044	1.49E-03	14.855530	
450	1.80E+03	3.45E-14	2.70E+03	2.28E-02	5.90E-02		1.05E-07	1.09E-07	1.35E-06		1.05E-07	-6.977664	1.38E-03	13.828390	
500	1.80E+03	9.19E-15	4.50E+03	6.08E-03	6.50E-02		3.66E-08	3.85E-08	3.65E-07		3.66E-08	-7.436816	1.29E-03	12.934101	
550	1.80E+03	3.14E-14	6.30E+03	2.08E-02	8.58E-02		1.52E-07	1.62E-07	1.27E-06		1.52E-07	-6.817758	1.21E-03	12.148454	
600	1.80E+03	3.38E-14	8.10E+03	2.24E-02	1.08E-01		2.10E-07	2.28E-07	1.39E-06		2.28E-07	-6.641942	1.15E-03	11.452786	
650	1.80E+03	3.33E-14	9.90E+03	2.20E-02	1.30E-01		2.55E-07	2.81E-07	1.41E-06		2.81E-07	-6.550754	1.08E-03	10.832476	
700	1.80E+03	2.27E-14	1.17E+04	1.50E-02	1.45E-01		2.00E-07	2.25E-07	9.79E-07		2.25E-07	-6.647831	1.03E-03	10.275908	
750	1.80E+03	4.76E-14	1.35E+04	3.15E-02	1.77E-01		4.92E-07	5.64E-07	2.11E-06		5.64E-07	-6.248495	9.77E-04	9.773738	**LAT+GB domain**
800	1.80E+03	3.16E-14	1.53E+04	2.09E-02	1.98E-01		3.79E-07	4.46E-07	1.45E-06		4.46E-07	-6.350420	9.32E-04	9.318362	
850	1.80E+03	4.33E-14	1.71E+04	2.87E-02	2.26E-01		5.89E-07	7.10E-07	2.05E-06		7.10E-07	-6.148733	8.90E-04	8.903530	
900	1.80E+03	2.72E-14	1.89E+04	1.80E-02	2.44E-01		4.10E-07	5.06E-07	1.32E-06		5.06E-07	-6.295953	8.52E-04	8.524059	
950	1.80E+03	6.06E-14	2.07E+04	4.01E-02	2.84E-01		1.03E-06	1.31E-06	3.07E-06		1.31E-06	-5.883330	8.18E-04	8.175612	
1000	1.80E+03	6.26E-14	2.25E+04	4.14E-02	3.26E-01		1.23E-06	1.63E-06	3.36E-06		1.63E-06	-5.788143	7.85E-04	7.854534	
1050	1.80E+03	6.56E-14	2.43E+04	4.34E-02	3.69E-01		1.46E-06	2.04E-06	3.75E-06		2.04E-06	-5.689577	7.56E-04	7.557722	
1100	1.80E+03	4.68E-14	2.61E+04	3.10E-02	4.00E-01		1.16E-06	1.69E-06	2.84E-06		1.69E-06	-5.772277	7.28E-04	7.282526	
	laser	9.06E-13		6.00E-01	1.00E+00										
	TOTAL :	1.51E-12		1.00E+00	2.00E+00										

Tableau 6.1 : Données et traitement des données obtenues lors de l'analyse par chauffage par paliers de température de l'échantillon d'olivine polycristalline RDPC1

SAMPLE : RDPP1

							D/a2 [s^{-1}]								
T [°C]	Duration [sec]	nAr [mol]	*t*cumul [s]	f Ar	Fcumul		F<0.10	0.1<F<0.85	F>0.85		D/a2 [s^{-1}]	log(D/a^2)	1/T [K^{-1}]	10000/T [K^{-1}]	
400	1.80E+03	2.28E-14	1.80E+03	8.44E-02	8.44E-02		3.45E-07	3.61E-07	2.31E-05		3.61E-07	-6.442072	1.49E-03	14.855530	
450	1.80E+03	3.50E-15	3.60E+03	1.29E-02	9.73E-02		1.14E-07	1.23E-07	8.01E-07		1.23E-07	-6.910588	1.38E-03	13.828390	
500	1.80E+03	6.69E-15	5.40E+03	2.47E-02	1.22E-01		2.63E-07	2.88E-07	1.56E-06		2.88E-07	-6.540213	1.29E-03	12.934101	
550	1.80E+03	8.37E-15	7.20E+03	3.09E-02	1.53E-01		4.13E-07	4.64E-07	2.02E-06		4.64E-07	-6.333890	1.21E-03	12.148454	
600	1.80E+03	6.83E-15	9.00E+03	2.53E-02	1.78E-01		4.06E-07	4.68E-07	1.70E-06		4.68E-07	-6.330148	1.15E-03	11.452786	
650	1.80E+03	1.40E-14	1.08E+04	5.19E-02	2.30E-01		1.03E-06	1.23E-06	3.67E-06		1.23E-06	-5.910352	1.08E-03	10.832476	
700	1.80E+03	4.89E-15	1.26E+04	1.81E-02	2.48E-01		4.19E-07	5.19E-07	1.34E-06		5.19E-07	-6.285041	1.03E-03	10.275908	
725	1.80E+03	7.90E-15	1.44E+04	2.92E-02	2.77E-01		7.44E-07	9.44E-07	2.23E-06		9.44E-07	-6.024819	1.00E-03	10.018534	
750	1.80E+03	1.40E-14	1.62E+04	5.16E-02	3.29E-01		1.52E-06	2.01E-06	4.17E-06		2.01E-06	-5.695784	9.77E-04	9.773738	
775	1.80E+03	1.80E-15	1.80E+04	6.67E-03	3.36E-01		2.15E-07	2.94E-07	5.62E-07		2.94E-07	-6.530951	9.54E-04	9.540619	**LAT+GB domain**
850	1.80E+03	8.90E-15	2.16E+04	3.29E-02	3.69E-01		1.12E-06	1.58E-06	2.86E-06		1.58E-06	-5.802428	8.90E-04	8.903530	
900	1.80E+03	9.94E-15	2.34E+04	3.68E-02	4.05E-01		1.38E-06	2.02E-06	3.38E-06		2.02E-06	-5.694448	8.52E-04	8.524059	
925	1.80E+03	5.46E-15	2.52E+04	2.02E-02	4.26E-01		8.14E-07	1.24E-06	1.95E-06		1.24E-06	-5.907741	8.35E-04	8.346200	
950	1.80E+03	1.92E-14	2.70E+04	7.10E-02	4.97E-01		3.18E-06	5.15E-06	7.43E-06		5.15E-06	-5.288070	8.18E-04	8.175612	
975	1.80E+03	1.86E-14	2.88E+04	6.87E-02	5.65E-01		3.54E-06	6.39E-06	8.27E-06		6.39E-06	-5.194296	8.01E-04	8.011858	
1000	1.80E+03	2.08E-15	3.06E+04	7.69E-03	5.73E-01		4.24E-07	8.16E-07	1.00E-06		8.16E-07	-6.088121	7.85E-04	7.854534	
1025	1.80E+03	2.71E-14	3.24E+04	1.00E-01	6.73E-01		6.05E-06	1.30E-05	1.50E-05		1.50E-05	-4.822824	7.70E-04	7.703270	
1050	1.80E+03	7.86E-15	3.42E+04	2.90E-02	7.02E-01		1.94E-06	4.79E-06	5.24E-06		5.24E-06	-5.280896	7.56E-04	7.557722	
1075	1.80E+03	2.72E-15	3.60E+04	1.01E-02	7.12E-01		6.89E-07	1.79E-06	1.93E-06		1.93E-06	-5.713832	7.42E-04	7.417572	
1100	1.80E+03	1.99E-14	3.78E+04	7.36E-02	7.86E-01		5.35E-06	1.58E-05	1.66E-05		1.66E-05	-4.779052	7.28E-04	7.282526	
	laser	5.79E-14		2.14E-01	1.00E+00										
	TOTAL :	2.71E-13		1.00E+00	2.00E+00										

Tableau 6.2 : Données et traitement des données obtenues lors de l'analyse par chauffage par paliers de température de l'échantillon d'olivine polycristalline RDPP1

SAMPLE : RDPP1-2

							D/a^2 [s^{-1}]								
T [°C]	Duration [sec]	nAr [mol]	*t*cumul	f Ar	Fcumul		F<0.10	0.1<F<0.85	F>0.85		D/a^2 [s^{-1}]	log(D/a^2)	1/T [K^{-1}]	10000/T [K^{-1}]	
400.0	1.80E+03	4.42E-14	1.80E+03	3.14E-02	3.14E-02		4.79E-08	4.88E-08	2.62E-05		4.88E-08	-7.311977	1.49E-03	14.855530	
450.0	1.80E+03	9.96E-14	3.60E+03	7.08E-02	1.02E-01		4.59E-07	4.87E-07	4.27E-06		4.87E-07	-6.312269	1.38E-03	13.828390	
500.0	1.80E+03	2.62E-14	5.40E+03	1.86E-02	1.21E-01		2.01E-07	2.21E-07	1.18E-06		2.21E-07	-6.655465	1.29E-03	12.934101	
550.0	1.80E+03	7.31E-14	7.20E+03	5.20E-02	1.73E-01		7.40E-07	8.40E-07	3.43E-06		8.40E-07	-6.075920	1.21E-03	12.148454	
575.0	1.80E+03	1.69E-14	9.00E+03	1.20E-02	1.85E-01		2.08E-07	2.43E-07	8.22E-07		2.43E-07	-6.615280	1.18E-03	11.790367	
600.0	1.80E+03	2.77E-15	1.08E+04	1.97E-03	1.87E-01		3.55E-08	4.17E-08	1.36E-07		4.17E-08	-7.380274	1.15E-03	11.452786	
625.0	1.80E+03	8.10E-15	1.26E+04	5.76E-03	1.93E-01		1.06E-07	1.25E-07	4.00E-07		1.25E-07	-6.903271	1.11E-03	11.133998	
650.0	1.80E+03	2.05E-14	1.44E+04	1.46E-02	2.07E-01		2.82E-07	3.36E-07	1.02E-06		3.36E-07	-6.473839	1.08E-03	10.832476	
675.0	1.80E+03	1.54E-14	1.62E+04	1.10E-02	2.18E-01		2.26E-07	2.73E-07	7.85E-07		2.73E-07	-6.563956	1.05E-03	10.546854	
700.0	1.80E+03	3.24E-14	1.80E+04	2.30E-02	2.41E-01		5.13E-07	6.29E-07	1.68E-06		6.29E-07	-6.201415	1.03E-03	10.275908	
725.0	1.80E+03	1.45E-14	1.98E+04	1.03E-02	2.51E-01		2.46E-07	3.06E-07	7.68E-07		3.06E-07	-6.513645	1.00E-03	10.018534	
750.0	1.80E+03	2.10E-14	2.16E+04	1.49E-02	2.66E-01		3.74E-07	4.73E-07	1.13E-06		4.73E-07	-6.325482	9.77E-04	9.773738	
772.5	1.80E+03	1.81E-14	2.34E+04	1.29E-02	2.79E-01		3.41E-07	4.37E-07	9.97E-07		4.37E-07	-6.359623	9.56E-04	9.563429	
793.3	1.80E+03	1.68E-14	2.52E+04	1.19E-02	2.91E-01		3.30E-07	4.29E-07	9.40E-07		4.29E-07	-6.367584	9.38E-04	9.376612	**LAT+GB domain**
814.2	1.80E+03	7.32E-15	2.70E+04	5.20E-03	2.96E-01		1.48E-07	1.94E-07	4.15E-07		1.94E-07	-6.711220	9.20E-04	9.196953	
835.0	1.80E+03	1.29E-14	2.88E+04	9.16E-03	3.06E-01		2.67E-07	3.53E-07	7.38E-07		3.53E-07	-6.451647	9.02E-04	9.024049	
876.7	1.80E+03	1.29E-14	3.06E+04	9.20E-03	3.15E-01		2.77E-07	3.70E-07	7.51E-07		3.70E-07	-6.432267	8.70E-04	8.697039	
897.5	1.80E+03	2.87E-14	3.24E+04	2.04E-02	3.35E-01		6.42E-07	8.73E-07	1.70E-06		8.73E-07	-6.059065	8.54E-04	8.542263	
918.3	1.80E+03	1.04E-14	3.42E+04	7.38E-03	3.42E-01		2.42E-07	3.35E-07	6.28E-07		3.35E-07	-6.475295	8.39E-04	8.392900	
939.2	1.80E+03	1.26E-14	3.60E+04	8.98E-03	3.51E-01		3.02E-07	4.21E-07	7.74E-07		4.21E-07	-6.375631	8.25E-04	8.248670	
960.0	1.80E+03	2.47E-14	3.78E+04	1.76E-02	3.69E-01		6.13E-07	8.69E-07	1.55E-06		8.69E-07	-6.060930	8.11E-04	8.109314	
980.8	1.80E+03	3.57E-14	3.96E+04	2.54E-02	3.94E-01		9.40E-07	1.37E-06	2.31E-06		1.37E-06	-5.864267	7.97E-04	7.974588	
1001.7	1.80E+03	1.54E-14	4.14E+04	1.10E-02	4.05E-01		4.25E-07	6.32E-07	1.03E-06		6.32E-07	-6.199044	7.84E-04	7.844265	
1022.5	1.80E+03	4.89E-14	4.32E+04	3.48E-02	4.40E-01		1.42E-06	2.19E-06	3.39E-06		2.19E-06	-5.660309	7.72E-04	7.718134	
1043.3	1.80E+03	5.50E-15	4.50E+04	3.91E-03	4.44E-01		1.68E-07	2.64E-07	3.95E-07		2.64E-07	-6.578194	7.60E-04	7.595994	
1085.0	1.80E+03	2.10E-14	4.68E+04	1.50E-02	4.59E-01		6.55E-07	1.05E-06	1.54E-06		1.05E-06	-5.980696	7.36E-04	7.362957	
1126.7	1.80E+03	2.09E-14	4.86E+04	1.48E-02	4.74E-01		6.71E-07	1.09E-06	1.56E-06		1.09E-06	-5.961239	7.14E-04	7.143793	
	laser	7.40E-13		5.26E-01	1.00E+00										
	TOTAL :	1.41E-12		1.00E+00	2.00E+00										

Tableau 6.3 : Données et traitement des données obtenues lors de l'analyse de l'échantillon d'olivine polycristalline RDPP1-2

Echantillon	$\log(D_0/a^2)$	Ea [kJ.mol^{-1}]	s_{min}	Gamme de température [°C]
RDPC1	−4.42 ± 0.54	37 ± 10	3826	400-1100
RDPP1	−3.89 ± 0.78	39 ± 14	11381	400-1100
RDPP1-2	−5.27 ± 0.62	22 ± 12	2792	400-1150
PCO-1	−5.19 ± 0.70	23 ± 10	301	400-900
PCO-2	−1.12 ± 1.34	114 ± 23	495	450-1100

Tableau 6.4 : Paramètres de diffusion et facteurs de ségrégation minimaux calculés à partir des diagrammes d'Arrhenius de la Figure 6.1. Les résultats du chapitre 4 (PCO-1 et PCO-2) ont été rajoutés pour comparaison.

2. Diffusion de l'argon dans l'olivine polycristalline

2.1. Diffusion de l'argon dans la maille cristalline de l'olivine

Le seul domaine analysé durant ces expériences est le domaine LAT+GB, de ce fait, nous ne pouvons pas déterminer les paramètres de diffusion de l'argon dans la maille cristalline à partir de ces données mais nous pouvons utiliser celles de la littérature pour essayer de les estimer. Malheureusement, seulement très peu d'études portent sur la diffusion de l'argon dans la maille cristalline de l'olivine. Parmi elles, Futagami et al. (1993), ont obtenu Ea = 135 ± 12 kJ.mol^{-1} et $\log(D_0)$ = −7.84 ± 0.62 et Thomas et al. (2008) Ea = 42 ± 2 kJ.mol^{-1} et $\log(D_0)$ = −19.14 ± 0.1 avec D_0 en m^2.s^{-1}. Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les données de Thomas et al. (2008) indiquent une diffusion extrêmement lente, probablement due à une population de défauts conséquente et non représentative de celle à l'équilibre dans le manteau. En complément, on peut utiliser les données obtenues dans le chapitre 4 avec les paramètres de diffusion calculés dans le domaine à très haute température, correspondant à ceux dans la maille cristalline de l'olivine et en prenant le rayon du domaine de diffusion (a) comme étant la taille moyenne de l'échantillon lors des extractions soit a = 150 µm (voir chapitre 4 pour plus de détails). Néanmoins, les régressions linéaires effectuées dans le chapitre 4 sont gouvernées par les deux derniers points à haute température montrant des diffusivités très élevées. Ces deux points se distinguent de la tendance majoritaire des autres points du domaine de la maille cristalline et en les excluant, on obtient des paramètres de diffusion beaucoup plus faibles (Ea = 198 ± 44 kJ.mol^{-1} et $\log(D_0)$ = -3.53 ± 1.76 pour PCO-1, et Ea = 197 ± 82 kJ.mol^{-}

[1] et log(D_0) = -6.24 ± 2.86 pour PCO-2). De plus, ces paramètres de diffusion sont plus en accord avec ceux calculés par Futagami et al. (1993). Ces données sont compilées dans la Figure 6.2 avec la moyenne des paramètres de diffusion calculée sur les données de PCO-2 et de Futagami et al. (1993) : Ea = 166 ± 44 kJ.mol^{-1} et log(D_0) = −7.04 ± 1.13 avec D_0 en m^2.s^{-1}. Les paramètres de diffusion de PCO-1 ont été exclus en raison d'un facteur pré-exponentiel anormalement élevé.

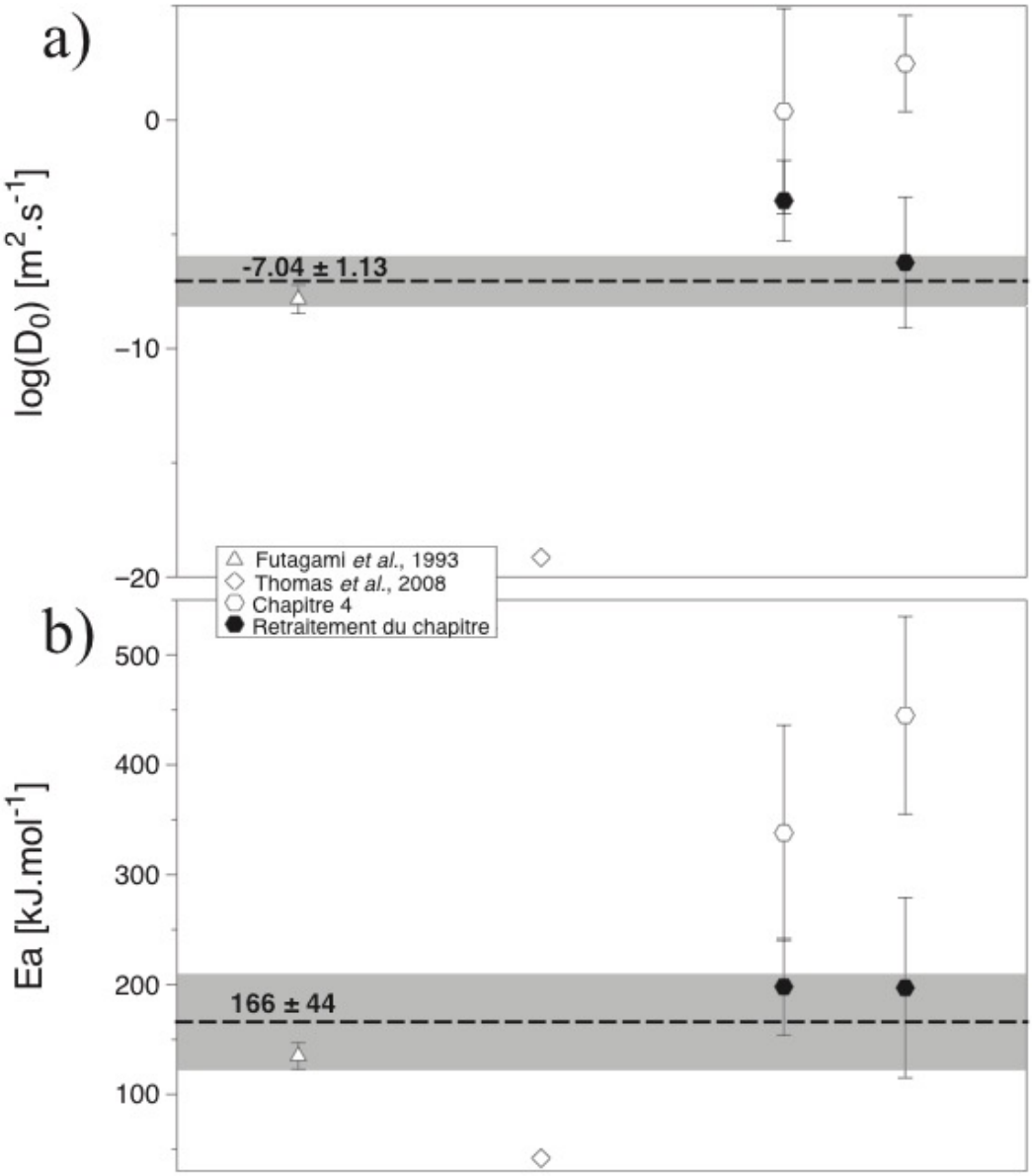

Figure 6.2 : Logarithme des facteurs pré-exponentiels (a) et énergies d'activation (b) pour la diffusion de l'argon dans la maille cristalline de l'olivine d'après la littérature et les données du chapitre 4. Les deux droites pointillées montrent la valeur moyenne des paramètres de diffusion calculée sur le retraitement des données de PCO-2, et sur celles de Futagami et al. (1993). La zone grisée représente l'écart-type sur la moyenne.

L'augmentation des deux diffusivités à très haute température dans les diagrammes d'Arrhenius du chapitre 4 peut être interprétée de deux manières différentes : (i) un changement de pente et donc un changement des mécanismes de diffusion dans la maille cristalline, ou (ii) une fusion partielle précoce de l'olivine aboutissant à un relargage massif d'argon. Si l'hypothèse (i) est la bonne, la température de transition de cette rupture de pente intervient à deux températures différentes (1075 ± 25 °C pour PCO-1 et 1300 ± 100 °C pour PCO-2) suggérant un changement de domaine de diffusion dans la maille cristalline lié à deux sites de stockage différents de l'argon dans la maille cristalline. Ainsi, de la même manière que pour l'hélium (chapitre 5) cette température de transition interviendrait au moment où le site de stockage le moins rétentif pour l'argon dans la maille cristalline est vidé (paramètres de diffusion plus faibles, correspondant à ceux reportés dans la Figure 6.2 comme étant retraités). Après la température de transition, seule la diffusion au niveau du site de stockage le plus rétentif (paramètres de diffusion plus élevés) a lieu et est donc observée dans le diagramme d'Arrhenius. Cependant les paramètres de diffusion dans ce site de stockage ne peuvent être calculés à partir du diagramme d'Arrhenius puisque seulement deux points appartiennent à ce domaine. Une autre explication pourrait être l'hypothèse (ii) : une fusion partielle précoce dans le minéral (appelée early partial melting dans la littérature) aboutissant à un relargage massif d'argon comme observé pour des expériences d'extraction par paliers de température de l'argon dans les pyroxènes (Cassata et al., 2011). En ce qui concerne l'olivine, ce phénomène de fusion partielle précoce intervient entre 1100 et 1500 °C (Jaoul et al., 1987), or la température de transition de cette rupture de pente intervient dans cette gamme de valeur et donc pourrait correspondre à ce type de mécanisme.

Quoi qu'il en soit, les paramètres de diffusion de l'argon dans la maille cristalline de l'olivine restent sous-contraints et les erreurs obtenues sur les données retraitées du chapitre 4 restent importantes puisqu'elles sont issues d'une régression linéaire sur seulement quatre (PCO-2) et cinq points (PCO-1). De ce fait, ces données doivent être utilisées avec précaution.

