



**Contrôles thermodynamiques et cinétiques des états
d'oxydation du fer dans les liquides silicatés
magmatiques : Expérimentation, Modélisation,
Applications et simulations.**

Fabrice Gaillard

► **To cite this version:**

Fabrice Gaillard. Contrôles thermodynamiques et cinétiques des états d'oxydation du fer dans les liquides silicatés magmatiques : Expérimentation, Modélisation, Applications et simulations.. Géologie appliquée. Université d'Orléans, 2001. Français. NNT : . tel-00002091

HAL Id: tel-00002091

<https://theses.hal.science/tel-00002091>

Submitted on 9 Dec 2002

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.



Thèse

présentée

à l'Université d'Orléans

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université d'Orléans

Discipline : Sciences de la Terre (Matériaux Minéraux)

par

Fabrice Gaillard

sur le sujet :

***Contrôles thermodynamiques et cinétiques des états d'oxydation du fer
dans les liquides silicatés magmatiques :
Expérimentation, Modélisation, Applications et simulations.***

Soutenue publiquement le 4 mai 2001

Membres du Jury

Pascal Richet (DR)	IPG - CNRS - Paris	Rapporteur
Jannick Ingrin (CR)	LMTG - CNRS - Toulouse	Rapporteur
Mike Toplis (CR)	CRPG - CNRS - Nancy	Examineur
Bruno Scaillet (CR)	ISTO - CNRS (Orléans)	Examineur
Michel Pichavant (DR)	ISTO - CNRS (Orléans)	Directeur de Thèse
Claude Etienne Paillard (Pr)	Université d'Orléans	Examineur

CONTROLES THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES DES ETATS D'OXYDATION DU FER DANS LES LIQUIDES SILICATES MAGMATIQUES: EXPERIMENTATION, MODELISATION, APPLICATIONS ET SIMULATIONS

I-	<i>Avant propos</i>	5
II-	<i>Introduction et problématique générale.....</i>	11
III-	<i>Thermodynamique des liquides silicatés : Mesures des activités du fer et modélisation ...</i>	29
IV-	<i>Cinétiques et mécanismes d'oxydation / réduction du fer dans les liquides silicatés : Expérimentations et Simulations</i>	221
V-	<i>Conclusions générales</i>	255
VI-	<i>Bibliographie.....</i>	260
VII-	<i>Annexes.....</i>	268

REMERCIEMENT

Je remercie chacun des membres du Jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de rapporter sur le présent mémoire. Donc merci à Pascal Richet, Jannick Ingrin, Mike Toplis, Claude-Etienne Paillard, Michel Pichavant et Bruno Scaillet.

Je tiens à remercier Michel Pichavant et Bruno Scaillet de m'avoir fait confiance en me proposant ce sujet. Je rends également hommage à l'héritage scientifique et professionnel qu'ils m'ont inculqué durant ces quatre années passé à leurs côtés. Je dois aussi leur reconnaître le mérite d'avoir eu tant de patience pour me transmettre leur savoir-faire.

Un hommage à la jeunesse du laboratoire, à son enthousiasme et sa solidarité... Je nommerai Sophie, Elizabeth, Rémi, Arnaud, Duncan, GianLucca, Kalin, Michel et Fidel. Un clin d'œil à vous tous et bonne route ! Dois-je aussi « trinquer » à la santé et à l'avenir de Hervé et Yoann ainsi qu'à tous les matelots du navire « *Des Naufragés* » d'Orléans. Sur que la vie est dure les jeunes... Mais nous aussi !!

Je remercie également toutes les personnes du laboratoire. Je remercie en particulier les gens qui depuis des années ont œuvré pour mettre en place, améliorer et entretenir l'exceptionnel panel d'appareils expérimentaux dont bénéficie aujourd'hui l'ISTO. Je ne citerai que les gens de la première ligne Jacques Roux, André Lefèvre, Michel Pichavant et Bruno Scaillet. Cette qualité technique ainsi que le savoir faire qui l'accompagne sont uniques en Europe.

Alors attention, fragile !

Enfin, merci à la fatalité ou au hasard qui ont fait rencontrer Maxime Gaillard et Anne-Marie Fezzi, sans qui, je ne serais pas là...

I - AVANT PROPOS

Sommaire :

A - Organisation du manuscrit	7
B - Ce que vous y trouverez	8
B - I - Général	8
B - II - Chapitre II	8
B - III - Chapitre III	9
B - IV - Chapitre IV	9
B - V - Conclusion, bibliographie, annexes, résumés	10

A - ORGANISATION DU MANUSCRIT

Ce mémoire est structuré en 7 chapitres numérotés en chiffre romain de I à VII. Ces chapitres sont divisés en parties numérotées alphabétiquement (A, B, C...). Au sein de ces parties, la numérotation opère selon la hiérarchie suivante :

A-I-

A-I-I-

A-I-1-A-

La bibliographie de chacune de ces parties est regroupée à la fin de mémoire. Seules les parties intégrées dans le manuscrit sous la forme d'articles ont leur propre bibliographie située en fin de partie. Il s'agit de la partie B du chapitre IV et de l'annexe n°2.

La numérotation des figures et tableaux est propre à chaque partie et les conteurs sont remis à 0 en début de chaque partie. Ainsi, la figure 5 de la partie C du chapitre III est numéroté C-5. Bien sûr, lorsqu'il est fait appel dans le texte à une figure ou un tableau d'un autre chapitre, ce chapitre est mentionné.

B - CE QUE VOUS Y TROUVEREZ

B - I - GENERAL

Ce manuscrit s'articule en différents sous-chapitres autour d'un noyau dur intitulé « Thermodynamique des liquides silicatés : Mesures des activités du fer et modélisation thermodynamique ». Cette dernière partie peut être en effet considérée comme le principal apport de ce travail, avec des questions posées et des réponses apportées. Les autres chapitres concernent des approches cinétiques assez orthogonales au sujet initialement défini et ils ne présentent pas les mêmes degrés de finition que la partie thermodynamique. En clair, il s'agit plus de travaux en cours et de perspectives que d'un bilan fini telles que sont classiquement conçues les thèses. Pour information, ces recherches sur les cinétiques et mécanismes d'oxydation du fer dans les liquides silicatés sera poursuivi au Bayerisches GeoInstitut (Allemagne) dans le cadre d'un post-doctorat.

B - II - CHAPITRE II

Dans la première partie du manuscrit, le chapitre II, nous présentons la problématique géologique. Nous introduisons la notion d'état redox des magmas et de fugacité d'oxygène (fO_2). Les différentes méthodes permettant de déterminer les fO_2 des magmas et les spectres de fO_2 des magmas terrestres obtenus par ces dernières méthodes sont présentés et discutés. Nous finissons ce chapitre par les effets des changements de valence du fer sur les relations de phases dans les magmas. Nous discutons les difficultés des modèles existants à correctement prédire la complexité de ces relations de phases que nous expliquons par un vide expérimental concernant les magmas hydratés et oxydés.

B - III - CHAPITRE III

Le chapitre III est le cœur de ce mémoire. Il aboutit à la formulation d'un modèle permettant le calcul des propriétés thermodynamiques du fer dans les liquides silicatés. Dans un premier temps, nous définissons le principe théorique des équilibres métal-liquide. Les états standards adoptés et les propriétés thermodynamiques des alliages utilisés sont détaillés. La seconde partie est une analyse de la base de données bibliographique. Cette base de données est évaluée et modélisée suivant différents formalismes. La troisième partie détaille et valide les protocoles expérimentaux et analytiques utilisés au cours de ce travail. La quatrième partie présente les résultats nouveaux obtenus durant ce travail. Les effets de l'eau et des conditions redox sur les propriétés thermodynamiques du fer sont illustrés par de nombreux tableaux et figures. Les deux dernières parties de ce chapitre présentent un nouveau modèle intégrant une importante base de données. Le domaine d'application et la validité du modèle sont détaillés dans la cinquième partie alors que la sixième partie ne comporte que des illustrations et applications de ce modèle.

B - IV - CHAPITRE IV

Le chapitre IV traite en trois parties de la cinétique des réactions redox entre fer et hydrogène dans les magmas. La partie B est une publication disponible dans la revue *American Mineralogist*. Cette partie présente les premières données expérimentales visant à caractériser les cinétiques d'oxydation / réduction du fer dans les magmas fortement hydratés. Nous concluons sur quelques simulations d'interactions redox entre magmas et entre magma et encaissant. Ces simulations mettent en évidence un besoin urgent de déterminer les mobilités d'H₂ dans les matériaux géologiques pour améliorer l'interprétation des états redox des magmas. La partie C complète les données précédentes par des résultats obtenus sur des compositions quasi anhydres. Dans cette partie nous discutons des différents mécanismes redox possibles et des pistes de recherche sont tracées. La partie D présente une simulation d'interaction redox lorsqu'un basalte hydraté diffuse dans un encaissant périclitique. Des résultats de ces simulations nous proposons une explication du caractère oxydé des magmas d'arc.

B - V - CONCLUSION, BIBLIOGRAPHIE, ANNEXES ET RESUMES

La conclusion est un bilan des apports de ce travail et une ouverture sur ce qu'il reste à faire.

La bibliographie est en fin de manuscrit avant les annexes. Elle est présentée de façon classique avec dans l'ordre les noms des auteurs, l'année de la publication, le titre de la publication, le nom de la revue pour les articles ou l'université d'accueil pour les thèses.

En annexe 1, est présenté de façon synthétique le détail du protocole de calcul des activités des constituants ferri-fères dans un liquide silicaté. Une recette de quelques lignes explique comment calculer le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans un liquide silicaté et comment prévoir les équilibres liquide-magnétite.

En annexe 2, nous avons inséré un article récemment publié dans la revue Chemical Geology. Cet article est en fait le point de départ de ce travail. Il pose les protocoles expérimentaux et décrit l'effet de l'eau sur les équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans les liquides silicatés. En ce sens, il n'est pas inutile de commencer le mémoire par la lecture de ce manuscrit. Pour des raisons de copyright, cet article n'est pas disposé dans ce document, vous le trouverez dans la revue suivante :

Gaillard F., Scaillet B., Pichavant M., and Beny J.M. (2001) The effect of water and $f\text{O}_2$ on the ferric-ferrous ratio of silicic melts. Chemical Geology, **174**, 255-273.

Les résumés (Français et Anglais) sont disposés en fin de manuscrit sur le dos de la couverture.

II - PROBLEMATIQUE GENERALE

Sommaire :

A - Introduction	13
A - I - Fer, état d'oxydation, conditions redox et fO_2	13
A - II - Les conditions redox comme paramètre pétrologique	14
B - Conditions redox des magmas	17
B - I - Les méthodes de calcul des fO_2 pré-éruptives	18
B - II - Spectres de fO_2 des magmas terrestres et conditions redox de leur zone source	19
B - III - Conditions redox et teneur en eau	20
C - Effet de l'eau et effet de la fO_2 sur les relations de phases des liquides silicatés : Intérêts des mesures d'activités du fer	23
C - I - Deux grands types de lignées magmatiques contrôlées par la cristallisation de minéraux ferri-fères	23
C - II - Les modèles thermodynamiques et empiriques : Equilibres cristal-liquide	26
C - III - L'avantage des mesures d'activités d'espèces ferri-fères par la méthode équilibre métal-liquide silicaté	27

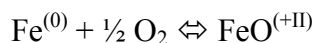
A - INTRODUCTION

A - I - FER, ETAT D'OXYDATION, CONDITIONS REDOX ET fO_2

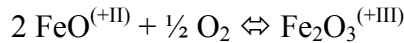
Le fer est l'élément parmi les atomes de transition (bloc D) de la classification périodique le plus abondant sur Terre en particulier et dans l'univers en général. Dans la croûte terrestre, le fer est le quatrième plus abondant des éléments après O, Si, et Al (White, 1990). Sur Terre, on le trouve sous trois états d'oxydation 0, +II, +III. Schématiquement, l'état d'oxydation 0 (fer métal) est caractéristique du fer existant dans le noyau (Stixrude et Brown, 1998). Le manteau terrestre renferme majoritairement du fer sous le degré d'oxydation +II (Wood, 1991) alors que la croûte terrestre et l'hydrosphère contiennent du fer ferreux et ferrique en proportions variables (Frost, 1991 ; $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0,5$ dans la croûte terrestre contre 1,35 dans les sédiments cf. White, 1990). Cette différenciation redox de la Terre traduit plusieurs mécanismes réactionnels fondamentaux qui sont les moteurs de la formation et de structuration de la Terre. Dans le détail, ces trois états d'oxydation 0, +II, +III peuvent être rencontrés dans les matériaux d'origines diverses affleurant à la surface terrestre. La prédominance d'un état d'oxydation du fer sur les autres reflétera les conditions redox régnant au moment de la formation de la roche. Ces conditions redox sont communément reliées à la fugacité d'oxygène (fO_2) qui est l'expression thermodynamique de la pression partielle du di-oxygène (PO_2) soit :

$$fO_2 = \gamma_{O_2} \cdot PO_2 \quad (1)$$

Où γ_{O_2} est le coefficient de fugacité. Dans l'atmosphère actuelle de la Terre, $fO_2 = PO_2 = 0.2$ atm. Les conditions y sont donc très oxydantes. Dans l'intérieur de la Terre (croûte, manteau..., noyau ?), les fluides en équilibre avec les solides à haute pression et haute température ne contiennent pas d' O_2 en fraction mesurable ($PO_2 \sim 0$). Les valeurs de fO_2 correspondantes sont alors comprises entre 10^{-30} et 10^{-3} atm. Différents états d'oxydation du fer sont alors possibles et leur prédominance seront fonctions des valeurs de fO_2 , soit :



(2)



(3)

Les nombres entre parenthèses font références à l'état d'oxydation du fer dans le composé qui précède.

A - II - LES CONDITIONS REDOX COMME PARAMETRE PETROLOGIQUE

De part le contrôle sur l'état d'oxydation du fer, les conditions redox peuvent limiter le domaine de stabilité de minéraux silicatés ou des oxydes. Par exemple, la fayalite qui incorpore du fer ferreux quasi exclusivement se déstabilise en magnétite plus quartz lorsque les conditions deviennent trop oxydantes selon la réaction (FMQ) :



La constante de cet équilibre s'écrit :

$$\ln K = -\Delta G^\circ_r / (RT) = -(\Delta H^\circ_r - T \cdot \Delta S^\circ_r + P \cdot \Delta V^\circ_r) / (R \cdot T) = RT \ln f\text{O}_2 \quad (5)$$

Comme l'exprime la relation 5 ci-dessus, la constante d'un équilibre redox limite le domaine de stabilité d'une phase ou d'un assemblage minéralogique par une courbe (ou une droite) dans un diagramme T-fO₂ à pression fixée (fig. A-1). Ainsi, les conditions redox exprimées en termes de fO₂ n'ont de signification pétrologique que si la température et la pression sont précisées. Pour donner un sens aux valeurs de fO₂ déterminées dans la nature, les pétrologues les expriment relativement à différentes fO₂ imposées par des assemblages solides en fonction de la température (fig. A-1). Ces assemblages sont généralement FMQ (equ.4) ou NNO (Ni-NiO) qui sont assez proches des valeurs de fO₂ déterminée dans les roches terrestres.

La composition de la phase fluide est également fonction des conditions redox ambiantes (Ohmoto et Kerrick, 1977). Dans un système COH, différentes espèces sont susceptibles d'exister suivant la fO₂. En condition réductrice ~IW (fig.A-1) H₂ et CH₄ sont les espèces majoritaires. Pour une fO₂ supérieur à IW+1/+2 (~FMQ-3) H₂O et CO₂ sont les espèces dominantes (Holloway, 1987).

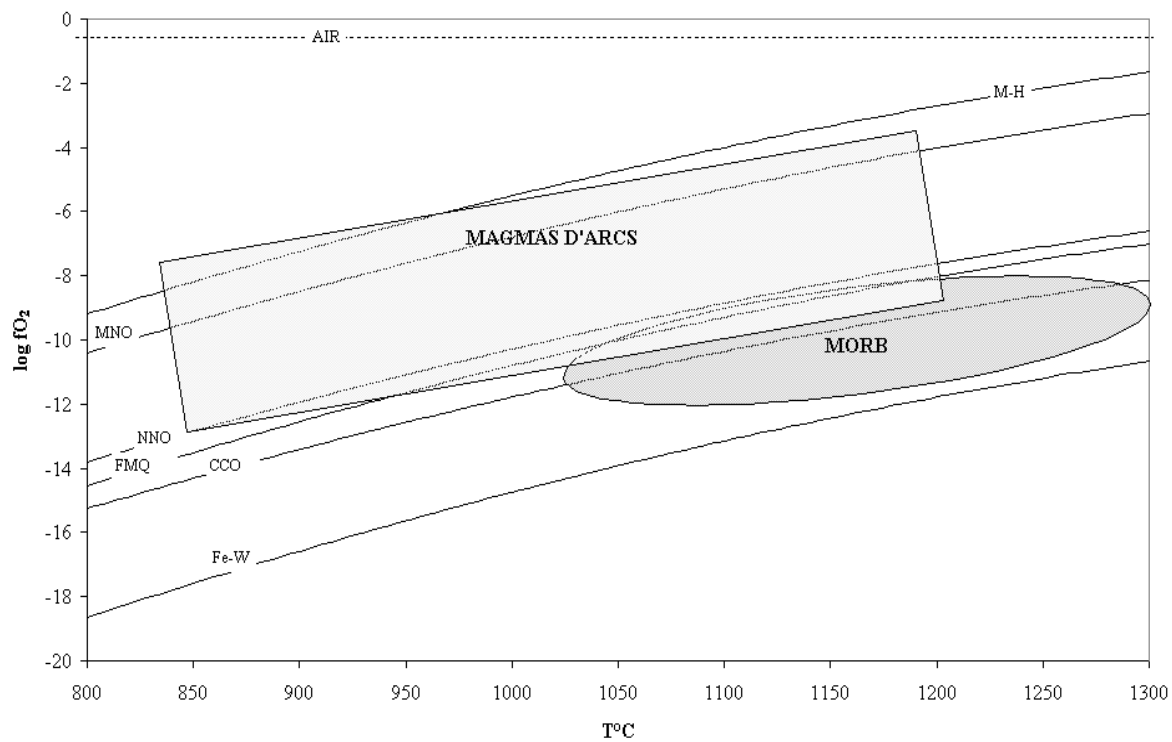


Figure A-1 : Positions dans un diagramme T-fO₂ des principaux tampons redox pour P=1 bar. En grisé, les champs des magmas d'arcs et des MORB sont également représentés.

B - CONDITIONS REDOX DES MAGMAS

B - I - LES METHODES DE CALCUL DES fO_2 PRE-ERUPTIVES

Les conditions de fO_2 des magmas terrestres sont déterminées principalement par deux méthodes :

1- (Kress et Carmichael, 1991) : Le rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} des liquides silicatés est directement relié à la fO_2 via l'équilibre :



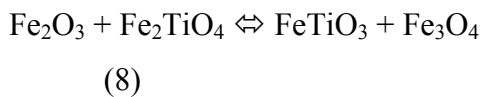
Les dépendances à la température, la pression et à la composition chimique du liquide de cet équilibre ont été caractérisées expérimentalement et formalisées par une équation empirique de la forme (Kress et Carmichael, 1991) :

$$\ln (X_{Fe_2O_3} / X_{FeO}) = a \ln fO_2 + b/T + \sum X_i \cdot d_i + f(T,P) \quad (7)$$

a, b sont des constantes. Les termes en d_i sont également des constantes traduisant de façon empirique l'intensité des déplacements vers la gauche ou vers la droite de l'équilibre (6) lorsqu'un constituant i est ajouté au liquide en proportion X_i (fraction molaire de i). Cette équation permet de calculer les fO_2 pré-éruptives à partir de la composition chimique d'un verre naturel et de la température-pression pré-éruptive du magma associé.

2- Ghiorso et Sack (1991) ont défini un algorithme permettant le calcul des fO_2 et T à partir de la coexistence de deux oxydes de Fe-Ti, cubique et rhomboédrique.

La température est calculée à partir des échanges Fe-Ti entre les deux oxydes :



La fO_2 est ensuite calculée par l'équilibre thermodynamique impliquant les constituants magnétite et hématite s'écrivant :



Cette méthode implique la coexistence des deux oxydes au sein d'un même magma et la

conservation de leur structure et de leur composition de haute température (risque d'ex-solution pendant le refroidissement).

Le chapitre III (voir partie F-G) se termine par la formulation d'un nouveau géobaromètre à oxygène (permettant le calcul des fO_2). Ce géobaromètre repose sur les équilibres Fe^{3+}/Fe^{2+} dans le liquide mais aussi sur des équilibres redox entre un liquide silicaté et une magnétite. Par rapport à la formulation de Kress et Carmichael (1991), ce nouvel outil incorpore les effets de l'eau sur les propriétés thermodynamiques du fer. De plus, il ne nécessite pas la connaissance du rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} du verre. Par rapport à la méthode de Ghiorso et Sack (1991), la présence des deux oxydes au sein de la lave n'est pas indispensable pour un calcul des fO_2 . Le domaine d'application ainsi que la fiabilité de cette méthode de calcul sont également détaillées.

B - II - SPECTRES DE fO_2 DES MAGMAS TERRESTRES ET CONDITIONS REDOX DE LEUR ZONE SOURCE

Les figures B-1a,b illustrent pour différents types magmatiques les domaines de fO_2 déterminés relativement au tampon NNO (d'après Carmichael, 1991). Les magmas acides sont regroupés dans la figure B-1a et les magmas plus basiques dans la figure B-1b. On pourra noter que le spectre recouvert par les magmas basiques s'étend sur plus de 8 unités log en fO_2 relative alors que les magmas acides centrés sur la même médiane ne s'étendent que sur 5 unités log. Pour les magmas basiques, les MORB sont caractéristiques des fO_2 les plus faibles alors que les magmas lamprophyriques (riches en K_2O) présentent des fO_2 proches de celle du tampon Magnétite-Hématite. Les magmas acides à fayalite (magmatisme continentale Intra Plaque) sont les plus réduits alors que les magmas acides d'arcs peuvent être équilibrés à des fO_2 proche de NNO+3. Ces différences de fO_2 sont discutées par Carmichael (1991). Ce dernier propose que les magmas traversant la croûte terrestre puissent être utilisés comme sonde des conditions redox de leur zone source. Ainsi, les différences de fO_2 enregistrées entre les différents types magmatiques traduiraient des différences de fO_2 de leur zone source. L'idée sous-jacente est l'élaboration d'une systématique reliant environnement géodynamique et conditions redox.

Pour illustration, les MORB qui sont parmi les plus réduits des magmas basiques (Christie et al, 1986) reflètent les conditions redox régnant lors de la fusion partielle des péridotites océaniques

réputées comme étant les plus réduites des péridotites (Wood, 1991).

Figure B-1 a et b : Spectre de fO_2 des magmas terrestres basiques (a) et acides (b). D'après Carmichael (1991).

Cependant, on peut s'interroger sur la pertinence de l'analogie entre l'état d'oxydation d'un verre produit par une éruption, l'état d'oxydation du magma précurseur et l'état d'oxydation de sa zone source de ce magma. En effet, un magma peut interagir avec son encaissant (assimilation, diffusion de volatiles), avec d'autres magmas (mélanges de magmas fréquents pour les magmas d'arcs), avec des volatiles (CHOS) circulant dans la croûte. Tous ces processus sont susceptibles de modifier le rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} du magma hérité des conditions de genèse. Concernant l'état d'oxydation élevé des magmas d'arc, une interprétation classiquement proposée depuis Sato (1978) est la perte d' H_2 par diffusion dans l'encaissant du magma conduisant à une

augmentation progressive de la fO_2 si la teneur en eau reste ~constante. Cependant, sur la base d'arguments isotopiques, Carmichael (1991) et Feldstein et al (1996) réfutent cette hypothèse et concluent que le caractère oxydé des magmas d'arcs reflètent des conditions de fortes fO_2 de leur zone source. Pour l'heure, aucunes contraintes expérimentales n'existent concernant la faisabilité de pertes d' H_2 et surtout la possibilité d'oxyder de façon significative le fer via ce mécanisme. En premier lieu, le facteur limitant ce processus est la vitesse de diffusion d' H_2 dans les magmas et dans l'encaissant. En second lieu, les cinétiques d'oxydation du fer peuvent être faibles préservant alors le rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} hérités des conditions de genèse du magma. Cet aspect cinétiques d'oxydation-réduction du fer dans les magmas hydratés est traité dans le chapitre IV de ce manuscrit. Nous y présentons plusieurs données expérimentales obtenues sur des liquides hydratés. Aussi, en se basant sur les récentes avancées sur les solubilités et mécanismes d'incorporations d'hydrogène dans les minéraux « anhydres » du manteau (qualifiés de NAM voir Ingrin et Skogby, 2000), nous proposons une application numérique testant la possibilité d'oxydation d'un magma hydraté par échange redox d' H_2 avec les NAM lors de la percolation à travers le manteau.

B - III - CONDITIONS REDOX ET TENEUR EN EAU

Un point commun aux deux figures B-1 a,b est que les hautes valeurs de fO_2 caractérisent les magmas contenant des phases hydroxylées témoins d'une certaine teneur en eau au cours de l'évolution pré-éruptive du magma (~ 2-6 %pds). Cette corrélation positive teneur en eau- fO_2 est une caractéristique générale. Dans le détail cependant, les magmas péralumineux siliceux pourtant riches en eau sont caractérisés par des fO_2 basses (Macusani-Pérou, Pichavant et al., 1996). Aussi, des systèmes péralkalins hydratés ont été démontrés comme étant des magmas réduits (~FMQ pour les Iles de l'Ascension, Harris, 1983). Néanmoins, les magmas d'arcs témoins de conditions oxydantes ($>NNO+1$) sont des magmas riches en eau (Johnson et al, 1994 ; Mysen et al, 1998). Comme nous l'avons dit plus haut, l'origine de cette relation haute teneur en eau- haute fO_2 reste une caractéristique encore controversée (Sato, 1978 ; Carmichael, 1991 ; Feldstein et al, 1996 ; Lange et Carmichael, 1996 ; Brandon and Draper, 1996 ; Frost and Balhaus, 1998) et le

lecteur doit se référer au chapitre IV pour cet aspect « dynamique redox » des magmas.

En amont de ces considérations sur l'interprétation génétique des états d'oxydations des magmas, une question d'ordre méthodologique doit être considérée : Les magmas oxydés et hydratés sont-ils caractéristiques de fortes fO_2 ou bien est-ce que l'addition d'eau a pour effet d'augmenter le rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} des liquides silicatés à fO_2 constante ? La méthode empirique de Kress et Carmichael (1991), visant à déterminer les fO_2 pré-éruptives des magmas à partir du rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} du verre interstitiel, est calibrée sur un domaine de composition ne recouvrant que les compositions anhydres. Les fO_2 tracées sur les figures B-1 a, b et obtenues par la méthode de Kress et Carmichael (1991) sont donc sujettes à controverse puisque l'eau ($H_2O + OH$) peut être incorporée dans des proportions importantes dans un liquide silicaté sous des pressions crustale (Johnson et al., 1994). L'addition d'eau peut avoir pour effet de modifier les relations Fe^{3+}/Fe^{2+} - fO_2 . Baker et Rutheford (1996) et nous même (Gaillard et al. (2001), incorporé dans ce manuscrit en annexe 2) avons étudié l'effet de l'eau. Les deux études ont montré que l'effet de l'eau sur le rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} pouvait être variable suivant la fO_2 et la composition chimique du liquide. Les liquides rhyolitiques péralkalins hydratés présentent un rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} mesuré supérieur à la valeur calculée à partir de Kress et Carmichael (1991). De même, le rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} des liquides rhyolitiques métalumineux hydratés est sous estimé par Kress et Carmichael (1991) en conditions réductrices ($<NNO+1$). En revanche, en conditions oxydantes ($>NNO+1$), un accord raisonnable entre les valeurs prédites par Kress et Carmichael (1991) et celles mesurées dans des liquides métalumineux hydratés est observé par Baker et Rutherford (1996) et nous. Pour les compositions métalumineuses d'arcs, les rapports élevés Fe^{3+}/Fe^{2+} déterminés semblent donc indiquer de fortes fO_2 et non un effet intrinsèque de l'eau dissoute dans le magma. L'observation ou l'absence d'observation d'effet de l'eau sur les équilibres Fe^{3+}/Fe^{2+} peut se formaliser comme suit :

$2 FeO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons Fe_2O_3$ (9) avec la constante de cet équilibre s'écrivant à P,T :

$$K_{(P,T)} = \gamma_{Fe_2O_3} \cdot X_{Fe_2O_3} \cdot (\gamma_{FeO} \cdot X_{FeO})^{-2} \cdot fO_2^{-1/2} \quad (10)$$

γ étant le coefficient d'activité des espèces ferrières.

L'observation d'un effet positif de l'eau sur le rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} peut s'interpréter comme résultant

d'une variation négative du rapport $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3} / \gamma_{\text{FeO}}$. Inversement, l'absence d'effet mesurable de l'eau sera interprétée comme l'illustration de l'indépendance du rapport $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3} / \gamma_{\text{FeO}}$ vis à vis de la teneur en eau ou d'une variation similaire des termes $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ et γ_{FeO} avec la teneur en eau. Dans tous les cas possibles, les variations de $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ne peuvent être dissociées de celles de γ_{FeO} ce qui rend les interprétations délicates en termes d'effet de l'eau sur les espèces ferrifères. Une façon d'accéder expérimentalement à ces effets différentiels de l'eau sur les espèces ferrifères consiste à déterminer les relations activité-composition pour FeO et Fe₂O₃ à différentes teneurs en eau et différentes fO₂. Un des objectifs du chapitre III est de présenter le protocole expérimental et les résultats obtenus par ce type d'approche.

C - EFFET DE L'EAU ET EFFET DE LA FO_2 SUR LES RELATIONS DE PHASES DES LIQUIDES SILICATES : INTERETS DES MESURES D'ACTIVITES DU FER

Un intérêt plus général des mesures d'activités des espèces ferrifères dans les liquides silicatés est la possibilité de les intégrer dans un modèle thermodynamique des magmas plus global permettant le calcul du domaine de saturation de phases ferrifères (silicates et oxydes). La possibilité de prédire les conditions P - T - fO_2 - fH_2O - X de saturation en oxydes et silicates de fer revêt une importance capitale quant à la modélisation de l'évolution chimique des différentes séries magmatiques terrestres.

C - I - DEUX GRANDS TYPES DE LIGNEES MAGMATIQUES CONTROLEES PAR LA CRISTALLISATION DE MINERAUX FERRIFERES

Sur Terre, deux styles de magmatisme s'opposent de par la composition chimique des laves qu'ils produisent.

- 1- Les séries tholeiitiques se rencontrent au niveau des dorsales médio-océaniques et représentent en termes de budget la majorité du magmatisme terrestre (>90%). Ces magmas sont pauvres en eau ($100 < H_2O < 450$ ppm) (Danyushevsky et al., 2000) et fortement réduits (<FMQ, Christie et al., 1986). Les lignées de différenciation de ces séries engendrées par la cristallisation fractionnée se caractérisent par un enrichissement en fer plus ou moins important (Toplis et Carroll, 1996) et par un faible enrichissement en silice (figure C-1). La séquence de cristallisation classique est la suivante : Mg-olivine, plagioclase, augite + ilménite + Ti-magnétite (Ces trois derniers pouvant apparaître dans un ordre variable). L'intensité de l'enrichissement en fer lors de la cristallisation fractionnée est une variable dont les causes sont dans le détail encore mal comprises et donc mal modélisées (Toplis et Carroll, 1996 ; Ariskin et Barmina, 1999). L'ordre d'apparition d'oxyde de type ilménite et/ou Ti-magnétite dans la séquence de cristallisation semble être un facteur limitant cet enrichissement (Snyder et al., 1993).

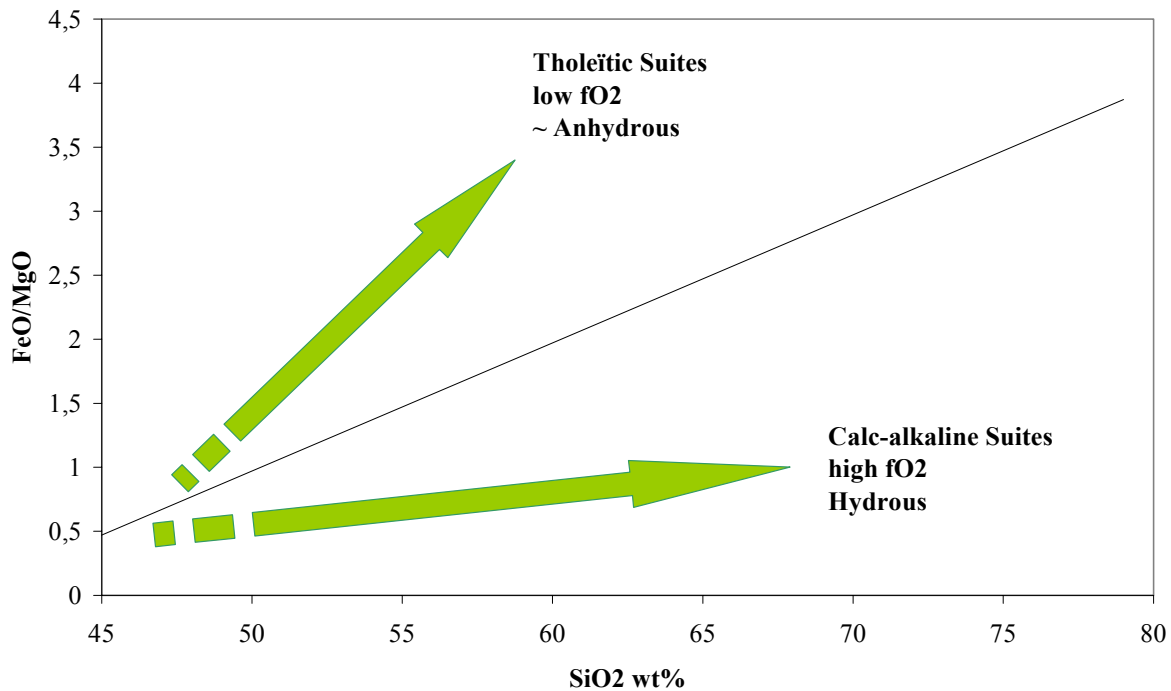


Figure 3 : Chemins de différenciation contrastés entre les séries calco-alkalines et les séries tholeiitiques. La ligne séparatrice en trait plein est tracée d'après Myashiro (1973).

2- Les séries calco-alkalines se rencontrent en limite de plaques convergentes (Mysen et al, 1998).

Ces magmas sont riches en eau et relativement plus oxydés que les magmas tholeiitiques (Scaillet et Evans, 1999 ; Martel et al, 1999 ; Mysen et al, 1998). Le chemin de différenciation chimique de ces magmas pointe vers un fort et précoce appauvrissement en fer et un enrichissement important en silice et alcalins (Sisson and Grove, 1993 ; figure C-1). La séquence de cristallisation commence généralement par la précipitation d'une olivine magnésienne et des oxydes Fe-Ti ou Cr-Al (Pichavant et al., 2001) provoquant un abaissement rapide des teneurs en fer et titane du liquide. Par la suite, amphibole, plagioclase et clinopyroxène précipitent en ordre varié suivant les conditions P, T, fO_2 et la chimie du liquide (Sisson and Grove, 1993). Expérimentalement parlant, il a été montré que deux paramètres peuvent mener à une telle séquence de cristallisation :

- (i) Osborn (1959) sur des systèmes synthétiques et plus récemment Lapin et al. (1985) pour des basaltes naturels apportent la preuve de l'influence majeure de la fO_2 sur la précipitation précoce des oxydes Fe-Ti dans les liquides silicatés : Augmenter la fO_2 revient à augmenter l'activité du constituant Fe^{3+} dans le liquide ce qui permet la cristallisation d'oxyde Fe-Ti riche en Magnétite. Cependant, les fO_2 nécessaires pour mener le spinelle au liquidus des systèmes basaltiques en conditions anhydres sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles déterminées à partir des assemblages minéraux des laves naturelles.
- (ii) Sur la base de l'hypothèse de Kennedy (1955), Hamilton et al (1964) et Sisson et Grove (1993) démontrent que la séquence de cristallisation obtenue à partir d'un basalte saturé en eau à 2 kb et une fO_2 égale à celle du tampon NNO reproduit la séquence des lignées calco-alcalines. L'addition d'eau a pour effet de fortement diminuer les températures de cristallisation des phases silicatés (100 à 150°C pour les conditions expérimentées par Sisson et Grove, 1992) mais a un moindre effet sur les températures de saturation du spinelle.

Cependant, une fO_2 égale à NNO est relativement faible par rapport à celles caractérisant les magmas calco-alcalins, généralement centrés sur des valeurs de NNO+1/+2 (Carmichael, 1991 ; Mysen et al., 1998 ; Scaillet et Evans, 1999 ; Martel et al., 1999 ; Pichavant et al., 2001). Il en ressort que l'effet de l'eau ne doit pas être perçu comme l'unique facteur à l'origine d'une différenciation de type calco-alcaline :

L'effet de la fO_2 et de l'eau doivent être distingués par des expériences conduites de façon à considérer indépendamment les deux variables. Dans le chapitre III, nous présentons le protocole expérimental et les résultats nous ayant permis de cerner les effets individuels de l'eau et de la fO_2 sur les activités des constituants ferri-fères dans les compositions rhyolitiques.

C - II - LES MODELES THERMODYNAMIQUES ET EMPIRIQUES : EQUILIBRES CRISTAL-LIQUIDE

L'enjeu des différents modèles numériques est la prédiction des saturations de phases cristallisées dans un espace P , T , fO_2 , fH_2O , X de complexité égale à celle des magmas naturels. Pour ce faire, l'approche consiste à compiler les données expérimentales définissant les conditions et compositions de saturation pour différentes phases. Le problème est ensuite inversé pour obtenir un formalisme permettant le calcul des domaines de saturations de différentes phases, ordres de cristallisation, chemins de différenciation en fonction des compositions et conditions du système. Le succès d'une telle approche passe par l'élaboration d'une base de données complète renfermant toutes les informations P , T , fO_2 , fH_2O , X requises et présentant une cohérence interne. Pour permettre une prédiction précise des conditions de saturation des phases ferriques (silicates ou oxydes), les bases de données doivent comporter l'information sur les proportions de fer ferreux et fer ferrique, sur la fO_2 et, dans le cas de systèmes hydratés, la teneur en eau du liquide doit être connue. Très peu de travaux expérimentaux contiennent toutes ces informations. La modélisation des données expérimentales publiées peut alors passer par une estimation des proportions de Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le liquide en utilisant des équations empiriques du type de celle indiquée en page 15 dans la partie B-I-1 (équation Kress et Carmichael (1991) utilisée dans le model de Ghiorso et Sack, 1995, MELTS ; équation de Nikolaev et al. (1996) utilisée par Ariskin (1999), COMAGMAT). Il en ressort une certaine imprécision :

⇒ Pour les liquides tholeiitiques, Toplis et Carroll (1996) ont démontré l'incapacité du modèle MELTS (Ghiorso et Sack, 1995) à prédire les courbes de saturations des oxydes spinelle et ilménite en fonction de la fO_2 . L'enrichissement en fer caractéristique des séries tholeiitiques est également mal reproduit. Dans le but d'améliorer la prédiction du comportement du fer dans ces compositions, nous proposons dans la partie III-C et III-F différents modèles numériques permettant le calcul des activités du fer ferreux en conditions fortement réductrices à partir de données compilées dans la littérature.

⇒ Pour les compositions de type calco-alcalin, peu de données expérimentales existent sur les compositions différenciées riches en eau et oxydées. Pour combler ce vide, nous avons entrepris un plan d'expériences visant à déterminer les activités du fer ferreux et ferrique à travers des équilibres métal-liquide dans des liquides silicatés acides en fonctions de la fO_2 et pour différentes teneurs en eau. Les résultats et le modèle qui en découle sont exposés dans les parties III - E => -G.

C - III - L'AVANTAGE DES MESURES D'ACTIVITES D'ESPECES FERRIFERES PAR LA METHODE EQUILIBRE METAL-LIQUIDE SILICATE

Si la plupart des travaux expérimentaux décrivant des équilibres entre minéraux ferrifères et liquides silicatés ne contiennent pas d'informations sur les proportions de Fe^{2+} et Fe^{3+} du liquide, la raison en est essentiellement analytique : En effet, les méthodes de routine¹ permettant la détermination des concentrations de fer ferreux et ferrique sont des méthodes d'analyse globale. Pour déterminer les proportions de Fe^{2+} et Fe^{3+} du liquide par ces méthodes, il faudrait connaître le rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} du/des minéraux à l'équilibre avec ce liquide. De plus, en raison des pertes de fer dans la capsule (cas des expériences hydrothermales) ou dans le porte échantillon de platine (cas des expériences réalisées en four à atmosphère contrôlé), l'estimation des proportions fer ferrique/fer ferreux des phases en présence par calcul de bilan de masse est souvent imprécise. Il en ressort que les équilibres minéraux ferrifères-liquides silicatés sont souvent mal contraints en termes de rapports Fe^{3+}/Fe^{2+} du liquide, ce qui génère des sources d'erreurs importantes lors du calcul inverse. L'approche proposée dans ce manuscrit évite ce problème puisque les propriétés thermodynamiques du fer sont déterminées pour des liquides sous-saturés en cristaux ferrifères. Ainsi, les proportions de Fe^{2+} et Fe^{3+} sont mesurées directement permettant la détermination des relations activité-composition.

¹ Moss Bauer et chimie humide

III - THERMODYNAMIQUE DES LIQUIDES SILICATES :

MESURES DE ACTIVITES DU FER ET MODELISATION

Sommaire

Présentation	32
A - Introduction & définitions thermodynamiques	36
B - Principe des mesures d’activités du fer par équilibre métal-liquide	42
C - Analyse des Travaux antérieurs	64
D- Méthodologies expérimentales et analytiques	100
E-Résultats expérimentaux	138
F- Modélisations des activités :	178
Modélisations, Interprétations, Discussions, et Extensions	178
G- Illustrations et applications du modèle	205
H- Conclusions, perspectives	220

La détermination des propriétés thermodynamiques du fer dans les liquides silicatés n'est pas un domaine de recherche vierge. Bien au contraire, que ce soit dans la littérature des métallurgistes, verriers et géologues, les publications sur ce sujet sont nombreuses et relativement complémentaires. Curieusement, cette importante base de données n'est pas utilisée dans les modèles thermodynamiques des liquides silicatés magmatiques. La raison est que malgré son importance, les domaines de conditions et de compositions chimiques couvertes par cette base de données sont limitées aux liquides *pauvres en silice, anhydres, et réduits*. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les magmas terrestres qui peuvent être diversement *hydratés et oxydés* sortent des domaines expérimentalement explorés.

Ce chapitre, qui est le plus fournie du manuscrit, poursuit un objectif clair : la modélisation des propriétés thermodynamiques du fer dans les liquides silicatés magmatiques. L'atteinte d'un tel objectif passe dans un premier temps par une analyse des travaux antérieurs et une estimation de ce que l'on peut en exploiter. Une fois cette base de données établie et homogénéisée, il convient la compléter en adaptant le protocole expérimental aux conditions et compositions requises. Après s'être assuré de la cohérence de l'ensemble des données, survient en dernier lieu la modélisation.

➤ Organisation de ce chapitre

La partie A introduit des notions de bases en thermodynamique. Nous y définissons les différentes propriétés énergétiques et nous présentons à travers quelques équations les liens existants entre ces différentes propriétés.

Dans la partie B de ce chapitre nous présentons le principe théorique des équilibres métal-« oxyde » permettant de mesurer les propriétés thermodynamiques du fer dans les liquides silicatés. Cette méthode des équilibres métal-« oxyde » est resituée par rapport aux autres méthodes utilisées pour déterminer les propriétés thermodynamiques des liquides silicatés. Par la suite, nous détaillons l'adaptation de cette méthode pour des conditions oxydantes. Ceci nous mène à la présentation des

propriétés thermodynamiques des alliages fer-iridium utilisés au cours de nos travaux. Enfin, les états standards adoptés pour les constituants ferrières liquides sont détaillés.

La partie C est une analyse de la base de donnée bibliographique. En premier lieu, nous déterminons les propriétés standards de FeO liquide par l'analyse détaillée des propriétés thermodynamiques du système SiO₂-FeO. En second lieu, nous passons directement à la présentation et l'analyse de systèmes chimiques complexes. Nous proposons plusieurs modèles thermodynamiques permettant de calculer les propriétés thermodynamiques du fer établies dans ces travaux antérieurs. Par cette analyse, nous démontrons la cohérence de la base de données et donc la possibilité de l'exploiter lors de la formulation d'un modèle générale survenant plus loin dans ce chapitre. Nous concluons cette partie sur la démonstration de l'effet majeur de l'addition de fer ferrique même en proportion infime.

La partie D présente le protocole expérimental utilisé pour étendre cette base de données vers des systèmes oxydés et hydratés. Dans un premier temps, les appareils de synthèses utilisés à 1 atm ou à haute pression sont présentés. Le contrôle des conditions expérimentales et en particulier des paramètres redox est détaillé. En second lieu, nous définissons les compositions des échantillons utilisés. En troisième lieu, les protocoles analytiques ainsi que les difficultés d'analyse rencontrées sont illustrées par des figures et des tableaux puis discutés par la suite. Enfin, les critères d'atteintes à l'équilibre sont identifiés, puis la notion d'équilibre partiel est discutée. Nous terminons cette partie par la démonstration de la cohérence entre les équilibres métal-liquide et les équilibres oxyde-liquide.

La partie E rassemble les résultats nouveaux obtenus au cours de cette étude. Ces résultats sont obtenus sur des compositions rhyolitiques (riches en silice). Premièrement, nous démontrons la cohérence entre les résultats obtenus par notre méthode d'équilibre alliage-liquide et l'extrapolation du modèle « semi-empirique » établi à partir de la base de donnée bibliographique. Deuxièmement, nous détaillons l'effet de l'eau sur les propriétés thermodynamiques du fer dans les liquides silicatés. Troisièmement, nous présentons l'effet des conditions oxydantes sur les relations activité-composition des constituants ferrières. Enfin, quelques expériences décrivent l'effet du changement de composition du liquide silicaté en conditions oxydantes à travers l'effet d'une substitution alcalin par calcium.

Dans la partie F, nous proposons un modèle thermodynamique « semi-empirique » permettant le calcul des propriétés thermodynamiques du fer dans les liquides silicatés. Ce modèle est une

extension d'un formalisme établi à partir de la base de données bibliographique. Nous discutons les significations structurales du modèle thermodynamique établi. Par la suite, nous validons le modèle en le confrontant à des données expérimentales indépendantes comme les équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ou les équilibres liquide silicaté-magnétite. Le modèle est alors à nouveau modifié pour pouvoir être applicable à des systèmes pauvres en silice, riche en eau et oxydés.

En partie G, nous proposons plusieurs illustrations et applications du modèle. Un test est effectué sur une lave naturelle du Aurora Volcanic field (Californie). Nous proposons de calculer les conditions redox pré-éruptive d'un échantillon de cette série volcanique. Par la suite, nous simulons le refroidissement d'un magma basaltique hydraté. Nous prêtons une attention toute particulière à l'effet de la cristallisation de la magnétite sur l'évolution de l'état redox des magmas d'arc et sur l'évolution de la teneur en fer du liquide. Nous concluons ce chapitre sur une application à la série du Bishop Tuff. Nous démontrons en particulier que l'évolution température - condition redox enregistrée par les oxydes de fer-titane de cette série peut-être reproduite par notre modèle en considérant que le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ du liquide est contrôlé par la cristallisation de la magnétite au cours du refroidissement du magma. Les implications concernant le fonctionnement en système ouvert *vs.* fermé d'un magma sont alors discutées.

Enfin, la partie H clos ce chapitre en résumant les résultats obtenus et en guise de perspective, nous évoquons la nécessité de modéliser les propriétés thermodynamiques des autres constituants des liquides silicatés pour parvenir à une bonne prédiction de l'évolution des magmas terrestres.

A - I- ENERGIE LIBRE, ENERGIE LIBRE DE MELANGE, ENERGIE D'EXCES ET COEFFICIENT D'ACTIVITE

Les propriétés thermodynamiques des solutions solides à composants multiples comme les silicates fondus sont exprimables à travers leur énergie libre ou énergie de Gibbs (ici rapportée à 1 mol) :

$$G^{ss} = \sum_{i=1}^{nc} X_i \cdot \mu_i^\circ + X_i \cdot RT \ln (X_i) + X_i \cdot RT \ln (\gamma_i) \quad (1)$$

nc est le nombre de constituant du système « ss », X_i désigne la fraction molaire du constituant i, μ_i° le potentiel chimique du constituant i pur à P et T et γ_i le coefficient d'activité de i. Le premier terme de l'équation (1) représente ce que l'on qualifie de mélange mécanique, le second, toujours négatif, caractérise le mélange chimique idéal, et le troisième pouvant être positif ou négatif est l'énergie libre d'excès (d'après Chatterjee, 1991), soit :

$$G^{ss} = G^{mec} + G^{id} + G^{xs} \text{ avec } G^{xs} = H^{xs} - TS^{xs} + PV^{xs} \quad (2)$$

Dans la littérature, les termes $G^{id} + G^{xs}$ sont souvent définis comme l'énergie libre de mélange soit $G^{mélange} = G^{id} + G^{xs}$ (Thompson, 1967).

G^{xs} est ici exprimé comme une grandeur molaire totale qui peut être décomposée en la somme de grandeurs molaires partielles rapportées à chaque constituant (γ_i) comme le montre (1). La relation existant entre le coefficient d'activité d'un constituant j et l'énergie libre d'excès devient alors (suivant la notation de DeCapitani et Kirschen, 1998)¹ :

$$RT \ln \gamma_j = G^{xs} + (\delta G^{xs} / \delta X_j) - \sum_{i=1}^{nc} X_i \cdot (\delta G^{xs} / \delta X_i) \quad (3)$$

soit pour un système binaire (Chatterjee, 1991)¹ constitué des pôles 1 et 2 :

$$RT \ln \gamma_1 = G^{xs} - X_2 \cdot (\delta G^{xs} / \delta X_2) \quad (4)$$

$$RT \ln \gamma_2 = G^{xs} - (1 - X_2) \cdot (\delta G^{xs} / \delta X_2) \quad (5)$$

¹ Cette notation est différente de la formulation de Chatterjee (1991). L'équation (3) ne considère pas l'interdépendance des différents termes de fraction molaire ($\sum X_i = 1$) dans la formulation du G^{xs} . Alors que les équation (4) et (5) considèrent que $X_1 = 1 - X_2$. (Voir discussion DeCapitani et Kirschen, 1998).

Si le terme G^{xs} peut être rapporté aux $RT \ln \gamma_i$, la somme des deux termes $G^{id} + G^{xs}$ (G mélange) est à rapporter aux termes $RT \ln a_i$ où a désigne l'activité du constituant i . Soit :

$$RT \ln a_i = G^{xs} + (\delta(G^{id} + G^{xs})/\delta X_i) - \sum_i^{nc} X_i \cdot (\delta(G^{id} + G^{xs})/\delta X_i) \quad (6)$$

soit plus simplement en combinant (1), (3) et (6) :

$$a_i = \gamma_i \cdot X_i \quad (7)$$

Si l'énergie libre d'excès est nulle (i.e. $\sum \gamma_i = 1$), on se trouve dans le cas d'un mélange idéal signifiant schématiquement que l'énergie libre totale du système est égale à la somme des énergies de chaque constituant pur pondérées par leur fraction molaire + un terme de mélange idéal (G^{id}). Dans la majeure partie des cas, les solutions solides ne peuvent être correctement décrites par un mélange idéal. Le coefficient γ_i est, dans ce cas, interprété comme une quantification en terme d'énergie de l'interaction physique à l'échelle de l'atome (énergie de liaison,..) entre les différents constituants du système. L'objectif principal de la thermodynamique des solutions solides est de déterminer ce terme d'excès, ainsi que ses dépendances à la composition chimique de la phase étudiée, à la température et la pression.

A - II - LES METHODES DE DETERMINATION DE L'ENERGIE LIBRE D'EXCES

Pour accéder à la quantification de ces termes d'excès, le thermodynamicien étudiant les mélanges comme les liquides silicatés dispose de plusieurs techniques² :

- Mesures directes des énergies de mélanges :
- Dans certains cas, les énergies d'excès de silicates fondus et d'analogues vitrifiés ont été étudiées par les méthodes de calorimétrie des systèmes réactifs³ (voir Navrotsky, 1995). Cette méthode permet la mesure directe des enthalpies de mélanges (chaleurs de mélanges, $H_{\text{mélange}}^4$) entre deux (ou plusieurs) pôles d'un mélange. En pratique, cette méthode souffre d'une certaine difficulté de manipulation (contrôle des fO_2 au court de l'expérience, impossibilité à travailler sous pression et imprécision à haute température (Navrotsky, 1995). Aussi, les barres d'erreurs associées à ces mesures sont importantes et bien supérieure à ce que peut fournir une donnée de type équilibre de phase (Berman et Brown, 1986).
- Les méthodes électrochimiques de haute température sont également une façon de mesurer précisément le ΔG d'une réaction redox impliquant une solution solide ou des pôles purs. La variation ΔG est calculée par la relation :

$$\Delta G = -n F \Delta E \quad (8)$$

où F est la constante de Faraday, n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction, et ΔE la force électromotrice de la réaction mesurée par la méthode des piles électrochimiques (voir O'Neill (1987)). Cette méthode demeure délicate à appliquer à l'étude des silicates fondus en raison des hautes températures nécessaires (modifications des propriétés de conduction du matériau de la pile et risques de pollution chimique des échantillons par le matériau de la pile (Zr, Al, Ca..)), et de l'impossibilité de travailler à haute pression malgré de récentes améliorations (Li et al., 1999).

² Il existe des méthodes de mesure des énergies d'excès des solutions solides qui ne sont pas mentionnées ci-dessous (Knudsen, équilibres fluides-solutions solides...). Je me suis contenté d'énoncer les méthodes les plus fréquemment utilisées pour l'étude des propriétés thermodynamiques des liquides silicatés.

³ La calorimétrie des systèmes réactifs ne se limite pas aux solutions solides. L'étude peut être portée sur une réaction impliquant des pôles purs : ex : $SiO_2 + 2F_2 \rightleftharpoons SiF_4 + O_2$

⁴ G_{xs} est souvent simplifié à un terme enthalpique.

- Mesures indirectes du Gxs

Une autre façon de déterminer les propriétés de mélange des liquides silicatés consiste à utiliser les équilibres hétérogènes liquide-cristal. Il s'agit non plus d'une mesure directe du terme d'excès total, mais d'une mesure relative des termes d'excès partiels, indiquant la stabilité d'une phase au dépend d'une autre, ou la coexistence de deux phases (Berman et Brown, 1984). Ryerson (1985), utilisant les équilibres cristobalite-liquide silicaté ainsi que d'autres assemblages fixant l'activité de SiO₂, a mis en évidence les variations du coefficient d'activité de SiO₂ liquide en fonction de la chimie du système. Les équilibres impliqués s'écrivent :



soit :

$$\mu^{\circ}_{\text{SiO}_2^{\text{cristobalite}}(P,T)} = \mu^{\circ}_{\text{SiO}_2^{\text{liquide}}(P,T)} + RT \ln X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} + RT \ln \gamma_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} \quad (10)$$

μ° désigne le potentiel chimique du constituant pur entre parenthèses.

Ainsi, les variations de la température et de $X_{\text{SiO}_2}^{\text{liquide}}$ au liquidus de la cristobalite impliquent des changements quantifiables de γ_{SiO_2} . Berman et Brown (1984), Eriksson et Pelton (1993), Kirschen et DeCapitani (1998) et Kirschen et Pichavant (2000) ont ainsi modélisé les propriétés d'excès des systèmes binaires, ternaires et quaternaires par inversion de données liquidus sur tout l'espace de composition des systèmes étudiés. Cette pratique a été généralisée par Ghiorso et al (1983 ; 1995) et étendue à plusieurs équilibres liquides-cristaux dans des systèmes magmatiques naturels. Aujourd'hui, ces travaux ont mené à l'élaboration d'un modèle thermodynamique des liquides silicatés magmatiques « MELTS » reposant sur des interactions symétriques régulières entre les différents constituants (Ghiorso et Sack, 1995). L'un des inconvénients de cette approche réside dans le fait qu'elle restreint la base de données à des conditions (P, T, $a_{\text{H}_2\text{O}}$, $f\text{O}_2$, X) où la composition est saturée en cristaux⁵. Il n'est donc pas possible de travailler dans tout l'espace de température, de pression et de composition où le liquide est stable. Si l'on voulait étudier les propriétés thermodynamiques du fer dans les liquides silicatés en utilisant cette approche, cela limiterait la base de données à des systèmes saturés en oxyde de fer (spinelle, oxyde

⁵ Il existe des contraintes de types « phases-absentes » dans le model de Ghiorso et Sack (1995) inspirées de la méthode développée par Berman et Brown (1984). Ces contraintes sont des relations d'inégalités entre l'énergie libre d'un ou plusieurs constituants liquides et un ou plusieurs constituants minéraux : $G_{\text{minéraux}} > G_{\text{liquide}}$.

rhomboédrique..) ou à des systèmes contenant un assemblage cristaux-liquide fixant les activités du fer (ex : fayalite-cristobalite-liquide)⁶.

L'originalité du travail présenté dans ce mémoire réside dans l'utilisation d'un équilibre dont la variance est suffisamment élevée pour explorer indépendamment un domaine de compositions donné dans des conditions les plus étendues possibles. Pour ce faire, nous avons procédé à l'équilibration entre trois phases de nature distincte et présentant un minimum de relations entre elles. Il s'agit typiquement de réactions redox impliquant un métal ou un alliage, un liquide silicaté et une phase gazeuse. Appliquée au fer en solution dans les silicates fondus, cette technique revient à équilibrer du fer métal pur ou en alliage avec un liquide alumino-silicaté. La relation d'équilibre s'écrit alors :



Où $2x$ représente la stœchiométrie et la valence de l'espèce oxyde de fer liquide choisi comme état standard. Si le fer métal est en alliage avec un autre métal, on augmente le domaine P-T-X-fO₂ d'utilisation potentiel de cet équilibre. Ainsi, le système étudié est à variance élevée (pour P et T fixés) et il est possible d'établir les relations activité-composition pour les espèces fer ferreux et fer ferrique depuis des compositions « quasi sans fer » jusqu'au liquidus de minéraux ferrières. Les contraintes concernant les propriétés de mélange entre une matrice donnée et un constituant donné peuvent donc être bien plus nombreuses que dans le cas d'un équilibre liquide-cristal.

⁶ Aussi, les techniques standards de mesures de l'état de valence du fer reposant sur des méthodes globales (chimie humide et Moss Bauer), la présence de systèmes multiphasés rend la détermination de Fe³⁺/Fe²⁺ du liquide délicate.

B - PRINCIPE DES MESURES D'ACTIVITES DU FER PAR EQUILIBRE METAL-LIQUIDE

Sommaire :

B - I - Théorie, travaux antérieurs	44
B - I - 1 - Les équilibres métal-oxyde à haute température : généralités	44
B - I - 2 - Equilibre métal pur-liquide silicaté	46
B - I - 3 - Equilibre alliage-liquide silicaté	47
B - II - Mesures des activités de FeO et Fe ₂ O ₃ liquide	49
B - II - 1 - Le choix de l'alliage et ses propriétés thermodynamiques	49
B - II - 2 - Les états de référence	53
B - III - 3 - La propagation des incertitudes	63

B - I - 1 - Les équilibres métal-oxyde à haute température : généralités

Les propriétés thermodynamiques des phases (oxydes ou silicates) contenant des éléments à valence variable sont fréquemment mesurées à partir de l'équilibre général suivant (voir Wood et al., 1991):



M et $MO_{x/2}$ sont respectivement la forme métal et oxyde de l'élément à valence variable, 2x est la valence de ce même élément dans la phase oxyde, O représente l'oxygène, et ϕ est une phase solide ou liquide. A l'équilibre, l'énergie libre de formation de la phase MO_x (l'état de référence étant les éléments à P et T : Métal pour M et O_2 pour l'oxygène) ou la variation d'énergie libre de Gibbs de la réaction (12) s'écrit :

$$\Delta G^0 = RT \ln(a_{MO_{x/2}} / a_M) - x/2 RT \ln(fO_2) = (\Delta H^0 - T\Delta S^0 + P\Delta V^0) \quad (13a)$$

R est la constante des gaz parfaits, T et P sont la température absolue et la pression, a représente l'activité des constituants indiqués entre parenthèses et ΔH^0 , ΔS^0 , ΔV^0 sont respectivement les variations d'enthalpie, d'entropie et de volume solide associées à la réaction (12). Si les phases présentes (M et MO_x) sont pures, leurs activités sont égales à 1 pour un état standard à P et T, donc (13a) devient :

$$\Delta G^0 = -x/2 RT \ln(fO_2) \quad (13b)$$

Le domaine de coexistence de M et MO_x est alors défini par une droite dans un plan $1/T - fO_2$ ⁷. L'équilibre est qualifié d'univariant à P fixée. Aussi, en équilibrant un métal pur avec un oxyde pur de ce même métal à une température donnée, l'énergie de formation de l'oxyde peut être calculée si l'on connaît la fugacité d'oxygène⁸. A titre d'illustration, considérons l'équilibre entre le fer métal pur et la magnétite pure :



donne

$$\ln fO_2 = -\Delta G^0/(RT) = -(\Delta H^0/T - \Delta S^0 + P\Delta V^0/T) \quad (15)$$

⁷ Ceci reste vrai dans la mesure où ΔH^0 et ΔS^0 ne varient pas trop avec la température, approximation réaliste pour la plupart des réactions solide-solide.

⁸ Pour les expériences réalisées à pression atmosphérique, la fugacité d'oxygène est mesurée par la méthode des électrolytes solides (voir chap IV-C, voir aussi O'Neill, 1988). Pour les expériences réalisées sous pression, la fugacité d'oxygène est mesurée par la méthode des sensors ou de la membrane de Shaw (voir chap C, voir aussi Pownceby et O'Neill, 1994 ; Scaillet et al, 1992).

Cette équilibre a été défini à P=1 bar par O'Neill (1987) et simplifié selon la forme :

$$\log fO_2 = 7.85 - 28450/T \quad (16)$$

Sur la figure B-1A, le domaine de coexistence entre Fe et Fe₃O₄ est représenté par la droite en caractère gras.

Si l'une des deux phases n'est pas pure (cas d'une solution solide), le domaine de stabilité d'une des deux phases devient alors un demi-plan limité par la droite d'équation (16) dans la figure B-1A. Bien sur, comme l'indique la figure B-1A, pour une composition de la solution solide donnée, la coexistence des deux phases reste une droite dans un diagramme 1/T-ln fO₂. L'équilibre est dit divariant à P fixée : il faut fixer T et fO₂ pour connaître la composition chimique de la solution solide. Si la solution solide est le métal, le demi-plan de coexistence sera au-dessus de la droite en caractère gras (fig.B-1A). L'existence d'un équilibre entre fer métal et magnétite est donc rendu possible à des fO₂ bien supérieures à celles du tampon Fe-Fe₃O₄ . A contrario, si le spinelle est la solution solide, ce sera dans le demi-plan inférieur.

Utilisant ce principe d'équilibre solution solide-phase pure, Taylor et al (1992) ont proposé l'utilisation d'équilibre entre un alliage Ni-Pd ou Co-Pd et la forme oxydée respective NiO ou CoO comme « sonde à fO₂ » dans les expériences hydrothermales. L'équilibre concerné s'écrit sous la forme :



ce qui donne :

$$-\Delta G^0 = RT \ln (a_{NiO} / a_{Ni}) - \frac{1}{2} RT \ln (fO_2) \quad (18)$$

La relation activité-composition étant connue dans l'alliage Ni-Pd, la fugacité d'oxygène est calculée par la relation :

$$\ln fO_2 = 2 (-\ln (a_{Ni}) + (\Delta G^0/(RT))) \quad (19)$$

Tous les cas exposés ci-dessus considèrent la phase oxyde comme un oxyde sensu stricto. Cependant, elles sont également valables pour les silicates solides ou fondus. Par exemple, O'Neill (1987) a déterminé l'énergie libre de formation de la fayalite en mesurant la fO₂ imposée par l'équilibre :



De même, la phase silicatée peut être une solution solide ou liquide.

B - I - 2 - Equilibre métal pur-liquide silicaté

De nombreuses études visant à mesurer les activités du fer dans des liquides silicates simples ont été réalisées en équilibrant du fer métal pur avec un liquide silicaté (Schumann et Ensio, 1951 ; Bodsworth, 1959 ; Roeder, 1974 ; Doyle et Naldrett, 1986 ; Holzheid et al, 1996 ; Matsuzaki et al, 1998). Les systèmes chimiques étudiés vont du système FeO-SiO₂-(+/-CaO, Fe₂O₃) (Schumann et Ensio, 1951 ; Bodsworth, 1959 ; Matsuzaki et al, 1998) aux systèmes basaltiques-andésitiques naturels (Roeder, 1974) ou synthétiques (Doyle et Naldrett, 1986 ; Holzheid et al, 1996). La condition d'existence des deux phases, métal et liquide silicaté, nécessite de travailler sous atmosphère très réductrice, impliquant des fO₂ inférieures à celles imposées par le tampon fer-wustite (IW) (voir chap.II, fig.1 et fig. B-1b). Dans ces conditions expérimentales, le fer dissout dans le bain silicaté est à plus de 95% du fer ferreux si bien que l'équilibre entre le fer métal et le fer dans le liquide peut se résumer de la façon suivante :



ce qui permet de calculer

$$a_{\text{FeO}}^{(\text{liq})} = f\text{O}_2^{1/2} \cdot \exp(-\Delta G_f^0 / (RT)) \quad (22)$$

ΔG_f^0 est l'énergie libre de formation de la wustite liquide et $a_{\text{FeO}}^{(\text{liq})}$ désigne l'activité de la wustite liquide dans le bain silicaté (Doyle et Naldrett, 1986 ; Holzheid et al, 1996 ; Matsuzaki et al, 1998). Cet équilibre étant univariant (à P et T fixées), l'activité de la wustite liquide est fixée par la fO₂. En d'autres termes, l'activité du fer métal restant égale à 1, l'activité du constituant FeO⁹ dans le liquide augmente avec la fO₂. Les champs de compositions (teneur en fer inclus) et de conditions (T, P, fO₂) pouvant être couvert par cette méthode sont bornés par le domaine de stabilité du fer métal et/ou la solubilité du fer dans les liquides silicatés (saturation en wustite, olivine...).

