



Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) – CNRS, Physique des Minéraux et Magmas

Dans ce laboratoire dirigé par Pascal Richet, des recherches sont effectuées sur les verres et les liquides par Daniel Neuville, Chargé de Recherches CNRS, Pascal Richet, Physicien IPGP, Jacques Roux, Chargé de Recherches CNRS, et un groupe de doctorants : Anne Choulet, Benjamin Cochain, Marion Lenoir et Eozen Strukelj.

INTRODUCTION

La physique des minéraux et des magmas est l'objet des recherches effectuées dans notre laboratoire. Comme les magmas sont des silicates fondus, leur parenté avec les verres d'intérêt industriel a pour conséquence que maints concepts, ou moyens d'études employés pour comprendre les objets naturels, sont directement pertinents pour les objets industriels. Quelques unes des recherches verrières faites dans notre unité sont donc décrites ci-après. Dans ces travaux, on notera qu'une importance particulière est apportée à relier les propriétés physiques des verres et des liquides à la structure microscopique de ces phases.

RHÉOLOGIE DES VERRES

S'il est connu depuis très longtemps que la viscosité dépend considérablement de la composition chimique, il n'existe encore aucun modèle permettant de prédire ces variations sur de vastes gammes de température et de composition. Dans le but de combler cette lacune, un double travail de mesures et de modélisation est effectué. Ces mesures sont faites principalement sur des systèmes simples afin de compléter les données

disponibles, surtout aux fortes viscosités (juste au-dessus de la transition vitreuse) où les variations avec la composition sont les plus fortes. La modélisation, quant à elle, a pour base la théorie "entropique" de relaxation des liquides visqueux qui permet de relier de manière quantitative propriétés rhéologiques et thermodynamiques. Dans le même but, un effort a été récemment accompli afin de déterminer l'influence de l'eau et du CO_2 , composants volatils les plus importants des magmas. On s'est aussi attaché à comprendre et à modéliser les effets de bulles ou de particules solides en suspension. Un résultat important est que l'influence des bulles de gaz et des cristaux reste très faible par rapport à celle des changements de composition chimique de la phase liquide, tant que la fraction volumique d'inclusions est inférieure à 50% environ. A des

fractions cristallines plus élevées, la viscosité devient fortement non-newtonienne et augmente au point de rendre impossible un écoulement stationnaire.

RELAXATION VISQUEUSE

Dans un intervalle de températures qui couvre quelques dizaines de degrés au-dessous de la température de transition vitreuse, on observe que les propriétés physiques des verres varient avec le temps. Cette *relaxation* est étudiée par des mesures de viscosité et de volume. Des viscosités d'équilibre (indépendantes de l'histoire thermique d'un verre) peuvent ainsi être mesurées jusqu'à 10^{15} Pas, et conduisent à distinguer clairement deux régimes extrêmes de déformation (à structure constante, "figée", ou à structure d'équilibre). Ces mesures ont par ailleurs montré que les cinétiques de relaxation structurale, volumique et enthalpique



Eruption d'une lave basaltique, Ile de la Réunion 19 novembre 2002

(photo: Th Staudacher, observatoire IPGP de la Réunion)



Spectromètre Raman

sont égales, et elles ouvrent la voie à une modélisation générale de la relaxation des silicates avec la théorie "entropique" de relaxation des liquides visqueux.

PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

Connaître les propriétés thermodynamiques des magmas permet d'établir des bilans thermiques de formation de fusion ou de cristallisation et de déterminer les stabilités relatives de verres de stockage de différentes compositions. Ces propriétés donnent, en outre, une base théorique à la modélisation de la viscosité des silicates fondus par le biais de la théorie "entropique" des phénomènes de relaxation dans les liquides visqueux. Elles constituent enfin une source de renseignements importants sur la structure des verres et des liquides. A basse température, par exemple, les capacités des verres sont principalement déterminées par les nombres d'atomes d'oxygène auxquels les différents cations sont liés. Pour le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, par exemple, les mesures calorimétriques indiquent ainsi que la coordinance

des alcalins augmente de manière importante quand Al est introduit dans les silicates, conformément à l'interaction forte bien connue entre alcalins et aluminium.