2.2. Diffusion de l'argon dans les joints de grains d'olivine

Afin de déterminer les paramètres de diffusion de l'argon dans les joints de grains d'olivine, il est nécessaire de connaître le régime cinétique de diffusion qui intervient tout au long de l'expérience. En effet, la diffusion reportée dans les diagrammes d'Arrhenius est la diffusion effective qui a lieu au sein de l'échantillon, et, en fonction du régime cinétique, cette dernière

s'exprime différemment en fonction de la contribution de la diffusion dans les joints de grains et de celle dans la maille cristalline de l'olivine. Les différents régimes (-A, -B et -C) ainsi que leurs limites sont résumés dans le chapitre 1 et 5 (d'après Harrison, 1961; Mishin & Herzig, 1995, 1999; Dohmen & Milke, 2010). Bien que ces régimes aient été définis pour l'incorporation du diffusant dans un solide polycristallin, ils peuvent être utilisés dans nos expériences de dégazage pour estimer la contribution de chacun des domaines dans les diffusivités mesurées. Le régime-C a lieu pour une distance caractéristique de diffusion dans la maille cristalline ($\sqrt{D^{LAT}t}$) inférieure à $s\delta/2$ soit pour un temps t inférieur au temps t' défini par l'équation suivante :

$$t' = \frac{(s\delta)^2}{4D^{LAT}}. \qquad 6.2$$

Tandis que le régime-A a lieu pour une distance caractéristique de diffusion dans la maille cristalline supérieure à $150d$ et donc pour un temps t supérieur au temps t'' défini par l'équation suivante :

$$t'' = \frac{(150d)^2}{D^{LAT}}. \qquad 6.3$$

Ainsi, pour chaque palier de température, la durée d'extraction t est comparée à t' et t'' pour les trois échantillons de ce chapitre. Les résultats obtenus sont résumés dans les Tableaux 6.5, 6.6, et 6.7 en utilisant un facteur de ségrégation minimal et δ = 1 nm (Hayden & Watson, 2007). Notez que puisque la température de transition n'est pas atteinte dans ces expériences, il est impossible de déterminer le facteur de ségrégation exact. En ce qui concerne la diffusion de l'argon dans la maille cristalline de l'olivine, les paramètres de diffusion moyens entre ceux de Futagami et al. (1993) et ceux de PCO-2 sont utilisés comme expliqué dans la partie précédente.

T [°C]	Fcumul	s_{min}	t [s]	t' [s]	t'' [s]	
400	3.61E-02	3.83E+03	9.00E+02	3.06E+08	4.99E+14	
450	5.90E-02	3.28E+03	1.80E+03	2.89E+07	6.42E+13	
500	6.50E-02	2.97E+03	1.80E+03	3.97E+06	1.08E+13	
550	8.58E-02	2.89E+03	1.80E+03	7.84E+05	2.24E+12	**REGIME-C**
600	1.08E-01	2.63E+03	1.80E+03	1.62E+05	5.59E+11	
650	1.30E-01	2.36E+03	1.80E+03	3.79E+04	1.62E+11	
700	1.45E-01	2.12E+03	1.80E+03	1.00E+04	5.33E+10	
750	1.77E-01	1.96E+03	1.80E+03	3.15E+03	1.96E+10	
800	1.98E-01	1.65E+03	1.80E+03	8.97E+02	7.88E+09	
850	2.26E-01	1.46E+03	1.80E+03	3.05E+02	3.44E+09	
900	2.44E-01	1.21E+03	1.80E+03	9.83E+01	1.61E+09	
950	2.84E-01	1.06E+03	1.80E+03	3.77E+01	8.05E+08	**REGIME-B**
1000	3.26E-01	7.50E+02	1.80E+03	9.98E+00	4.24E+08	
1050	3.69E-01	4.60E+02	1.80E+03	2.07E+00	2.34E+08	
1100	4.00E-01	1.82E+02	1.80E+03	1.88E-01	1.35E+08	

Tableau 6.5 : Calcul des temps t' et t'' et détermination du régime cinétique de diffusion ayant lieu lors de chaque palier d'extraction pour l'échantillon RDPC1.

T [°C]	Fcumul	s_{min}	t [s]	t' [s]	t'' [s]	
400	8.44E-02	1.14E+04	1.80E+03	2.70E+09	1.45E+14	
450	9.73E-02	7.29E+03	1.80E+03	1.43E+08	1.87E+13	
500	1.22E-01	6.85E+03	1.80E+03	2.12E+07	3.14E+12	
550	1.53E-01	6.12E+03	1.80E+03	3.52E+06	6.54E+11	
600	1.78E-01	5.34E+03	1.80E+03	6.68E+05	1.63E+11	**REGIME-C**
650	2.30E-01	4.80E+03	1.80E+03	1.56E+05	4.72E+10	
700	2.48E-01	3.88E+03	1.80E+03	3.36E+04	1.55E+10	
725	2.77E-01	3.61E+03	1.80E+03	1.73E+04	9.30E+09	
750	3.29E-01	3.21E+03	1.80E+03	8.42E+03	5.70E+09	
775	3.36E-01	2.61E+03	1.80E+03	3.49E+03	3.58E+09	
850	3.69E-01	2.54E+03	1.80E+03	9.28E+02	1.00E+09	
900	4.05E-01	2.22E+03	1.80E+03	3.33E+02	4.71E+08	
925	4.26E-01	1.90E+03	1.80E+03	1.72E+02	3.30E+08	
950	4.97E-01	1.75E+03	1.80E+03	1.03E+02	2.35E+08	
975	5.65E-01	1.26E+03	1.80E+03	3.86E+01	1.69E+08	**REGIME-B**
1000	5.73E-01	8.77E+02	1.80E+03	1.36E+01	1.24E+08	
1025	6.73E-01	8.38E+02	1.80E+03	9.21E+00	9.14E+07	
1050	7.02E-01	3.94E+02	1.80E+03	1.52E+00	6.83E+07	
1075	7.12E-01	2.83E+02	1.80E+03	5.95E-01	5.17E+07	
1100	7.86E-01	2.47E+02	1.80E+03	3.44E-01	3.94E+07	

Tableau 6.6 : Calcul des temps t' et t'' et détermination du régime cinétique de diffusion ayant lieu lors de chaque palier d'extraction pour l'échantillon RDPP1.

T [°C]	Fcumul	s_{min}	t [s]	t' [s]	t'' [s]	
400.0	3.14E-02	2.79E+03	1.80E+03	1.63E+08	1.45E+14	
450.0	1.02E-01	2.46E+03	1.80E+03	1.62E+07	1.87E+13	
500.0	1.21E-01	1.83E+03	1.80E+03	1.51E+06	3.14E+12	
550.0	1.73E-01	1.69E+03	1.80E+03	2.68E+05	6.54E+11	
575.0	1.85E-01	1.34E+03	1.80E+03	8.18E+04	3.20E+11	**REGIME-C**
600.0	1.87E-01	1.26E+03	1.80E+03	3.72E+04	1.63E+11	
625.0	1.93E-01	1.25E+03	1.80E+03	1.93E+04	8.62E+10	
650.0	2.07E-01	1.21E+03	1.80E+03	9.98E+03	4.72E+10	
675.0	2.18E-01	1.13E+03	1.80E+03	4.87E+03	2.67E+10	
700.0	2.41E-01	1.07E+03	1.80E+03	2.53E+03	1.55E+10	
725.0	2.51E-01	9.41E+02	1.80E+03	1.18E+03	9.30E+09	
750.0	2.66E-01	8.87E+02	1.80E+03	6.44E+02	5.70E+09	
772.5	2.79E-01	8.12E+02	1.80E+03	3.55E+02	3.75E+09	
793.3	2.91E-01	7.50E+02	1.80E+03	2.08E+02	2.58E+09	
814.2	2.96E-01	6.93E+02	1.80E+03	1.24E+02	1.80E+09	
835.0	3.06E-01	6.69E+02	1.80E+03	8.21E+01	1.28E+09	
876.7	3.15E-01	6.28E+02	1.80E+03	3.76E+01	6.65E+08	
897.5	3.35E-01	5.87E+02	1.80E+03	2.41E+01	4.88E+08	
918.3	3.42E-01	5.00E+02	1.80E+03	1.30E+01	3.62E+08	**REGIME-B**
939.2	3.51E-01	4.69E+02	1.80E+03	8.58E+00	2.72E+08	
960.0	3.69E-01	4.33E+02	1.80E+03	5.52E+00	2.06E+08	
980.8	3.94E-01	3.63E+02	1.80E+03	2.98E+00	1.57E+08	
1001.7	4.05E-01	2.68E+02	1.80E+03	1.25E+00	1.21E+08	
1022.5	4.40E-01	2.28E+02	1.80E+03	7.04E-01	9.41E+07	
1043.3	4.44E-01	1.09E+02	1.80E+03	1.25E-01	7.38E+07	
1085.0	4.59E-01	9.58E+01	1.80E+03	6.09E-02	4.63E+07	
1126.7	4.74E-01	4.72E+01	1.80E+03	9.57E-03	2.99E+07	

Tableau 6.7 : Calcul des temps t' et t'' et détermination du régime cinétique de diffusion ayant lieu lors de chaque palier d'extraction pour l'échantillon RDPP1-2.

Il est donc possible que deux régimes différents aient lieu lors de l'extraction du gaz des échantillons, le régime-C et le régime-B (Tableau 6.5). Puisque le facteur de ségrégation déterminé est un minimum du facteur de ségrégation réel, le temps t' est également une durée minimale. Les diffusivités attribuées au régime-C appartiennent donc bel et bien au régime-C mais celles attribuées au régime-B peuvent également appartenir au régime-C. Or, en ce qui concerne le régime-B, aucune équation ne nous permet d'isoler la diffusion aux joints de grains de la diffusion effective observée sur les diagrammes d'Arrhenius. Par contre, dans le régime-C, la diffusion est contrôlée par la diffusion aux joints de grains et l'apport de la diffusion dans la maille cristalline est négligeable. Ainsi, pour déterminer la diffusion aux joints de grains, il suffit d'effectuer une régression linéaire sur ces diffusivités. Les résultats de ces régressions linéaires sont exposés dans le Tableau 6.8. Dans ce tableau, est représenté également la valeur de log(D_0) en fonction de celle de a qui vaut soit 0.48 µm (réseau des joints de grains) soit la taille de l'échantillon lors de l'analyse (150 µm puisque tous ces échantillons ont été

préalablement broyés) comme détaillé dans le chapitre 4. Les données sont présentées dans la Figure 6.3.

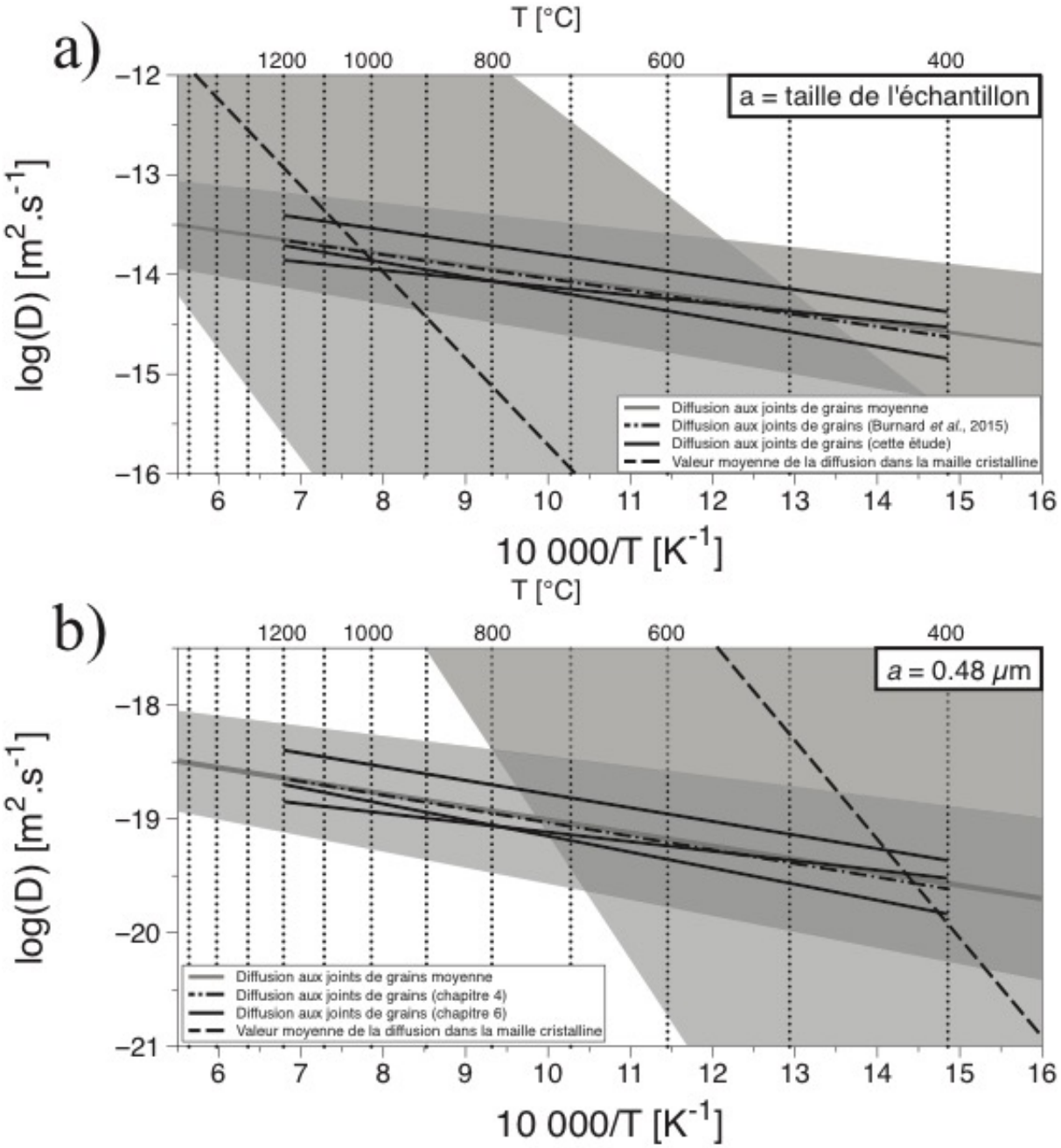

Figure 6.3 : Diagrammes d'Arrhenius de la diffusion de l'argon dans les joints de grains d'olivine des échantillons RDPC1, RDPP1, RDPP1-2 et PCO-1 pour *a* ayant comme valeur la taille de l'échantillon (a) et pour *a* représentant le réseau des joints de grains (b). La diffusion moyenne de l'argon dans la maille cristalline de l'olivine y est également représentée. Les zones grisées représentent l'erreur sur la diffusion correspondante.

Echantillon	*Ea* [kJ.mol^{-1}]	log(D_0/a^2)	log(D_0) D_0 en m^2.s^{-1} a = 0.48 µm	log(D_0) D_0 en m^2.s^{-1} a = taille de l'échantillon
PC0-1	23 ± 10	-5.19 ± 0.70	-17.83 ± 0.70	-12.84 ± 0.70
RDPC1	27 ± 12	-5.10 ± 0.76	-17.74 ± 0.76	-12.75 ± 0.76
RDPP1	23 ± 11	-4.94 ± 0.67	-17.58 ± 0.67	-12.59 ± 0.67
RDPP1-2	16 ± 16	-5.64 ± 1.28	-18.28 ± 1.28	-13.29 ± 1.28
Moyenne	22 ± 5	-5.22 ± 0.30	-17.86 ± 0.3	-12.87 ± 0.3

Tableau 6.8 : Paramètres de diffusion de l'argon dans les joints de grains obtenus pour les échantillons de cette étude (RDPC1, RDPP1 et RDPP1-2) et pour l'échantillon du chapitre 4 (PCO-1), ainsi que la moyenne effectuée sur tous les échantillons.

Le premier constat est que pour une température supérieure à 800 °C et pour a = 0.48 µm, les diffusivités de l'argon aux joints de grains sont toujours inférieures à celles dans la maille cristalline de l'olivine (Figure 6.3). Or comme la structure des joints de grains est moins ordonnée que celle du réseau cristallin, la diffusion devrait donc être plus rapide dans les joints de grains que dans la maille cristalline. De ce fait, les diffusivités dans la maille cristalline doivent être inférieures à celles dans les joints de grains, au moins pour la gamme de température du champ de stabilité de l'olivine (donc au moins de 500 à 1400 °C, Akaogi et al., 1989). Ceci n'est possible que pour une valeur de a correspondant à la taille totale de l'échantillon analysé (dans la marge d'erreur de la diffusion dans la maille cristalline) et donc les paramètres de diffusion réalistes pour les joints de grains, sont ceux obtenus pour cette valeur de a. On en déduit ainsi une diffusion de l'argon dans les joints de grains d'olivine avec les paramètres de diffusion moyens suivant : Ea = 22 ± 5 kJ.mol^{-1} et log(D_0) = -12.87 ± 0.3 avec D_0 en m^2.s^{-1}.

En conclusion de ce chapitre, les nouvelles données d'argon obtenues sur les échantillons RDPC1, RDPP1 et RDPP1-2 montrent un diagramme d'Arrhénius avec un seul domaine de diffusion, le domaine LAT+GB. Ainsi, tout le long de l'expérience, les joints de grains participent largement à la diffusion effective avec la maille cristalline de l'olivine. De ce fait, ces données ne peuvent pas être utilisées pour contraindre la diffusion de l'argon dans la maille cristalline de l'olivine. Seules les données de la littérature (Futagami et al., 1993) et celles du chapitre 4 (PCO-1 et PCO-2) nous permettent de déterminer ces paramètres de diffusion après retraitement des données. La moyenne de ces paramètres de diffusion obtenue sur PCO-2 et sur les données de Futagami et al. (1993) est de 166 ± 44 kJ.mol^{-1} pour l'énergie d'activation et de

−7.04 ± 1.13 pour le logarithme du facteur pré-exponentiel avec D_0 en $m^2.s^{-1}$. De plus, les diffusivités de RDPC1, RDPP1 et RDPP1-2 nous renseignent sur la diffusion de l'argon dans les joints de grains. En identifiant les paliers qui appartiennent au régime-C de diffusion, une régression linéaire sur les diffusivités correspondantes permet de déterminer les paramètres de diffusion de l'argon dans les joints de grains d'olivine pour une valeur de *a* connue. En comparant les paramètres de diffusion aux joints de grains avec ceux de la maille cristalline, la valeur de *a* doit correspondre à la taille de l'échantillon total lors de l'analyse pour avoir des diffusivités dans les joints de grains supérieures à celles de la maille cristalline. Une moyenne su r RDPC1, RDPP1, RDPP1-2, et PCO-1 nous donne une énergie d'activation de 22 ± 5 $kJ.mol^{-1}$ et un logarithme du facteur pré-exponentiel de -12.87 ± 0.3 avec D_0 en $m^2.s^{-1}$. Cependant, il est difficile d'aller plus loin et d'en déduire les régimes cinétiques et la diffusion effective qui interviennent dans le manteau du fait des faibles contraintes apportées sur la diffusion de l'argon dans la maille cristalline de l'olivine. Des expériences cyclées de chauffage par paliers de température sur nos échantillons comme effectuées pour l'hélium nous permettrait d'abaisser cette température de transition et de quantifier le domaine de diffusion de la maille cristalline. Dans la suite de ce manuscrit, nous allons aborder les différentes implications qu'ont les joints de grains sur le stockage et la mobilité des gaz rares dans le manteau.

Chapitre 7

Implications mantelliques

Table des matières

1. Implications sur les concentrations en gaz rares du manteau terrestre 197
1.1. Concentration des gaz rares dans le manteau source des MORBs 198
1.2. Concentration des gaz rares dans la source des OIBs 200
1.3. Concentration des gaz rares dans le manteau lithosphérique sous-continental 201
1.3.1. Sites de stockage des gaz rares dans le manteau lithosphérique sous-continental 202
1.3.2. Principaux minéraux porteurs des gaz rares dans le manteau lithosphérique sous-continental 204

2. Changements de la taille de grain dans le manteau et influences sur le stockage et le transport des gaz rares 206
2.1. Zones de cisaillement dans le manteau supérieur 206
2.1.1. Implications dans les zones de subduction 207
2.1.2. Implication à la base du manteau lithosphérique sous-continental 208
2.2. Implications pour le manteau profond 209

Jusqu'à présent, nous avons vu que les gaz rares étaient préférentiellement stockés dans les joints de grains dans une roche, ce qui entraine une mobilité accrue de ces derniers. Pour une granulométrie caractéristique du manteau supérieur (1 mm), jusqu'à environ 20 % des gaz rares pourraient ainsi y être stocké. De plus, en diminuant la taille de grain, on augmente de manière significative la proportion de gaz rares dans les joints de grains. Ce comportement est très peu étudié dans la littérature et les modèles géochimiques ne le considèrent pas alors que ceci peut avoir des implications significatives comme nous allons le voir dans cette partie.

1. Implications sur les concentrations en gaz rares du manteau terrestre

La plupart des modèles proposant une concentration en gaz rares du manteau terrestre se contente de calculer celle en hélium puis d'utiliser les rapports élémentaires pour déterminer les concentrations des autres gaz rares. Cependant, ces modèles ne prennent pas du tout en compte qu'environ 20 % de la quantité d'hélium est stockée aux interfaces des minéraux (chapitre 5) ce qui induit de mauvaises estimations de la concentration en hélium des différentes sources mantelliques comme nous allons le voir dans cette partie. Un récapitulatif des différentes valeurs estimées de la concentration en gaz rares des différents réservoirs mantelliques proposé par Moreira & Kurz (2013) est exposé dans les Tableaux 7.1 et 7.2.

Réservoir	**^{3}He [10^{-10} ccSTP.g^{-1}]**	**^{22}Ne [10^{-12} ccSTP.g^{-1}]**	**^{36}Ar [10^{-12} ccSTP.g^{-1}]**	**^{130}Xe [10^{-14} ccSTP.g^{-1}]**
MORB	2.2-4.5	43-88	490-1000	37-75
OIB	>14	>580	>4000	>127
SCLM	0.015	67.3	335	12.3

Tableau 7.1 : Abondances en gaz rares des différentes sources mantelliques modifié d'après Moreira & Kurz (2013). Les concentrations reportées pour le manteau lithosphérique sous-continental (SCLM) ont été obtenues en faisant la moyenne des données de Matsumoto *et al.* (1998, 2000). Les concentrations sont données en cm^{3} de gaz par gramme dans les conditions normales de température et de pression, et 1 ccSTP correspond à 1/24000 mol.

Réservoir	$^{4}He/^{3}He$	$^{20}Ne/^{22}Ne$	$^{21}Ne/^{22}Ne$	$^{129}Xe/^{130}Xe$	$^{3}He/^{22}Ne$	$^{3}He/^{36}Ar$	$^{3}He/^{130}Xe$	$^{4}He/^{40}Ar^{*}$
Atmosphère	722 000	9.8	0.029	6 496	~0	~0	~0.002	Nd
MORB	90 000	12.6	0.060	7.7	5.1	0.45	600	1.5
OIB (Galapagos)		12.6	0.033	6.7	2.3	0.35	~1000	4.3
OIB (Islande)		12.6	0.035	6.8	2.5	0.4	~1200	3.0
SCLM	100 000	9.9	0.032	6.7	0.05	0.006	18.5	0.55

Tableau 7.2 : Rapports élémentaires et isotopiques dans la source des MORBs et des OIBs, modifié d'après Moreira & Kurz (2013). Les concentrations reportées pour le SCLM ont été obtenues en faisant la moyenne des données de Matsumoto *et al*. (1998, 2000).