⁹ et Fe₂O₃ aussi puisque XFe³⁺ augmente avec fO₂

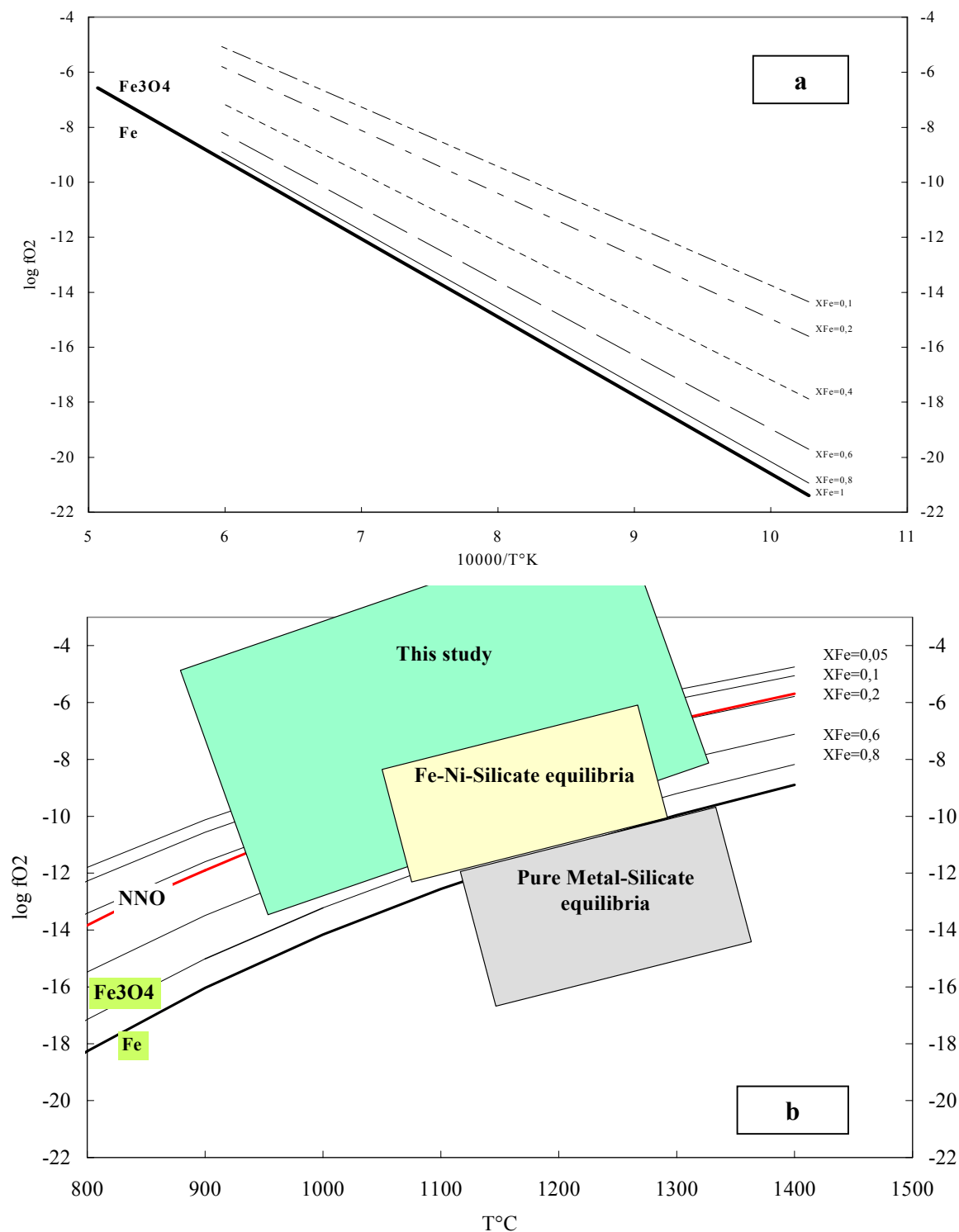


Figure B-1 a,b :

Domaine de co-stabilité du fer métal et de la magnétite en fonction de la concentration d'Fe dans un alliage Fe-Ir. Calculé pour $P=1$ bar. Données pour la magnétite : O'Neill (1987), et pour le système Fe-Ir : Schwartzenruber (1984). Dans la figure 1 B, les domaines T - f_{O_2} des différentes études sur les propriétés thermodynamiques du fer dans les liquides silicatés sont représentés.

B - I - 3 - Equilibre alliage-liquide silicaté

Comme il est précisé plus haut, les mesures d'activité du fer dans les liquides silicatés ont été faites jusqu'à présent sous atmosphère très réductrice ne permettant pas de prendre en compte le fer ferrique. Or, le fer ferrique est un constituant majeur des liquides silicatés naturels. Il est donc important de placer des contraintes sur ses propriétés thermodynamiques. Pour ce faire, la stratégie que nous proposons consiste à équilibrer un liquide silicaté avec du fer métal en alliage avec un autre métal. Ainsi, le domaine de coexistence fer métal-liquide silicaté sera étendu vers de plus fortes fO_2 pour lesquels le fer ferrique est présent en fraction significative (voir figure B-1 a, b). Les équilibres impliqués peuvent s'écrire de la façon suivante :



d'où

$$a_{FeO} = a_{Fe} fO_2^{1/2} \exp (-\Delta G_{(23)}^0/RT) \quad (25)$$

$$a_{Fe_2O_3} = a_{Fe}^2 fO_2^{3/2} \exp (-\Delta G_{(24)}^0/RT) \quad (26)$$

Avec a_{Fe} désignant l'activité du fer métal dans l'alliage fer-métal.

A notre connaissance, cette technique d'équilibre alliage-liquide n'a été appliquée pour le fer qu'une seule fois à l'étude des liquides silicatés à 1 bar (Snyder et Carmichael, 1991). Néanmoins plusieurs choix dans la stratégie développée par Snyder et Carmichael (1991) sont discutables. Tout d'abord, ils utilisent un alliage fer-nickel ce qui limite le domaine supérieur de fO_2 expérimentée aux tampon NNO (limite en dessous de laquelle la fraction de fer ferrique reste minime (Kilinc et al, 1983 ; Kress et Carmichael, 1991 ; Gaillard et al 2001).

En outre, (i) les proportions de fer ferreux et ferrique sont calculés par l'équation de Kress et Carmichael (1991) plutôt que d'être mesurées et (ii) les solubilités du nickel dans les liquides silicatés et (surtout) dans l'olivine ne sont pas négligeables. Enfin, ils définissent $\Delta G_{(23)}^0$ et $\Delta G_{(24)}^0$ comme étant les énergies de formations la wustite solide et de l'hématite respectivement. Les différences d'énergie libre entre des solides et liquides ferri-fères sont donc ignorées. Cependant, dans la gamme de fO_2 étudiée, leurs résultats mettent en évidence une intéressante dépendance positive de γFeO et γFe_2O_3 avec la fO_2 , donc avec le rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} (voir partie C-VI).

B - II - 1 - Le choix de l'alliage et ses propriétés thermodynamiques

Le choix du métal allié avec le fer repose sur différents critères :

- 1- Premièrement, la condition implicite est que la formation de l'alliage est rendu possible par l'existence d'une solution solide entre le fer et ce métal dans les conditions P, T, $f\text{O}_2$ expérimentées.
- 2- Deuxièmement, la relation activité-composition de l'alliage binaire doit être connue.
- 3- Troisièmement, l'écart à l'idéalité de l'activité du fer métal dans l'alliage doit être suffisamment négatif pour qu'une quantité analysable de fer entre dans l'alliage même dans les conditions oxydantes.
- 4- Quatrièmement, ce métal doit avoir une faible solubilité dans le liquide silicaté pour ne pas perturber sa chimie et les relations de phases du système.
- 5- Enfin, il convient d'éviter que d'autres éléments que le fer, présents dans le système, n'entrent dans l'alliage, bien que cela ne soit pas un inconvénient insurmontable.

Le nickel a été utilisé par Snyder et Carmichael (1991) pour mesurer les activité de « FeO » et « Fe_2O_3 » dans des bains silicatés naturels à 1 bar. Le système NiFe présente en effet une solution solide quasi complète dans l'intervalle de température 575°C - 1440°C. Cependant, la relation activité-composition de la portion $\gamma\text{Fe-Ni}$ (cfc) est très proche de l'idéalité. De plus, Ni est un constituant dont la solubilité dans les liquides silicatés et l'effet sur les relations de phases ne sont pas négligeables (Doyle et Naldrett, 1987). Mais surtout, au-dessus du tampon redox Ni-NiO (NNO) le nickel métal n'est plus stable, ce qui a pour effet de limiter la gamme de $f\text{O}_2$ étudiée.

Les métaux nobles en général et le platine en particulier, à cause de leur utilisation fréquente comme porte échantillon ou capsule dans les expériences menées à hautes températures, sont des candidats idéaux. Ils présentent une solubilité très faible dans les bains silicatés (1 à 1000 ppm, Azif, 1998 ; Amossé et Alibert, 1993 ; Borisov et Palme, 1994), leur forme métal est stable dans toute la gamme de $f\text{O}_2$ nous intéressant, et les relations activité-composition fer-métaux nobles présentent une forte déviation négative à faible teneur en fer (Gudmundsson et Holloway, 1993 ; Tomiska et al, 1989 ; Schwarzenrubner, 1984). Le système fer-platine est caractérisé par l'existence d'une large solution solide ($\gamma\text{Fe-Pt}$) au-dessus de 1300°C. Cependant, en dessous de 1300°C, dans la portion $0.15 < X_{\text{Fe}} < 0.65$, deux composés définis (FePt et FePt_3) viennent l'interrompre (Okamoto, 1990). Le

système Fe-Pd présente une solution solide (γ Fe-Pd) complète de 800°C à 1300°C. Les relations activité-composition sont bien connues (Tomiska et al, 1989). Cependant, les travaux de Chamberlin et al (1990) ont montré que Mg, Al, et Si pouvaient entrer en conditions réductrices dans l'alliage rendant l'utilisation de Fe-Pd délicate dans ces conditions. En définitive, le métal remplissant au mieux les conditions exigées s'est avéré être l'iridium. Il forme une solution solide (γ Fe, Ir) quasi complète avec le fer dans la gamme de température 625°C - 1538°C (fig.B-2). Sa solubilité dans les liquides silicatés ne dépasse pas la centaine de ppb (Borisov et Palme, 1994). Les relations activité-composition ont été déterminées par Schwartzendruber (1984) par inversion du diagramme de phase présenté en figure B-2. Pour chaque portion du diagramme de phase un formalisme de type Redlich-Kistler différent a été utilisé. Pour le domaine nous intéressant, deux paramètres d'interactions¹⁰ suffisent à définir l'énergie d'excès du mélange Fe-Ir (cfc), exprimée ici en J/mol :

$$G^{\text{ex}} = (-57305 + 5491 (X_{\text{Fe}} - X_{\text{Ir}})) X_{\text{Fe}} X_{\text{Ir}} \quad (27)$$

L'énergie libre d'excès étant défini comme

$$G^{\text{ex}} = G^{\text{total}} - G^{\text{mélange}} = RT \sum X_i \ln \gamma_i \quad (28)$$

les coefficients d'activité du fer métal (γ_{Fe}) peuvent être définis en fonction de X_{Fe} par la règle de la tangente à la fonction d'excès (fig. B-3a) :

$$RT \ln \gamma_{\text{Fe}} = G^{\text{ex}} - X_{\text{Ir}} (\delta G^{\text{ex}} / \delta X_{\text{Ir}}) \quad (29)$$

($\delta G^{\text{ex}} / \delta X_{\text{Ir}}$) désigne la dérivée à P et T de G^{ex} par rapport à X_{Ir} .

La combinaison de (27) et (29) donne, une fois simplifiée (J/mol) :

$$RT \ln \gamma_{\text{Fe}} = X_{\text{Ir}}^2 (-57305 - 5491 (3 X_{\text{Fe}} - X_{\text{Ir}})) \quad (30)$$

L'équation (30) couplée à la relation

$$a_{\text{Fe}} = \gamma_{\text{Fe}} X_{\text{Fe}} \quad (31)$$

permet d'établir la relation activité-composition pour le fer. La figure B-3b montre que cette relation présente une déviation négative forte vers les faibles teneurs en fer. Ceci permet, comme il est dit plus haut, l'obtention d'un alliage contenant une quantité analysable de fer, mais aussi, minimise également la répercussion de l'erreur en X_{Fe} sur l'activité calculée (a_{Fe}).

Les paramètres de Redlich-Kistler utilisés ne présentent aucune dépendance à la température¹¹ (eq. (27), (30)). Schwartzendruber (1984) justifie ce choix par le fait que l'équation (20) reproduit bien le

¹⁰ W12 = -57305 +/- 2000 J/mol

W21 = 5491 +/- 1500 J/mol

¹¹ Ils ne présentent pas de dépendance à la pression non plus. Ceci parce que Raub et al (1964) ont trouvé que le volume de l'alliage variait de façon linéaire avec X_{Ir} . De plus, aucune donnée existe sur la dépendance à la pression des volumes d'excès du mélange Fe-Ir. Généralement, les termes de volume d'excès sont négligeables face aux termes d'entropie et surtout d'enthalpie d'excès.

diagramme de phase ainsi que des mesures d'activité effectuées par Schwerdtfeger et Zwell (1968). Cependant, il convient de s'assurer de l'exactitude du modèle établi par Schwartzenruber (1984) car il en va de la validité du protocole utilisé. Des expériences réalisées durant cette étude ont mis en évidence la validité de l'équation (30) par différents tests externes (équilibre spinelle-liquide silicaté, Fe-Pt-liquide silicaté, Fe-Ni-liquide silicaté, voir partie D). De même, Woodland et O'Neill (1997) étudiant l'énergie libre de formation de la fayalite par la réaction :



avec le fer métal présent sous forme d'un alliage cfc avec l'iridium, ont obtenu un bon accord avec les valeurs établies précédemment par une autre méthode (O'Neill, 1987a). Les valeurs d'énergie de formation de la fayalite convergent à plus ou moins 2000 joules par mole d'O₂, soit moins de 3% d'écart, dans une gamme de température allant de 700 à 1000°C.

Figure B-2 :
Diagramme de phase du système Fe-Ir (Massalsky, 1992)

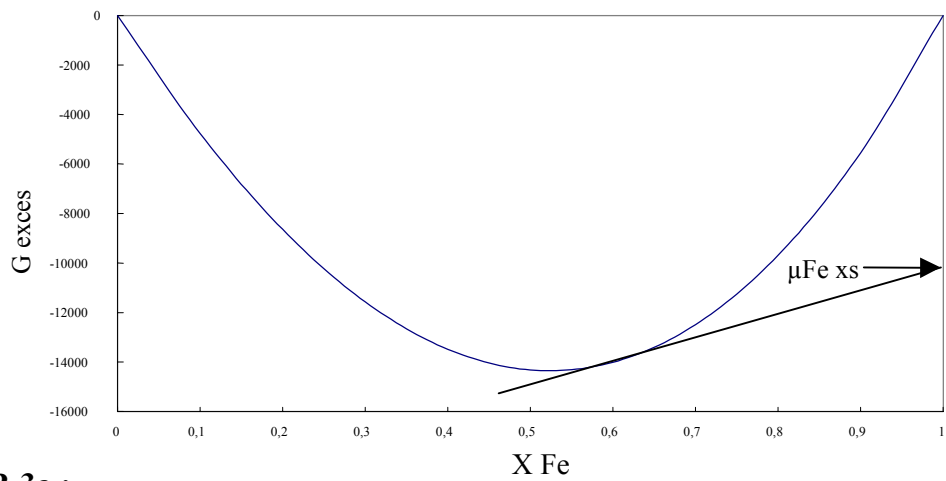


Figure B-3a :
Energie libre d’excès en Joules/moles du système γ Fe-Ir (cfc) à 1 bar. Source :
Schwartzendruber (1984)

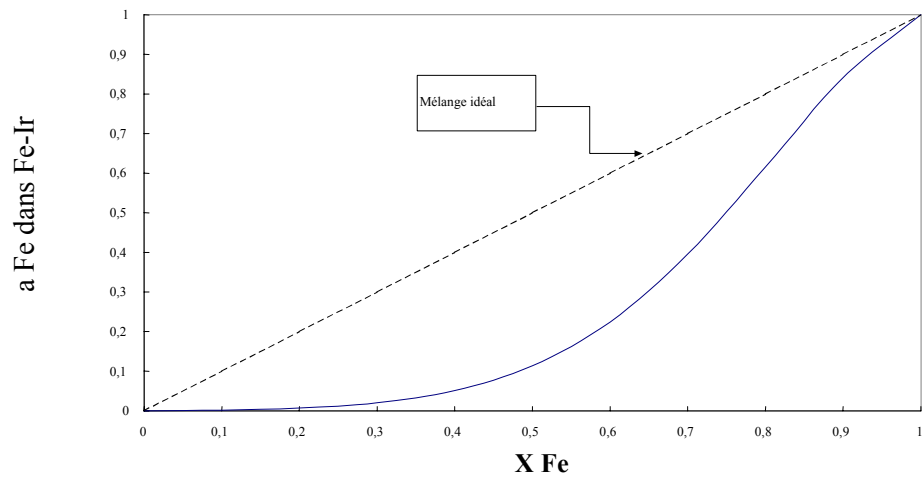


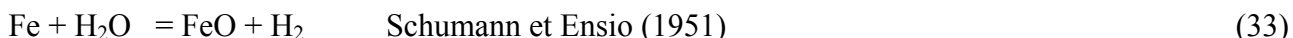
Figure B-3b :
Relation activité composition pour l’alliage γ Fe-Ir (cfc) à $T=1000^{\circ}\text{C}$. Donnée :
Schwartzendruber (1984)

B - II - 2 - Les états de référence

B - II - 2 - A - FeO LIQUIDE

➤ Travaux antérieurs

Comme il est annoncé dans l'introduction, la détermination de la relation activité-composition d'un composant dans une solution solide dépend du choix de son état standard. Schumann et Ensio (1951), et plus tard Bodsworth (1959) ont travaillé sur le système $\text{SiO}_2\text{-FeO+/-Fe}_2\text{O}_3$ équilibré avec du fer métal. Contrôlant la fugacité d'oxygène soit par un mélange $\text{H}_2\text{O/H}_2$ soit CO_2/CO , les activités de FeO sont calculées à travers les équilibres :



et



Les états de référence adoptés pour FeO liquide sont les mêmes dans les deux articles, mais les sources ne sont pas données. Plus récemment, Roeder (1974) et Doyle et Naldrett (1986, 1988) ont mesuré les activités du fer dans les systèmes basaltiques naturels et synthétiques. L'état standard choisi pour « FeO liquide » est encore différent. Il s'agit des données d'énergie libre de formation à partir des éléments à 1bar, T pour la wustite ($\text{Fe}_{0.947}\text{O}$) liquide de Coughlin (1954) (point de fusion à 1371°C). Holzheid et al (1997) choisissent également la wustite liquide mais les données viennent de Barin (1989). Les propriétés thermodynamiques de la wustite liquide utilisées par ces différents auteurs sont résumées dans le Tableau B-1. Nous rappelons également que Snyder et Carmichael (1991) adoptent la wustite solide comme état de référence pour FeO liquide.

➤ Redéfinition de l'état standard de FeO^{liq}

L'argument justifiant l'utilisation des données de Coughlin (1954), développé par Doyle et Naldrett (1988) et repris plus tard par Snyder et Carmichael (1991), est que l'activité de « FeO liquide » n'est pas égale à 1 à la température de fusion de la wustite lorsque l'on choisit l'état de référence de Schumann et Ensio (1951) ou Bodsworth (1959). La différence existant entre la stœchiométrie FeO et $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ n'est pas prise en compte par ces auteurs. Il en ressort une certaine confusion car si l'activité de $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ liquide doit être égale à 1 au point de fusion de la wustite, il n'y a aucune raison qu'il en

soit de même de l'activité de « FeO liquide » pur. En d'autres termes et pour gagner en cohérence, l'équation traduisant l'équilibre fer métal-liquide silicaté écrite par Doyle et Naldrett (1986)



devrait plutôt être écrite



en prenant la wustite liquide comme état de référence.

La confusion est d'autant plus importante que $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ contient environ 13% de Fe^{3+} (Bowen et Schairer, 1932). Cette confusion est liée à un manque dans la littérature thermodynamique concernant les propriétés de FeO liquide pur. En effet, l'obtention de mesures calorimétriques sur ce composé nécessiterait de travailler à plus de 2000°C (voir Darken et Gurry, 1945 ; Wriedt, 1992).

Pour éviter de reproduire cette erreur de référentiel des précédents auteurs, et comme la thermodynamique permet de le faire, nous avons calculé les énergies libres de formation de FeO liquide pur dans des conditions où ce composé pur n'existe pas. Pour ce faire, nous avons travaillé sur le système $\text{SiO}_2\text{-FeO+/-Fe}_2\text{O}_3$ qui présente l'avantage d'être simple et bien contraint par de nombreuses mesures indépendantes. La démarche et les résultats sont expliqués en détail dans la partie C-.

Les valeurs d'enthalpie et d'entropie de formation de FeO^{liq} pur sont respectivement -226244 J/mol et -42.49 J/mol/°K. Nous faisons donc l'approximation que ΔH_{fFeO} et ΔS_{fFeO} ne sont pas dépendants de la température. Pour illustration, les énergies libres de formation de FeO liquide, de la wustite liquide et solide sont tracées en fonction de la température sur la figure B-4.

L'activité de FeO liquide dans les liquides expérimentés s'écrit

$$a_{\text{FeO}} = a_{\text{Fe}} f_{\text{O}_2}^{1/2} \exp (\Delta G_{\text{f}}^0 / RT) \quad (37)$$

soit à 1 bar

$$a_{\text{FeO}} = a_{\text{Fe}} f_{\text{O}_2}^{1/2} \exp ((-226244 + 42,49 \cdot T) / (RT)) \quad (38)$$

Pour intégrer l'effet de pression sur l'énergie de formation de FeO liquide, nous avons adopté les données de Lange et Carmichael (1991) pour FeO^{liq} et voir référence dans Woodland et O'Neill (1997) pour le fer métal. L'équation complète s'écrit alors :

$$a_{\text{FeO}} = a_{\text{Fe}} \cdot f_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot \exp \{(-226244 + 42,49 \cdot T) / (RT) + P/(RT) \cdot (0.197 + .000248 T - .358 \cdot 10^{-5} P)\} \quad (39)$$

P est en bar, T en °K et R est la constante des gaz parfait. Les valeurs d'énergie de formation de FeO liquide déterminées ci-dessus sont représentées dans le tableau B-1 avec les valeurs utilisées par les précédents auteurs. Dans le tableau B-2, les propriétés thermodynamiques de FeO liquide sont représentées en termes d'énergie libre apparente suivant le formalisme de Berman et Brown (1988).

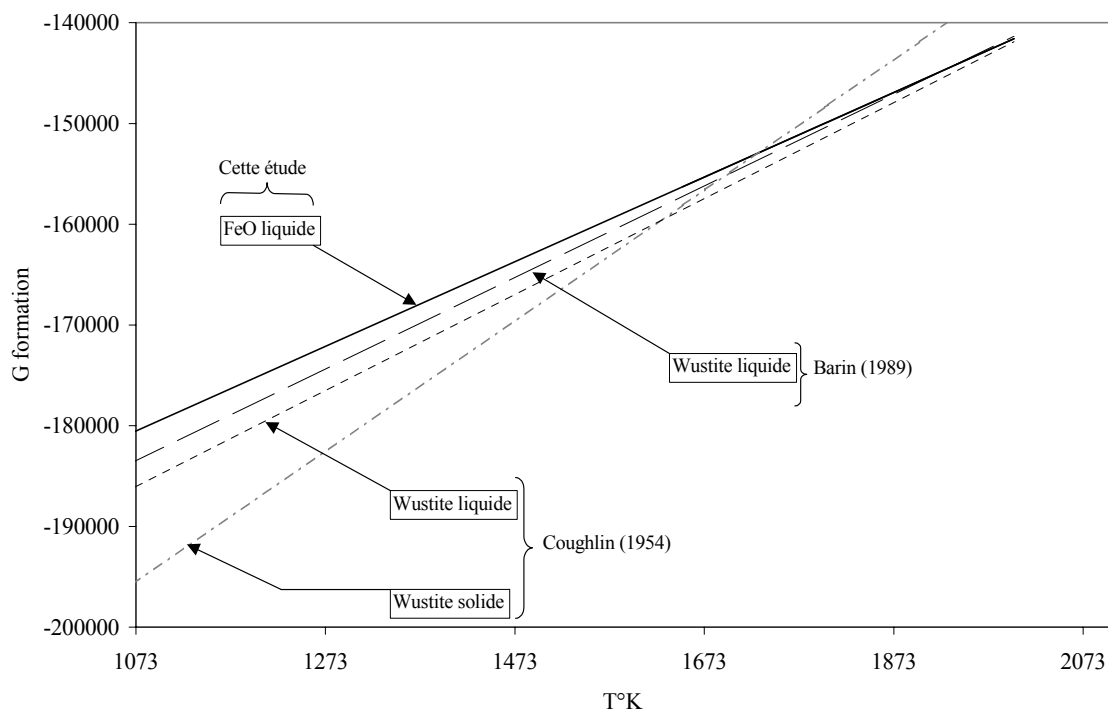


Figure B-4 :

Energies libres de formation en joules à partir des éléments à 1 bar et T des oxydes de fer fondus et solide exprimés en fonction de T°K. A noter les différences entre les données pour FeO liquide (cette étude) et wustite liquide.

B - II - 2 -B- Fe_2O_3 LIQUIDE

➤ Travaux antérieurs et valeurs adoptées

L'état standard choisi pour le fer ferrique est Fe_2O_3 liquide. Aucune donnée sur les propriétés thermodynamiques de Fe_2O_3 liquide (excepté les Cp, Lange et Navrotsky, 1994) n'existe dans la littérature pour la simple raison que ce composé n'est pas stable même pour des PO_2 de 1 bar (oxygène pur) (Darken et Gurry, 1945). En effet, l'hématite pure se décompose en magnétite plus di-oxygène à 1735K et par conséquent, aucune donnée n'existe sur son enthalpie de fusion. Cependant, ce problème ne doit être présenté comme une impasse puisque la thermodynamique permet de faire appel à des états de référence n'ayant pas d'existence physique.

Ghiorso et al (1983), dans le cadre de la formulation du modèle MELTS proposent des valeurs d'entropie et d'enthalpie de fusion pour l'hématite. Ils proposent d'extrapoler l'entropie de fusion de l'hématite en suivant un formalisme présenté ci-dessous. L'entropie de fusion de différents oxydes de fer normalisés à une mole de fer a été tracée en fonction du rapport $X_{\text{Fe}}/X_{\text{O}}$ (fig. B-5).

L'entropie de fusion de l'hématite est obtenue par extrapolation linéaire jusqu'à la stœchiométrie Fe_2O_3 . Les valeurs d'entropie de fusion des différents oxydes de fer sont issues de Robie et al (1978) pour « FeO » et Fe_3O_4 et de Coughlin (1954) pour la wustite (fig.B-5). La valeur de l'entropie de fusion, $\Delta S^\circ_{\text{fus}}$ obtenue est $60,4 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (cad deux fois la valeur d'entropie de fusion normalisée). Une température de fusion de l'hématite égale à 1895°K est proposée par Ghiorso et al (1995), ce qui permet de calculer l'enthalpie de fusion de l'hématite :

$$\Delta H^\circ_{\text{fus}} = \Delta S^\circ_{\text{fus}} \cdot T_{\text{fus}} = 114458 \text{ J.mol}^{-1} \quad (40)$$

T_{fus} est la température de fusion en K. Dès lors, les propriétés thermodynamiques de Fe_2O_3 liquide peuvent être calculées depuis les enthalpies et entropies de formation de l'hématite données par Hemingway et al (1990), les valeurs de Cp de Lange et Navrotsky (1992) et les valeurs $\Delta H^\circ_{\text{fus}}$ et $\Delta S^\circ_{\text{fus}}$ déterminées ci-dessus. Les valeurs d'énergie libre apparente obtenues par Ghiorso et al (1983 ; 1995) sont résumées dans les Tableaux B-1, B-2. Nous avons adopté les mêmes valeurs. La figure B-6 montre les énergies libres de formation de Fe_2O_3 liquide et de l'hématite en fonction de T. In fine, les activités de Fe_2O_3 liquide seront calculées via le formalisme :

$$a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = a_{\text{Fe}}^2 f\text{O}_2^{3/2} \exp (\Delta G_f^0(24)/RT) \quad (41)$$

soit à 1 bar

$$a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = a_{\text{Fe}}^2 f\text{O}_2^{3/2} \exp ((-760390+221,41 \cdot T) / (RT)) \quad (42)$$

et en intégrant les effets de pression (Lange et Carmichael, 1991) :

$$a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = a_{\text{Fe}}^2 f\text{O}_2^{3/2} \exp \{(-760390+221,41 \cdot T) / (RT) + P/(RT) \cdot (1.334 + 0.00008 \cdot T - 0.00002447 \cdot P)\} \quad (43)$$

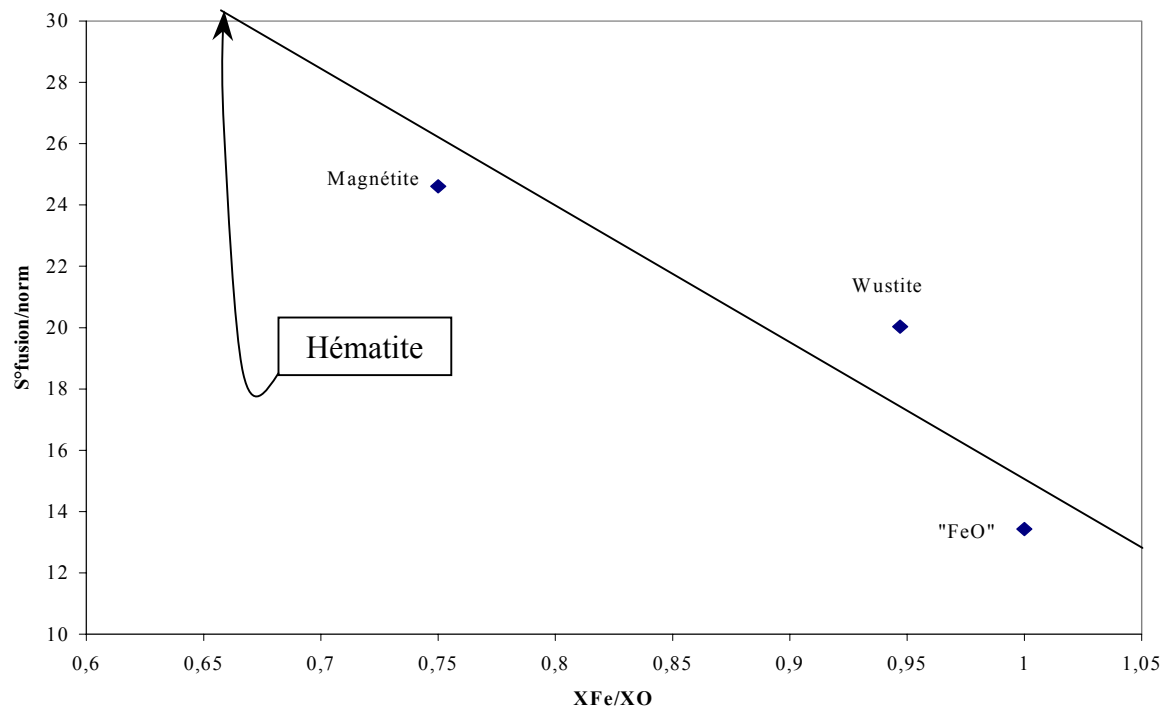


Figure C-5 :
Entropie de fusion en joules-°K⁻¹ des oxydes de fer normalisée à une mole de fer par formule et extrapolation à Fe₂O₃.

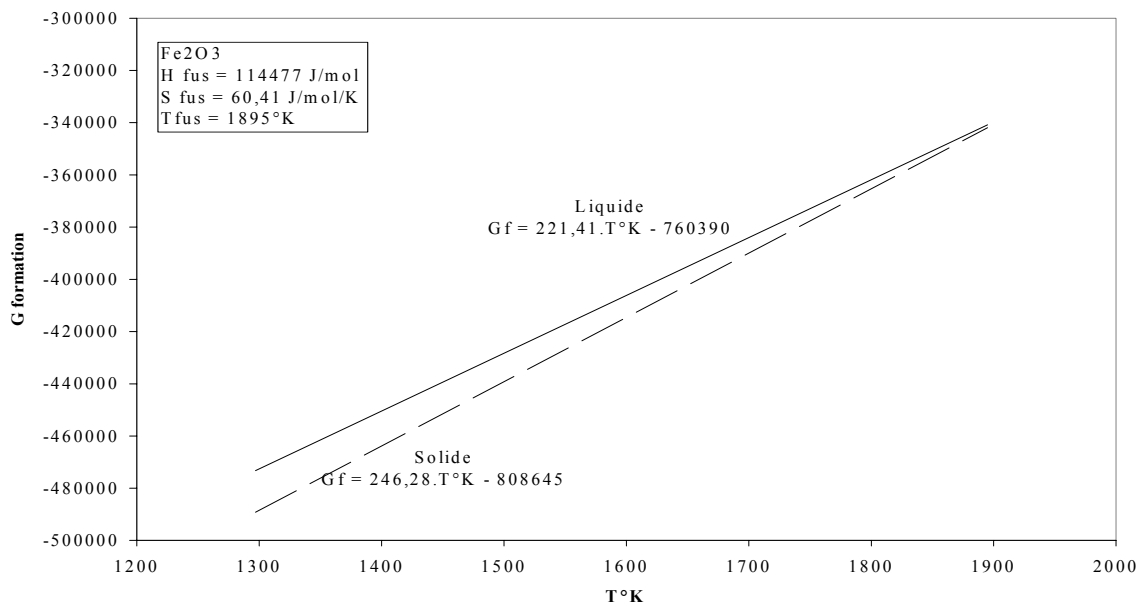


Figure B-6 :
Energie libre de formation en joules de Fe₂O₃ liquide et de l'hématite à partir des éléments à 1bar, T. Calculée d'après Ghiorso et Sack(1995).

Tableau B-1 : Références et valeurs des états standards pour les constituants FeO et Fe₂O₃.
 ΔG formation (J/mol) est exprimé en fonction de T dans l'intervalle 910°C – 1392°C.

Auteurs	Références	Constituant	ΔG formation à 1 bar T (K)
Doyle (88)	Coughlin (1954)	Wustite liquide	-238771 + 48,53 * T
Doyle et Naldrett (1986)	Stull et Prophet (1971)	Wustite liquide	-247450 + 49,24 * T
Holzheid et al (1997)	Barin (1989)	Wustite liquide	-244118 + 115,56 * T –8,474 * T * ln (T)
Roeder (74) et Schumann et Ensio (1951) et Bodsworth (1959)	Inconnue	Wustite liquide	-230585 + 44,72 * T
Snyder et Carmichael (1991)	Coughlin (1954)	Wustite solide	-265020 + 64,8 * T
Gaillard (2001)	Cette étude	FeO liquide	-226244 + 42,49 * T
Snyder et Carmichael (1991)	Robie et al (1979)	Hématite solide	-806222 + 248,65 * T
Ghiorso et al (1983 ; 1995)	Ghiorso et al (1983)	Fe2O3 liquide	-760390+221,41* T
Gaillard (2001)	Cette étude	Fe2O3 liquide	-760390+221,41* T

Tableau B-2 : Propriétés thermodynamiques standards de FeO^{liq} et Fe₂O₃^{liq} exprimées en J/mol suivant le formalisme d’énergie apparente[&] proposé par Berman et Brown (1984, 1986).

Constituant	H0	S0	k0	k1	k2	k3
FeO ^{liq}	-229762	-77.7	57.42			
Fe ₂ O ₃ ^{liq}	-866474	-44.9	240.9			

[&] : Gap = H0 - T. S0 + int(298..T, Cp dT) - T. int(298..T, Cp/T dT) + P int (1..P, V dV)
 avec Cp = K0 + K1/T^{0.5} + K2/T² + K3/T³

[&] : Les énergies apparentes d’un constituant à T et P sont égales à leurs énergies de formations par rapport aux éléments à 1 bar, 25°C plus les termes enthalpiques, entropiques et volumiques du constituant pur intégrés de 25°C à T et de 1 à P.

➤ Discussion et tentative d'amélioration de la méthode d'extrapolation

Le procédé développé ci-dessus pour extrapoler $\Delta H^\circ_{\text{fus}}$ et $\Delta S^\circ_{\text{fus}}$ pour Fe_2O_3 liquide revêt deux justifications théoriques discutables.

- 1- Premièrement, il implique que la différence d'entropie de formation entre l'oxyde solide et le liquide correspondant soit une fonction linéaire de la fraction d'oxygène. Pour tester le caractère universel de cette propriété, l'entropie de fusion normalisée à un cation de différents oxydes de titane et de vanadium est représentée en fonction du rapport cation/oxygène de l'oxyde dans les figures B-7a,b. On pourra constater que si l'approximation d'une relation linéaire n'est pas très réaliste, néanmoins, il existe une corrélation entre l'entropie de fusion normalisée et le rapport métal sur oxygène.
- 2- En second lieu, la valeur d'entropie de fusion de « FeO » donnée par Robie (1978) utilisée dans l'extrapolation de $\Delta S^\circ_{\text{fus}(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$ est extrêmement discutable puisque les espèces « FeO » solide et liquide n'existent pas à 1 bar. C'est la raison pour laquelle nous avons calculé à partir des données du système $\text{SiO}_2\text{-FeO-(+/-Fe}_2\text{O}_3)$ les enthalpie et entropie de formation de FeO liquide pur. Conscient du caractère critiquable des propriétés thermodynamiques de Fe_2O_3 liquide estimées ci-dessus, nous avons essayé une autre méthode d'extrapolation :

La méthode d'extrapolation que nous avons expérimentée est inspirée du travail de Darken et Gurry (1945). Ces derniers avaient remarqué que pour une stœchiométrie allant de la wustite à la magnétite liquide, l'enthalpie de dissolution d'un atome d'oxygène dans un liquide Fe-O décroissait de façon linéaire avec le rapport $X_{\text{Fe}}/X_{\text{O}}$. Nous avons représenté les enthalpies et entropies de formation d'oxydes de fer liquides et solides en fonction du rapport $X_{\text{Fe}}/X_{\text{O}}$ dans la fig.B-8. ΔH_f et ΔS_f sont ici considérées constantes sur un intervalle de température de 910-1392°C. Plus exactement, ΔH_f et ΔS_f sont normalisés à 1 atome de fer par formule, soit pour la magnétite : $\Delta H_{f \text{ Fe}_3\text{O}_4} \text{ normalisé} = (\Delta H_{f \text{ Fe}_3\text{O}_4}) / 3$. La corrélation pour les oxydes solides (fig. B-8a,b) est manifeste depuis les stœchiométries wustite à hématite. Ceci montre que, pour les solides, la méthode d'extrapolation jusqu'à la stœchiométrie « Fe_2O_3 » présente une certaine cohérence. En conséquence, nous proposons d'utiliser la même méthode pour les oxydes fondus. Les valeurs ΔH_f et ΔS_f pour FeO liquide sont celles issues de ce travail, les valeurs de Coughlin (1954) sont retenues pour la wustite liquide et les données de Stull et Prophet (1971) pour Fe_3O_4 liquide. Les figures B-8c,d montrent que les enthalpies et entropies de formation des oxydes de fer fondus sont linéairement corrélés avec le rapport $X_{\text{Fe}}/X_{\text{O}}$. En outre, ceci met en évidence la pertinence des propriétés thermodynamiques

de FeO liquide que nous avons adoptées. Les valeurs extrapolées pour la stœchiométrie Fe₂O₃ liquide sont :

$$\Delta H_{f\text{ Fe}_2\text{O}_3} = -859503 \text{ J/mol} \text{ et } \Delta S_{f\text{ Fe}_2\text{O}_3} = -261,8 \text{ J/mol/}^\circ\text{K}$$

L’ultime vérification de la cohérence de ces valeurs est réalisée en les comparant aux énergies de formation de l’hématite soit (Hemingway, 1990) :

$$\Delta H_{f\text{ hem}} = -808645 \text{ J/mol} \text{ et } \Delta S_{f\text{ hem}} = -245,3 \text{ J/mol/}^\circ\text{K}$$

Sur la figure B-9, sont tracées en fonction de la température les énergies libres de formation de l’hématite et de Fe₂O₃ liquide. Force est de constater que les valeurs de Fe₂O₃ liquide extrapolées ci-dessus conduisent à des valeurs d’énergie libre de formation de l’hématite supérieures à celle de Fe₂O₃ liquide. La méthode ci-dessus est certes intéressante, mais elle ne prend pas en compte la donnée importante qu’est la stabilité de l’hématite aux dépends de Fe₂O₃ liquide pour des température <1850°K.

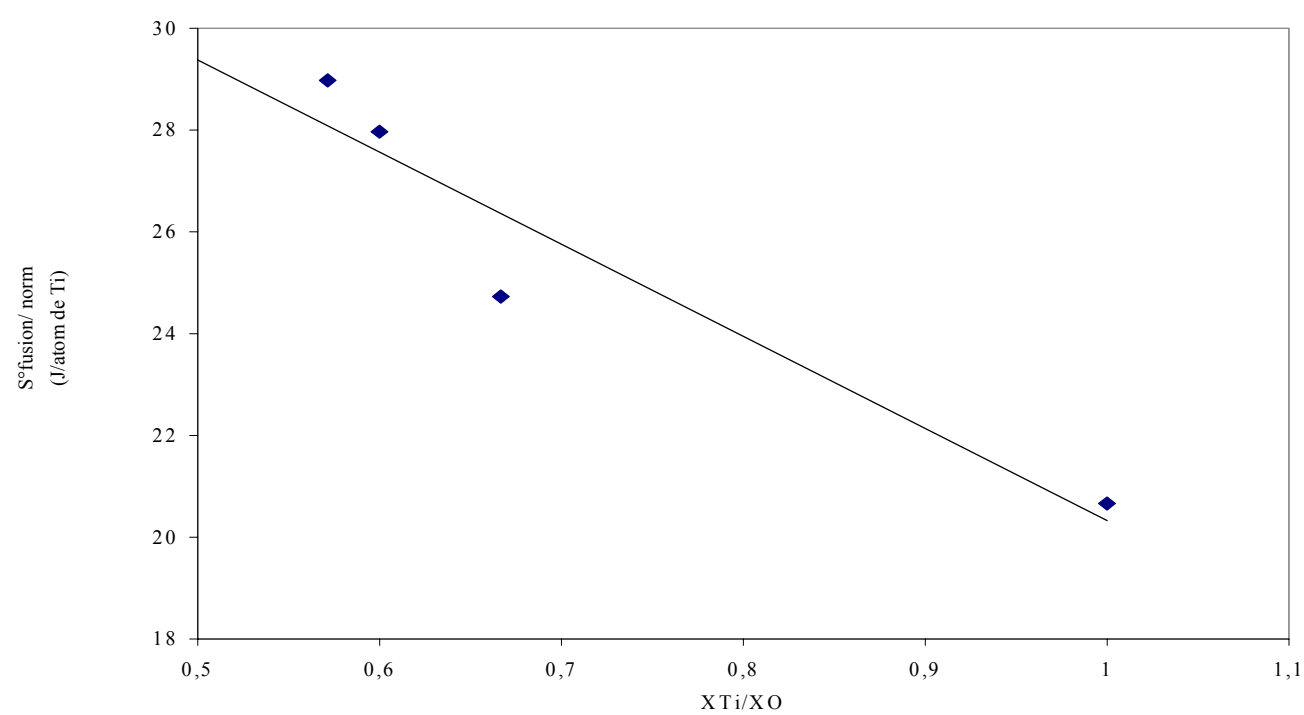


Figure B-7a :
Entropie en joules-°K⁻¹ de fusion des oxydes de titane

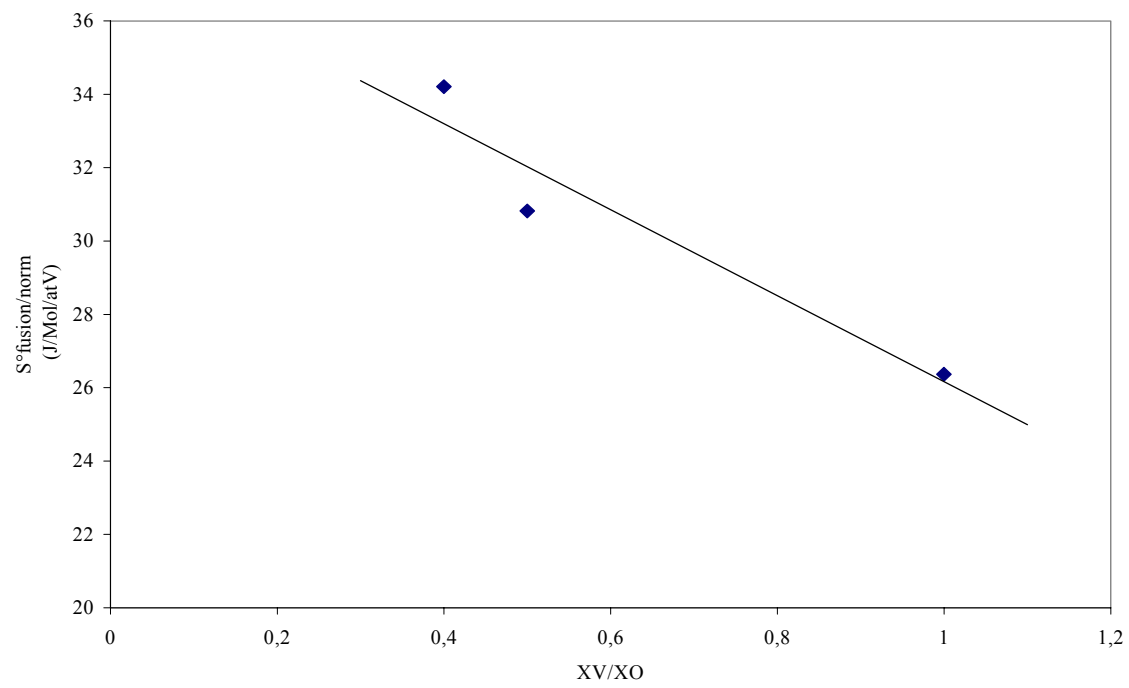


Figure B-7b :

Entropie de fusion en joules-°K⁻¹ des oxydes de vanadium

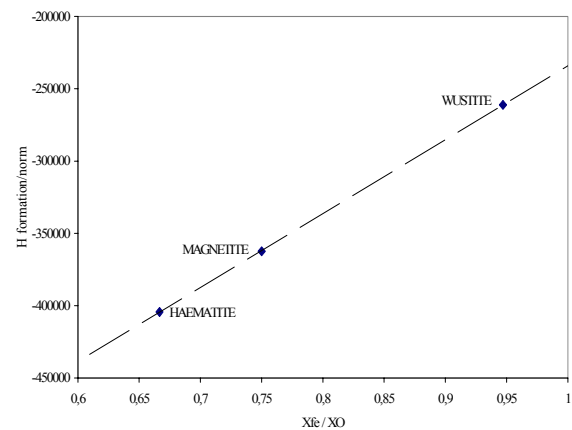


Figure B-8a :

Enthalpie de formation en joules des oxydes de fer solides à partir des éléments à 1 bar, T normalisée à une mole de fer par formule.

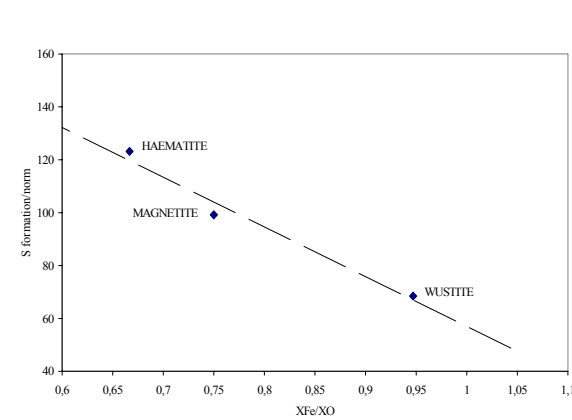


Figure B-8b :

Entropie de formation en joules-°K⁻¹ des oxydes de fer solides à partir des éléments à 1 bar, T normalisée à une mole de fer par formule.

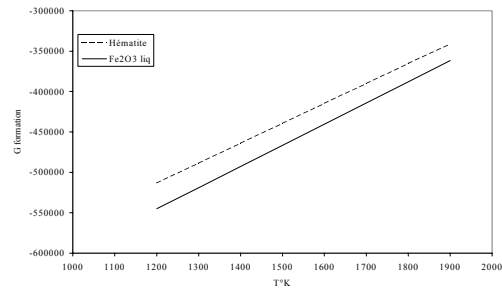


Figure B-9 :

Énergie libre de formation à partir des éléments à 1bar, T de Fe₂O₃ liq et de l’hématite (J).

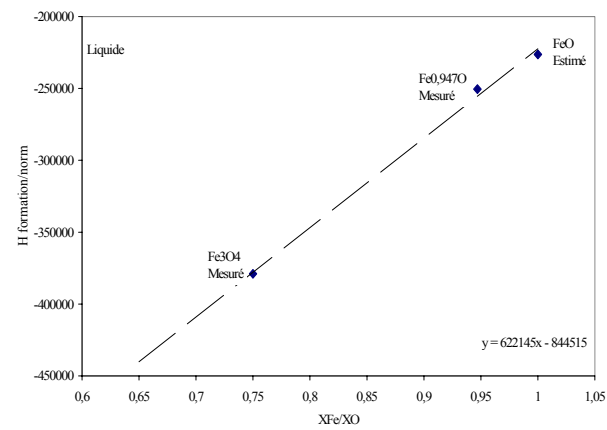


Figure B-8c :

Enthalpie de formation en joules des oxydes de fer liquides à partir des éléments à 1 bar, T normalisée à une mole de fer par formule. (FeO correspond à la valeur déterminée dans cette étude).

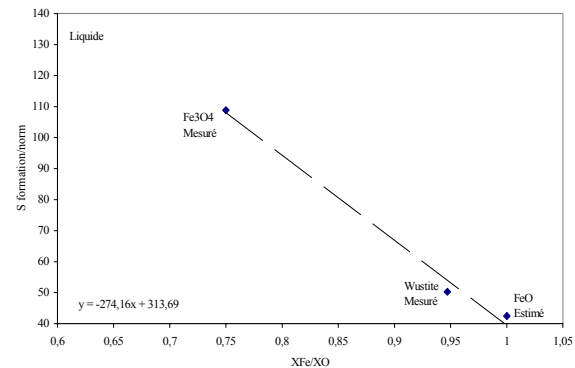


Figure B-8d :

Entropie de formation en joules-°K⁻¹ des oxydes de fer liquides à partir des éléments à 1 bar, T normalisée à une mole de fer par formule. (FeO correspond à la valeur déterminée dans cette étude).

B - III - 3 - La propagation des incertitudes

La formulation d'un modèle thermodynamique passe par la détermination précise des barres d'erreurs associées à chacune des données expérimentales. Pour parvenir à cette formulation, les incertitudes sont propagées à travers un formalisme général faisant intervenir les incertitudes de chacun des termes des équations permettant le calcul des activités (Chatterjee, 1991). Pour des commodités de calculs, les équations (39) et (43) ont été modifiées et réécrites en termes de potentiels chimiques. Ainsi, pour le calcul de l'activité de FeO^{liq} (eq.39) :

$$\text{RTln}(a_{\text{FeO}}) = (\Delta G^0_{(23)}) + \text{RTln}(a_{\text{Fe}}) + \frac{1}{2}\text{RTln}(f\text{O}_2) \quad (44)$$

En considérant chacun des termes de la somme comme étant indépendant, la variance (écart type au carré, σ^2) du terme $\text{RTln}(a_{\text{FeO}})$ s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} \sigma^2 = & \left\{ \delta(\text{RTln}(a_{\text{FeO}})) / \delta(\Delta G^0_{(23)}) \right\}^2 \cdot \sigma^2_{(\Delta G^0_{(23)})} + \\ & \left\{ \delta(\text{RTln}(a_{\text{FeO}})) / \delta(\text{RTln}(a_{\text{Fe}})) \right\}^2 \cdot \sigma^2_{(\text{RTln}(a_{\text{Fe}}))} + \\ & \left\{ \delta(\text{RTln}(a_{\text{FeO}})) / \delta(\frac{1}{2}\text{RTln}(f\text{O}_2)) \right\}^2 \cdot \sigma^2_{(\frac{1}{2}\text{RTln}(f\text{O}_2))} \end{aligned} \quad (45)$$

L'incertitude sur $\Delta G^0_{(23)}$ est négligée dans la mesure où il s'agit d'une valeur estimée. L'incertitude sur $\text{RTln}(a_{\text{Fe}})$ est décomposée en une incertitude sur le $\text{RTln}(\gamma_{\text{Fe}})$ de l'équation (20) donnée dans la note (12) de ce chapitre et en une incertitude sur $\text{RTln}(X_{\text{Fe}})$ estimée comme étant l'écart type des différentes mesures sur $X_{\text{Fe}}^{\text{Fe-Ir}}$. Dans le troisième terme, l'incertitude sur la $f\text{O}_2$ est également intégrée. Dans tous les termes, l'incertitude sur la température est prise en compte. In fine, ce formalisme rend compte des incertitudes analytiques (T , $f\text{O}_2$, $X_{\text{Fe}}...$) mais aussi, des incertitudes inhérentes à l'équation de Schwartzendruber (1984, eq.20). L'écart type sur $\text{RTln } a_{\text{FeO}}$ est en moyenne égale à 7%, et monte jusqu'à 22% pour des conditions oxydantes et/ou les expériences sous-saturées en eau. Pour le terme en $\text{RTln } a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, le même formalisme est appliqué et les incertitudes sont du même ordre de grandeur que précédemment (~9% en moyenne jusqu'à 25%).

C - ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS

Sommaire :

C - Analyse des Travaux antérieurs	644
C-I- Modélisation du système $\text{SiO}_2\text{-FeO} \pm \text{Fe}_2\text{O}_3$ et la détermination des propriétés thermodynamiques de FeO^{liq} pur	65
C-II- Modélisation des activités de FeO^{liq} dans les systemes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-CaO-FeO} \pm \text{MgO} \pm \text{Na}_2\text{O} \pm \text{TiO}_2$	76
C-III- Discussion	91
C-IV- L'effet du fer ferrique vu à travers les travaux de Snyder et Carmichael (1991)	93
C-V- Conclusions partielles sur les travaux antérieurs	99

Nous présentons dans cette partie les travaux antérieurs de la littérature concernant les mesures d'activité, essentiellement de FeO^{liq} , dans des liquides silicatés géologiquement importants. La base de données disponible est tout d'abord détaillée et discutée. Les mesures d'activité sont ensuite intégrées dans une modélisation thermodynamique qui poursuit plusieurs objectifs :

- (1) analyse de la cohérence des mesures d'activité de la littérature
- (2) affinement des propriétés thermodynamiques standard du constituant FeO^{liq} (voir partie B-II-2-a)
- (3) mise en évidence et discussion des effets compositionnels (rôle de la composition du liquide silicaté) sur l'activité de FeO^{liq}
- (4) mise en évidence du rôle majeur de Fe^{3+}

C-I- MODELISATION DU SYSTEME $\text{SiO}_2\text{-FeO} \pm \text{Fe}_2\text{O}_3$ ET LA DETERMINATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE FeO^{liq} PUR

La modélisation thermodynamique de ce système simple, qui est détaillée ci-dessous, permet d'introduire les bases théoriques et mathématiques qui seront appliquées par la suite à la modélisation des données d'activité dans les systèmes complexes, qu'il s'agisse de données de la littérature (voir C-II) ou des nouvelles mesures réalisées dans ce travail (voir E-F). De plus, une des retombées « pratiques » de cette modélisation dans le système $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ est l'affinement des propriétés thermodynamiques standard de FeO^{liq} .

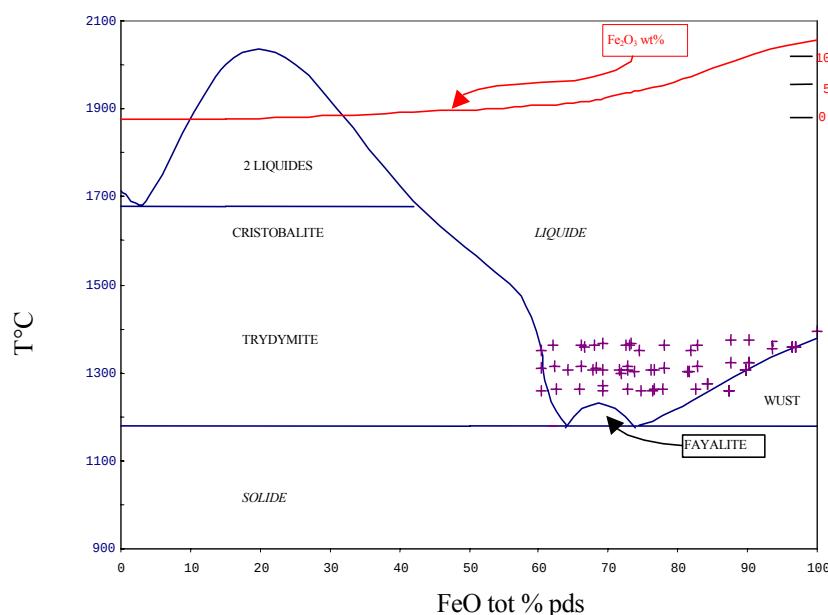


Figure C-1 :

Diagramme de phases du pseudo-binaire $\text{FeO-SiO}_2\text{ +/- Fe}_2\text{O}_3$ d'après Bowen et Schairer (1932). Les croix représentent les coordonnées T-X des équilibres fer métal-liquide silicaté (Bodsworth, 1959 ; Schuman et Enzo, 1951). En haut du diagramme, les proportions de Fe_2O_3 au liquidus des phases sont tracés.

C - I - 1 - Présentation des données utilisées pour la modélisation du système $\text{SiO}_2\text{-FeO +/- Fe}_2\text{O}_3$

L'extrapolation correcte des propriétés thermodynamiques de FeO liquide nécessite beaucoup de contraintes dans la zone de composition proche de ce pôle. La base de données utilisée comprend le diagramme de phases établi par Bowen et Schairer (1931) ainsi que 61 mesures d'activités de FeO^{liq} (Schumann et Enzo, 1951 ; Bodsworth, 1959) (voir figure C-1). Le système chimique étudié via le diagramme de phases ou les mesures d'activités n'est pas un système binaire pur. Comme on peut le voir dans la figure C-1, la teneur en fer ferrique (constituant Fe_2O_3) augmente lorsque l'on s'éloigne du pôle SiO_2 si bien que pour un système dépourvu de SiO_2 la proportion de Fe_2O_3 atteint 13 %pds au liquidus. Les différentes phases solides décrites par Bowen et Schairer (1931) sont, depuis le pôle SiO_2 vers le pôle « FeO », la cristobalite, la trydymite, la fayalite, la wustite. A 1700°C , la phase liquide est continue depuis

le pôle « FeO » jusque des compositions ~ 40 % FeO puis, elle est interrompue par une immiscibilité liquide-liquide ($5 < \text{FeO} < 40$ %pds). Les mesures d'activités de FeO^{liq} , marquées par des croix dans la figure C-1, recouvrent une gamme de température allant de 1180 à 1400°C et une gamme de composition allant de 60 à 100% de fer sous la forme $\text{FeO} \pm \text{Fe}_2\text{O}_3$. Ci dessous, dans les figures C-2 et C-3, les activités de FeO^{liq} recalculées avec différents états standard sont tracées en fonction de la proportion de FeO en %pds. Quel que soit l'état standard adopté, la cohérence des mesures d'activités issues des travaux de Schumann et Ensio (1951) et Bodsworth (1959) est manifeste.

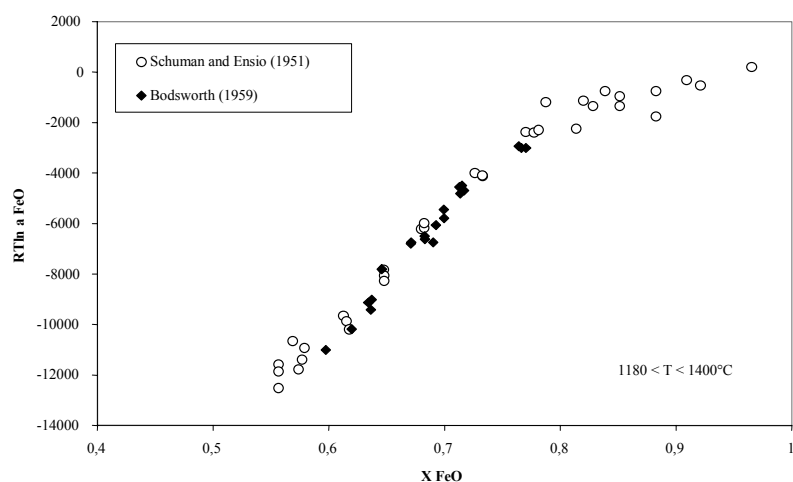


Figure C-2 :
Relation-activité composition dans la partie liquide du pseudo-binaire FeO-SiO_2
Etat standard pour FeO liquide : Source non cité. (Joules/moles)

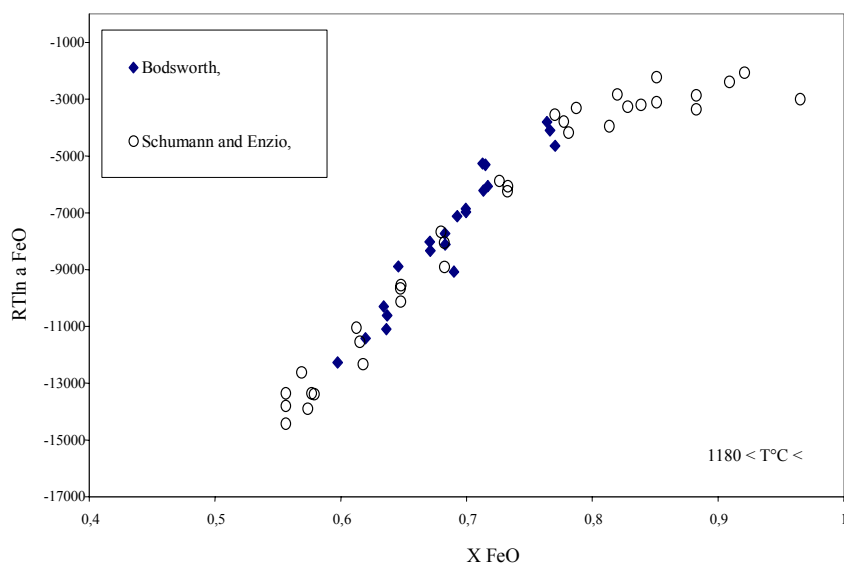


Figure C-3 :
Relation-activité composition dans la partie liquide du pseudo-binaire FeO-SiO_2 .
Etat standard pour FeO liquide : Coughlin (1954) en Joules/moles.

C - I - 2 - Différences d'approche avec les travaux antérieurs

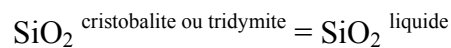
Ce système a déjà fait l'objet d'une modélisation thermodynamique (Pelton et Blander, 1986). A la différence de Pelton et Blander (1986), l'originalité du travail que nous proposons est de séparer les constituants Fe^{2+} de Fe^{3+} pour pouvoir définir les énergies de formation de FeO^{liq} pur. En effet, l'état standard choisi par Pelton et Blander (1986) est $\text{Fe}_{0,947}\text{O}^{\text{liq}}$ défini par Coughlin (1954). Ainsi, ils ne font intervenir comme constituants du liquide qu'uniquement $\text{SiO}_2 + \text{FeO}^{\text{total}}$ ¹² ignorant le constituant fer ferrique. Si cette stratégie apparaît valable pour l'étude des liquides silicatés utilisés dans le domaine industriel¹³, il est fondamental de définir un pôle FeO^{liq} pur pour la caractérisation des liquides magmatiques étant donné l'importance des processus redox impliquant le fer dans les magmas.

C - I - 3 - Le modèle

⇒ Ecriture des équilibres chimiques

Les contraintes ayant permis la modélisation sont de différents types :

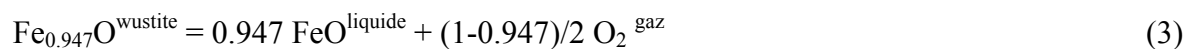
➤ Equilibres cristal-liquide :



(1)



(2)



➤ Equilibre liquide-liquide (voir immiscibilité dans la partie riche en SiO_2 , fig. C-1)

➤ Mesure d'activité :

¹² Avec $\text{FeO}^{\text{tot}} = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$. $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 13\%$ pds

¹³ Il ne s'agit pas d'un dénigrement, mais simplement d'une différence d'intérêt.



⇒ Etats standards adoptés

Les états standards choisis pour chacun des constituants sont précisés dans le tableau C-1 ci-dessous avec les expressions des énergies de formations à 1 bar et T et références des données :

Tableau C-1 : Données thermodynamiques utilisées pour la modélisation du système FeO-SiO₂ +/-Fe₂O₃

Références	Constituant	ΔG_f formation ^a à 1bar, T°K (J/mol)
Coughlin (1954)	Wustite solide	-265020+64,8*(T)
Coughlin (1954)	Wustite liquide	-237156+ 47,64*(T)
Robie et al (1978)	Si, O ₂	
Berman et Brown (1987)	Cristobalite	-898867+170,22*(T)
	Tridymite	-902880+174,2*(T)
DeCapitani et Kirschen (1998)	SiO ₂ liquide	-891808+166.11*(T)
O'Neill (1987a)	Fayalite	-1450800+30,26*(T)

^a : les ΔG_f de formation de Si et O₂ sont égaux à 0 par définition

⇒ Ecriture des équations

Chacune des données expérimentales constitue une équation exprimable à partir des équilibres (1), (2), (3), (4) soit pour l'équation (1) :

$$\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{crist}} = \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} + RT \ln X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} + RT \ln \gamma_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}$$

(5)

Ce qui équivaut à :

$$RT\ln\gamma_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} = \mu_{\text{SiO}_2}^{\circ \text{ crist}} - \mu_{\text{SiO}_2}^{\circ \text{ liq}} - RT\ln X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} \quad (6)$$

ou pour l'équilibre (3) :

$$\mu_{\text{wust}}^{\circ} = 0.947 * (\mu_{\text{FeO}}^{\circ \text{ liq}} + RT\ln X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} + RT\ln\gamma_{\text{FeO}}^{\text{liq}}) + (1-0.947)/2 * (\mu_{\text{O}_2}) \quad (7)$$

Ce qui équivaut à :

$$RT\ln\gamma_{\text{FeO}}^{\text{liq}} = (\mu_{\text{wust}}^{\circ} - (1-0.947) / 2 * (\mu_{\text{O}_2}^{\circ} + RT\ln f_{\text{O}_2})) / 0.947 - \mu_{\text{FeO}}^{\circ \text{ liq}} - RT\ln X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} \quad (8)$$

Dans les équations (6) et (8), les inconnues sont isolées dans le terme de gauche et le terme de droite regroupe des paramètres connus pour chaque résultats expérimentaux (coordonnées composition-température définissant le liquidus de la cristobalite (6) et de la wustite (8)).