SPECTROMÉTRIE RAMAN

Cette spectrométrie vibrationnelle nous permet d'obtenir des informations structurales sur tout type de matériaux, verre, liquide, cristaux et cela, quelles que soient les conditions de pression et température. Nos principaux travaux portent sur la structure des verres et des silicates fondus de systèmes chimiques simples ($\text{M}_2\text{O}-\text{M}'\text{O}-\text{SiO}_2$ ou $\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, ou $\text{M}_2\text{O}-\text{MO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, avec $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ et $\text{M}'=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) pour laquelle on peut appréhender l'ordre à moyenne distance dans le verre et le liquide. Parmi nos travaux récents, nous avons montré qu'il est possible de déterminer un équilibre rédox, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, de façon in situ à haute température avec la spectrométrie Raman. Mais nous avons aussi démontré qu'il est possible de quantifier la quantité d'eau ou de SO_4 , dissoute dans un verre ou un silicate fondu à haute température.

STRUCTURE DES SILICATES FONDUS PAR ABSORPTION DE RAYON X

En complément des études structurales à moyenne distance, nous avons depuis plus de dix ans, développé des études structurales aux seuils K d'élément léger Na, Ca, Si et Al. Ces expériences ont été réalisées sur les lignes SA32 du Lure et LUCIA de SLS-Soleil. Nous avons montré l'existence d'aluminium dans un environnement tétraédrique dans les verres du système $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Cet aluminium se présente entouré de 2, 3 ou 4 oxygènes pontants, ce qui implique des comportements visqueux anormaux. Nous avons ensuite montré à haute température que l'aluminate tricalcique ($3\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$) est entouré de 2 oxygènes pontants restant stable jusqu'à plus de 2000°C alors que l'aluminate de calcium ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$) nécessite la présence de Al en coordinance 5 pour assurer la mobilité atomique à haute température.

En complément de ces études aux seuils d'éléments légers, nous avons réussi à mesurer in situ à haute température un équilibre rédox et à le suivre au cours du temps, grâce à la spectroscopie d'absorption de rayon X au seuil K du fer. Ces mesures nous ont permis de déterminer les cinétiques d'oxydo-réduction et de montrer que le mécanisme dominant ces cinétiques est la diffusion des cations divalents.

MESURES ET OBSERVATIONS EFFECTUÉES

Capacités calorifiques

- de 0 à 820°C , par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), à 1 % près

- de 200 à 1600°C , par enthalpiométrie, à 0,5 % près

Compressibilités

- de 25 à 2300°C par spectroscopie Brillouin (en collaboration

avec l'IMPMC, Université Paris 6) verres à partir de leurs constituants, mais aussi de calculer des équilibres de phases

Viscosités

- entre 1 et 10^6 Pa. s, jusqu'à 1700°C, par une méthode de Couette, à 0,04 unités log près
- entre 10^9 et 10^{15} Pa. s, jusqu'à 1100°C, par une méthode d'écrasement, à 0,02 unités log près.

Volumes

- par dilatométrie, jusqu'à 950°C (la méthode suivie permettant en outre la mesure de coefficients de dilatation de liquides surfondus au-dessus de T_g - à mieux que 10 % près).

Spectromètre Raman

- T64000 Jobin Yvon, équipé d'une platine motorisée, de deux microscopes, et de laser Ar et Kr, permettant d'exciter avec différente longueur d'onde, 415, 457, 476, 488, 514, 530, 647, 676, 799 nm.

Micro-four

- nous avons développé 2 micro-fours en Pt-Ir10%, Ir, ou W de 1 mm de diamètre maximum qui nous permettent de chauffer et fondre n'importe quel type de matériaux jusqu'à 1600, 1700 ou 3000°C respectivement en fonction du four. A l'aide de ses fours, nous effectuons des études structurales en diffraction de rayon X, ou en spectroscopies Raman ou d'absorption de rayon X.

COLLABORATIONS ACADÉMIQUES

- Pr. J.F. Stebbins, Department of Geological and Environmental Science, Stanford University, U.S.A.
- Dr. B.O. Mysen, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, U.S.A.
- Pr G. Hovis, Lafayette College, U.S.A.
- Pr. A. Whittington, University of Missouri, U.S.A.
- Pr. G. Henderson, Geology Department, Toronto Univer-

sity, Canada

- Pr. Atake, Tokyo Institute of Technology, Japon

- Dr. A. Takada, Asahi Glass Co, Tokyo, Japon

- Prs. F. Holtz et H. Behrens, Université de Hanovre, Allemagne

- Dr M.A. Bouhifd, Université d'Oxford, Angleterre.