1.1. Concentration des gaz rares dans le manteau source des MORBs

Une des méthodes utilisées pour remonter à la composition de la source des MORBs en hélium est d'utiliser le flux de ^{3}He à l'axe des dorsales, estimé comme étant compris entre 500 et 1000 mol.a^{-1} (Craig & Lupton, 1976; Farley *et al*., 1995). En considérant que la zone de fusion au niveau des rides océaniques s'étend jusque 100 km de profondeur, on obtient un flux massique de 10^{18} g.a^{-1} (Honda & Patterson, 1999) avec un taux d'expansion de 3 km^{2}.a^{-1} du plancher océanique (Davies, 1999). En utilisant un coefficient de partage de 10^{-4} entre les minéraux et le liquide silicaté pour l'hélium, on peut remonter à une concentration en ^{3}He du manteau supérieur de l'ordre de 10^{-15} mol.g^{-1} (Honda & Patterson, 1999). Puis, les rapports élémentaires du Tableau 7.2 permettent de déterminer les concentrations du manteau source des MORBs pour les autres gaz rares. Cependant, ce modèle part du principe que la quantité de gaz rares qui dégaze à l'axe des dorsales océaniques vient de l'extraction de ceux contenus dans la maille cristalline des minéraux mantelliques lors de la fusion partielle. Or comme nous l'avons vu dans le chapitre 5, environ 20% de l'hélium est stocké au niveau des joints de grains, c'est-à-dire que lors d'une fusion partielle hors équilibre, cette quantité va être quasiment instantanément solubilisée dans le liquide silicaté, et ce, avant celle contenue dans la maille cristalline des minéraux. Lors d'une fusion partielle à l'équilibre, ceci ne va pas impacter la concentration du liquide silicaté (déterminée à partir du coefficient de partage), néanmoins, lors de son extraction, ce dernier va percoler à travers les joints de grains, solubilisant les éléments contenus dedans et y compris une quantité d'hélium supplémentaire.

Si on calcule l'enrichissement du liquide en ^{3}He lors de sa percolation au travers des joints de grains, l'équation suivante peut être écrite :

$$n^{liq} = n_0^{liq} + n^{GB} \ , \qquad 7.1$$

avec *n* la quantité molaire de ^{3}He dans le liquide (*liq*) et dans les joints de grains traversés (*GB*), l'indice 0 signifie l'état initial. Cette équation peut donc être réécrite en fonction des concentrations du liquide (C^{liq}) et des joints de grains (C^{GB}) :

$$C^{liq}V^{liq} = C_0^{liq}V_0^{liq} + C^{GB}V^{GB} \ , \qquad 7.2$$

avec *V* le volume du liquide (*liq*) et des joints de grains traversés lors de la percolation (*GB*). En considérant que le volume et la densité du liquide ne varie pas au cours de sa percolation et que V^{GB}=2.84$\delta/d \times V^{LAT}$ (Hiraga & Kohlstedt, 2009) avec δ la largeur des joints de grains (1 nm), *d* la taille de grain (1 mm), V^{LAT} le volume de la maille cristalline et *s* le facteur de ségrégation, on obtient l'expression suivante en réarrangeant l'équation 7.2 :

$$\frac{C^{liq}}{C_0^{liq}} = 1 + 2.84\frac{s\delta}{d}\frac{V^{LAT}}{V^{liq}} = 1 + 0.284\frac{V^{LAT}}{V^{liq}}. \qquad 7.3$$

Ce qui peut être réécrit sous la forme suivante si on considère que le transport du liquide ne s'effectue que de manière verticale et uniquement contrôlé par la différence de densité :

$$\frac{C^{liq}}{C_0^{liq}} = 1 + 0.284\frac{h^{manteau}}{h^{liq}} \ , \qquad 7.4$$

avec *h* l'épaisseur du liquide initialement formé (*liq*) et de manteau qu'il traverse (*manteau*). Ainsi pour augmenter la concentration dans le liquide d'un facteur 10, il suffit de le faire percoler à travers une épaisseur de manteau 31.7 fois supérieure à celle du liquide initial. Or les premiers liquides formés sont localisés et de faible volume, avant qu'ils ne s'interconnectent ce qui rend l'enrichissement du liquide en ^{3}He possible et non négligeable, d'autant plus que l'épaisseur de la zone de fusion sous les dorsales océaniques s'étend jusque 100 km de profondeur dans le modèle de Honda & Patterson (1999). Ce modèle illustre que la quantité de ^{3}He dégazé au niveau de l'axe des dorsales ne provient pas que de la fusion partielle des roches mantelliques mais également de la quantité contenue dans les joints de grains traversés par le liquide. La concentration dans les roches mantelliques calculée à partir de cette quantité sans prendre en compte les joints de grains aboutit donc à une surestimation (d'au moins un facteur 10) de la concentration du manteau supérieur en ^{3}He et en Ar, Xe, et Ne.

Un autre modèle pour calculer la concentration en ^{3}He du manteau supérieur obtient une valeur de l'ordre de 10^{-14} mol.g^{-1} (Tableau 7.2). Ce modèle s'appuie sur le dégazage du CO_2 à l'axe des dorsales et sur le rapport $CO_2/^3$He pour calculer cette valeur (Marty & Tolstikhin, 1998). Cependant, de la même manière que précédemment, le carbone étant un élément incompatible, une quantité de ce gaz doit être stocké dans les joints de grains traversés lors de

la percolation du liquide de fusion, aboutissant encore une fois à une surestimation de la concentration du manteau supérieur en CO_2 et donc en ^3He. De plus, le facteur de ségrégation du CO_2 entre les joints de grains et la matrice des minéraux doit être différent de celui de l'hélium conduisant à un enrichissement différentiel du liquide silicaté lors de la percolation et donc, aboutissant à un rapport $CO_2/^3He$ différent de celui de la source.

1.2. Concentration des gaz rares dans la source des OIBs

Le modèle proposé par Moreira & Kurz (2013) permet de donner une valeur minimale de la concentration en ^3He du manteau source des OIBs pour permettre la conservation des rapports isotopiques $^3He/^4He$ élevés malgré la production radiogénique de ^4He dans la source (Tableau 7.2). Pour cela, ils utilisent une composition isotopique initiale du vent solaire ($^4He/^3He$ ~ 2500 ; Wieler, 2002) et en connaissant la concentration en U et Th dans la source des OIBs, ils en déduisent la quantité de ^4He formée et donc la quantité de ^3He minimale pour conserver les rapports isotopiques caractéristiques des OIBs. Cette valeur est dix fois plus élevée que la concentration en ^3He des MORBs, confirmant que le réservoir mantellique des OIBs est plus riche en isotopes primordiaux. Moreira & Kurz (2013) utilisent ainsi une évolution en système fermé pour obtenir cette valeur minimale. Afin de mieux contraindre cette valeur, il est important de faire évoluer le réservoir source des OIBs en système ouvert en prenant en compte la diffusion de l'hélium et donc la perte en ^3He initialement présent mais aussi celle en ^4He au fur et à mesure de sa production par la radioactivité de U et Th. Cependant, la localisation de ce réservoir peut grandement influencer la vitesse de diffusion de l'hélium. En effet, la minéralogie ou la température modifient les diffusivités de l'hélium, de même que la pression (Wang et al., 2015). Ces paramètres, plus l'absence de données de diffusion de l'hélium dans la ringwoodite (base de la zone de transition) et la bridgmanite (manteau inférieur) nous empêchent d'établir un modèle pour la préservation et l'évolution du réservoir des OIBs.

Quoi qu'il en soit, la bridgmanite et la ringwoodite étant tous deux des silicates, les mêmes mécanismes de diffusion que pour l'hélium dans l'olivine peuvent être attendus. C'est-à-dire plusieurs mécanismes de diffusion au sein de la maille cristalline liés à différents sites de stockage et une diffusion aux joints de grains plus rapide. Etant donné que le réservoir des OIBs a été isolé de la convection mantellique il y a au moins 4.5 Ga (Mukhopadhyay, 2012), il est fort probable que la cinétique de diffusion de l'hélium soit le régime-A et donc que la diffusion

de l'hélium soit majoritairement contrôlée par la diffusion au sein de la maille cristalline. Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre 5, la diffusion effective (e.g., bulk) peut tout de même être plus rapide que la diffusion au sein de la maille cristalline dans le régime-A. Même si nous avons vu que cette différence diminuait fortement avec la température qui augmentait dans le cas de la diffusion de l'hélium dans l'olivine polycristalline, la diffusion de l'hélium dans la bridgmanite et la ringwoodite polycristalline doit être étudiée pour s'en assurer. De même, la taille de grain dans le réservoir des OIBs reste à explorer pour mieux contraindre le stockage de l'hélium dans cette région du manteau et donc pour pouvoir discuter d'une éventuelle concentration en ^{3}He du réservoir des OIBs.

De nouveaux modèles prenant en compte ces données doivent donc être établis afin de calculer une concentration minimale en He dans la source des OIBs, d'autant plus que, dans le calcul de Moreira & Kurz (2013), les concentrations en U et Th sont calculées à partir des concentrations obtenues dans les OIBs et donc sans prendre en compte le fait que le liquide percole à travers les joints de grains, solubilisant une grande quantité d'uranium et de thorium. En effet, comme ces éléments sont tous les deux incompatibles, ils devraient se retrouver en quantité non négligeable au niveau des joints de grains.

1.3. Concentration des gaz rares dans le manteau lithosphérique sous-continental

Le manteau lithosphérique sous continental (SCLM) se distingue des autres réservoirs mantelliques par son rapport ^{3}He/^{4}He (*R*) normalisé à celui de l'atmosphère (*Ra*) dont la valeur est $R/Ra = 6.1 \pm 0.9$ (Gautheron & Moreira, 2002), mais aussi par sa minéralogie qui peut être particulière avec des péridotites pouvant contenir des amphiboles ou des apatites (Matsumoto *et al*., 2000). Cette pétrologie résulte d'un métasomatisme important affectant les péridotites du SCLM ce qui peut avoir des conséquences sur leur concentration en gaz rares notamment par l'incorporation d'inclusions fluides dans les minéraux. Une des solutions pour déterminer la concentration en hélium du SCLM est d'analyser la quantité contenue dans chaque minéral puis d'utiliser la proportion de chacun. Les données sur des péridotites du SCLM obtenues par Barfod *et al*. (1999), Gautheron *et al*. (2005) et Matsumoto *et al*. (1998, 2000) sont très intéressantes pour comprendre les principaux minéraux porteurs de l'hélium et ses sites de stockage. En effet, ces études combinent deux méthodes d'analyse : une par chauffage jusqu'à la fusion libérant la totalité de l'hélium contenu dans le minéral, et une par broyage sous vide,

libérant uniquement le gaz piégé dans les inclusions fluides ou magmatiques. De plus, plusieurs minéraux ont été analysés séparément (olivines, orthopyroxènes, clinopyroxènes et amphiboles) en plus des roches totales permettant d'identifier la contribution de chacun des minéraux dans la concentration globale des péridotites du SCLM. L'ensemble de ces données est compilé dans la Figure 7.1 qui sera discutée ensuite.

1.3.1. Sites de stockage des gaz rares dans le manteau lithosphérique sous-continental

Les sites de stockage principaux des gaz rares dans les roches du SCLM peuvent être les inclusions magmatiques ou fluides, les joints de grains ou la maille cristalline des minéraux. Pour tester l'implication des inclusions fluides ou magmatiques sur la quantité d'hélium, on peut comparer les concentrations des roches ou des minéraux en fonction de la technique d'extraction utilisée (Figure 7.1). Ainsi, la concentration en hélium extrait dans une roche broyée ou fondue est relativement identique, il en va de même en ce qui concerne les minéraux (olivines, amphiboles). Or le broyage ne permet d'extraire que les gaz contenus dans les inclusions magmatiques ou fluides, confirmant que ces inclusions constituent le principal site de stockage de l'hélium dans les minéraux mais également dans les roches totales du SCLM.

Pour s'assurer que les joints de grains et la maille cristalline n'interviennent que très peu dans la concentration en hélium des roches du SCLM, on peut calculer le volume de roche nécessaire pour compenser une inclusion fluide ou magmatique de volume connu. On cherche donc à connaître le volume de roche V^{LAT} nécessaire qui contribue autant qu'une inclusion de rayon r en termes de quantité d'hélium, soit à résoudre l'équation :

$$n^{incl} = n^{LAT} + n^{GB} \ , \qquad 7.5$$

avec n la quantité molaire d'hélium dans l'inclusion (*incl*), dans la maille cristalline (*LAT*) et dans les joints de grains (*GB*). Cette équation peut être réécrite en fonction de la concentration (C) et du volume (V) de ces différents sites de stockage :

$$C^{incl}V^{incl} = C^{LAT}V^{LAT} + C^{GB}V^{GB} \ . \qquad 7.6$$

Bien que la concentration en hélium dans une inclusion magmatique puisse être exprimée en fonction de celle dans la maille cristalline par le coefficient de partage de l'hélium entre un minéral et un liquide silicaté, il est difficile d'en faire de même pour une inclusion fluide (coefficient de partage de l'hélium entre un minéral et un fluide non silicaté inconnu). En supposant que ces deux coefficients de partage sont égaux entre eux et avec le facteur de ségrégation de l'hélium entre les joints de grains et la maille cristalline (s), que $V^{incl} = 4\pi r^3/3$

et que $V^{GB} = 2.84\delta/d \cdot V^{LAT}$ (Hiraga & Kohlstedt, 2009), on peut exprimer l'équation 7.6 sous la forme :

$$V^{LAT} = \frac{4\pi r^3 s}{3\left(1 + 2.84\frac{s\delta}{d}\right)} \qquad 7.7$$

Le graphe V^{LAT}=f(r) est tracé dans la Figure 7.2 pour une taille de grain (d) de 1 mm, un facteur de ségrégation de 10^5 et une largeur des joints de grains (δ) de 1 nm.

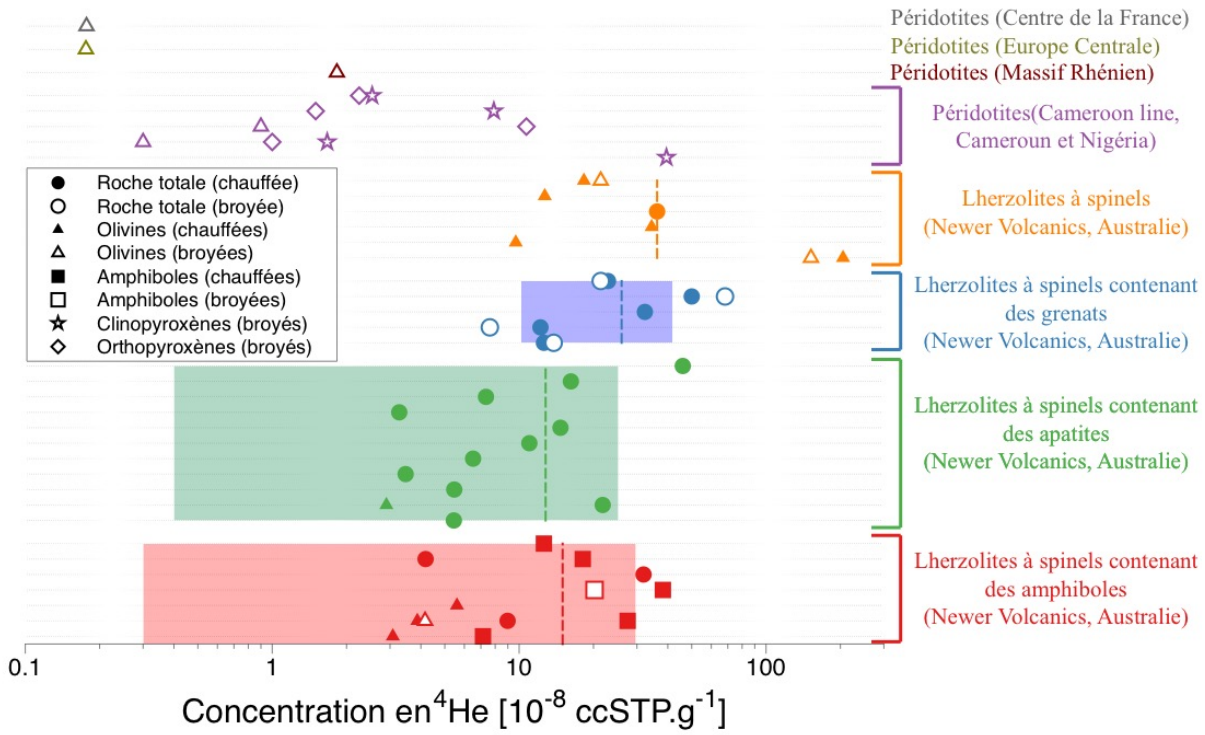

Figure 7.1 : Concentration en ^{4}He des roches et des minéraux dans le SCLM. Les couleurs correspondent à des localisations géographiques différentes ou à des minéralogies différentes. Les données sur une même ligne horizontale correspondent à un même échantillon et les lignes pointillées verticales à la moyenne sur les roches totales du jeu de données de même couleur avec leur écart-type (aire colorée). Les données d'Australie sont issues des études de Matsumoto *et al*. (1998, 2000), celles du Cameroun et du Nigéria de Barfod *et al*. (1999) et celles d'Europe de Gautheron *et al*. (2005).

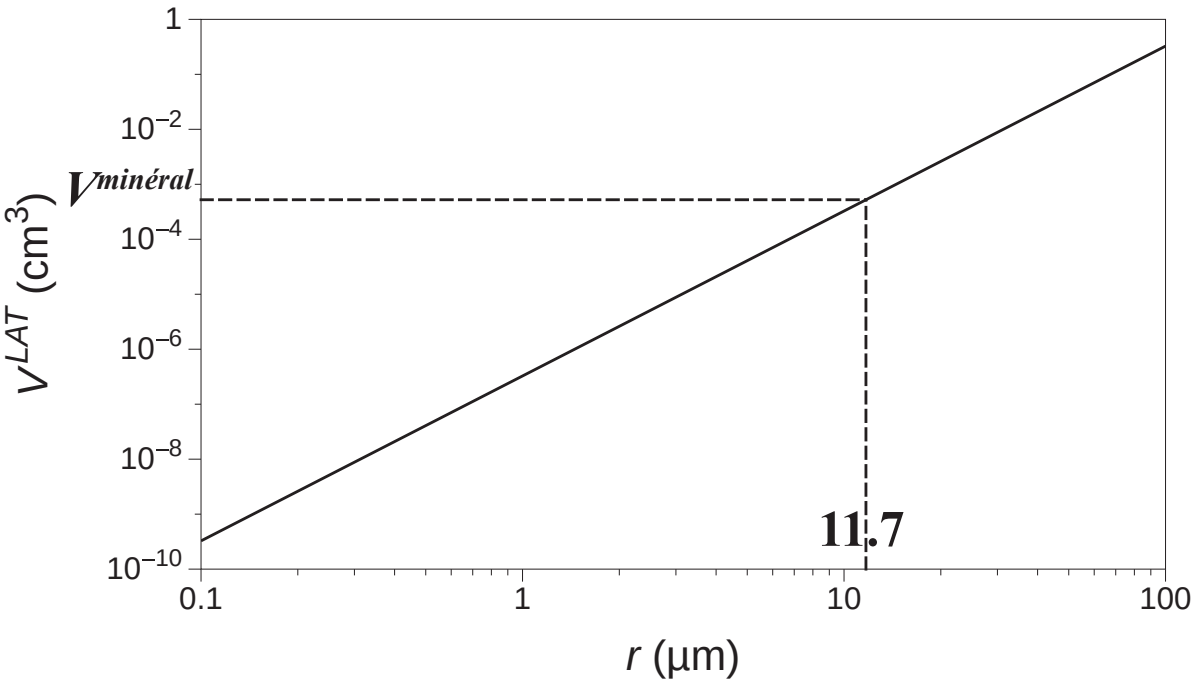

Figure 7.2 : Volume de minéraux (V^{LAT}) contenant la même quantité d'hélium qu'une inclusion fluide ou magmatique de rayon *r*.

En simplifiant un minéral à une sphère de rayon 1 mm, un minéral contient la même quantité d'hélium qu'une inclusion de 11.7 µm de rayon (Figure 7.2). Or les inclusions fluides présentes dans les minéraux du SCLM ont un rayon de l'ordre de 10 µm (Gautheron *et al*., 2005) et donc seulement une concentration de 2 inclusions fluides par minéraux est suffisante pour que la majeure partie de l'hélium soit comprise dans les inclusions. Ce nombre est très vite atteint dans les minéraux du SCLM comme le montre la Photo 1 de Gautheron *et al*. (2005) ce qui confirme que les inclusions représentent le site de stockage principal de l'hélium et donc des autres gaz rares (coefficients de partage similaires) dans les roches du SCLM.

1.3.2. Principaux minéraux porteurs des gaz rares dans le manteau lithosphérique sous-continental

Les données sur la concentration en hélium des différents minéraux (Figure 7.1) montrent que l'olivine a une concentration toujours inférieure à celle de la roche totale et des autres minéraux. Ceci nous informe que les olivines ne sont pas les principaux minéraux porteurs de l'hélium dans le SCLM. De plus, quel que soit la minéralogie de la roche, les concentrations des roches totales sont très similaires, ce qui indique que les minéraux secondaires (spinelles,

grenats et apatites) n'ont pas d'influence sur la concentration en hélium de la roche totale. Par contre, en ce qui concerne les pyroxènes et les amphiboles, leur concentration en He est plus élevée que celle de l'olivine et que la roche totale lorsque cette dernière est reportée. Ceci appuie l'hypothèse que les pyroxènes et les amphiboles sont les minéraux les plus riches en hélium dans le SCLM et plus particulièrement les clinopyroxènes et les amphiboles. Une explication est que les pyroxènes et les amphiboles peuvent accepter plus d'impuretés atomiques que l'olivine du fait d'un plus grand nombre de sites vacants par rapport à l'olivine (les pyroxènes sont généralement plus riches en éléments incompatibles que les olivines). Cependant, nous avons démontré que les inclusions fluides étaient les principaux porteurs des gaz rares et donc cette concentration montre que les pyroxènes sont plus influencés par le métasomatisme que les olivines et les inclusions fluides sont plus concentrées dans les pyroxènes (et amphiboles qui sont la phase métasomatisée des pyroxènes) que dans les olivines.

De plus, un résultat important de cette étude est que la concentration en He des minéraux dans le SCLM ne dépend que très peu de la localisation géographique. La concentration en hélium est bien différente entre les minéraux mais reste toujours comprise entre 10^{-9} et 10^{-6} ccSTP.g^{-1} aboutissant à des concentrations du SCLM relativement stables géographiquement et de l'ordre de 10^{-7} ccSTP.g^{-1} soit environ 4×10^{-12} mol.g^{-1}. Par contre une différence de concentration peut intervenir entre des roches de minéralogie différente en fonction du taux de pyroxènes (ou d'amphiboles) présent dans la roche. Ainsi, on peut prédire une concentration plus élevée pour les webstérites que pour les lherzolites. Cependant, d'une étude à l'autre, on se rend compte que les minéraux ont des concentrations sensiblement différentes avec des olivines beaucoup plus riches en hélium pour les échantillons d'Australie par rapport aux autres (Figure 7.1). D'autres études doivent donc être menées afin de déterminer si cette différence est due à une localisation géographique, à des biais analytiques ou uniquement à des différences de distribution des phases.

En résumé, la concentration en hélium du SCLM est d'environ 4×10^{-12} mol.g^{-1} pouvant dépendre de la minéralogie de la roche et notamment de la proportion olivine-pyroxène. Ce gaz est piégé dans les inclusions fluides contenues dans ces minéraux. La concentration du SCLM en ce qui concerne les autres gaz rares peut être estimée à partir de leurs rapports isotopiques et élémentaires dans le SCLM (Tableau 7.2).