⇒ Modèle de G excès

Nous avons choisi un formalisme de type Margules pour définir les termes d'excès du liquide, c.a.d. les inconnues précédemment définies, soit (DeCapitani et Kirschen, 1998) :

$$G_{\text{XS}} = \sum_i W_{(i1, i2, \dots, ip)} \cdot X_{i1} \cdot X_{i2} \cdot \dots \cdot X_{ip} \quad (9)$$

$$RT\ln\gamma_j = G_{\text{XS}} + (\delta G_{\text{XS}} / \delta X_j) - \sum_i^{nc} X_i \cdot (\delta G_{\text{XS}} / \delta X_i) \quad (10)$$

G_{XS} désigne l'énergie libre d'excès du liquide, W désigne les paramètres d'interaction entre les différents constituants $i1, i2, \dots, ip$ du liquide et nc le nombre de constituants.

La stratégie classique de lissage des énergies d'excès consiste à partir d'un modèle le plus simple possible, puis à augmenter la complexité de la solution jusqu'à l'élaboration d'un modèle reproduisant de façon satisfaisante les données expérimentales. Un modèle symétrique ne faisant intervenir qu'un seul paramètre d'interaction entre les différents constituants (FeO-SiO₂-Fe₂O₃) s'est avéré incapable de reproduire le diagramme de phases et les mesures d'activités. Il en a été de même pour un modèle non symétrique définissant deux paramètres

d'interaction entre chaque constituant. Bien que la solution soit statistiquement intéressante en ce sens qu'elle reproduisait bien les données expérimentales, nous n'avons pas opté pour une solution à 2 paramètres d'interaction fonction de la température. Ce choix repose sur deux arguments :

- Schumann et Ensio (1951) n'observent pas de dépendance de γ_{FeO} à la température dans une gamme 1230-1400°C. Toutefois, il reste que 170°C est un intervalle restreint par rapport à l'intervalle de 650°C sur lequel nous avons réalisé l'optimisation.
- Introduire une dépendance à la température aurait rendu la détermination de l'enthalpie et de l'entropie de formation de FeO liquide discutable dans la mesure où l'énergie libre $\Delta G_{\text{f}}^{\circ} \text{FeO}$ est une fonction de la température. Les termes d'entropie d'excès W_s et $\Delta S_{\text{f}}^{\circ} \text{FeO}$ auraient été trop interdépendants.

Dès lors, nous avons opté pour une formulation du G^{xs} comprenant trois paramètres d'interactions entre FeO et SiO₂, chacun indépendant de la température, et un seul entre FeO et Fe₂O₃. Étant donné que la fraction molaire de Fe₂O₃ ne dépasse pas 13 %pds (fig. C-1), il nous a paru irréaliste de choisir plus d'un paramètre d'interaction entre FeO et Fe₂O₃. Les interactions entre SiO₂ et Fe₂O₃ sont volontairement omises dans la mesure où la fraction de Fe₂O₃ est négligeable au liquidus des phases contenant SiO₂ (fig.C-1).

G excès est alors défini comme un polynôme d'ordre 4 :

$$G^{\text{xs}} = X_{\text{FeO}}^3 \cdot X_{\text{SiO}_2} \cdot W_{1112} + X_{\text{FeO}}^2 \cdot X_{\text{SiO}_2}^2 \cdot W_{1223} \\ + X_{\text{FeO}} \cdot X_{\text{SiO}_2}^3 \cdot W_{1234} + X_{\text{FeO}} \cdot X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot W_{13} \quad (11)$$

W_{1112} , W_{1223} , W_{1234} sont les trois paramètres d'interactions entre FeO et SiO₂ et W_{13} définit l'interaction entre FeO et Fe₂O₃.

Les équations (6) et (8) couplées à l'équation (10) et (11) peuvent être linéarisées par rapport aux différents paramètres d'interaction ce qui donne¹⁴ :

$$RT \ln \gamma_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} = \mu_{\text{SiO}_2}^{\circ \text{crist}} - \mu_{\text{SiO}_2}^{\circ \text{liq}} - RT \ln X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}$$

¹⁴ Attention, $X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}^2}$ est le carré de $X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}$. Idem pour FeO.

$$\begin{aligned}
&= (-3 X_{\text{FeO}}^{\text{liq}^3} \cdot X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} + X_{\text{FeO}}^{\text{liq}^3}) \cdot W_{1112} + \\
&\quad (-3 X_{\text{FeO}}^{\text{liq}^2} X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}^2} + 2 X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} X_{\text{FeO}}^{\text{liq}^2}) \cdot W_{1223} + \\
&\quad (-3 X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}^3} + 3 X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}^2}) \cdot W_{1234} - \\
&\quad (X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{liq}}) \cdot W_{13}
\end{aligned} \tag{12}$$

$$\begin{aligned}
RT \ln \gamma_{\text{FeO}}^{\text{liq}} &= (\mu_{\text{wust}}^{\circ} - (1-0,947) / (2RT \ln f_{\text{O}_2})) / 0,947 - \mu_{\text{FeO}}^{\circ \text{liq}} - RT \ln X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} \\
&= (-3 X_{\text{FeO}}^{\text{liq}^3} X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} + 3 X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}^2} X_{\text{FeO}}^{\text{liq}}) \cdot W_{1112} + \\
&\quad (-3 X_{\text{FeO}}^{\text{liq}^2} X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}^2} + 2 X_{\text{FeO}}^{\text{liq}^2} X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}) \cdot W_{1223} + \\
&\quad (-3 X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}^3} + X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}^3}) \cdot W_{1234} - \\
&\quad (X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{liq}} - X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{liq}}) \cdot W_{13}
\end{aligned} \tag{13}$$

⇒ Procédure d'optimisation

Tous les paramètres d'interaction sont entrés comme des inconnues dans le problème. Nous avons donc à résoudre un problème d'équations linéaires surdimensionné (plus d'équations que d'inconnues) de type $y = a.W1 + b.W2 + c.W3 + d.W4$ avec y , a , b , c , d étant des valeurs définies pour chaque équilibre expérimental. Chacun des équilibres (1), (2), (3), (4) + les équilibres liquide-liquide sont traités simultanément, le problème étant alors réduit à la résolution d'un système linéaire d'ordre n = nombre d'équilibres décrits (97 dans notre cas).

La procédure d'optimisation revêt un caractère particulier car nous prenons non seulement les propriétés de mélange comme inconnues, mais aussi les propriétés thermodynamiques d'un pôle pur ici $\mu_{\text{FeO}}^{\circ \text{liq}} = \Delta H_{\text{f}}^{\circ \text{FeO}}^{\text{liq}} - T \cdot \Delta S_{\text{f}}^{\circ \text{FeO}}^{\text{liq}}$. Les opérations ont lieu comme suit :

L'état standard adopté pour FeO liquide est celui donnée dans Coughlin (1954) (voir tableau B-1). Puis, en utilisant un algorithme de Newton, on cherche à minimiser une fonction exprimant la somme des écarts (au carré) entre l'ensemble des valeurs mesurées (1^{ère} ligne des équations (12) et (13)) et les valeurs calculées (lignes suivantes des équations (12) et (13)) tout en faisant varier l'enthalpie $\Delta H_{\text{f}}^{\circ \text{FeO}}^{\text{liq}}$ et l'entropie $\Delta S_{\text{f}}^{\circ \text{FeO}}^{\text{liq}}$ de formation de FeO^{liq} et les paramètres

W_{1112} , W_{1223} , W_{1234} et W_{13} . Dans le vocabulaire usuel d'optimisation numérique, cette fonction est appelée fonction objective (Berman et Brown, 1983). La gamme de variation tolérée de $\Delta H_{f, FeO}^{liq}$ et $\Delta S_{f, FeO}^{liq}$ est fixée arbitrairement à 20%. Les incertitudes sur les températures sont propagées de façon à minimiser la fonction objective. En pratique, les températures liquidus des phases décrites dans le diagramme de phases sont prises comme variables dans la gamme de leurs incertitudes. Les résultats des différents paramètres calculés sont résumés dans le tableau C-2. La validité de ces résultats est illustrée dans la figure C-4 montrant la corrélation entre les activités mesurées et les activités calculées pour FeO^{liq} et SiO_2^{liq} . La moyenne des écarts entre les activités calculées et mesurées est de 0,02 soit 5% d'incertitude. Après la procédure d'optimisation, l'ensemble des valeurs expérimentales est réévalué (activité de FeO et températures de saturations des différentes phases). Le diagramme de phase établi par Bowen et Schairer (1932) est donc modifié. Un exemple démontrant la fiabilité de cette démarche est le point de fusion de la fayalite défini par Bowen et Schairer (1932) à 1205°C et qui après optimisation est évalué à 1218°C ce qui est semblable à 1217°C, température proposée dans la plus récente compilation de Robie et al (1979).

Tableau C-2 : Résultats de l'optimisation du système SiO_2 -FeO+/-Fe₂O₃ : (Unités en J/mole)

$\Delta H_{f, FeO}^{liq}$	$\Delta S_{f, FeO}^{liq}$	W_{13}	W_{1234}	W_{1223}	W_{1112}
-226244	-42.49	-125350	57419	-16259	-10128

$$\Delta G_{f, FeO}^{liq} = \Delta H_{f, FeO}^{liq} - T \cdot \Delta S_{f, FeO}^{liq}$$

$$G_{xs} = X_{FeO}^3 \cdot X_{SiO_2} \cdot W_{1112} + X_{FeO}^2 \cdot X_{SiO_2}^2 \cdot W_{1223} + X_{FeO} \cdot X_{SiO_2}^3 \cdot W_{1234} + X_{FeO} \cdot X_{Fe_2O_3} \cdot W_{13}$$

Moyenne des écarts des potentiels chimiques mesurés-calculés (μ_{FeO}^{liq} , μ_{SiO_2}) : 645 J/mol.

Moyenne des écarts des activités mesurées-calculées (a_{FeO} , a_{SiO_2}) : 0.02

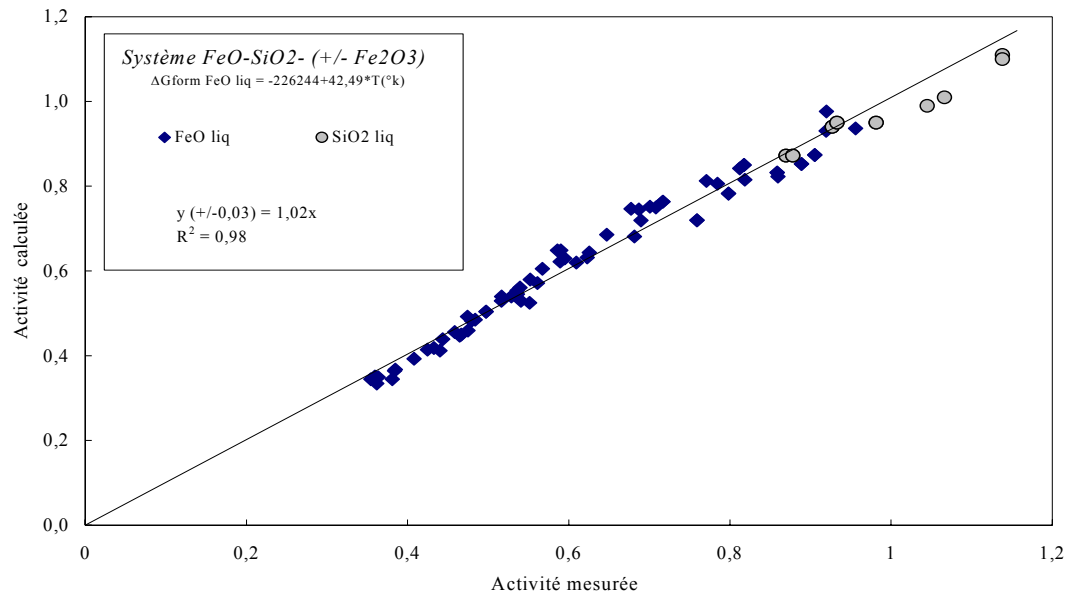


Figure C-4 :

Activités de FeO et SiO₂ liquide mesurées et calculées suivant les paramètres du tableau C-2.

C-II- MODELISATION DES ACTIVITES DE FeO^{liq} DANS LES SYSTEMES $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-CAO-FeO +/- MGO +/- Na}_2\text{O +/- TiO}_2$

C-II-1- Présentation de la base de données

Plusieurs travaux ont été menés dans l'objectif de déterminer les relations a-X dans les liquides silicatés d'intérêt géologique. Les caractéristiques principales de chacune des ces études sont résumées dans le tableau C-3.

Tableau C-3 : Caractéristiques des études de mesure d'activité de FeO liquide dans la littérature

Auteurs	Stratégie	fO ₂	Température	Compositions	SiO ₂ %pds	Nombre
Roeder (1974)	métal-liquide Olivine-liquide	< fer-wustite	1154-1303°C	basaltes naturels basaltes-andésites naturels	40-54	23
Doyle et Naldrett (1986)	métal-liquide	< fer-wustite	1330°C	diabase MORB high-Ti basalte	38-54	77
Doyle (1988), (1989)	métal-liquide	< fer-wustite	1330°C	basaltes à andésites synthétiques	29-66	255
Snyder et Carmichael (1991)	(Fe-Ni)-liquide Olivine-liquide	FMQ-NNO	1122-1289°C	basalte à leucite ferrobasalte minette trachybasalte	40-54	14

Dans chacune de ces études, du fer métal a été équilibré à 1 atm avec un liquide silicaté sous fO₂ contrôlée. La modélisation que nous proposons de faire porte essentiellement sur les activités de FeO^{liq} obtenues par ces équilibres fer métal-liquide de compositions allant des andésites aux basaltes. L'étude de Doyle (1988, 1989) caractérise les relations a-X FeO dans des systèmes synthétiques (K-Ca-Al-Si-Ti-Fe) pour lesquels différents constituants sont substitués de façon systématique. La modélisation de l'effet de la composition de la matrice alumino-silicaté repose essentiellement sur cette étude. L'étude de Doyle et Naldrett (1986) contraint à partir de trois compositions naturelles dopées en Ca, Mg les règles de mélanges entre cations divalents. Les travaux de Roeder (1974) et Snyder et Carmichael (1991) définissent les relations a-X FeO dans plusieurs compositions naturelles en faisant varier la teneur en FeO.

C-II-2- Modélisation

Différents formalismes ont été développés pour optimiser la modélisation de cette base de données. Dans tous les cas, les propriétés standards choisies pour FeO^{liq} sont celles définies ci-dessus (tableau C-2). Le premier formalisme purement empirique se justifie par sa relative simplicité d'utilisation. Le second utilise les résultats de la modélisation du système $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ et reproduit bien les résultats expérimentaux. Le troisième est le plus complexe au niveau du nombre de paramètres d'interactions et il présente l'intérêt de pouvoir être élargi à des modèles existants (Kirschen et Pichavant, 2001).

C - III - 2 - A - MODELE EMPIRIQUE

Ce modèle empirique est avec le modèle thermodynamique suivant (à constituants oxydes) celui qui reproduit au mieux les activités de $a_{\text{FeO}^{\text{liq}}}$ compilées dans les travaux de Doyle et Naldrett (1986), Doyle (1988, 1989), et Roeder (1974). Ce modèle empirique prédit les relations $a\text{-XFeO}^{\text{liq}}$ dans des liquides magmatiques comprenant les éléments Si, Al, Ca, K, Fe +/- Na, Mg, Ti. La base de donnée recouvre des domaines de température allant de 1130 à 1330°C pour des f_{O_2} inférieures au tampon fer-wustite. Les constituants choisis pour définir le liquide sont $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{Al}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaOex-MgO-FeO}$. CaOex fait ici référence au calcium en excès par rapport à une stœchiométrie de liquide métalumineux ($[\text{Al}/[\text{Na}+\text{K}+1/2\text{Ca}]<1$). Le choix de ces constituants repose sur plusieurs critères :

- 1- 85% de la base de données, issue du travail de Doyle et ses coauteurs (tableau C-3), concerne des liquides métalumineux ($\text{Al}/(1/2\text{Ca}+\text{K})=1$). Il n'y a donc aucune contrainte permettant de traiter séparément l'effet de l'aluminium et ceux des alcalins et/ou alcalino-terreux. C'est pourquoi nous avons associé l'aluminium au potassium+sodium et au calcium sous la forme d'unités tétraédriques.
- 2- De même, la base de données ne comprend que des compositions pour lesquelles l'aluminium n'est jamais en excès. Il n'y a donc aucune raison de choisir Al_2O_3 comme constituant du liquide.
- 3- Une fois les constituants choisis comme telles, les relations $a_{\text{FeO}^{\text{liq}}} - X_{\text{FeO}^{\text{liq}}}$ calculées, sont proches de l'idéalité avec un coefficient d'activité variant de 0.6 à 1.8 pour tout l'espace de composition couvert par la base de données.

Le format d'équation choisi pour prédire les relations activités-composition pour FeO^{liq} est du type de celui choisi par Carmichael et ses collaborateurs (voir Kress et Carmichael, 1991 ; Snyder et Carmichael, 1991) et plus récemment par Ariskin et al (1993 ; 1999) dans le cadre de l'élaboration du model COMAGAT. Soit :

$$\text{RTln } \gamma_{\text{FeO}}^{\text{liq}} = a X_{\text{FeO}} + b X_{\text{SiO}_2} + c X_{\text{CaAl}_2\text{O}_4} + d (X_{\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4} + X_{\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4}) + e X_{\text{TiO}_2} + f X_{\text{CaOex}} + g X_{\text{MgO}} \quad (14)$$

a, b, c, d, e, f et g sont des constantes et aucun terme ne traduit de dépendance à la température. Les termes X désignent classiquement les fractions molaires des constituants. Le terme entre parenthèse ($X_{\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4} + X_{\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4}$) signifie que substituer Na par K n'a aucune influence sur le coefficient d'activité de FeO^{liq} . En plus de la définition de ces 6 constantes, la procédure d'optimisation a été réalisée en normalisant les constituants SiO_2 , $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, CaAl_2O_4 , CaOex et MgO à des nombres d'oxygène par formule variables : La stœchiométrie des constituants reste la même, mais elles sont normalisées à un nombre d'oxygène choisi de façon à minimiser les écarts à l'idéalité des relations a-X FeO. Cette procédure revient à faire varier artificiellement la fraction molaire de FeO^{liq} en associant/dissociant les différents autres oxydes. Le nombre d'oxygène défini pour chaque espèce après optimisation ainsi que les valeurs des constantes a, b, c, d, e, f, g sont présentés dans le tableau C-4 ci dessous.

Tableau C-4 : Paramètres du modèle empirique (voir annexe pour les détails):

Espèce	FeO	SiO ₂	CaAl ₂ O ₄	Na,K ₂ Al ₂ O ₄ ^c	TiO ₂	CaO ex	MgO
	a	b	c	d	e	f	g
N ^a	1	3	6,01	2,04	1,08	0,78	1,5
Constante ^b	-5496	-6701	-7199	45311	-22351	503	477

Ecart moyen entre a FeO calculée et mesurée : 0.02

Ecart moyen entre μ FeO calculée et mesurée : 1200 J/mol

$\text{RTln } \gamma_{\text{FeO}}^{\text{liq}} = a.X_{\text{FeO}} + b.X_{\text{SiO}_2} + c.X_{\text{CaAl}_2\text{O}_4} + d.(X_{\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4} + X_{\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4}) + e.X_{\text{TiO}_2} + f.X_{\text{CaOxs}} + g.X_{\text{MgO}}$

a : Nombre d'oxygène par formule

b : Constantes empiriques en J/mole

c : $\text{Na,K}_2\text{Al}_2\text{O}_4 = \text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$

Dans la procédure d'optimisation, le facteur de normalisation N n'est pas imposé comme étant un nombre entier, mais il est remarquable que les valeurs calculées correspondent à des nombres d'oxygène entiers excepté pour CaO ex et MgO . Les valeurs des constantes illustrent de façon claire l'effet de l'addition des différents constituants sur $\gamma_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$. Ainsi, l'augmentation de la teneur en FeO , SiO_2 , CaAl_2O_4 , et TiO_2 diminue $\gamma_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$ donc augmente sa solubilité alors que $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, augmente $\gamma_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$. Il faut noter que les constantes affectées à CaO ex et MgO sont positives mais très faibles et sont compatibles avec un mélange quasi idéal entre les cations divalents (FeO - CaO ex- MgO) ce qui est en accord avec l'hypothèse formulée par Doyle et Naldrett (1986). Ce modèle empirique, malgré sa simplicité, reproduit les activités de FeO^{liq} avec un écart moyen de 8% soit 0.015 unité d'activité. Cet écart est considéré comme satisfaisant étant donné les 10% d'incertitude sur $a_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$ proposés par Doyle (1988). Les écarts entre activités calculées et mesurées sont présentés sur la figure C-5. La simplicité et la capacité de prédiction de ce modèle sont à souligner. Il pourra par exemple être utilisé pour calculer les partages du fer ferreux entre olivine et liquide ou pyroxène et liquide ou comme test d'équilibre dans les systèmes basiques et intermédiaires fortement réduits et anhydres ce qui est typiquement le cas des magmas tholéiitiques.

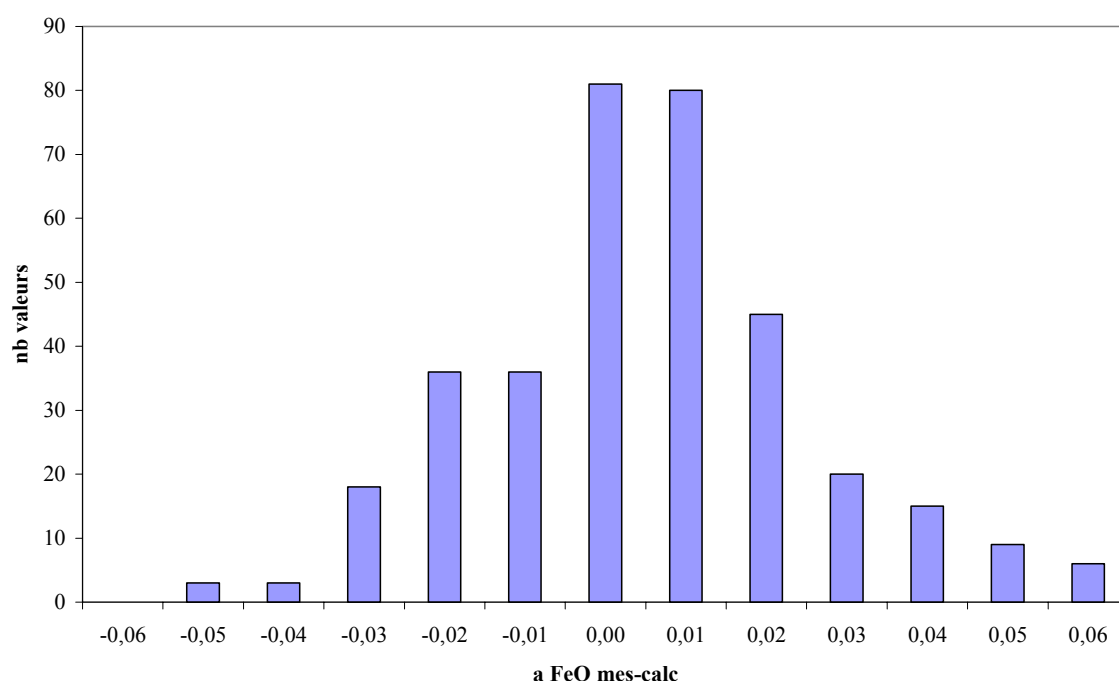


Figure C-5 : Histogramme des écarts entre activités prédites d'après le modèle empirique et mesurées. (voir paramètres de calcul dans le tableau C-4).

⇒ La modélisation de systèmes multicomposants

Dans la majorité des cas, pour les liquides silicatés, les énergies d'excès sont approximées par des interactions binaires symétriques (Ghiorso et Sack, 1995) ou non symétriques (DeCapitani et Kirschen, 1998 ; Kirschen et Pichavant, 2001)¹⁵ entre les constituants pris deux à deux. Seuls Berman et Brown (1984) ont introduit des interactions ternaires dans la modélisation du système $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. La raison de cette « binairisation » des interactions dans les systèmes multi-composants tient au fait que les modèles thermodynamiques sont construits à partir de systèmes simples à deux constituants à partir desquels les interactions dans les systèmes d'ordres plus élevés sont modélisées. Le passage du modèle à deux constituants à un système à trois composants est réalisé par Berman et Brown (1984) via l'introduction d'un paramètre traduisant les interactions ternaires ou bien par l'intermédiaire d'un facteur d'amortissement k pondérant les interactions binaires dans le système d'ordre supérieur (DeCapitani et Kirschen, 1998). Le premier formalisme est une façon mathématique de rendre compte des interactions physiques entre les différents constituants deux à deux et/ou trois à trois. Le second ignore la possibilité d'interactions entre 3 constituants mais admet une prédominance de certaines interactions binaires par rapport à d'autres lors de l'extrapolation à un système d'ordre plus élevé. Les deux cas ont mené à des résultats excellents pour des systèmes présentant jusqu'à quatre constituants (Kirschen et Pichavant, 2001).

La philosophie du travail de modélisation que nous présentons est différente puisque la base de données utilisée ne permet pas de modéliser chaque binaire pour dans un second temps introduire un paramètre rendant compte de la façon dont les binaires se mélangent. Dans la base de donnée exploitée (Bowen et Schairer, 1932 ; Schumann et Ensio, 1951 ; Bodsworth, 1959 ; Doyle et Naldrett, 1986 ; Doyle, 1988 et 1989 ; Roeder, 1974 ; Snyder et Carmichael, 1991), il n'y a pas de continuité monotone dans l'augmentation de la complexité chimique du système puisque l'on passe directement de FeO-SiO_2 à des systèmes chimiquement beaucoup plus complexes. Aussi, hormis quelques équilibres olivine-liquide et le système FeO-SiO_2 , la modélisation repose sur des équilibres de type fer métal-liquide ne contraignant que les

¹⁵ Sont volontairement omises les modèles ioniques développées par Toop et Samis (1962) et le modèle quasi-chimique modifié de Pelton et al (1988). Les modèles de type « two lattices » de Nielsen et al (1983) et le modèle semi-empirique COMAGMAT développé par Ariskin (1999) sont également ignorés.

activités de FeO^{liq} , ce qui est une différence fondamentale avec les modèles de type inversion de diagramme de phases (Berman et Brown, 1984 ; Ghiorso et al., 1995 ; DeCapitani et Kirschen, 1998 ; Kirschen et Pichavant, 2001) qui eux, sont susceptibles de contraindre simultanément les activités de tous les constituants du liquide silicaté.

⇒ Méthodes de modélisation des énergies de mélanges

La traduction mathématique d'équilibres chimiques par des inégalités a été proposée par Gordon (1976) dans l'optique d'élaborer une cohérence entre les données thermodynamiques calorimétriques et les données de type diagramme de phases sur les polymorphes de silicate d'alumine (Al_2SiO_5). Une telle stratégie présente dans ce cas une logique physique puisque les données expérimentales à partir desquelles sont affinées les propriétés thermodynamiques démontrent la stabilité d'un polymorphe par rapport à un/plusieurs autre(s) en fonction des conditions de pression et de température. Thermodynamiquement, cela signifie que la phase stable présente l'énergie libre la plus négative d'où un traitement mathématique par inégalités. Concernant les équilibres liquide silicaté-minéraux et liquide silicaté-métal traités dans ce travail, les données expérimentales démontrent la coexistence d'au moins deux phases donc une égalité de la somme des potentiels chimiques des constituants intervenant de part et d'autre de l'équilibre. Dans ce cas, il n'y a aucune justification physique à traiter les relations de coexistence liquide/solide comme des relations d'inégalités¹⁶.

Berman et Brown (1987) discutent de l'intérêt du traitement des équilibres chimiques par inégalités comme méthode de prise en compte des incertitudes expérimentales et également comme moyen de borner le modèle thermodynamique en le forçant à « passer » entre les barres d'erreurs de chaque point expérimental. Ceci revient à traiter chaque donnée expérimentale comme suit :

$$\mu_{\text{sol}} + \sigma < \mu_{\text{liq}}$$

$$\mu_{\text{sol}} - \sigma > \mu_{\text{liq}}$$

¹⁶ Excepté les contraintes de type « phase absent » (Ghiorso et Sack, 1995)

où σ représente l'incertitude en terme de température, pression et composition chimique des phases associées à la mesure. Cette méthode présente en effet une avance certaine sur la méthode des moindres carrés¹⁷ qui effectue une minimisation sur la globalité des données entre valeurs calculées et mesurées. Toutefois, si le traitement par inégalités permet l'élaboration de modèles reproduisant les données expérimentales dans l'intervalle de leur barre d'erreur, cela nécessite d'opérer sur une base de donnée pour laquelle les barres d'erreurs associées à chaque point sont définies de façon rigoureuse. Concernant les travaux que nous utilisons pour notre modélisation, les publications citées plus haut ne possèdent pas ce type de détails ce qui n'invalide en aucun cas leurs résultats mais donnerait un caractère arbitraire à la définition des incertitudes associées à chaque point. Nous avons donc posé le problème en termes d'égalités et la résolution du système d'équations est effectué par la méthode classique des moindres carrés.

⇒ Le modèle de type Margules asymétrique à constituants oxydes

Pour les mêmes raisons que celles invoquées pour le modèle empirique, ce modèle utilise les constituants SiO_2 - $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ - $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ - CaAl_2O_4 - CaOex - MgO - FeO . Les paramètres d'interactions définis dans le pseudo-binaire FeO-SiO_2 sont utilisés dans ce modèle. Ainsi, le modèle développé ci-dessous est celui qui, au niveau du formalisme se rapproche le plus des stratégies adoptées par Berman et Brown (1984), DeCapitani et Kirschen (1998) et Kirschen et Pichavant (2001). La base de données sur laquelle est construit ce modèle repose sur les travaux de Bowen et Schairer (1932), Schumann et Ensio (1951) et Bodsworth (1959) pour le pseudo-binaire FeO-SiO_2 et Doyle et Naldrett (1986), Doyle (1988, 1989), et Roeder (1974) pour les systèmes basaltiques et andésitiques. Les contraintes d'équilibres utilisées sont majoritairement des équilibres fer métal-liquide mais aussi des équilibres olivine-liquide (Roeder, 1974 ; Snyder et Carmichael, 1991). Soit



$a_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$ étant déterminé par l'équilibre (14), chaque paire olivine-liquide permet de calculer a_{SiO_2} (15). Les interactions entre SiO_2 et FeO sont prises en compte par les trois paramètres

¹⁷ Même si cette dernière prend en compte les barres d'erreurs associées à chaque point

définis plus haut dans le modèle sur le système $\text{SiO}_2\text{-FeO}/\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ce choix est imposé dans le modèle à constituants oxydes. Toutefois, les propriétés thermodynamiques sont extrêmement modifiées lorsque l'on ajoute un constituant à un binaire $\text{SiO}_2\text{-MO}$ (Hess, 1977). En témoigne l'immiscibilité dans la portion riche en SiO_2 du pseudo-binaire FeO-SiO_2 ($\gamma_{\text{FeO}} \sim 20$) alors que dans la portion riche en SiO_2 dans les systèmes multicomposants étudiés les relations $a\text{-X}_{\text{FeO}}$ sont très proches de l'idéalité ($\gamma_{\text{FeO}} < 1.8$). Il convient alors de s'assurer de la continuité des propriétés thermodynamiques de FeO^{liq} entre le système $\text{SiO}_2\text{-FeO}/\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et le système multicomposant sur lequel est effectué la modélisation. Sans la démonstration de cette continuité, l'extrapolation des propriétés de mélanges de systèmes multicomposants à partir des propriétés des binaires peut s'avérer délicate. Pour illustrer cette continuité, nous avons calculé, pour chaque donnée, la différence entre les potentiels chimiques d'excès de FeO^{liq} mesurés par les différents auteurs et ceux calculés par les seules interactions déterminées dans le modèle $\text{SiO}_2\text{-FeO}/\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Eq.13). Ce calcul n'a été effectué que sur les données des compositions métallumineuses ($\text{Al}/(\frac{1}{2}\text{Ca}+\text{K}+\text{Na}) = 1$). Cette différence est tracée dans la figure C-6 en fonction du produit des concentrations molaires $\text{XFeO}*\text{XSiO}_2$ représentant la prédominance de ces deux espèces par rapport aux autres composants. On peut observer que la différence entre $\text{RTln } \gamma_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$ mesuré et calculé décroît avec l'augmentation des fractions molaires de FeO et SiO_2 . Pour un produit $\text{XFeO}*\text{XSiO}_2$ égal à 0.2 (0.25 correspondrait à un binaire pur $\text{SiO}_2\text{-FeO}$) cette différence est nulle puis elle devient négative lorsque diminue $\text{XFeO}*\text{XSiO}_2$. Cette figure C-6 illustre donc bien la continuité des interactions résultant du mélange du binaire $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ avec une matrice métallumineuse. Il faut noter que la dilution de FeO^{liq} et SiO_2 par la matrice métallumineuse provoque une diminution importante du terme $\text{RTln } \gamma_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$. On observe en effet une variation de plus de 20000 J/mol alors que $\text{FeO}+\text{SiO}_2$ restent les espèces majoritaires des compositions de la base de donnée. Cette observation ne doit pas surprendre puisque la modélisation du pseudo-binaire $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ nécessite des interactions positives importantes dans la portion $\text{X}_{\text{SiO}_2} > 0.5$ pour rendre compte de l'immiscibilité liquide-liquide. Le potentiel chimique d'excès calculé à partir des interactions $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ est donc très positif alors que l'on décrit un mélange quasi idéal dans le système $\text{Si-Al-K-Ca-Fe } +/- \text{ Mg } +/- \text{ Ti}$. In fine, la variation du terme $\Delta\text{RTln } \gamma_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$ décrit dans la figure C-6 traduit un terme $\text{RTln } \gamma_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$ mesuré très faible avec un terme $\text{RTln } \gamma_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$ calculé (par les paramètres définis dans $\text{SiO}_2\text{-FeO}$) très fort. Pour compenser les termes d'excès très positifs du binaire $\text{SiO}_2\text{-FeO}$, les interactions avec les autres constituant doivent être importants d'autant que les fractions molaires des constituants

$\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, CaAl_2O_4 , TiO_2 , CaOxs et MgO sont très faibles (i.e. <0.15 pour CaAl_2O_4 , $0 < \text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4 < 0.12$, $0 < \text{TiO}_2 < 0.12$, $0 < \text{CaOxs} < 0.25$, $0 < \text{MgO} < 0.2$).

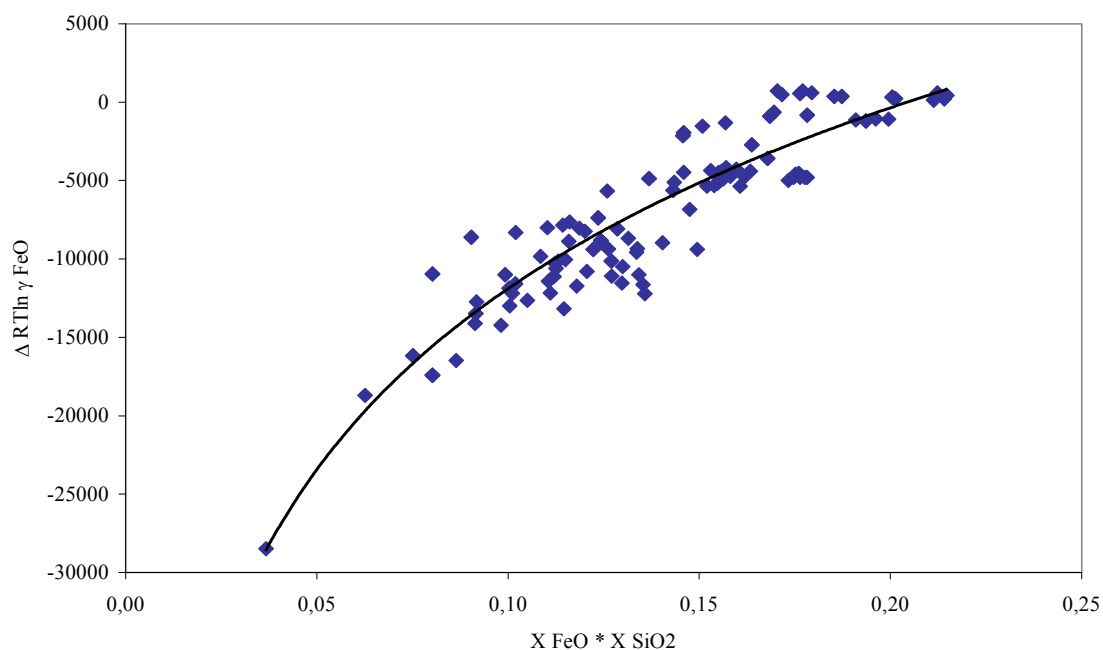


Figure 6 : Illustration de la continuité des propriétés thermodynamiques de FeO^{liq} depuis le binaire FeO-SiO_2 jusqu'au système métallumineux $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-CaO-TiO}_2$

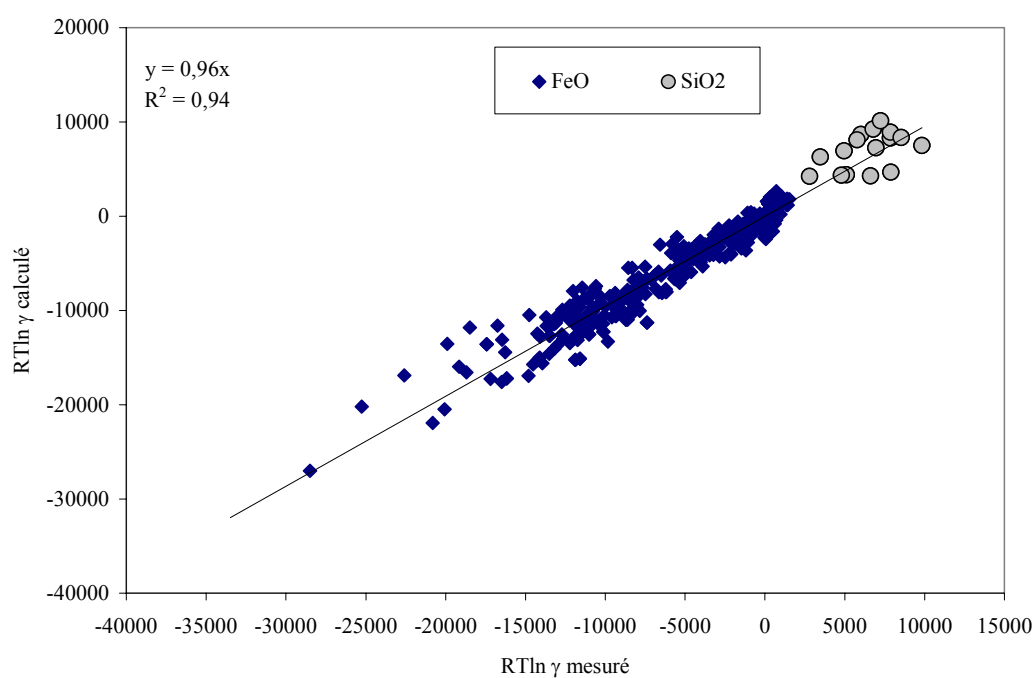


Figure C-7 : Valeurs de potentiels chimiques d'excès mesurés contre valeurs calculées pour le modèle thermodynamique à constituant oxydes. Les paramètres de calcul sont présentés dans le tableau C-5. (Unités : Joules/moles)

Le format de lissage des énergies d'excès correspond à un système d'interactions binaires entre chacun des constituants (Tableau C-5). La solution reproduisant au mieux les données est constituée d'interactions binaires non symétriques entre les espèces tétraédriques SiO_2 - CaAl_2O_4 , SiO_2 - $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, CaAl_2O_4 - $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, de même pour les interactions FeO - $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, FeO - CaAl_2O_4 , alors que les interactions entre SiO_2 - TiO_2 , FeO - TiO_2 , et FeO - MgO sont symétriques. Les paramètres d'interactions définissant le binaire SiO_2 - FeO ont été pondérés par un coefficient k égal à 1 (voir formalisme décrit par DeCapitani et Kirschen, 1998). Une valeur différente de 1 permettrait d'amortir les effets des interactions SiO_2 - FeO lors de la dilution par CaAl_2O_4 , $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, TiO_2 et MgO . Cependant, une meilleure reproductibilité des activités de FeO^{liq} et SiO_2 était obtenue avec $k=1$. Le G^{xs} s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
G^{\text{xs}} = & (X_{\text{FeO}}^3 \cdot X_{\text{SiO}_2} \cdot W_{1112} + X_{\text{FeO}}^2 \cdot X_{\text{SiO}_2}^2 \cdot W_{1223} + X_{\text{FeO}} \cdot X_{\text{SiO}_2}^3 \cdot W_{1234}) / (X_{\text{FeO}} + X_{\text{SiO}_2}) \\
& + X_{\text{FeO}} \cdot X_{\text{CaAl}_2\text{O}_4} \cdot (X_{\text{CaAl}_2\text{O}_4} \cdot W_{14} + X_{\text{FeO}} \cdot W_{41}) \\
& + X_{\text{FeO}} \cdot X_{\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4} \cdot (X_{\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4} \cdot W_{13} + X_{\text{FeO}} \cdot W_{31}) \\
& + X_{\text{SiO}_2} \cdot X_{\text{CaAl}_2\text{O}_4} \cdot (X_{\text{CaAl}_2\text{O}_4} \cdot W_{24} + X_{\text{SiO}_2} \cdot W_{42}) \\
& + X_{\text{SiO}_2} \cdot X_{\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4} \cdot (X_{\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4} \cdot W_{23} + X_{\text{SiO}_2} \cdot W_{32}) \\
& + X_{\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4} \cdot X_{\text{CaAl}_2\text{O}_4} \cdot (X_{\text{CaAl}_2\text{O}_4} \cdot W_{43} + X_{\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4} \cdot W_{34}) \\
& + W_{15} \cdot (X_{\text{FeO}} \cdot X_{\text{TiO}_2}) + W_{25} \cdot (X_{\text{SiO}_2} \cdot X_{\text{TiO}_2}) + W_{16} \cdot (X_{\text{MgO}} \cdot X_{\text{FeO}})
\end{aligned} \tag{17}$$

In fine, les paramètres d'interactions listés dans le tableau C-5 ci-dessous, reproduisent les activités de FeO^{liq} à ± 0.02 soit 8.5% sur l'ensemble des valeurs (375 équilibres traités) et les activités de SiO_2 à ± 0.04 soit 15% d'erreur (15 équilibres liquide-olivine).

Tableau C-5 : Paramètres d'interaction retenus pour le modèle non symétrique à constituants oxydes. Les unités sont en Joules/mole

FeO-K ₂ Al ₂ O ₄		FeO-CaAl ₂ O ₄		SiO ₂ -CaAl ₂ O ₄		
W ₁₃	W ₃₁	W ₁₄	W ₄₁	W ₂₄	W ₄₂	
2062673	270822	1551767	290456	937437	202639	
CaAl ₂ O ₄ -K ₂ Al ₂ O ₄		SiO ₂ -K ₂ Al ₂ O ₄		FeO-TiO ₂	SiO ₂ -TiO ₂	MgO-FeO
W ₄₃	W ₃₄	W ₂₃	W ₃₂	W ₁₅	W ₂₅	W ₁₆
-7492343	4051369	129929	216868	-145936	-30918	-17082
SiO ₂ -FeO						
W ₁₂₃₄	W ₁₂₂₃	W ₁₁₁₂				
57419	-16259	-10128				

$$G_{XS} := (XFeO^3 \cdot XSiO_2 \cdot W_{1112} + XFeO^2 \cdot XSiO_2^2 \cdot W_{1223} + XFeO \cdot XSiO_2^3 \cdot W_{1234}) / (XFeO + XSiO_2) + \\ XFeO \cdot XCaAl_2O_4 \cdot (XCaAl_2O_4 \cdot W_{14} + XFeO \cdot W_{41}) + XFeO \cdot XK_2Al_2O_4 \cdot (XK_2Al_2O_4 \cdot W_{13} + XFeO \cdot W_{31}) + \\ XSiO_2 \cdot XCaAl_2O_4 \cdot (XCaAl_2O_4 \cdot W_{24} + XSiO_2 \cdot W_{42}) + XSiO_2 \cdot XK_2Al_2O_4 \cdot (XK_2Al_2O_4 \cdot W_{23} + XSiO_2 \cdot W_{32}) + \\ XK_2Al_2O_4 \cdot XCaAl_2O_4 \cdot (XCaAl_2O_4 \cdot W_{43} + XK_2Al_2O_4 \cdot W_{34}) + W_{15} \cdot (XFeO \cdot XTiO_2) + \\ W_{25} \cdot (XSiO_2 \cdot XTiO_2) + W_{16} \cdot (XMgO \cdot XFeO)$$

⇒ Le modèle de type Margules asymétrique à constituants minéraux

Les constituants choisis pour l'élaboration de ce modèle sont différents de ceux définissant les deux précédents. Ils ont été définis de façon à permettre l'extension du modèle de Kirschen et Pichavant (2001) prédisant les énergies de mélange du système Q-Ab-Or-H₂O liquide. Pour des raisons de commodité d'optimisation, les constituants choisis par Kirschen et Pichavant (2000) sont Si₄O₈, KAlSi₃O₈, NaAlSi₃O₈ et H₂O liquide. Les auteurs justifient ce choix par la possibilité d'exploiter les enthalpies et entropies de fusion des différents minéraux connues dans la littérature. En plus de ces constituants, nous avons choisi CaAl₂O₄, TiO₂, CaO et MgO pour compléter l'espace de compositions couvert par le modèle. Les interactions entre les différents constituants sont de types binaires non symétriques pour FeO-Si₄O₈, FeO-Or, FeO-CaAl₂O₄, et binaire symétrique pour Si₄O₈-CaAl₂O₄, Si₄O₈-TiO₂, Si₄O₈-MgO, FeO-TiO₂, FeO-MgO et FeO-CaO. Les coefficients d'amortissements sont tous fixés égaux à 1 et aucun paramètre ternaire n'est utilisé.

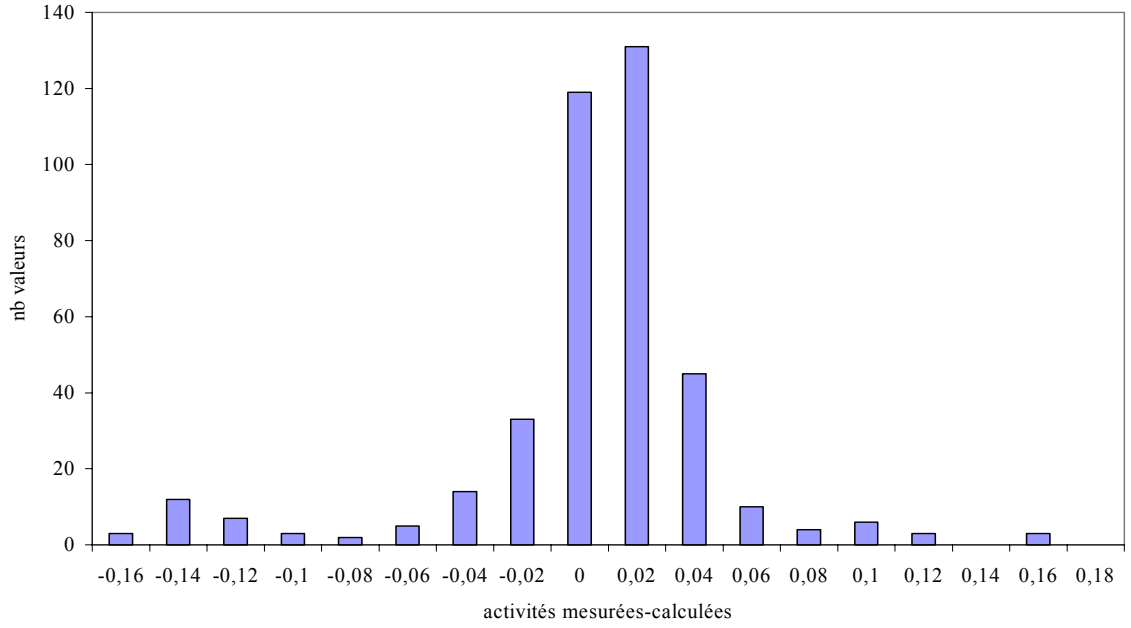


Figure C-9 :

Histogramme illustrant les différences entre activités (FeO et SiO₂) mesurées-calculées pour le modèle à constituants minéraux. Paramètres de calcul dans le tableau C-6.

Le Gxs s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 G_{XS} = & X_{Or} \cdot X_{Si4O8} / (X_{Or} + X_{Si4O8})^2 \cdot (5536 \cdot X_{Or}^2 + 2368 \cdot X_{Or} \cdot X_{Si4O8} - 14262 \cdot X_{Si4O8}^2) \\
 & + X_{FeO} \cdot X_{Si4O8} \cdot (X_{Si4O8} \cdot W_{13} + X_{FeO} \cdot W_{31}) + X_{FeO} \cdot X_{Or} \cdot (X_{Or} \cdot W_{12} + X_{FeO} \cdot W_{21}) \\
 & + X_{FeO} \cdot X_{CaAl2O4} \cdot (X_{CaAl2O4} \cdot W_{14} + X_{FeO} \cdot W_{41}) + X_{Si4O8} \cdot X_{CaAl2O4} \cdot W_{34} + X_{Or} \cdot X_{CaAl2O4} \cdot W_{24} \\
 & + W_{17} \cdot (X_{FeO} \cdot X_{TiO2}) + W_{37} \cdot (X_{Si4O8} \cdot X_{TiO2}) + W_{18} \cdot (X_{FeO} \cdot X_{MgO}) + W_{19} \cdot (X_{FeO} \cdot X_{CaO}) \\
 & + W_{38} \cdot (X_{Si4O8} \cdot X_{MgO}) \\
 & (18)
 \end{aligned}$$

Afin de contrôler les valeurs limites (faibles teneurs en fer) du modèle pour des valeurs faibles de teneur en fer total, les résultats d'une expérience conduite en conditions réductrices (voir partie E-Résultats, tableau E-1) ont été pris en compte dans la construction de ce modèle. L'ajout de ces données se justifie car le choix des espèces qui a pour effet d'augmenter les fractions molaires de FeO^{liq} par rapport à un modèle impliquant des constituant oxydes.

L'addition de contraintes supplémentaires aux faibles teneurs en fer permet une meilleure définition de $a_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$.

Ce modèle peut-être interprété comme étant le plus élaboré en ce sens qu'il fait intervenir le plus grand nombre de paramètres d'interactions (13 au total, tableau C-6). Ceci tient au fait que les relations activités-compositions pour FeO^{liq} sont rendues très non idéales de par le choix des constituants défini ci-dessus. En effet, regrouper SiO_2 en unité Si_4O_8 , et K_2O , Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 sous la forme d'unités à stœchiométrie de feldspath revient à augmenter artificiellement la fraction molaire de FeO^{liq} alors que $a_{\text{FeO}^{\text{liq}}}$ reste constant. Cet exemple illustre bien le caractère subjectif de la définition d'un écart à l'idéalité. En dépit de l'important écart à l'idéalité des relations $a\text{-X}_{\text{FeO}^{\text{liq}}}$, les paramètres d'interaction définis dans le tableau C-6 sont beaucoup plus faibles que ceux définissant le modèle précédent. L'explication de ce paradoxe réside dans la non prise en compte des interactions fortes définies dans le système $\text{SiO}_2\text{-FeO}$.

Les paramètres d'interaction du tableau C-6 permettent de reproduire les activités de FeO et SiO_2 avec une erreur moyenne de 10% sur 395 données soit 0.02 unité d'activité de FeO^{liq} et 0.03 unité d'activité de Si_4O_8 . Les potentiels chimiques d'excès ($\text{RTln}\gamma$) calculés et mesurés sont représentés dans la figure C-8 et les écarts entre activités mesurées et calculées sont illustrés sous la forme d'histogrammes de fréquence dans la figure C-9. L'accord entre les valeurs mesurées et calculées est raisonnable pour FeO et SiO_2 avec une différence moyenne de 1300 J.

Tableau C-6 : Paramètres du modèle thermodynamique à constituants minéraux. Les unités sont en Joules/mole.

FeO-Or^a	Or-FeO^a	$\text{FeO- Si}_4\text{O}_8$	$\text{Si}_4\text{O}_8\text{-FeO}$	$\text{FeO-CaAl}_2\text{O}_4$	$\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-FeO}$	
W_{12}	W_{21}	W_{13}	W_{31}	W_{14}	W_{41}	
37079	-34231	-32533	-24097	164684	-23920	
$\text{Si}_4\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{O}_4$	$\text{Or-CaAl}_2\text{O}_4^a$	FeO-TiO_2	$\text{Si}_4\text{O}_8\text{-TiO}_2$	FeO-MgO	FeO-CaO	$\text{Si}_4\text{O}_8\text{-MgO}$
W_{34}	W_{24}	W_{17}	W_{37}	W_{18}	W_{19}	W_{38}
96092	-59758	-52655	73848	7562	8854	50162

^a: Avec Or = KAlSi_3O_8 liquide + $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ liquide.

$$\begin{aligned} \text{Gxs} = & X \text{ Or} \cdot X \text{ Si}_4\text{O}_8 / (X \text{ Or} + X \text{ Si}_4\text{O}_8)^2 \cdot (5536.331 \cdot X \text{ Or}^2 + 2368.551 \cdot X \text{ Or} \cdot X \text{ Si}_4\text{O}_8 - 14262.01 \cdot X \text{ Si}_4\text{O}_8^2) \\ & + X \text{ FeO} \cdot X \text{ Si}_4\text{O}_8 \cdot (X \text{ Si}_4\text{O}_8 \cdot W_{13} + X \text{ FeO} \cdot W_{31}) + X \text{ FeO} \cdot X \text{ Or} \cdot (X \text{ Or} \cdot W_{12} + X \text{ FeO} \cdot W_{21}) \\ & + X \text{ FeO} \cdot X \text{ CaAl}_2\text{O}_4 \cdot (X \text{ CaAl}_2\text{O}_4 \cdot W_{14} + X \text{ FeO} \cdot W_{41}) + X \text{ Si}_4\text{O}_8 \cdot X \text{ CaAl}_2\text{O}_4 \cdot W_{34} + X \text{ Or} \cdot X \text{ CaAl}_2\text{O}_4 \cdot W_{24} \\ & + W_{17} \cdot (X \text{ FeO} \cdot X \text{ TiO}_2) + W_{37} \cdot (X \text{ Si}_4\text{O}_8 \cdot X \text{ TiO}_2) + W_{18} \cdot (X \text{ FeO} \cdot X \text{ MgO}) + W_{19} \cdot (X \text{ FeO} \cdot X \text{ CaO}) \\ & + W_{38} \cdot (X \text{ Si}_4\text{O}_8 \cdot X \text{ MgO}) \end{aligned}$$

C-III- DISCUSSION

⇒ Mise évidence de la cohérence de la base bibliographique

La présentation et l'exploitation de la base de données bibliographique effectuées dans cette partie sont une part indispensable à la modélisation des propriétés thermodynamiques de FeO^{liq} . Excepté les différents états standards adoptés par les différents auteurs, le succès de la modélisation souligne la cohérence de cette base de données malgré les années qui séparent chacune de ces études. Grâce à ce travail de modélisation, ces données sont regroupées, homogénéisées et donc revalorisées. En ce sens, cette partie n'est pas que le prolongement d'un chapitre introductif mais s'apparente à une partie « résultats ».

⇒ Effet de la composition du liquide sur les relations $a\text{-XFeO}$: Illustration

Les différents modèles présentés ci-dessus nous permettent de discuter des effets de composition sur les relations $a\text{-X}_{\text{FeO}}$ dans des liquides silicatés d'importance géologique. Comme nous l'avons déjà mentionné, le système $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ se caractérise par un important écart positif à l'idéalité lorsque l'on s'approche du pôle SiO_2 . L'addition d'un troisième constituant gomme cet écart rendant pratiquement idéal les relations $a\text{-X}_{\text{FeO}}$. La différence n'est pas seulement quantitative, elle est aussi qualitative puisque dans un système K-Ca-Fe-Al-Si-Ti, l'addition de SiO_2 conduit à un abaissement du coefficient d'activité de FeO^{liq} . Cette information illustre donc le caractère « très dépendant de la composition » de l'effet d'ajout de différents constituants. Concernant les effets globaux, l'addition de la majorité des constituants (SiO_2 , CaAl_2O_4 , TiO_2) s'accompagne d'une diminution de γ_{FeO} . Seul le constituant $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ exerce une action très positive sur les relation $a\text{-X}_{\text{FeO}}$ (les cations divalents CaOxs et MgO n'ayant qu'un très faible effet).

La caractérisation de l'effet des changements de composition sur les relations $a\text{-X}$ permet à titre d'application de calculer l'évolution de γ_{FeO} durant un processus de cristallisation fractionnée. En illustration, nous proposons ici de calculer les propriétés thermodynamiques de FeO^{liq} au cours d'une différenciation magmatique de type MORB. Les travaux expérimentaux de Toplis et Carroll (1995), fournissant l'évolution de la composition du liquide au cours d'une cristallisation fractionnée à FMQ-2 allant de 20 à 80 %pds cristaux, sont utilisés comme support du calcul. La figure C-10 illustre l'évolution de γ_{FeO} en fonction de SiO_2 %pds du liquide, pris comme témoin du taux de cristallisation. Alors que SiO_2 passe de 49 à 58 %pds,

γ_{FeO} augmente de 0.7 à 0.92. Ceci peut surprendre puisque l'addition de SiO_2 diminue γ_{FeO} . En réalité, la cristallisation fractionnée s'accompagne d'un enrichissement en K_2O et Na_2O ayant pour effet, même en faibles proportions (ici $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} < 3.5 \text{ \%pds}$), d'augmenter γ_{FeO} . Ainsi, si la différenciation d'un MORB mène à un enrichissement trop fort en alcalins, γ_{FeO} augmentera en parallèle ayant pour effet de diminuer la solubilité du fer dans le liquide résiduel. Egaleme nt, lors d'une fusion partielle en condition réductrice, le taux de fusion contrôlant la teneur en alcalins par effet de dilution contrôlera de façon indirecte la teneur en fer du liquide. Si la cristallisation fractionnée a pour effet d'augmenter γ_{FeO} , cela n'implique pas nécessairement une augmentation du potentiel chimique de FeO . La figure C-11 montre clairement que la cristallisation fractionnée se fait à potentiel chimique de FeO^{liq} constant.

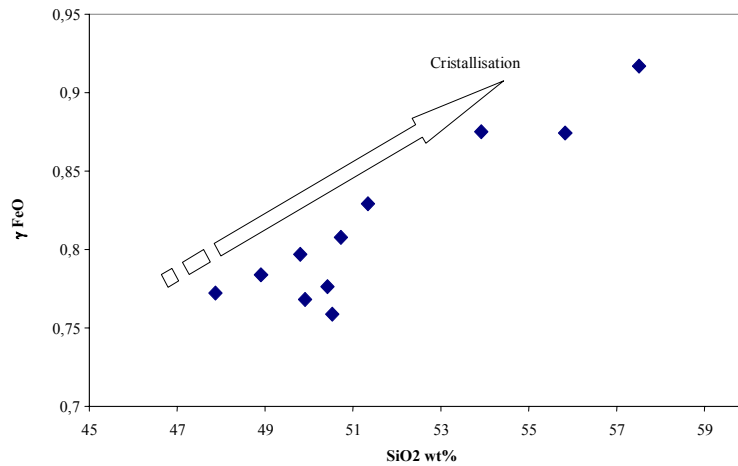


Figure C-10:

Calcul par le modèle empirique de l'évolution du coefficient d'activité de FeO^{liq} au cours de la cristallisation fractionnée d'un basalte de type MORB (source : Toplis et Carroll, 1995).

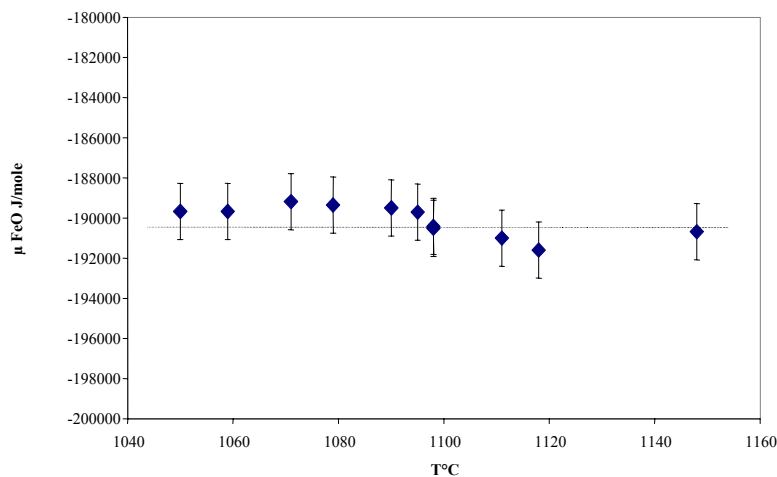


Figure C-11:

Calcul par le modèle empirique de l'évolution du potentiel chimique de FeO^{liq} au cours de la cristallisation fractionnée d'un basalte de type MORB (Source : Toplis et Carroll, 1995)

C-IV- L'EFFET DU FER FERRIQUE VU A TRAVERS LES TRAVAUX DE SNYDER ET CARMICHAEL (1991)

Les travaux de Snyder et Carmichael (1991) sont à distinguer du reste des études antérieures puisque (1) ils utilisent une technique de mesure d'activité du fer différente des précédents auteurs¹⁸ et (2) les compositions étudiées contiennent des proportions de fer ferrique non négligeables. Les équilibres multiples obtenues au cours des travaux de Snyder et Carmichael

¹⁸ Equilibre alliage Fe-Ni/liquide silicaté

(1991) (olivine-alliage/Fe-Ni-liquide) sont autant de contraintes sur les activités de FeO, Fe₂O₃, SiO₂, et MgO. La figure C-12 montre les variations avec le rapport fer ferrique-fer ferreux des coefficients d'activité de SiO₂ et FeO^{liq} recalculés suivant l'état standard défini dans la partie C-1. L'addition de fer ferrique jusque 1 %pds Fe₂O₃ fait augmenter γ_{FeO} de 1 à 2.5 alors que dans le même temps, γ_{SiO_2} décroît fortement de 4-3.5 à 1. L'augmentation de γ_{FeO} observée figure C-12 concernant des liquides basiques (45<SiO₂<56%pds) est en accord avec l'augmentation que nous avons mesurée pour les liquides rhyolitiques (SiO₂>68%pds, voir partie E, Résultats) et surtout montre le caractère général de la corrélation positive γ_{FeO} -Fe³⁺/Fe²⁺. La diminution de γ_{SiO_2} avec Fe³⁺/Fe²⁺ est une simple conséquence de l'augmentation de γ_{FeO} . En effet, a_{SiO_2} étant calculé à travers l'équilibre $\text{Fe}_2\text{SiO}_4^{\text{ol}} \rightleftharpoons 2 \text{FeO}^{\text{liq}} + \text{SiO}_2^{\text{liq}}$ augmenter a_{FeO} diminuera a_{SiO_2} donc γ_{SiO_2} ¹⁹. Cette diminution peut surprendre dans la mesure où ces Si⁴⁺ et Fe³⁺ sont des cations formateurs de réseau. Toutefois, nombreux sont les auteurs qui attribueraient un rôle de modificateur de réseau à Fe³⁺ dans les liquides basaltiques (voir Mysen, 1988).

Les activités de FeO^{liq} calculées en utilisant les modèles ci-dessus ne reproduisent pas les activités déterminées par Snyder et Carmichael (1991). L'écart entre valeurs mesurées et calculées est proportionnel au rapport Fe₂O₃/FeO du liquide pour les trois modèles proposés ci-dessus. La figure C-13 illustre cette corrélation pour le modèle empirique. La pente de la régression linéaire opérée sur les points de la figure C-13 est très forte (~200kJ/mol). A travers les équilibres olivine-liquide l'activité de MgO peut également être déterminée.

¹⁹ Ceci est vrai car SiO₂ %pds du liquide ne varie pas trop au liquidus de l'olivine.

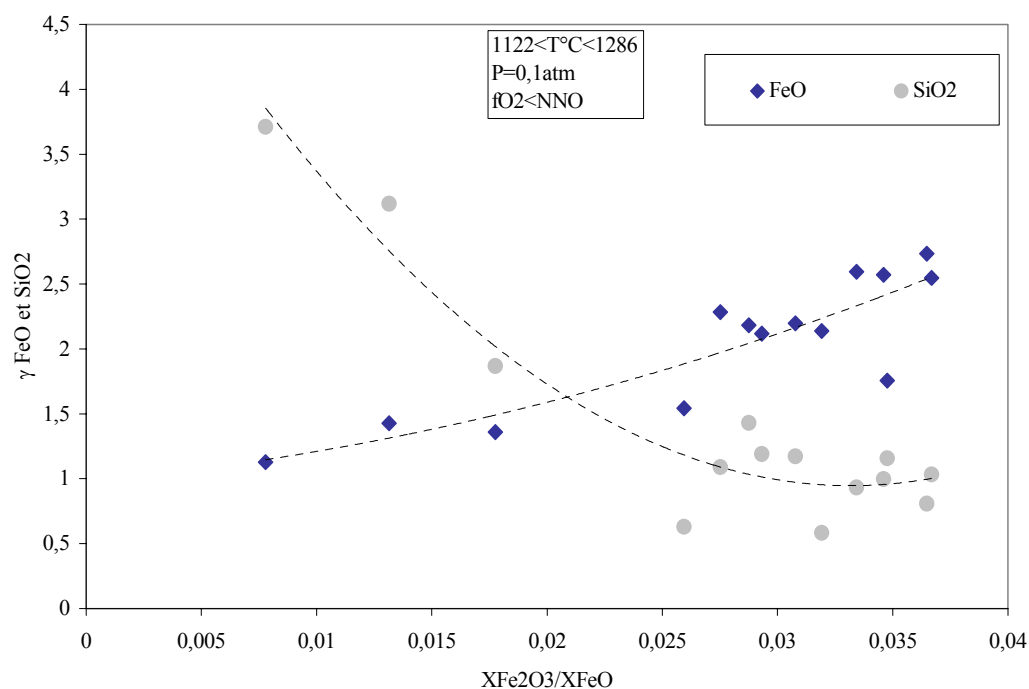


Figure C-12 :
Effet du fer ferrique sur les coefficients d'activités de FeO^{liq} et SiO_2 . D'après Snyder and Carmichael (1991) recalculés à partir des états standards définis dans ce travail.