- Dr. Anne-Marie Flank et Pierre Lagarde, Synchrotron SOLEIL, Saclay.

- Drs D. Massiot, V. Montouillout, CRMHT-CNRS, Orléans.

- Dr A. Polian, Institut des Nanosciences, Université P. et M. Curie, Paris.

- Dr M. Roskosz, Université de Lille.

THÈSES RÉCENTES

- Emmanuelle Bourgue, Effets des volatils CO_2 et H_2O sur les propriétés rhéologiques des magmas, Univ. Paris 7, 2003.

- Mathieu Roskosz, Nucléation et croissance des cristaux dans les silicates liquides, Institut polytechnique de Lorraine, 2004.

- Véronique Magnien, Cinétique des réactions rédox dans les silicates fondus, Institut de physique du globe.

PUBLICATIONS RÉCENTES

- Behrens, H., J. Roux, et Neuville D.R. (2006). "Quantification of dissolved H_2O in silicate glasses using Raman spectroscopy." *Chem. Geol.* (229): 96-113.

- Bouhifd, M. A., A. Whittington, et al. (2006). "Heat capacity of hydrous polymerized silicate glasses and melts." *Geochim. Cosmochim. Acta* 70: 711-722.

- Bourova, E., P. Richet, et al. (2006). "Coesite (SiO_2) as an extreme case of superheating crystal : An X-ray diffraction study up to 1776 K." *Chem. Geol.*

- Cormier, L., O. Majérus, Neuville D.R. et al. (2006). "Temperature-induced structural modifications between alkali borate glasses and melts." *J. Amer. Ceram. Soc.* 89: 13-19.

- Magnien, V., D. R. Neuville, et al. (2006). "Kinetics of iron redox reactions: A high-temperature XANES and Raman spectroscopy study." *J. Nucl. Mater.*

- Manara, D., A. Grandjean, Neuville D.R. et al. (2007). "Sulphur behaviour in silicate glasses and melts: implica-

tions for sulphate incorporation in nuclear waste glasses as a function of alkali cation and V_2O_5 content." *J. Non-Cryst. Solids* 353: 12-23.

- Neuville, D. R. (2006). "Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts." *Chem. Geol.* 229: 28-42.

- Neuville, D. R., L. Cormier, et al. (2006). "Al speciation in calcium aluminosilicate glasses: A NMR and Raman spectroscopy." *Chem. Geol.* 229: 173-185.

- Neuville, D. R., L. Cormier, et al. (2007). "Local environment of Al in aluminosilicate glasses: an NMR point of view." *J. Non-Cryst. Solids* 353: 180-185.

- Richet, P. (2006). "Le risque volcanique au cours des âges." *Pour la Science Dossier* n°52: 26-31.

- Richet, P., T. Atake, et al. (2006). "Boroxol rings in SiO_2 - B_2O_3 glasses: Influence on low-temperature thermal properties." *J. Non-Cryst. Solids* 3854-3858.

- Richet, P., G. L. Hovis, et al. (2006). "Water and magmas: Thermal effects of exsolution." *Earth Planet. Sci. Lett.* 241: 972-977.

- Richet, P. and M. Roskosz (2006). "La composition chimique : Une sonde des mécanismes de vitrification et cristallisation des silicates." *Verre* 12(3): 4-13.

- Richet, P., M. Roskosz, et al. (2006). "Glass formation in silicates: Insights from composition." *Chem. Geol.* 225: 388-401.

- Roskosz, M., M. J. Toplis, et al. (2006). "From disequilibrium to equilibrium: The nucleation and growth of silicate crystals in supercooled liquids." *J. Non-Cryst. Solids* 352: 180-184.

- Roskosz, M., M. J. Toplis, et al. (2006). "Kinetic vs. thermodynamic control of nucleation and growth in molten silicates." *J. Non-Cryst. Solids* 352: 180-184.

- Vetere, F., H. Behrens, Neuville D.R. et al. (2006). "Viscosity of andesitic melts - new experimental data and a revised calculation model." *Chem. Geol.* 229: 96-113 ■

Contact :

Daniel R. Neuville
Physique des Minéraux et Magmas, CNRS-Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP)
4 place Jussieu - Case 89 - 75252 Paris Cedex 05
Standard : +33 (0)1 44 27 43 47
neuville@ipgp.jussieu.fr
<http://www.ipgp.jussieu.fr/>