2. Changements de la taille de grain dans le manteau et influences sur le stockage et le transport des gaz rares

2.1. Zones de cisaillement dans le manteau supérieur

Les mylonites et ultramylonites du manteau résultent d'une accommodation de la déformation par une réduction de la taille de grain, un phénomène appelé recristallisation dynamique. Or, une taille de grain plus faible équivaut à un volume de joints de grains plus élevé et donc une plus grande capacité de stockage des gaz rares dans les joints de grains. Le chapitre 5 prédit une quantité de gaz rare plus élevée dans les joints de grains par rapport à celle dans la maille cristalline pour une taille de grain <280 µm, ainsi que des diffusivités globales supérieures à celles dans la maille cristalline, et ce, même pour le régime-A de diffusion. Cette hypothèse a été vérifiée dans des mylonites naturelles dans lesquelles les concentrations en hélium étaient plus élevées dans les mylonites avec la taille de grain la plus faible (Kurz *et al*., 2009b; Recanati *et al*., 2012). Ces concentrations ne sont pas dues à une quantité d'inclusions plus élevée mais bien à un volume de joint de grains plus important puisque même après broyage, les mylonites de faible granulométrie restent plus concentrées en hélium que celles de granulométrie plus élevée. En supposant que la quantité d'hélium totale soit égale à la somme de celle contenue dans la maille cristalline et celle contenue dans les joints de grains, on peut remonter à la concentration en hélium dans la maille cristalline des minéraux des roches analysées (C^{LAT}) en fonction de celle dans la roche totale (C^{bulk}) :

$$C^{LAT} = \frac{C^{bulk}}{1 + 2.84\frac{s\delta}{d}} \quad . \qquad 7.8$$

En appliquant cette équation aux données de Recanati *et al*. (2012), en prenant $s = 10^5$, on trouve une concentration dans la maille cristalline de 40.6 et de 64.2 nccSTP.g^{-1} pour une taille de grain de 800 et 300 µm, respectivement. C'est-à-dire deux concentrations très similaires alors que celles de la roche totale sont d'environ 55 et 125 nccSTP.g^{-1} pour les mêmes tailles de grain. Ceci illustre bien le fait que la présence d'un volume plus élevé de joints de grains augmente de manière significative la concentration en hélium de la roche totale (~26 % et ~49 % de l'hélium est stocké dans les joints de grains pour une taille de grain de 800 et 300 µm, respectivement).

2.1.1. Implications dans les zones de subduction

Les zones de subductions sont marquées par de fortes contraintes de cisaillement entre la lithosphère plongeante et le manteau environnant ce qui engendre également un domaine où la recristallisation dynamique se produit. De ce fait, une redistribution des gaz rares doit se faire entre la maille cristalline et les joints de grains des minéraux affectés par la déformation. Deux hypothèses sont possibles quant à cette redistribution : (i) la concentration globale des roches au niveau de la zone de cisaillement reste constante et les gaz rares migrent de la maille cristalline vers les joints de grains de manière à conserver le facteur de ségrégation constant et (ii) la concentration en gaz rares dans la maille cristalline des minéraux reste constante au niveau de la zone de cisaillement et les gaz rares contenus dans le manteau et la plaque plongeante environnants migrent vers les joints de grains de la zone de cisaillement pour équilibrer le facteur de ségrégation, ce qui implique une augmentation de la concentration globale. D'après les données de Recanati *et al*. (2012) effectuées sur des mylonites d'arrière-arc, il semble que l'hypothèse (ii) soit privilégiée avec une augmentation de la concentration globale au niveau de la zone de cisaillement et une concentration relativement constante dans la maille cristalline des minéraux. Cet enrichissement n'est donc possible que si un autre processus intervient en plus de la diffusion. En effet, si la diffusion des espèces chimiques intervenait seule, le transport des gaz rares de la plaque plongeante vers la zone de cisaillement serait beaucoup trop lent pour empêcher l'appauvrissement de la maille cristalline contrairement à ce qui est prédit dans l'hypothèse (ii). Cet autre mécanisme de transport pourrait s'effectuer par l'intermédiaire de fluides riches en gaz rares issus de la plaque plongeante qui se déchargeraient dans la zone de cisaillement. Or l'extraction par l'intermédiaire de fluides passe par la percolation de ce dernier à travers les joints de grains des minéraux et donc par la solubilisation des volatils contenus dans les joints de grains dont les gaz rares. La prise en compte des joints de grains dans la subduction interviendrait ainsi à deux niveaux : (i) une extraction plus efficace des gaz rares de la plaque plongeante, et (ii) un stockage important de ces derniers dans les zones de cisaillements.

Dans le cadre de la compréhension du recyclage des gaz rares dans le manteau au niveau des zones de subduction, de nouveaux modèles doivent donc être réalisés pour déterminer si l'extraction des gaz rares par des fluides et leur stockage dans les zones de cisaillement résultent en un enrichissement du manteau plus profond ou non.

2.1.2. Implication à la base du manteau lithosphérique sous-continental

Nous avons vu dans le chapitre 1 que le SCLM est considéré comme une partie du manteau découplé de la convection mantellique. Une importante zone de cisaillement pourrait donc intervenir à la base de ce dernier dans laquelle la déformation s'accommoderait également par une réduction de la taille de grain. Cependant, nous avons vu que dans le cas du SCLM, la grande majorité de l'hélium est stocké dans les inclusions fluides au sein des minéraux. On peut alors se demander si une réduction de la granulométrie influence la distribution de l'hélium entre les inclusions fluides et les joints de grains. Pour cela, l'équation 7.7 est utilisée pour étudier le nombre d'inclusions que peut compenser un volume de roche correspondant à une sphère de 1 mm de diamètre en fonction de la taille de grain (Figure 7.3).

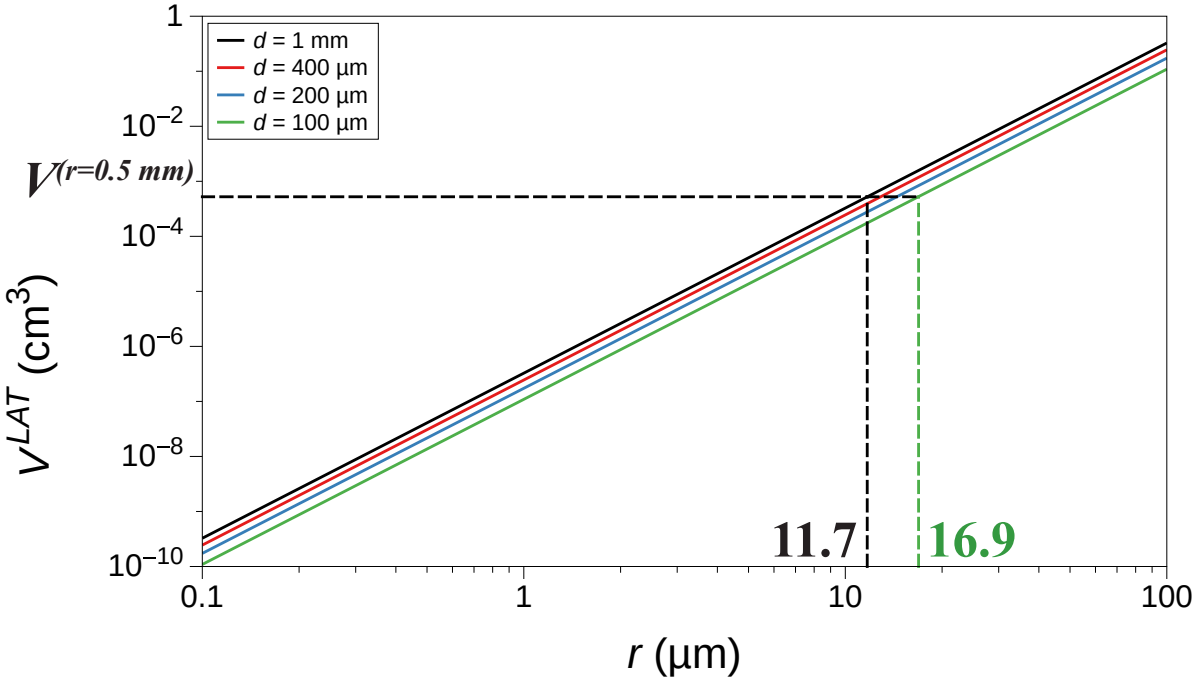

Figure 7.3 : Volume de minéraux (V^{LAT}) contenant la même quantité d'hélium qu'une inclusion fluide ou magmatique de rayon *r*.

Un volume de roche correspondant à une sphère de 1 mm de diamètre compense donc une inclusion fluide de 11.7 µm de rayon pour une taille de grain de 1mm et de 16.9 µm pour une taille de grain de 100 µm. C'est-à-dire que ce volume de roche compense moins de 2 inclusions de 10 µm de rayon et moins de 5 pour une granulométrie de 1 mm et 100 µm, respectivement, ce qui est bien inférieur au nombre d'inclusions fluides observé (Gautheron *et al*., 2005). Ainsi, si les xénolithes du SCLM étudiés sont caractéristiques de l'ensemble des roches du SCLM (notamment en ce qui concerne la concentration d'inclusions fluides), les mylonites pouvant se

former à sa base ont la même concentration globale que les autres roches de ce domaine et n'influencent donc pas la concentration en gaz rares puisqu'ils sont principalement portés par les inclusions fluides et non la maille cristalline et les joints de grains.

Plusieurs hypothèses ont été établies par Gautheron *et al*. (2005) quant à la provenance de ces fluides qui proviendraient : (i) du dégazage d'une plaque subductée au niveau du SCLM dans le passé et (ii) de l'asthénosphère sous-jacente. En effet, la signature isotopique caractéristique en hélium du SCLM ne peut être le simple résultat d'une évolution en système fermé puisque cette dernière aboutirait à un rapport $^{3}He/^{4}He$ beaucoup plus faible que celui observé (en considérant une concentration en U de type MORB, Gautheron *et al*., 2005). Le même article rejette également l'hypothèse (i) puisque l'injection de fluides riches en volatils depuis la plaque plongeante subductée conduirait à un effet très localisé alors que la signature isotopique en hélium du SCLM est globale. Les auteurs proposent donc que le SCLM est en état stationnaire avec des fluides provenant de l'asthénosphère avec un rapport de type MORB venant enrichir le SCLM. La signature isotopique ainsi produite serait le résultat du flux stationnaire d'hélium provenant de l'asthénosphère couplé à la production de ^{4}He par désintégration de U et Th dans le SCLM. Dans ce genre de modèle, la totalité de l'hélium se retrouve dans les inclusions fluides et donc la prise en compte ou non des joints de grains n'a pas d'influence si ce n'est peut-être sur le comportement de l'uranium (étant incompatible). Ce dernier peut donc être également stocké dans les joints de grains et donc une plus grande quantité d'uranium pourrait se concentrer au niveau de la zone de cisaillement, à la limite entre le SCLM et l'asthénosphère sous-jacente, induisant un abaissement du rapport $^{3}He/^{4}He$ au cours du temps plus important que dans le reste du SCLM

2.2. Implications pour le manteau profond

Dans cette partie, nous nous intéressons au manteau se situant sous la transition de phase olivine-wadsleyite. A cette profondeur, la taille de grain est inconnue, ainsi que le mode de stockage (i.e., maille cristalline, joints de grains ou inclusions) et la diffusion des gaz rares dans les différents minéraux caractéristiques de ces enveloppes profondes. Ainsi, seules des spéculations peuvent être faites sur le comportement des gaz rares dans des péridotites profondes. De la même manière que pour le manteau sommital, les zones à granulométrie plus faible devraient correspondre à des zones enrichies en gaz rares. Cependant, les diffusivités de l'hélium dans les roches devraient diminuer avec la profondeur (Wang et al., 2015) alors qu'une

faible granulométrie devrait les augmenter. Il est donc difficile de prédire l'influence de ces zones sur le transport des gaz rares.

Les changements de phase qui ont lieu à 660 km de profondeur (ringwoodite + majorite → bridgmanite + Ca-pérovskite + ferropériclase) sont donc une source potentiel de rédution des tailles de grain et cette zone a donc un fort potentielle de stockage des gaz rares. En effet, la diminution de la taille de grain attendue serait suivie d'une croissance de grains limitée de par la coexistence de trois phases (pincement des joints de grains, voir Bolfan-Casanova, 2005; Demouchy & Bolfan-Casanova, 2016). Bien qu'aucune quantification ne puisse être envisagée, une redistribution des gaz rares entre les joints de grains des minéraux pourrait induire une augmentation de la concentration en gaz rares des roches totales au niveau de la base de la zone de transition une fois dans le manteau inférieur. Si cette hypothèse se confirme, cette couche serait donc plus riche en gaz rares que le manteau supérieur (de taille de grain plus élevée), or ceci est en contradiction avec la théorie proposant le sommet du manteau inférieur comme étant à l'origine des plumes mantelliques. En effet, en concentration globale, les MORBs sont plus riches en hélium que les OIBs. Cependant, les OIBs sont plus riches en hélium primordial (^{3}He) que les MORBs et la différence d'enrichissement en ^{4}He entre les MORBs et les OIBs (par désintégration radioactive de U et Th) pourrait expliquer la différence de concentration globale entre les MORBs et les OIBs. Or ceci prédirait une concentration en U et Th plus élevée dans le manteau supérieur que sous la zone de transition. Sachant que U et Th sont tous deux incompatibles, ils devraient également être plus concentrés dans les roches de granulométrie fine.

La couche D'' à la base du manteau inférieur diffère du reste du manteau inférieur de par sa minéralogie particulière. Cette dernière est considérée comme pouvant constituer la couche limite inférieure de la convection mantellique et donc comme étant une couche de conduction (e.g., Tackley, 1998). La convection mantellique appliquerait donc un cisaillement au sommet de cette couche ce qui pourrait induire une diminution de la granulométrie dans les roches de cette région et donc à une augmentation de la concentration en gaz rares. De plus, le chapitre 4 prédit des rapports U/He plus faibles dans les zones de faible granulométrie évoluant vers des rapports ^{3}He/^{4}He plus élevés que dans les roches de taille de grain plus importante. Or c'est exactement ce qui est observé dans les signatures isotopiques des OIBs par rapport à celles des MORBs. Le sommet de la couche D'' pourrait donc être à l'origine des panaches mantelliques donnant la signature isotopique caractéristique des OIBs. Ceci implique que le sommet de la couche D'' soit également plus concentrée en hélium que le reste du manteau inférieur et de la couche D''. Bien que tout ceci reste à quantifier pour les minéralogies du manteau inférieur,

cette hypothèse pourrait expliquer la formation et la préservation de ces hétérogénéités mantelliques en considérant le sommet de la couche D’’ comme une zone de stockage des incompatibles dans le manteau inférieur.

En conclusion, il apparaît clairement que l’influence des joints de grains sur la géochimie et la dynamique du manteau est quelque chose de fortement sous-estimée dans la littérature à cause d’un manque de données. Ces derniers pourraient jouer un rôle important lors de la percolation d’un fluide ou d’un liquide de fusion au travers des joints de grains, enrichissant ces derniers en gaz rares, différant énormément des modèles considérant les gaz rares comme étant uniquement stockés dans la maille cristalline des minéraux en l’absence de liquide co-existant. De plus, la granulométrie des roches doit jouer un rôle majeur sur le stockage des gaz rares dans le manteau avec des zones préférentielles au niveau des granulométries fines et donc des zones de cisaillement ou de transitions de phase complexes (récapitulatif Figure 7.4). Dans ces zones, la mobilité des gaz rares est également plus importante puisqu’en diminuant la taille de grain des roches, les diffusivités globales sont augmentées jusqu’à être entièrement contrôlées par celles des joints de grains. Ce stockage et ce transport doivent être pris en considération afin de comprendre la géochimie des gaz rares dans le manteau, de leur recyclage à leur extraction en passant par leur évolution isotopique. Le chapitre suivant est consacré aux conclusions de ce travail de thèse, ainsi qu’aux perspectives qu’ils ouvrent.

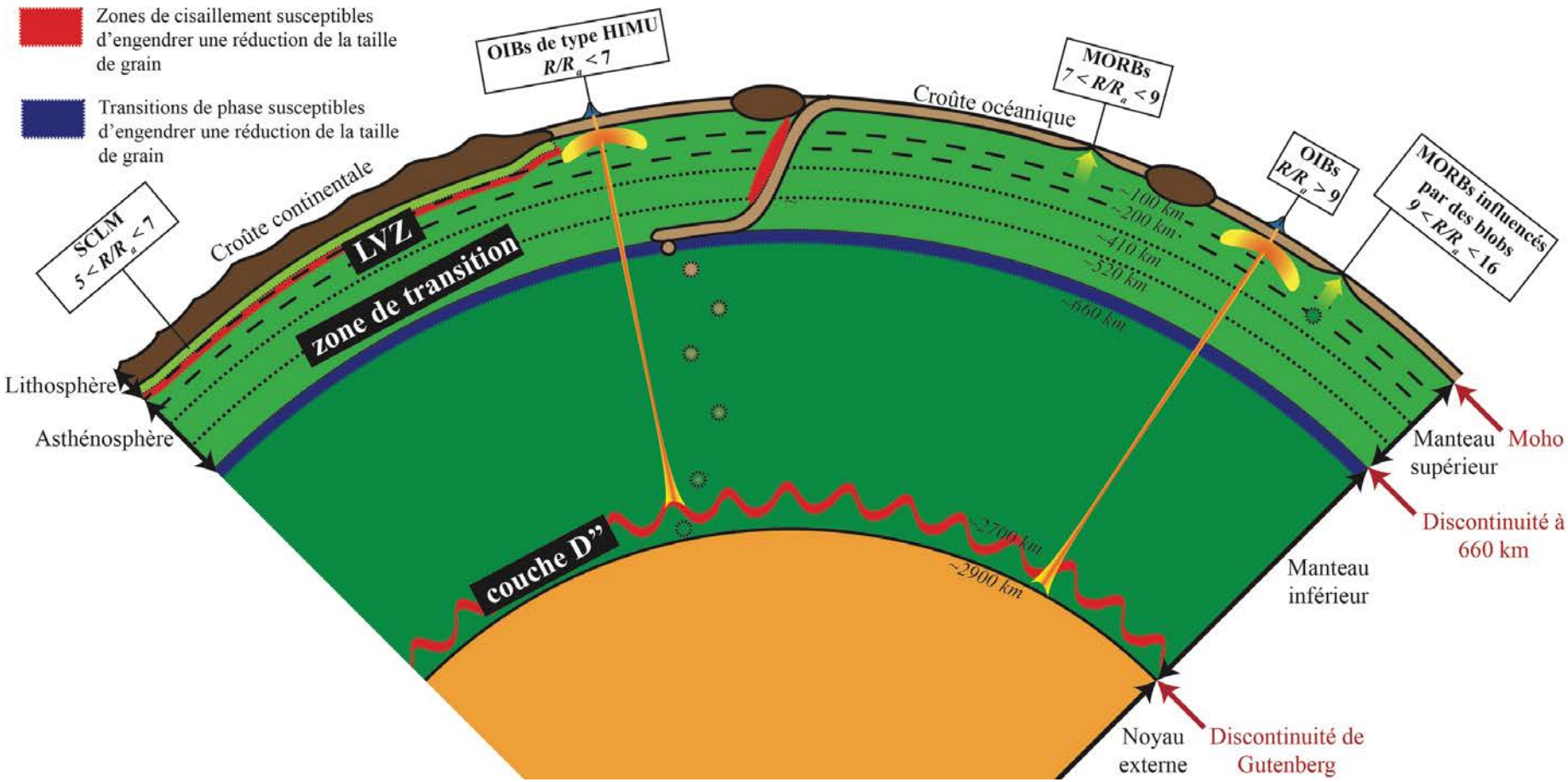

Figure 7.4 : Figure récapitulative des différentes zones du manteau susceptibles d'être de granulométrie plus fine, pouvant représenter des zones de stockage et de transport des gaz rares.

Chapitre 8

Conclusions et perspectives

Table des matières

1. Conclusions 215

2. Perspectives 219

2.1. Coefficients de partage des gaz rares entre l'olivine et un liquide silicaté 219

2.2. Influence de la pression sur la diffusion des gaz rares 220

2.3. Les joints de grains comme proxys de taille de grain ? 221

Tout au long de ce manuscrit, nous avons essayé de répondre aux problématiques posées dans le chapitre 1. Pour cela, un nouveau protocole a été développé, couplé à des techniques analytiques par chauffage par paliers de température pour étudier le comportement de l'hélium et de l'argon dans l'olivine polycristalline. Ce court chapitre récapitule les résultats et conclusions obtenus dans ce manuscrit ainsi que les perspectives qu'ils ouvrent.

1. Conclusions

- Le nouveau protocole expérimental développé permet de fritter des poudres d'olivine de taille de grain différente en olivines polycristallines à haute pression (0.3 et 1 GPa) et haute température (1250 et 1275 °C) en utilisant la presse Paterson ou le piston cylindre. Les analyses texturales de ce matériel de départ montrent une porosité limitée ainsi que des interfaces à l'équilibre, sans liquide et cristallines. Les échantillons ont ensuite été dopés en gaz rares à haute pression (0.3 GPa) et haute température (1150 ou 1050 °C) en faisant diffuser les gaz rares d'un minéral source (uraninite ou orthose) dans le matériel de départ sans pour autant modifier sa structure atomique. Cette technique permet d'utiliser une quantité de roche réduite pour les analyses par chauffage par paliers de température qui suivent tout en réalisant un nombre de paliers important afin d'affiner les régressions linéaires lors du traitement des données. Ces expériences par chauffage par paliers de température permettent d'obtenir le coefficient de diffusion à la température du palier en fonction de la fraction de gaz extraite, ce qui permet d'identifier les moindres écarts au comportement arrhénien. Certains échantillons n'ont été analysés qu'en effectuant une unique séquence de montée en température tandis que d'autres en ont subi deux. Ce protocole est utilisé en thermochronologie afin d'identifier les différents domaines de diffusion qui peuvent intervenir dans un échantillon. Le couplage de techniques expérimentales et analytiques se révèle ainsi très utile pour caractériser à haute précision le stockage et la diffusion des gaz rares (ici hélium et argon) dans l'olivine polycristalline.

- Les équations utilisées dans cette étude pour calculer les coefficients de diffusion pour chaque palier de température ont été développées pour une concentration initiale homogène dans les échantillons. Or, l'analyse théorique de l'incorporation des gaz rares dans notre matériel de départ montre qu'il est possible que l'équilibre chimique ne soit pas atteint et donc que nos échantillons n'aient pas une concentration en gaz rare homogène à la fin de

l'expérience de dopage. Afin d'étudier la déviation des paramètres de diffusion obtenus pour des concentrations initiales hétérogènes, de nouvelles équations ont été développées pour différents profils initiaux de concentration. En appliquant ces équations à nos données, il s'avère que les variations des paramètres de diffusion calculés sont dans la barre d'erreur de ces derniers. Ceci souligne la justesse de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel déterminés dans cette étude ce qui nous permet de répondre aux problématiques posées dans le chapitre 1 :

Les joints de grains sont-ils un site de stockage préférentiel pour l'hélium et l'argon dans l'olivine polycristalline ? Peut-on quantifier le facteur de ségrégation entre les joints de grains et la maille cristalline de l'olivine ?

Pour les deux gaz rares étudiés (hélium et argon), les diffusivités permettent d'identifier deux domaines de diffusion dans l'olivine polycristalline : (i) un domaine à basse température avec une faible énergie d'activation, interprété comme étant le domaine dans lequel la diffusion dans les joints de grains et celle dans la maille cristalline de l'olivine ont lieu, et (ii) un domaine à température plus élevée avec une énergie d'activation plus importante, interprété comme étant le domaine dans lequel seule la diffusion au sein de la maille cristalline de l'olivine intervient. Ces deux domaines sont séparés par une température de transition qui intervient au moment où les joints de grains ont été vidés, et qui dépend donc du facteur de ségrégation du gaz rare concerné entre les joints de grains et la maille cristalline de l'olivine, et de la séquence de paliers de température effectuée sur l'échantillon. Ainsi, les analyses ayant subi deux séquences de montée en température montrent que le premier domaine de diffusion est quasiment vidé lors de la deuxième séquence, ce qui est caractéristique d'un site de stockage et démontre le potentiel de stockage des joints de grains pour les gaz rares.