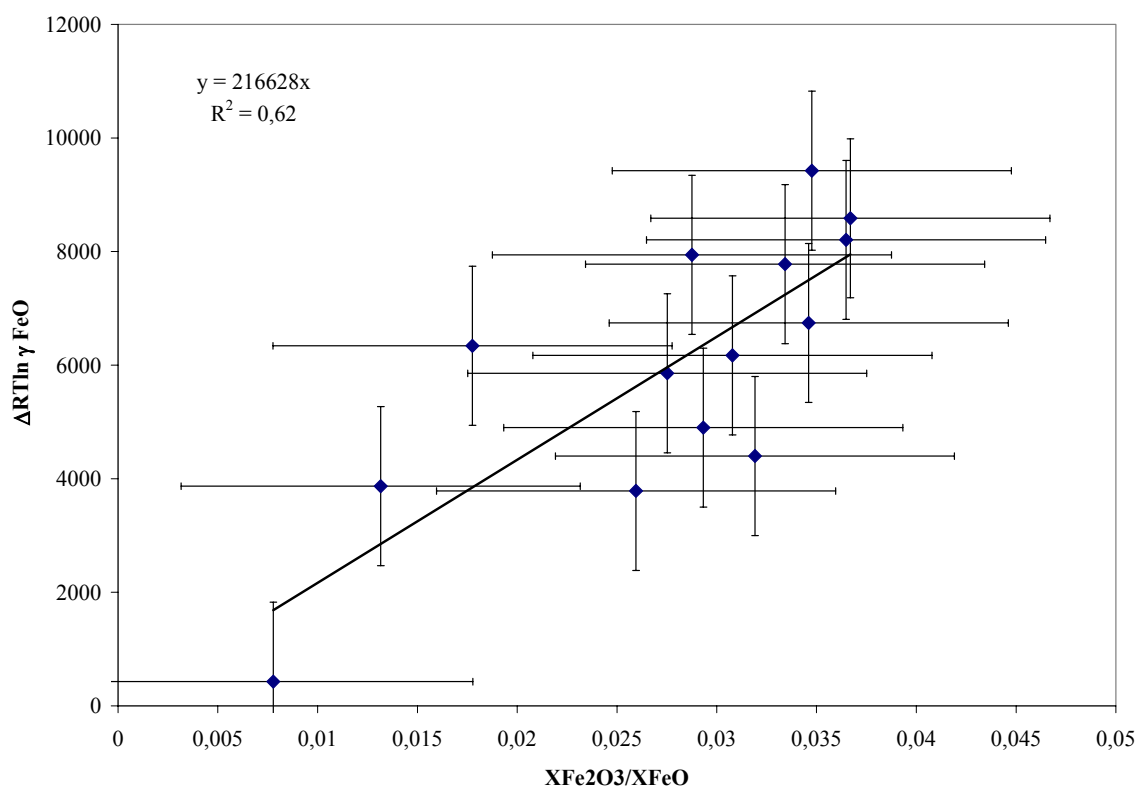


Figure C-13 :
Ecart entre valeurs calculées par le modèle empirique et les valeurs mesurées de Snyder and Carmichael (1991) tracés en fonction du rapport fer ferrique-fer ferreux. (Etat standard pour FeO^{liq} défini dans ce travail).

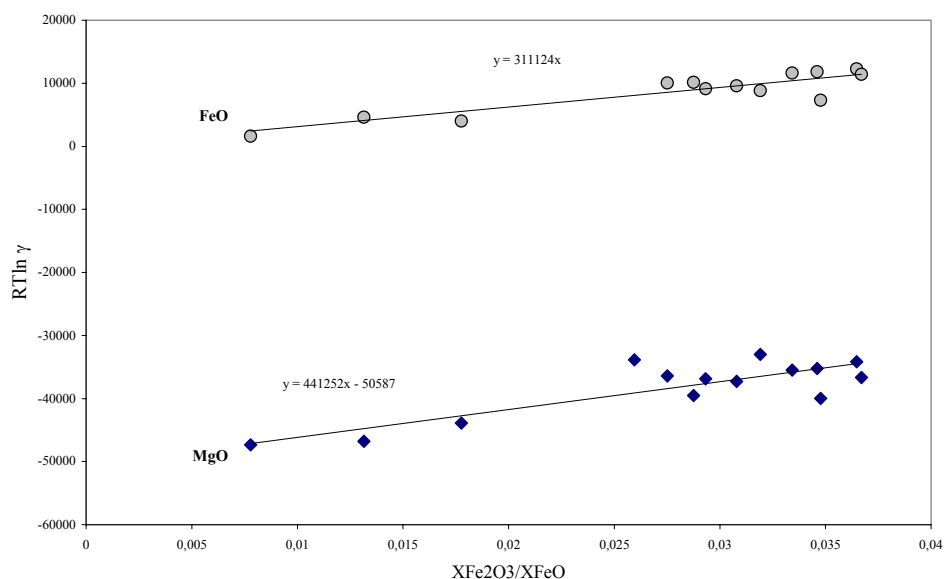


Figure C-14 :
Effet du rapport fer ferrique-fer ferreux sur les coefficients d'activités des espèces divalentes.
D'après les données de Snyder et Carmichael (1991) recalculées pour ce travail.

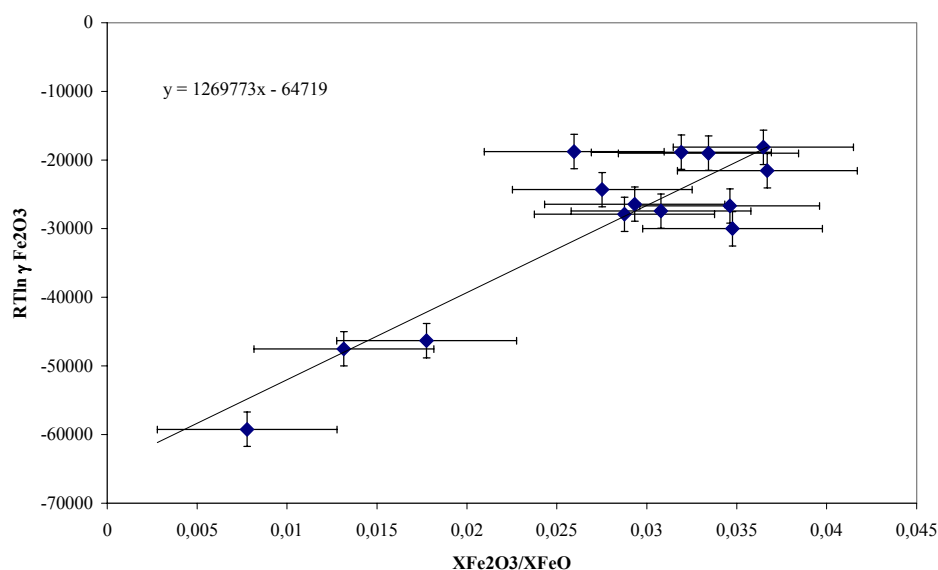


Figure C-15 :
Effet du rapport fer ferrique-fer ferreux sur le coefficient d'activité de Fe_2O_3 . D'après les données de Snyder and Carmichael (1991) recalculées à partir de l'état standard Fe_2O_3 liquide adopté dans ce travail.

La figure C-14 illustre les variations de $RT\ln\gamma_{\text{MgO}}$ en parallèle à celles de $RT\ln\gamma_{\text{FeO}}$ en fonction de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$. Une augmentation de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ augmente $RT\ln\gamma_{\text{MgO}}$ dans des proportions similaires à $RT\ln\gamma_{\text{FeO}}$. Même si nous ne sommes pas en mesure de la définir pour CaO, cette corrélation $\gamma_{\text{M}2+\text{O}}\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ semble générale pour les cations divalents. Les activités de Fe_2O_3 déterminées par Snyder et Carmichael sont également recalculées à travers l'équilibre $2\text{Fe}^{\text{Ni-Fe}} + 3/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3$ en adoptant l'état standard $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{liq}}$ choisi pour notre travail. Ces activités sont projetées dans la figure C-15 en fonction du rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$. La

corrélation est manifeste et semble indépendante des variations de compositions de la matrice alumino-silicatée puisque les compositions utilisées par Snyder et Carmichael sont très différentes entre elles (voir tableau C-3). La forte pente de l'ordre du million de Joules/mole est en accord avec ce que nous avons observé pour les compositions rhyolitiques (voir partie E, résultats) et met en évidence l'importance des variations de fO_2 sur les propriétés thermodynamiques des espèces ferrières.

C-V- CONCLUSIONS PARTIELLES SUR LES TRAVAUX ANTERIEURS

Il est manifeste que la base de donnée concernant les propriétés thermodynamiques de FeO^{liq} est importante et qu'elle recouvre un domaine de composition et de température permettant de cerner le comportement du fer dans beaucoup de types magmatiques. Malgré son importance et sa robustesse, cette base de données n'avait jamais fait l'objet d'une tentative de modélisation numérique, même empirique. En ce sens, le travail numérique exposé ci-dessus est un réel progrès. Le pouvoir de prédiction des différents modèles présentés ci-dessus pourra dans l'avenir être intégré comme un maillon dans des modèles plus généraux intégrant les propriétés thermodynamiques partielles d'autres constituants.

Si la base de données permet de rendre compte des effets des différents constituants composants les magmas naturels anhydres et fortement réduits, les travaux de Snyder et Carmichael (1991) montrent clairement que la présence de fer ferrique modifie fondamentalement les propriétés de FeO^{liq} mais également celles d'autres constituants (MgO , SiO_2 , Fe_2O_3). Cet effet drastique du fer ferrique contraste par rapport au faible volume bibliographique traitant des compositions contenant Fe_2O_3 . Une simple compilation parmi la base de données utilisée dans cette partie montre qu'au total 355 équilibres contraignent les relations $a_{FeO}-X_{FeO}$ dans des liquides ne contenant pas de Fe^{3+} alors que seulement 14 expériences (Snyder et Carmichael, 1991) portent sur des échantillons contenant moins de 2%pds de Fe_2O_3 . Cette disproportion dans la base de données met en évidence un vide expérimental justifiant, si besoin est, les expériences conduites au cours de ce travail.

D- METHODOLOGIES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES

Sommaire :

D-I- APPAREILLAGES EXPERIMENTAUX	101
D-I-1- Expériences à 1 bar	101
D-I-2- Expériences à haute pression	1077
D-II- Techniques analytiques	1134
D-II-1- Microsonde électronique	1134
D-II-3- Spectroscopie infrarouge	1155
D-II-4- Analyse du fer ferreux par voie humide	1186
D-III- Préparation des échantillons et mise en place des protocoles expérimentaux	1199
D-III-1- Produits de départ	11920
D-III- 3- Expériences à haute pression	1222
D-III-3- Atteinte de l'équilibre	1287
D-III-4- Discussion sur les équilibres totaux et partiels	1377

D-I- APPAREILLAGES EXPERIMENTAUX

La base de données bibliographiques portant sur les mesures d'activité du fer dans les bains silicatés recouvre les conditions réductrices et anhydres. Le travail effectué durant ma thèse complète ces données vers des conditions plus oxydantes, et hydratées. Pour ce faire, il nous a fallu utiliser des appareils permettant la synthèse d'échantillons à 1 atm et sous pression tout en contrôlant la fO_2 . Je détaillerai dans un premier temps les appareils utilisés pour les synthèses à 1 atm, puis, dans un second temps, les autoclaves et fours utilisés à hautes pressions.

D-I-1- Expériences à 1 bar

D-I-1-A- CONTROLE DE LA TEMPERATURE

Les expériences à 1 atm ont été menées dans un four de type Adamel Lhomarghy équipé d'un régulateur Eurotherm. Un descriptif complet de cet appareil est disponible dans Azif (1998), si bien que je ne détaillerai que les points indispensables à la compréhension de l'expérience. Le système est constitué d'un tube d'alumine (l : 840 ; DE : 54 ; DI : 45 mm) placé verticalement. L'élément chauffant (CSi) est réparti sur 20 cm le long de ce tube. La position de la zone chaude a été déterminée avant l'utilisation en routine de ce four. Comme le montre la figure D-1, cette zone se concentre sur 2 cm à 40 cm du sommet du four. Cette zone peut paraître petite mais elle reste néanmoins suffisante pour les expériences que nous avons conduites. Comme la fugacité d'oxygène est contrôlée en imposant un débit de gaz (CO_2/CO), un test a été réalisé afin de déterminer l'influence de ce débit de gaz sur la position de la zone chaude. Dans le détail, on notera le resserrement de la branche supérieure de la figure D-1, cependant, la position de la zone chaude ne semble pas modifiée par le flux de gaz. Deux thermocouples de types S (Pt/Pt90Rh10) sont utilisés pour la lecture de la température dans la zone chaude. Un thermocouple est placé au voisinage des échantillons, l'autre se trouve à l'intérieur de la sonde zircone (voir plus loin). Ces thermocouples se caractérisent par une très bonne fiabilité à haute température et par une très faible dérive dans le temps (Pt et Rh étant des métaux nobles, ils s'oxydent difficilement).

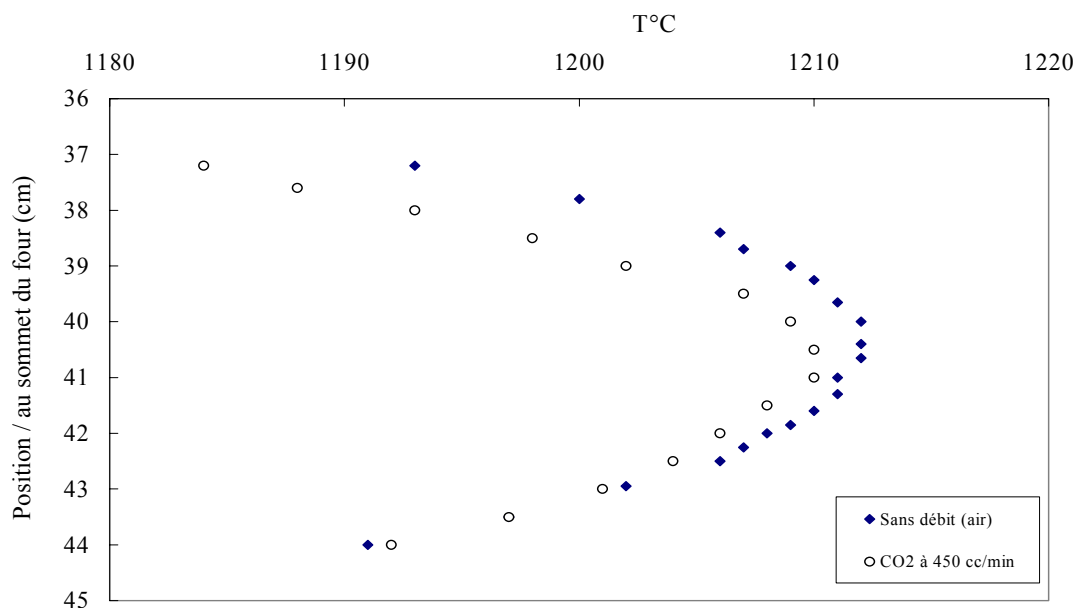


Figure D-1 :

Détermination de la position verticale de la zone chaude dans le four à atmosphère contrôlée et effet du débit de gaz sur les isothermes.

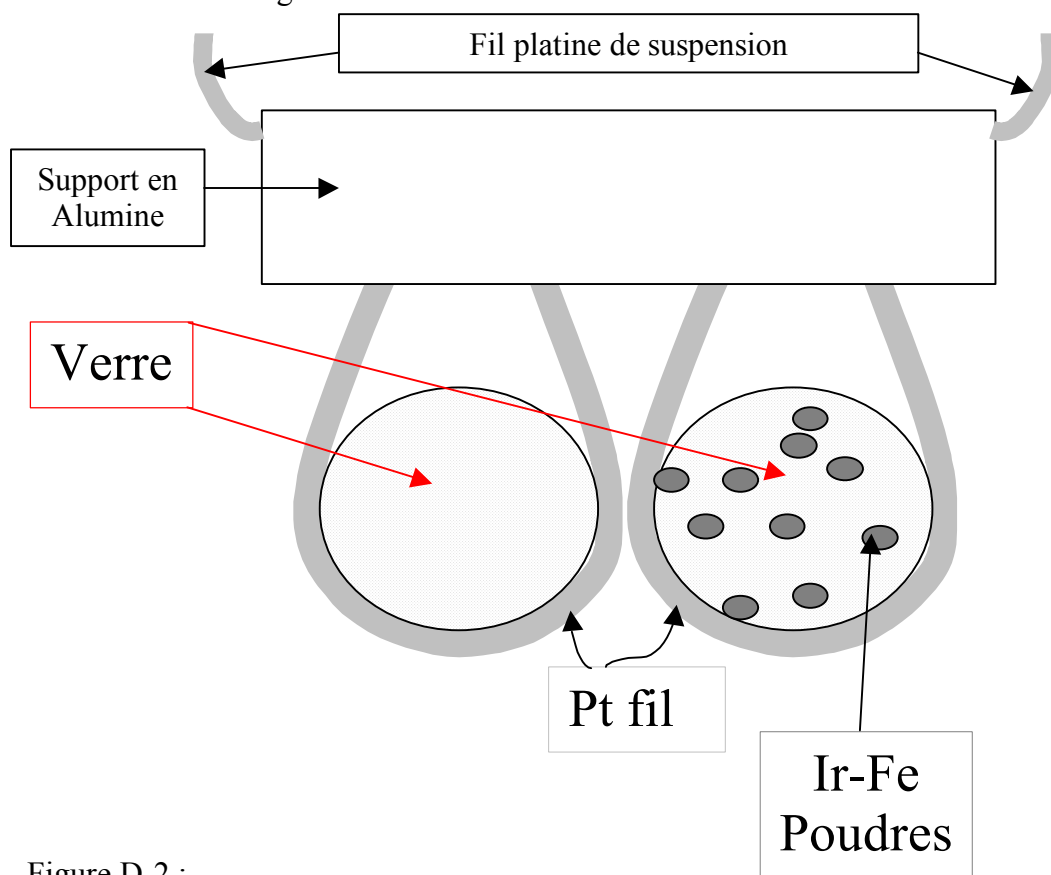


Figure D-2 :

Schéma du porte échantillon et du dispositif de trempe rapide du four à atmosphère contrôlée.

Cependant, une vérification de leur calibrage a été réalisée contre le point de fusion de Au et Ni. Les mesures ont été conduites en suspendant un fil d'Au ou Ni dans la zone chaude en

contact avec deux fils de Pt reliés à un ohmmètre permettant de mesurer la résistance électrique du système. Lorsque le métal témoin fond, le contact est rompu et la résistance devient infinie. Le principe de ces expériences implique qu'elles ne peuvent être réalisées qu'à température croissante. En conséquence, la rampe de température au voisinage du point de fusion du métal témoin a été fixé à 0.1°C/min. Le point de fusion de Ni étant élevé (1455°C), le risque d'oxyder le fil durant le chauffage n'est pas négligeable. Pour éviter cette oxydation, le chauffage a été réalisé en imposant une fO_2 inférieure à celle du tampon Ni-NiO ($\log fO_2 = -5,28$ à 1455°C). Le tableau D-1 résume les résultats de ces expériences. Les deux valeurs de température indiquées correspondent aux valeurs données par les deux thermocouples décrits plus haut. L'écart entre ces valeurs ne dépasse pas 3°C. Les écarts entre les valeurs mesurées et théoriques n'excèdent pas 6°C pour le thermocouple placé à coté des échantillons.

Tableau D-1 : Test de calibrage des thermocouples

Type	fO_2	débit (cc/min)	Tfus°C zircone ^a	Tfus°C échantillon ^b	ΔT^c
Au fus	air	0	1068	1067	3
Au fus	air	0	1066	1064	1
Au fus	-9.96	450	1066	1063	0
Au fus	-10	450	1064	1062	-1
Ni fus	-5.28	300	1450	1447	-6

^a : Thermocouple situé dans la sonde zircone

^b : Thermocouple situé à coté de l'échantillon

^c : Température théorique de fusion - Température observée^b

D-I-1-B- PORTE-ECHANTILLONS ET DISPOSITIF DE TREMPE RAPIDE

Les échantillons sont suspendus à un panier tressé à l'aide d'un fil de Pt (« wire loop technique »). L'homogénéité du tout est assurée par une colle s'évaporant vers 200°C (alcool polyvinylique 72000). Les paniers sont suspendus à une perle d'alumine elle-même reliée à deux fils de Pt (D : 0,2 mm) (fig.D-2). Ces fils de Pt sont en connections avec l'extérieur du four si bien qu'en générant une tension suffisamment élevée aux bornes de ces fils, le platine retenant la perle d'alumine fond provoquant la chute de l'échantillon. La partie inférieure du

tube d'alumine débouche dans un vase rempli d'eau restant à température ambiante. L'arrêt de l'expérience est réalisé par simple chute de l'échantillon depuis la zone chaude vers le vase rempli d'eau. La vitesse trempe de l'échantillon est alors instantanée. Cette technique est qualifiée par les Anglo-saxons de « drop quench ».

D-I-1-C- CONTROLE DE LA FUGACITE D'OXYGENE

Comme il est dit plus haut, la fugacité d'oxygène est contrôlée par un débit de gaz dont la composition est fixée. Les gaz sont CO et CO₂ utilisés en proportions variables suivant la fO₂ désirée. L'équilibre homogène entre les différents gaz s'écrit comme suit :



$$\text{d'où } f\text{O}_2 = \exp(\Delta G^\circ / (RT)) \quad f\text{CO}_2 / f\text{CO} = \exp(\Delta G^\circ / (RT)) \quad \gamma\text{CO}_2 / \gamma\text{CO} \quad \text{PCO}_2 / \text{PCO} \quad (2)$$

ΔG° est la variation d'énergie libre de la réaction (1), et $f\text{CO}_2$, γCO_2 , PCO_2 , $f\text{CO}$, γCO , PCO désignent respectivement les fugacités, coefficients de fugacité et pressions partielles de CO₂ et CO. Ainsi, si l'on connaît les coefficients de fugacité de CO₂ et CO, on peut calculer le rapport CO₂/CO qui permettra d'obtenir la fO₂ désirée. Etant donnée l'utilisation en routine de ce type de système à atmosphère contrôlée en pétrologie expérimentale et en sciences des matériaux en général, il existe des tables permettant d'évaluer ce rapport sans calcul préalable. Deines et al (1974) fournissent les proportions de gaz de mélanges CO₂-CO et CO₂-H₂ en équilibre pour une valeur de fugacité d'oxygène et une température donnée. Ce sont ces valeurs que nous avons utilisées.

D-I-1-D- LECTURE DE LA FUGACITE D'OXYGENE

En plus du contrôle permis par le débit de gaz, il est possible de mesurer en temps réel la fugacité d'oxygène dans la zone chaude. Ceci est réalisée à l'aide de la technique des piles à électrolytes solides (PES). Le principe de cette mesure repose sur la propriété d'électrolyte solide de la zircone (ZrO₂) dopée à l'oxyde d'yttrium (Y₂O₃). En effet, l'addition d'Y₂O₃ introduit des défauts cristallins dans la structure de la zircone la rendant conductrice d'anions O²⁻ à haute température. Cette température de conduction d'O²⁻ diminue avec la quantité d'Y₂O₃ introduite dans la céramique. Couplée à un circuit électrique, cette céramique a les propriétés d'une pile débitant du courant en réponse à une différence d'activité de l'oxygène de part et d'autre de sa surface.

Le dispositif de mesure de la fO₂ est construit comme suit :

La zircone se présente sous la forme d'un tube creux fermé à une extrémité. L'extrémité fermée du tube se trouve au niveau de la zone chaude. Sur les parties externes et internes de cette extrémité sont déposées deux couches de laque de platine mise en contact par un fil de platine et un voltmètre monté en série. La fO_2 à l'intérieur du tube est imposée par un flux d'air industriel ($fO_2 = 0.209$ atm). La fO_2 à l'extérieur est celle imposée par le mélange CO_2/CO . Une fois la température de conduction d' O^{2-} atteinte, on pourra mesurer une différence de potentiel aux bornes du voltmètre qui sera directement fonction de la température et de la différence de fO_2 entre l'intérieur et l'extérieur du tube. Cette différence de potentiel est donnée par la loi de Nernst. Cette loi relie la variation d'énergie libre des deux demi-réactions se produisant aux interfaces zircone-gaz



à la différence de potentiel directement mesurée par le voltmètre :

$$\Delta E = \Delta G / (nF) = RT / (nF) \ln (fO_2^{(ext)} / fO_2^{(int)}) \quad (5)$$

Les extensions ext et int font références aux gaz se trouvant à l'extérieur et l'intérieur du tube de zircone, n est le nombre d'électrons échangés lors des demi équations redox (3,4), F est la constante de Faraday ($9,648.10^4$ C.mol⁻¹) et T est la température en K. Comme la température et la fO_2 interne sont connues (0.209 atm), il est possible de calculer la fO_2 du mélange CO_2/CO . La précision admise de la mesure sur fO_2 est de 0.01 unité log. Les figures D-3a-b et le tableau D-2 montrent l'accord obtenu entre les valeurs calculées d'après Deines et al. (1974) et les valeurs mesurées en termes de différence de potentiel et de fO_2 à différentes températures et différents débits. Les valeurs en termes de fO_2 convergent à +/- 0.04 unité log. La valeur de fO_2 retenue pour ces expériences sera celle lue par la zircone.

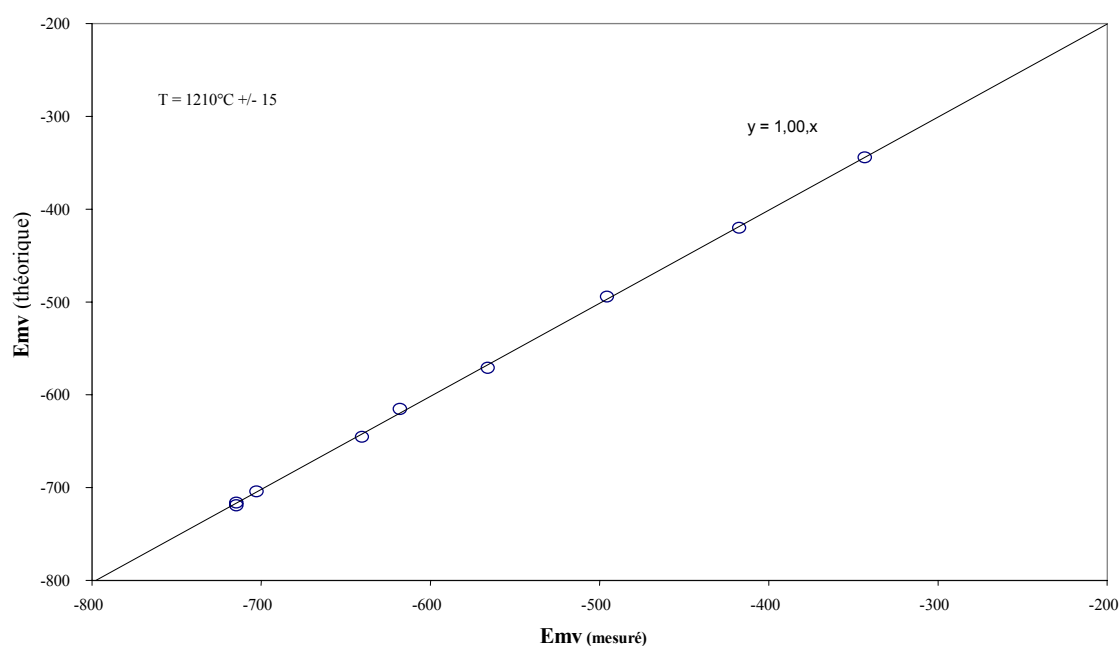


Figure D-3a
Accord entre différence de potentiel redox mesuré par la zircone et calculé (voir texte et tableau D-2)

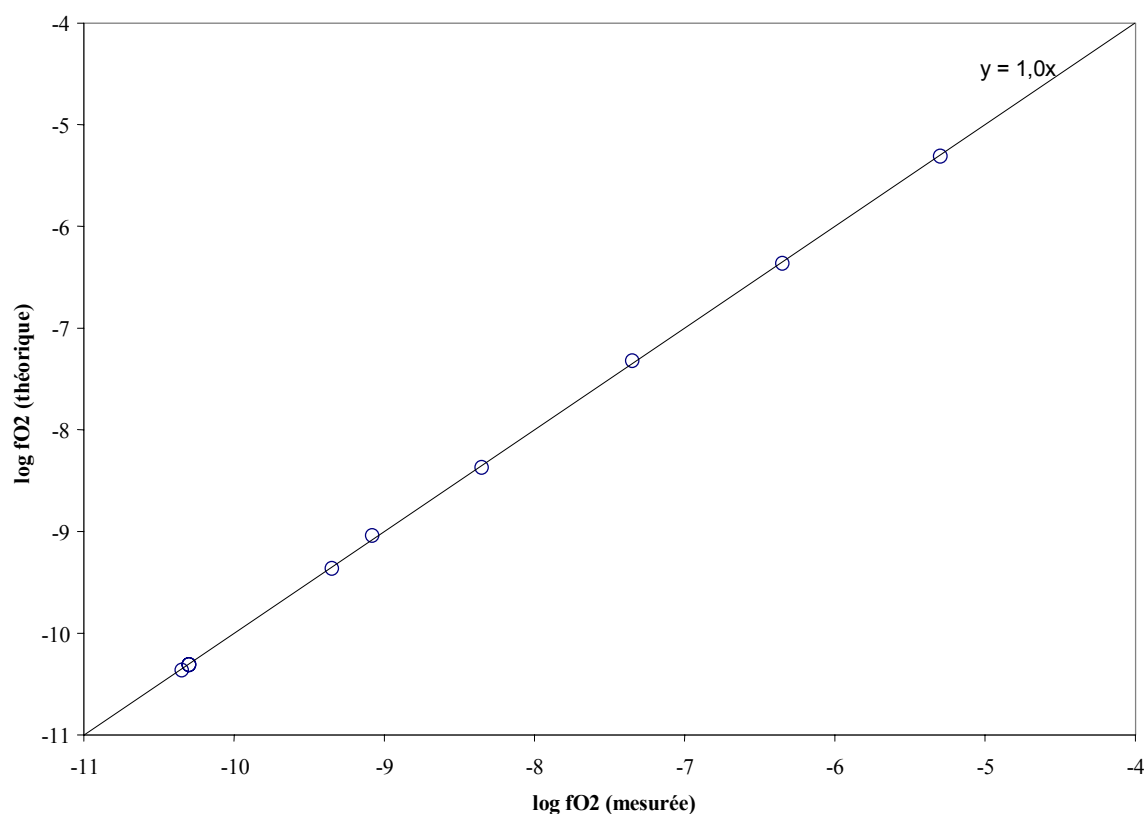


Figure D-3b :
Accord entre fO_2 mesurée et calculée et précision de la lecture de la fO_2 . (Valeurs tirées du tableau D-2). Même température que figure précédente.

Tableau D-2 : Comparaison des fO_2 calculées (Deines et al., 1974) et mesurées (PES).

T°C	valeurs souhaitées ^a			régulateur de débit ^b				Mesuré ^d		
	log fO_2 ^a	%vol	%vol	Débit	%CO ₂	%CO	E mv ^c	E mv ^d	log fO_2 ^e	ΔNNO
		CO ₂	CO	(cc/min)			(th)	(mes)	(mes)	
1225	-5,30	99,79	0,21	300	59,9	0,6	-343	-344	-5,31	2,14
1225	-6,35	99,34	0,66	450	89,4	2,9	-418	-420	-6,36	1,12
1225	-7,35	97,8	2,2	450	88	9,9	-496	-494	-7,32	0,12
1225	-8,35	93,77	6,23	450	84,4	28	-566	-571	-8,37	-0,91
1225	-9,35	82,65	17,35	300	49,6	52	-641	-645	-9,36	-1,91
1225	-10,35	60,09	39,91	200	24	79,8	-715	-719	-10,36	-2,90
1225	-10,30	60,09	39,91	303	36,4	120,9	-715	-716	-10,31	-2,86
1200	-10,30	68,82	31,18	304	41,8	94,8	-703	-704	-10,31	-2,58
1210	-9,08	88,67	11,33	250	44,3	28,3	-618	-615	-9,04	-1,42

^a : Valeurs extraites de Deines et al. (1974)

^b : Valeurs en % de la plage de régulation du débitmètre (0 à 500cc/min pour CO₂ et 0 à 100cc/min pour CO)

^c : Différence de potentiel calculée aux bornes de la PES (eq.5) d'après les valeurs de T°C, et log fO_2 ^a.

^d : Différence de potentiel mesurée aux bornes de la PES.

^e : log fO_2 mesurées (eq.5).

D-I-2- Expériences à haute pression

Les expériences à haute pression ont été conduites dans deux types d'autoclaves : les autoclaves à chauffage interne pour les températures supérieures à 800°C et les autoclaves à chauffage externe pour les températures inférieures à 800°C.

D-I-2-A- AUTOCLAVE A CHAUFFAGE INTERNE

➤ Pression et température

Cette autoclave fonctionne en position verticale ce qui a pour effet de minimiser la convection thermique. Comme le nom l'indique, ce type d'autoclave présente un volume suffisamment important pour que l'élément chauffant soit à l'intérieur et donc, soumis à la pression. La

pression est imposée par un mélange d'hydrogène et d'argon en proportion variable (voir plus loin). Le four utilisé est un système à deux résistances inspiré du système mise au point par Roux et al (1994). La résistance principale située dans la partie externe du four est en Khantal. En pratique, elle assure un chauffage sur un « gros volume » dans une gamme de température allant de 0 à 700-800°C. Une résistance auxiliaire en platine, située dans la partie interne du four, permet de chauffer un petit volume jusqu'à une température de 1400°C. L'homogénéité de la température dans la zone chaude est principalement assurée par la résistance auxiliaire. Aussi, un chapeau de nickel d'environ 6 cm de long recouvre la zone chaude ce qui a pour effet de minimiser gradients de température. Trois thermocouples de type Pt/Pt70Rh30 (type B) permettent une lecture en continue de ce gradient sur une hauteur de 2cm. Dans les conditions de routine de ce travail (2kb, 1000°C), ce gradient n'a jamais dépassé 10°C (cad : +/-5). Pour les expériences réalisées à plus haute température, un gradient maximum de 15°C a été observé.

Les trois thermocouples, les arrivées de courant alimentant les résistances ainsi que le système de trempe rapide détaillé ci-dessous nécessitent le passage de 8 fils conducteurs de courant depuis l'extérieur vers l'intérieur de l'autoclave. L'étanchéité de ces passages est assurée par un système de cône (figD-5). Concrètement, ces fils, noyés dans une mixture de pyrophyllite et d'araldite, sont pris en « sandwich » entre une partie cône male métallique et une partie cône femelle qui n'est autre que l'obturateur lui-même. La pression de gaz appliquée sur le cône male écrase l'ensemble fils+mixture assurant l'étanchéité du système (figD-5). Dans le détail, de nombreux paramètres influencent la réussite d'un tel système. Le rapport pyrophyllite/araldite contrôle l'étanchéité du bloc, l'araldite assurant essentiellement la cohérence du matériau. La quantité de durcisseur contenue dans l'araldite contrôle la plasticité et donc l'intensité de la déformation que subira l'ensemble fils+araldite +pyrophyllite.

➤ Portes échantillons et dispositif de trempe

Les échantillons sont disposés sur une hauteur maximum de 2,5 cm dans un tube d'alumine creux de longueur 4-5cm. Ce tube d'alumine est suspendu par un fil de platine à 2 cannes de Kanthal reliées à un générateur de courant par un circuit électrique (figD-6). Une tension de 20 volts est suffisante pour provoquer la fonte des fils Pt de suspension et la chute du tube d'alumine dans la partie froide du four. Les échantillons passent ainsi de 1000°C ~50°C en 3 à 4 secondes sans changement important de pression. Ce système, qualifié de drop quench par les Anglo-saxons, a déjà été utilisé par Roux et al (1992) et Holloway et al (1992).

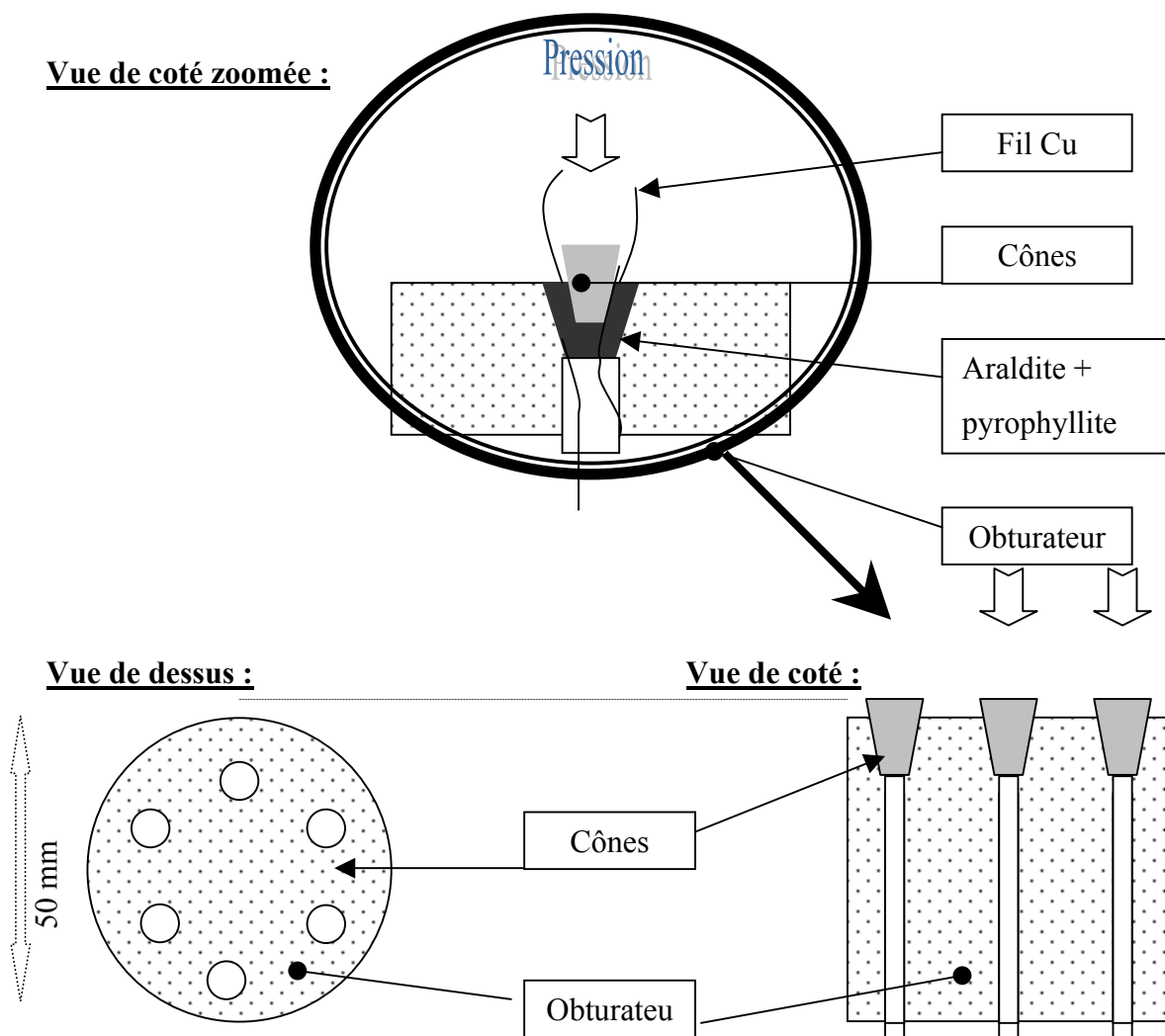


Figure D-4 : Schéma du système de cônes. 1 : Arrivée courant four principal, 2 : Arrivée courant four auxiliaire, 3 : Arrivée courant canne de trempe, 4 : Départ courant canne de trempe (voir ci-dessous), 5 et 6 : Passages fils thermocouples.

➤ Contrôle et mesure de la fO_2

Comme il est dit plus haut, la pression est imposée par un mélange H_2 -Ar. En pratique, une certaine pression d'hydrogène est introduite dans l'autoclave à froid, puis l'autoclave est dans un second temps pressurisé à l'argon. Les capsules de métaux nobles²⁰ dans lesquels sont enfermés les échantillons ont la propriété d'être perméables à l'hydrogène à haute température (Shaw, 1963 ; Chou, 1986). Ainsi, l'équilibre osmotique pour H_2 , rapidement atteint à haute température (Chou, 1986, Scaillet et al, 1992, Gaillard et al, 1998, voir aussi chap.IV-B),

²⁰ L'argent peut également être utilisé.

implique que la fH_2 est identique à l'intérieur et à l'extérieur de la capsule. Les échantillons contiennent toujours de l'eau ce qui donne lieu à l'équilibre suivant :



$$\text{avec } \exp(-\Delta G^\circ/RT) = K_w = fH_2O / (fH_2 \cdot fO_2^{1/2}) \quad (7)$$

$$\text{d'où } fO_2 = (fH_2O / (fH_2 \cdot K_w))^2 \quad (8)$$

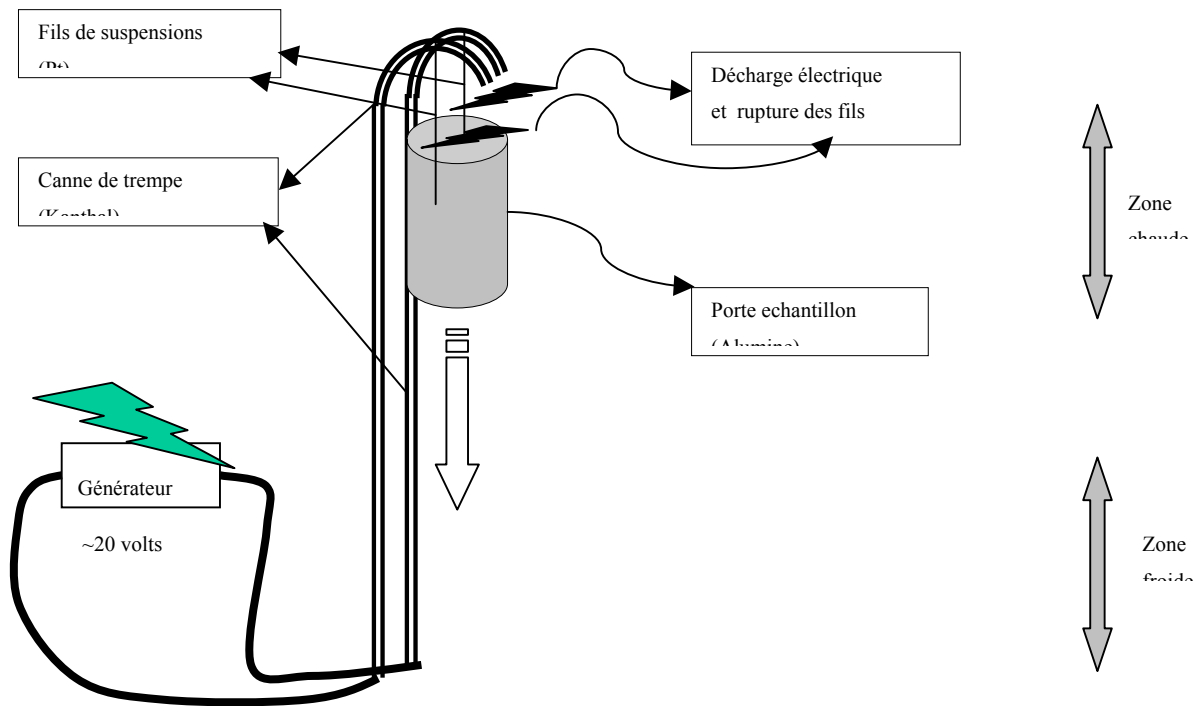


Figure D-5 : Schéma du système de trempe rapide à haute pression de type drop quench.

ΔG° est l'énergie libre de formation de l'eau et K_w la constante de formation de l'eau à partir des éléments pris dans leur état standard (1,T). ΔG° et K_w sont indépendants de la pression. En d'autres termes, la pression totale est intégrée dans la valeur de la fugacité.

K_w et la fH_2O ²¹ peuvent être connus à la température et pression de l'expérience d'après les tables de Robie et al (1978) et Burnham et al (1969) pour les systèmes saturés en eau. Pour les systèmes sous-saturés en eau, la fH_2O est calculée. Cette valeur est calculée d'après la valeur

²¹ La valeur de fH_2O lue dans Burnham et al (1969) reste valable seulement si H_2O existe sous la forme vapeur d' H_2O pure.

de concentration en eau dans le verre puis en utilisant un modèle thermodynamique (Silver et al., 1989) reliant X_{H_2O} à f_{H_2O} . Il reste à calculer la f_{H_2} .

Taylor et al (1992) ont proposé l'utilisation d'assemblages métal-oxyde de cobalt et nickel pour calculer la f_{O_2} des expériences hydrothermales. Le principe, déjà présenté dans la partie principe de la mesure (partie IV-B), peut être illustré par l'équilibre



$$d'où K = a_{NiO} / (a_{Ni} \cdot f_{O_2}^{1/2}) \quad (10)$$

Le nickel étant présent sous la forme d'une solution solide Ni-Pd, à une température donnée, l'activité de Ni dans Ni-Pd sera fixée par la f_{O_2} . Ainsi, en déterminant les teneurs en Ni ou Co des alliages après expériences, il est possible de calculer la f_{O_2} . Les relations activité-composition dans l'alliage Ni-Pd ont été précisées par Pownceby et O'Neill (1994). Pour Co-Pd, les données de Taylor et al (1992) seront utilisées. Ces assemblages métal-oxydes sont introduits dans une capsule Au ou Pt placée à côté des capsules contenant les échantillons.

A partir de la f_{O_2} mesurée et de la f_{H_2O} calculée par Burnham et al (1969), la f_{H_2} expérimentale est alors calculée en utilisant l'équation (7). Selon le principe d'équilibre osmotique en hydrogène, cette valeur de f_{H_2} est la même dans tous les échantillons. La f_{O_2} dans chaque échantillon est alors calculée en utilisant la relation (8) :

$$f_{O_2} = (f_{H_2O} / (f_{H_2} \cdot K_w))^2 \quad (11)$$

L'incertitude sur la f_{O_2} est fonction de la f_{H_2} et, dans le cas des expériences sous-saturées en eau, est tributaire du modèle choisi pour les relations $X_{H_2O}^{verre} - f_{H_2O}^{fluide}$. Cette incertitude est égale à 0,1-0,2 unité log à saturation d'eau et 0,3-0,4 unité log pour des conditions de sous-saturation.

D-I-2-B- AUTOCLAVES A CHAUFFAGE EXTERNE

Ce type d'autoclave n'a pas été utilisé pour les expériences de mesures d'activité du fer. Cependant, ils ont servi pour la partie effet de la décompression sur $X_{Fe_2O_3}/X_{FeO}$ et la partie cinétique d'oxydation-réduction du fer dans les liquides silicatés hydratés menée à 800°C, 200MPa. C'est pourquoi nous décrivons rapidement cet appareil. Pour plus d'information, le lecteur est renvoyé à la partie cinétique (Chap.IV) ; aussi, Schmidt et al (1995) et Lahlaoui (1997) ont décrit de façon précise ces autoclaves.

➤ Pression et température

Les autoclaves à chauffage externe utilisés fonctionnent horizontalement. Le métal constituant ces autoclaves est un alliage de type René 41 à base de nickel avec Cr, Ti et Al comme additifs. Les parois de l'autoclave (~1cm) présentent une bonne résistance à l'oxydation ainsi qu'une bonne tenue mécanique. Schématiquement, ces autoclaves sont constituées de deux parties : Une première partie, la partie terminale, est introduite dans le four ; c'est dans cette partie que sont disposés les échantillons. La seconde partie, partie basale, est située à l'extérieur du four et assure l'étanchéité par un système à double cône, ainsi que les arrivées d'argon.

➤ Contrôle et mesure de la fO_2

Technique de la double capsule

Certaines expériences, réalisées pour déterminer l'effet de trempe sur Fe^{3+}/Fe^{2+} des liquides silicatés, ont été conduites dans les autoclaves à joints froids permettant une trempe rapide (Annexe 2). La fO_2 de ces expériences a été imposée par la méthode de la double capsule. Il s'agit d'enfermer la « capsule échantillon » à l'intérieur d'une capsule contenant un assemblage minéralogique qualifié de « tampon solide » plus de l'eau en excès ; le tout étant capable d'imposer une fH_2 . Les assemblages Co-CoO (CCO) et Ni-NiO (NNO) ont été utilisés. Les équilibres impliqués s'écrivent comme suit :



Le domaine de coexistence du métal et de l'oxyde correspond à une droite dans un plan T-ln fH_2O/fH_2 si bien qu'en ajustant le rapport métal/oxyde dans le produit de départ, un tel assemblage peut imposer une fH_2 pendant une durée importante (Scaillet et al, 1992 ; Schmidt, 1995).

Cette technique a été utilisée pour la première fois par Eugster (1957) et elle a connu depuis de nombreuses applications dans le domaine de la pétrologie expérimentale. Une pertinente revue des spécificités de cette méthode est disponible dans Chou (1986).

La membrane de Shaw

Les deux inconvénients majeurs de la technique de la double capsule sont :

=> Le caractère limité de la durée de vie de l'assemblage minéralogique tampon

=> Le caractère discret des fH_2 pouvant être obtenues

La membrane de Shaw nécessite une technique de mise en œuvre plus importante que la méthode de la double capsule, cependant, elle apporte des solutions très confortables quant aux problèmes soulevés ci-dessus.

L'utilisation de la membrane de Shaw dans les autoclaves à joints froids consiste à imposer une fH_2 dans un volume clos séparé de la zone chaude de l'autoclave par une membrane semi-perméable. Assez rapidement, l'équilibre des fH_2 entre l'intérieur de la membrane et l'autoclave est atteint (Chap. IV-B). Le matériau utilisé pour la confection de la membrane est constitué d'un alliage $Ag_{23}Pd_{77}$. Des détails concernant le fonctionnement de ces membranes sont consultables dans Scaillet et al (1992), Schmidt et al (1995).

La précision de cette technique est considérée égale à 0,5% dans la gamme $1 < fH_2 < 60$ bar. En dessous de cette valeur, le lecteur de pression Bourdon XM 801 perd de sa précision. En terme de fO_2 , l'incertitude sera négligeable aux fortes fH_2 et deviendra importante pour des fH_2 de l'ordre du bar ($\sim 0,1$ à $0,4$ unité log).

D-II- TECHNIQUES ANALYTIQUES

D-II-1- Microsonde électronique

Les analyses des majeurs dans les verres comme dans les minéraux ont été réalisées à l'aide d'une microsonde électronique de type CAMECA SX50 du service commun BRGM-CNRS d'Orléans, sous la responsabilité d'Olivier Rouer. Les conditions analytiques utilisées étaient 15 kV, 6nA, 10 secondes. Les cristaux ont été analysés avec un faisceau de 1 μm et les verres avec un faisceau variant de 10 à 20 μm . Augmenter la taille du faisceau incident revient à minimiser sa densité électronique, donc à limiter la migration d'éléments sous le faisceau. Cependant, ces précautions s'avèrent insuffisantes puisque le sodium dans les verres silicatés hydratés est systématiquement sous-dosé (Pichavant, 1987 ; Devine et al, 1995). Pour corriger

cet artefact un verre standard métallumineux, dont les teneurs en alcalins sont indépendamment dosés en absorption atomique, est systématiquement passé avant et après chaque séance. Les teneurs en alcalin des verres analysés sont donc corrigés par facteur constant déterminé lors de chaque séance. En moyenne, les facteurs de correction appliqués varient entre 1,05 et 1,13 pour Na₂O et 0,98 et 1,02 pour K₂O.

L'hydrogène et l'oxygène n'étant pas analysés à la microsonde électronique, les verres hydratés présentent systématiquement une déficience à 100%. Cette différence à 100% est fonction de la teneur en eau. Comme pour les alcalins, une série de verres standards dont les teneurs en eau (0 à 6 %pds) sont déterminées par titration Karl-Fischer, est systématiquement passée avant et après chaque séance. Ces standards permettent de calibrer empiriquement une relation différence à 100%-teneur en eau du verre. Les teneurs en eau obtenues par cette méthode ont une précision moyenne de 0,5%pds. Dans les tableaux de la partie résultats (partie E-), ces valeurs sont systématiquement fournies avec les données de microsonde électronique.

La composition des alliages Fe-Ir, Fe-Pt, Fe-Au, Fe-Au-Pd a été également déterminée par microsonde électronique. Les conditions d'analyses ont été 20KV, 20nA, 10 sec, avec un faisceau de 1µm². Les standards utilisés étaient les éléments à l'état métal. Soucieux de la possibilité de pollution, le soufre, le nickel, et le silicium ont été systématiquement incorporés dans le programme d'analyse. Pour les expériences conduites en conditions réductrices, des traces de silicium (0,13+/-0.08 %atomique) ont été mesurées dans les alliages Fe-Ir. Cependant, pour ces mêmes conditions, la fraction de fer entrant dans l'alliage est au moins supérieure d'un facteur 10. Le silicium a donc été ignoré lors du calcul de XFe (l'alliage étant assimilé à un système binaire Fe-Ir). Le soufre n'a jamais été détecté dans les capsules et dans les alliages Fe-Ir.

⇒ Le non-bouclage systématique des poudres d'Ir-Fe

Lors des analyses à la microsonde électronique des grains Fe-Ir, nous avons observé une déficience à 100% (les totaux oscillant entre 90 et 99%). Dans un premier temps interprété comme résultant de la pollution chimique par un élément non dosé, l'origine de ce déficit de matière semble plus compliqué. En effet, après avoir à plusieurs reprises analysé les spectres en énergie des grains Fe-Ir bouclant à 92-93%pds, toutes les raies observées étaient imputables au fer ou à l'iridium. Une hypothèse envisageable serait d'attribuer cette déficience à l'hydrogène dont la solubilité dans certains métaux n'est négligeable (Massalski,

1990). Cependant, cette déficience est une caractéristique des poudres Fe-Ir que l'on n'a pas observée dans le cas du fil d'iridium : Dans l'hypothèse d'une pollution d'hydrogène, on devrait l'observer dans le fil comme dans les poudres d'Ir. Finalement, cette déficience semble être plus liée à la nature physique des poudres métalliques (figureD-7). En effet, les observations au microscope électronique à balayage ont mis en évidence la texture spongieuse et alvéolaire de ces poudres. Une porosité naturelle non comblée par du verre semble donc être l'explication la plus plausible à cette déficience de matière. L'essentiel étant que le non-bouclage à 100% n'invalide pas les mesures.

⇒ difficultés d'analyses des alliages Fe-Ir en poudres

De par leur texture alvéolaire et leur petite taille ($<10\mu\text{m}$), les grains Fe-Ir sont très difficiles à analyser. En moyenne, 70% des analyses englobent du verre (visible par la teneur en Si) (figureD-7). Pour pallier ce problème, nous avons augmenté le nombre de points par échantillon. Ainsi 10 à 40 points par échantillon ont été réalisés lorsque c'était possible.

D-II-3- Spectroscopie infrarouge

La teneur ainsi que la spéciation de l'eau dans les verres ont été déterminées pour certains échantillons à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Nicolet 760-Magna FTIR). La source utilisée est une lumière blanche, le détecteur est de type MCT/A refroidi à l'azote liquide et la séparatrice est en CaF_2 . Le nombre de scans et le gain ont été ajustés pour chaque échantillon par rapport à son épaisseur, sa teneur en eau, et son caractère +/- opaque. En routine, 100 scans ont été utilisés mais parfois 3000 scans étaient nécessaires pour obtenir un bon spectre. Pour une fenêtre de fréquence donnée, la résolution est fonction du nombre de scans. Nous avons travaillé avec une résolution de 3 cm^{-1} . Les concentrations des espèces OH et H_2O sont déterminées à partir des hauteurs des bandes d'absorptions à 4500 et 5200 cm^{-1} respectivement (Stolper, 1982a). La formule utilisée est la suivante (Stolper, 1982a) :

$$C = (M.A)/(d.\rho.\epsilon) \quad (14)$$

M est la masse de l'espèce considérée (g), A l'absorbance à une fréquence donnée due à l'espèce considérée (différence échantillon-bruit de fond), d l'épaisseur (cm), ρ la densité (g.l^{-1}) et ϵ le coefficient d'extinction ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Les coefficients d'extinction utilisés pour les

bandes à 5200 et 4500 cm^{-1} sont ceux de Newman et al (1986) respectivement égaux à 1,61 et 1,73. Afin d'obtenir une bonne précision sur l'épaisseur des verres, les échantillons sont polis sur 2 faces opposées : le but étant d'obtenir deux faces parallèles. Cependant, pour certains échantillons (riches en bulles ou opaques) l'épaisseur a du être ramenée à une valeur inférieure à 100 μm . Dans ces conditions, il est très difficile d'obtenir deux faces rigoureusement parallèles. Nous avons donc procédé à la mesure de l'épaisseur à l'aide d'un microscope gradué verticalement à l'endroit précis où la mesure est effectuée. La précision sur l'épaisseur est alors de +/- 1 μm . En raison de la présence de bulles dans les échantillons saturés en eau, la densité des verres est difficile à mesurer. C'est pourquoi, nous avons utilisé le modèle des densités de Knoche et al (1995) en prenant les valeurs de volumes molaires partiels de FeO et Fe₂O₃ de Lange et Carmichael (1990) et Holtz et al (1995) pour H₂O (12cc/mol).

Figure D-6 :

Photo MEB des poudres d'iridium utilisées (blanc). gris : Magnétite, noir : verres

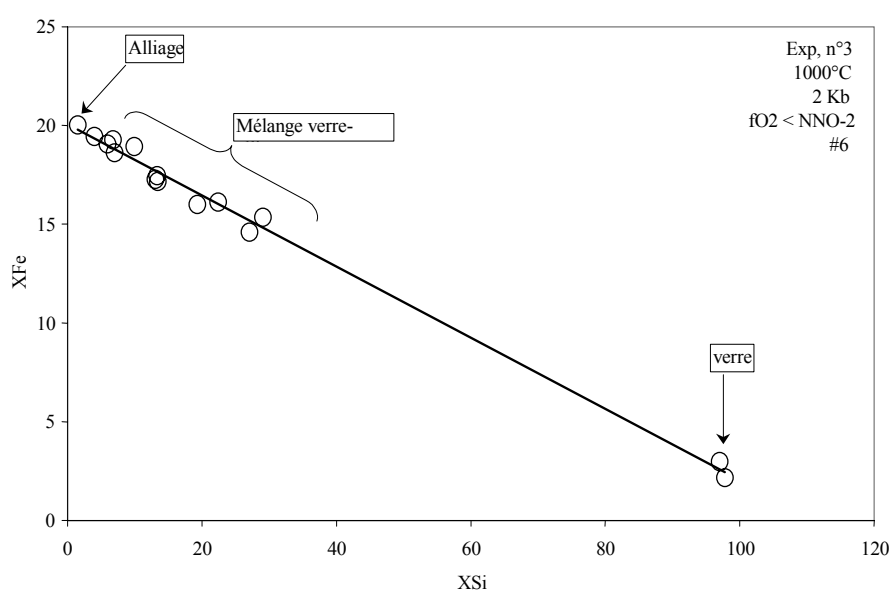


Figure D-7 :

Analyses traduisant des mélanges de verre et d'alliage Ir-Fe. P = 2Kb, T=1000°C.

D-II-4- Analyse du fer ferreux par voie humide

Nous avons adopté une méthode volumétrique de titration du fer ferreux actuellement utilisée par le laboratoire d'analyse chimique du CRPG (Nancy). En pratique, les échantillons (50mg) sont dissous dans 0.3 ml d'HF + 7 ml d'H₂SO₄ et portés à ébullition pendant 3 min. Une fois la solution refroidie, sont ajoutés 7 ml d'H₂SO₄ + 5 ml d'H₃BO₄, puis le tout est complété à 100ml d'eau distillée. Une à deux gouttes d'indicateur coloré (diphényle amine sulfonate de baryum, C=0.3mol/l) sont alors versées dans la solution.

La solution est ensuite titrée par du dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇, C=0.35 mol/l) jusqu'au virage de la titration se traduisant par une coloration violacée. La précision de la méthode dépend (1) de la précision sur la pesée de l'échantillon (+/-0.1mg), (2) de la précision sur la concentration de la solution titrante de dichromate de potassium (+/-0.01 mol/l), (3) de la précision de la lecture sur la micro-burette (+/-0.05ml). En intégrant chacune de ces sources d'erreurs et par comparaison avec des échantillons de référence (Govindaraju, 1994), la précision sur le fer ferreux titrée est de 0.03 %pds pour FeO<1 %pds, 0.05 pour 2>FeO>1 %pds et 0.08 pour FeO>3%pds. Pour plus de détails, notamment en ce qui concerne les tests réalisés sur les échantillons de référence, le lecteur est renvoyé à l'annexe n°2 (Gaillard et al., 2001).

La quantité de Fe₂O₃ est ensuite calculée par différence entre le fer total mesuré à la microsonde électronique et le fer ferreux soit :

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = (\text{FeO}_{\text{tot}} - \text{FeO}) * 1.1113 \quad \text{en \%pds}$$

Les titrations du fer ferreux n'ont pas été réalisées sur toutes synthèses. En effet, pour chaque expérience, une série d'échantillons était réservée à la titration du fer ferreux (échantillons témoins) et une autre série utilisée pour déterminer les activités du fer (échantillons sensors). La concentration en fer total pouvant être différent entre l'échantillon témoin et l'échantillon sensors, les proportions relative de FeO et Fe₂O₃ pour les échantillons sensors ont été calculé à partir d'une relation empirique $\text{FeO} = f(\text{FeO total})$ établie sur les échantillons témoins.

D-III- PREPARATION DES ECHANTILLONS ET MISE EN PLACE DES PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

D-III-1- Produits de départ

La majeure partie du travail a été effectuée sur la composition du minimum thermique dans le système Q-Ab-Or-FeO +/- H₂O à 200MPa (tableau D-3). Egalement, l'effet de la substitution Na+K=Ca a été étudié (tableau D-3). Les verres synthétiques sont réalisés à partir de gels préparés suivant la méthode standard détaillée dans Pichavant (1987). Ces gels sont dans un premier temps séchés, dénitrifiés et calcinés à l'air à l'aide d'un bec Bunsen, puis portés à haute température (1300-1450°C) dans un four à 1 atm pour être fondus. Après la trempe, les compositions ainsi que l'homogénéité des verres ont été vérifiés par analyse à la microsonde électronique. Les teneurs en fer de certains de ces verres allant jusque 9 %pds, la cristallisation d'hématite est difficile à éviter lors de leur préparation. Pour obtenir un verre sans cristaux, plusieurs cycles de fusion à 1450°C, alternant avec un broyage du verre ont dû être réalisés. Après vérification de la composition de ces verres riches en fer à la microsonde, nous avons remarqué une perte significative de sodium déplaçant l'indice d'agpaïcité du verre vers le domaine péralumineux (tableau D-3). Ce phénomène, connu des expérimentateurs en four atmosphérique est dû à la volatilisation des alcalins (Sack et al, 1980 ; Lange et Carmichael, 1989). Dans le but d'éviter cette artefact et de façon à corriger les pertes en fer des échantillons vers les containers (voir ci-dessous), pour certains produits de départ, du fer sous la forme métal ou Fe₂O₃ est mélangé mécaniquement en proportion variable à une composition métallumineuse.

Tableau D-3 : Produit de départ métallumineux du système Q-Ab-Or + Fe, du système Q-Ab-Or-An + Fe et composition du basalte alcalin de l'Etna. Données en % pds. A/CNK : Rapport molaire Al₂O₃/(CaO + Na₂O + K₂O).

#	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	75,84	75,77	75,57	75,66	73,44	70,45	67,16	69,29
Al ₂ O ₃	11,93	12,31	12,64	11,92	11,11	12,26	11,28	11,70
FeO	0,56	1,08	1,85	2,86	6,07	7,32	7,93	9,28
CaO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,02
Na ₂ O	4,07	4,24	3,84	3,50	3,00	3,45	3,51	3,16
K ₂ O	5,46	5,34	4,97	4,84	4,05	4,60	3,97	4,20
Total	97,88	98,75	98,88	98,79	97,71	98,08	93,37	97,65
A/CNK	0,95	0,97	1,08	1,08	1,19	1,15	1,12	1,20

Tableau D-3 suite :

#	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	79.18	78.33	77.17	77.08	76.77	76.2
Al ₂ O ₃	11.82	11.77	12.07	11.79	11.45	11.50
FeO ^a	0.47	0.83	1.71	2.58	3.38	4.25
K ₂ O	4.68	4.97	4.72	4.76	4.67	4.36
Na ₂ O	3.83	4.05	4.02	3.74	3.71	3.67
Total	99.98	99.90	99.85	99.90	99.98	100.06
A/CNK	1.04	0.98	1.06	1.04	1.03	1.07

#	c	d	a
SiO ₂	76,32	74,17	76,33
Al ₂ O ₃	11,96	13,29	11,92
FeO	2,08	2,39	1,97
CaO	0,86	1,87	2,51
Na ₂ O	3,22	2,99	2,40
K ₂ O	4,27	3,73	2,81
Total	98,72	98,45	97,95
A/CNK	1,04	1,08	1,03

#	Basalt- Etna
SiO ₂	49,58
Al ₂ O ₃	17,74
FeO	8,04
MgO	5,39
CaO	10,61
Na ₂ O	4,28
TiO ₂	1,32
Cr ₂ O ₃	0,01
K ₂ O	2,12
Total	99,09

D-III-2- Expériences a 1 bar

Le produit de départ pour toutes les expériences est un verre rhyolitique métallumineux auquel est ajouté du fer sous la forme métal ou Fe₂O₃. L'ajout de fer dans le produit de départ a pour but de compenser des pertes éventuelles dans les alliages Fe-Ir et dans les fils de platine se traduisant par un abaissement des teneurs en fer total du liquide. Sous la forme de poudre, 1 à 2 %pds d'iridium est mélangé mécaniquement à ce produit de départ. Comme décrit dans la

partie I-a-2 de ce chapitre, l'échantillon après avoir été aggloméré à l'aide d'une colle, est suspendu à une tresse de fil Pt.

➤ Les interactions Fe-Ir-Pt

Conscients de la possibilité d'une pollution des alliages Fe-Ir par du platine et vice-versa, nous avons conduit une expérience test en conditions extrêmes sur le basalte de l'Etna (voir tableau D-3 et D-4) : $T=1380^{\circ}\text{C}$, $f\text{O}_2=\text{FMQ}$, 6 jours. Cette expérience a montré que si pollution il y avait, elle ne concernait que les grains d'iridium situés en bordure du fil de platine. Au total, 80 % des grains d'Ir-Fe sont dépourvus de Pt, ce qui permet donc d'utiliser ces alliages binaires pour les mesures d'activité. L'effet de la pollution en Pt de l'alliage Fe-Ir (lorsqu'elle a lieu) est visible sur la figure D-8. Les extrêmes de la gamme de composition des alliages correspondent à des systèmes binaires Fe-Ir ou Fe-Pt de composition respective $X_{\text{Fe}}=0.06$ et $X_{\text{Fe}}=0.185$. Les valeurs intermédiaires des alliages de compositions variables localisés sur $\sim 80\text{-}100\mu\text{m}$ en bordure des fils de platine. Le tableau D-4 ci-dessous résume les compositions des alliages, ainsi que la composition moyenne du verre.