Ainsi, pour répondre à cette première problématique quant à la capacité de stockage des joints de grains pour les gaz rares, le facteur de ségrégation a été étudié. Bien que les facteurs de ségrégation obtenus dans cette étude ne puissent être utilisés pour obtenir celui à l'équilibre, la littérature prédit qu'au premier ordre, ce dernier est égal à l'inverse du coefficient de partage entre l'olivine et un liquide silicaté. Cependant, ce dernier est très mal contraint dans la littérature du fait d'une contamination atmosphérique omniprésente. Celui le plus proche de la réalité doit donc correspondre aux plus petits calculés et est donc de l'ordre de 10^{-5}. Ainsi, en appliquant ce coefficient de partage au facteur de ségrégation des gaz rares à l'équilibre entre les joints de grains et la maille cristalline de l'olivine, on obtient une valeur d'environ 10^{5} pour

ce dernier, et qu'environ 22% des gaz rares seraient stockés dans les joints de grains pour une granulométrie de 1 mm pour une roche riche en olivine. Cette proportion augmente fortement avec une réduction de la taille de grain. Cette conclusion souligne que la quantité de gaz rares stockés dans les joints de grain est loin d'être négligeable.

Quelle influence ce site de stockage préférentiel a-t-il sur les processus de diffusion de l'hélium et de l'argon dans une roche polycristalline ? Peut-on identifier expérimentalement les différents domaines de diffusion dans l'olivine polycristalline ? Quels paramètres contrôlent cette diffusion ?

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les deux domaines de diffusion (maille cristalline et joints de grains) ont bien été observés expérimentalement permettant de contraindre les mécanismes de diffusion des gaz rares au sein de l'olivine polycristalline. Ainsi, pour l'hélium, les diffusivités obtenues ont permis de contraindre deux domaines de diffusion différents au sein de la maille cristalline de l'olivine qui seraient liés à deux sites de stockage différents : (i) la diffusion dans les sites interstitiels avec une énergie d'activation de 95 ± 15 kJ.mol^{-1} et un facteur pré-exponentiel $\log(D_0) = -3.59 \pm 2.12$, et (ii) la diffusion dans les sites vacants du Mg avec une énergie d'activation de 168 ± 19 kJ.mol^{-1} et un facteur pré-exponentiel $\log(D_0) = -8.26 \pm 2.13$ avec D_0 en m^2.s^{-1}. Ces deux domaines sont également observés dans la littérature après retraitement des données, en effectuant deux régressions linéaires (une sur les diffusivités à basse température et une sur celles à haute température) au lieu d'une seule. En estimant que tous les sites de stockage soient occupés par l'hélium dans l'olivine naturelle, les paramètres de diffusion qui contrôleraient la diffusion de l'hélium dans la maille cristalline de l'olivine du manteau terrestre seraient ceux de la diffusion dans les sites interstitiels (les moins rétentifs). De plus, à partir des diffusivités de l'hélium à basse température obtenues, les paramètres de diffusion de l'hélium dans les joints de grains ont été déterminés et ont pour valeur : $Ea = 57 \pm 14$ kJ.mol^{-1} et $\log(D_0) = -9.20 \pm 0.99$ avec D_0 en m^2.s^{-1}.

En ce qui concerne l'argon, très peu de données sont disponibles dans la littérature pour la diffusion dans la maille cristalline de l'olivine. En combinant nos données avec celles de la littérature, les paramètres de diffusion de l'argon dans la maille cristalline ont pu être déterminés : $Ea = 166 \pm 44$ kJ.mol^{-1} et $\log(D_0) = -7.04 \pm 1.13$ avec D_0 en m^2.s^{-1}. Ceux-ci sont valables à condition de ne pas considérer les diffusivités à très haute température obtenues ici puisqu'elles s'éloignent du comportement arrhénien. Cette déviation peut être due à un

changement de domaine de diffusion lié à un autre site de stockage ou à une fusion partielle précoce de l'olivine. Les paramètres de diffusion de l'argon dans les joints de grains ont également été obtenus : Ea = 22 ± 5 kJ.mol^{-1} et log(D_0) = -12.87 ± 0.3 avec D_0 en m^2.s^{-1}.

De plus, la diffusion globale est influencée par celle dans la maille cristalline de l'olivine et par celle dans les joints de grains décrivant différents régimes cinétiques de diffusion, plus ou moins contrôlée par l'une ou l'autre diffusion. Quel que soit le régime cinétique de diffusion, les diffusivités globales peuvent être supérieures à celles dans la maille cristalline de l'olivine dépendant de la taille de grain.

Quelle est influence sur le stockage et le transport des gaz rares à grande échelle dans le manteau ?

En appliquant ces résultats au manteau terrestre, ce dernier contient environ 20 % des gaz rares stockés dans les joints des grains et est gouverné par le régime cinétique –A de diffusion pour l'hélium, majoritairement contrôlé par la diffusion dans la maille cristalline de l'olivine. De ce fait, les diffusivités globales de l'hélium dans le manteau supérieur ont été calculées et les résultats montrent que ces dernières peuvent être différentes de celles de la maille cristalline pour une taille de grain de 1 mm. La réduction de la taille de grain augmente ces diffusivités globales jusqu'à être égales à celles des joints de grains. Ainsi, une réduction de la granulométrie augmente la capacité de stockage des gaz rares et leur vitesse de diffusion.

Pour répondre à la dernière problématique sur l'influence des joints de grains sur le stockage et la mobilité des gaz rares dans le manteau, il apparaît que leur prise en compte a des implications conséquentes sur le manteau. Le fait qu'à une taille de grain mantellique, 20 % des gaz rares soient stockés dans les joints de grains, induit un enrichissement des liquides de fusion et fluides qui vont percoler au travers en solubilisant les gaz rares. Il s'avère ainsi que les concentrations en gaz rares calculées pour le manteau source des MORBs sont surestimées. De plus, une diminution locale de la taille de grain aboutit à une augmentation de la concentration en gaz rares de ces roches par rapport au reste du manteau. Cette diminution de la granulométrie peut se produire au niveau des zones de cisaillement (e.g., subduction, couche D'') ou de transition de phase (e.g., discontinuité à 660 km) et donc elles peuvent être des zones de stockage et de transport préférentiel des gaz rares. La prise en compte des joints de grains est donc indispensable à la compréhension du cycle des gaz rares dans le manteau, de leur recyclage au niveau des zones de subduction, à leur extraction au niveau des dorsales, ainsi qu'à leur stockage. De plus, une diminution de la taille de grain au niveau de la couche D''

expliquerait la formation, la préservation et l'évolution des hétérogénéités mantelliques sondées par les OIBs montrant une forte concentration en gaz primordial.

2. Perspectives

Afin d'améliorer les futurs modèles concernant le recyclage, l'extraction et le stockage des gaz rares dans le manteau terrestre, de nombreux paramètres doivent tout d'abord être affinés. Il va de soi que dans un premier temps les mêmes analyses devront être effectuées pour les autres gaz rares (Ne, Kr, Xe) et les autres minéralogies du manteau supérieur pour obtenir leurs paramètres de diffusion dans les roches mantelliques, de même que la diffusion de l'argon dans la maille cristalline de l'olivine reste à être précisée. Dans cette optique, l'uraninite pourrait également être utilisée comme source de Xe et Ne et donc les même techniques expérimentales et analytiques sur les autres gaz rares ou les autres minéraux (ou mélange de minéraux) peuvent être utilisées. Dans cette partie, ce point ne sera pas plus développé (le matériel et les méthodes étant détaillés dans ce manuscrit), néanmoins, d'autres paramètres ne pouvant être déterminés par cette technique seront explorés et une manière de les déterminer le plus précisément possible y sera décrite.

2.1. Coefficients de partage des gaz rares entre l'olivine et un liquide silicaté

Tout au long de ce manuscrit, nous avons vu que le coefficient de partage (K_D) des gaz rares entre l'olivine et un liquide silicaté restaient très peu contraints dans la littérature, notamment dû à une contamination atmosphérique omniprésente. Ces derniers sont surtout déterminés par ablation laser, obligeant le passage par une phase de polissage des échantillons, accentuant cette contamination. Afin d'augmenter la précision et la justesse sur ces K_D, il est donc important de développer de nouvelles techniques évitant le polissage des échantillons ou permettant de corriger cette contamination atmosphérique. Dans ce but, utiliser l'uraninite comme source d'hélium (et plus particulièrement de ^{4}He) pourrait permettre de corriger cette contamination en couplant les analyses en ^{4}He avec celles en ^{3}He. En connaissant le rapport ^{3}He/^{4}He de l'atmosphère et en supposant que la totalité du ^{3}He analysé provient de la contamination atmosphérique, on peut calculer la proportion de ^{4}He provenant de la contamination atmosphérique. Le même type d'expériences de dopage que celles réalisées dans cette étude pourraient donc être menées avec un verre et de l'olivine. Cependant, l'équilibre est très

difficilement atteint (dû notamment à la perte d'hélium par diffusion au travers de la capsule) ce qui pourrait résulter en des coefficients de partages obtenus biaisés.

Une autre manière de faire serait d'appliquer le protocole analytique de Baxter et al. (2007) au système liquide silicaté et olivine. Dans des diopsides cristallisés à partir d'un verre, il apparaît qu'en fonction de la séquence des paliers d'extraction lors d'analyses par chauffage par paliers de température, il est possible de séparer l'extraction des gaz rares provenant des joints de grains de ceux provenant de la maille cristalline des diopsides. Une première expérience de dopage pourrait être réalisée en faisant cristalliser partiellement de l'olivine à partir d'un verre sous pression de gaz rares. La même expérience serait réalisée sur des olivines monocristallines et du verre fondu non cristallisé qui nous serviraient de témoin pour calibrer notre séquence d'extraction de manière à séparer les deux pics d'extraction du liquide silicaté et de l'olivine. Une fois la séquence calibrée, la quantité de gaz rares contenue dans la maille cristalline de l'olivine et celle contenue dans le liquide silicaté pourraient être obtenues afin de déterminer le coefficient de partage des gaz rares entre l'olivine et un liquide silicaté. L'avantage de cette expérience est de ne pas passer par une phase de polissage accentuant la contamination atmosphérique et d'analyser de grandes quantités de gaz permettant d'affiner ce coefficient de partage.

2.2. Influence de la pression sur la diffusion des gaz rares

Quantifier l'effet de la pression sur la diffusion des gaz rares est essentiel pour comprendre leur transport à l'échelle du manteau terrestre. Cependant, les analyses par chauffage par paliers de température ne permettent pas d'explorer cette option puisque les coefficients de diffusion sont obtenus lors du dégazage des gaz rares sous vide. Un nouveau protocole doit donc être développé pour affiner l'effet de la pression sur la diffusion des gaz rares dans un monocristal mais aussi dans les joints de grains. Une possibilité serait donc d'étudier l'incorporation des gaz rares à haute pression en effectuant des analyses in situ pour caractériser le profil de concentration et donc remonter au coefficient de diffusion pour une température fixée. Pour cela, l'uraninite peut être utilisée comme source de dopage dans des expériences de haute pression (piston cylindre, multi-enclumes), et pour différentes températures et différentes pressions, le profil de concentration après une certaine durée peut être utilisé pour obtenir les coefficients de diffusion. Ces expériences pourraient être menées sur des monocristaux pour contraindre dans un premier temps la diffusion au sein de la maille cristalline. Les analyses in

situ pourraient se faire à la sonde ionique permettant d'obtenir une précision spatiale convenable avec une très bonne précision analytique. Il est en effet possible de mesurer l'hélium à la sonde ionique en analysant le césate d'hélium formé lors du bombardement ionique. Ces expériences couplées aux analyses à la sonde ionique peuvent également permettre d'explorer la diffusion des gaz rares dans les phases à haute pression du manteau inférieur.

Dans un second temps, les mêmes expériences peuvent être menées sur des polycristaux pour déterminer une profondeur de pénétration des gaz rares dans les joints de grains, permettant de remonter au coefficient de diffusion dans les joints de grains (Mishin & Herzig, 1999).

2.3. Les joints de grains comme proxys de taille de grain ?

Nous avons vu que la percolation d'un liquide magmatique au travers des joints de grains enrichissait ce dernier en éléments contenus dans ces joints de grains. De nouveaux modèles doivent donc être développés pour étudier cet enrichissement. En sachant que le facteur de ségrégation entre les joints de grain et la maille cristalline des minéraux est différent en fonction des éléments chimiques, le liquide silicaté ne va pas s'enrichir de la même manière pour les différentes espèces présentes dans les joints de grains. Cet enrichissement va donc être fonction de ce facteur de ségrégation qui lui devrait être identique pour une même espèce à l'équilibre. De ce fait, il doit être possible d'extraire les concentrations en chacun des éléments du liquide final pour savoir la quantité de ces éléments provenant de la fusion partielle et celle provenant de la percolation à travers les joints de grains.

Ceci nous permettrait déjà d'obtenir des concentrations plus justes de la source (par exemple en couplant le taux d'enrichissement différentiel entre l'hélium et le CO_2 sous l'axe des dorsales océaniques) mais aussi le volume de joint de grains des roches traversées et donc leur taille de grain (en connaissant l'épaisseur de roche traversée). Ceci nous ouvrirait donc la possibilité de sonder les différentes tailles de grain du manteau terrestre. Cependant, la fusion partielle ne se produisant que dans le manteau supérieur, explorer la taille de grain de la source des panaches mantelliques reste compliquée. Mais ces différences d'enrichissement du liquide liées à la taille de grain pourraient permettre d'expliquer les taux d'enrichissement en éléments incompatibles de certains magmas (comme les liquides carbonatitiques par exemple).

La prise en compte des joints de grains dans les différents modèles géochimiques du manteau terrestre est donc quelque chose d'indispensable qui a malheureusement été omis jusqu'à présent. Que ce soit pour les gaz rares ou les éléments incompatibles, de nouvelles études sont nécessaires pour contraindre au maximum le facteur de ségrégation des différents éléments incompatibles entre les joints de grains et la maille cristalline des minéraux mantelliques. L'incorporation de ces données aux modèles actuels est primordiale afin de comprendre la géochimie du manteau terrestre et son évolution au cours du temps.

Références

Akaogi, M. (2007). Phase transitions of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle. *Geological Society of America Special Papers*, *421*, 1–13.

Akaogi, M., Ito, E., & Navrotsky, A. (1989). Olivine-modified spinel-spinel transitions in the system Mg2SiO4-Fe2SiO4: Calorimetric measurements, thermochemical calculation, and geophysical application. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *94*(B11), 15671–15685.

Albarède, F. (2008). Rogue mantle helium and neon. *Science*, *319*(5865), 943–945.

Allègre, C. J. (1987). Isotope geodynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, *86*(2–4), 175–203.

Allègre, C. J., Moreira, M., & Staudacher, T. (1995). $4He/^{3}He$ dispersion and mantle convection. *Geophys. Res. Lett.*, *22*(17), 2325–2328.

Allègre, C. J., Hofmann, A., & O'Nions, K. (1996). The argon constraints on mantle structure. *Geophysical Research Letters*, *23*(24), 3555–3557.

Allègre, C. J., & Turcotte, D. L. (1986). Implications of a two-component marble-cake mantle. *Nature*, *323*(6084), 123–127.

Amirkhanov, H. I., Bartnitzkii, E. N., Brandt, S. B., & Woitkevich, G. B. (1959). On the migration of argon and helium in certain rocks and minerals. *Doklady Akademii Nauksssr*, *126*(1), 160–162.

Arevalo, R., McDonough, W. F., & Luong, M. (2009). The K/U ratio of the silicate Earth: Insights into mantle composition, structure and thermal evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, *278*(3), 361–369.

Arnaud, N. O., & Kelley, S. P. (1997). Argon behaviour in gem-quality orthoclase from Madagascar: Experiments and some consequences for geochronology. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *61*(15), 3227–3255.

Bachhav, M., Dong, Y., Skemer, P., & Marquis, E. A. (2015). Atomic Scale Investigation of Orthopyroxene and Olivine Grain Boundaries by Atom Probe Tomography. *Microscopy and Microanalysis*, *21*(S3), 1315–1316.

Balibar, F., Hoenig, S. A., Utter, M. G. J., & Hibbert, D. (1982). Helium isotopic systematics of oceanic islands and mantle heterogeneity. *Nature*, *297*, 43.

Ballentine, C. J., & Barfod, D. N. (2000). The origin of air-like noble gases in MORB and OIB. *Earth and Planetary Science Letters*, *180*(1), 39–48.

Ballentine, C. J., Marty, B., Sherwood Lollar, B., & Cassidy, M. (2005). The source and consequence of neon isotope heterogeneity in the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, *69*, A434.

Barfod, D. N., Ballentine, C. J., Halliday, A. N., & Fitton, J. G. (1999). Noble gases in the Cameroon line and the He, Ne, and Ar isotopic compositions of high μ (HIMU) mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *104*(B12), 29509–29527.

Bauer, S. J., Gardner, W. P., & Lee, H. (2016). Release of radiogenic noble gases as a new signal of rock deformation. *Geophys. Res. Lett.*, *43*(20).

Baxter, E. F., Asimow, P. D., & Farley, K. a. (2007). Grain boundary partitioning of Ar and He. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *71*(2), 434–451. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.09.011

Bianchi, D., Sarmiento, J. L., Gnanadesikan, A., Key, R. M., Schlosser, P., & Newton, R. (2010). Low helium flux from the mantle inferred from simulations of oceanic helium isotope data. *Earth and Planetary Science Letters*, *297*(3), 379–386.

Bina, C. R. (2003). Seismological constraints upon mantle composition. *Treatise on Geochemistry*, *2*, 568.

Black, D. C. (1972). On the origins of trapped helium, neon and argon isotopic variations in meteorites—II. Carbonaceous meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *36*(3), 377–394.

Blard, P.-H., Puchol, N., & Farley, K. A. (2008). Constraints on the loss of matrix-sited helium during vacuum crushing of mafic phenocrysts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *72*, 3788–3803. https://doi.org/10.1029/2004GC000836

Bolfan-Casanova, N. (2005). Effect of Water on Grain Growth in Perovskite+ Ferropericlase Assemblage. In *AGU Fall Meeting Abstracts*.

Bouhifd, M. A., Jephcoat, A. P., Heber, V. S., & Kelley, S. P. (2013). Helium in Earth's early core. *Nature Geoscience*, *6*(11), 982.

Breddam, K., & Kurz, M. D. (2001). Helium isotopic signatures of Icelandic alkaline lavas. In *AGU Fall Meeting Abstracts*.

Broadhurst, C. L., Drake, M. J., Hagee, B. E., & Bernatowicz, T. J. (1990). Solubility and partitioning of Ar in anorthite, diopside, forsterite, spinel, and synthetic basaltic liquids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *54*(2), 299–309.

Broadhurst, C. L., Drake, M. J., Hagee, B. E., & Bernatowicz, T. J. (1992). Solubility and partitioning of Ne, Ar, Kr and Xe in minerals and synthetic basaltic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *56*(2), 709–723.

Brooker, R. A., Du, Z., Blundy, J. D., & Kelley, S. P. (2003). The'zero charge'partitioning behaviour of noble gases during mantle melting. *Nature*, *423*(6941), 738.

Brooker, R. A., Wartho, J. A., Carroll, M. R., Kelley, S. P., & Draper, D. S. (1998). Preliminary UVLAMP determinations of argon partition coefficients for olivine and clinopyroxene grown from silicate melts. *Chemical Geology*, *147*(1), 185–200.

Burnard, P., Graham, D., & Turner, G. (1997). Vesicle-specific noble gas analyses of“ popping rock”: implications for primordial noble gases in Earth. *Science*, *276*(5312), 568–571.

Burnard, P. G., & Farley, K. A. (2000). Calibration of pressure-dependent sensitivity and discrimination in Nier-type noble gas ion sources. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *1*(7). https://doi.org/10.1029/2000GC000038

Burnard, P., Demouchy, S., Delon, R., Arnaud, N. O., Marrocchi, Y., Cordier, P., & Addad, A. (2015). The role of grain boundaries in the storage and transport of noble gases in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, *430*, 260–270. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.08.024

Caracausi, A., Avice, G., Burnard, P. G., Füri, E., & Marty, B. (2016). Chondritic xenon in the Earth’s mantle. *Nature*, *533*(7601), 82–85.

Cassata, W. S., Renne, P. R., & Shuster, D. L. (2011). Argon diffusion in pyroxenes: Implications for thermochronometry and mantle degassing. *Earth and Planetary Science Letters*, *304*(3–4), 407–416. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.02.019

Cassata, W. S., Shuster, D. L., Renne, P. R., & Weiss, B. P. (2010). Evidence for shock heating and constraints on Martian surface temperatures revealed by 40 Ar/39 Ar thermochronometry of Martian meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *74*(23), 6900–6920.

Chakraborty, S. (1997). Rates and mechanisms of Fe-Mg interdiffusion in olivine at 980–1300 C. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *102*(B6), 12317–12331.

Chakraborty, S. (2008). Diffusion in Solid Silicates: A Tool to Track Timescales of Processes Comes of Age. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *36*(1), 153–190. https://doi.org/10.1146/annurev.earth.36.031207.124125

Chamorro, E. M., Brooker, R. A., Wartho, J.-A., Wood, B. J., Kelley, S. P., & Blundy, J. D. (2002). Ar and K partitioning between clinopyroxene and silicate melt to 8 GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *66*(3), 507–519.

Chase, C. G. (1981). Oceanic island Pb: two-stage histories and mantle evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, *52*(2), 277–284.

Cherniak, D. J., & Watson, E. B. (2012). Diffusion of helium in olivine at 1atm and 2.7GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *84*, 269–279. https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.01.042

Class, C., Goldstein, S. L., Stute, M., Kurz, M. D., & Schlosser, P. (2005). Grand Comore Island: a well-constrained “low 3 He/4 He” mantle plume. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *233*(3), 391–409.

Coltice, N., Moreira, M., Hernlund, J., & Labrosse, S. (2011). Crystallization of a basal magma ocean recorded by helium and neon. *Earth and Planetary Science Letters*, *308*(1), 193–199.

Coltice, N., & Schmalzl, J. (2006). Mixing times in the mantle of the early Earth derived from 2-D and 3-D numerical simulations of convection. *Geophysical Research Letters*, *33*(23).

Craig, H., & Lupton, J. E. (1976). Primordial neon, helium, and hydrogen in oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, *31*(3), 369–385.

Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion: 2d Ed*. Clarendon Press.

Davies, G. F. (1999). Geophysically constrained mantle mass flows and the 40 Ar budget: a degassed lower mantle? *Earth and Planetary Science Letters*, *166*(3), 149–162.

De Kloe, R., Drury, M. R., & Van Roermund, H. L. M. (2000). Evidence for stable grain boundary melt films in experimentally deformed olivine-orthopyroxene rocks. *Physics and Chemistry of Minerals*, *27*(7), 480–494.

Demouchy, S., & Mackwell, S. (2006). Mechanisms of hydrogen incorporation and diffusion in iron-bearing olivine. *Physics and Chemistry of Minerals*, *33*(5), 347–355.

Demouchy, S. (2010a). Diffusion of hydrogen in olivine grain boundaries and implications for the survival of water-rich zones in the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, *295*(1–2), 305–313. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.04.019

Demouchy, S. (2010b). Hydrogen diffusion in spinel grain boundaries and consequences for chemical homogenization in hydrous peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *160*(6), 887–898. https://doi.org/10.1007/s00410-010-0512-4

Demouchy, S., Mainprice, D., Tommasi, A., Couvy, H., Barou, F., Frost, D. J., & Cordier, P. (2011). Forsterite to wadsleyite phase transformation under shear stress and consequences for the Earth's mantle transition zone. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, *184*(1), 91–104.

Demouchy, S., Mussi, A., Barou, F., Tommasi, A., & Cordier, P. (2014). Viscoplasticity of polycrystalline olivine experimentally deformed at high pressure and 900 C. *Tectonophysics*, *623*, 123–135.