Tableau D-4 : Test de l'influence du platine sur la composition des alliages Fe-Ir. Produit de départ : Basalte Etna (tableau D-4). $P=1\text{ bar}$, $T=1380^{\circ}\text{C}$, $f\text{O}_2=\text{QFM}$, 6 jours.

	verre	Alliage Fe-Ir	Alliage Fe-Ir	Alliage Fe-Ir-Pt
<i>Nb. points^a</i>	18	23	8	1
SiO_2^{b}	51,1 (73)			
Al_2O_3	18,02 (32)			
FeO	4,80 (30)			
MgO	5,9 (21)			
CaO	11,9 (31)			
Na_2O	3,20 (15)			
TiO_2	1,41 (23)			
K_2O	2,57 (12)			
Total	98,82 (79)			
X_{Fe}^{c}		0.063 (0.002)	0.185 (0.003)	0.12
X_{Ir}		0.935 (0.004)	0	0.55
X_{Pt}		0	0.815 (0.003)	0.33
$a_{\text{FeO}}^{\text{d}}$		0.081 (0.007)	0.077 (0.005)	?

^a : Nombre d'analyses microsonde, ^b : Données en %pds (écart type en parenthèses), ^b : Données en fraction molaires (écart type en parenthèses), ^b : Activités calculées par équilibre métal-liquide (écart type en parenthèses).

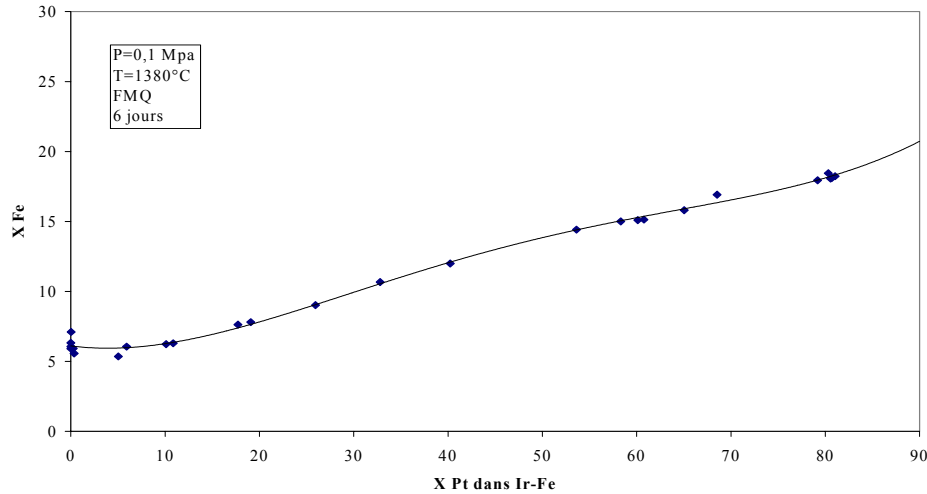


Figure D-8 :

Effet de la teneur en Pt sur la composition des alliages dans une zone de $\sim 80\mu\text{m}$ autour des fils Pt. $X_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe}} / (n_{\text{Fe}} + n_{\text{Pt}} + n_{\text{Ir}})$; $X_{\text{Pt}} = n_{\text{Pt}} / (n_{\text{Fe}} + n_{\text{Pt}} + n_{\text{Ir}})$

➤ Analyse du fer ferreux et mesure des activités

Etant donné que l'analyse du fer ferreux est réalisée à l'aide d'une méthode globale impliquant la dissolution des échantillons, la présence de poudre d'iridium contenant du fer métal peut altérer cette mesure. Conscient de ce risque, nous avons dupliqué chaque expérience (voir fig. D-2). Une partie du produit de départ, destinée à l'analyse du fer ferreux, a été équilibrée sans poudre d'iridium dans les conditions T - $f\text{O}_2$ souhaitées (échantillons témoins). Dans le même temps et dans les mêmes conditions, l'autre partie était équilibrée avec la poudre d'iridium (échantillons sensors).

D-III- 3- Expériences à haute pression

Toutes les expériences détaillées dans cette partie ont été menées dans l'autoclave à chauffage interne du CRSCM nommé « Gros Bleu ».

D-III-3-A- LA CAPSULE ET LES PERTES DE FER

➤ Interactions Fe-containers

La majeure partie des expériences à haute pression ayant été conduites à 1000°C , des capsules en or ont été utilisées comme containers (voir fig. D-10). L'utilisation de capsule en or

présente l'avantage de minimiser les pertes en fer (Ratajeski et Sisson, 1999). Néanmoins, les expériences conduites en conditions réductrices (<QFM) montrent clairement que d'importantes proportions de fer (figureD-9a) peuvent se solubiliser dans la capsule d'or sous la forme de fer métal via l'équilibre:



Les figuresD-9 b, c montrent bien que la teneur en fer métal dans l'or reste faible mais étant donné le rapport massique verre/capsule, les échantillons, après expérience, peuvent perdre jusqu'à 50% de leur fer (figure D-9a, voir aussi Gaillard et al, 2001 : Partie III). Pour limiter ces pertes, nous avons, pour les expériences conduites en conditions réductrices, dopé en fer métal et/ou Fe_2O_3 les produits de départ et nous avons réduit de moitié l'épaisseur de la capsule (de 0,2 à 0,1 mm) .

Pour les expériences conduites au dessus du point de fusion de l'or, des capsules de Pt et d'AuPd ont été utilisées. L'expérience 2 (tableau D-5 ci dessous et voir aussi tableau E-2 de la partie E-Résultats) a servi de test d'optimisation de la nature de la capsule. Les critères de composition de la capsule retenus sont les suivants :

1°- La composition de la capsule doit être choisie de façon à ce qu'elle ne fonde pas à 1165°C

2°- La solubilité du fer dans la capsule doit être minimum

Selon les résultats de l'expérience 2, le Pt est exclu étant donné qu'il n'obéit pas au critère 2 énoncé ci-dessus (tableau D-5). AuPd semble être le meilleur candidat. Il reste néanmoins à choisir la composition de cet alliage. De toutes les compositions de capsule expérimentées, Au90Pd10 est la plus favorable étant donné qu'à 1165°C, nous sommes en dessous de son point de fusion et les pertes en fer directement corrélées à la teneur en Pd de l'alliage (Kawamoto et Hirose, 1994) sont très faibles (tableau D-5). Les expériences à hautes températures (>1000°C) seront donc menées avec ces capsules.

Tableau D-5 : Partage liquide-capsule pour différentes natures de capsule. Exp.n°3, T=1160°C, P=200MPa, NNO-1,25. Produit de départ #3 + Fe + Fe₂O₃ (X=fraction atomique*100)

n° synthèse #	XFe ^a	XPt ^a	XPd ^a	XAu ^a	FeOtot%pds ^b
8	18,40	81,50	0,00	0,00	3,55
7	16,20	83,60	0,00	0,00	1,78
6	0,41	0,00	12,40	87,10	9,81
5	0,42	0,00	12,15	87,40	9,85
4	2,78	0,00	43,21	54,00	5,23
3	2,64	0,00	43,18	54,17	4,27
2	0,45	0,00	12,06	87,55	10,64
1	0,39	0,00	12,02	87,57	8,84

^a : % atomique dans la capsule

^b : % pds de fer exprimé en FeO dans le verre après expérience

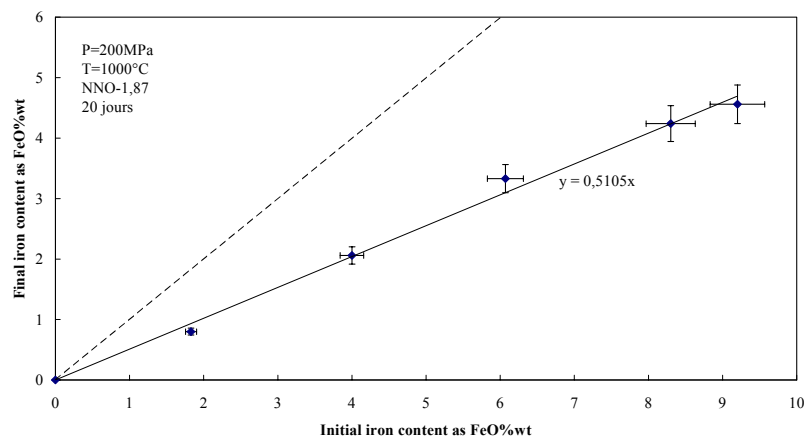


Figure D-9 a : Perte de fer dans les produits expérimentaux pour les conditions réductrices. La ligne en pointillés correspond à une relation 1 :1.

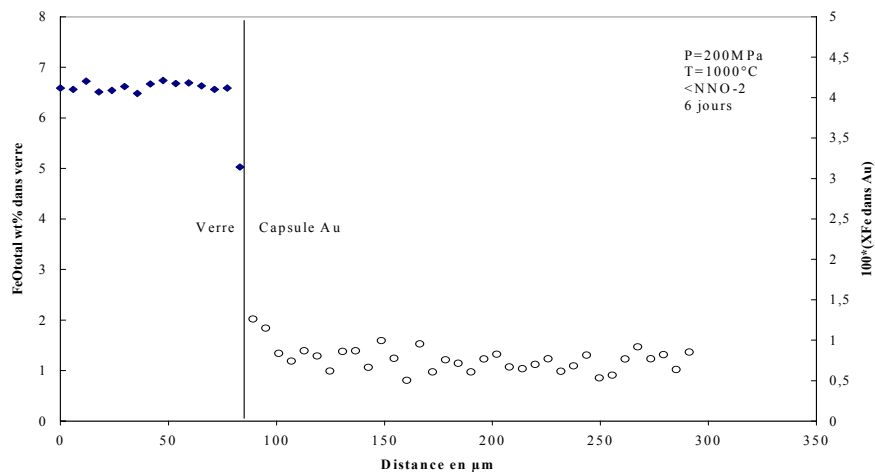


Figure D-9 b : Illustration de l'atteinte à l'équilibre et partage du fer entre le liquide et la capsule d'or

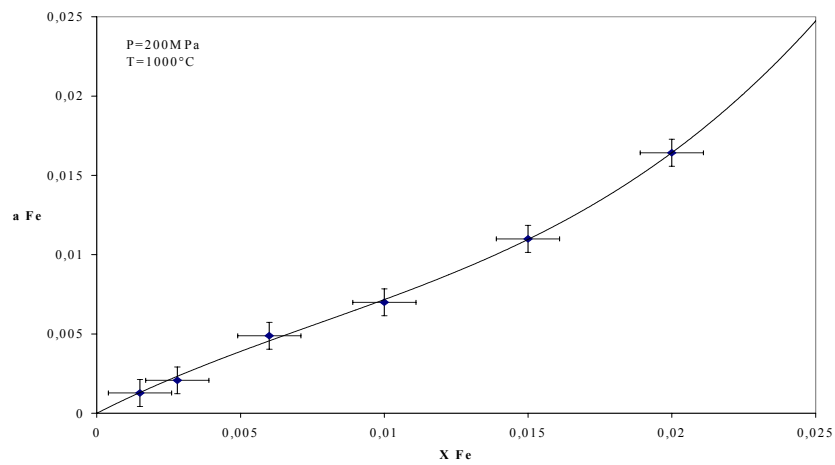


Figure D-9c : Calibration de la relation activité-composition dans Au-Fe.

Initialement, l'iridium a été ajouté au produit de départ sous la forme d'un fil ($d < 75\mu\text{m}$) fixé dans le coin inférieur de la capsule (figure D-10). Comme il est détaillé dans la partie « Atteinte à l'équilibre » ci-dessous, en raison de problèmes d'équilibration, cet assemblage demande des durées d'expériences extrêmement longues. Nous nous sommes donc orientés vers l'utilisation de poudre d'Ir mélangée au verre de départ (figure D-10). La granulométrie des poudres utilisées est en moyenne égale à $7\mu\text{m} \pm 5$ (voir photo MEB en figure D-7a). 1 à 2 %pds d'iridium a été ainsi ajouté par échantillon.

Pour pouvoir réaliser des analyses du fer ferreux sans risquer de pollution par les grains Fe-Ir, comme dans les expériences à 1 atm, chaque expérience a été doublée : une capsule renfermant l'assemblage Ir-verre pour les mesures d'activités (qualifiée de sensor), et l'autre ne contenant que du verre destinée à l'analyse du fer ferreux (qualifiée de témoin) (voir fig. D-10). Le premier type de capsule était de petite taille avec un petit rapport verre/capsule, le second type devant contenir plus de verre pour l'analyse du fer ferreux, l'analyse à la microsonde électronique et l'analyse par spectrométrie infrarouge présentait un rapport verre/capsule plus important. La conséquence visible dans presque toutes les expériences conduites en conditions réductrices (tableaux de la partie résultats), fut que les pertes en fer, liées au rapport capsule/échantillon, étaient plus importantes pour l'échantillon sensor que l'échantillon témoin.

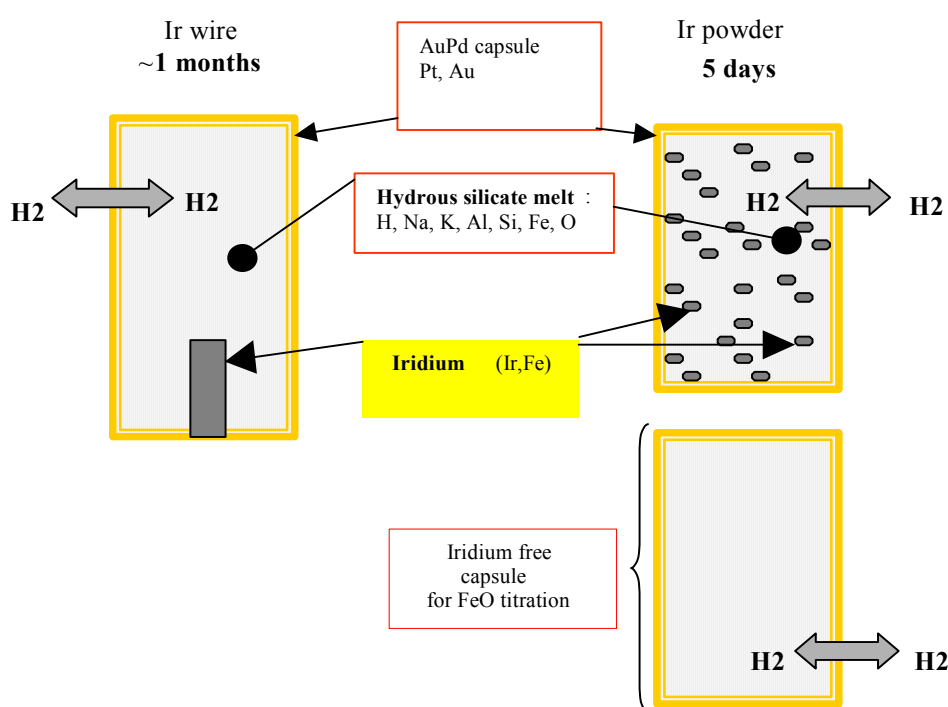


Figure D-10 : Protocoles utilisés pour l'addition d'iridium à haute pression

D-III-3- Atteinte de l'équilibre

Les critères d'atteinte à l'équilibre sont les suivants :

- Homogénéité chimique du verre obtenu
- Homogénéité de l'alliage Fe-Ir ainsi que des fils Fe-Pt (expérience à 1 atm) et des capsules (expériences sous pression)
- Cohérence interne des activités du fer calculées par des équilibres indépendants

D-III-3-A- EXPERIENCES A 1 ATM

➤ *Atteinte de l'équilibre vérifiée par des expériences en « time-series »*

A 1210°C sans eau et quelle que soit la fO_2 nous avons montré que, pour des compositions rhyolitiques à andésitiques, 3 semaines sont nécessaires à la réalisation de ces trois critères. En dessous de cette durée, les verres, les fils de Pt et les grains Fe-Ir ne sont pas homogènes (figure D-11 a,b). Dans la littérature (Grove, 1981), la pré-saturation en fer du fil de Pt apparaît comme un remède aux problèmes de perte en fer et d'atteinte à l'équilibre (Azif, 1998). Cette solution n'a pas été adoptée ici. En effet, la difficulté majeure de cette méthode est qu'il faut estimer la teneur en fer de l'alliage Pt-Fe, et d'autre part, le facteur limitant est plus la diffusion dans le liquide que dans l'alliage (figure D-11a).

L'atteinte de l'équilibre redox dans le liquide dans ces conditions est connue pour être très lente. Naney et Swanson (1984) ont montré que 40 heures étaient nécessaires à l'atteinte de cet équilibre pour des compositions métalumineuses rhyolitiques à 1340°C, 1 atm et en conditions sèches. Aussi, déclarent-ils qu'à 1240°C, une semaine n'est pas suffisante. Pour nos expériences, cette cinétique est difficile à définir dans la mesure où la teneur en fer total de l'échantillon est non-homogène (figure D-11a) et qu'elle varie au cours de l'expérience. Néanmoins, pour la série d'expériences 1, (voir tableau E-2, partie E-Résultats) les verres expérimentaux présentent des teneurs en fer total différents des rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} pratiquement identiques. L'équilibre redox dans le liquide est donc atteint dans cette expérience n°1 qui a duré 25 jours à 1210°C pour une fO_2 égale à NNO-1,38. La figure D-12 montre des profils de teneur en fer à l'interface verre-fil Pt effectués à la microsonde électronique.

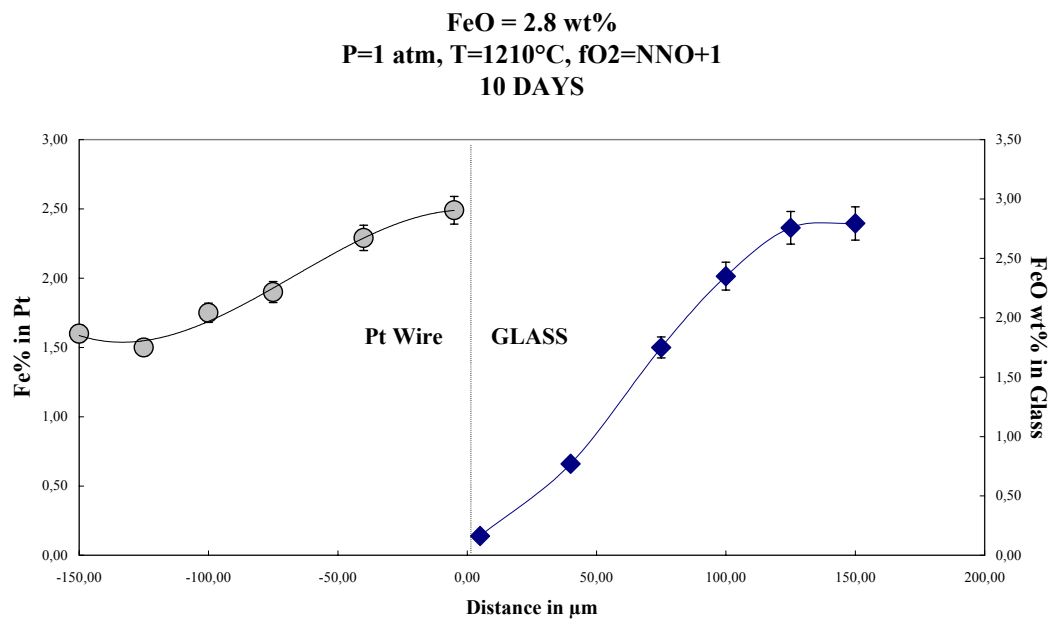


Figure D-11a :
Hétérogénéité du verre et du fil Pt après 10 jours d'expérience

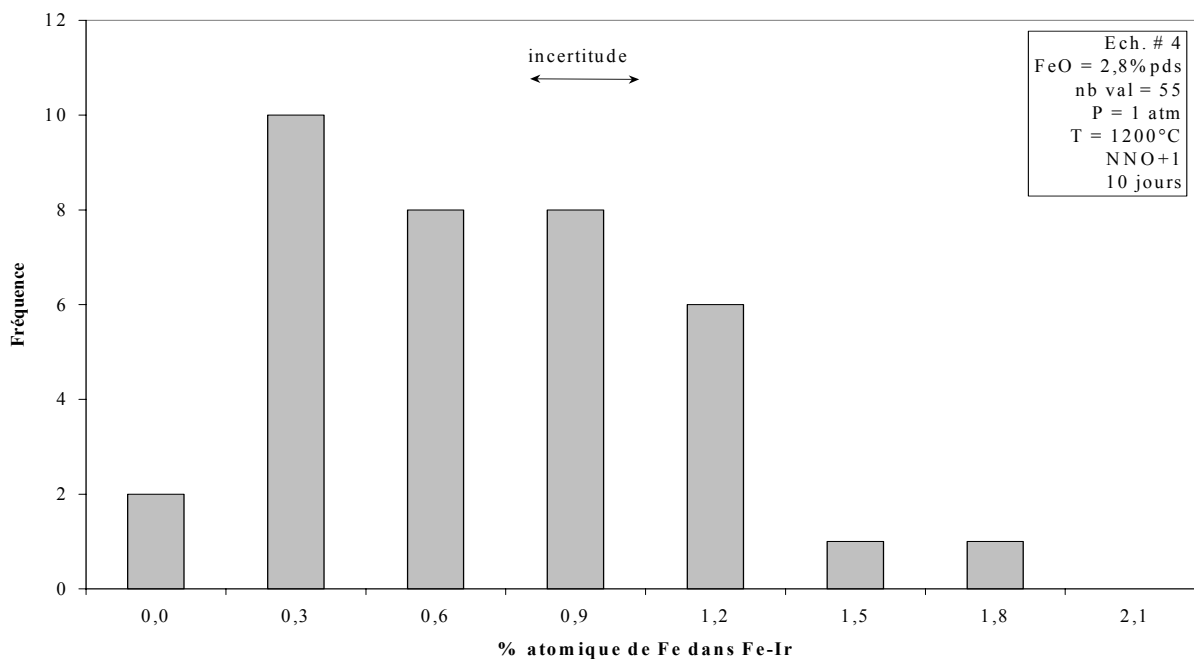


Figure D-11b :
Hétérogénéité chimique des alliages Ir-Fe après 10 jours d'expérience.

Ces profils sont pratiquement homogènes dans les deux parties de l'échantillon dans lequel ils sont effectués (verre et fil Pt) (figure D-12). De même, la composition des alliages Ir-Fe présente une répartition homogène (figure D-13).

➤ *Atteinte de l'équilibre vérifié par équilibres indépendants*

La thermodynamique implique qu'un équilibre hétérogène est atteint lorsque les potentiels chimiques des différents constituants sont respectivement égaux d'une phase à l'autre : $\mu_i^A = \mu_i^B$ où i est un constituant et A et B sont deux phases distinctes. Dans le système étudié, trois phases coexistent : le liquide silicaté, Fe-Pt et Fe-Ir (la phase gazeuse est volontairement omise). La condition d'équilibre s'écrit :

$$\mu_{\text{Fe}}^{\text{liq}} = \mu_{\text{Fe}}^{\text{Fe-Ir}} = \mu_{\text{Fe}}^{\text{Fe-Pt}} = \mu_{\text{Fe}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Fe}} \quad (16)$$

μ_{Fe}° n'étant dépendant que de P et T, l'égalité des activités suffira donc à satisfaire l'équilibre.

La teneur en fer de l'alliage Pt-Fe permet un calcul de $a_{\text{Fe}}^{\text{Pt}}$. Le modèle choisi pour ce calcul est celui de Heald (1967) puisqu'il est défini pour la gamme de température de nos expériences. Gudmunsson et Holloway (1993) proposent également un modèle. Cependant, ce modèle ne reste valable que pour les températures de 1300 et 1400°C. $a_{\text{Fe}}^{\text{Ir}}$ est calculé par le modèle de Schwartzendruber (1984). La figure D-14a montre l'excellent accord obtenu entre a_{Fe} calculé dans les deux alliages pour la série d'expérience 1 pour laquelle FeO tot du liquide varie de 2 à 11%pds (tableau E-1, E-Résultats). Les phases Fe-Ir et Fe-Pt ne sont pas en contact direct, mais sont séparées par la phase liquide silicaté. En conséquence, nous considérons que la démonstration de l'égalité des activités de Fe dans Fe-Ir et Fe-Pt implique, a fortiori, l'égalité de μ_{Fe} (et $\mu_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$) entre ces deux phases et le liquide silicaté. En illustration, la figure D-14b met en évidence l'égalité des activités de FeO_{liq} calculés à travers l'équilibre Fe-Ir/liquide et Fe-Pt/liquide pour l'expérience 1 (voir tableau E-2, partie E-Résultats). En plus d'une démonstration de l'atteinte à l'équilibre, ces résultats tendent à démontrer que les calibrations des relations a-x pour les binaires Fe-Pt et Fe-Ir sont cohérentes.

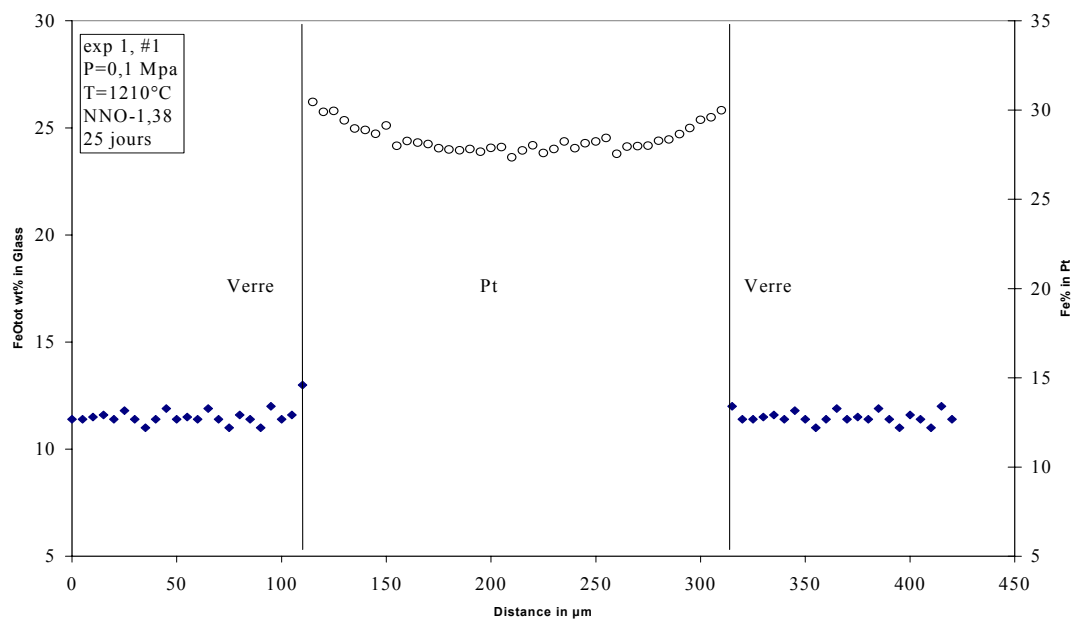


Figure D-12 :
Equilibre entre Pt et liquide silicaté après 25 jours d'expérience. Exp 1. (voir partie E-Résultats)

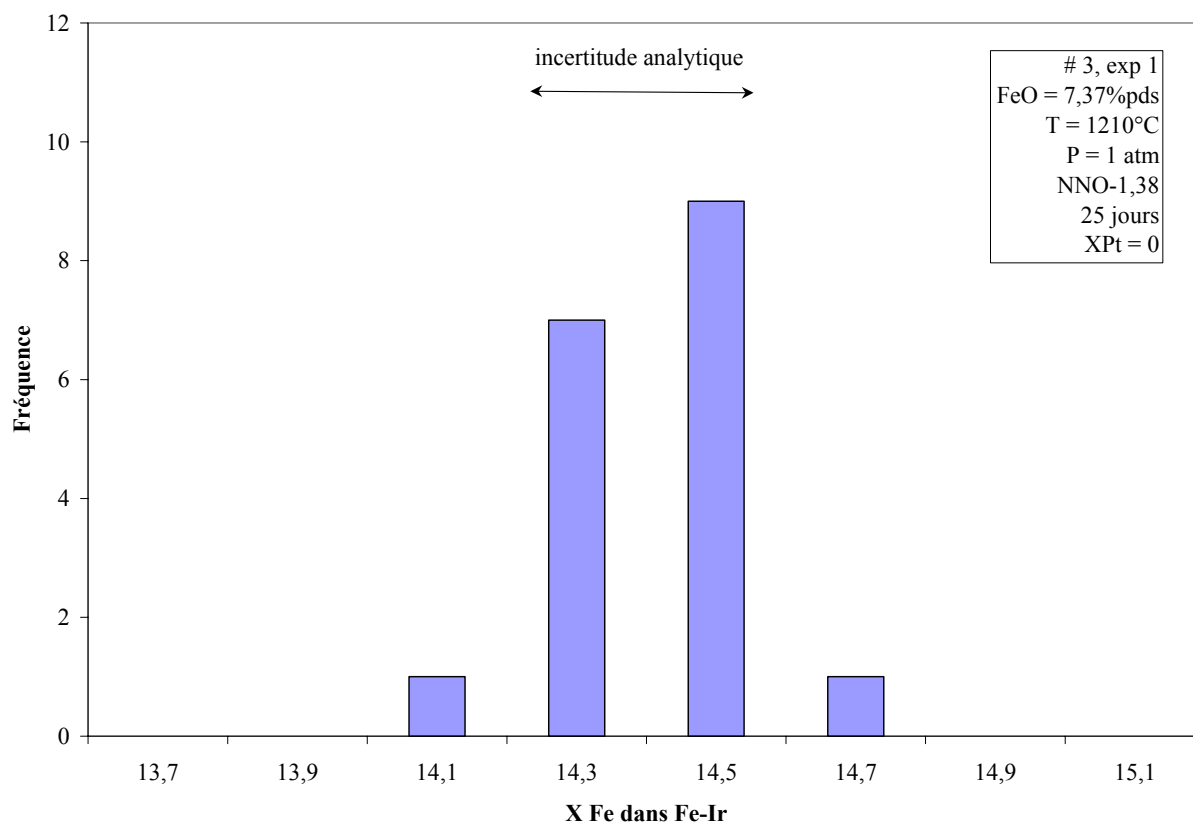


Figure D-13 :
Homogénéité des alliages Fe-Ir après 25 jours d'expérience. T=1210°C , P= 1 atm, NNO-1,38.

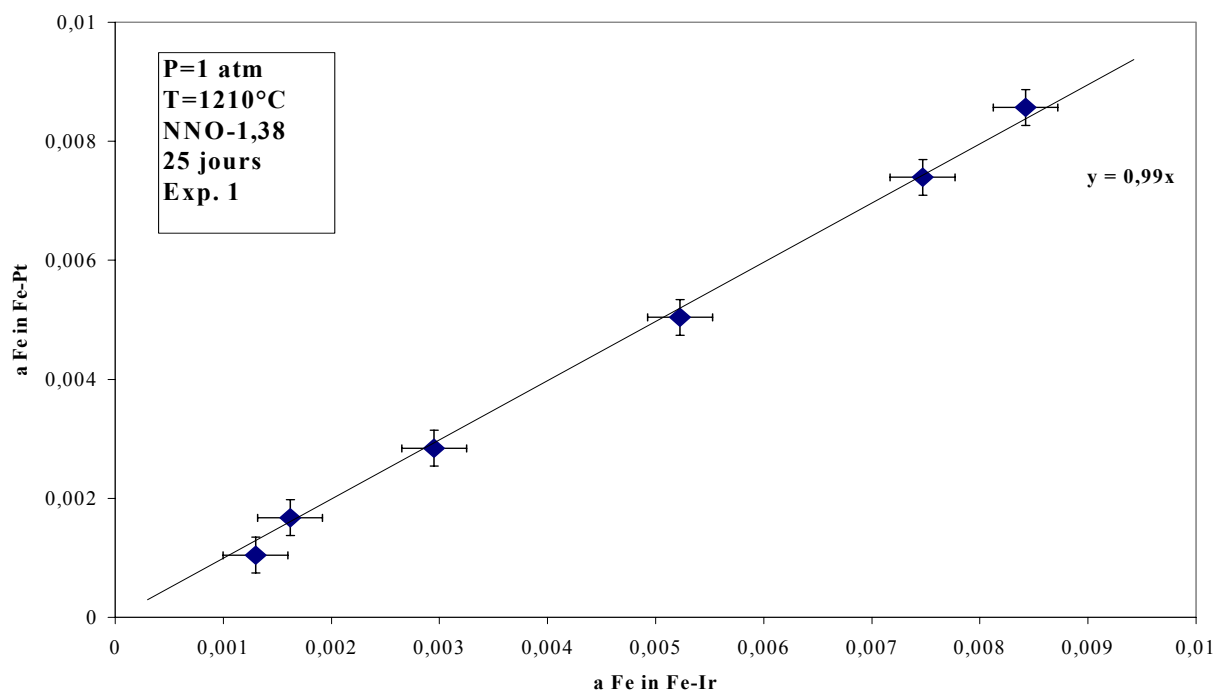


Figure D-14a :

Démonstration de la cohérence interne entre les activités du fer dans Fe-Ir et Fe-Pt. Pour le calcul, voir texte.

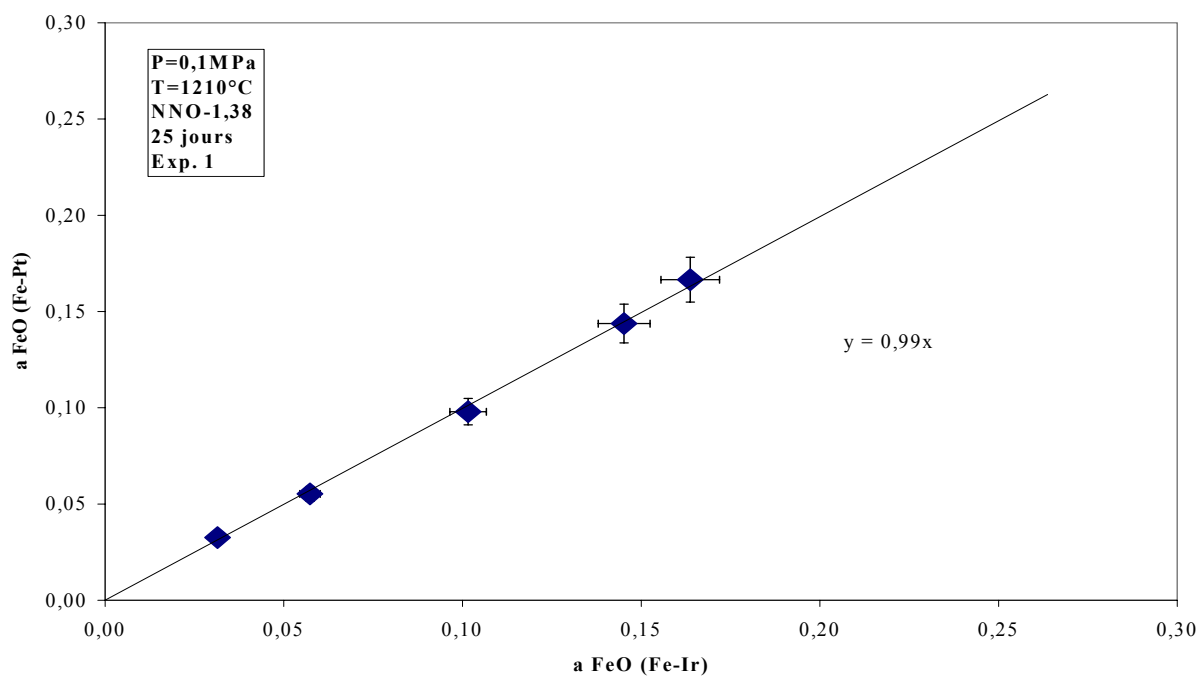


Figure D-14 b :

Comparaison des activités de FeO^{liq} calculées par les équilibres Ir/liquide et Pt/liquide.

La capsule, absente dans les expériences à 1 atm, est un élément à prendre en compte pour les expériences conduites sous pression. Comme nous l'avons fait remarquer plus haut, des quantités importantes de fer peuvent s'y dissoudre impliquant une variation de FeO total du liquide au cours de l'expérience (voir également la discussion dans Gaillard et al, 2001, partie III). Par ailleurs, la solubilisation du fer dans la capsule libère $\frac{1}{2}$ mole d' O_2 susceptible de modifier localement la fO_2 et donc $XFe_2O_3/XFeO$. L'atteinte de l'équilibre entre le liquide et la capsule est donc un critère à prendre en compte. Les données montrent que l'équilibre entre le liquide silicaté et la capsule est apparemment très rapide. Pour les expériences les plus courtes (6 jours), les teneurs en fer dans les capsules d'or, de Pt et d'AuPd sont homogènes (figure D-9 b).

➤ *Atteinte à l'équilibre vérifié par des expériences en « time series »*

L'atteinte de l'équilibre Fe^{3+}/Fe^{2+} dans les liquides silicatés rhyolitiques est plus rapide que dans les liquides secs (voir partie IV). A 800°C, quelques heures sont nécessaires. En conséquence, à 1000°C, l'atteinte de la valeur d'équilibre Fe^{3+}/Fe^{2+} pour le liquide silicaté ne limite pas la vitesse d'atteinte de l'équilibre pour le partage Fe métal-liquide.

Contrairement à ce qui a été observé au cours des expériences à 1 atm, quelles que soient les durées d'expériences, le verre ne présente pas d'appauvrissement en fer à l'interface verre/fil d'iridium (figures D-15-16-17). Ceci indique que la vitesse de diffusion du fer dans le liquide ne sera pas non plus un facteur limitant de l'atteinte à l'équilibre.

Des expériences en « time-series » (i.e. à durées variables) ont montré le caractère quasi inerte de l'iridium vis à vis du fer dans le liquide. Duba (communication personnelle, voir Huebner (1987)) avait déjà mis en évidence cette caractéristique de l'iridium qu'il avait, sans succès, tenté d'équilibrer avec des cristaux d'olivine. Il proposait néanmoins que l'atteinte de l'équilibre avec un liquide silicaté serait plus rapide. Nos résultats montrent que la diffusion du fer est très lente dans l'iridium (figure D-15 a,b, figure D-16 a,b, figure D-17). Après 4 jours d'expérience, le fer a pénétré sur un peu moins de 10 μ m (figure D-15a,b). Les 20 μ m sont atteints après 10 jours, et 25 jours seront nécessaires à l'obtention d'un profil plat. Cette lenteur est uniquement due à la diffusion dans l'iridium puisque les profils de teneur en fer total dans le verre à l'interface verre/iridium restent plats.

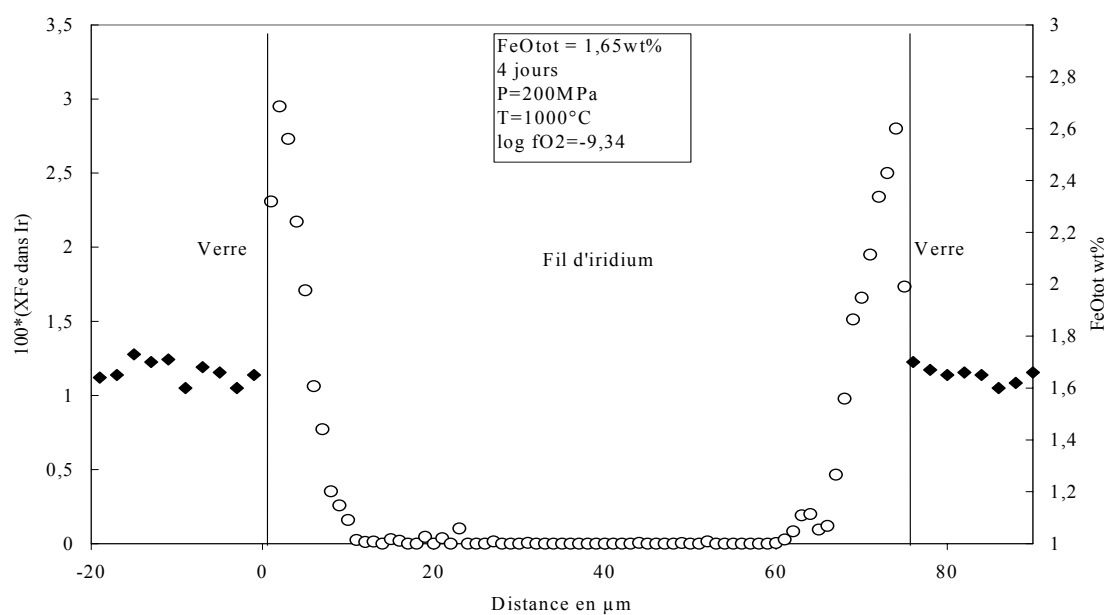


Figure D-15a :
Répartition du fer dans le verre et le fil d'iridium. Remarquer l'absence de zonation du fer dans le liquide (losange) et le caractère irrégulier des profils de la répartition du fer dans le fil d'iridium.

Figure D-15b :
Photo MEB du fil d'iridium correspondant au profil de la figure 15a.

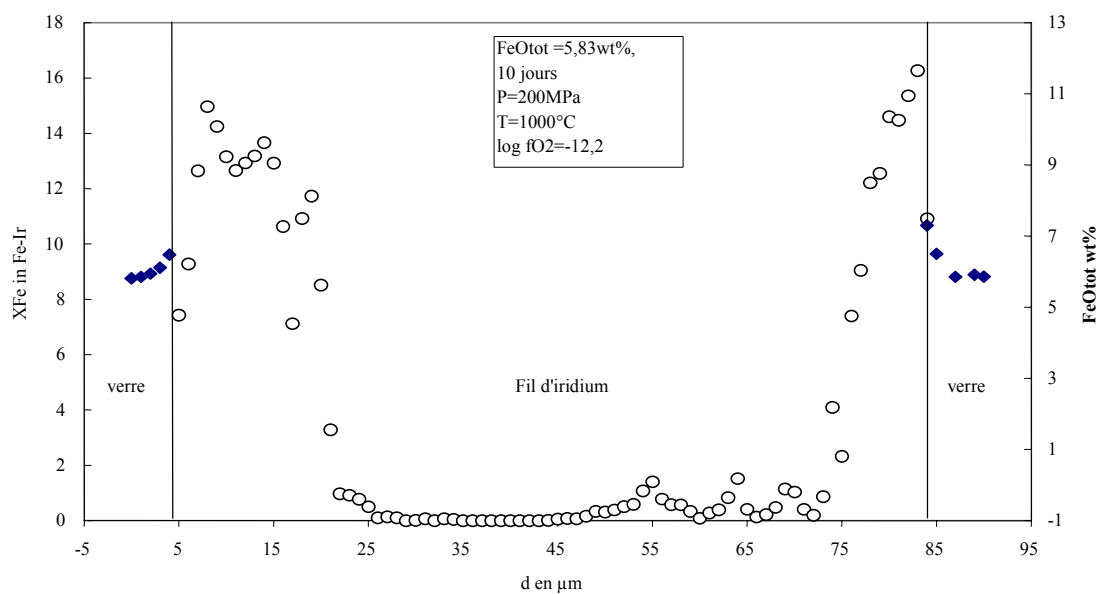


Figure D-16 :
Répartition du fer dans le verre et le fil d'iridium. Remarquer le caractère irrégulier de la répartition du fer dans le fil d'iridium

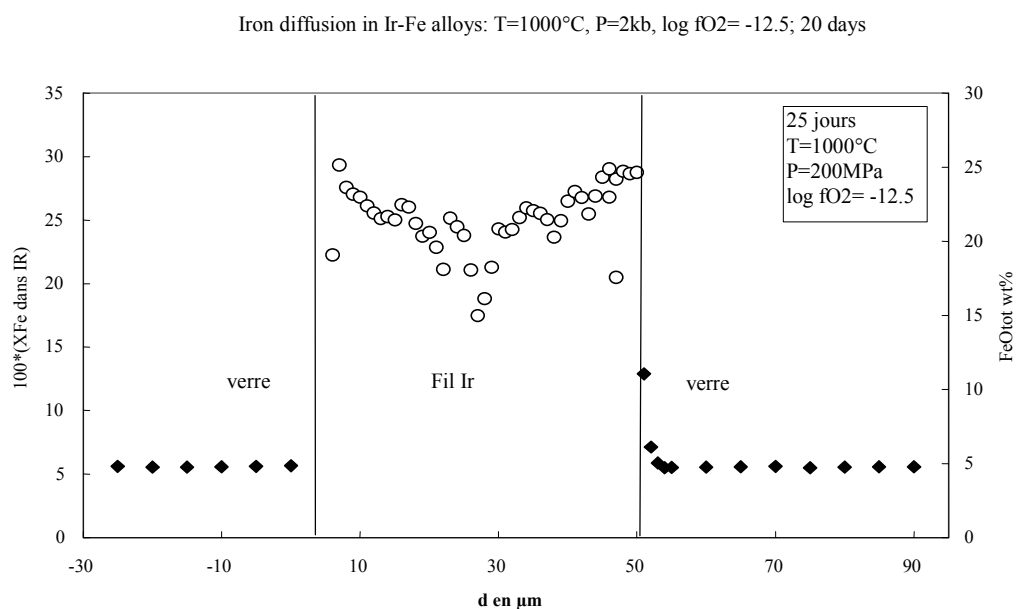


Figure D-17 :
Après 25 jours d'expérience. Répartition du fer dans le verre et le fil d'iridium.
l'absence de zonation du fer dans le liquide (losange).

Les profils réalisés dans le fil d'iridium par microsonde électronique mettent en évidence le caractère non continu de la diffusion du fer (figures D-15, D-16, D-17). La raison est vraisemblablement que le fil utilisé est une tresse de fils de petits diamètres, donc hétérogène dans sa texture. Une recristallisation de l'iridium sous la forme de petits grains peut également être proposée. Pour diminuer la durée des expériences, nous avons dans un premier temps procédé à la réduction du diamètre du fil par arrachages mécaniques. L'efficacité de cette stratégie s'est avérée réduite puisque l'atteinte à l'équilibre nécessite 25 jours (figure D-17). Dans un second temps, le protocole a été modifié, l'iridium étant alors mélangé au verre sous la forme de poudre métallique de diamètre moyen $\sim 7\mu\text{m}$ (figures D-7a, D-10). Suivant cette méthode, 5-6 jours sont suffisants pour obtenir des grains Fe-Ir à composition homogène à 1000°C (figure D-18).

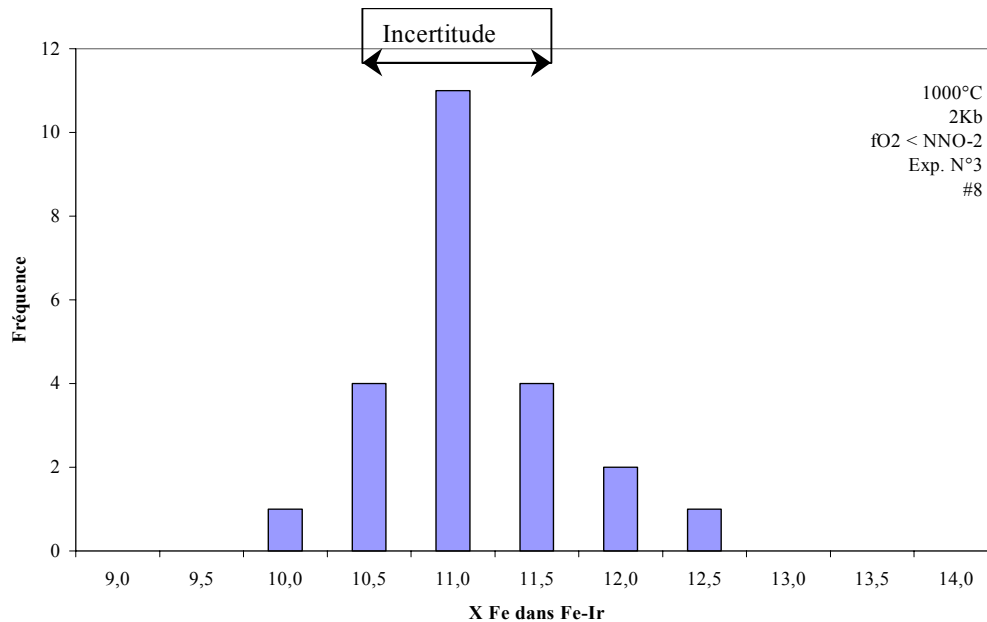


Figure D-18 :
Histogramme des teneurs en fer des poudres Fe-Ir après 6 jours d'expérience. XFe = % atomique de fer.

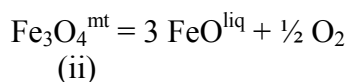
➤ *Atteinte à l'équilibre vérifié par équilibres indépendants*

La cristallisation de magnétite presque pure (dans le binaire $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeAl}_2\text{O}_4$) dans certaines expériences (voir exp.5, E-Résultats) permet de tester la validité des relations a-X du système Ir-Fe via l'équilibre :



La confrontation de cette valeur avec l'activité de Fe_3O_4 dans le spinelle constitue à la fois un critère de cohérence interne des mesures d'activité du fer et d'atteinte à l'équilibre. La constante K de cet équilibre est tirée de Hemingway (1990). L'activité de la magnétite dans le spinelle est calculée par le modèle symétrique de Wood et al (1991) ($W=37000\text{J/mol}$).

Egalement, l'activité de « FeO liquide » peut être calculée à travers l'équilibre :



pour être comparée à la valeur obtenue par l'équilibre :



Le tableau D-6 résume les différentes valeurs d'activités calculées par les équilibres Fe-Ir/liquide, Fe-Ir/magnétite, magnétite/liquide pour 2 échantillons saturés en spinelle (1 métallumineux, et 1 peralumineux).

Tableau D-6 : Test de cohérence interne et d'équilibre. Expérience 5, 1000°C, 200MPa, NNO+1.4, 5 jours ; FeO tot ~3 %pds. (voir tableau E-6, partie E-Résultats).

$X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{spin}}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{spin a}}$	$X_{\text{Fe}}^{\text{Fe-Ir}}$	$a_{\text{Fe}}^{\text{Fe-Ir}}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{spin b}}$	$a_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$ Fe-Ir ^c	$a_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$ mag ^d
0,95	0,94	0,04	0,00046	0,95	0,11	0,12
0,87	0,80	0,03	0,00034	0,80	0,10	0,09

^a: Calculée par le modèle de Wood et al (1991)

^b: Calculée par l'équilibre (i) ci-dessus.

^c: Calculée par l'équilibre (iii) ci-dessus.

^d: Calculée par l'équilibre (ii) ci-dessus.

Les résultats montrent un accord remarquable. Cette accord implique une atteinte de l'équilibre traduit par l'égalité des potentiels chimiques du fer entre les phases oxydes solides, oxydes liquides et métal solide. De plus, ils impliquent une cohérence interne des données thermodynamiques utilisées pour évaluer $\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, $\mu_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$, $\mu_{\text{Fe}}^{\text{Ir}}$.

D-III-4- Discussion sur les équilibres totaux et partiels

Dans la partie ci-dessus, nous démontrons que l'égalité des potentiels chimiques des constituants ferrifères entre les différentes phases est réalisé. Cependant, rien ne nous permet d'affirmer l'atteinte d'un équilibre global. En effet, l'équilibre global impliquerait que : $\mu_{\text{Fe}} + 1/2 \mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$, mais aussi, $\mu_{\text{Ir}}^{\text{alliage}} = \mu_{\text{Ir}}^{\text{liq}}$, $\mu_{\text{Pt}}^{\text{alliage}} = \mu_{\text{Pt}}^{\text{liq}}$ et $\mu_{\text{Au}}^{\text{alliage}} = \mu_{\text{Au}}^{\text{liq}}$. L'analyse des produits obtenus montrent que :

- (1) lors des expériences sous pression, l'or des containers n'est pas présent dans les alliages Fe-Ir, de même que l'iridium n'est pas détecté dans les capsules d'or
- (2) lors des expériences menées à 1 atm la part de pollution des alliages Fe-Ir par le platine est faible et la présence d'iridium dans les fils de platine n'est pas détectée.

Ceci implique clairement que l'équilibre global n'est pas atteint. Cependant, ceci n'invalide en rien nos résultats puisque nous démontrons l'équilibre partiel des constituants ferrifères entre alliage et liquide ce qui est l'objectif de notre étude. Pour illustrer cette notion d'équilibre partiel, nous revenons sur le cas de l'expérience test décrite plus haut menée sur le basalte de l'Etna à 1 atm. Cette expérience montrait une hétérogénéité des alliages Ir-Pt-Fe au voisinage ($\sim 80\mu\text{m}$) des fils de platine. Sur $80\mu\text{m}$, la composition des alliages passent d'un binaire Fe-Ir (coté verre) à 1 binaire Fe-Pt dans le fil. Les activités du fer métal calculées à partir des valeurs de teneur en fer dans chacun des alliages binaires sont similaires et donnent $a_{\text{Fe}}=0.0013\pm 3$ pour Fe-Ir (Schwartzendruber, 1984) et $a_{\text{Fe}}=0.0011\pm 2$ pour Fe-Pt (Heald, 1967) (voir tableau D-4 pour le détail). Ceci suggère fortement que le potentiel chimique μ_{Fe} correspondant aux points sur la figure D-8 est constant. En d'autres termes, l'augmentation de X_{Fe} avec X_{Pt} observé sur la figure D-8 traduit la diminution de γ_{Fe} dans le ternaire Fe-Ir-Pt. Le gradient de concentration observé sur la figure D-8 est donc du à la faible solubilité et la lenteur de diffusion de Pt et de Ir dans le liquide silicaté et dans les alliages. En conséquence, l'égalité des potentiels chimiques de Pt et Ir dans le système n'est pas réalisée, mais ceci n'empêche pas la réalisation de l'équilibre des constituants ferrifères.

E-RESULTATS EXPERIMENTAUX

Sommaire :

E

E - I - Conditions réductrices _____	142
E-II- Effet de la fugacité d'oxygène à saturation d'eau _____	151
E-III- Effet de l'eau a fugacité d'oxygène intermédiaire _____	163
E-IV- Activité du fer à saturation en hématite- effet de l'eau et du calcium _____	169
E-V- Synthèses et récapitulatifs des résultats majeurs _____	177

Dans cette partie, seuls les résultats exploités par la suite pour la modélisation sont présentés. Un tableau général présente les compositions de départ et les conditions couvertes dans cette étude (tableau E-1). Les résultats sont présentés expérience par expérience, sous la forme de tableaux fournissant les compositions chimiques (éléments majeurs) des verres silicatés déterminées par microsonde électronique, leurs teneurs en eau obtenues par différence à 100% et/ou spectrométrie IR, les proportions de fer ferreux (FeO) et fer ferrique (Fe₂O₃) et les teneurs en fer des alliages Fe-Ir. Les activités de FeO et Fe₂O₃ sont également tabulées en termes d'activités et en termes de potentiels chimiques (en joules). Les coefficients d'activité illustrés dans de nombreuses figures ne sont pas présents dans les tableaux puisqu'ils sont fonction des constituants choisis pour définir la composition chimique du liquide (voir partie C-). Dans toutes les figures, les calculs des coefficients d'activité sont réalisés sur la base des constituants définis pour le modèle empirique exposé en partie C- avec les constituants supplémentaires H₂O et Fe₂O₃.

Tableau E-1 : Compositions de départ et conditions des expériences .

N° de série	Produit de départ	n° de synthèse	Fer métal ajouté	Fe ₂ O ₃ ajouté	Forme d'iridium	Containers	H ₂ O %pds ^a	fO ₂ Δ NNO
<i>1210°C, 0.001 Kb, NNO-1.38, 25 jours</i>								
1	2	1	non	oui	poudre	Pt fil	0	-1.38
	2	2	non	oui	"	"	"	"
	2	3	oui	non	"	"	"	"
	2	4	non	oui	"	"	"	"
	2	5	oui	oui	"	"	"	"
	2	6	non	oui	"	"	"	"
	2	7	oui	non	"	"	"	"
	2	8	oui	oui	"	"	"	"
<i>1160°C, 2 Kb, fH₂^b=105 bar, saturation en eau, 4 jours</i>								
2	3	1	oui	oui	poudre	Au90-Pd10	5.21	-1.25
	3	2	oui	oui	"	Au90-Pd10	4.99	"
	3	3	oui	oui	"	Au80-Pd20	5.56	"
	3	4	oui	oui	"	Au80-Pd20	5.61	"
	3	5	oui	oui	"	Au90-Pd10	4.96	"
	3	6	non	oui	"	Au90-Pd10	5.30	"
	3	7	non	oui	"	Pt	5.03	"
	3	8	oui	oui	"	Pt	5.00	"
<i>1000°C, 2 Kb, fH₂^b=125 bar, 6 jours</i>								
3	3	1	oui	oui	poudre	Au	3.03	-2.85
	3	2	oui	non	"	"	6.12	-1.91
	3	3	oui	non	"	"	5.96	-1.91
	4	4	oui	oui	"	"	5.40	-2.08
	4	5	oui	oui	"	"	3.41	-2.66
	2	6	oui	oui	"	"	6.28	-1.95
	3	7	non	oui	"	"	6.54	-1.91
	2	8	non	oui	"	"	5.15	-2.18
	2	9	oui	non	"	"	4.16	-2.39
	3	10	oui	oui	"	"	6.65	-1.91
	3	11	oui	non	"	"	2.40	-3.16
	3	12	oui	oui	"	"	6.00	-1.91
	3	13	oui	non	"	"	5.96	-1.91
<i>1000°C, 2 Kb, fH₂^b=31 bar, saturation en eau, 16 jours</i>								
4	10	1	non	non	fil	Au	5.12	-0.8
	2	2	non	non	"	"	5.95	"
	11	3	non	non	"	"	5.24	"
	3	4	non	non	"	"	5.32	"
	14	5	non	non	"	"	5.26	"
	5	6	non	non	"	"	5.07	"
	6	7	non	non	"	"	4.49	"
	8	8	non	non	"	"	4.50	"
<i>1000°C, 2 Kb, fH₂^b=22 bar, saturation en eau, 6 jours</i>								
4	7	9	non	non	fil	Au	5.10	-0.5
	8	10	non	non	"	"	4.50	"
<i>1000°C, 2 Kb, fH₂^b=2.4 bar, saturation en eau, 6 jours</i>								
5	1	1, 7	non	non	poudre	Au	5.54	+1.4
	10	2, 8	non	non	"	"	5.43	"
	3	3, 9	non	non	"	"	5.26	"
	12	4, 10	non	non	"	"	5.23	"
	13	5, 11	non	non	"	"	~6-7	"
	5	6, 12	non	non	"	"	~6-7	"

Tableau E-1 (suite) : Compositions de départ et conditions des expériences^{*}.

N° de série	Produit de départ	n° de synthèse	Fer métal ajouté	Fe ₂ O ₃ ajouté	Forme d'iridium	Containers	H ₂ O %pds ^a	fO ₂ Δ NNO
<i>1000°C, 2 Kb, fH₂^b=4 bar, 7 jours</i>								
6	2	1	non	oui	poudre	Au	5.33	-0,22
	2	2	oui	oui	"	"	5.28	-0,22
	2	3	non	oui	"	"	2.06	-1,72
	2	4	non	oui	"	"	2.80	-1,20
	2	5	oui	oui	"	"	2.05	-1,73
	2	6	oui	oui	"	"	2.27	-1,61
	2	7	non	oui	"	"	1.05	-2,44
	2	8	non	oui	"	"	3.91	-0,50
	2	9	non	oui	"	"	3.78	-0,53
<i>950°C, 2 Kb, fH₂^b=3.3 bar, 8 jours</i>								
7	2	1	non	non	aucun	Au	4.16	+0.17
	2	2	non	non	"	"	2.70	-0.52
	2	3	non	non	"	"	1.23	-1.05
	2	4	non	non	"	"	0.85	-1.3
	2	5	oui	oui	"	"	4.22	0.17
	2	6	oui	non	"	"	1.78	-0.94
	2	7	non	oui	"	"	0.79	-1.33
	2	8	non	oui	"	"	1.10	-1.18
<i>1245°C, 0.001 Kb, air, 25 jours</i>								
8	a	4	oui	oui	aucun	Pt fil	0	+7.3
	d	5	non	oui	"	"	"	
	c	6	oui	oui	"	"	"	
	2	7	oui	non	"	"	"	
<i>1300°C, 0.001 Kb, air, 25 jours</i>								
8	c	1	oui	non	aucun	Pt fil	0	+6,7
	d	2	oui	oui	"	"	"	"
	2	3	non	oui	"	"	"	"
<i>1160°C, 2 Kb, fH₂^b=0.1 bar, saturation en eau, 4 jours</i>								
9	2	1	non	non	aucun	Au90-Pd10	6.21	+4.9
	2	2	oui	non	"	"	5.97	"
	2	3	non	oui	"	"	6.23	"
	2	4	oui	oui	"	"	6.46	"
	c	5	oui	oui	"	"	6.39	"
	d	6	non	oui	"	"	5.98	"

^a : Teneurs en eau mesurées par IRTF quand elles sont disponibles ou par différence à la microsonde

^b : fH₂ mesurées par la méthode des sensors

^{*} : Toutes les expériences sous pression sont arrêtées par le dispositif de trempe rapide (voir D-I-2-a-2).

E - I - CONDITIONS RÉDUCTRICES

E-I-1- Comparaison des résultats avec les données de la littérature

Les données recensées dans la bibliographie ayant fait l'objet des modélisations présentées dans la partie C- ont été obtenues en équilibrant du fer métal et un liquide silicaté. Notre stratégie expérimentale diffère légèrement puisque nous utilisons un alliage fer-iridium plutôt que du fer métal pur. Afin d'assurer la cohérence des données obtenues par les deux méthodes et d'étendre la base de données concernant les systèmes basiques anhydres et réduits vers des compositions riches en SiO_2 , nous avons réalisé une série d'expériences à 1 atm, $T=1210^\circ\text{C}$ en conditions réductrices sur une composition « rhyolitique » dopée en fer (tableau E-1 et E-2). Les résultats de ces expériences sont regroupés dans le tableau E-2. Les produits expérimentaux obtenus sont des verres dépourvus de cristaux. Les teneurs en fer total varient entre 2 et 12 %pds FeO. Une coloration noire est observable dans tous les échantillons certainement liée à la forte quantité de bulles. Néanmoins, en sections polies, nous avons pu observer que la coloration en noire augmente avec la teneur en fer des échantillons. Les conditions fortement réductrices imposées (NNO-1.38) impliquent que 90% du fer est présent sous la forme ferreux. Comme l'ont montré Gaillard et al. (2001) sous des conditions hydratées, $\text{XFe}_2\text{O}_3/\text{XFeO}$ augmente de façon significative avec FeO total. L'atteinte à l'équilibre nécessitant 25 jours, les pertes de Na n'ont pu être évitées si bien que les compositions des verres présentées dans le tableau E-2 présentent un caractère légèrement péralumineux. La figure E-1 illustre les relations activité-composition déterminées par équilibre Fe-Ir / liquide silicaté pour FeO liquide. Le comportement de FeO^{liq} est de type loi de Henry (γ constant) et est très proche de l'idéalité ($\gamma = 1.3$). La ligne en pointillés correspond aux relations a-X calculées par le modèle empirique défini dans la partie C-. L'accord entre valeurs prédites et valeurs mesurées est raisonnable tant du point de vue qualitatif que quantitatif. Qualitativement, le mélange de FeO^{liq} avec une matrice alumino-silicaté peut-être approximé dans les deux cas par une loi de Henry. Quantitativement, les valeurs sont bien reproduites si l'on considère le 1σ d'incertitude des valeurs prédites (8%). Cet accord quantitatif pourrait indiquer un effet négligeable de la température sur les relations a-X pour FeO^{liq} puisque

le modèle utilisé est calibré pour des compositions majoritairement équilibrées à 1330°C (voir tableau C-2, partie C-). Toutefois, un écart significatif apparaît pour les fortes teneurs en FeO. La figure E-2 exprime ces écarts en termes de coefficient d'activité en fonction du rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$. La corrélation positive observée en figure E-2 est significative dans la limite de l'incertitude et confirme l'extrême sensibilité de γ_{FeO} aux variations du rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ (Snyder et Carmichael, 1991). En conclusion, les données nouvelles obtenues dans ce travail sont donc cohérentes avec les données de la littérature.

Tableau E-2 : Expérience 1 : Compositions expérimentales et calcul des activités

composition initiale ^s	2	2	2	2	2	2	2	2
n° de synthèse	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
Type	sensor	témoin	sensor	témoin	sensor	témoin	sensor	témoin
K ₂ O	4,23	4,28	4,55	4,49	4,71	4,65	4,80	4,86
SiO ₂	69,08	68,14	71,96	71,65	74,21	74,04	75,68	75,91
FeO ^a	10,37	11,85	7,35	7,89	4,26	4,67	2,10	2,29
CaO	0,00	0,07	0,08	0,07	0,00	0,00	0,04	0,06
Na ₂ O	3,11	3,08	3,35	3,29	3,54	3,59	3,80	3,71
TiO ₂	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	0,02	0,01
Al ₂ O ₃	11,75	11,50	11,75	11,82	11,89	12,01	12,05	12,10
MnO	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03
MgO	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01
Total	98,60	98,97	99,08	99,24	98,66	99,01	98,52	98,98
FeO wt% ^b		10,37		7,15		4,55		2,20
Fe ₂ O ₃ wt% ^c		1,65		0,82		0,13		0,10
XFe ₂ O ₃ /XFe O		0,07		0,05		0,01		0,02
X _{Fe} ^{(Ir)d}	0,17	0,18	0,14		0,10		0,07	0,07
X _{Fe} ^(Pt)	0,30	0,31	0,26	0,28	0,24	0,24	0,18	0,20
a _{FeO} ^e	0,16	0,16	0,11	0,10	0,06	0,06	0,03	0,03
RTln a _{FeO}	-22790	-22202	-27068	-28236	-34631	-35088	-42005	-43840
a _{Fe₂O₃} ^e	0,0038	0,0041	0,0017	0,0016	0,0005	0,0005	0,0002	0,0001
RTln a _{Fe₂O₃}	-68444	-67267	-78101	-78991	-92126	-93039	-106873	-110543

^s : Voir Tableau D-1

^a : Fer total reporté en FeO wt%

^b : Fer ferreux mesuré reporté en FeO wt%

^c : $\text{Fe}_2\text{O}_3 = (\text{FeO}^{\text{a}} - \text{FeO}^{\text{b}}) * 1.1113$

^d : Les valeurs de $X_{\text{Fe}}^{(\text{Ir})}$ ont pu être mesurées pour certains échantillons témoins

^e : Activités calculées par équilibre Fe-Ir / liquide quand les alliages Fe-Ir sont analysés. Sinon, les activités sont calculées par équilibre Fe-Pt / liquide (voir figure D-14, partie D). (RTln a) en joules/mole.

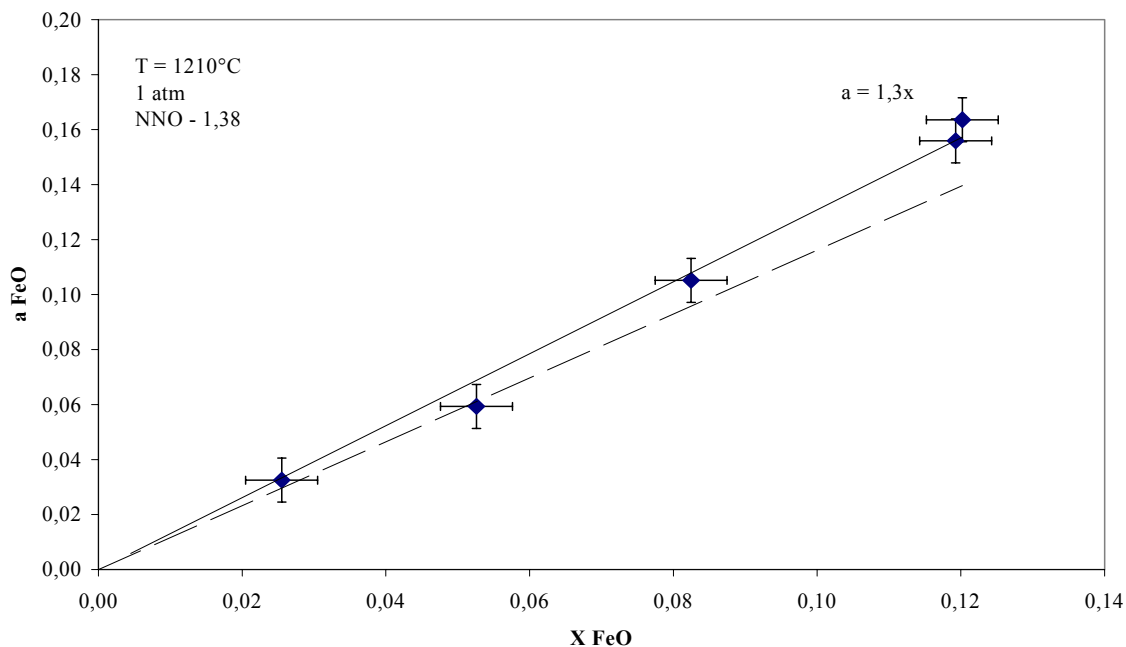


Figure E-1 :

Relation a - X pour FeO^{liq} en conditions anhydres et réductrices. La ligne en trait plein est une régression linéaire ($a = 1,3 X$) ajusté sur les données expérimentales du tableau E-2. La ligne en pointillée correspond aux valeurs prédites par le modèle empirique défini dans la partie C-.

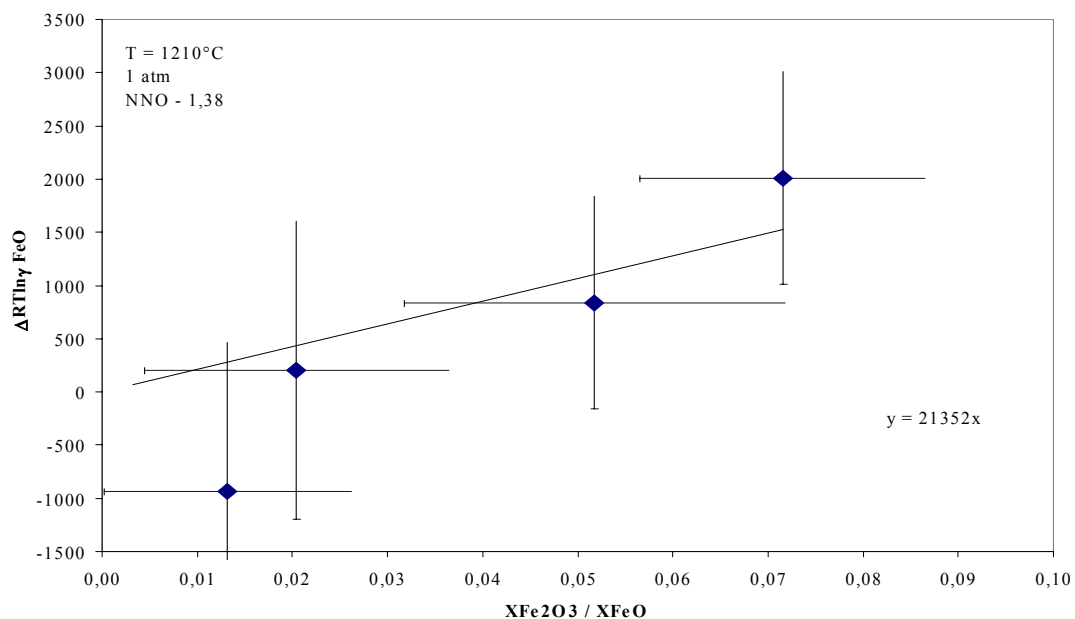


Figure E-2 :

Effet du rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ sur le coefficient d'activité de FeO^{liq} . Données en joules tirées du tableau E-2.

E-1-2- Effet de l'eau en conditions réductrices (<QFM)

Deux stratégies ont été utilisées pour caractériser l'effet de l'eau en conditions réductrices.

- 1- La première consiste à comparer des expériences conduites en conditions anhydres avec des expériences réalisées sous pression d'eau à saturation.
- 2- La seconde consiste à comparer des produits expérimentaux synthétisés avec différentes teneurs en eau au cours d'une même expérience (même P, T, fH_2). Pour cette dernière stratégie, augmenter la teneur en eau à fH_2 constante revient à faire augmenter la fH_2O donc la fO_2 . Toutefois, pour des conditions hydrothermales fortement réductrices (< QFM), le rapport Fe_2O_3/FeO est très peu sensible aux variations de fO_2 si bien que la variation de teneur en eau peut-être considérée comme la seule variable expérimentale.

Le tableau E-3 résume les résultats d'une expérience conduite à saturation d'eau à 2kb, 1160°C pour une fO_2 égale à NNO-1,25. Les échantillons obtenus sont des verres sans cristaux plus des bulles d'eau indiquant la saturation en eau. Au dessus d'une teneur en fer total égale à 2 %pds FeO, les échantillons sont fortement colorés en noir. Pour FeO total < 2 %pds, les échantillons obtenus sont plus clairs. Les teneurs en eau pour tous les échantillons sont égales à 5.3 +/- 0.5 %pds. Les teneurs en fer total varient de 1.8 à 10.6 %pds et les conditions réductrices imposent un rapport Fe_2O_3/FeO inférieur à 0.12 positivement corrélé à FeO total. Les relations a-X pour FeO et Fe_2O_3 déterminées à partir des résultats du tableau E-3 sont illustrées dans les figures E-3 et E-4. Pour comparaison, les relations a-X caractérisant les compositions anhydres du tableau E-2 sont également représentées. Qualitativement, pour les deux séries, FeO^{liq} obéit à une loi de Henry alors que le coefficient d'activité de Fe_2O_3 augmente avec la fraction de Fe_2O_3 . Quantitativement, modifier la teneur en eau de 0 à 5.3%pds a pour effet de légèrement augmenter γ_{FeO} et de diminuer de façon significative $\gamma_{Fe_2O_3}$.

Tableau E-3 : Expérience 2 : Compositions expérimentales et calcul des activités

composition initiale ^s	3	3	3	3	3	3	3	3
n° de synthèse	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
Type	sensor	témoin	sensor	témoin	sensor	témoin	témoin	témoin
K ₂ O	4,43	4,35	4,58	4,59	4,39	4,40	4,78	4,77
SiO ₂	66,79	65,30	69,94	69,22	65,95	65,74	72,89	72,08
FeO ^a	8,84	10,64	4,27	5,23	9,85	9,81	1,78	3,55
CaO	0,02	0,01	0,02	0,01	0,05	0,04	0,03	0,01
Na ₂ O	3,05	3,25	3,32	3,27	3,20	3,17	3,34	3,35
TiO ₂	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,04	0,02
Al ₂ O ₃	10,38	10,22	10,95	10,72	10,34	10,25	11,32	11,16
Total	93,55	93,81	93,14	93,08	93,84	93,44	94,06	94,79
H ₂ O [*]	5,21	4,99	5,56	5,61	4,96	5,30	5,03	5,00
FeO wt% ^b	7,18	8,65	3,80	4,50	8,01	8,00	1,62	3,15
Fe ₂ O ₃ wt% ^c	1,84	2,21	0,52	0,81	2,05	2,01	0,18	0,44
XFe ₂ O ₃ /X FeO	0,12	0,12	0,06	0,08	0,12	0,11	0,05	0,06
X _{Fe} ^{(Ir) d}	0,15	0,17	0,12	0,13	0,16	0,16	0,07	0,10
a _{FeO}	0,12	0,15	0,07	0,09	0,13	0,13	0,03	0,06
RTln a _{FeO}	-25419	-22692	-31643	-29001	-24187	-24187	-41140	-34496
a _{Fe₂O₃}	0,0008	0,0013	0,0003	0,0004	0,0010	0,0010	0,0001	0,0002
RTln a _{Fe₂O₃}	-85039	-79585	-97486	-92202	-82575	-82575	-116481	-103192

^s : Voir Tableau D-1^{*} : Teneur en eau déterminée par différence à la microsonde électronique^a : Fer total reporté en FeO wt%.^b : Fer ferreux reporté en FeO wt%. Mesuré pour les échantillons témoins et calculé pour les échantillons sensors en utilisant une relation empirique FeO-FeO_{tot} construite à partir des échantillons témoins.^c : Fe₂O₃ = (FeO^a-FeO^b)*1.1113.^d : Les valeurs X Fe (Ir) pour les échantillons témoins sont soit mesurés dans certains cas, soit inter ou extrapolés à partir d'une relation empirique X Fe (Ir) - FeO tot construite à partir des échantillons sensors.

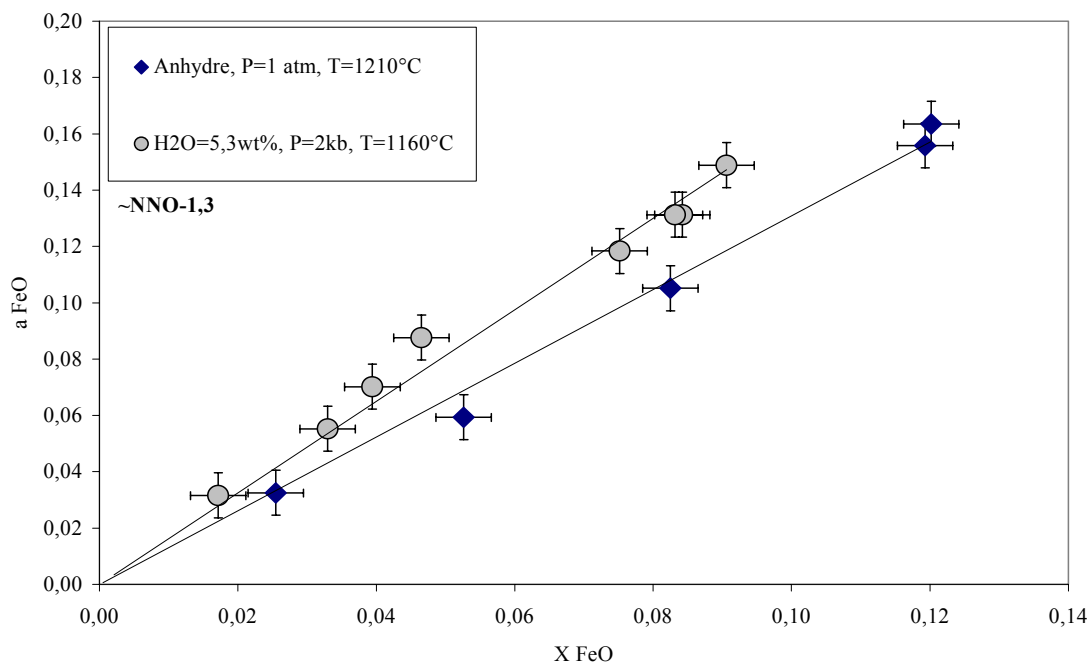


Figure E-3 :

Comparaison des relations a - X pour FeO^{liq} entre conditions réductrices anhydres (losanges) et conditions réductrices hydratées (cercles). Données issues des tableaux E-2 et E-3.

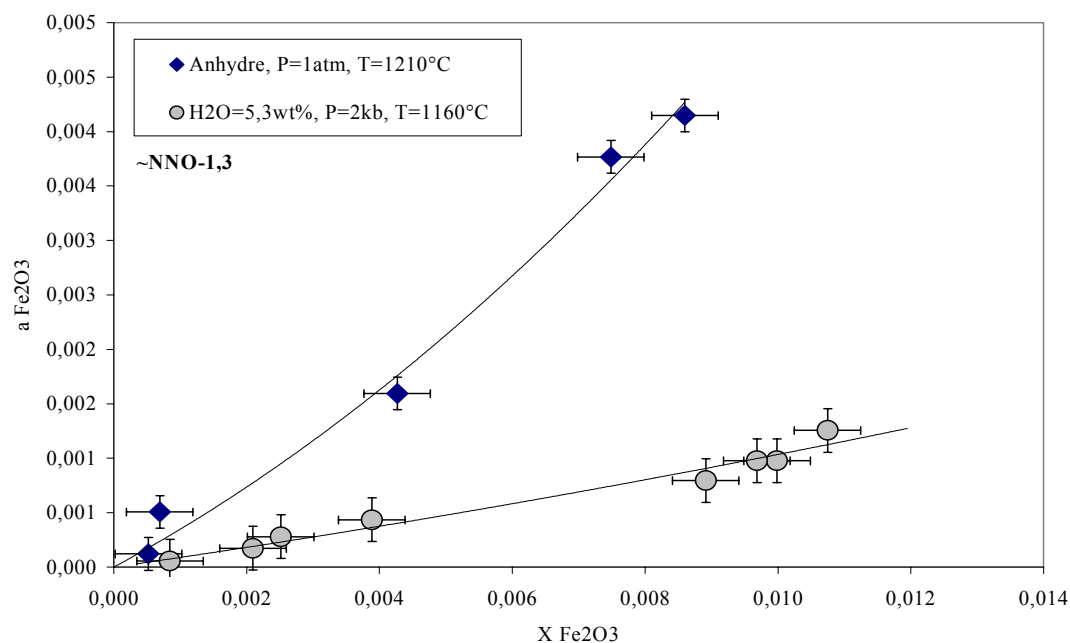


Figure E-4 :

Comparaison des relations a - X pour $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{liq}}$ entre conditions réductrices anhydres (losanges) et conditions réductrices hydratées (cercles). Données issues des tableaux E-2 et E-3.

Le tableau E-4 résume les résultats d'une expérience conduite à 1000°C, 2 kb, et à teneurs en eau variables. Les teneurs en fer varient de 0.7 à 8 %pds et les teneurs en H₂O oscillent entre 2.4 et 6.7 %pds. Les fO₂ tabulées sont calculées via le modèle de Silver et al. (1988) permettant la prise en compte des variations de fH₂O avec la teneur en eau dissoute. Les fO₂ sont alors calculées pour la même fH₂ (fH₂=125 bar). Dans tous les cas, ces valeurs de fO₂ sont inférieures à NNO-2. Etant données les conditions très fortement réductrices, les teneurs en fer total déterminées par l'analyse à la microsonde sont considérées comme correspondant au fer ferreux uniquement ce qui revient à ignorer le constituant Fe₂O₃. Sur la figure E-5, la différence entre le coefficient d'activité de FeO^{liq} mesuré dans les expériences résumées dans les tableaux E-2, E-3, E-4 et celui calculé pour chaque composition par le modèle empirique ne prenant en compte que les termes de compositions anhydres (cf partie C-) est tracé en fonction de la fraction molaire d'H₂O. Cette figure illustre donc directement l'effet de l'eau sur les propriétés thermodynamiques de FeO^{liq} en conditions réductrices. La corrélation positive observée traduit une augmentation de γ_{FeO} lorsque l'on ajoute de l'eau jusque 6 %pds. Il est important de noter que cet effet de l'eau est cohérent pour toutes les compositions indépendamment de la teneur en fer du liquide (de 0.7 à 10 %pds), de la température (1000°C à 1210°C) et de la pression (1 à 2000 bar). Nous pouvons également souligner la convergence des données malgré la différence entre les stratégies 1 et 2. Au-delà du succès de l'approche expérimentale, cette convergence traduit l'absence d'effet de pression détectable sur γ_{FeO} dans la gamme 1 bar à 2000 bar.

Tableau E-4 : Expérience 3 : Compositions expérimentales et calcul des activités.

composition initiale ^s	3	3	3	4	4	2	3	2
n° synthèse	de #1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
Type	sensors	sensors	sensors	sensors	sensors	sensors	sensors	sensors
K ₂ O	4,60	4,47	4,15	4,15	4,50	4,21	4,21	4,44
SiO ₂	71,60	71,67	68,46	68,00	71,54	70,38	71,07	72,88
FeO ^a	4,54	0,82	6,05	7,15	4,77	3,27	2,45	0,70
Na ₂ O	3,55	3,52	3,19	3,13	2,90	3,56	3,31	3,69
Al ₂ O ₃	11,63	11,76	10,57	10,64	11,74	10,62	10,66	11,72
Total	95,97	92,28	92,46	93,13	95,51	92,09	91,78	93,44
H ₂ O *	3,03	6,12	5,96	5,40	3,41	6,28	6,54	5,15
log fO ₂	-13,12	-12,18	-12,18	-12,35	-12,93	-12,22	-12,18	-12,45
X _{Fe} ^(Ir)	0,32	0,11	0,26	0,28	0,31	0,21	0,18	0,11
a _{FeO}	0,075	0,018	0,125	0,126	0,088	0,064	0,049	0,013
RTln a _{FeO}	-27445	-42585	-22026	-21895	-25715	-29073	-31916	-45883

composition initiale	2	3	3	3	3
n° synthèse	de #9	#10	#11	#12	#13
Type	sensors	sensors	sensors	sensors	sensors
K ₂ O	4,30	4,11	4,46	4,19	4,23
SiO ₂	68,69	71,70	75,40	71,32	71,44
FeO ^a	7,46	1,69	1,81	2,63	2,41
Na ₂ O	3,29	3,43	3,70	3,60	3,67
Al ₂ O ₃	10,89	10,72	11,34	10,67	10,74
Total	94,62	91,65	96,71	92,42	92,49
H ₂ O *	4,16	6,65	2,40	6,00	5,94
log fO ₂	-12,66	-12,18	-13,43	-12,18	-12,18
X _{Fe} ^(Ir)	0,31	0,16	0,27	0,19	0,16
a _{FeO}	0,1208	0,0352	0,0329	0,0556	0,0575
RTln a _{FeO}	-22366	-35427	-36141	-30578	-30224

^s : Voir tableau D-1.

* : Teneur en eau mesurée par IRTF.

^a : FeOt= fer ferreux (Fe³⁺ négligé dans les conditions de fO₂ de l'expérience)

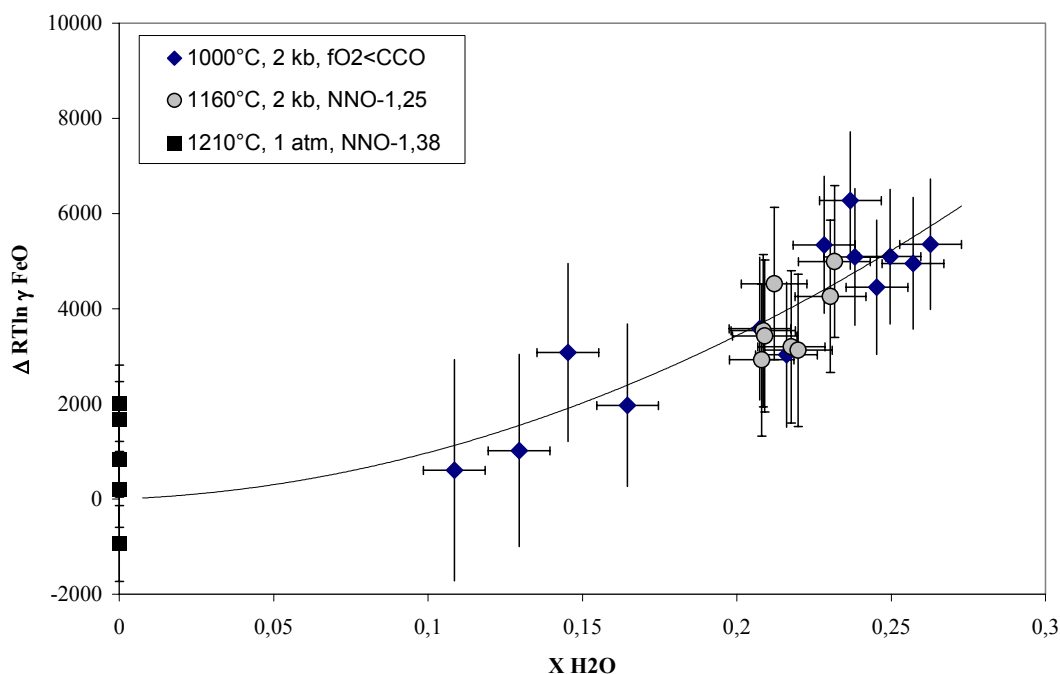


Figure E-5 :

Différence entre les coefficients d'activité mesurés et calculés avec le modèle empirique illustrant l'effet de l'eau sur le coefficient d'activité de FeO^{liq} . Données en joules issues des tableaux E-2, E-3, E-4.

E-II- EFFET DE LA FUGACITE D'OXYGENE A SATURATION D'EAU

E-II-1- Equilibre $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et mesures d'activités

Le tableau E-5 résume les résultats de deux expériences conduites à saturation d'eau à 1000°C, 2 kb, NNO-0.8 et NNO-0.5. Pour les deux expériences, l'iridium a été ajouté sous la forme d'un fil ($d \sim 75 \mu\text{m}$). Outre la $f\text{O}_2$, la durée différencie les deux expériences (Tableau E-1). Dans les deux cas, l'équilibre a été non complètement atteint (voir partie D-, protocole expérimental et atteinte à l'équilibre, figure D-16). Les concentrations en fer en bordure du fil d'iridium étant constante avec le temps ont été utilisées pour le calcul des activités. Tous les produits expérimentaux sont constitués d'un assemblage alliage + verre + bulles (H_2O) excepté l'échantillon #10 pour lequel

des traces de spinelle (magnétite 90%, hercynite 10%) ont été détectées. Les teneurs en fer total varient de 0.6 à 8 %pds. En dessous de $\text{FeO tot} \sim 1.5$ %pds les échantillons sont limpides et ils deviennent noirs pour des teneurs en fer supérieures. Les teneurs en eau à saturation déterminées par différence à 100% varient entre 4.22 et 6.35 %pds alors que les teneurs en eau déterminées par spectrométrie IR indiquent des valeurs comprises entre 5.32 et 4.49 %pds. Ces variations de teneurs en eau sont négativement corrélées à la teneur en fer total. Ce point sera détaillé plus loin dans cette partie. En raison de la perte de Na lors de la pré-synthèse des échantillons, certaines compositions présentent un caractère péralumineux (#6, #7, #8, #10). Les rapports $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ sont compris entre 0.1 et 0.19 et ils varient suivant la $f\text{O}_2$, les teneurs en fer total et le caractère péralumineux du verre. Les variations du rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ sont clairement positivement corrélés avec la teneur en fer pour les échantillons métalumineux. Les relations activité-composition pour FeO et Fe_2O_3 sont illustrées dans les figures E-6 et E-7 respectivement. Sur la figure E-6, on pourra remarquer le comportement de type loi de Henry de FeO. Pour une $f\text{O}_2$ donnée (exp. à NNO-0.8), γ_{FeO} est très légèrement influencé par le caractère péralumineux en ce sens que la présence d'aluminium en excès diminue γ_{FeO} . Cependant, si l'on considère les erreurs associées à chaque point pour les deux séries (8%), il paraît discutable de discerner les deux types de compositions en termes de γ_{FeO} . En revanche, les relation a-X caractérisant les synthèses #9 et #10 conduites à NNO-0.5 présentent un γ_{FeO} significativement plus important que celui caractérisant les expériences à NNO-0.8 et ce, en dépit de leur caractère péralumineux. Ceci va dans le sens d'une corrélation positive entre γ_{FeO} et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$.

Tableau E-5 : Expériences 4 : Compositions expérimentales et calcul des activités

composition initiale ^s	10	2	11	3	14
n° de #1	#2	#3	#4	#5	
Type	sensor témoin	sensor témoin	sensor témoin	sensor témoin	sensor témoin
K ₂ O	4,57	4,53	4,60	4,63	4,29
SiO ₂	73,70	73,20	72,37	72,82	72,10
FeO ^a	0,61	0,98	1,22	1,81	3,12
CaO	0,01	0,00	0,02	0,03	0,02
Na ₂ O	3,70	3,80	3,78	3,40	3,57
Al ₂ O ₃	11,47	11,50	11,48	10,98	10,45
Total	93,63	94,01	93,55	93,79	93,84
H ₂ O sonde *	6,25	5,95	6,35	6,09	6,01
OH ^b	1,35		1,34	1,34	1,26
H ₂ O ^b	3,77		3,91	3,97	4,00
H ₂ O tot ^b	5,12		5,24	5,32	5,26
A/CNK ^c	1,04	1,03	1,03	1,04	1,00
FeO wt% ^d	0,52	0,79	0,97	1,39	2,40
Fe ₂ O ₃ wt% ^e	0,11	0,21	0,28	0,47	0,80
XFe ₂ O ₃ /XFe O	0,09	0,12	0,13	0,15	0,15
X _{Fe} ^(Ir)	0,04	0,055	0,07	0,095	0,12
a _{FeO}	0,013	0,020	0,029	0,048	0,073
RTln a _{FeO}	-45752	-41170	-37412	-32182	-27729
a _{Fe2O3}	0,00003	0,00007	0,00014	0,00039	0,0009
RTln a _{Fe2O3}	-110233	-101069	-93552	-83092	-74187

^s : Voir tableau D-1.

* : Teneur en eau déterminée par différence à la microsonde électronique

^a : Fer total reporté en FeO wt%

^b : Concentrations d'espèces déterminées par IRTF

^c : Indice d'agpaïcité, Al₂O₃ / (Na₂O + K₂O + CaO)

^d : Fer ferreux mesuré reporté en FeO wt%

^e : Fe₂O₃ = (FeO^a-FeO^d)*1.1113.

Tableau E-5 (suite) : Expériences 4 : Compositions expérimentales et calcul des activités

composition initiale ^s	5	6	8	7	8
n° de synthèse	#6	#7	#8	#9	#10
Type	sensor témoin	sensor témoin	sensor témoin	sensor témoin	sensor témoin
K ₂ O	3,79	4,14	4,06	4,45	3,97
SiO ₂	71,16	69,21	68,29	68,38	67,16
FeO ^a	4,65	6,37	7,18	5,43	7,93
CaO	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01
Na ₂ O	3,18	3,32	3,47	3,65	3,51
Al ₂ O ₃	11,10	11,64	11,82	11,71	11,28
Total	93,90	94,70	94,86	93,65	93,37
H ₂ O sonde *	5,01	4,36	4,22	5,10	4,50
OH ^b	1,23	1,06	1,04		
H ₂ O ^b	3,84	3,43	3,46		
H ₂ O tot ^b	5,07	4,49	4,50		
A/CNK ^c	1,19	1,17	1,17	1,08	1,12
FeO wt% ^d	3,68	4,90	5,59	4,00	6,15
Fe ₂ O ₃ wt% ^e	1,08	1,64	1,77	1,59	1,97
XFe ₂ O ₃ /XFeO	0,13	0,15	0,14	0,18	0,15
X _{Fe} (Ir)	0,14	0,16	0,165	0,16	0,17
a _{FeO}	0,099	0,130	0,140	0,184	0,211
RTln a _{FeO}	-24528	-21558	-20846	-17902	-16488
a _{Fe2O3}	0,0028	0,0045	0,0051	0,0072	0,0113
RTln a _{Fe2O3}	-62464	-57121	-55825	-52244	-47436

^s : Voir tableau D-1.

* : Teneur en eau déterminée par différence à la microsonde électronique

^a : Fer total reporté en FeO wt%^b : Concentrations d'espèces déterminées par IRTF^c : Indice d'agpaïcité, Al₂O₃ / (Na₂O + K₂O + CaO)^d : Fer ferreux mesuré reporté en FeO wt%^e : Fe₂O₃ = (FeO^a-FeO^d)*1.1113.

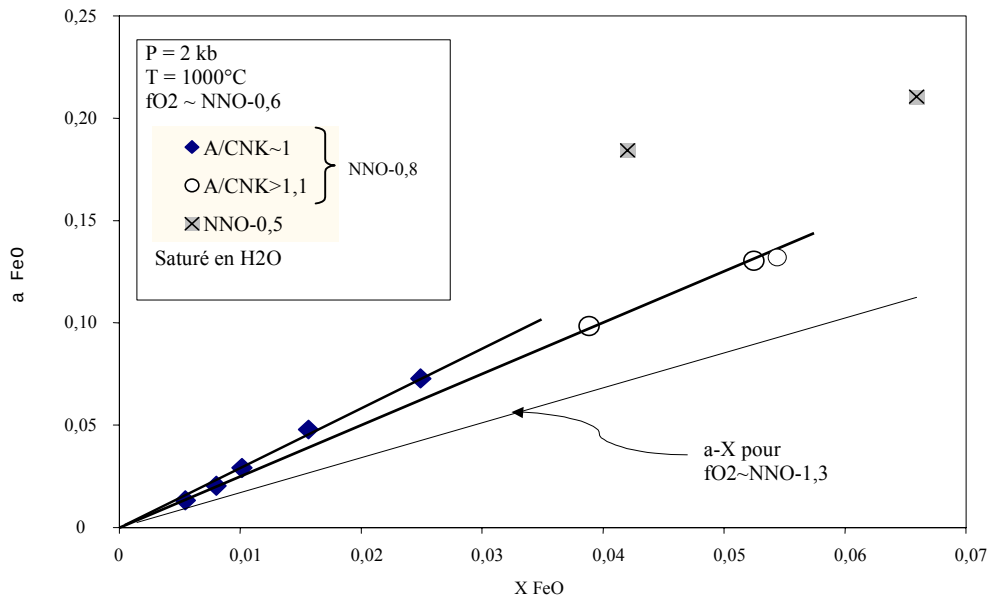


Figure E-6 :
Relation a-X pour FeO. Valeurs tirées du tableau E-5. La ligne en pointillés désigne les relations a-X pour les conditions d'expériences résumées dans le tableau E-3.

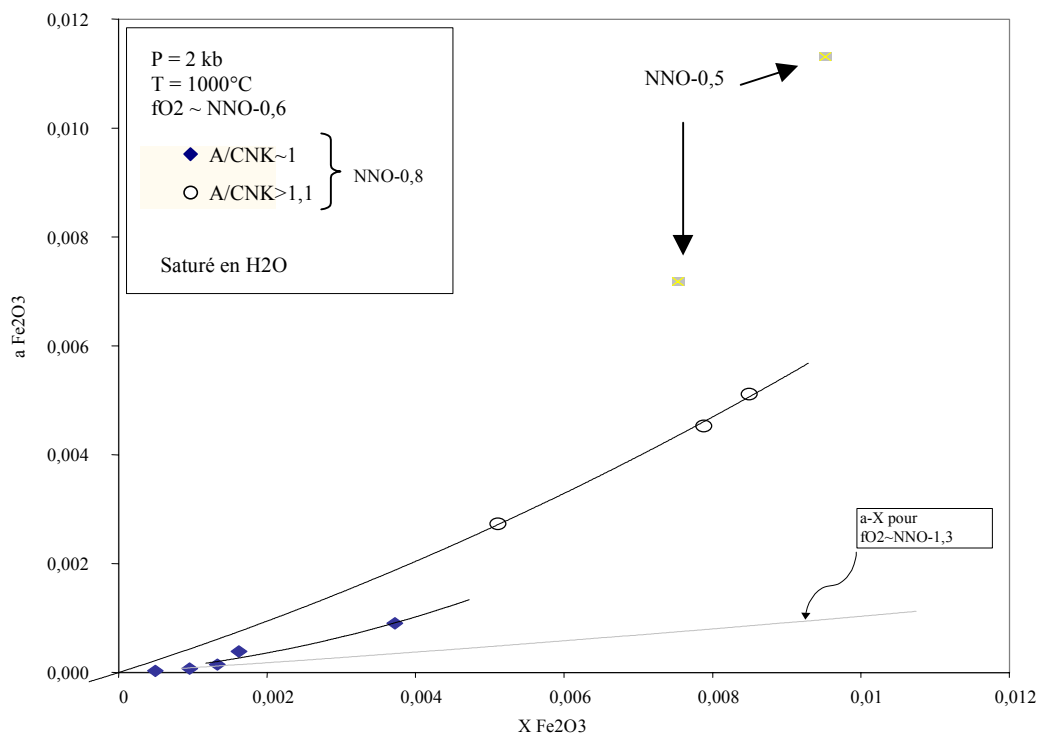


Figure E-7 :
Relation a-X pour Fe_2O_3 . Valeurs tirées du tableau E-5. La ligne en gris désigne les relations a-X pour les conditions d'expériences résumées dans le tableau E-3.

Pour comparaison, une droite représentant les relations a-X en conditions très réductrices (pour les quelles Fe_2O_3 peut être négligé) est aussi tracée en fig.E-6. La déviation positive des données présentées en fig.E-6 par rapport à cette droite de référence marque un effet positif de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ sur γ_{FeO} . Les points définissant les relations a-X pour Fe_2O_3 montrent également une déviation positive par rapport à la courbe (en pointillés) des relations a-X caractérisant les compositions plus fortement réduites (fig.E-7). Aussi, $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ augmente significativement avec le caractère péralumineux du liquide (points carrés en gris, fig.E-7). En clair à saturation d'eau, γ_{FeO} augmente avec $f\text{O}_2$ et diminue avec A/CNK alors que $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ augmente avec $f\text{O}_2$ et A/CNK.

Dans le tableau E-6, sont tabulés les résultats d'une expérience conduite à saturation d'eau, 1000°C, 2 kb, pour des conditions de $f\text{O}_2$ égale à NNO+1.4. L'iridium est ajouté sous la forme de poudre si bien que chaque capsule a été doublée (sensor et témoin). En raison des conditions oxydantes, les teneurs en fer de l'alliage Fe-Ir sont faibles. Pour les expériences réalisées en conditions plus oxydantes, les teneurs en fer de l'alliage n'ont pu être déterminées par microsonde électronique. Cette expérience indique donc la limite supérieure en terme de $f\text{O}_2$ de l'utilisation de la microsonde électronique pour la détermination des compositions des alliages Fe-Ir. Les teneurs en fer du liquide varient dans la gamme 0.4 à 2.9 %pds de saturation du liquide en un spinelle très riche en constituant magnétite est intercepté (tableau E-6). Parmi les échantillons saturés en spinelle, deux présentent un caractère péralumineux. L'« effet péralumineux » du liquide est visible sur la teneur en Al_2O_3 du spinelle qui passe de 1.8 à 2.9 %pds alors que Al/Na+K passe de 1.07 à 1.16. Comme dans le cas du tableau E-5, les teneurs en eau déterminées par spectrométrie IR sont plus faibles que celles déterminées par différence à 100% et sont corrélées négativement avec les teneurs en fer total. En raison des conditions oxydantes (NNO+1.4), les rapports $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ sont plus importants que ceux présentés dans les tableaux précédents. Ils varient de façon importante de 0.15 à 0.45 avec l'augmentation de la teneur en fer total comme nous l'avons déjà observé en partie III (Gaillard et al., 2001). Lorsque la magnétite est présente, un bilan de masse sur FeO et Fe_2O_3 est utilisé (voir D-Analyses du fer ferreux). Les échantillons peralumineux présentent un rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ inférieur à celui des échantillons métalumineux pour une teneur en fer comparable. Dans la figure E-8, les relations a-X pour FeO peuvent être approximés par une loi de Henry (série métalumineuse). Comme pour l'expérience précédemment décrite, γ_{FeO} est légèrement plus faible pour la composition péralumineuse que pour la

composition métallumineuse. La ligne en pointillé dans la figure E-8 représente les relations a-X caractérisant les compositions hydratées sans Fe₂O₃. L'écart positif des données à cette courbe de référence est cette fois ci très marqué avec γ_{FeO} de l'ordre de 7. La figure E-9 illustre les relations a-X pour Fe₂O₃. La distinction entre comportement métallumineux et péralumineux est moins visible que dans le cas de la figure E-7. En comparaison avec la ligne de référence en pointillés, les relations a-X pour Fe₂O₃ présentent une forte déviation positive.

Tableau E-6 : Expérience 5 : Compositions expérimentales et calcul des activités

composition initiale ^s	1	10	3	12	13	5
n° de synthèse	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Type	sensor	sensor	sensor	sensor	sensor	sensor
K ₂ O	4,75	4,56	4,57	4,41	4,37	4,39
SiO ₂	73,46	72,80	72,01	72,33	72,25	70,96
FeO ^a	0,44	0,77	1,71	2,20	2,71	2,86
CaO	0,01	0,06	0,00	0,01	0,03	0,02
Na ₂ O	3,66	3,48	3,55	3,42	2,93	3,03
Al ₂ O ₃	10,90	11,25	11,46	10,54	10,45	11,83
Total	93,21	92,92	93,31	92,91	92,73	93,08
H ₂ O *	6,68	6,97	6,58	6,97	7,15	6,80
Al/N+K	0,98	1,05	1,06	1,01	1,09	1,22
XFe (Ir)	0,01	0,01	0,03	0,03	0,04	0,03
<i>Magnetite</i>						
FeO					90,25	89,24
Al ₂ O ₃					1,79	3,01
Total					92,25	92,78
a _{FeO}	0,01	0,04	0,07	0,09	0,11	0,10
RTln a _{FeO}	-45100	-35481	-28449	-25686	-23698	-24465
a _{Fe2O3}	0,0003	0,0019	0,0072	0,0121	0,0177	0,0153
RTln a _{Fe2O3}	-85508	-66269	-52207	-46679	-42703	-44237

^s : Voir tableau D-1.

* : Teneur en eau déterminée par différence à la microsonde électronique.

** : Teneur en eau déterminée par IRTF.

^a : Fer total du verre reporté en FeO wt%.

^b : Fer ferreux reporté en FeO wt%. Mesuré pour les échantillons témoins.

^c : Fer ferreux du verre calculé par bilan de masse.

^d : Fe₂O₃ = (FeO^a-FeO^b)*1.1113.

^e : Activité calculées par équilibre magnétite liquide. Les autres activités sont calculées par équilibre métal-liquide (voir tableau D-6 pour comparaison des deux méthodes).

Tableau E-6 (suite) : Expérience 5 : Compositions expérimentales et calcul des activités

composition initiale ^s	1	10	3	12	13	5
n° de synthèse	#7	#8	#9	#10	#11	#12
Type	témoin	témoin	témoin	témoin	témoin	témoin
K ₂ O	4,78	4,51	4,61	4,44	4,38	4,25
SiO ₂	73,61	72,80	71,90	72,29	72,15	71,18
FeO ^a	0,41	0,82	1,86	2,42	2,93	2,97
CaO	0,02	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02
Na ₂ O	3,72	3,65	3,60	3,48	3,17	3,18
TiO ₂	0,01	0,01	0,00	0,03	0,00	0,02
Al ₂ O ₃	11,16	11,48	11,49	10,76	10,68	11,43
MgO	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02
Total	93,73	93,30	93,46	93,44	93,64	93,07
H ₂ O *	6,05	6,20	6,40	6,38	6,45	6,81
Al/N+K	0,99	1,05	1,05	1,02	1,07	1,16
FeO wt% bulk ^b	0,34	0,60	1,13	1,35	2,00	3,09
Fe ₂ O ₃ wt%	0,12	0,25	0,81	1,19	2,42	4,35
FeO %liq ^c	0,34	0,60	1,13	1,35	1,68	1,93
Fe ₂ O ₃ %liq ^d	0,12	0,25	0,81	1,19	1,68	1,16
XFe ₂ O ₃ /XFeO	0,15	0,19	0,32	0,40	0,45	0,27
H ₂ O mol ^{**}	4,04	3,98	3,95	3,99		
OH ^{**}	1,50	1,45	1,31	1,24		
H ₂ O total ^{**}	5,54	5,43	5,26	5,23		
<i>Magnétite</i>						
FeO					88,85	87,93
Al ₂ O ₃					1,82	2,94
Total					91.16	91.56
a FeO ^e					0,11	0,10
RTln a FeO ^e					-23548	-24862
a Fe ₂ O ₃ ^e					0,0218	0,014
RTln a Fe ₂ O ₃ ^e					-42403	-45031

^s : Voir tableau D-1.

* : Teneur en eau déterminée par différence à la microsonde électronique.

** : Teneur en eau déterminée par IRTF.

^a : Fer total du verre reporté en FeO wt%.^b : Fer ferreux reporté en FeO wt%. Mesuré pour les échantillons témoins.^c : Fer ferreux du verre calculé par bilan de masse.^d : Fe₂O₃ = (FeO^a-FeO^b)*1.1113.^e : Activité calculées par équilibre magnétite liquide. Les autres activités sont calculées par équilibre métal-liquide (voir tableau D-6 pour comparaison des deux méthodes).

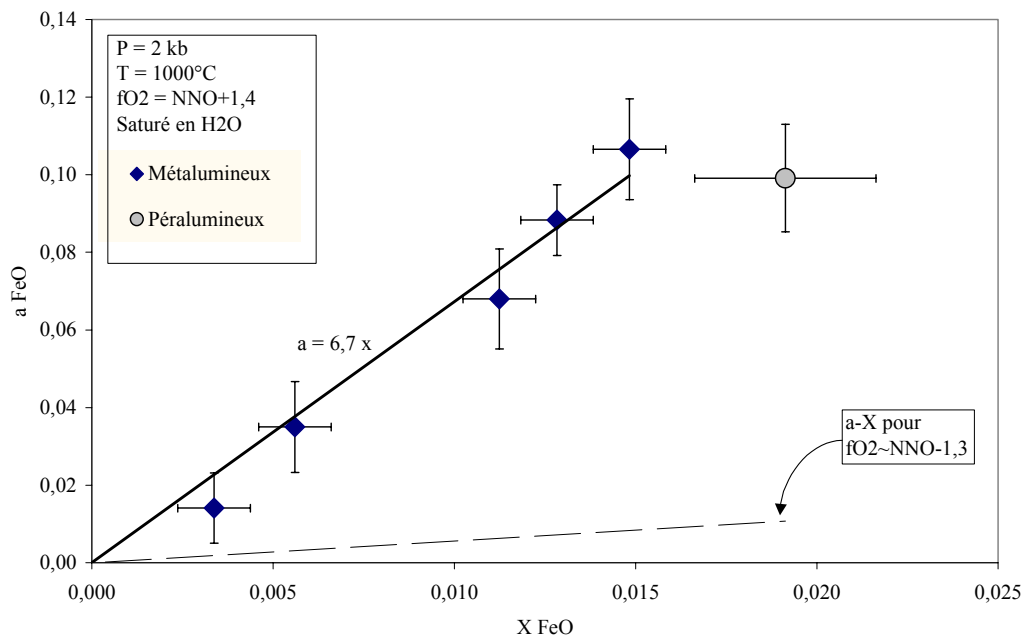


Figure E-8 :

Relation $a-X$ pour FeO. Valeurs tirées du tableau E-6. La ligne en pointillés désigne les relations $a-X$ pour les conditions d'expériences résumées dans le tableau E-3.

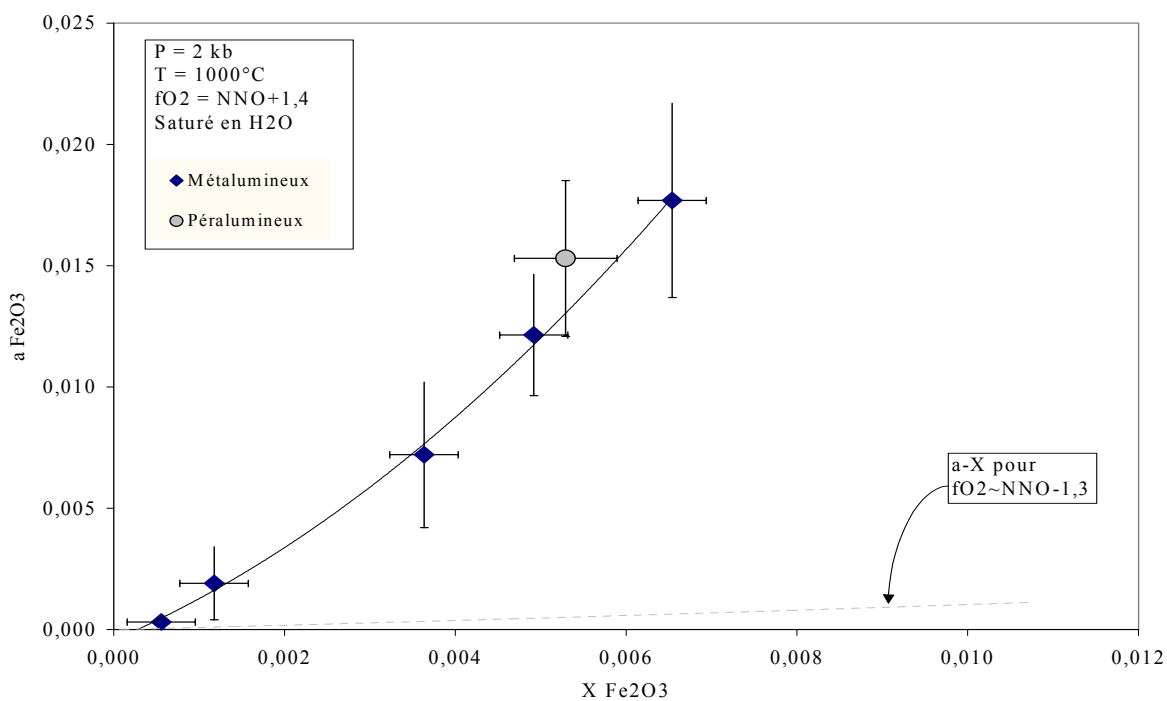


Figure E-9 :

Relation $a-X$ pour Fe_2O_3 . Valeurs tirées du tableau E-6. La ligne en gris désigne les relations $a-X$ pour les conditions d'expériences résumées dans le tableau E-3.

E-II-2- Effet du fer sur la solubilité de l'eau

Sur la figure E-10, les teneurs en eau à saturation pour les expériences résumées dans le tableau E-5 sont tracées en fonction de la teneur en fer total. Les données obtenues par différence à 100% de l'analyse par microsonde électronique et les données obtenues par spectrométrie infrarouge (IRTF) montrent un bon accord excepté aux faibles teneurs en fer. Les deux méthodes indiquent que la solubilité de H₂O totale décroît de façon significative avec la teneur en fer. Dans le détail, les données IRTF montrent que la concentration de l'espèce OH est affectée de façon plus importante que l'espèce H₂O moléculaire (voir tableau E-5). Les données de solubilité de l'eau du tableau E-6 (NNO+1.4) sont représentées sur la figure E-11. D'un point de vue quantitatif, les teneurs en eau déterminées par différence à 100% montrent un accord peu satisfaisant avec les valeurs obtenues par IRTF. D'un point de vue qualitatif, les teneurs en eau déterminées par microsonde électronique augmentent avec la teneur en fer alors que les teneurs déterminées par IRTF montrent une tendance inverse (comparer avec la fig. E-10). Comme pour les résultats du tableau E-5, les teneurs en OH décroissent fortement alors que les teneurs en H₂O moléculaires restent constantes lorsque augmente la teneur en fer. Bien que correspondant à des conditions redox différentes et à des rapports Fe³⁺/Fe²⁺ différents, les résultats décrits dans les figures E-10 et E-11 montrent une tendance similaire de diminution de la solubilité d'H₂O avec l'augmentation de la teneur en fer. Dans le détail, il convient de savoir si cette décroissance exprimée en % poids a une signification en terme de fractions molaires et de déterminer si le fer ferreux et le fer ferrique sont impliqués de façon différentes dans cette relation entre solubilité d'H₂O et teneur en fer. Comme en témoigne la figure E-12, il apparaît que la présence de fer ferrique soit l'unique facteur à l'origine de la diminution de la solubilité d'H₂O. La figure E-12 montre, en termes de fractions molaires d'oxydes, une étroite corrélation négative entre teneur en OH et proportion de fer ferrique.

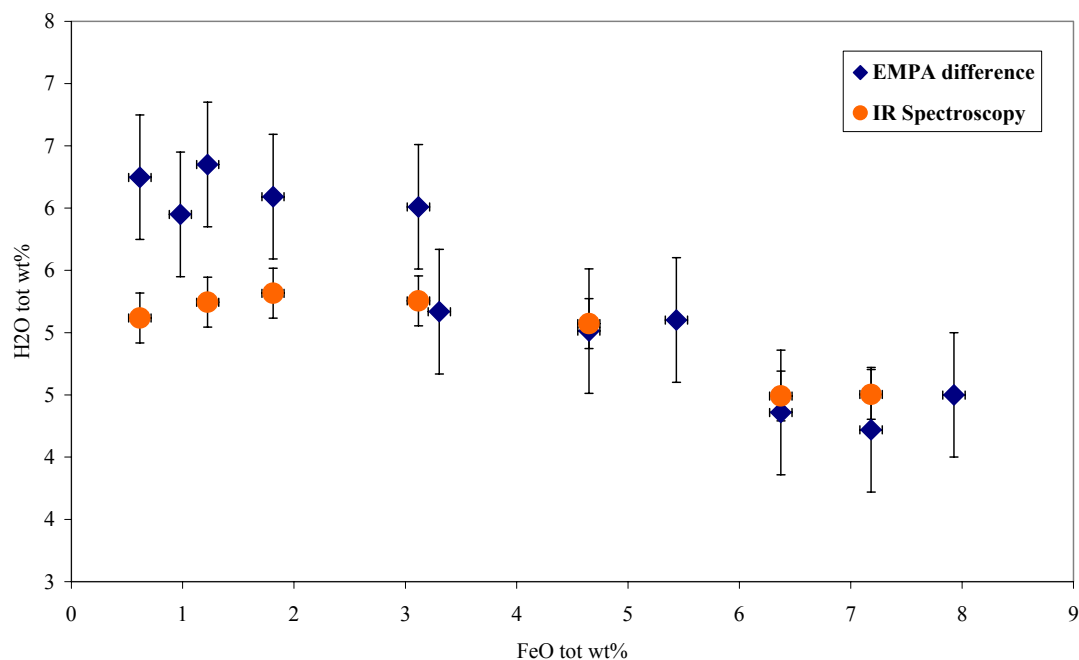


Figure E-10 : Effet du fer sur la solubilité de l'eau. Données IRTF et microsonde électronique. T= 1000°C, P= 2Kb, NNO-0.8 et NNO-0.5. (Données dans le tableau E-5)

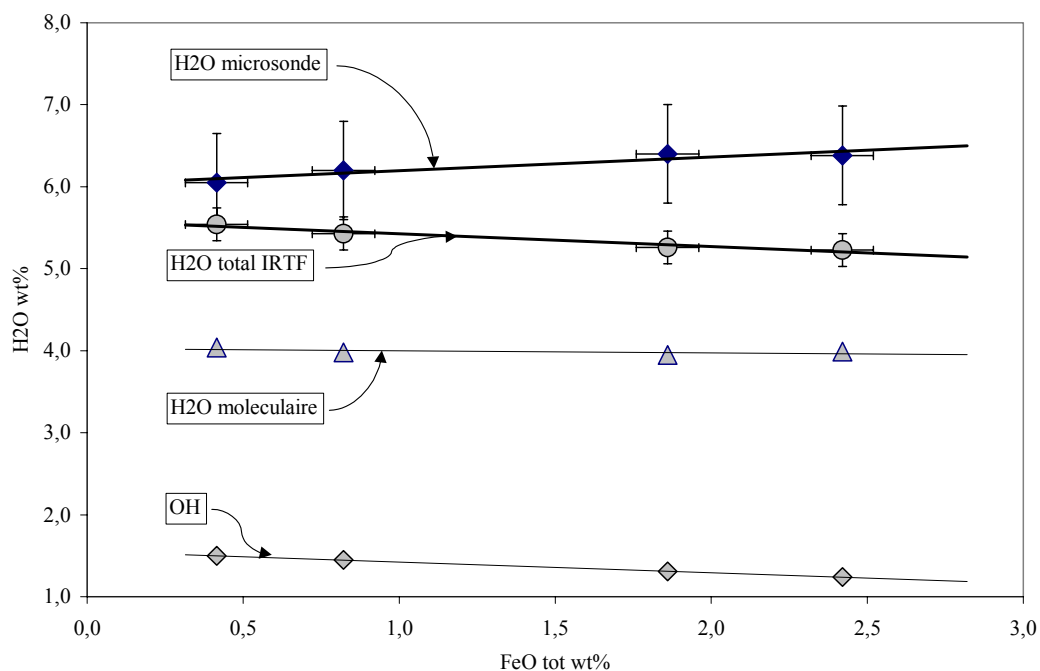


Figure E-11 :
Effet du fer sur la solubilité de l'eau. Données IRTF et microsonde électronique. T= 1000°C, P= 2Kb, NNO+1.4. (Données dans le tableau E-6).

Chose remarquable, pour les deux expériences (NNO-0.6 et NNO+1.4) les points s'alignent suivant une même tendance présentant un pente comprise entre 1.5 et 2 et ce, indépendamment des teneurs en fer total et rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Il apparaît alors que la présence de Fe^{3+} semble la cause de la diminution de la solubilité de l'eau et plus particulièrement des groupements OH.

Pour résumer, nous venons de démontrer que :

- 1- L'addition de fer ferrique n'a pas d'effet mesurable sur la solubilité d' H_2O moléculaire, mais en revanche diminue la solubilité des groupements OH dissous dans des proportions de l'ordre de 1 pour 1 (1 Fe^{3+} pour 1 OH^-).
- 2- Cette effet du fer ferrique est indépendant de la teneur en fer total et du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans le domaine de composition étudié.

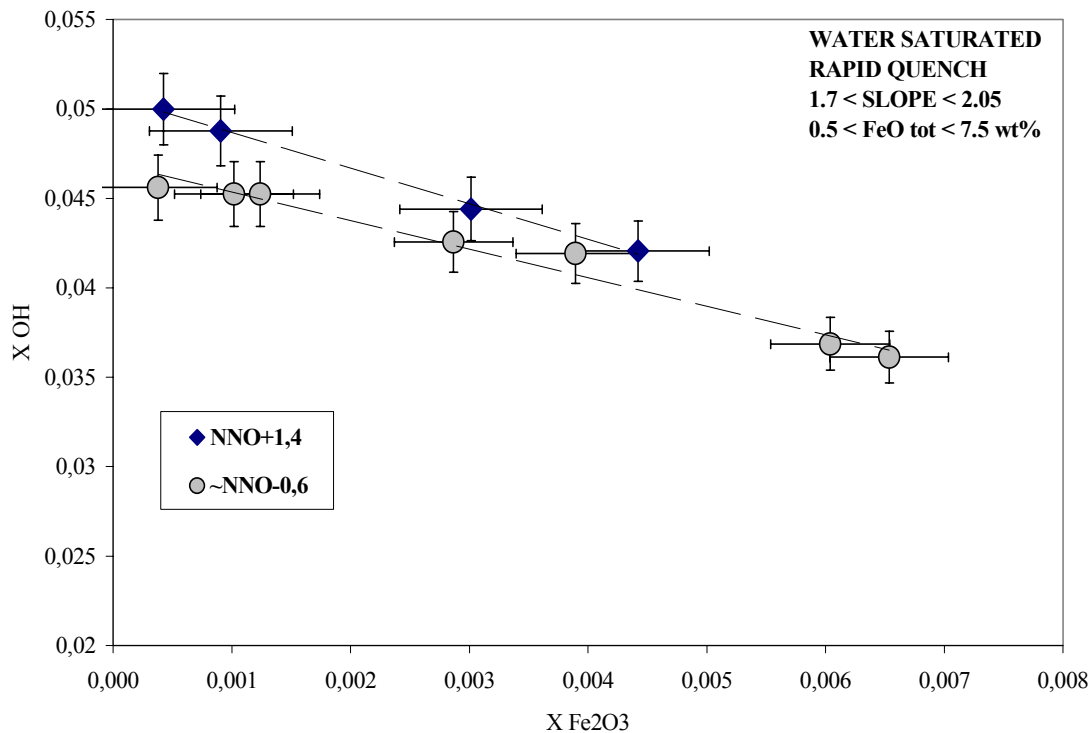


Figure E-12 :

Corrélation Fe^{3+} -OH pour 2 séries d'expériences conduites à 2 $f\text{O}_2$ différentes, 1000°C, 2Kb. (Données dans les tableaux E-5 et E-6)

E-III- EFFET DE L'EAU A FUGACITE D'OXYGENE INTERMEDIAIRE

Pour déterminer l'effet de l'eau dans des conditions redox intermédiaires, ont été réalisées deux séries expériences, dont les résultats sont résumés dans les tableaux E-7 et E-8. Ces expériences ont été conduites à 950-1000°C, 2 Kb et à des fO_2 voisine à inférieure à NNO ($NNO+0.2$ et $NNO-0.2$ à saturation en eau). Pour la série conduite à 950°C (tableau E-8), les activités sont calculées par équilibres magnétite-liquide alors que la série conduite à 1000°C (tableau E-9), la technique d'équilibre alliage-liquide a été utilisée. Dans les deux séries, la teneur en eau varie à fH_2 constante impliquant des changements de fO_2 . Dans les tableaux E-7 et E-8 ces changements de fO_2 sont tabulés et présentent un maximum de 2 unité log pour des changements de teneur en eau allant de 5.3 à un peu moins de 1 %pds. Les rapports Fe^{3+}/Fe^{2+} des liquides sont sensibles à ces variations de fO_2 . Ils varient de ~ 0.2 à ~ 0 dans la gamme de fO_2 concernée. Dans le tableau E-8 (950°C, 2 Kb), la saturation en magnétite est atteinte pour FeO tot ~ 1.4 %pds à 4.5 %pds H_2O . Pour les teneurs en eau plus faibles, les teneurs en fer total du liquide à saturation de magnétite restent constantes. Ceci implique que la diminution de teneur en eau et la diminution de la fO_2 associée se compensent exactement gardant ainsi la même valeur de teneur en fer total au liquidus de la magnétite. Cependant, la teneur en Al_2O_3 de la magnétite augmente à mesure que la fO_2 diminue. Donc, la constance de la teneur en fer du liquide n'implique en aucun cas la constance des termes d'activités d'espèces ferrières puisqu'un terme d'activité d' Al_2O_3 (ou plutôt $FeAl_2O_4$) doit être pris en compte. Dans la figure E-13, les effets de l'eau sur γ_{FeO} calculés par les équilibres magnétite-liquide et alliage-liquide sont illustrés. Premièrement, on observera le bon accord entre les valeurs calculées par les deux méthodes. Deuxièmement, l'addition d'eau dans ces conditions a pour effet de légèrement diminuer γ_{FeO} . Cependant, il convient de discuter les incertitudes marquées par les barres d'erreurs de la figure E-13. Ces barres d'erreurs sont importantes en raison (1) des incertitudes liées aux calculs de la fO_2 pour les différentes teneurs en eau, (2) aux faibles teneurs en fer du liquide impliquant une maximisation des incertitudes quant à la détermination de FeO et Fe_2O_3 %pds et au calcul des proportions de FeO et de Fe_2O_3 du liquide lorsque la magnétite est présente (voir tableau E-8). Une fois ces barres d'erreurs prises en compte, les données de la figure E-13 traduisent soit une indépendance soit une corrélation négative γ_{FeO} - teneur en eau. Ces résultats contrastent avec l'effet positif de l'eau sur γ_{FeO}

clairement identifié pour des fO_2 très faibles (fig.E-5). Pour les expériences détaillées dans la fig.E-13, teneur en eau et fO_2 varient de façon simultanée et dans une gamme qui modifie fortement les proportions Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Tableau E-7 : Expérience 6 : Compositions expérimentales et calcul des activités

composition initiale ^s	2	2	2	2	2	2	2	2	2
n° de synthèse	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9
Type	sensor	témoin	sensor	témoin	sensor	témoin	témoin	sensor	témoin
SiO ₂	70,51	70,31	74,96	73,56	74,80	74,56	75,31	72,29	72,43
FeO ^a	1,09	1,09	1,01	1,08	0,90	0,95	0,63	1,24	1,30
Na ₂ O	3,48	4,05	3,98	3,81	3,96	3,91	4,09	3,74	3,88
K ₂ O	4,55	4,59	4,79	4,76	4,82	4,78	5,10	4,76	4,85
Al ₂ O ₃	11,48	11,61	12,08	11,89	11,97	11,96	12,43	11,73	11,71
MgO	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00
CaO	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01
TiO ₂	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01
Total	91,15	91,67	96,86	95,13	96,49	96,19	97,58	93,79	94,19
H ₂ O *	6,19	5,80	1,90	3,20	2,18	2,41	1,36	4,21	3,91
H ₂ O **	5,33	5,28	2,06	2,80	2,05	2,27	1,05	3,91	3,78
FeO wt% ^b		0,80		0,85		0,84	0,59		1,05
Fe ₂ O ₃ wt% ^c		0,32		0,26		0,12	0,04		0,27
XFe ₂ O ₃ /XFeO		0,18		0,14		0,07	0,03		0,11
log fO_2	-10,49	-10,49	-11,99	-11,47	-12,00	-11,88	-12,71	-10,77	-10,80
X Fe (Ir) ^d	0,05		0,19		0,20		0,26		0,09
a _{FeO}	0,036		0,067		0,075	0,069	0,068	0,053	
RTln a _{FeO}	-35127		-28314		-27344	-28350	-28462	-31165	
a _{Fe₂O₃}	0,00045		0,00029		0,00033	0,0003	0,0001	0,0007	
RTln a _{Fe₂O₃}	-81600		-86310		-84460	-84970	-95308	-77098	

^s : Voir tableau D-1.

* : Teneur en eau déterminée par différence à la microsonde électronique.

** : Teneur en eau déterminée par IRTF.

^a : Fer total reporté en FeO wt%.

^b : Fer ferreux reporté en FeO wt%. Mesuré pour les échantillons témoins.

^c : $Fe_2O_3 = (FeO^a - FeO^b) * 1.1113$.

^d : Les valeurs X Fe (Ir) sont mesuré pour les échantillons sensors et pour certains échantillons témoins

Tableau E-8 : Expérience 7 : Compositions expérimentales et calcul des activités

composition initiale	2	2	2	2
n° de synthèse	#1	#2	#3	#4
Type	témoin	témoin	témoin	témoin
K ₂ O	4,73	4,91	4,85	4,93
SiO ₂	73,73	74,67	75,80	77,06
FeO ^a	1,11	1,12	1,17	1,00
CaO	0,06	0,01	0,01	0,10
Na ₂ O	3,62	3,64	3,85	3,83
Al ₂ O ₃	12,13	12,16	12,40	12,41
MgO	0,01	0,01	0,01	0,01
Total	95,39	96,51	98,09	99,33
H ₂ O [*]	4,23	3,25	1,87	0,78
H ₂ O ^{**}	4,16	2,70	1,23	0,85
FeOwt% ^b	0,80	0,92	1,05	0,95
Fe ₂ O ₃ wt% ^c	0,34	0,22	0,14	0,06
XFe ₂ O ₃ /XFeO	0,19	0,11	0,06	0,03

Tableau E-8 : Expérience 7 : Compositions expérimentales et calcul des activités (suite)

composition initiale	2	2	2	2
n° de synthèse	#5	#6	#7	#8
Type	sensor	sensor	sensor	sensor
<i>Verre</i>				
K ₂ O	4,73	4,90	5,15	5,06
SiO ₂	73,86	76,04	77,25	75,76
FeO ^a	1,40	1,36	1,33	1,35
CaO	0,02	0,03	0,07	0,05
Na ₂ O	3,52	3,60	3,63	3,70
Al ₂ O ₃	11,59	11,85	12,12	11,97
MgO	0,01	0,01	0,01	0,01
Total	95,13	97,78	99,57	97,90
H ₂ O [*]	4,46	2,14	0,58	2,04
H ₂ O ^{**}	4,22	1,78	0,79	1,10
FeO wt% ^d	1,01	1,19	1,25	1,24
Fe ₂ O ₃ wt% ^d	0,44	0,19	0,09	0,12
XFe ₂ O ₃ /XFeO ^d	0,19	0,07	0,03	0,04
<i>Magnétite</i>				
K ₂ O	0,06	0,04	0,05	0,00
SiO ₂	0,18	0,00	0,00	0,00
FeO	89,39	88,24	84,78	88,33
CaO	0,00	0,01	0,00	0,00
Na ₂ O	0,02	0,09	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	1,94	2,77	4,39	3,15
MgO	0,05	0,00	0,00	0,00
Total	91,64	91,16	89,21	91,48
a _{Fe3O4}	0,94	0,91	0,88	0,91
log fO ₂	-10,10	-11,21	-11,60	-11,45
a _{Fe} ^e	0,000270	0,001465	0,002636	0,002118
a _{FeO}	0,0668	0,1011	0,1161	0,1108
RTln a _{FeO}	-27515	-23305	-21898	-22369
a _{Fe2O3}	0,00126	0,00080	0,00068	0,00073
RTln a _{Fe2O3}	-67880	-72454	-74205	-73391

^S : Voir tableau D-1.

^{*} : Teneur en eau déterminée par différence à la microsonde électronique.

^{**} : Teneur en eau déterminée par IRTF.

^a : Fer total du verre reporté en FeO wt%.

^b : Fer ferreux reporté en FeO wt%. Mesuré pour les échantillons témoins (dépourvus de magnétite).

^c : Fe₂O₃ = (FeO^a-FeO^b)*1.1113.

^d : Calculés à partir des données témoins.

^e : Calculées à partir de l'équilibre magnétite-liquide.