Demouchy, S., & Bolfan-Casanova, N. (2016). Distribution and transport of hydrogen in the lithospheric mantle: A review. *Lithos*, *240*, 402–425.

Dohmen, R. (2008). A new experimental thin film approach to study mobility and partitioning of elements in grain boundaries: Fe-Mg exchange between olivines mediated by transport through an inert grain boundary. *American Mineralogist*, *93*(5–6), 863–874. https://doi.org/10.2138/am.2008.2671

Dohmen, R., & Chakraborty, S. (2003). Mechanism and kinetics of element and isotopic exchange mediated by a fluid phase. *Am. Miner.*, *88*(8–9), 1251–1270.

Dohmen, R., & Chakraborty, S. (2007). Fe–Mg diffusion in olivine II: point defect chemistry, change of diffusion mechanisms and a model for calculation of diffusion coefficients in natural olivine. *Physics and Chemistry of Minerals*, *34*(6), 409–430.

Dohmen, R., & Milke, R. (2010). Diffusion in Polycrystalline Materials: Grain Boundaries, Mathematical Models, and Experimental Data. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *72*(1), 921–970. https://doi.org/10.2138/rmg.2010.72.21

Doukhan, N., Doukhan, J.-C., Ingrin, J., Jaoul, O., & Raterron, P. (1993). Early partial melting in pyroxenes. *Am. Miner.*, *78*(11–12), 1246–1256.

Drury, M. R., Gerald, F., & John, D. (1996). Grain boundary melt films in an experimentally deformed olivine-orthopyroxene rock: Implications for melt distribution in upper mantle rocks. *Geophysical Research Letters*, *23*(7), 701–704.

Dupré, B., & Allègre, C. J. (1983). Pb–Sr isotope variation in Indian Ocean basalts and mixing phenomena. *Nature*, *303*(5913), 142–146.

Eisele, J., Sharma, M., Galer, S. J. G., Blichert-Toft, J., Devey, C. W., & Hofmann, A. W. (2002). The role of sediment recycling in EM-1 inferred from Os, Pb, Hf, Nd, Sr isotope and trace element systematics of the Pitcairn hotspot. *Earth and Planetary Science Letters*, *196*(3–4), 197–212. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00601-X

Farla, R. J. M., Kokkonen, H., Gerald, J. D. F., Barnhoorn, A., Faul, U. H., & Jackson, I. (2011). Dislocation recovery in fine-grained polycrystalline olivine. *Physics and Chemistry of Minerals*, *38*(5), 363–377.

Farley, K. A. (1995). Rapid cycling of subducted sediments into the Samoan mantle plume. *Geology*, *23*(6), 531–534.

Farley, K. A., Basu, A. R., & Nilsson, K. (1991). Geochemistry and isotopic composition of Guadalupe Island lavas and ultramafic xenoliths. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union*, *72*(500), 2509–2517.

Farley, K. A., Natland, J. H., & Craig, H. (1992). Binary mixing of enriched and undegassed (primitive?) mantle components (He, Sr, Nd, Pb) in Samoan lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, *111*(1), 183–199.

Farley, K. A., Maier-Reimer, E., Schlosser, P., & Broecker, W. S. (1995). Constraints on mantle 3He fluxes and deep-sea circulation from an oceanic general circulation model. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *100*(B3), 3829–3839.

Farver, J. R., & Yund, R. A. (1991). Measurement of oxygen grain boundary diffusion in natural, fine-grained, quartz aggregates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *55*(6), 1597–1607. https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90131-N

Farver, J. R., & Yund, R. A. (1995). Interphase boundary diffusion of oxygen and potassium in K-feldspar/quartz aggregates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *59*(18), 3697–3705. https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00274-4

Farver, J. R., & Yund, R. a. (1996). Volume and grain boundary diffusion of calcium in natural and hot-pressed calcite aggregates. *Contrib. Mineral. Petrol.*, *123*(1), 77–91.

Farver, J. R., & Yund, R. A. (1998). Oxygen grain boundary diffusion in natural and hot-pressed calcite aggregates. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *161*(1–4), 189–200.

Farver, J. R., Yund, R. A., & Rubie, D. C. (1994). Magnesium grain boundary diffusion in forsterite aggregates at 1000°-1300°C and 0.1 MPa to 10 GPa. *Journal of Geophysical Research*, *99*(94), 19809–19819. https://doi.org/10.1029/94JB01250

Fisher, D. E. (1983). Rare gases from the undepleted mantle? *Nature*, *305*(5932), 298–300.

Fechtig, H., & Kalbitzer, S. (1966). The Diffusion of Argon in Potassium-Bearing Solids. *Potassium Argon Dating*.

Futagami, T., Ozima, M., Nagal, S., & Aoki, Y. (1993). Experiments on thermal release of implanted noble gases from minerals and their implications for noble gases in lunar soil grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *57*(13), 3177–3194. https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90302-D

Gautheron, C., & Moreira, M. (2002). Helium signature of the subcontinental lithospheric mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, *199*(1), 39–47.

Gautheron, C., Moreira, M., & Allègre, C. (2005). He, Ne and Ar composition of the European lithospheric mantle. *Chemical Geology*, *217*(1), 97–112.

Georgen, J. E., Kurz, M. D., Dick, H. J. B., & Lin, J. (2003). Low 3 He/4 He ratios in basalt glasses from the western Southwest Indian Ridge (10°-24° E). *Earth and Planetary Science Letters*, *206*(3), 509–528.

Graham, D. W., Humphris, S. E., Jenkins, W. J., & Kurz, M. D. (1992). Helium isotope geochemistry of some volcanic rocks from Saint Helena. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *110*(1–4), 121–131.

Graham, D. W., Castillo, P. R., Lupton, J. E., & Batiza, R. (1996). Correlated He and Sr isotope ratios in South Atlantic near-ridge seamounts and implications for mantle dynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, *144*(3), 491–503.

Graham, D. W., Lupton, J. E., Spera, F. J., & Christie, D. M. (2001). Upper-mantle dynamics revealed by helium isotope variations along the southeast Indian ridge. *Nature*, *409*(6821), 701.

Grand, S. P., van der Hilst, R. D., & Widiyantoro, S. (1997). High resolution global tomography: a snapshot of convection in the Earth. *Geological Society of America Today*, *7*(4).

Hanan, B. B., Bilchert-Toft, J., Pyle, D. G., & Christie, D. M. (2004). Contrasting origins of the upper mantle revealed by hafnium and lead isotopes from the Southeast Indian Ridge. *Nature*, *432*(7013), 91.

Hanan, B. B., & Graham, D. W. (1996). Lead and helium isotope evidence from oceanic basalts for a common deep source of mantle plumes. *Science*, *272*(5264), 991.

Harrison, L. G. (1961). Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides. *Transactions of the Faraday Society*, *57*, 1191. https://doi.org/10.1039/tf9615701191

Harrison, T. M., & Lovera, O. M. (2014). The multi-diffusion domain model: past, present and future. *Geological Society, London, Special Publications*, *378*(1), 91–106.

Hart, E. W. (1957). On the role of dislocations in bulk diffusion. *Acta Metallurgica*, *5*(10), 597. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(57)90127-X

Hart, S. R. (1984a). A large-scale isotope anomaly in the Southern Hemisphere mantle. *Nature*, *309*(5971), 753–757.

Hart, S. R. (1984b). He diffusion in olivine. *Earth and Planetary Science Letters*, *70*(2), 297–302. https://doi.org/10.1016/0012-821X(84)90014-1

Hart, S. R., Hauri, E. H., Oschmann, L. A., & Whitehead, J. A. (1992). Mantle plumes and entrainment: isotopic evidence. *Science*, *256*(5056), 517.

Hart, S. R., Kurz, M. D., & Wang, Z. (2008). Scale length of mantle heterogeneities : Constraints from helium diffusion, *269*, 508–517. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.03.010

Hayden, L. a, & Watson, E. B. (2007). A diffusion mechanism for core-mantle interaction. *Nature*, *450*(7170), 709–711. https://doi.org/10.1038/nature06380

Heber, V. S., Brooker, R. A., Kelley, S. P., & Wood, B. J. (2007). Crystal–melt partitioning of noble gases (helium, neon, argon, krypton, and xenon) for olivine and clinopyroxene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *71*(4), 1041–1061.

Herzig, Chr., Geise, J., & Mishin, Y.M. (1993). Grain Boundary Diffusion and Graind Boundary Segregation of Tellurium in Silver. *Acta Metall. Mater.*, *41*(6), 1683–1691.

Herzig, C., & Divinski, S. V. (2003). Grain Boundary Diffusion in Metals: Recent Developments. *Materials Transaction*, *44*(1), 14–27. https://doi.org/10.2320/matertrans.44.14

Herzig, C., & Mishin, Y. (2005). Grain boundary diffusion in metals. *Diffusion in Condensed Matter SE - 8*, 337–366. https://doi.org/10.1007/3-540-30970-5_8

Hilton, D. R., McMurtry, G. M., & Kreulen, R. (1997). Evidence for extensive degassing of the Hawaiian mantle plume from helium-carbon relationships at Kilauea volcano. *Geophysical Research Letters*, *24*(23), 3065–3068.

Hilton, D. R., Grönvold, K., Macpherson, C. G., & Castillo, P. R. (1999). Extreme 3 He/4 He ratios in northwest Iceland: constraining the common component in mantle plumes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *173*(1), 53–60.

Hiraga, T., Anderson, I. M., & Kohlstedt, D. L. (2003). Chemistry of grain boundaries in mantle rocks. *American Mineralogist*, *88*(7), 1015–1019. https://doi.org/10.1038/nature02259

Hiraga, T., Anderson, I. M., & Kohlstedt, D. L. (2004). Grain boundaries as reservoirs of incompatible elements in the Earth's mantle. *Nature*, *427*(6976), 699–703. https://doi.org/10.1038/nature02259

Hiraga, T., Anderson, I., Zimmerman, M., Mei, S., & Kohlstedt, D. (2002). Structure and chemistry of grain boundaries in deformed, olivine + basalt and partially molten lherzolite aggregates: evidence of melt-free grain boundaries. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *144*(2), 163–175. https://doi.org/10.1007/s00410-002-0394-1

Hiraga, T., & Kohlstedt, D. L. (2007). Equilibrium interface segregation in the diopside-forsterite system I: Analytical techniques, thermodynamics, and segregation characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *71*(5), 1266–1280. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.11.019

Hiraga, T., & Kohlstedt, D. L. (2009). Systematic distribution of incompatible elements in mantle peridotite: Importance of intra- and inter-granular melt-like components. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *158*(2), 149–167. https://doi.org/10.1007/s00410-009-0375-8

Hiraga, T., Tachibana, C., Ohashi, N., & Sano, S. (2010). Grain growth systematics for forsterite ± enstatite aggregates : Effect of lithology on grain size in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *291*(1–4), 10–20.

Hiyagon, H., & Ozima, M. (1986). Partition of noble gases between olivine and basalt melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *50*(9), 2045–2057.

Hiyagon, H., Ozima, M., Marty, B., Zashu, S., & Sakai, H. (1992). Noble gases in submarine glasses from mid-oceanic ridges and Loihi seamount: constraints on the early history of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *56*(3), 1301–1316.

Hofmann, A. W., & Hart, S. R. (1978). An assessment of local and regional isotopic equilibrium in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *38*(1), 44–62.

Hofmann, A. W., White, W. M., & Whitford, D. J. (1978). Geochemical constraints on mantle models: the case for a layered mantle, Carnegie Inst. *Washington Yearb*, *77*, 548–562.

Hofmann, A. W. (2003). Sampling mantle heterogeneity through oceanic basalts: isotopes and trace elements. *Treatise on Geochemistry*, *2*, 568.

Hofmann, A. W., & White, W. M. (1980). The role of subducted oceanic crust in mantle evolution. *Year Book Carnegie Inst. Washington*, *79*, 477–483.

Hofmann, A. W., & White, W. M. (1982). Mantle plumes from ancient oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, *57*(2), 421–436.

Holland, G., & Ballentine, C. J. (2006). Seawater subduction controls the heavy noble gas composition of the mantle. *Nature*, *441*(7090), 186.

Holland, G., Cassidy, M., & Ballentine, C. J. (2009). Meteorite Kr in Earth's mantle suggests a late accretionary source for the atmosphere. *Science*, *326*(5959), 1522–1525.

Honda, M., McDougall, I., Patterson, D. B., Doulgeris, A., & Clague, D. A. (1993). Noble gases in submarine pillow basalt glasses from Loihi and Kilauea, Hawaii: a solar component in the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *57*(4), 859–874.

Honda, M., & Patterson, D. B. (1999). Systematic elemental fractionation of mantle-derived helium, neon, and argon in mid-oceanic ridge glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *63*(18), 2863–2874.

Honda, M., & Woodhead, J. D. (2005). A primordial solar-neon enriched component in the source of EM-I-type ocean island basalts from the Pitcairn Seamounts, Polynesia. *Earth and Planetary Science Letters*, *236*(3), 597–612.

Hopp, J., & Trieloff, M. (2005). Refining the noble gas record of the Réunion mantle plume source: Implications on mantle geochemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, *240*(3), 573–588.

Irifune, T., & Ringwood, A. E. (1993). Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600–800 km in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, *117*(1–2), 101–110.

Ita, J., & Stixrude, L. (1992). Petrology, elasticity, and composition of the mantle transition zone. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *97*(B5), 6849–6866.

Jackson, C. R. M., Parman, S. W., Kelley, S. P., & Cooper, R. F. (2013). Constraints on light noble gas partitioning at the conditions of spinel-peridotite melting. *Earth and Planetary Science Letters*, *384*, 178–187.

Jambon, A., Weber, H., & Braun, O. (1986). Solubility of He, Ne, Ar, Kr and Xe in a basalt melt in the range 1250–1600 C. Geochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *50*(3), 401–408.

Jaoul, O., Houlier, B., Cheraghmakani, M., Pichon, R., & Liebermann, R. C. (1987). Surface destabilization and laboratory-induced non-stoichiometry in San Carlos olivine. *Phys. Chem. Miner.*, *15*(1), 41–53.

Joesten, R. (1991). Grain-boundary diffusion kinetics in silicate and oxide minerals. In *Diffusion, atomic ordering, and mass transport* (pp. 345–395). Springer.

Johnson, K., Dick, H. J. B., & Shimizu, N. (1990). Melting in the oceanic upper mantle: an ion microprobe study of diopsides in abyssal peridotites. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *95*(B3), 2661–2678.

Kaneoka, I., Takaoka, N., & Clague, D. A. (1983). Noble gas systematics for coexisting glass and olivine crystals in basalts and dunite xenoliths from Loihi Seamount. *Earth and Planetary Science Letters*, *66*, 427–437.

Katsura, T., Yamada, H., Nishikawa, O., Song, M., Kubo, A., Shinmei, T., … Walter, M. J. (2004). Olivine-wadsleyite transition in the system (Mg, Fe) 2SiO4. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *109*(B2).

Kempton, P. D., Pearce, J. A., Barry, T. L., Fitton, J. G., Langmuir, C., & Christie, D. M. (2002). Sr-Nd-Pb-Hf isotope results from ODP Leg 187: Evidence for mantle dynamics of the Australian-Antarctic discordance and origin of the Indian MORB source. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *3*(12), 1–35.

Kendrick, M. a., Scambelluri, M., Honda, M., & Phillips, D. (2011). High abundances of noble gas and chlorine delivered to the mantle by serpentinite subduction. *Nature Geoscience*, *4*(11), 807–812. https://doi.org/10.1038/ngeo1270

Kish, L., & Cuney, M. (1981). Uraninite-albite veins from the Mistamisk Valley of the Labrador Trough, Quebec. *Mineralogical Magazine*, *44*(336), 471–483.

Klein, E. M., Langmuir, C. H., Zindler, A., Staudigel, H., & Hamelin, B. (1988). Isotope evidence of a mantle convection boundary at the Australian-Antarctic Discordance. *Nature*, *333*(6174), 623–629.

Kohlstedt, D. L. (1990). Chemical Analysis of Grain Boundaries in an Olivine-Basalt Aggregate Using High-Resolution, Analytical Electron Microscopy. *The Brittle-Ductile Transition in Rocks*, 211–218.

Kumagai, H., Dick, H. J. B., & Kaneoka, I. (2003). Noble gas signatures of abyssal gabbros and peridotites at an Indian Ocean core complex. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *4*(12).

Kunz, J. (1999). Is there solar argon in the Earth's mantle? *Nature*, *399*(6737), 649.

Kunz, J., Falter, M., & Jessberger, E. K. (1997). Shocked meteorites: Argon-40-argon-39 evidence for multiple impacts. *Meteoritics & Planetary Science*, *32*(5), 647–670.

Kunz, J., Staudacher, T., & Allègre, C. J. (1998). Plutonium-fission xenon found in Earth's mantle. *Science*, *280*(5365), 877–880.

Kurz, M. D., Curtice, J., Fornari, D., Geist, D., & Moreira, M. (2009a). Primitive neon from the center of the Galapagos hotspot. *Earth and Planetary Science Letters*, *286*(1), 23–34.

Kurz, M. D., Jenkins, W. J., & Hart, S. R. (1982). Helium isotopic systematics of oceanic islands and mantle heterogeneity. *Nature*, *297*(5861), 43–47.

Kurz, M. D., Jenkins, W. J., Hart, S. R., & Clague, D. (1983). Helium isotopic variations in volcanic rocks from Loihi Seamount and the Island of Hawaii. *Earth and Planetary Science Letters*, *66*, 388–406.

Kurz, M. D., Curtice, J., Lott, D. E., & Solow, A. (2004). Rapid helium isotopic variability in Mauna Kea shield lavas from the Hawaiian Scientific Drilling Project. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *5*(4).

Kurz, M. D., Warren, J. M., & Curtice, J. (2009b). Mantle deformation and noble gases: Helium and neon in oceanic mylonites. *Chemical Geology*, *266*(1–2), 10–18. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.12.018

Labrosse, S., Hernlund, J. W., & Coltice, N. (2007). A crystallizing dense magma ocean at the base of the Earth's mantle. *Nature*, *450*(7171), 866.

Laporte, D., Toplis, M. J., Seyler, M., & Devidal, J.-L. (2004). A new experimental technique for extracting liquids from peridotite at very low degrees of melting: application to partial melting of depleted peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *146*(4), 463–484.

Lasaga, A. C. (1986). Metamorphic reaction rate laws and development of isograds. *Mineralogical Magazine*, *50*(September), 359–373. https://doi.org/10.1180/minmag.1986.050.357.02

Lee, J. K. W. (1995). Multipath diffusion in geochronology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, *120*(1), 60–82.

Lovera, O. M. (1992). Computer programs to model 40Ar/39Ar diffusion data from multidomain samples. *Computers & Geosciences*, *18*(7), 789–813.

Lovera, O. M., Richter, F. M., & Harrison, T. M. (1989). The 40Ar/39Ar thermochronometry for slowly cooled samples having a distribution of diffusion domain sizes. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *94*(B12), 17917–17935. https://doi.org/10.1029/JB094iB12p17917

Lupton, J. E. (1983). Terrestrial inert gases: Isotope tracer studies and clues to primordial components in the mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *11*(1), 371–414.

Lupton, J. E., & Craig, H. (1975). Excess 3He in oceanic basalts: evidence for terrestrial primordial helium. *Earth and Planetary Science Letters*, *26*(2), 133–139.

Lux, G. (1987). The behavior of noble gases in silicate liquids: solution, diffusion, bubbles and surface effects, with applications to natural samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *51*(6), 1549–1560.

Mackwell, S. J., Kohlstedt, D. L., & Paterson, M. S. (1985). The role of water in the deformation of olivine single crystals. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *90*(B13), 11319–11333.

Mackwell, S. J., & Kohlstedt, D. L. (1990). Diffusion of hydrogen in olivine: implications for water in the mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *95*(B4), 5079–5088.

Mahoney, J. J., Natland, J. H., White, W. M., Poreda, R., Bloomer, S. H., Fisher, R. Lo, & Baxter, A. N. (1989). Isotopic and geochemical provinces of the western Indian Ocean spreading centers. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *94*(B4), 4033–4052.

Mahoney, J. J., Sinton, J. M., Kurz, M. D., Macdougall, J. D., Spencer, K. J., & Lugmair, G. W. (1994). Isotope and trace element characteristics of a super-fast spreading ridge: East Pacific Rise, 13–23 S. *Earth and Planetary Science Letters*, *121*(1–2), 173–193.

Maier, J. (2004). *Physical chemistry of ionic materials: ions and electrons in solids*. John Wiley & Sons.

Marrocchi, Y., Burnard, P. G., Hamilton, D., Colin, A., Pujol, M., Zimmermann, L., & Marty, B. (2009). Neon isotopic measurements using high-resolution, multicollector noble gas mass spectrometer: HELIX-MC. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *10*(4).

Marty, B., & Lussiez, P. (1994). Constraints on rare gas partition coefficients from analysis of olivine-glass from a picritic mid-ocean ridge basalt. *Chemical Geology*, *112*(1–2), 122–127.

Marty, B., & Tolstikhin, I. N. (1998). CO 2 fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes. *Chemical Geology*, *145*(3), 233–248.

Masaaki, O. (1980). The Ronda Peridotite: Garnet-, Spinel-, and Plagioclase-Lherzolite Facies and the PT Trajectories of a High-Temprature Mantle Intrusion. *Journal of Petrology*, *21*(3), 533–572.

Matsumoto, T., Honda, M., Mcdougall, I., & O'Reilly, S. Y. (1998). Noble gases in anhydrous lherzolites from the Newer Volcanics, southeastern Australia: a MORB-like reservoir in the subcontinental mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *62*(14), 2521–2533.

Matsumoto, T., Honda, M., McDougall, I., O'Reilly, S. Y., Norman, M., & Yaxley, G. (2000). Noble gases in pyroxenites and metasomatised peridotites from the Newer Volcanics, southeastern Australia: implications for mantle metasomatism. *Chemical Geology*, *168*(1), 49–73.

McCaig, A., Covey-Crump, S. J., Ismaïl, W. Ben, & Lloyd, G. E. (2007). Fast diffusion along mobile grain boundaries in calcite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, *153*(2), 159–175.

McCammon, C. (2005). The paradox of mantle redox. *Science*, *308*(5723), 807–808.

McDonough, W. F., & Rudnick, R. L. (1998). Mineralogy and composition of the upper mantle. *Reviews in Mineralogy*, *37*, 139–164.

McDonough, W. F., & Sun, S. s. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, *120*(3–4), 223–253. https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4

McDougall, I., & Harrison, T. M. (1999). Geochronology and Thermochronology by the 40Ar/39Ar Method. Oxford University Press on Demand

McKenzie, D., & O'nions, R. K. (1983). Mantle reservoirs and ocean island basalts. *Nature*, *301*(5897), 229–231.

McLean, D., & Maradudin, A. (1958). Grain boundaries in metals. AIP.

Mishin, Y., & Herzig, C. (1995). Diffusion in fine-grained materials: Theoretical aspects and experimental possibilities. *Nanostructured Materials*, *6*(5–8), 859–862. https://doi.org/10.1016/0965-9773(95)00195-6

Mishin, Y., & Herzig, C. (1999). Grain boundary diffusion: recent progress and future research. *Materials Science and Engineering: A*, *260*(1–2), 55–71. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00978-2

Moreira, M. (2013). Noble gas constraints on the origin and evolution of Earth's volatiles. *Geochemical Perspectives*, *2*(2), 229–230.

Moreira, M. A., & Kurz, M. D. (2013). Noble gases as tracers of mantle processes and magmatic degassing. In *The Noble Gases as Geochemical Tracers* (pp. 371–391). Springer.

Moreira, M., Blusztajn, J., Curtice, J., Hart, S., Dick, H., & Kurz, M. D. (2003). He and Ne isotopes in oceanic crust: implications for noble gas recycling in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, *216*(4), 635–643.

Moreira, M., Doucelance, R., Kurz, M. D., Dupré, B., & Allègre, C. J. (1999). Helium and lead isotope geochemistry of the Azores Archipelago. *Earth and Planetary Science Letters*, *169*(1), 189–205.

Moreira, M., Kunz, J., & Alle, C. (1998). Rare Gas Systematics in Popping Rock : Isotopic and Elemental Compositions in the Upper Mantle, *279*(February), 20–23.

Moreira, M., & Raquin, A. (2007). The origin of rare gases on Earth: The noble gas "subduction barrier"revisited. *Comptes Rendus Geoscience*, *339*(14), 937–945.

Moreira, M., Staudacher, T., Sarda, P., Schilling, J.-G., & Allègre, C. J. (1995). A primitive plume neon component in MORB: the Shona ridge-anomaly, South Atlantic (51–52 S). *Earth and Planetary Science Letters*, *133*(3–4), 367–377.

Mortlock, A. J. (1960). The effect of segregation on the solute diffusion enhancement due to the presence of dislocations. *Acta Metallurgica*, *8*(2), 132–134.

Mukhopadhyay, S. (2012). Early differentiation and volatile accretion recorded in deep-mantle neon and xenon. *Nature*, *486*(7401), 101–104.

Murakami, M., Hirose, K., Kawamura, K., Sata, N., & Ohishi, Y. (2004). Post-perovskite phase transition in MgSiO3. *Science*, *304*(5672), 855–858.

Nakamura, A., & Schmalzried, H. (1983). On the nonstoichiometry and point defects of olivine. *Phys. Chem. Miner.*, *10*(1), 27–37.

Othman, D. Ben, White, W. M., & Patchett, J. (1989). The geochemistry of marine sediments, island arc magma genesis, and crust-mantle recycling. *Earth and Planetary Science Letters*, *94*(1–2), 1–21.

Ozima, M. (1994). Noble gas state in the mantle. *Reviews of Geophysics*, *32*(4), 405–426.

Padrón-Navarta, J. A., Hermann, J., & O'Neill, H. S. C. (2014). Site-specific hydrogen diffusion rates in forsterite. *Earth and Planetary Science Letters*, *392*, 100–112.

Parai, R., Mukhopadhyay, S., & Lassiter, J. C. (2009). New constraints on the HIMU mantle from neon and helium isotopic compositions of basalts from the Cook–Austral Islands. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *277*(1), 253–261.

Parai, R., Mukhopadhyay, S., & Standish, J. J. (2012). Heterogeneous upper mantle Ne, Ar and Xe isotopic compositions and a possible Dupal noble gas signature recorded in basalts from the Southwest Indian Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, *359*, 227–239.

Parman, S. W., Kurz, M. D., Hart, S. R., & Grove, T. L. (2005). Helium solubility in olivine and implications for high 3He/4He in ocean island basalts. *Nature*, *437*(7062), 1140–1143.

Paterson, M. S. (1990). Rock deformation experimentation. *The Brittle-Ductile Transition in Rocks*, 187–194.

Piazolo, S., La Fontaine, A., Trimby, P., Harley, S., Yang, L., Armstrong, R., & Cairney, J.M. (2016). Deformation-induced trace element redistribution in zircon revealed using atom probe tomography. *Nature Communications*, *7*.

Plank, T., & Langmuir, C. H. (1998). The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chemical Geology*, *145*(3–4), 325–394. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00150-2

Porcelli, D., & Halliday, A. N. (2001). The core as a possible source of mantle helium. *Earth and Planetary Science Letters*, *192*(1), 45–56.

Porcelli, D., & Wasserburg, G. J. (1995). Mass transfer of xenon through a steady-state upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *59*(10), 1991–2007.

Poreda, R. J., & Farley, K. A. (1992). Rare gases in Samoan xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters*, *113*(1–2), 129–144.

Poreda, R., Schilling, J. G., & Craig, H. (1986). Helium and hydrogen isotopes in ocean-ridge basalts north and south of Iceland. *Earth and Planetary Science Letters*, *78*(1), 1–17.

Pyle, D. G., Christie, D. M., & Mahoney, J. J. (1992). Resolving an isotopic boundary within the Australian-Antarctic Discordance. *Earth and Planetary Science Letters*, *112*(1–4), 161–178.

Raquin, A., & Moreira, M. (2009). Atmospheric 38 Ar/36 Ar in the mantle: implications for the nature of the terrestrial parent bodies. *Earth and Planetary Science Letters*, *287*(3), 551–558.

Raquin, A., Moreira, M. A., & Guillon, F. (2008). He, Ne and Ar systematics in single vesicles: mantle isotopic ratios and origin of the air component in basaltic glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, *274*(1), 142–150.

Raterron, P., Bussod, G. Y., Doukhan, N., & Doukhan, J.-C. (1997). Early partial melting in the upper mantle: an AEM study of a lherzolite experimentally annealed at hypersolidus conditions. *Tectonophysics*, *279*(1–4), 79–91.

Raterron, P., Ingrin, J., Jaoul, O., Doukhan, N., & Elie, F. (1995). Early partial melting of diopside under high pressure. *Phys. Earth Planet. Inter.*, *89*(1–2), 77–88.

Recanati, A., Kurz, M. D., Warren, J. M., & Curtice, J. (2012). Helium distribution in a mantle shear zone from the Josephine Peridotite. *Earth and Planetary Science Letters*, *359*, 162–172.

Rehka, M., & Hofmann, A. W. (1997). Recycled ocean crust and sediment in Indian Ocean MORB. *Earth and Planetary Science Letters*, *147*(1), 93–106.

Reiners, P. W., & Farley, K. A. (1999). Helium diffusion and (U-Th)/He thermochronometry of titanite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *63*(22), 3845–3859. https://doi.org/10.1180/minmag.1998.62A.2.318

Reiners, P. W., Spell, T. L., Nicolescu, S., & Zanetti, K. A. (2004). Zircon (U-Th)/He thermochronometry: He diffusion and comparisons with 40Ar/39Ar dating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *68*(8), 1857–1887. https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.021

Rison, W., & Craig, H. (1983). Helium isotopes and mantle volatiles in Loihi Seamount and Hawaiian Island basalts and xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters*, *66*, 407–426.

Rudnick, R. L., & Fountain, D. M. (1995). Nature and composition of the continental crust: a lower crustal perspective. *Reviews of Geophysics*, *33*(3), 267–309.

Sang, H. Q., Wang, S. S., & Qiu, J. (1996). The 40Ar/39Ar ages of pyroxene, hornblende and plagioclase in Taipingzhai granulites in Qianxi County, Hebei Province and their geological implications. *Acta Petrologica Sinica*, *12*(4), 390–400.

Sarda, P., Moreira, M., Staudacher, T., Schilling, J., & Allègre, C. J. (2000). Rare gas systematics on the southernmost Mid-Atlantic Ridge: Constraints on the lower mantle and the Dupal source. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *105*(B3), 5973–5996.

Sarda, P., Staudacher, T., & Allègre, C. J. (1988). Neon isotopes in submarine basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, *91*(1), 73–88.

Schwartzman, D. W., & Giletti, B. J. (1977). Argon diffusion and absorption studies of pyroxenes from the Stillwater complex, Montana. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *60*(2), 143–159.

Shuster, D. L., Farley, K. A., Sisterson, J. M., & Burnett, D. S. (2004). Quantifying the diffusion kinetics and spatial distributions of radiogenic 4He in minerals containing proton-induced 3He. *Earth and Planetary Science Letters*, *217*(1–2), 19–32. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00594-6

Smye, A. J., Jackson, C. R. M., Konrad-Schmolke, M., Hesse, M. A., Parman, S. W., Shuster, D. L., & Ballentine, C. J. (2017). Noble gases recycled into the mantle through cold subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, *471*, 65–73.

Staudacher, T., & Allègre, C. J. (1988). Recycling of oceanic crust and sediments: the noble gas subduction barrier. *Earth and Planetary Science Letters*, *89*(2), 173–183.

Staudacher, T., Sarda, P., Richardson, S. H., Allègre, C. J., Sagna, I., & Dmitriev, L. V. (1989). Noble gases in basalt glasses from a Mid-Atlantic Ridge topographic high at 14 N: geodynamic consequences. *Earth and Planetary Science Letters*, *96*(1–2), 119–133.

Stixrude, L., & Lithgow-Bertelloni, C. (2007). Influence of phase transformations on lateral heterogeneity and dynamics in Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, *263*(1), 45–55.

Stuart, F. M., Lass-Evans, S., Fitton, J. G., & Ellam, R. M. (2003). High 3He/4He ratios in picritic basalts from Baffin Island and the role of a mixed reservoir in mantle plumes. *Nature*, *424*(6944), 57–59.

Su, Y. J. (2002). Mid-ocean ridge basalt trace element systematics: Constraints from database management, ICP-MS analyses, global data compilation and petrologic modeling. *New York: Columbia University*.

Sun, S.-S., & McDonough, W. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London, Special Publications*, *42*(1), 313–345.

Sundberg, M., & Cooper, R. F. (2008). Crystallographic preferred orientation produced by diffusional creep of harzburgite: Effects of chemical interactions among phases during plastic flow. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *113*(B12).

Sutton, A. P., & Balluffi, R. W. (1995). Interfaces in crystalline materials.

Tackley, P. J. (1998). Three-Dimensional Simulations of Mantle Convection with a Thermo-Chemical Basal Boundary Layer: D ″? *The Core-Mantle Boundary Region*, 231–253.

Takahashi, E., & Ito, E. (1987). Mineralogy of mantle peridotite along a model geotherm up to 700 km depth. *High-Pressure Research in Mineral Physics: A Volume in Honor of Syun-Iti Akimoto*, 427–437.

Thomas, J. B., Cherniak, D. J., & Watson, E. B. (2008). Lattice diffusion and solubility of argon in forsterite, enstatite, quartz and corundum. *Chemical Geology*, *253*(1–2), 1–22. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.03.007

Thoraval, C., & Demouchy, S. (2014). Numerical models of ionic diffusion in one and three dimensions: application to dehydration of mantle olivine. *Physics and Chemistry of Minerals*, *41*(9), 709–723.

Tolstikhin, I., Kamensky, I., Tarakanov, S., Kramers, J., Pekala, M., Skiba, V., Novikov, D. (2010). Noble gas isotope sites and mobility in mafic rocks and olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *74*(4), 1436–1447. https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.11.001

Trieloff, M., Falter, M., & Jessberger, E. K. (2003). The distribution of mantle and atmospheric argon in oceanic basalt glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *67*(6), 1237–1253.

Trieloff, M., Kunz, J., & Allègre, C. J. (2002). Noble gas systematics of the Réunion mantle plume source and the origin of primordial noble gases in Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, *200*(3), 297–313.

Trieloff, M., Kunz, J., Clague, D. A., Harrison, D., & Allègre, C. J. (2000). The nature of pristine noble gases in mantle plumes. *Science*, *288*(5468), 1036–1038.

Trull, T. W., & Kurz, M. D. (1993). Experimental measurements of 3He and 4He mobility in olivine and clinopyroxene at magmatic temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *57*(6), 1313–1324. https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90068-8

Trull, T. W., Kurz, M. D., & Jenkins, W. J. (1991). Diffusion of cosmogenic3He in olivine and quartz: implications for surface exposure dating. *Earth and Planetary Science Letters*, *103*(1–4), 241–256.

Tucker, J. M., Mukhopadhyay, S., & Schilling, J.-G. (2012). The heavy noble gas composition of the depleted MORB mantle (DMM) and its implications for the preservation of heterogeneities in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, *355*, 244–254.

Valbracht, P. J., Staudacher, T., Malahoff, A., & Allègre, C. J. (1997). Noble gas systematics of deep rift zone glasses from Loihi Seamount, Hawaii. *Earth and Planetary Science Letters*, *150*(3), 399–411.

Van Orman, J. A., Fei, Y., Hauri, E. H., & Wang, J. (2003). Diffusion in MgO at high pressures: Constraints on deformation mechanisms and chemical transport at the core-mantle boundary. *Geophysical Research Letters*, *30*(2).

Vaughan, P. J., & Kohlstedt, D. L. (1982). Distribution of the glass phase in hot-pressed, olivine-basalt aggregates: An electron microscopy study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *81*(4), 253–261.

Verniani, F. (1966). The total mass of the Earth's atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, *71*(2), 385–391.

Wang, K., Brodholt, J., & Lu, X. (2015). Helium diffusion in olivine based on first principles calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *156*, 145–153.

Watson, E. B., Thomas, J. B., & Cherniak, D. J. (2007). 40Ar retention in the terrestrial planets. *Nature*, *449*(7160), 299.

Weirich, J. R., Isachsen, C. E., Johnson, J. R., & Swindle, T. D. (2010). Argon diffusion in pyroxene and albite. In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 41, p. 2137).

White, W. M. (1985). Sources of oceanic basalts: Radiogenic isotopic evidence. *Geology*, *13*(2), 115–118.

White, W. M., & Duncan, R. A. (1996). Geochemistry and Geochronology the of Society Islands - New Evidence for Deep Mantle Recycling. *Geophysical Monograph American Geophysical Union*, *95*, 183–206. https://doi.org/10.1029/GM095p0183

White, W. M., & Hofmann, A. W. (1982). Sr and Nd isotope geochemistry of oceanic basalts and mantle evolution. *Nature*, *296*(5860), 821–825.

Widom, E., & Shirey, S. B. (1996). Os isotope systematics in the Azores: implications for mantle plume sources. *Earth and Planetary Science Letters*, *142*(3–4), 451–465.

Wieler, R. (2002). Cosmic-ray-produced noble gases in meteorites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *47*(1), 125–170.

Woodhead, J. D. (1996). Extreme HIMU in an oceanic setting: the geochemistry of Mangaia Island (Polynesia), and temporal evolution of the Cook—Austral hotspot. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *72*(1–2), 1–19. https://doi.org/10.1016/0377-0273(96)00002-9

Yokochi, R., & Marty, B. (2004). A determination of the neon isotopic composition of the deep mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, *225*(1), 77–88.

Yoshino, T., Nishi, M., Matsuzaki, T., Yamazaki, D., & Katsura, T. (2008). Electrical conductivity of majorite garnet and its implications for electrical structure in the mantle transition zone. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, *170*(3), 193–200.

Zindler, A., & Hart, S. (1986). Chemical geodynamics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *14*(1), 493–571.

Liste des figures

Figure 1.1 : Structure interne de la Terre. La minéralogie du manteau en fonction de la profondeur y est représentée 6

Figure 1.2 : Abondances en éléments traces de 250 MORBs de la ride atlantique entre 40° S et 55° S d'après Hofmann, 2003. Chaque couleur représente un échantillon différent..... 7

Figure 1.3 : Rapports isotopiques du Sr-Nd (a), et du Pb-Nd (b) de MORBs provenant de trois bassins océaniques différents (de la ride atlantique, indienne et pacifique) d'après Hofmann (2003). 8

Figure 1.4 : Abondances des éléments traces dans des OIBs de type HIMU (Mangaia, Woodhead, 1996), de type EM-1 (Pitcairn, Eisele *et al.*, 2002), de type EM-2 (Tahaa, White & Duncan, 1996) et d'Hawaii (Hofmann, 2003). Les données pour la croûte continentale proviennent de Rudnick & Fountain (1995), celles des sédiments subductés (GLOSS) de Plank & Langmuir (1998) et celles des MORBs de Su (2002). D'après Hofmann (2003). 9

Figure 1.5 : Rapports isotopiques du Sr-Nd (a), et du Pb (b) pour les OIBs d'après les données obtenues sur la base de données GEOROC. D'après Hofmann (2003)..... 9

Figure 1.6 : Projection en trois dimensions des rapports isotopiques du Sr, Nd et Pb d'un grand nombre d'OIBs, provenant de Hart *et al.* (1992). D'après Hofmann (2003)..... 10

Figure 1.7 : Résumé des rapports isotopiques de l'He dans les MORBs et les différents types d'OIBs. Modifiée de Barfod *et al.* (1999)..... 13

Figure 1.8 : Représentation du rapport isotopique de l'He en fonction de la concentration en ^{4}He et histogramme des rapports isotopiques mesurés dans le SCLM. D'après Gautheron & Moreira (2002). Les concentrations sont données en cm^{3} de gaz dans les conditions normales de température et de pression par gramme et 1 ccSTP.g^{-1} = 1/24000 mol.g^{-1}. 15

Figure 1.9 : Evolution sur 1.5 Ga des profils de la concentration en ^{3}He (a), en ^{4}He (b), et du rapport isotopique ^{3}He/^{4}He (c) d'une croûte océanique plongeant dans un manteau appauvri de type MORB (DMM). Le diagramme (d) montre la moyenne du rapport ^{3}He/^{4}He d'un échantillonnage de taille variable centré sur une plaque plongeante de 1 et 5 km, après 0.5 et 1.5 Ga. D'après Hart *et al*. (2008) 16

Figure 1.10 : Schéma récapitulatif des contraintes sur les hétérogenéités mantelliques et la géodynamique du manteau apportées par l'hélium 17

Figure 1.11 : (a) Rapports isotopiques du Ne dans les MORBs (MORB line, déterminée par Sarda *et al.*, 1988) et dans les OIBs du Galapagos, d'Islande (Kurz, *et al.*, 2009a; Mukhopadhyay, 2012; Raquin & Moreira, 2009; Trieloff *et al.*, 2000) et de Loihi (Loihi line, déterminée par Valbracht *et al.*, 1997). (b) Rapport isotopique du Xe radiogénique dans les MORBs (Kunz *et al.*, 1998; Moreira *et al.*, 1998; Parai *et al.*, 2012; Tucker *et al.*, 2012) et dans les OIBs (Poreda & Farley, 1992; Valbracht *et al.*, 1997; Trieloff *et al.*, 2000, 2002; Raquin & Moreira, 2009; Mukhopadhyay, 2012). D'après Moreira, 2013..... 19

Figure 1.12 : (a) Exemple d'extrapolation d'un rapport isotopique du Xe fissiogénique dans les MORBs (en bleu, les données de Tucker *et al.*, 2012 ; en rouge, les données de Kunz *et al.*, 1998). Les gros points montrent les extrapolations pour le manteau pour un rapport $^{129}Xe/^{130}Xe$ de 8 correspondant à la valeur mantellique. (b) Xe dérivé de la fission de U et Pu dans la source des MORBs (Kunz *et al.*, 1998; Tucker *et al.*, 2012), d'Islande (Mukhopadhyay, 2012) et de l'air actuel. D'après Moreira (2013) 22

Figure 1.13 : Images prises au microscope électronique à transmission à haute résolution d'un joint de grain sec entre deux minéraux d'olivine d'après Hiraga *et al.* (2002) 23

Figure 1.14 : Profils de l'intensité des rayons X obtenus par analyse STEM/EDX d'élements majeurs et traces aux alentours d'un joint de grains d'olivine (situé à la distance 0). D'après Hiraga *et al.* (2004) 25

Figure 1.15 : Rapports de la quantité de gaz rare contenu dans les joints de grains sur celle dans la maille cristalline pour l'He (a et b) et pour l'Ar (c et d) obtenus dans les expériences de Baxter *et al.* (2007) pour 1350 (petit carré), 1450 (cercle), 1550 °C (grand carré) après une durée d'expérience <20 h (blanc), =20-20.5 h (gris), et >20.5 h (noir). D'après Baxter *et al.* (2007) 27

Figure 1.16 : Concentration en ^{4}He totale mesurée dans des mylonites en fonction de leur taille de grain (diminuant avec le degré de déformation) d'après (a) Kurz, *et al.* (2009b) et (b) Recanati *et al.* (2012) 28

Figure 1.17 : (a) Coefficients de partages des gaz rares entre le clinopyroxène et un liquide silicaté d'après les données de Hiyagon & Ozima (1986) montrées en carrés blancs, de Broadhurst *et al.* (1990, 1992) montrées en losanges blancs, et de Brooker *et al.* (2003) montrées en triangles noirs. D'après Brooker *et al.* (2003). (b) et (c) Coefficients de partage des gaz rares entre le clinopyroxène (b) ou l'olivine (c) et un liquide silicaté d'après les études indiquées. Modifié de Heber *et al.* (2007) 30

Figure 1.18 : Compilation des différents résultats obtenus pour la diffusion de l'He dans l'olivine, représentée dans un diagramme d'Arrhenius, modifié de Cherniak & Watson (2012) 34

Figure 1.19 : Schématisation d'un dégazage d'un domaine de multi-diffusion contenant deux domaines de taille différente. Evolution progressive de ce dégazage (de a à d) durant laquelle la concentration des différents domaines passe d'élevée (couleur noire) à faible (couleur grise). (e) Diagramme d'Arrhenius schématique produit par domaine de multi-diffusion contenant deux domaines de taille différente. D'après Harrison & Lovera (2014) 36

Figure 1.20 : Diagramme d'Arrhenius schématique des différents mécanismes de diffusion rencontrés dans un monocristal d'olivine pour l'inter-diffusion Fe-Mg. Les températures de transition entre chaque domaine (1 et 2) sont fixes d'une expérience à l'autre. Modifié de Chakraborty (2008)..... 37

Figure 1.21 : Diagramme d'Arrhenius des différentes diffusions ioniques dans l'olivine. Les diffusions de l'hydrogène dans les sites interstitiels (pp), dans les sites vacants métalliques du Mg (pv) et dans les joints de grains GB sont reportées. D'après Demouchy, non publié 38

Figure 1.22 : Représentation schématique des différents régimes cinétiques de diffusion obtenus dans les agrégats polycristalins en fonction de la longueur caractéristique de diffusion dans la maille cristalline. Modifié de Mishin & Herzig, (1995)..... 40

Figure 1.23 : Diagramme d'Arrhenius schématique des différents domaines de diffusion rencontrés dans des olivines polycristallines. Les températures de transition entre chaque domaine (1 et 2) dépendent du moment auquel les joints de grains ont été vidés. Les indices vol, GB et surf correspondent au volume, aux joints de grains et à la surface, respectivement. Modifié de Chakraborty (2008) 41

Figure 2.1 : Distribution de la taille de grain des échantillons RDPP1 (a), RDPC1 (b), et RDPC150 (c), obtenue par un granulomètre à diffraction laser 48

Figure 2.2 : Schéma représentatif de l'assemblage pour le frittage d'olivine à la presse Paterson..... 49

Figure 2.3 : Représentation schématique d'une presse Paterson avec zoom sur le container de l'échantillon. Modifié de Paterson (1990) 50

Figure 2.4 : Schéma représentatif de l'assemblage pour le frittage d'olivine au piston cylindre. Le troisième échantillon n'est pas visible sur cette coupe mais est bien présent dans un troisème trou dans le cylindre de MgO percé..... 51

Figure 2.5 : Schéma représentatif de la double capsule télescopique en nickel utilisée dans les expériences de dopage 52

Figure 2.6 : Schéma d'un spectromètre de masse où l'échantillon est tout d'abord ionisé puis le faisceau est focalisé vers un champs électromagnétique dans lequel les ions sont déviés en fonction de leur masse et de leur charge. Source : site web www.ens-lyon.fr 55

Figure 2.7 : (a) Photographie du four radiatif et (b) schéma du four résistif 56

Figure 2.8 : Schéma représentatif de la ligne de purification des gaz rares utilisée avant l'injection du gaz dans le spectromètre de masse Helix MC Plus 57

Figure 2.9 : Représentation schématique du fonctionnement d'un SEM-EBSD (à droite) avec un exemple de figure de diffraction recueillie (à gauche). Modifié d'après le site web www.mpie.de 58

Figure 3.1 : Evolution of concentration with time across an isolated grain with a radius of R=200 µm during a noble gas incorporation experiment (i.e., diffusion in, doping) 68

Figure 3.2 : Bracketing of concentration profiles by 2 linear functions in the case where grain boundaries are considered as an infinite reservoir and for a maximum grain size of 400 µm 69

Figure 3.3 : Evolution of concentration with time during doping experiment along a polycrystalline sample from a) piston cylinder annealing experiment and from b) Paterson press annealing experiment 71