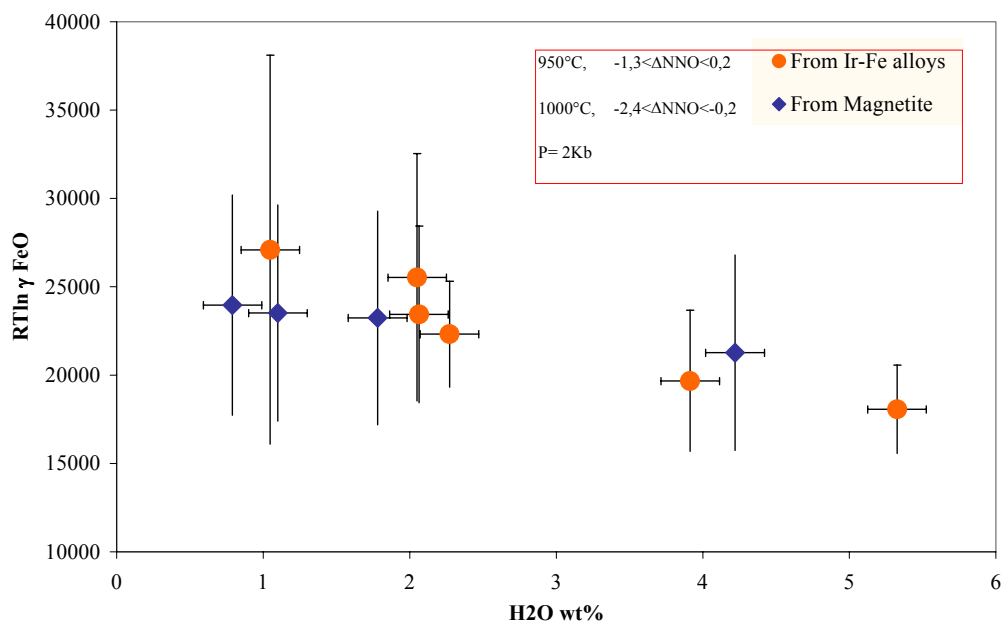


Figure B-13 :

Effet de l'eau sur les propriétés thermodynamiques de FeO à fugacité d'oxygène intermédiaire.
Données dans les tableaux B-7 et B-8.

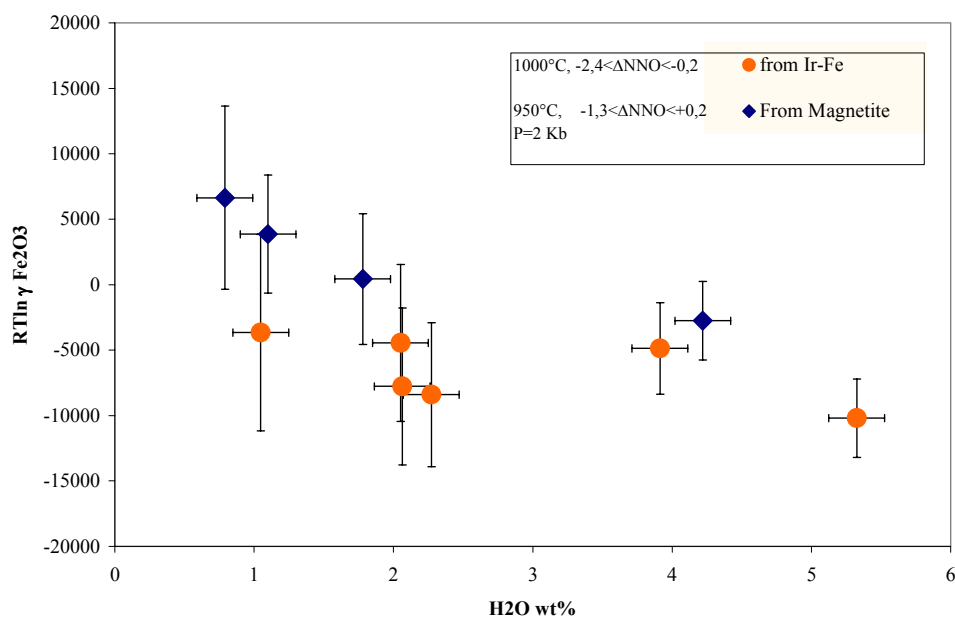


Figure B-14 :

Effet de l'eau sur les propriétés thermodynamiques de Fe₂O₃ à fugacité d'oxygène intermédiaire.
Données dans les tableaux B-7 et B-8.

Egalement, les incertitudes importantes montrées en fig.E-13 impliquent que des conclusions sur un effet de l'eau qui serait fonction de la fO_2 seraient prématurées. La figure E-14 illustre la relation $\gamma_{Fe_2O_3}$ - teneur en eau. Les barres d'erreurs sont là aussi importantes. Néanmoins, et contrairement à ce qui était observé pour FeO, on note une diminution significative de $\gamma_{Fe_2O_3}$ lorsque augmente la teneur en eau. On pourra également noter le bon accord entre les données obtenues par équilibres magnétite-liquide et alliage-liquide.

E-IV- ACTIVITE DU FER A SATURATION EN HEMATITE- EFFET DE L'EAU ET DU CALCIUM

L'effet de l'eau à haute fO_2 a été déterminé par deux d'expériences conduites en conditions anhydres à 1 atm, 1245 et 1300°C (tableau E-9) et une en conditions de saturation en eau à 2 kb, 1160°C (tableau E-10). Les expériences ont été réalisées en conditions très oxydantes : air pour les expériences à 1 atm et NNO+4,9 pour l'expérience à 2 kb. Comme il est dit plus haut dans cette partie, les conditions très oxydantes empêchent l'utilisation des alliages Ir-Fe pour déterminer les activités du fer. Pour déterminer ces valeurs d'activités, nous avons provoqué la saturation en hématite en dopant les compositions métallumineuses de départ en fer excepté pour l'échantillon #1 du tableau E-10. Ce faisant, nous perdons la possibilité de faire varier les teneurs en fer dans le liquide. Nous avons alors décidé d'ajouter quelques échantillons dont les compositions contenaient du calcium en substitution aux alcalins, préservant ainsi le caractère métallumineux du liquide ($Ca^{2+} = K^+ + Na^+$, jusque 2.5 %pds CaO pour les expériences à 1 atm (tableau E-9) et 1.7 %pds CaO pour les expériences conduites à 2 kb, (tableau E-10)).

Tableau E-9 : Expériences 8 : Compositions expérimentales et calcul des activités :

composition initiale ^s	c	d	2	a	d	c	2
n° de synthèse	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
Type	sensor témoin	sensor témoin	sensor témoin	sensor témoin	sensor témoin	sensor témoin	sensor témoin
K ₂ O	4,08	3,62	4,65	3,18	3,59	4,15	4,63
SiO ₂	75,14	72,91	75,03	70,22	73,26	75,29	75,18
FeO ^a	3,85	4,28	3,15	3,77	3,23	2,74	2,45
CaO	0,84	1,63	0,01	2,50	1,78	0,85	0,02
Na ₂ O	3,03	2,93	3,40	3,43	2,96	3,14	3,48
TiO ₂	0,01	0,02	0,00	0,02	0,03	0,01	0,00
Al ₂ O ₃	11,56	12,78	11,93	14,93	13,08	11,86	12,19
MgO	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
Total	98,77	98,24	98,20	98,19	98,05	98,17	98,09
FeO ^b	0,77	1,07	0,73	0,78	0,68	0,54	0,52
Fe ₂ O ₃ ^c	3,42	3,57	2,69	3,32	2,83	2,43	2,14
XFe ₂ O ₃ /Fe O	2,00	1,50	1,65	1,90	1,87	2,01	1,83
<i>Hématite</i>							
K ₂ O	0,06	0,06	0,09	0,03	0,03	0,09	0,05
SiO ₂	0,29	0,55	0,65	0,27	0,18	0,59	0,30
FeO ^a	84,75	82,77	83,39	82,09	82,28	84,01	83,94
CaO	0,02	0,04	0,02	0,08	0,02	0,01	0,00
Na ₂ O	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,03	0,05
TiO ₂	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,05
Al ₂ O ₃	3,56	4,78	3,96	6,24	5,16	3,82	3,95
MgO	0,01	0,02	0,01	0,03	0,00	0,01	0,01
Total	88,88	88,30	88,28	88,84	87,76	88,64	88,41
a _{FeO} ^d	0,028	0,028	0,028	0,017	0,017	0,017	0,017
RTln a _{FeO} ^d	-46643	-46861	-46722	-51664	-51506	-51284	-51306
a _{Fe₂O₃} ^d	0,135	0,130	0,133	0,096	0,099	0,102	0,102
RTln a _{Fe₂O₃} ^d	-26234	-26670	-26391	-29533	-29218	-28772	-28817
a _{Al₂O₃}	0,0061	0,0099	0,0074	0,0117	0,0091	0,0057	0,0060
RTln a _{Al₂O₃}	-66672	-60399	-64164	-56137	-59376	-65295	-64610

^s : Voir tableau D-1.^a : Fer total reporté en FeO wt%.^b : Fer ferreux reporté en FeO wt%.^c : Fe₂O₃ = (FeO^a-FeO^b)*1.1113.

^d : Calculées à partir de l'équilibre hématite-liquide.

Tableau E-10 : Expérience 9 : Compositions expérimentales et calcul des activités

composition initiale ^s	2	2	2	2	c	d
n° de synthèse	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Type	sensor témoin	sensor témoin	sensor témoin	sensor témoin	sensor témoin	sensor témoin
K ₂ O	4,53	4,48	4,56	4,50	3,89	3,44
SiO ₂	71,41	70,83	70,82	70,83	70,71	69,75
FeO ^a	2,00	2,99	2,96	2,99	2,87	2,68
CaO	0,07	0,05	0,02	0,00	0,79	1,66
Na ₂ O	3,30	3,26	3,15	3,19	2,92	2,80
TiO ₂	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	10,96	10,89	10,80	10,80	10,97	11,81
MgO	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01
Total	92,31	92,57	92,36	92,34	92,17	92,19
H ₂ O*	6,21	5,97	6,23	6,46	6,39	5,98
FeO ^b	0,60	0,70	0,72	0,73	0,84	0,85
Fe ₂ O ₃ ^c	1,55	2,55	2,49	2,51	2,26	2,03
XFe ₂ O ₃ /XFeO	1,16	1,64	1,56	1,55	1,21	1,08
<i>Hématite</i>						
K ₂ O		0,09	0,04	0,11	0,04	0,09
SiO ₂		0,12	0,08	0,18	0,09	0,04
FeO ^a		85,32	86,45	85,24	86,38	86,40
CaO		0,04	0,02	0,08	0,04	0,00
Na ₂ O		0,08	0,00	0,03	0,00	0,07
TiO ₂		0,02	0,04	0,03	0,06	0,04
Al ₂ O ₃		1,60	1,69	1,66	1,93	2,69
MgO		0,01	0,00	0,00	0,01	0,00
Total		87,28	88,42	87,38	88,60	89,34
a _{FeO} ^d		0,032	0,032	0,032	0,031	0,028
RTln a _{FeO} ^d		-41767	-41779	-41778	-41820	-41945
a _{Fe2O3} ^d		0,070	0,069	0,070	0,069	0,068
RTln a _{Fe2O3} ^d		-31677	-31702	-31699	-31783	-32033
a _{Al2O3} ^d		0,0009	0,0010	0,0010	0,0012	0,0021
RTln a _{Al2O3} ^d		-82670	-82801	-79916	-73203	-83591

^s : Voir tableau D-1.

* : Teneur en eau déterminée par différence à la microsonde électronique.

^a : Fer total reporté en FeO wt%.^b : Fer ferreux reporté en FeO wt%.^c : Fe₂O₃ = (FeO^a-FeO^b)*1.1113.^d : Calculées à partir de l'équilibre hématite-liquide.

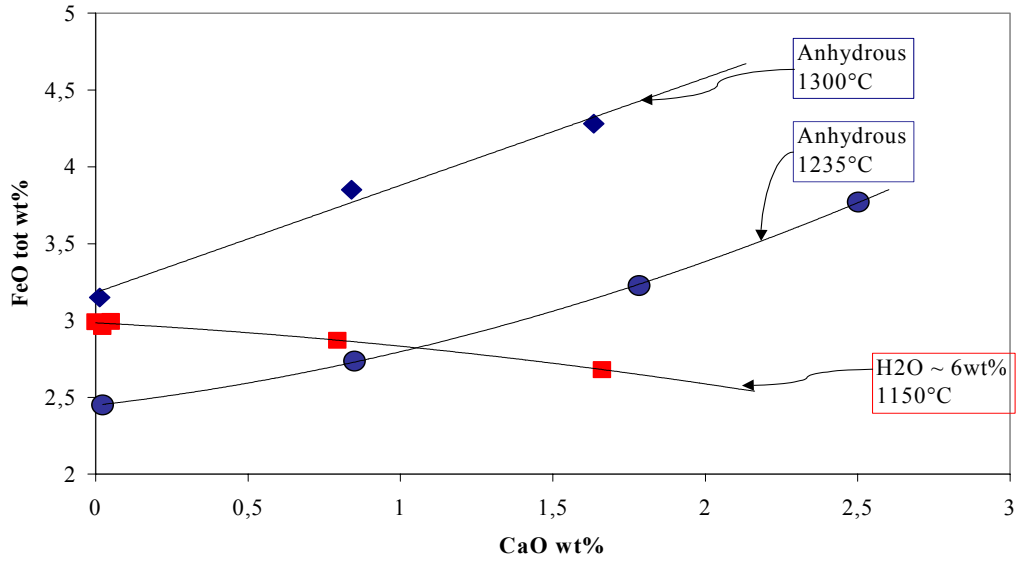


Figure E-15 :

Effet de l'eau et du calcium sur les courbes de saturation de l'hématite. Données tirées des tableaux E-9 et E-10.

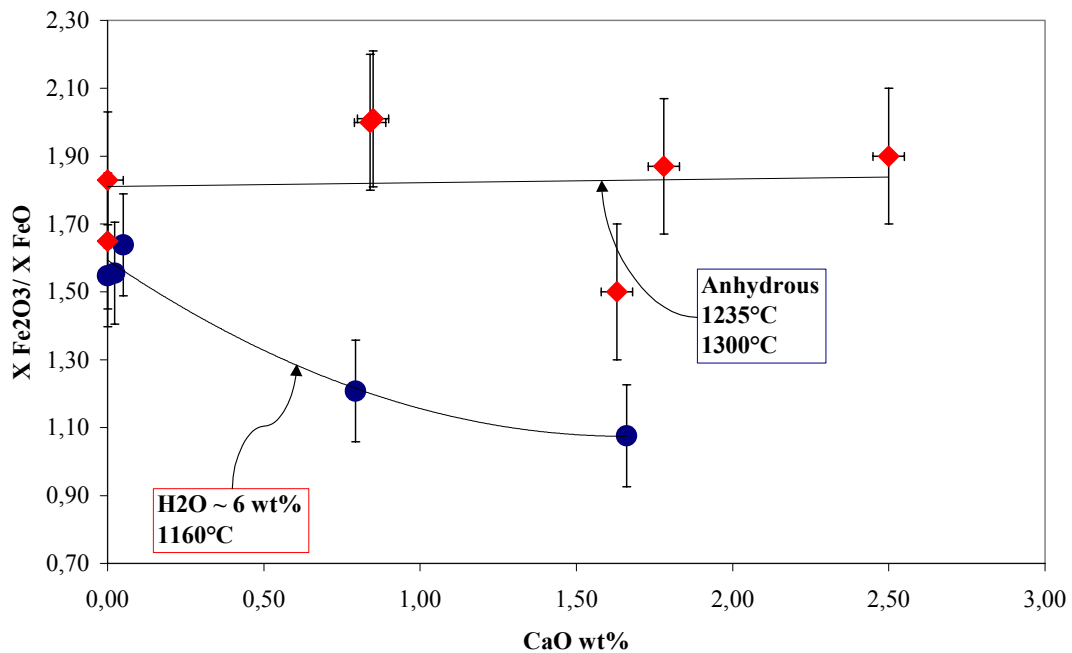


Figure E-16 :

Effet du calcium et de l'eau sur les équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. $1150 < T < 1300^\circ\text{C}$, $f\text{O}_2 > \text{NNO} + 5$. Données tirées des tableaux E-9 et E-10. Voir texte pour le commentaire des résultats.

Les effets de l'eau et de la substitution des alcalins par le calcium sont visibles à travers :

- 1- La solubilité du fer dans le liquide silicaté à l'équilibre avec l'hématite (fig.E-15)
 - 2- La teneur en Al_2O_3 de l'hématite (tableaux E-9 et E-10)
 - 3- Les équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (fig.E-16)
 - 4- Les relations a-X des espèces FeO , Fe_2O_3 et Al_2O_3 . (fig.E-17 et E-18)
-

- 1- La solubilité du fer exprimée en %pds FeO est tracée dans la fig.E-15 en fonction de la teneur en CaO du liquide. La saturation en hématite des compositions rhyolitique dépourvues de calcium se produit pour une teneur en fer $\sim 3,2$ %pds FeO pour les échantillons synthétisés à 1300°C , 1 atm (tableau E-9, fig.E-15) et ~ 3 wt % pour les échantillons obtenus en conditions hydrothermales à 1150°C (tableau E-10, fig.E-15). En d'autres termes et d'un point de vue descriptif, l'addition de 6 %pds d' H_2O a pour effet d'abaisser de 150°C le liquidus de l'hématite pour une même teneur en fer total dans le liquide et un rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ presque similaire (voir fig.E-16 pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$). Pour les compositions anhydres, l'ajout du calcium jusque ~ 2.5 %pds CaO augmente la solubilité du fer dans le liquide de 50%. Inversement, dans les liquides hydratés, la même quantité de CaO fait diminuer de $\sim 20\%$ la solubilité du fer.
- 2- Pour les échantillons anhydres et hydratés, les teneurs en Al_2O_3 de l'hématite sont positivement corrélées avec la teneur en CaO du liquide (tableau E-9 et E-10).
- 3- Les rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ des échantillons anhydres et hydratés sont tracés dans la figure E-16 en fonction de la teneur en CaO du liquide. Comme pour la solubilité du fer montrée figure E-15, l'effet du calcium contraste fortement entre les conditions anhydres et hydratés. Pour les conditions anhydres, l'addition de calcium n'a pas d'effet mesurable sur les équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. En revanche, pour les conditions hydratées, le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ diminue de 1.6 à 1.1 lorsque CaO augmente de 0 à 1.6 %pds.

4- Les activités de FeO^{liq} , $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{liq}}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{liq}}$ sont calculées au liquidus de l'hématite via les équilibres hématite liquide²².

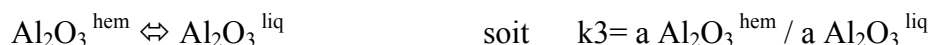
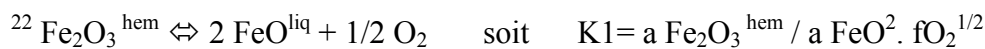
Sur la figure E-17, l'effet de l'eau sur le coefficient d'activité de FeO dans le dépourvu de calcium ($\text{CaO}=0$) n'est pas mesurable. En revanche, en augmentant la teneur en CaO, le coefficient d'activité de FeO dans les liquides hydratés est sensiblement inférieur à celui des liquides anhydres même si la différence reste minime. Dans la figure E-18, les coefficients d'activités de Fe_2O_3 et Al_2O_3 en conditions anhydres et hydratées sont tracés en fonction de la teneur en CaO. Pour le système à $\text{CaO} = 0$, sur la figure E-18, augmenter la teneur en eau de 0 à 6 %pds H_2O diminue de façon significative le coefficient d'activité de Fe_2O_3 et de Al_2O_3 . Cependant, le comportement thermodynamique de ces deux oxydes contraste lorsque du calcium est ajouté dans le système :

⇒ En conditions anhydres :

- $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ diminue fortement si l'on augmente la teneur en CaO
- $\gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ augmente légèrement avec l'augmentation de CaO

⇒ En conditions hydratées :

- $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ et $\gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ augmentent légèrement avec l'augmentation de CaO



Les données sur les propriétés thermodynamiques de l'hématite et du corindon et les relations a-X dans le joint hématite-corindon sont calculés d'après Sack et Ghiorso (1991). Les données sur $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{liq}}$ sont tirées de Berman et Brown (1984).

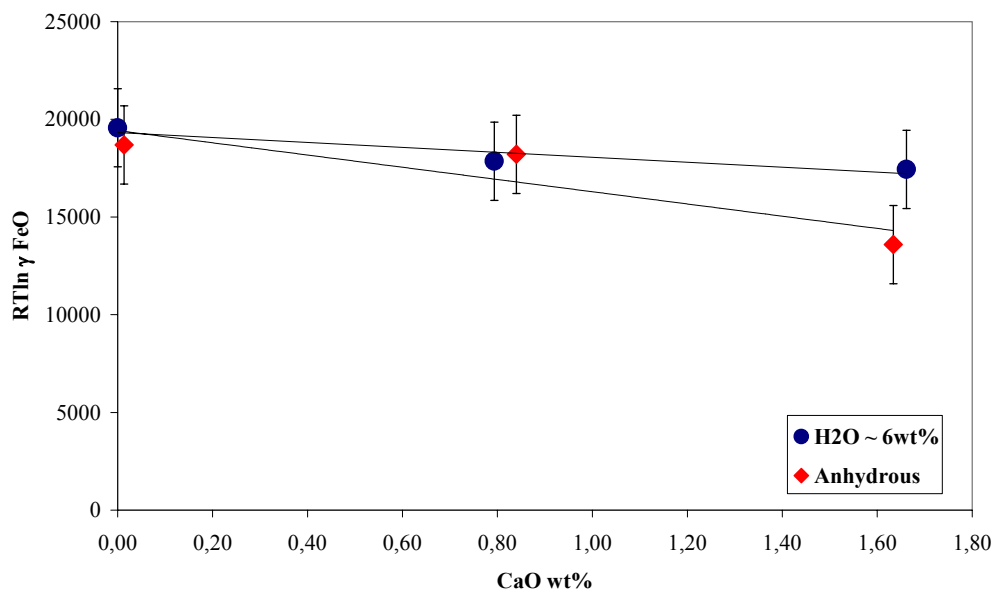


Figure E-17 :

Effet du calcium et de l'eau sur les propriétés thermodynamiques de FeO en conditions fortement oxydantes. Données tirées du tableau E-9 et E-10. Unité : Joules

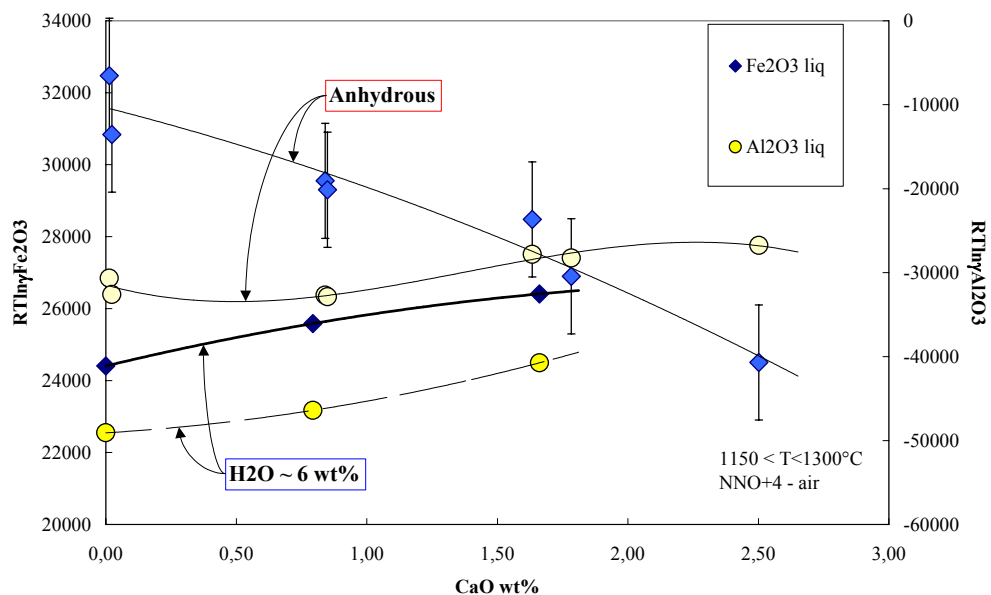


Figure E-18 :

Effet de l'eau et du calcium sur γ Fe₂O₃ et γ Al₂O₃ en conditions très oxydantes. Données tirées des tableaux E-9 et E-10. Unité : joules

E-V- SYNTHÈSES ET RÉCAPITULATIFS DES RÉSULTATS MAJEURS

Dans cette partie, nous avons démontré :

- 1- La cohérence de nos résultats avec la base de données bibliographique sur les mesures d'activité et les modèles que nous en avons dérivé.
- 2- Un effet positif et faible de H_2O sur γ_{FeO} en condition réductrice qui diminue lorsque augmente la fO_2 et devient négligeable au-dessus des fO_2 correspondant à $\sim NNO+1$.
- 3- Un effet fortement négatif de H_2O sur $\gamma_{Fe_2O_3}$ qui reste significatif sur tout l'intervalle de fO_2 étudié.
- 4- Une diminution de la solubilité d' H_2O lorsque augmente la teneur en Fe^{3+} marquée par une relation $\sim 1 : 1$ entre Fe^{3+} et OH .
- 5- Une forte augmentation d'un facteur 6 à 7 de γ_{FeO} et $\gamma_{Fe_2O_3}$ lorsque augmente la fugacité d'oxygène.
- 6- L'addition de calcium provoque des changements différents des propriétés thermodynamique de FeO et Fe_2O_3 en absence ou en présence d'eau.
- 7- Les relations a-X pour FeO et Fe_2O_3 ne sont pas sensiblement dépendantes de P et T.

Un aspect important est le caractère non monotone de l'augmentation des γ_{FeO} et $\gamma_{Fe_2O_3}$ avec l'augmentation de la fO_2 . Cette relation traduit indirectement une corrélation γ_{FeO} et $\gamma_{Fe_2O_3}$ avec le rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} . Sur les figures E-19 et E-20, γ_{FeO} et $\gamma_{Fe_2O_3}$ sont respectivement tracés en fonction du rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} . Dans la figure E-19, on note une forte augmentation de γ_{FeO}^{23} avec Fe^{3+}/Fe^{2+} pour des échantillons hydratés comme anhydres. Cette augmentation atteint un maximum pour un rapport Fe_2O_3/FeO égal à 1 puis diminue légèrement pour des compositions plus oxydées. L'addition d'eau a pour effet d'augmenter γ_{FeO} pour de faibles valeurs de Fe^{3+}/Fe^{2+} puis cet effet devient plus faible pour des conditions oxydante. Les carrés gris

²³ le $\Delta RT \ln \gamma_{FeO}$ est tracé gommant ainsi les effets de matrice

représentent les données obtenus pour les expériences à sous saturation d'eau (tableaux E-7-E-8). Il est clair que ces données apportent des informations orthogonales aux autres résultats. Les incertitudes non représentés sur la figure ne suffisent pas à expliquer les écarts entre ces données et les autres données formant un ensemble plus cohérent. Etant donnée cette incohérence, nous prenons la décision d'écarter cette série pour la suite du travail et la modélisation des activités. Dans la figure E-20, $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ augmente de façon importante avec $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ puis atteint un maximum lorsque $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} \sim 1$. L'addition d'eau décale négativement les relations $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ sur toute la gamme représentée mais cette effet diminue avec $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

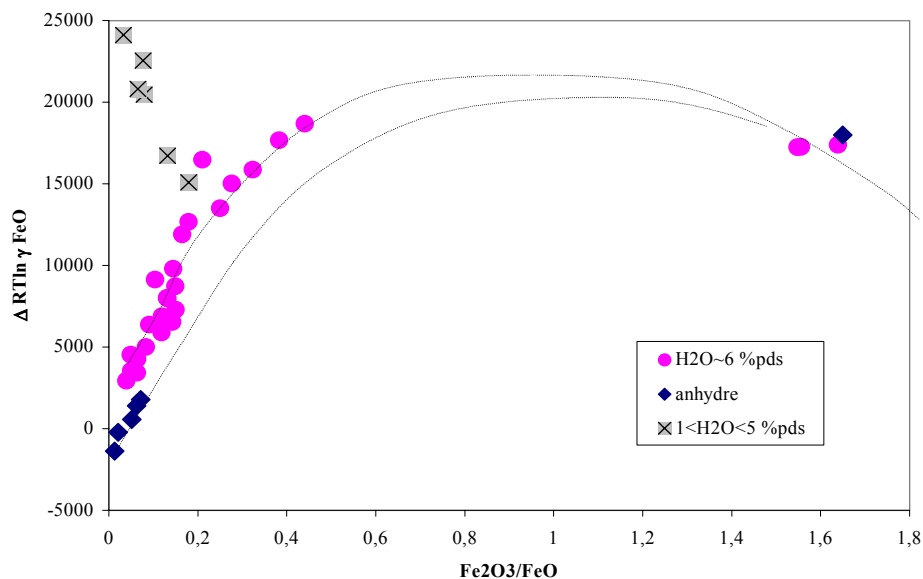


Figure 19 : Schéma synthétique illustrant les relations entre les propriétés thermodynamiques de FeO et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pour les compositions Q-Ab-Or-Fe anhydres et contenant 6 wt% H_2O . Les deux courbes sont calculées à l'aide du modèle présenté en partie F-.

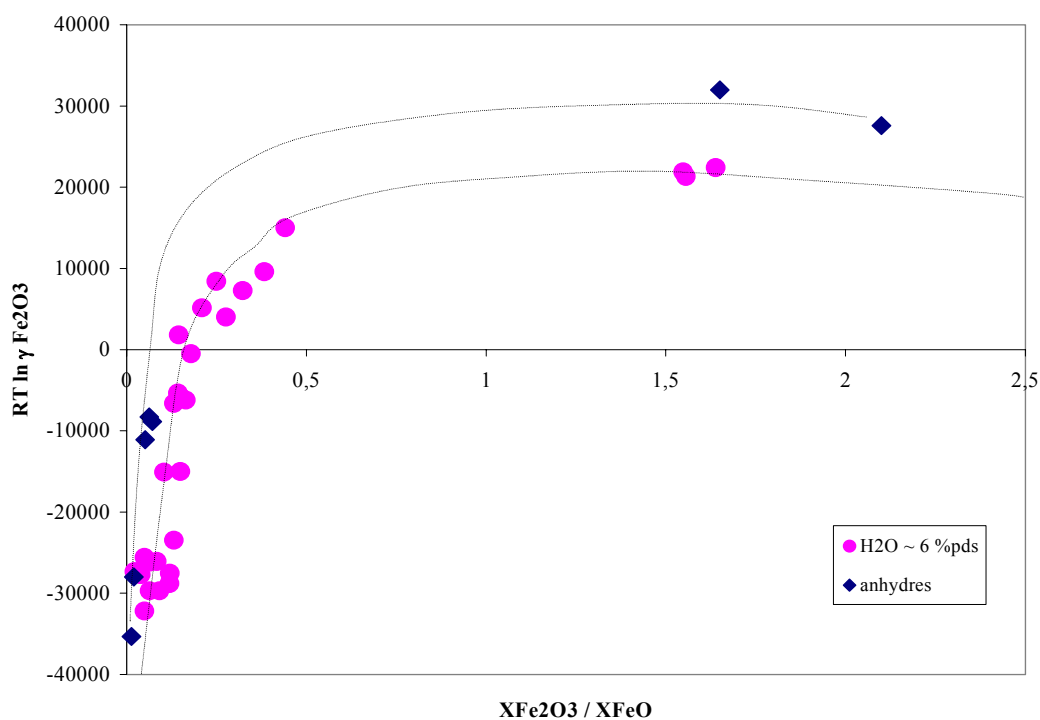


Figure 20 : Schéma synthétique illustrant les relations entre les propriétés thermodynamiques de Fe_2O_3 et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, pour les compositions Q-Ab-Or-Fe anhydres et contenant 6 wt% H_2O . Les deux courbes sont calculées à l'aide du modèle présenté en partie F-.

F- MODELISATIONS DES ACTIVITES :
MODELISATIONS, INTERPRETATIONS, DISCUSSIONS, ET EXTENSIONS

Sommaire :

178

F-I- Modélisations semi-empiriques _____	179
F-I-1- Calibrations des propriétés thermodynamiques de FeO liquide _____	180
F-I-2- Calibrations des propriétés thermodynamiques de Fe ₂ O ₃ liquide _____	181
F-II- Comparaisons avec les travaux antérieurs (Snyder et Carmichael, 1991) _____	182
F-II-1- FeO liquide _____	182
F-II-2- Fe ₂ O ₃ liquide _____	184
F-III- Interprétations structurales des propriétés thermodynamiques de FeO et Fe ₂ O ₃ _____	185
F-III-1- Spéciations des espèces ferrifères dans les liquides silicatés _____	185
F-III-2- Effet de la fO ₂ ou du rapport Fe ³⁺ /Fe ²⁺ sur les coefficients d'activité de FeO et Fe ₂ O ₃ et relations avec la spéciation _____	186
F-III-3- Effet de l'eau sur les relations rapport Fe ³⁺ /Fe ²⁺ / coefficients d'activité de FeO et Fe ₂ O ₃ et interprétations sur la spéciation _____	188
F-IV- Discussions, tests du modèle et extensions vers des compositions basiques _____	189
F-IV-1- Test du modèle semi-empirique sur des systèmes rhyolitiques, andésitiques et basaltiques. _____	189
F-IV-2- Modifications du modèle empirique en fonction de la composition chimique _____	196
F-V- Conclusions _____	204

F-I- MODELISATIONS SEMI-EMPIRIQUES

Dans la partie C-, nous avons proposé différents formalismes mathématiques pour modéliser les relations $a\text{-X}_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$ de la base de données bibliographique. De tous ces modèles, seul le formalisme empirique sera retenu pour intégrer les nouvelles données établies au cours de ce travail. Ce choix de restriction se justifie par plusieurs arguments :

- Tout d'abord, la base de données considérée dans ce travail ne concerne que sur les relations $a\text{-X}$ pour FeO^{liq} (et, avec les nouvelles données obtenues dans ce travail, pour $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{liq}}$). Bien qu'il existe ponctuellement dans cette base de données des contraintes sur les activités d'autres constituants du liquide (ex : équilibres olivine-liquide, SiO_2 et MgO), ces dernières ne sont pas systématiquement mesurées. Les contraintes sur les activités des constituants non-ferrifères du liquide ne sont donc pas aussi fortes que celles dont on dispose. La construction d'un modèle thermodynamique de type Margules construit uniquement à partir de la base de données d'activités de FeO^{liq} et $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{liq}}$ serait implicitement mal calibré et ne permettrait pas de calculer précisément le G_{xs} du liquide. Une façon de le rendre performant serait d'injecter dans la base de données des contraintes sur les activités des autres constituants du liquide, mais ceci sort largement du cadre imparti à ce travail.
- En pratique, nous avons éprouvé des difficultés à intégrer les nouvelles données obtenues dans ce travail avec les modèles de type Margules présentés dans la partie C. Au contraire, le formalisme empirique (déjà utilisé en E-1) prédit bien plus facilement les relations $a\text{-X}_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$ au-delà des conditions P-T-X dans lesquelles il a été calibré.
- De plus, comme nous l'avons vu dans la partie C-, le modèle empirique ne souffre aucunement de la comparaison avec les autres modèles puisqu'il reproduit avec une très grande précision les relations $a\text{-X}$.
- Enfin, il importe de signaler que l'objectif de la construction d'un modèle thermodynamique ne se limite pas aux seuls calculs des relations $a\text{-X}$, mais qu'il a aussi pour but de permettre le calcul des équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et des domaines de saturation d'oxydes et silicates ferrifères dans les magmas naturels. Le formalisme empirique, en plus d'une certaine simplicité, permet par la manipulation d'une équation linéaire le calcul relativement précis des potentiels chimiques de FeO^{liq} , et

donc, facilite son utilisation par une communauté allant au-delà de celle des modélisateurs.

F-I-1- Calibrations des propriétés thermodynamiques de FeO liquide

Dans cette partie, nous proposons une extension du modèle empirique (voir partie C-III-1 Travaux antérieurs). Cette extension a pour but la prédiction des relations a-X pour FeO liquide dans des systèmes hydratés et oxydés. La figure E-19 de la partie précédente illustrant l'évolution du coefficient d'activité de FeO liquide en fonction du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, présente une géométrie de type parabolique avec un maximum centré sur une valeur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} = 1$ et deux minima pour $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} = 0$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} > 2$. Dans un premier temps, nous avons tenté de modéliser ces données sans trouver de corrélation significative entre X_{FeO} , $X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ et γ_{FeO} . La raison de cet échec est pourtant inscrite dans les données de la partie E- (Résultats) où nous démontrons que les relations activité-composition pour FeO obéissent à une loi de type Henry traduisant l'indépendance de γ_{FeO} vis à vis de la teneur en fer total du liquide. En clair, cette corrélation descriptive γ_{FeO} vs. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ correspond à une dépendance de γ_{FeO} aux proportions relatives de FeO et Fe_2O_3 . Pour rendre compte de ce comportement particulier de FeO nous avons adopté un formalisme qui ressemble à un formalisme de type Margules non symétrique²⁴ avec 2 paramètres d'interactions entre FeO et Fe_2O_3 . Les paramètres en question ont été calculés en minimisant la fonction objective :

$$F(W_{ij}) = \sum_{i=1..30} (RT \ln \gamma_{\text{FeO}i}^{\text{calculée}} - RT \ln \gamma_{\text{FeO}i}^{\text{mesurée}})^2 / (\sigma_i)^2 \quad (1)$$

représentant la somme sur toutes les données (30) des écarts au carré entre les valeurs calculées et mesurées pondérés par les incertitudes associées à chaque données (σ_i).

La fonction numérique :

$$RT \ln \gamma_{\text{FeO}} = RT \ln \gamma_{\text{FeO}}^{(\text{empirique})} + \\ (2.X_{\text{FeO}}.X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 2.X_{\text{FeO}}^2.X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}).W_{\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3} +$$

²⁴ Mais les termes de fractions molaires de FeO et Fe_2O_3 intervenant dans l'écriture du terme d'excès sont les pourcentages relatifs de FeO et Fe_2O_3 . Aussi, ces paramètres ne sont pas repris pour modéliser les relations a-X Fe_2O_3 . (comme l'exigerait la relation de Gibbs-Duhem)

$$(X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^2 - 2 X_{\text{FeO}} \cdot X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) \cdot W_{\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}} + (X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X_{\text{FeO}}) \cdot W_{\text{FeO-H}_2\text{O}} \quad (2)$$

avec $RT \ln \gamma_{\text{FeO}}^{(\text{empirique})}$ correspondant à la formule (37) de la partie C-III-1, X_{FeO} et $X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ recalculés comme $X_{\text{FeO}} + X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1$ et le dernier terme correspond aux interactions positives entre H_2O et FeO . $X_{\text{H}_2\text{O}}$ est la fraction molaire d' H_2O calculée à partir des espèces définies dans le modèle empirique de la partie C-III-1 plus Fe_2O_3 et H_2O .

Les valeurs déterminées sont $W_{\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3} = 46220 \text{ J/mol}$, $W_{\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}} = -58000 \text{ J/mol}$ et $W_{\text{FeO-H}_2\text{O}} = 27000 \text{ J/mol}$.

F-I-2- Calibrations des propriétés thermodynamiques de Fe_2O_3 liquide

Pour Fe_2O_3 liquide, nous ne sommes pas en mesure à partir des données que nous fournissons dans ce travail et de la base de données bibliographique (Snyder et Carmichael, 1991) de proposer un modèle rendant compte des effets de changement de compositions sur les relations $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$. En effet, au cours des expériences résumées dans la partie E- (Résultats) nous n'avons pas fait varier la composition de la matrice aluminosilicatée si bien que les relations $a-X$ représentées dans les différentes figures de la partie E- (Résultats) illustrent les interactions entre Fe_2O_3 et tous les autres constituants du liquide silicaté. Toutefois, dans la figure E-20, nous caractérisons clairement l'effet du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et l'effet de l'eau sur $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$. Cette figure met en évidence que l'évolution du $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ avec $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est indépendante de la teneur en fer total et que la relation $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est décalée négativement si l'on ajoute de l'eau. Afin de reproduire numériquement les relations $a-X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ caractérisées au cours de cette étude nous avons adopté un formalisme empirique du type :

$$RT \ln \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = A + B \cdot X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X_{\text{FeO}} + C \cdot \log(X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/X_{\text{FeO}} \cdot 10^5) + D \cdot X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/X_{\text{FeO}} \quad (3)$$

X_{FeO} et $X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ sont recalculés comme $X_{\text{FeO}} + X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1$, et $X_{\text{H}_2\text{O}}$ est la fraction molaire d' H_2O calculée à partir des espèces définies dans le modèle empirique de la partie C-III-1 plus Fe_2O_3 et H_2O .

Les constantes A, B, C, D ont été déterminées comme dans le cas précédent en minimisant une fonction objective de la forme :

$$F(W_{ij}) = \sum_{i=1}^{70} (RT \ln \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3i}^{\text{calculée}} - RT \ln \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3i}^{\text{mesurée}})^2 / (\sigma_i)^2 \quad (4)$$

Les valeurs numériques obtenues sont $A = -147530$, $B = -65057$, $C = 49224$, et $D = 21740$ (J/mol).

Il est important de retenir que cette régression n'est opérée que sur nos données et n'intègre pas les travaux de Snyder et Carmichael (1991).

F-II- COMPARAISONS AVEC LES TRAVAUX ANTERIEURS (SNYDER ET CARMICHAEL, 1991)

F-II-1- FeO liquide

La cohérence de nos résultats avec les autres travaux antérieurs présentés dans la partie C a été démontrée dans la partie E-1-a- (Résultats). Dans cette partie donc, nous ne discuterons que les comparaisons entre nos résultats et les mesures de Snyder et Carmichael (1991) présentées en partie C-IV- de ce manuscrit. Il faut rappeler que ces mesures ont été effectuées à 1 atm, donc pour des compositions anhydres. La figure C-11 de la partie C-IV- illustre les résultats de Snyder et Carmichael (1991) et montre une corrélation $\gamma_{\text{FeO}} - \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ qui s'accorde qualitativement avec nos résultats (voir figure E-20). D'un point de vue quantitatif, la figure F-1 montre clairement que le modèle exposé ci-dessus reproduit mal les données de Snyder et Carmichael (1991). Plus précisément, la pente exprimant la dépendance de γ_{FeO} à $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est plus importante pour les données de Snyder et Carmichael (1991). La plus vraisemblable des raisons expliquant cette différence est que nos données recouvrent des compositions « rhyolitiques » ($\text{SiO}_2 > 65$ %pds) alors que Snyder et Carmichael (1991) ont travaillé sur des basaltes ($45 < \text{SiO}_2 < 56$ %pds).

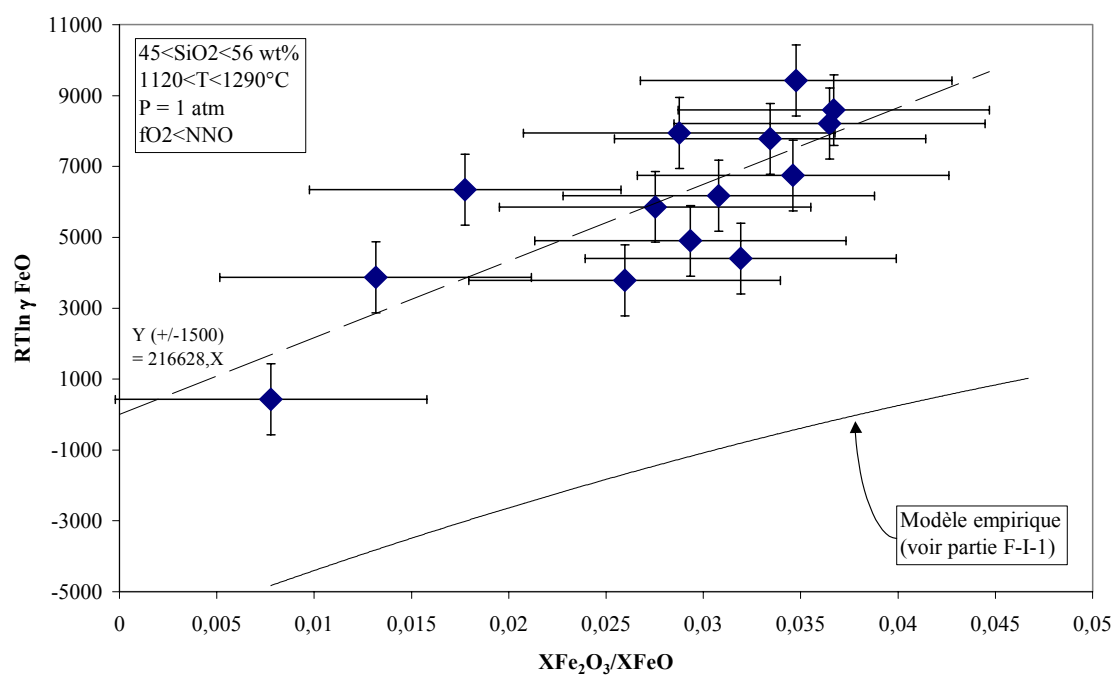


Figure F-1 :

Comparaison entre modèle empirique (voir partie F-I-1) et données de Snyder et Carmichael (1991) pour FeO liquide.

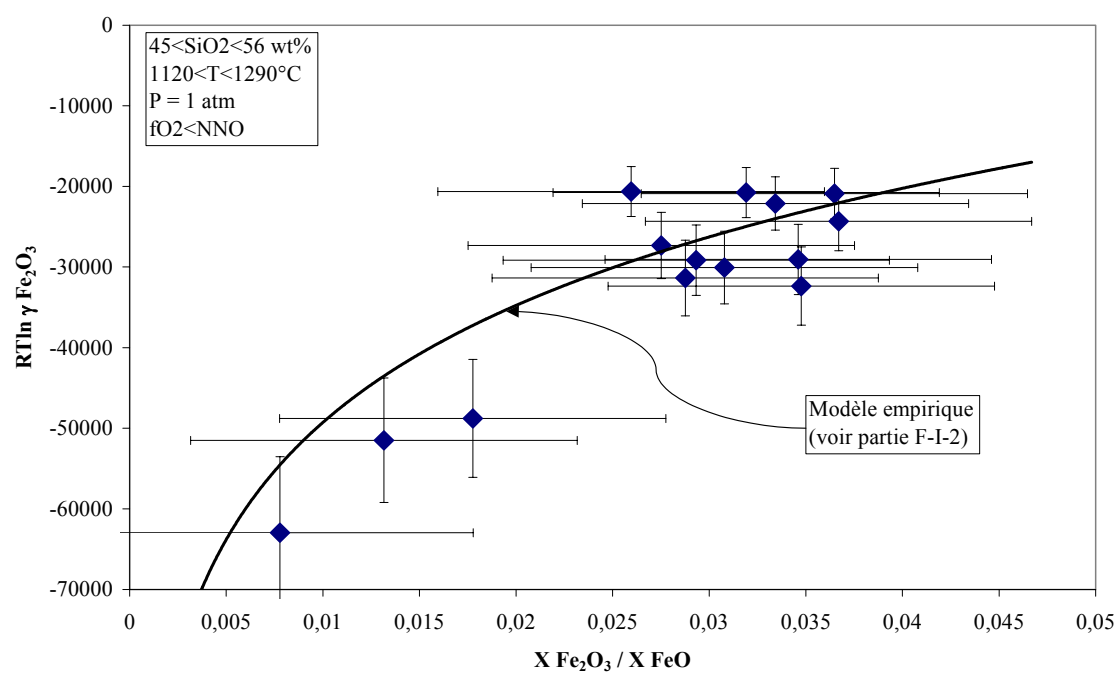


Figure F-2 :

Comparaison entre modèle empirique (voir partie F-I-2) et données de Snyder et Carmichael (1991) pour Fe₂O₃ liquide.

La dépendance de γ_{FeO} à $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ semble donc exister sur toute la gamme de composition des magmas terrestres, cependant, dans le détail, l'effet du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur le γ_{FeO} doit être fonction de la composition de la matrice alumino-silicatée. En ce sens, les différents modèles présentés dans la partie C- (Travaux antérieurs) visant à caractériser les dépendances à la composition des relations $a\text{-X}_{\text{FeO}}$ en conditions anhydres et fortement réduites devraient rendre compte de cette différence de proportionnalité entre γ_{FeO} - $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Or, les valeurs calculées par notre modèle dans la figure F-1 intègrent déjà ces effets de composition de la matrice alumino-silicatée (via le modèle empirique, partie C-). Force est de constater que l'effet de la composition du liquide sur les relations $a\text{-X}_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$ calibré à partir de la base de données de la littérature pour des $f\text{O}_2$ très faibles ne sont pas applicables dans le cas des liquides équilibrés à des $f\text{O}_2 > \text{FMQ}$. Par conséquent, l'extension du modèle empirique vers des compositions hydratées et oxydées présentée ci-dessus ne serait donc possible que pour des systèmes « rhyolitiques » ($\text{SiO}_2 > 65 \text{ \%pds}$). Cependant, il convient de nuancer le discours car les barres d'erreurs associées aux mesures de Snyder et Carmichael sont définies ici de façon arbitraire puisque les teneurs en FeO et Fe_2O_3 du liquide ne sont pas mesurées par Snyder et Carmichael, mais calculées par l'équation de Kress et Carmichael (1991). Toutefois, ceci n'implique pas la remise en cause de la corrélation γ_{FeO} - $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Nous verrons plus loin dans le manuscrit qu'en effet, le modèle empirique de la partie F-I-1- doit être modifié pour reproduire les relations $a\text{-X}_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$ dans les systèmes basiques, cependant, c'est vers une corrélation moins forte entre γ_{FeO} et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ que la modifications devra se faire (voir figure G-1) ce qui ne permet pas de résoudre le désaccord avec les données de Snyder et Carmichael (1991) .

F-II-2- Fe_2O_3 liquide

La seule étude contenant des informations directes sur les relations $a\text{-X}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ dans les systèmes magmatiques pouvant être comparée à nos résultats est celle réalisée par Snyder et Carmichael (1991). Dans la figure C-12 de la partie C- nous avons recalculé les relations $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ - $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et nous avons noté une sévère augmentation $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ avec $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, en accord qualitatif avec les tendances montrées dans la partie E-V- (figure E-20). Dans la figure F-2, les données de Snyder et Carmichael (1991) sont tracées et comparées avec les valeurs

prédites par le modèle empirique présenté ci-dessus (F-I-2-). Il est remarquable de constater que notre modèle reproduit les données de Snyder et Carmichael (1991) alors que ces données ne sont pas intégrées dans la base ayant servi à sa construction. En d'autres termes et en dépit de son caractère empirique, le modèle présenté dans la partie F-I-2- semble capable de reproduire les relations $a\text{-}X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ dans une gamme de composition allant au-delà des systèmes rhyolitiques. Egalement, cela implique que $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ est, aux incertitudes près, insensible aux variations de composition de la matrice alumino-silicatée et peut être correctement décrit en considérant les seules dépendances à la teneur en eau et au rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

F-III- INTERPRETATIONS STRUCTURALES DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE FEO ET Fe_2O_3

Au cours de ce travail, nous n'avons utilisé aucune technique analytique permettant d'obtenir des informations sur la spéciation du fer et sur la structure des liquides / verres synthétisés. Cependant, les changements des propriétés thermodynamiques des constituants FeO et Fe_2O_3 que nous avons mis en évidence peuvent être interprétés en termes de modifications de la spéciation de ces constituants. Ces relations structure-propriétés thermodynamiques, qui sont la clé pour la compréhension et l'élaboration de modèles complets sur les propriétés physiques des liquides silicatés, sont rarement discutées dans la littérature des spectroscopistes comme dans la littérature des thermodynamiciens. Dans les paragraphes qui suivent, nous proposons une discussion sur les relations structures-propriétés thermodynamiques en se basant sur des études spectroscopiques antérieures menées sur les espèces ferrières dans les liquides silicatés et verres considérés comme analogues.

F-III-1- Spéciations des espèces ferrières dans les liquides silicatés

De nombreux travaux de Mysen et coauteurs ont porté sur des études par spectroscopie Mössbauer de la spéciation d'espèces ferrières dans les liquides silicatés (Mysen et Virgo, 1989 ; Mysen et al., 1985a ; Alberto et al., 1992). De ces études, il ressort que les Fe^{2+} et Fe^{3+} occupent des positions structurales différentes : le Fe^{2+} , dans un vaste domaine de composition, occupe une position octaédrique et joue le rôle de compensateur de charges

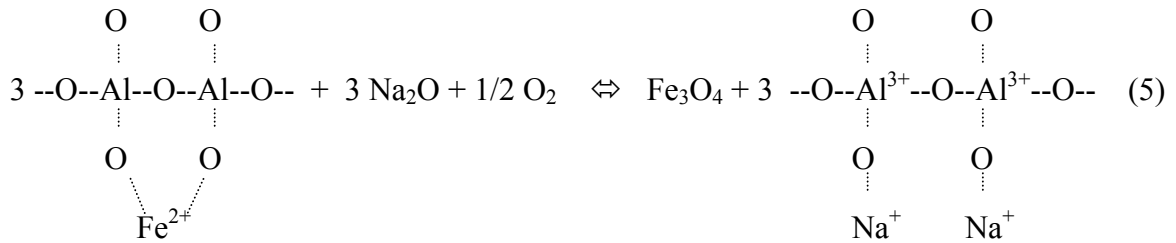
et/ou modificateur de réseau. Le Fe^{3+} est partagé entre des positions octaédriques et tétraédriques suivant le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et le nombre d'oxygène non pontant du liquide (NBO/T). Pour des fortes valeurs de NBO/T et/ou des faibles rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($\sim < 0.6$), le Fe^{3+} est en position octaédrique. En revanche, pour des liquides plus polymérisés (andésites acides à rhyolites) et/ou pour des rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ plus élevés, Fe^{3+} est en position tétraédrique. Ce Fe^{3+} en position octaédrique est identifié par Mysen et coauteurs comme intégré dans une espèce de type « cluster » à stœchiométrie Fe_3O_4 dans laquelle Fe^{2+} joue un rôle de compensateur de charges autour de deux Fe^{3+} . Fe^{3+} en position tétraédrique est identifié comme une espèce intégrée dans le réseau polymérisé alumino-silicaté. Il est alors en compétition avec Al^{3+} pour obtenir la compensation de charges des alcalins. Associé à ce changement de position structurale de Fe^{3+} , le Fe^{2+} doit également subir des modifications. Il est intégré à la matrice alumino-silicaté en absence de Fe^{3+} sous la forme de compensateur charges de l'Al ou en modificateur de réseau. Le Fe^{2+} est intégré dans un complexe Fe_3O_4 lorsque l'on ajoute du Fe^{3+} puis, Fe^{3+} étant intégré au réseau alumino-silicaté pour des plus forts rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, les clusters Fe_3O_4 sont alors détruits, Fe^{2+} doit à nouveau subir un changement de position structurale. Si les changements d'environnement structural de Fe^{3+} sont bien identifiés par les différentes études antérieures (Mysen et coauteurs), les changements de positions de Fe^{2+} sont pour l'heure mal mis en évidence.

F-III-2- Effet de la $f\text{O}_2$ ou du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur les coefficients d'activité de FeO et Fe_2O_3 et relations avec la spéciation

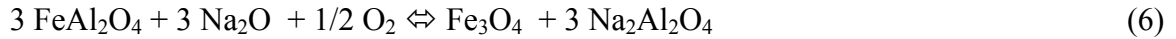
Les relations $a\text{-X}_{\text{FeO}}$ déterminées en conditions très réductrices pour lesquelles Fe^{3+} n'est pas détectable montrent un comportement quasi idéal que ce soit pour la base de données bibliographique comme pour nos expériences ($0.7 < \gamma_{\text{FeO}} < 1.5$). Pour ces conditions, nous proposons que Fe^{2+} soit en position de compensateur de charges d' Al^{3+} (A, ci dessous). Lorsque les conditions deviennent plus oxydantes, nos données montrent une augmentation de γ_{FeO} . En regard de ce qui est écrit dans le paragraphe précédent, nous proposons que cette augmentation de γ_{FeO} soit reliée à la formation de cluster « Fe_3O_4 » (A). L'idée sous-jacente est que l'introduction de Fe^{3+} est difficilement accommodée dans la structure alumino-silicaté du liquide. En témoigne l'augmentation de $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ lorsque augmente $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ c'est à dire

lorsque augmente la proportion de Fe^{3+} tétraédrique. La présence de Fe^{2+} permet la formation de complexes Fe_3O_4 moins coûteux en termes d'énergie. Selon les valeurs prédites par le modèle empirique, γ_{FeO} augmente jusqu'à un maximum correspondant à un rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ égal à 1 ce qui correspond exactement à une stœchiométrie Fe_3O_4 . Au-delà d'un rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ égal à 1, il n'y a plus assez de Fe^{2+} pour assurer la formation des clusters Fe_3O_4 si bien que le Fe^{3+} pour être accommodé dans la structure du liquide entre en compétition avec Al^{3+} en position tétraédrique (voir B, ci dessous). Nous notons que dans ces conditions γ_{FeO} diminue, ce qui doit correspondre au repositionnement de Fe^{2+} en compensateur de charges de Al^{3+} . Ces changements structuraux peuvent s'écrire :

(A) : Formation d'un cluster Fe_3O_4 :

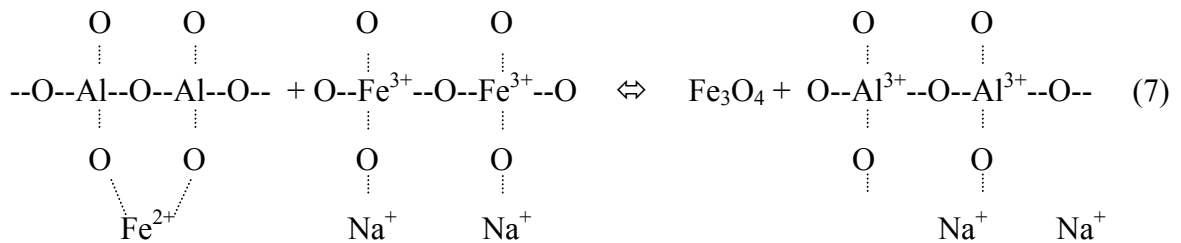


Equivalent à :



Na_2O fait ici référence à une espèce de sodium libre ou en modificateur de réseau. Les espèces FeAl_2O_4 et $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ne contiennent que des O pontants alors que Fe_3O_4 ne contient que des O libres. Les augmentations de γ_{FeO} et $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ avec $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ correspondraient alors à une exclusion des espèces ferrifères du réseau alumino-silicaté. Cette exclusion peut-être interprétée comme une tendance à l'immiscibilité ou à la cristallisation de magnétite.

(B) : Equilibre cluster Fe_3O_4 / Fe^{3+} tétraédrique:



Equivalent à :

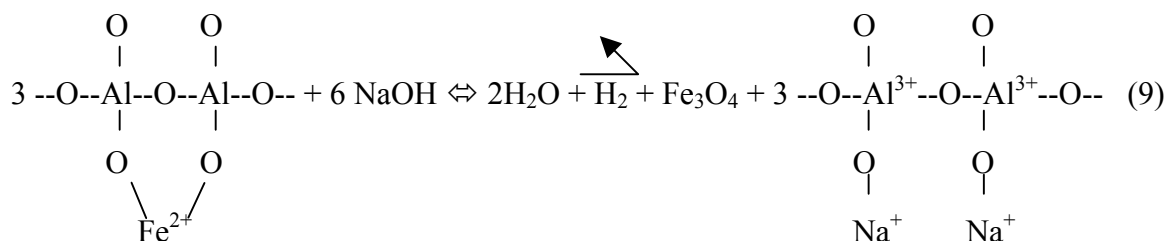


L'équilibre écrit ci-dessus ne correspond pas à une réaction redox, il s'agit plutôt d'un partage Fe^{3+} - tétraédrique / octaédrique. L'augmentation de $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ avec $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ observable dans nos résultats résulterait du déplacement vers la gauche de l'équilibre ci-dessus. Les espèces FeAl_2O_4 , $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ et $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ne contiennent que des O pontants alors que Fe_3O_4 ne contient que des O libres.

F-III-3- Effet de l'eau sur les relations rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ / coefficients d'activité de FeO et Fe_2O_3 et interprétations sur la spéciation

Selon les conclusions de Mysen et coauteurs, le Fe^{3+} est majoritairement en site tétraédrique pour des compositions rhyolitiques et, avec l'augmentation de NBO/T, le partage de Fe^{3+} entre sites tétraédrique et octaédrique se fait en faveur du second (déplacement vers la gauche des équilibres 7-8). L'incorporation d'eau augmentant NBO/T, on doit s'attendre à une augmentation de la proportion de cluster Fe_3O_4 par rapport au Fe^{3+} tétraédrique. En effet, nos données indiquent une augmentation de γ_{FeO} et une diminution de $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ lorsqu'on ajoute de l'eau au système, le tout allant dans le sens d'une augmentation des proportions de clusters Fe_3O_4 à $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ constant.

Dans l'équation (5-6) écrite dans la partie précédente (F-III-1), l'eau est un constituant volontairement ignoré. Dans le cas d'un magma hydraté, une espèce NaOH serait plus appropriée (Mysen et Virgo, 1986 ; Schmidt et al., 2000). Dès lors, l'équilibre (2) devrait plutôt s'écrire :



En termes de bilan de masse, l'équation telle qu'elle est écrite ci-dessus implique la perte (illustrée par la flèche cassée) d'une mole d' H_2 (=2 liaisons OH rompues) pour une mole de Fe_2O_3 introduite dans le liquide. Cette écriture correspond exactement à la corrélation inverse entre X_{OH} et $X_{\text{Fe}^{3+}}$ observée dans la partie E-II-2 (Résultats). Au-delà des aspects de type effet de vitesse de trempe sur l'abondance des espèces OH- H_2O , cette équation est une façon de

rendre compte de la diminution de solubilité de l'eau lorsque l'on augmente la proportion de fer ferrique. Les interactions $\text{H}_2\text{O} - \text{Al}^{3+}$ sont ignorées sur la base des études menées par Schmidt et al (2000).

F-IV- DISCUSSIONS, TESTS DU MODELE ET EXTENSIONS VERS DES COMPOSITIONS BASIQUES

F-IV-1- Test du modèle semi-empirique sur des systèmes rhyolitiques, andésitiques et basaltiques.

Le modèle dont nous disposons permet de calculer les activités des constituants FeO et Fe_2O_3 dans un liquide silicaté dont on connaît la composition chimique anhydre, le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, la teneur en eau, la température, et la pression. En première application, à partir d'un tel modèle on peut calculer la $f\text{O}_2$ si l'on connaît tous les paramètres énumérés ci-dessus à travers l'équilibre :



$$K(P,T) = a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} / (a_{\text{FeO}}^2 \cdot f\text{O}_2^{1/2}) \quad (11)$$

En second lieu, on peut calculer l'activité du constituant Fe_3O_4 dans une magnétite avec laquelle un tel liquide silicaté pourrait être en équilibre à travers :



$$K(P,T) = a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} / (a_{\text{FeO}} \cdot a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) \quad (13)$$

Dans le tableau F-1, sont énumérés les différentes applications du modèle en fonction des paramètres physiques connus. Suivant les données dont on dispose, les informations calculées peuvent être : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ du liquide, $f\text{O}_2$, teneur en eau, température, pression...

Tableau F-1 : Paramètres pétrologiques pouvant être calculés par le modèle :

Données	présence de magnétite	Informations calculées
X : Composition anhydre du verre		
P, T, X, X _{H2O}	Oui	fO ₂ et Fe ³⁺ /Fe ²⁺ liquide
	Non	fO ₂ et Fe ³⁺ /Fe ²⁺ liquide maximum
P, T, X, fO ₂	Oui	X _{H2O} et Fe ³⁺ /Fe ²⁺ liquide
	Non	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ en fonction de la teneur en eau
P, X, X _{H2O} , fO ₂	Oui	T et Fe ³⁺ /Fe ²⁺ liquide
	Non	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ liquide et valeur minimum de température
P, T, X	Oui	fO ₂ et Fe ³⁺ /Fe ²⁺ liquide en fonction de la teneur en eau
	Non	Estimation d'une fO ₂ maximum pour différentes teneurs en eau
P, T, X, Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Oui	fO ₂ et X _{H2O}
	Non	fO ₂ en fonction de la teneur en eau

Dans un souci d'application du modèle à des systèmes géologiques, il convient de déterminer sa précision et sa faculté à reproduire les expériences menées sur des systèmes naturels. Pour ce faire, différents tests du modèle peuvent être réalisés par confrontations avec des données obtenues dans la littérature :

- (1) Connaissant P, T, X, X_{H2O}, fO₂, comparaison des équilibres Fe³⁺/Fe²⁺ mesurés vs. prédits par le modèle.
- (2) Connaissant P, T, X, X_{H2O}, fO₂, et à partir de contraintes sur la présence de magnétite, confrontation des activités de la magnétite calculées vs. mesurées et/ou confrontation des fO₂ calculées vs. mesurées à saturation en magnétite.

Dans les parties qui suivent, nous proposons de comparer de façon systématique notre modèle et les résultats publiés d'expériences caractérisant des équilibres Fe³⁺/Fe²⁺ et/ou oxyde-liquide dans des conditions et des systèmes connus.

F-IV-1-A- SYSTEMES RHYOLITIQUES

➤ Equilibres Fe³⁺/Fe²⁺

Peu nombreuses sont les études qui ont visé à caractériser de façon spécifique les équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans les systèmes rhyolitiques hydratés. Précisément, nous disposons de la base de données constituée des travaux de Baker et Rutherford (1996) et Gaillard et al. (2001, chapitre 3 de ce manuscrit). Les travaux de Moore et al (1995) ayant porté sur des compositions péralkalines sont volontairement écartés. Dans la figure F-3, un diagramme $\log \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ - $\log f\text{O}_2$ illustre les valeurs d'équilibre prédites par notre modèle pour une composition Q-Ab-Or-Fe + 6 %pds H_2O . Pour comparaison, les valeurs obtenues par Gaillard et al et certaines données²⁵ de Baker et Rutherford sont aussi représentées. L'accord entre valeurs prédites et valeurs mesurées est acceptable étant données les incertitudes sur le modèle et les valeurs mesurées. Aussi, faut-il souligner que cette comparaison est d'autant pertinente que les équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ illustrés par les points expérimentaux dans la figure F-3 ne sont pas intégrés à la base de données qui sert à la construction du modèle. Une régression linéaire sur les valeurs prédites par notre modèle donne une pente égale à 0.2, en excellent accord avec la valeur moyenne de 0.21 obtenue par Kress et Carmichael (1988 ; 1991, correspondant à la droite en pointillés sombres dans la figure F-3). Ceci démontre qu'en effet, si l'on approxime les relations $\log \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ - $\log f\text{O}_2$ par une droite, la pente obtenue est voisine de 0.2, mais dans le détail, la restriction à une relation linéaire ne permet pas de reproduire de façon satisfaisante la dépendance de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ à la $f\text{O}_2$. Le lecteur non averti, pourrait trouver que l'équation de Kress et Carmichael (1991) reproduit bien les données présentées en fig.F-3. Cependant, les écarts entre $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ mesurées et calculées par Kress et Carmichael (1991) mènent à des différences en termes de $f\text{O}_2$ de l'ordre de 1 unité log. Les propositions de travail de Nikolaev et al. (1996) visant à segmenter les relations $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ - $f\text{O}_2$ en plusieurs droites rejoignent nos conclusions. Cependant, un avantage de notre modèle réside dans le fait qu'il prédit une relation non linéaire entre $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $f\text{O}_2$ sans avoir l'inconvénient d'être segmenté en différents intervalles de $f\text{O}_2$.