Figure 3.4 : Bracketing of concentration profiles by 2 linear functions per millimeter of a sample from a Paterson press experiment. Grain boundary diffusivity is considered here as equal to lattice diffusion..... 72

Figure 3.5 : Summary of linear functions used to approximate the concentration profile of the sample after doping experiment..... 73

Figure 3.6 : Evolution of concentration profiles with time along a sample with a radius of 50 µm during a degassing experiment (e.g., diffusion out) at 1000 K. The initial concentration profile was taken as being homogeneous..... 74

Figure 3.7 : Plot of f approximations for $0<\alpha<1$. The initial concentration profile is homogeneous 76

Figure 3.8 : Evolution of concentration profiles with time along a sample with a radius of 50 µm during a degassing experiment at 1000 K. The initial concentration profile is described as a linear function with $C_0=0$ 80

Figure 3.9 : Approximations of f for $0<\alpha<1$. The heterogeneous initial concentration profile is described as a linear function with $C_0=0$ 82

Figure 3.10 : Evolution of concentration profiles with time along a solid with a radius of 50 µm during a degassing experiment at 1000K. The heterogeneous initial concentration profile is a linear function with $C_0\neq0$ 85

Figure 3.11 : Approximations of f for $0<\alpha<1$. The heterogeneous initial concentration profile is a linear function with $C_0 \neq 0$ 88

Figure 3.12 : Evolution of concentration profiles with time along a sample with a radius of 50 µm during a degassing experiment at 1000 K. The heterogeneous initial concentration profile is zoned: a linear function between r_1 and R, and a null function between 0 and r_1..... 93

Figure 3.13 : Plot of x,y,z vs κ to find the quadratic functions which best fit the value of x,y,z as a function of κ..... 95

Figure 3.14 : Approximations of f for $0<\alpha<1$ for the heterogeneous (zoned) initial concentration profile: linear between r_1 and R and a null function between 0 and r_1..... 96

Figure 3.15 : Arrhenius diagrams of the sample RDPC1 calculated from D/R^2 with an initial homogeneous concentration profile (red line) and with a heterogeneous initial concentration profile (linear function with C_0=0, blue line) in the sample used for step heating..... 103

Figure 3.16 : Arrhenius diagram of the sample RDPC1 calculated for D/R^2 from a heterogeneous initial concentration profile: linear function and $C_0 \neq 0$ 106

Figure 3.17 : Arrhenius diagram of the sample RDPC1 calculated from D/R^2 equations with an initial linear concentration profile between r_1 and R, and a null function between 0 and r_1 . 109

Figure 3.18 : Resulting parameters $Log(D_0/a^2)$ (A) and Ea (B) calculated from RDPC1 data according to the initial concentration profile. Errors are calculated at 1σ to maximize the constraint on the parameters variations. The parameters are calculated by using the equations presented in Table 3.3 and are given for a homogeneous initial concentration profile (1), a heterogeneous and linear initial concentration profile with a null intercept (2), a heterogeneous and linear initial concentration profile with a positive intercept (3) and a heterogeneous initial concentration profile, which is null between 0 and r_1 and linear between r_1 and a. Parameters variations are included in the error bar showing that whatever the initial concentration profile is, the resulting diffusion parameters obtained in Arrhenius diagrams will always be the same..... 95

Fig. 1: A) Orientation contrast image of PCO obtained from forescattered electrons showing an equilibrated microstruture with annealed grain boundaries from SEM. Scale bar equals 1 µm. B) High resolution TEM image showing that grain boundaries are still sealed and melt free. C) Grain size distribution in PCO sample deduced from SEM-EBSD map..... 116

Fig. 2: TEM images of inclusion/voids and pores in polycrystalline olivine. Scale bar = 100 nm in all images. A) Defocused image of isolated almost perfect negative crystal nano-inclusions/voids; B) defocused image of nano-inclusions/voids aligned along a dislocation, arrowed (these are less common than the isolated inclusions/voids shown in A); C) and D) pores in triple junctions; E) pore along a grain boundary, which may equally represent a rare grain boundary opening during decompression 117

Fig. 3: Arrhenius diagrams for He (A) and Ar (B) and (C) diffusion in polycrystalline olivine (PCO). The different slopes in this diagram (=−Ea/R) require that different noble gas diffusion domains exist in PCO. The black lines (LAT) are for lattice diffusion and grey lines (IF) for grain boundaries, star symbol were points excluded from the fit. In (C), the domain with lower Ea (triangle symbol) is most plausibly interpreted as surface-adsorbed Ar (not observed in the He dataset). The transition between the different domains is determined by minimizing r^2 of the linear fits to the data (Table2). However, changing the fits does not significantly affect the conclusions: for example, including the two empty triangles in A) changes the Ea for He grain boundary diffusion from 17.7 to 13.3kJmol^{-1}. Similarly, including all the cycling data for Ar (grey diamonds in C, see Table S2) changes Ea for Ar grain boundary diffusion from 114 to 83kJmol^{-1} 118

Fig. 4: Diffusivities of He (A) and Ar (B) for grain boundary diffusion in olivine (IF, grey lines) and for olivine lattice diffusion (LAT, black lines) calculated for various value of '*a*', see text for details. Ar diffusivities for the highest r^2 in Table2 were used for this figure. Noble gas diffusivities reported in the literature are also plotted (data from: Futagami et al., 1993; Shuster et al., 2004; Tolstikhin et al., 2010) 119

Fig. 5: Calculated fractions of (A) He and U and (B) Ar and K which reside in grain boundaries as a function of grain size and lithology. The solid black line surrounded by blue/grey shaded areas are for He (A) and Ar (B) distribution between interface and grain lattice for both dunite and lherzolite. We assume here that px-IF β is almost equals to olivine-IF β for He and Ar. B values for U and K are estimated from partition coefficients from Beattie (1994) and Kennedy et al. (1993); dashed line =dunite; dotted line =lherzolite. Virtually all He and Ar is present in interfaces for fine-grained lithologies *(d* ≤0.5mm*)*, while in typical mantle rock with *d* =1–7mm, more than 70% of He and Ar are dissolved in grain interfaces 120

Figure 5.1: SEM images of samples RDPP1 (a), RDPC1 (b) and RDPC150 (c), and their respective grain size distributions determined from EBSD maps (d-f) 141

Figure 5.2: TEM images of microstructures in polycrystalline olivine samples RDPP1 (a, b), RDPC1 (c), and in a monocrystalline olivine sample OSC1 (d); High Resolution TEM images of a grain boundaries in RDPP1 (e) and in RDPC1 (f) 142

Figure 5.3: Arrhenius diagrams for He diffusion during step heating analyses of polycrystalline olivine samples RDPC1 (a), RDPP1 (b), RDPC150 (c) and RDPP1-2 (d). The LAT domain is shown in black, and the LAT+GB domains in grey. The transition temperature is determined by minimizing the r^2 value of the linear fits. The resulting activation energies and transition temperatures are reported in Table 5.4 145

Figure 5.4: Arrhenius diagrams for He diffusion during cycled step heating analyses of polycrystalline olivine samples RDPP1-3 (a) and RDPP1-4 (b). The arrows annotated (1) and (2) corresponds to the first and second step sequences, respectively. The LAT+GB domain (in grey) is observable during both step sequences, and the LAT domain (in black) is deduced from the two step sequences. Two different transition temperatures are determined by minimizing the r^2 value of the linear fits. The resulting activation energies and transition temperatures are reported in Table 5.4 146

Figure 5.5: Comparative Arrhenius diagram for He diffusion in polycrystalline olivine sample RDPC1 calculated considering a homogeneous initial concentration profile (black) and a heterogeneous initial concentration profile defined by a linear function with a null intercept (grey). Equations are provided in Table 5.3 148

Figure 5.6: Calculated diffusion parameters log(D_0/a^2) (a) and *Ea* (b) for sample RDPC1 according based on assumed initial concentration profiles. Errors are calculated at 1σ to maximize constraints on parameters variations. The parameters are calculated from the equations presented in Table 5.3 based on (1) a homogeneous initial concentration profile, (2) a linearly heterogeneous initial concentration profile with a null intercept, (3) a linearly heterogeneous initial concentration profile with a positive intercept, and (4) a piecewise heterogeneous initial concentration profile that is null between 0 and r_1 and increases linearly between r_1 and *a*. Calculations are performed both below (LAT+GB domains) and above the transition temperature (LAT domain). Parameters variations are within the 1σ errors..... 149

Figure 5.7: Transition temperature as a function of the molar segregation factor, χ. Reported ±1 °C errors are smaller than the symbols, corresponding to the point at which the two Arrhenius lines cross each other; otherwise, error bars represent the temperature range within which the transition temperature. Data are reported in Table 5.4..... 153

Figure 5.8: Logarithm of the pre-exponential factors calculated for *a* = half the grain size (a) and for *a* = half the sample size (b), and activation energies (c) for He diffusion in the olivine lattice from literature data and this study. Reported errors are 2σ for this study. The mean value of data from this study is calculated by averaging the diffusivities of our samples, and the reported error is the standard deviation 156

Figure 5.9: Pre-exponential factors (a) and activation energies (b) of He diffusion in the olivine lattice from Blard et al. (2008) and Cherniak & Watson (2012) recalculated with two linear regressions (one at low temperature and one at high temperature) instead of one. Data from this study are shown for comparison, and, along with the recalculated literature data, display two lattice diffusion domains for He. Black dashed lines represent the mean value of the activation energies for each domain, and the grey areas show associated errors (standard deviation on the reprocessed literature data and data from this study)..... 157

Figure 5.10: (a) Linear regression on the diffusivities, which are controlled by the C-regime for the sample RDPC150. (b) Arrhenius diagram of grain boundary diffusions calculated considering *a* = half the sample size and *a* = the grain boundary network, and comparison with the lattice diffusion 161

Figure 5.11: Molar segregation factor in polycrystalline olivine as a function of the grain size for *s* = 1/0.0025 (black line) and $1/10^{-5}$ (grey line). The grey shaded area represents typical mantle grain sizes (compiled by Hiraga *et al.*, 2010) 164

Figure 5.12: Duration of diffusion in the A-, B- and C-regimes expressed as a function of grain size for *s* = 1/0.0025 (a) and $1/10^{-5}$ (b) at 500, 900 and 1600 °C. The grey shaded area represents typical mantle grain sizes (Hiraga *et al.*, 2010) 166

Figure 5.13: Bulk diffusivities (black lines) calculated from Eq. (5) as a function of temperature for different grain sizes and s = 1/0.0025 (a) and 10^{-5} (b). Lattice diffusivities (dashed grey line) and grain boundary diffusivities (narrowed dashed grey line) are shown for comparison.... 168

Figure 6.1 : Diagrammes d'Arrhenius de la diffusion de l'argon pendant les analyses de chauffage par paliers de température des échantillons d'olivine polycristalline RDPC1 (a), RDPP1 (b), et RDPP1-2 (c) 172

Figure 6.2 : Logarithme des facteurs pré-exponentiels (a) et énergies d'activation (b) pour la diffusion de l'argon dans la maille cristalline de l'olivine d'après la littérature et les données du chapitre 4. Les deux droites pointillées montrent la valeur moyenne des paramètres de diffusion calculée sur le retraitement des données de PCO-2, et sur celles de Futagami et al. (1993). La zone grisée représente l'écart-type sur la moyenne 177

Figure 6.3 : Diagrammes d'Arrhenius de la diffusion de l'argon dans les joints de grains d'olivine des échantillons RDPC1, RDPP1, RDPP1-2 et PCO-1 pour *a* ayant comme valeur la taille de l'échantillon (a) et pour *a* représentant le réseau des joints de grains (b). La diffusion moyenne de l'argon dans la maille cristalline de l'olivine y est également représentée. Les zones grisées représentent l'erreur sur la diffusion correspondante 182

Figure 7.1 : Concentration en ^{4}He des roches et des minéraux dans le SCLM. Les couleurs correspondent à des localisations géographiques différentes ou à des minéralogies différentes. Les données sur une même ligne horizontale correspondent à un même échantillon et les lignes pointillées verticales à la moyenne sur les roches totales du jeu de données de même couleur avec leur écart-type (aire colorée). Les données d'Australie sont issues des études de Matsumoto *et al*. (1998, 2000), celles du Cameroun et du Nigéria de Barfod *et al*. (1999) et celles d'Europe de Gautheron *et al*. (2005) 193

Figure 7.2 : Volume de minéraux (V^{LAT}) contenant la même quantité d'hélium qu'une inclusion fluide ou magmatique de rayon *r* 194

Figure 7.3 : Volume de minéraux (V^{LAT}) contenant la même quantité d'hélium qu'une inclusion fluide ou magmatique de rayon *r* 198

Figure 7.4 : Figure récapitulative des différentes zones du manteau susceptibles d'être de granulométrie plus fine, pouvant représenter des zones de stockage et de transport des gaz rares. 202

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Conditions expérimentales, description des échantillons, et tailles de grain obtenues à partir des analyses SEM-EBSD (voir partie 4.1) 53

Tableau 2.2 : Protocoles analytiques pour les analyses gaz rares par paliers de température. Les deux gammes de température données pour RDPP1-3 et RDPP1-4 décrivent les deux séquences de paliers pour les analyses par paliers de température cyclés 59

Table 3.1: Values of x,y,z for MSE minimization, for values of κ 95

Table 3.2: Summary of D/R^2 equations depending on f and the initial concentration profile 99

Table 3.3: D/R^2 calculation at different temperature for the sample RDPC1 with a homogeneous initial concentration profile 101

Table 3.4: D/R^2 calculation at different temperature for the sample RDPC1 with a heterogeneous initial concentration profile, linear function with $C_0=0$ 102

Table 3.5: Calculations of $\log(D/R^2)$ at different temperature for the sample RDPC1 in the case where heterogeneous initial concentration profile is linear with $C_0 \neq 0$ 104

Table 3.6: Diffusion parameters calculations for the sample RDPC1 with a heterogeneous initial concentration profile considered as being linear with $C_0 \neq 0$ 105

Table 3.7: Calculations of $\log(D/R^2)$ at different temperature for the sample RDPC1 in the case where heterogeneous (zoned) initial concentration profile is linear between r_1 and R, and a null function between 0 and r_1 107

Table 3.8: Diffusion parameters calculations for the sample RDPC1 with a heterogeneous (zoned) initial concentration profile 108

***Table 1*:** Noble gas concentrations obtained by gas spectrometry and extraction from crush and laser-induced melting from this study. Results for mantle-derived olivine and from other studies are provided for comparison 115

Table 2**:** Arrhenius parameters calculated from stepped heating extractions of noble gas Incorporated in polycrystalline olivine. Values of '*a*', the radius of the diffusion domain, range between 1.25µm, which is half the average grain size of the starting material, and 150µm which match half of the estimated powder diameter after noble gas analyses and prior laser-induced melting. For interfaces, *a* =0.48µm, corresponding to the grain boundary network can also be used (abbr.: LT: low temperature, HT: high temperature; IF: interface diffusion; LAT: lattice diffusion; S: surface)..... 118

Table 5.1: Experimental conditions, sample descriptions, and grain sizes obtained by SEM-EBSD analyses..... 133

Table 5.2: Analytical protocols for step heating noble gases analyses. The two temperature ranges given for RDPP1-3 and RDPP1-4 describe the two step sequences for cycled step heating analyses 138

Table 5.3: Equations used to determine D/a^2 from the measured fractional gas loss *F*. The equations are developed for different initial concentration profiles 139

Table 5.4: He diffusivity parameters, molar segregation factors, and transition temperatures in polycrystalline olivine. Activation energies are calculated by using the slope of lines on the Arrhenius diagrams, $\log(D_0/a^2)$ the intercept, and errors are calculated at 2σ. The activation energy of lattice diffusion for RDPP1-3 and RDPP1-4 was calculated by obtaining the best linear fit for both step sequences. X_{GB} is defined as the cumulative fractional gas loss at the transition temperature, and $X_{LAT} = 1 - X_{GB}$. The segregation factor of He between grain boundaries and lattice is calculated from Eq. (4)..... 143

Table 5.5: Diffusivities calculated from sample RDPC1 according to the different assumed initial concentration profiles. Errors are calculated at 1σ to maximize their constraint on parameters variations 150

Table 5.6: Comparison between the duration of the extraction step (*t*) with the boundary between the C- and B-regimes (*t'*) and between the B- and A-regimes (*t''*), and determination of the kinetic regime, which occurs during each extraction step..... 162

Tableau 6.1 : Données et traitement des données obtenues lors de l'analyse par chauffage par paliers de température de l'échantillon d'olivine polycristalline RDPC1 173

Tableau 6.2 : Données et traitement des données obtenues lors de l'analyse par chauffage par paliers de température de l'échantillon d'olivine polycristalline RDPP1..... 174

Tableau 6.3 : Données et traitement des données obtenues lors de l'analyse par chauffage par paliers de température de l'échantillon d'olivine polycristalline RDPP1-2 175

Tableau 6.4 : Paramètres de diffusion et facteurs de ségrégation minimaux calculés à partir des diagrammes d'Arrhenius de la Figure 6.1. Les résultats du chapitre 4 (PCO-1 et PCO-2) ont été rajoutés pour comparaison 176

Tableau 6.5 : Calcul des temps t' et t'' et détermination du régime cinétique de diffusion ayant lieu lors de chaque palier d'extraction pour l'échantillon RDPC1 180

Tableau 6.6 : Calcul des temps t' et t'' et détermination du régime cinétique de diffusion ayant lieu lors de chaque palier d'extraction pour l'échantillon RDPP1 180

Tableau 6.7 : Calcul des temps t' et t'' et détermination du régime cinétique de diffusion ayant lieu lors de chaque palier d'extraction pour l'échantillon RDPP1-2 181

Tableau 6.8 : Paramètres de diffusion de l'argon dans les joints de grains obtenus pour les échantillons de cette étude (RDPC1, RDPP1 et RDPP1-2) et pour l'échantillon du chapitre 4 (PCO-1), ainsi que la moyenne effectuée sur tous les échantillons..... 183

Tableau 7.1 : Abondances en gaz rares des différentes sources mantelliques modifié d'après Moreira & Kurz (2013). Les concentrations reportées pour le manteau lithosphérique sous-continental (SCLM) ont été obtenues en faisant la moyenne des données de Matsumoto *et al*. (1998, 2000). Les concentrations sont données en cm^3 de gaz par gramme dans les conditions normales de température et de pression, et 1 ccSTP correspond à 1/24000 mol..... 187

Tableau 7.2 : Rapports élémentaires et isotopiques dans la source des MORBs et des OIBs, modifié d'après Moreira & Kurz (2013). Les concentrations reportées pour le SCLM ont été obtenues en faisant la moyenne des données de Matsumoto *et al*. (1998, 2000) 188

Résumé

Les gaz rares sont d'excellents traceurs des hétérogénéités géochimiques et isotopiques présentes dans le manteau terrestre. Cependant, le stockage et le transport de ces éléments dans les minéraux mantelliques restent mal compris. Cette thèse est centrée sur les sites de stockage de l'hélium et l'argon, et leurs mécanismes de diffusion dans les roches mantelliques. Des échantillons d'olivine polycristalline ont été dopés en hélium et argon à haute température (1150 ± 25 and 1050 ± 25 °C) et haute pression (0.30 ± 0.01 GPa), et analysés par chauffage par paliers de température avec un spectromètre de masse. L'influence d'une concentration initiale hétérogène dans l'échantillon sur les diffusivités calculées a également été testée, démontrant la robustesse des paramètres de diffusion obtenus dans cette étude. Les résultats montrent que deux domaines de diffusion sont présents dans l'olivine polycristalline : (i) un domaine à haute température avec une énergie d'activation (*Ea*) élevée où la diffusion est contrôlée par la diffusion dans la maille cristalline, et (ii) un domaine à plus basse température avec une *Ea* plus faible où la diffusion est contrôlée par à la fois la diffusion dans la maille cristalline et celle dans les joints de grains. Ces deux domaines sont séparés par une température de transition qui a lieu au moment où les joints de grains ont été vidés. Mes résultats confirment que les joints de grains peuvent représenter un site de stockage significatif pour l'hélium et l'argon. Pour l'hélium, deux populations d'*Ea* ont été observées dans le domaine de la maille cristalline de l'olivine, interprétées comme correspondant à la diffusion de l'hélium dans les sites interstitiels (Ea = 95 ± 15 kJ.mol^{-1}) et dans les sites vacants du Mg (Ea = 168 ± 19 kJ.mol^{-1}). Pour l'argon, une valeur moyenne des paramètre de diffusion dans la maille cristalline (Ea = 166 ± 44 kJ.mol^{-1} et logD_0 = −7.04 ± 1.13 avec D_0 en m^2.s^{-1}) a été obtenue à partir des données de la littérature et de notre étude. De plus, les paramètres de diffusion dans les joints de grains ont été déterminés : Ea = 45 ± 12 kJ.mol^{-1} et D_0 = 5.30 ± 1.53 × 10^{-13} m^2.s^{-1} pour l'hélium, et Ea = 22 ± 5 kJ.mol^{-1} et log(D_0) = -12.33 ± 0.3 pour l'argon avec D_0 en m^2.s^{-1}. En appliquant ces résultats au manteau supérieur, il s'avère qu'une quantité conséquente d'hélium et d'argon peut être stockée aux joints de grains (~ 22% pour une taille de grain de 1 mm). En conséquence, les diffusivités globales peuvent être significativement plus élevées que celles de la maille cristalline, induisant des implications importantes pour la géochimie et la géodynamique du manteau terrestre.

Mots-clés : hélium, argon, diffusion, stockage, joint de grains, olivine

Abstract

Noble gases are key tracers of mantle geochemical and isotopic heterogeneities and can constrain our understanding of mantle geodynamics. Nevertheless, the basic mechanisms of noble gas storage and transport in mantle minerals remain poorly understood. In this PhD thesis, I focused on helium and argon to constrain their storage sites and the diffusive mechanisms, which occur in mantle rocks. Polycrystalline olivine was doped with helium and argon at high temperature (1150 ± 25 and 1050 ± 25 °C) and high pressure (0.30 ± 0.01 GPa), followed by step heating extraction experiments. I also tested the effect of heterogeneous initial concentrations on the extracted diffusivities, and demonstrate the robustness of diffusion parameters obtained in this study. My results show that two diffusion domains are present in polycrystalline olivine: (i) a high temperature domain with high activation energy (*Ea*) where diffusion is only controlled by lattice diffusion, and (ii) a lower temperature domain with lower *Ea* where diffusion is controlled by both grain boundary and lattice diffusion. These two domains are separated by a transition temperature that depends on the depletion of helium or argon hosted in grain boundaries, i.e., the amount of helium or argon stored at grain boundaries and the temperature and duration of the step heating sequence. The results confirm that grain boundaries can represent a significant storage site for helium and argon. Moreover, I constrained argon and helium diffusion in olivine lattice. For helium, I report two different populations of *Ea* in the lattice diffusion domain, which are interpreted as diffusion in interstitials (Ea = 95 ± 15 kJ.mol^{-1}) and Mg vacancies (Ea = 168 ± 19 kJ.mol^{-1}). For argon, a mean value of diffusion parameters in olivine lattice (Ea = 166 ± 44 kJ.mol^{-1} and logD_0 = −7.04 ± 1.13 with D_0 in m^2.s^{-1}) is obtained for data from literature and this study. Furthermore, I determine grain boundary diffusion parameters: Ea = 45 ± 12 kJ.mol^{-1} and D_0 = 5.30 ± 1.53 × 10^{-13} m^2.s^{-1} for helium, and Ea = 22 ± 5 kJ.mol^{-1} and log(D_0) = -12.33 ± 0.3 for argon with D_0 in m^2.s^{-1}. Applying these results to the upper mantle reveals that high content of helium and argon can be stored at grain boundaries. As a consequence, bulk diffusivities can be significantly higher than lattice diffusivities, inducing important implications for mantle geochemistry and geodynamics.

Keywords: helium, argon, diffusion, storage, grain boundary, olivine