²⁵ Nous avons choisi des données correspondant aux conditions voisines de 930°C, 2 kb et saturation en eau pour une composition rhyolitique métalumineuse.

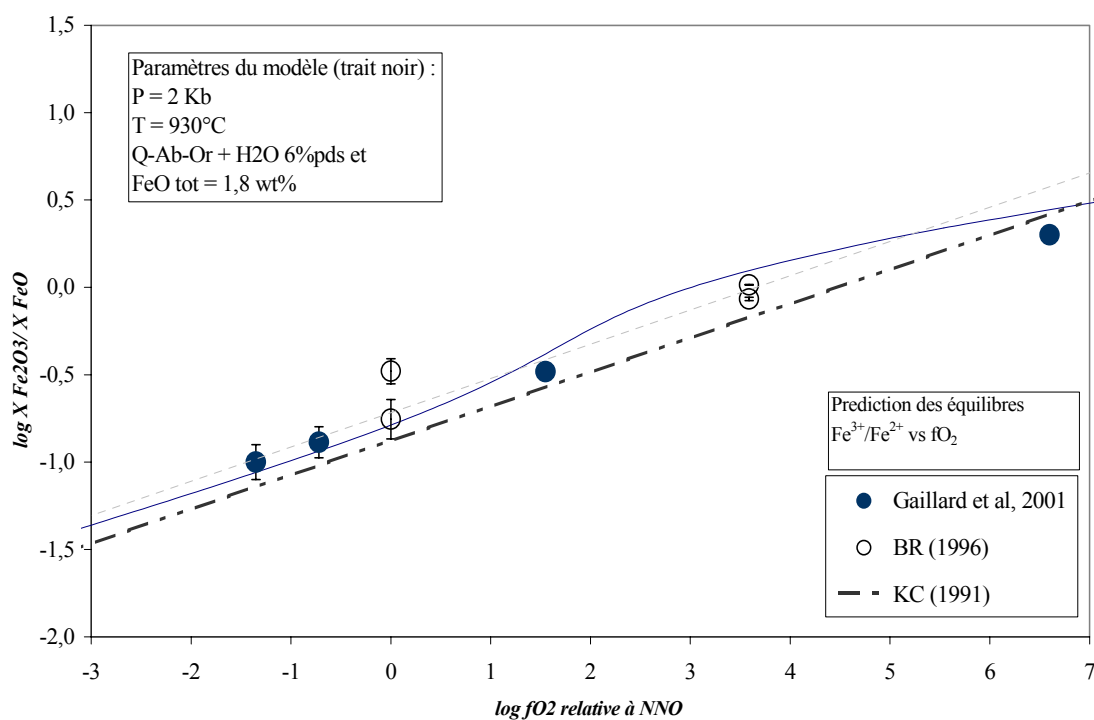


Figure F-3 :

Prédiction des équilibres Fe³⁺/Fe²⁺ et comparaison avec des données de la littérature. BR(1996) = Baker et Rutherford (1996), KC(1991) = Equation de Kress and Carmichael (1991). Les valeurs du modèle sont issues d'un calcul sur un système Q-Ab-Or+H₂O + FeO.

➤ Prédiction des saturations en oxydes

A partir du calcul des potentiels chimiques des constituants FeO et Fe₂O₃ nous pouvons calculer les domaines de saturations en magnétite (Mt) en fonction de P, T, fO₂, X_{H₂O} pour une composition de liquide donnée. Cette saturation se fera lorsque :



$$\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{Mt}} - \mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{liq}} - \mu_{\text{FeO}}^{\text{liq}} = 0 \quad (15)$$

ce qui peut également s'écrire :

$$\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{Mt}} - 3 \mu_{\text{FeO}}^{\text{liq}} - 0.5 RT \ln f\text{O}_2 = 0 \quad (17)$$

où μ désigne le potentiel chimique du constituant qui suit. L'équation (15) devient :

$$\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\circ \text{Mt}} + RT \ln (a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{Mt}}) - 3 * (\mu_{\text{FeO}}^{\circ \text{liq}} + RT \ln (a_{\text{FeO}}^{\text{liq}})) - 0.5 * RT \ln f\text{O}_2 = 0 \quad (18)$$

Le terme ($\mu_{\text{FeO}}^{\circ} + RT \ln (a_{\text{FeO}})$) peut être calculé grâce à notre étude, il reste à choisir un formalisme pour calculer l'activité de la magnétite dans le spinelle. Pour ce, nous avons choisi d'utiliser le modèle de Sack et Ghiorso (1991) qui est la calibration la plus récente. $\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\circ}$ est calculé à partir des données d'Hemingway (1990) et Sack et Ghiorso (1991) pour les termes de pression.

De même, à saturation en hématite, nous pouvons écrire :



$$\mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ \text{Hm}} + RT \ln (a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{Hm}}) - \mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ \text{liq}} + RT \ln (a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{liq}}) = 0 \quad (20)$$

$\mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ \text{Hm}}$ est calculé d'après Hemingway (1990) et, les termes de volume et les relations a-X sont calculés d'après Ghiorso et Sack (1991).

L'équation (18) démontre que pour une pression, une température et une composition de liquide données, la saturation du liquide en une magnétite d'une certaine activité $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{Mt}}$ interviendra pour une fO₂ fixée. Egalement, l'équation (20) indique que la saturation en une hématite d'activité $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{Hm}}$ se fera pour un certain $\mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{liq}}$ donc une certaine fO₂. Nous avons compilé des données bibliographiques comportant toutes les informations requises et

nous avons comparé les fO_2 mesurées et calculées. Les résultats sont résumés dans le tableau F-2 ci dessous.

Tableau F-2 : Comparaison des fO_2 calculées à partir des équilibres oxyde-liquide et mesurées expérimentalement. Liquides rhyolitiques et conditions de teneurs en eau 4-6 %pds H_2O .

Auteurs	Echantillon	T°C	P (bar)	fO_2 calculée	fO_2 mesurée
<i>Magnétite</i>				ΔNNO	ΔNNO
Cette étude	#5, tableau E-5	1000	2000	1.5	1.4
Gaillard et al. (2001)	#2/5, table 5	930	2160	1.5	1.5
Scaillet et Evans (1999)	Pin 74	778	2000	1.2	1.4
Scaillet et Evans (1999)	Pin 33	866	2088	0.9	1
Martel et al. (1999)	X3/P1R/8	902	2112	0.2	0.1
Martel et al. (1999)	X3/P1R/10	902	2112	-0.3	-0.1
Grove et al. (1997)	1500m-1502m #3	880	1000	0.1	O
<i>Hématite</i>				ΔNNO	ΔNNO
Cette étude	#4, tableau E-9	1160	2000	NNO+4.5	NNO+4.9
Gaillard et al. (2001)	#1/4, table 5	930	2280	NNO+5.7	NNO+6.6

Tableau F-2 (suite) : fO_2 pré-éruptives calculées pour quelques éruptions majeures à partir d'assemblages naturels verre (rhyolitique)-magnétite :

Auteurs	Echantillon	T°C	P (bar)	fO_2 calculée	fO_2 mesurée
<i>Magnétite</i>				ΔNNO	ΔNNO^a
Martel et al. ^a (1998)	1929-M. Pelée	875	2000	0.65	0.4/0.8
Gardner et al. ^a (1995)	Bishop Tuff	893	2000	1.2	~ 0.8
Anderson et al. ^a (2000)	Bishop Tuff	725	2000	-0.2	~ -0.6
Scaillet et al. (2001)	Pinatubo, 1991	780	2000	1.44	1.4/1.7

^a: Pour les échantillons naturels, les fO_2 mesurées correspondent aux fO_2 pré-éruptives déterminées par croisement des paragenèses naturelles et paragenèses des diagrammes de phases expérimentaux et/ou par la méthode des deux oxydes Fe-Ti.

La faculté de prédiction de notre modèle est démontrée égale à 0.2 unité log de fO_2 dans le cas des données expérimentales et 0.3 unité log sur les données naturelles dans une gamme correspondant à des conditions redox comprises entre QFM et NNO+2 et des températures variant de 725 à 1000°C. Pour les conditions redox > NNO+4, la précision est moins bonne essentiellement à cause des faibles précisions des méthodes expérimentales de mesure de la fO_2 (sensors) dans ces gammes de fO_2 .

➤ Synthèse

Notre modèle calibré sur des systèmes rhyolitiques synthétiques reproduit bien les équilibres Fe^{3+}/Fe^{2+} et les équilibres oxydes liquides pour des systèmes naturels. Nous sommes donc en mesure de fournir un outil de calcul directement applicable à la détermination de paramètres pétrologiques dont en particulier les conditions pré-éruptives (fO_2 -T-H₂O- Fe^{3+}/Fe^{2+} ..).

F-IV-1-B- SYSTEMES ANDESITQUES ET BASALTIQUES

De la même façon que pour les compositions rhyolitiques, nous avons confronté les valeurs de fO_2 des équilibres magnétite-liquide calculés avec les données de la littérature. Les résultats de ces comparaisons sont illustrés dans le tableau F-4 se trouvant dans le paragraphe suivant. Pour les compositions andésitiques comme basaltiques, les fO_2 que nous calculons sont systématiquement trop faibles de 0.5 à 2 unités log. En d'autres termes, la saturation en magnétite se produit (à des teneurs en fer, P, T données) à des fO_2 environs 0.5 à 2 unités log plus élevées que le modèle. Suivant le tableau F-4, nous observons que les écarts de fO_2 sont plus importants lorsque augmente la teneur en eau. Egaleme nt, ces écarts sont de l'ordre de 0.5 unités log à NNO et atteignent des valeurs >2 unités log à NNO+3. De même, indépendamment de la teneur en eau, la figure F-1 laissait présager que notre modèle ne reproduirait pas bien les relations $a-X_{FeO}^{liq}$ dans les basaltes. Force est de constater que le modèle construit à partir de résultats obtenus sur des systèmes rhyolitiques ne peut être, dans l'état, étendu aux systèmes andésitiques à basaltiques. Nous proposons dans la partie qui suit des modifications du modèle permettant de prendre en compte ces effets de compositions.

F-IV-2- Modifications du modèle empirique en fonction de la composition chimique

F-IV-2-A- MODIFICATIONS APORTEES ET SIGNIFICATIONS

➤ Effet de l'eau

Dans les compositions rhyolitiques, nous avons observé un effet positif de H₂O sur γ_{FeO} . Cette interaction positive a pour effet de provoquer une saturation plus précoce de la magnétite lorsque de l'eau est ajoutée au système. Transposé à ce que nous calculons pour les liquides basiques, cette interaction positive H₂O-FeO peut être la cause des sous-estimations de la fO₂ à saturations en magnétite. Nous avons donc décidé dans un premier temps de supprimer ce terme $W_{\text{FeO-H}_2\text{O}}$ (Tableau F-3).

➤ Effet de la fO₂

La suppression des interactions H₂O-FeO s'est avérée être un facteur améliorant la faculté de prédiction de notre modèle, pourtant, le biais du calcul de fO₂ persistait, notamment pour les compositions anhydres (voir Toplis et Carroll, 1995 ; tableau F-4). Nous avons alors diminué le terme d'interaction FeO-Fe₂O₃ de l'équation (1). La valeur permettant au mieux de reproduire les différentes données expérimentales est égale à 42000J/mol (Tableau F-3).

Tableau F-3 : Paramètres de calcul des propriétés thermodynamiques de FeO et Fe₂O₃ liquide.

Paramètres	SiO ₂ <70 %pds	SiO ₂ >70%pds
<i>FeO</i>		
$W_{\text{FeO-H}_2\text{O}}$	0	27000
$W_{\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3}$	42000	46220
$W_{\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}}$	-58000	-58000
<i>Fe₂O₃</i>		
A	-147530	-147530
B	-65057	-65057
C	49224	49224
D	21740	21740

$$\text{RTln } \gamma_{\text{FeO}} = \text{RTln } \gamma_{\text{FeO}}^{(\text{empirique})} + (2.X_{\text{FeO}}.X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 2.X_{\text{FeO}}^2.X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}).W_{\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3} + \\ (X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^2 - 2.X_{\text{FeO}}.X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}).W_{\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}} + (X_{\text{H}_2\text{O}}.X_{\text{FeO}}).W_{\text{FeO-H}_2\text{O}}$$

$$\text{RTln } \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = A + B.X_{\text{H}_2\text{O}}.X_{\text{FeO}} + C. \log(X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/X_{\text{FeO}}.10^5) + D. X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/X_{\text{FeO}}$$

➤ Discussions sur les significations des modifications apportées

La suppression des interactions $\text{H}_2\text{O-FeO}$ implique un mélange idéal entre ces deux espèces dans les liquides basiques ce qui contraste avec une interaction positive dans les liquides acides ($\text{SiO}_2 > 70\% \text{pds}$). Si la modification apportée permet une prédiction remarquable des équilibres liquides-oxydes et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans le liquide (voir paragraphes suivants), il convient de s'interroger sur sa signification physique. Dans la partie interprétation structurale des propriétés thermodynamiques de FeO et Fe_2O_3 , nous avons attribué l'augmentation de γ_{FeO} associée à l'addition d' H_2O à l'augmentation de la proportion de clusters Fe_3O_4 . Cependant, dans le cas des liquides basiques, Fe_3O_4 est l'espèce majoritaire (Mysen et al., 1985a). En ce sens, l'addition d'eau ne peut pas avoir pour effet de favoriser la proportion d'une espèce qui en absence d'eau est déjà majoritaire.

La diminution du paramètre d'interaction $W_{\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3}$ dans les systèmes basiques impliquerait que la dépendance $\gamma_{\text{FeO-Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ soit plus forte dans les compositions rhyolitiques que dans les compositions plus basiques. Ceci n'est pas confirmé par la comparaison de la figure F-1 qui par ailleurs se caractérise par des incertitudes importantes (Snyder et Carmichael, 1991). Quelle que soit la raison de cette différence, les modifications apportées permettent de reproduire les équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ des systèmes basaltiques et andésitiques et les équilibres magnétite-liquide (voir les deux paragraphes suivants).

Dans le tableau F-3 ci dessus, nous proposons deux équations permettant le calcul de μ_{FeO} et $\mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ dont le domaine d'application est borné d'une frontière compositionnelle = 70%pds SiO_2 . Cette borne a été ainsi placée car nous avons observé qu'en dessous de cette teneur, le modèle « rhyolitique » n'est pas applicable et qu'en dessus, le modèle « basaltique » ne reproduit pas les observations. Nous ne sommes pas en mesure d'apporter une explication physique complète de ce changement « brutal » des propriétés thermodynamiques du fer. Dans le détail, la logique voudrait qu'il y ait une continuité des modalités de calculs. Cette continuité pourra dans l'avenir être améliorée en testant les deux modèles sur un nombre plus important de données. Egalement, cela permettra de cerner de façon fine les domaines X_{SiO_2} d'applicabilité des deux modèles.

Dans le tableau F-4, nous proposons une comparaison de fO_2 calculées et mesurées pour des systèmes andésitiques et basaltiques. La convergence est bonne pour des teneurs en eau allant de 0 à 8 %pds et des fO_2 allant de NNO à NNO+3.5. L'extrapolation du formalisme utilisé pour notre modèle est donc tout à fait envisageable. Il reste néanmoins à confirmer les résultats des calculs par des expériences spécifiques de mesures des activités des constituants ferrières dans les liquides basaltiques.

Tableau F-4 : Comparaison des fO_2 calculées à partir des équilibres magnétite-liquide et mesurées expérimentalement. Les fO_2 sont exprimées en unité log relative au tampon NNO. Liquides andésitiques et basaltiques, et conditions de teneurs en eau 0-8.3 %pds H_2O .

Auteurs	Echantillon	SiO ₂ %pds	T°C	P (bars)	fO_2 calculées ^a	fO_2 calculées ^b	fO_2 mesurées
Toplis et Carroll (95)	Fe-42	49.2	1122	1	-0.4	0.39	0.58
	Fe-95	62.29	1072	1	0	0.27	0.15
Snyder et al (1993)	4/3/76	51.5	1093	1	-1.25	-1.00	-1.07
	4/3/78	48.5	1109	1	-1.1	-0.81	-0.75
	4/83c/79	47.6	1130	1	-1.05	-0.77	-0.67
Martel et al (1999)	X10/P1R/13	65.5	930	2265	1.3	2.07	2.1
	X10/P1D/32	58.65	1041	2170	1.2	2.2	2.6
Scaillet et Evans (1999)	Pin 42	63.4	899	2250	0.8	1.35	1.2
Pichavant et al (2001)	HAB 14	53.35	995	4048	0.7	1.2	1.3
	HAB 20	52.41	1000	4060	1.1	3.12	3.4
Sisson et Grove (93)	87-35-a-11	50.44	965	2000	-0.5	0.1	0
	79-35-g-11	46.88	1100	1000	-0.6	-0.3	0
Moore et Carmichael (1998)	PEM 12-4	61.2	1000	1055	1.2	2.5	2.8

^a: Calculée par le modèle non modifié

^b: Calculée par le modèle modifié

➤ Liquides hydratés

Sur la figure F-4, nous avons représenté les $\log \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ mesurés vs. calculés pour les rares données de la littérature comportant des informations sur le rapport fer ferrique / fer ferreux dans les systèmes basaltiques hydratés (Sisson et Grove, 1993 ; King et al., 2000). Sur les quatre points concernés recouvrant une gamme de $f\text{O}_2$ allant de IW (fer-wustite~NNO-4) à MH (magnétite-hématite~NNO+4) notre modèle s'avère être parfaitement capable de reproduire les équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Il convient de noter qu'il s'agit d'un test indépendant de la fiabilité de notre modèle puisque ces équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ne sont pas entrés dans la base de données ayant servi à son élaboration.

➤ Liquides anhydres

Sur la figure F-5, nous avons représenté les relations $\log \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} - \log f\text{O}_2$ calculées pour un basalte anhydre naturel (Sisson et Grove, 1993). Pour comparaison, les valeurs calculées par l'équation de Kress et Carmichael (1991) sont aussi représentées ainsi que quelques points expérimentaux (HAB) sélectionnés parmi les travaux de Sack et al. (1980), Kilinc et al. (1983), et Kress et Carmichael (1988). Plusieurs caractéristiques de cette figure méritent d'être détaillées : Les points expérimentaux de Carmichael et coll., à partir desquels la régression de Kress et Carmichael (1991) est calibrée, ne sont pas exactement reproduit par cette dernière. La raison, comme nous le soulignons pour les compositions rhyolitiques, est essentiellement due au choix d'une relation linéaire entre $\log \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\log f\text{O}_2$. En effet, les données expérimentales correspondant à des compositions de basaltes alumineux ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 14\%$ pds) ne décrivent pas du tout une relation linéaire. En revanche, notre modèle modifié (tableau F-3) reproduit avec une précision bien supérieure les relations $f\text{O}_2$ - $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

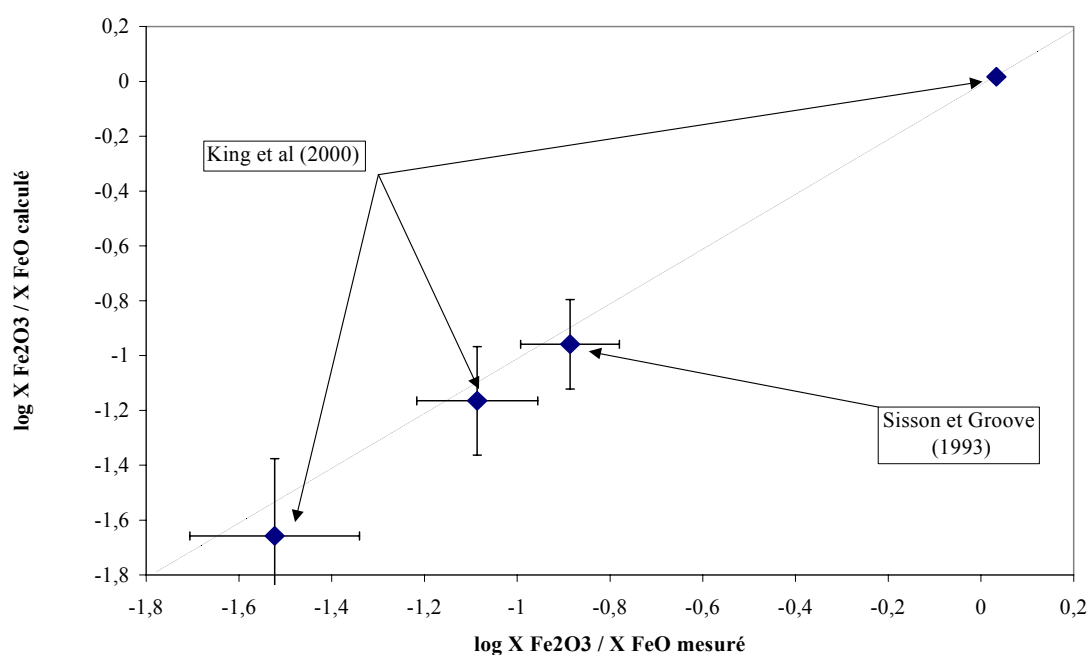


Figure F-4 :

Comparaison des équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ mesurées et calculées pour des systèmes basaltiques à hautes pressions. $1025 < T < 1125^\circ\text{C}$, $P = 20 \text{ kb}$, $f\text{O}_2 = \text{IW}$, $\sim\text{FMQ}$, MH (King et al., 2000), et $P = 2 \text{ Kb}$, $f\text{O}_2 = \text{NNO}$ (Sisson et Groove, 1993).

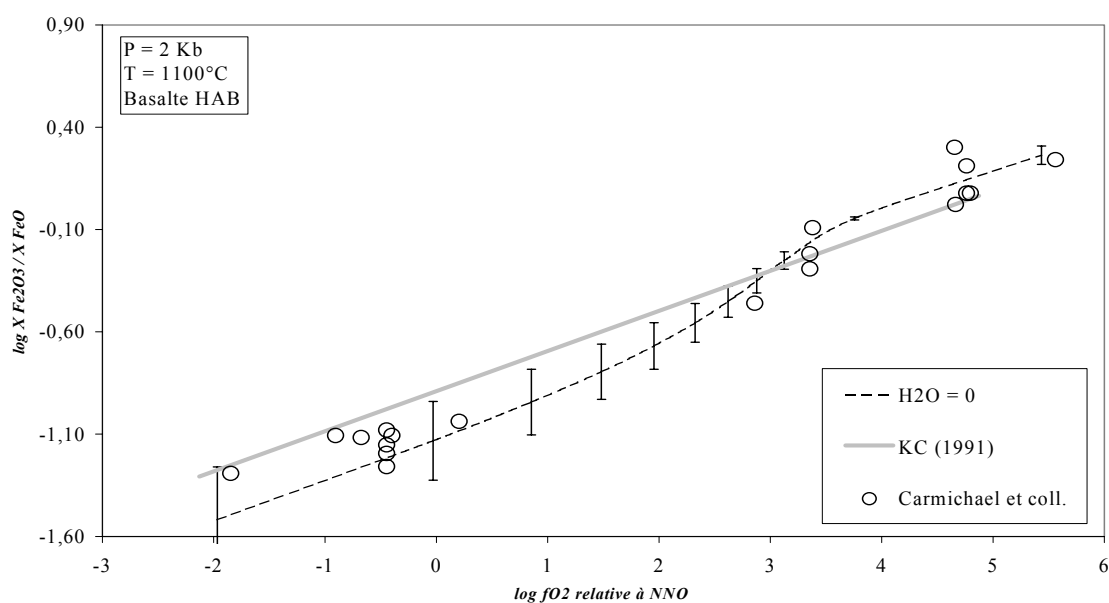


Figure F-5 : Comparaison des équilibres $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ dans les basaltes calculés par notre modèle (courbe en pointillés) et l'équation de Kress et Carmichael (1991) (trait gris). Les points sur le diagramme correspondent à des données expérimentales de Sack et al. (1980), Kilinc et al. (1983) et Kress et Carmichael (1988) pour des compositions de type HAB ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 14 \text{ wt}\%$).

F-V- CONCLUSIONS

Au court de cette partie, nous avons démontré que le modèle empirique prédit précisément les propriétés thermodynamiques de FeO et Fe₂O₃ pour des compositions métalumineuses allant des rhyolites aux basaltes (moyennant quelques modifications). Par rapport à Kress et Carmichael (1991), le progrès sur le calcul des équilibres Fe³⁺/Fe²⁺ est clairement démontré. De plus, notre modèle permet le calcul des équilibres liquide-oxyde de fer en fonction de la composition chimique du liquide. Il en ressort que notre modèle peut-être utilisé comme géobaromètre à O₂, ou comme géothermomètre à partir des informations sur la coexistence liquide-magnétite à l'équilibre. Il pourra alors être utilisé en parallèle avec le modèle de Ghiorso et Sack (1991) comme test d'équilibre et pourra même le remplacer dans les cas où l'assemblage magnétite-ilménite n'est pas présent dans la lave.

Sommaire :

G-I- Considérations qualitatives.....	206
G-I-1- Effet de composition de la matrice alumino-silicatée	206
G-I-2- Effet de l'eau	207
G-II- Application du modèle	210
G-III- Simulation numérique du refroidissement de magmas en équilibre avec la magnétite.....	211
G-III-1- Simulation du refroidissement d'un basalte, chemin T-fO ₂ et effet du fractionnement de la magnétite sur la teneur en fer du liquide résiduel	213
G-III-2- Simulation du refroidissement d'un liquide rhyolitique, application au Bishop Tuff.....	218
G-IV- Conclusion.....	219
H- Conclusions, perspectives.....	220

Dans cette partie, nous proposons différentes illustrations et applications du modèle à travers plusieurs graphiques. Dans un premier temps, nous discutons et illustrons les effets de la composition chimique du liquide. Ceci permet de visualiser de façon générale les contrastes de comportement thermodynamique de FeO et Fe₂O₃ dans les basaltes et rhyolites à teneurs en eau variables. Les équilibres Fe³⁺/Fe²⁺ du liquide et les équilibres oxydes-liquides sont traités. Dans un second temps, nous proposons une application à un cas naturel (Aurora volcanic field) pour lequel nous faisons une estimation des fO₂ pré-éruptives. Enfin, nous proposons des simulations de refroidissement de magmas basaltiques et rhyolitiques en équilibre avec des oxydes Fe-Ti. Nous prêterons au cours de ces simulations une attention particulière aux évolutions T-fO₂, et T-FeOtot.

G-I- CONSIDERATIONS QUALITATIVES

G-I-1- Effet de composition de la matrice alumino-silicatée

Parmi les effets des différents constituants de la matrice silicatée, les alcalins (unités Na₂Al₂O₄, K₂Al₂O₄) ont l'effet le plus important. L'addition d'alcalins a pour effet d'augmenter γ_{FeO} et donc de provoquer une saturation plus précoce des oxydes ferrifères. En termes pétrologiques, cet effet explique la « solubilité » plus faible du fer (FeO total) à fO₂, T, P, X_{H₂O} données dans les liquides différenciés (types rhyolitiques) que dans les liquides intermédiaires à basaltiques (voir figure G-1). Il est important de remarquer que la teneur en silice n'intervient que très peu sur les propriétés thermodynamiques de FeO^{liq}. En clair, une différenciation classique allant d'un basalte vers un liquide rhyolitique pourra impliquer un appauvrissement en fer en raison de l'augmentation de la teneur en alcalin du liquide. L'augmentation de la fO₂ n'est pas le seul facteur à considérer. Pour les liquides magmatiques fortement réduits (<QFM-1, ~MORB), l'intensité de l'enrichissement en fer est donc contrôlée par la teneur en alcalins du liquide exprimée par les espèces Na₂Al₂O₄, K₂Al₂O₄.

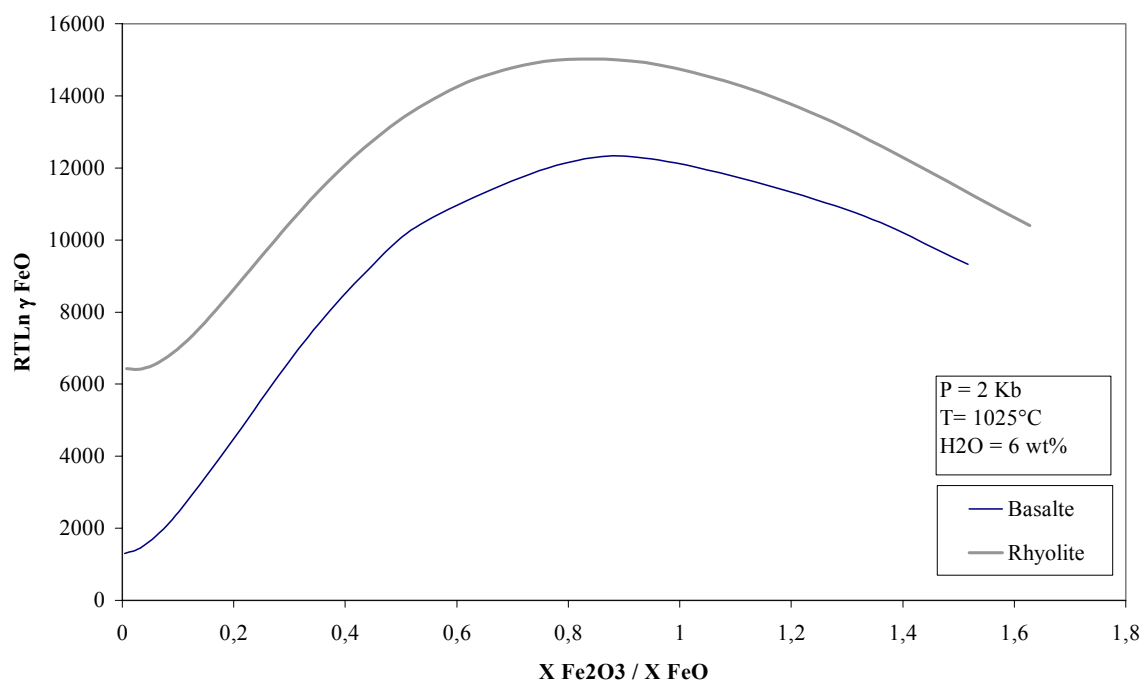


Figure G-1 :

Evolution du coefficient d'activité de FeO^{liq} pour des systèmes basaltiques et rhyolitiques.

G-I-2- EFFET DE L'EAU

Des considérations qualitatives sur l'effet de l'eau sont délicates puisque son effet sur les propriétés thermodynamiques du fer est différent dans les systèmes rhyolitiques et basaltiques. Pour illustrer le propos, la figure G-1 montre l'évolution du coefficient d'activité de FeO^{liq} calculé par les modèles du tableau F-3, en fonction de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pour des systèmes rhyolitiques et basaltiques hydratés. Clairement, nous pouvons apprécier sur cette figure l'effet de l'eau et de la composition (rôle des alcalins). Les deux ont pour effet de décaler positivement le coefficient d'activité de FeO si bien que les relations $a\text{-}X_{\text{FeO}}$ sont décalées positivement lorsqu'un magma se différencie.

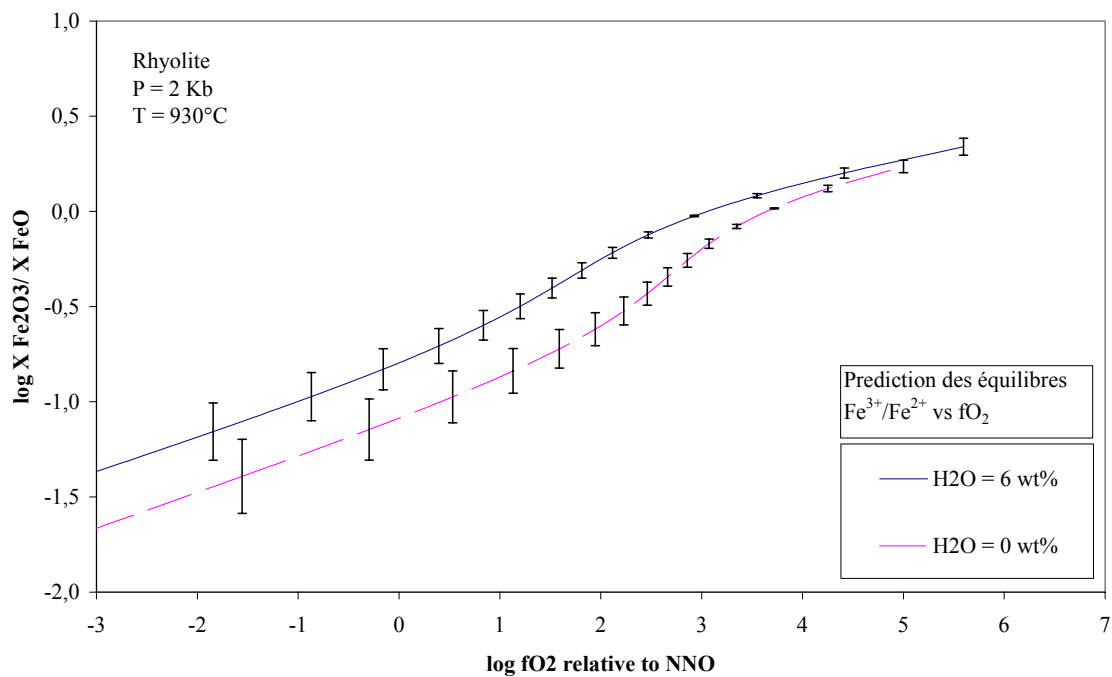


Figure G-2 :

Effet de l'eau sur les équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans les systèmes rhyolitiques. $\text{FeO}_{\text{tot}}=2\%$ pds.

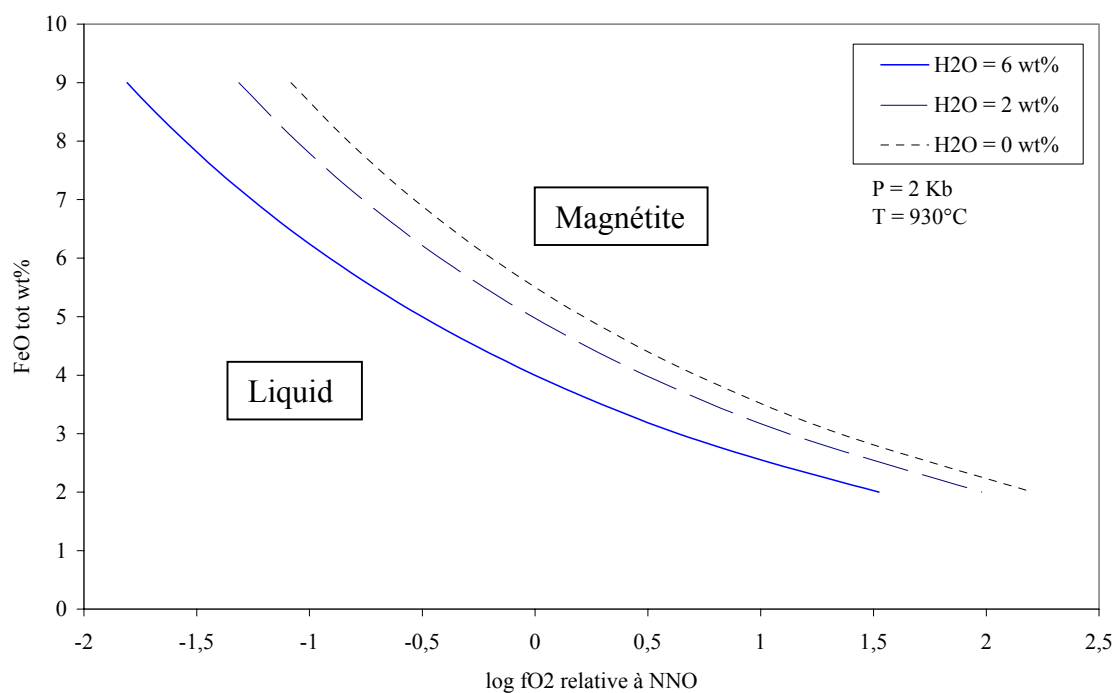


Figure G-3 :

Effet de l'eau sur les courbes de saturation en magnétite dans les systèmes rhyolitiques.

- Dans les systèmes rhyolitiques, nous calculons que l'addition d'eau augmente γ_{FeO} et diminue $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$. L'implication première est une augmentation du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ lorsque l'on ajoute de l'eau à $f\text{O}_2$ constante (voir figure G-2). Cette conclusion est en accord avec les résultats de Gaillard et al (2001, chap. III) et Baker et Rutherford (1996). En second lieu, ajouter de l'eau à $f\text{O}_2$ constante facilite la cristallisation de magnétite (voir figure G-3). Ce résultat peut paraître surprenant, d'autant qu'aucune étude systématique portant sur les domaines de saturation d'oxydes en fonction de la teneur en eau dans les systèmes rhyolitiques ne permet d'assurer le bien fondé de ce calcul. Aussi, il importe de préciser que ce calcul résulte d'une modélisation du système Q-Ab-Or-Fe-H₂O. Dans la partie E-, nous avons vu qu'ajouter du calcium à ce système en condition oxydante peut modifier l'effet de l'eau sur γ_{FeO} pour des teneurs en CaO > 1 %pds.
- Dans les systèmes andésitiques et basaltiques, notre modèle prédit un mélange idéal entre H₂O et FeO. L'effet de l'eau sur les équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ résulte alors uniquement des interactions négatives entre Fe₂O₃ et H₂O. Sur la figure G-4, la relation $\log \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ vs. $\log f\text{O}_2$ est calculé pour un basalte alumineux (Sisson et Grove, 1993) pour des conditions anhydres et une teneur en eau égale à 6 %pds. Notre modèle prédit que l'addition d'eau à $f\text{O}_2$ constante augmente légèrement $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sans que cet effet soit aussi important que dans les liquides rhyolitiques.

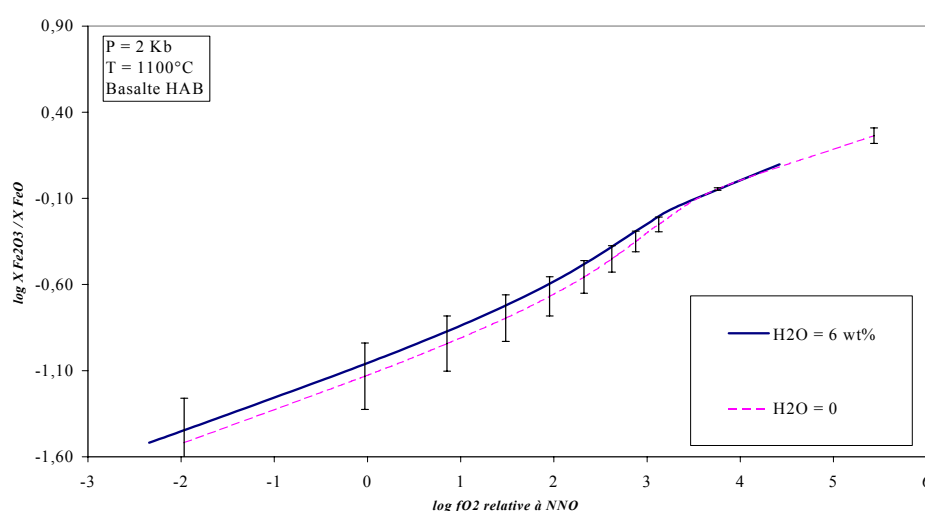


Figure G-4 :

Prédiction des équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans les basaltes anhydres et hydratés (Composition : HAB, Sisson et Grove, 1993).

G-II- APPLICATION DU MODELE

Nous proposons une application concrète du modèle à un échantillon du « Aurora volcanic field, Californie ». Lange et Carmichael (1996) ont récemment caractérisé la pétrographie, et la géochimie de cette suite volcanique active depuis 3.6 Million d'années. Il s'agit de magmatisme calco-alkalin particulièrement riche en potassium. L'absence de paragenèse à 2 oxydes dans tous les échantillons étudiés (ilménite absente) empêche un calcul des conditions de fO_2 pré-éruptives. Nous sommes donc en présence d'un cas typique où seul notre modèle peut être utilisé. Pour ce, nous avons besoin d'un assemblage verre-magnétite correctement décrit. L'échantillon SN-326 (Lange et Carmichael, 1996) se prête idéalement à notre exercice. Les compositions du verre et de la magnétite sont données dans le tableau G-1 ci-dessous :

Tableau G-1 : Composition chimique du verre et de la magnétite de l'échantillon SN-326, (Lange et Carmichael, 1996).

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeOt	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
<i>Verre</i>									
66.5	0.99	15.3	3.23	0.03	0.57	1.51	4.23	6.28	0.19
<i>Magnétite : $a Fe_3O_4 = 0.38^a$</i>									
0.07	16.1	2.53	72	0.49	3.45	0.01			

^a : Calculée d'après Ghiorso et Sack (1991)

La température de formation de cet échantillon est estimée à 940°C (Lange et Carmichael, 1996) et nous choisissons arbitrairement une pression de 2 Kb. Il reste à faire une hypothèse sur les teneurs en eau. La présence de biotite implique des teneurs en eau > 2 %pds. Nous choisissons alors de faire le calcul pour différentes teneurs en eau comprises entre 2 et 6 %pds correspondant à la teneur en eau de saturation à 2 Kb. Les résultats des différents calculs de fO_2 pré-éruptives à partir de l'assemblage magnétite-liquide pour différentes teneurs en eau sont résumés dans le tableau G-2 ci-dessous :

Tableau G-2 : Calcul des fO_2 et Fe^{3+}/Fe^{2+} du verre par inversion de l'équilibre magnétite-liquide pour différentes teneurs en eau (2 Kb, 940°C)

H ₂ O %pds	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6
Fe ₂ O ₃ /FeO	0,14	0,15	0,16	0,16	0,17	0,18	0,19	0,19	0,20
Δ NNO	0,51	0,59	0,67	0,74	0,81	0,88	0,94	1,00	1.06

Le tableau G-2 ci-dessus met en évidence qu'en l'absence de contrainte précise sur la teneur en eau, une estimation correcte des fO_2 peut néanmoins être effectuée. Dans le cas présent, les valeurs de fO_2 estimées vont de NNO+0.5 à NNO+1 ce qui confirme l'intervalle $NNO < fO_2 < NNO + 1.7$ proposé par Lange et Carmichael (1996). Il faut noter qu'avec les seules contraintes sur P, T, compositions chimiques du liquide, nous sommes capables d'estimer fO_2 et Fe^{3+}/Fe^{2+} du liquide. Dans le cas où Fe^{3+}/Fe^{2+} du liquide (verre) serait connu, nous pourrions estimer directement fO_2 et teneur en eau des conditions pré-éruptives.

G-III- SIMULATION NUMERIQUE DU REFROIDISSEMENT DE MAGMAS EN EQUILIBRE AVEC LA MAGNETITE

Les chemins T- fO_2 de refroidissement d'un magma peuvent être fonction de nombreux paramètres. Deux cas de figure sont classiquement envisagés :

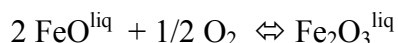
(1)- Le magma est considéré comme un système redox ouvert dont les volatils sont vecteurs d'équilibration des potentiels redox entre le magma et son/ses encaissant(s). Parmi les volatils, H₂ est historiquement invoqué comme l'espèce très mobile dont le potentiel chimique s'équilibre rapidement entre les différentes phases et entre les différents corps (magma-encaissant) (Sato, 1978, Brandon et Draper, 1996). Suivant le signe du gradient de μ_{H_2} , H₂ peut migrer de l'encaissant vers le magma ou du magma vers l'encaissant. L'état d'oxydation du fer peut alors être altéré suivant la réaction :



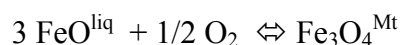
Dans la réalité physique des choses, la viabilité de ce mécanisme dépend de la diffusion d'H₂ et de la cinétique de la réaction ci dessus (voir partie Cinétique). Aussi, au-delà des aspects

cinétiques, le volume du magma est prépondérant. En effet, il doit exister un volume critique du magma au-delà duquel, il impose lui-même sa fH_2 dans l'encaissant. En clair, le facteur limitant la faisabilité des modifications de l'état d'oxydation du fer dans les magmas est le rapport [-volume magma-] / [-volume de l'encaissant impliqué-]. Ce scénario est certes intéressant mais il nous égare des considérations thermodynamiques. Pour un approfondissement de cette discussion le lecteur doit se reporter au chapitre IV « Cinétiques ».

(2) - Le magma est considéré comme un système « clos » et les variations de fO_2 au cours du refroidissement sont contrôlées par des équilibres hétérogènes internes. Ce peut être le rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} du liquide qui impose la fO_2 via :



ou bien des équilibres entre différentes phases ferrifères : ici, en exemple un équilibre liquide-magnétite :



Le fonctionnement de ces équilibres peut être comparé sans approximation aux équilibres « tampons » comme Ni-NiO (NNO) qui impose une fO_2 pour une pression et une température donnée. L'efficacité du contrôle des fO_2 par les différents équilibres dépend (i) de l'abondance du fer dans chacune des phases impliquées, (ii) de l'abondance de chacune de ces phases dans le magma. Carmichael (1991) propose que les chemins T- fO_2 de refroidissement d'un magma soient tamponnés par les équilibres Fe^{3+}/Fe^{2+} du liquide considérant que le liquide reste la phase la plus abondante. Dans le cas des magmas calco-alcalins, les conditions oxydantes qui les caractérisent impliquent que la magnétite est souvent présente. Même si elle reste une phase minoritaire en comparaison au liquide (<5 %pds), ses fortes teneurs en fer ($FeO_{tot} > 65$ %pds) impliquent que son rôle en tant que phase tamponnant la fO_2 ne peut être négligé. Si la pression, la composition du liquide de départ et l'activité de la magnétite sont fixées, nous pouvons calculer un chemin T- fO_2 - Fe^{3+}/Fe^{2+} - FeO^{liq} total - accompagnant le refroidissement du magma. Nous proposons ci-dessous une simulation de ce type à 2Kb pour un basalte et une rhyolite.

G-III-1- Simulation du refroidissement d'un basalte, chemin T-fO₂ et effet du fractionnement de la magnétite sur la teneur en fer du liquide résiduel

Pour effectuer ces simulations, nous avons besoin de faire des hypothèses sur la composition, donc l'activité de la magnétite en équilibre avec un liquide de composition également donnée. La composition de départ est un basalte alumineux (Sisson et Grove, 1993) saturé en eau à 2 Kb (6 %pds). Nous avons sélectionné trois cas :

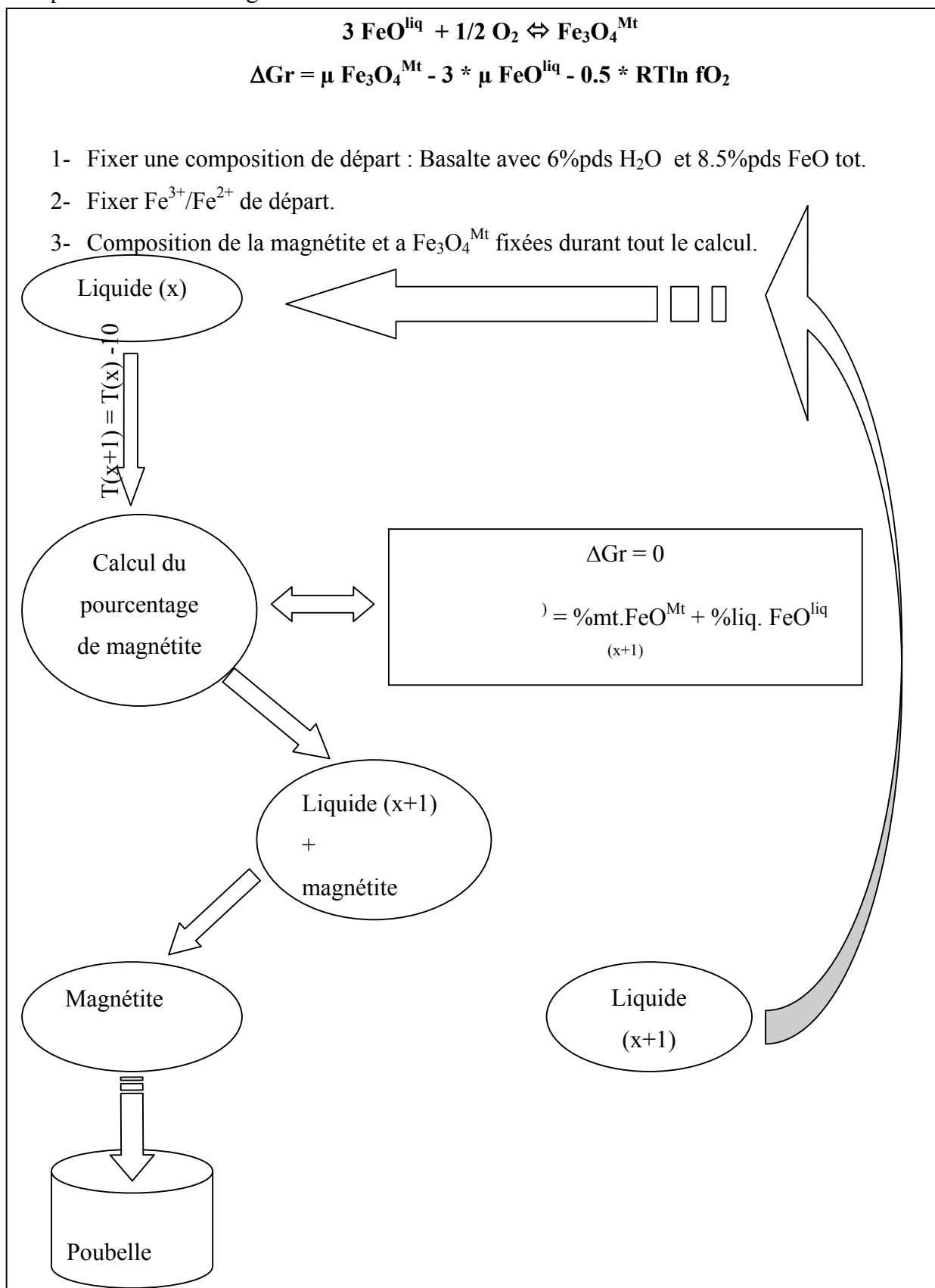
- (A) : Condition initiale : Fe₂O₃/FeO = 0.5 équivalent à fO₂=NNO+3. a_{Fe₃O₄}=0.6
- (B) : Condition initiale : Fe₂O₃/FeO = 0.2 équivalent à fO₂=NNO+1.8. a_{Fe₃O₄}=0.5
- (C) : Condition initiale : Fe₂O₃/FeO = 0.13 équivalent à fO₂=NNO+0.5. a_{Fe₃O₄}=0.4

La simulation (figure G- 5) consiste à partir d'une température correspondant à l'apparition de la magnétite (excepté pour le cas A, NNO+3), puis à refroidir avec un pas de 10°C en fractionnant la magnétite (fractionnement parfait). A chaque incrément, la teneur en fer total du liquide est optimisée en fractionnant la magnétite de façon à satisfaire l'égalité des potentiels chimiques des constituants intervenant dans l'équilibre :



Pour l'incrément suivant, la fraction de magnétite ayant cristallisée est retirée du système. In fine, pour chaque pas de calcul = chaque température, nous réévaluons le % de magnétite-Fe³⁺/Fe²⁺-fO₂- et FeO tot du liquide.

Figure G-5 : Schéma de l'algorithme des simulations de refroidissement d'un basalte en équilibre avec une magnétite.



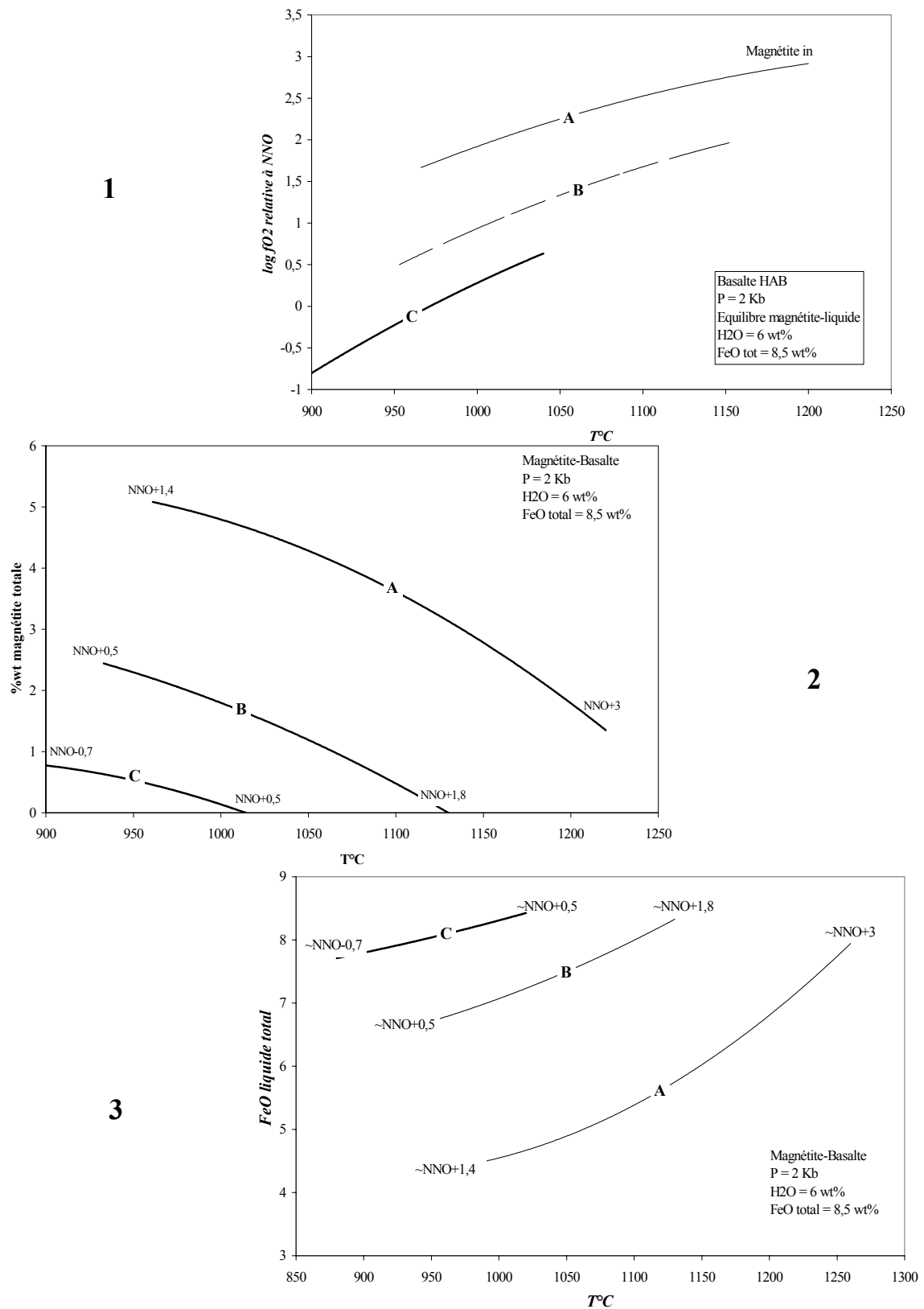


Figure G-5 :

Calcul des chemins T- fO_2 et de l'intensité du fractionnement de la magnétite en fonction du rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} initial. A : $Fe_2O_3/FeO = 0.5$, B : $Fe_2O_3/FeO = 0.26$, C : $Fe_2O_3/FeO = 0.13$. Composition de départ : HAB (Sisson et Grove, 1993).

Les résultats de ces simulations sont illustrés dans les figures G-5-1, G-5-2 et G-5-3 respectivement en termes de chemin T-fO₂, intensité du fractionnement de la magnétite et évolution de la teneur en fer total du liquide. Dans tous les cas (A, B, C) le refroidissement s'accompagne d'une diminution de la fO₂, d'une augmentation de la proportion de magnétite ayant fractionnée, et d'une diminution plus ou moins marquée de la teneur en fer totale du liquide. Dans le cas A, la diminution de fO₂ associée au refroidissement est la plus importante puisqu'elle est de l'ordre de 1.5 unités log par rapport à NNO contre 1 unité pour le cas B et le cas C. Le facteur critique contrôlant l'intensité de la diminution de fO₂ est la gamme de température pendant laquelle la magnétite est stable. Pour le cas A, depuis 1250°C jusqu'à 950°C, la magnétite fractionne jusqu'à 5 %pds causant une diminution de 50% de la teneur en fer du liquide. Pour les autres cas, l'intensité du fractionnement de la magnétite est moins important si bien que la diminution de la teneur en fer du liquide est de l'ordre de 20% pour B et inférieur à 10% pour C. Nous pouvons apprécier l'effet prépondérant de la fO₂ sur l'intensité de l'appauvrissement en fer du liquide et donc du rapport Mg/(Mg+Fe). En ce sens, les différenciations de type calco-alcalin menant à des compositions de liquides andésitiques contenant ~3-4 %pds de fer total ne peuvent se produire à partir du fractionnement de basalte de type basalte alumineux équilibré à des fO₂<NNO+2. Il en ressort que les travaux de Sisson et Grove (1993) réalisés à NNO ne reproduisent pas exactement les processus de différenciation calco-alcalins définis par Miyashiro (1973) (lesquels interviennent à fO₂>NNO+1/+2). L'effet de l'eau aura pour conséquence de retarder les cristallisations des silicates (plagioclases...) permettant un enrichissement ad hoc en aluminium, cependant, de fortes fO₂ initiales sont nécessaires pour rendre compte de l'appauvrissement caractéristique en fer des séries calco-alcalines en supposant que ces dernières soient des produits de fractionnement. Au niveau des propriétés physiques du magma, il est clair que l'appauvrissement en fer du magma par fractionnement parfait de la magnétite aura des conséquences dramatiques quant à l'évolution de sa densité. Il en découle de la valeur de fO₂ peut être présentée comme un facteur contrôlant les vitesses d'ascension des magmas basaltiques peut-être même comme un facteur contrôlant le devenir plutonique ou volcanique de ce magma.

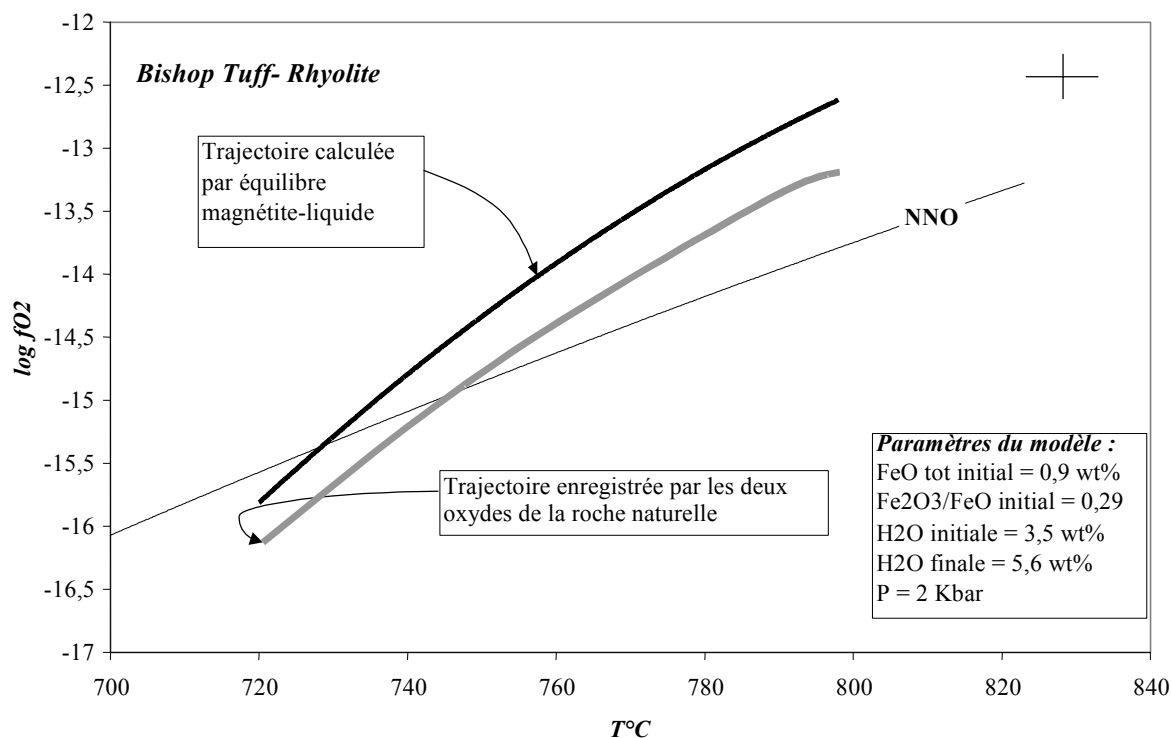


Figure G-6 :

Chemin T-fO₂ de la série du Bishop Tuff calculé par équilibre magnétite-liquide. La courbe en gris correspond au chemin T-fO₂ enregistré par les deux oxydes (magnétite-hématite) de la roche naturelles.

G-III-2- Simulation du refroidissement d'un liquide rhyolitique, application au Bishop Tuff

L'éruption rhyolitique du Bishop Tuff (Long Valley Caldera, Californie) est caractérisée par une émission d'un important volume de magma ($>170 \text{ km}^3$) il y a ~ 0.7 million d'année. Les produits rhyolitiques émis sont remarquables de part la constance de la composition chimique du liquide (excepté les teneurs en eau comprises entre 3.5 et 5.5 % pds). Les compositions des laves, paragenèses, et verres de matrices ou en inclusions sont très bien documentées (Hildreth, 1979 ; Anderson et al, 2000). La présence des deux oxydes tout au long de la série volcanique a permis de mettre en évidence une importante augmentation de la température (720 à 785°C) et de la $f\text{O}_2$ (NNO-0.4 à NNO+1) entre les premiers termes éruptés (sommet de la chambre magmatique) et les derniers termes (base de la chambre) (figure G-6, courbe en gris).

Nous avons simulé un refroidissement du liquide rhyolitique (Anderson et al, 2000) en équilibre avec une magnétite dont la composition, quasi-constante, correspond à celles décrites par Hildreth (1979) sur l'intervalle de température 800 - 720°C . Nous avons considéré que les transferts de volatils n'exercent pas d'influence sur l'état d'oxydation du magma et que seul le fractionnement de la magnétite contrôle le chemin T- $f\text{O}_2$ du magma. Les résultats du calcul sont projetés sur la figure G-6 en parallèle avec les observations déduites des deux oxydes des roches naturelles. Force est de constater que notre calcul reproduit très bien le trajet T- $f\text{O}_2$ naturel. Dans le détail, un écart systématique existe illustrant la différence de calibration des deux méthodes. Les $f\text{O}_2$ calculées par les oxydes sont inférieures de ~ 0.5 unité log par rapport à notre méthode. Etant données les températures et teneurs en fer total total du liquide (~ 0.7 % pds), il nous paraît improbable de calculer des $f\text{O}_2$ inférieures à celles que nous proposons. Néanmoins, l'approximation d'un trajet T- $f\text{O}_2$ contrôlé par un équilibre magnétite-liquide permet de rendre parfaitement compte de l'évolution de la lave naturelle. Il en ressort que même pour des compositions rhyolitiques contenant des fractions de fer <1 % pds, les conditions redox sont contrôlées par le magma lui-même exerçant alors un véritable « auto-tamponnage ». Il est possible que le gros volume de la chambre magmatique soit en partie responsable de ce fonctionnement apparent en système clos réduisant les interactions avec l'encaissant à des phénomènes périphériques et locaux ne perturbant pas les équilibres globaux.

G-IV- CONCLUSION

Nous proposons un outil fiable permettant le calcul des propriétés thermodynamiques du fer dans de nombreux types de magmas. Les dépendances à la composition chimique, à la fO_2 , température et pression sont prises en compte. La relative simplicité de l'outil devrait assurer sa maniabilité et son intérêt pratique, permettant le calcul de plusieurs paramètres intensifs dans les magmas naturels. Ainsi, dans l'ordre de précision du calcul, la fO_2 , le rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} , la température et la teneur en eau pré-éruptive peuvent être calculés en utilisant les paramètres déjà connus. L'application proposée dans cette partie à un échantillon du « volcanic Aurora field » montre qu'une estimation correcte de la fO_2 peut être réalisée à partir d'un assemblage verre-magnétite sans avoir des indications précises des teneurs en eau pré-éruptives. D'un point de vue fondamental, nos simulations montrent que le refroidissement d'un magma basaltique comme rhyolitique peut être identifié comme un système tamponné par des équilibres redox internes. Pour des conditions relativement oxydantes ($>NNO$), le liquide et la magnétite étant les principales phases ferrières sont proposés ici comme les deux systèmes gouvernant les évolutions T - fO_2 des magmas rhyolitiques et basaltiques. Les simulations construites sur ce postulat démontrent que les fO_2 des magmas refroidissant en équilibre avec une magnétite diminuent relativement aux trajectoires du tampon NNO . Il en découle que si des andésites d'arcs arrivées en surface à $NNO+1$ dérivent de basaltes alumineux par fractionnement, ces mêmes basaltes ont été témoins de conditions redox $>NNO+2,5$.

H- CONCLUSIONS, PERSPECTIVES

Le modèle que nous avons présenté dans les parties précédentes repose sur des choix stratégiques qui se sont révélés être les étapes élémentaires mais indispensables à l'aboutissement de notre travail :

➤ Définition des objectifs :

Il s'agissait de définir l'effet de l'eau sur les équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ par l'obtention de données thermodynamiques précises et systématiques. Cette approche avait pour but de compléter le formalisme de Kress et Carmichael (1991) vers des systèmes hydratés et de compléter la base de données bibliographique sur les propriétés thermodynamiques du fer vers des systèmes hydratés et oxydés. L'objectif à long terme était de pouvoir calculer les équilibres thermodynamiques entre un liquide silicaté et des silicates et/ou oxydes ferri-fères.

➤ L'analyse de la base de données bibliographique :

Cette analyse est une partie majeure de notre travail. Elle nous a permis de définir les propriétés thermodynamiques de FeO^{liq} pur indispensable pour le calcul correct des équilibres FeO^{liq} - oxydes - silicates de fer. Puis, elle nous a permis de formaliser les relations entre les propriétés thermodynamiques de FeO^{liq} et de la composition chimique du liquide, chose qu'il aurait été impossible de réaliser expérimentalement durant cette thèse. L'exploitation de cette base de données est une façon de la revaloriser, et constitue un raccourci temporel indispensable sans lequel l'aboutissement du présent modèle ne serait pas envisageable actuellement.

➤ Approche expérimentale et modèle

L'analyse de la base de données nous a permis de travailler sur des compositions simples et synthétiques sans faire varier la composition de la matrice aluminosilicatée. De cette façon, nous avons pu concentrer nos efforts sur la détermination de l'effet de l'eau et des variations $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur les propriétés thermodynamiques du fer. Nous avons alors pu observer la dépendance particulièrement sensible de μ_{FeO} et $\mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ au seul rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. De là, un formalisme semi-empirique a pu être proposé et étendu à l'ensemble des systèmes métallumineux rhyolitiques comme basaltiques.

➤ Souci d'application

La réussite au final découle d'un souci d'application du modèle aux systèmes naturels. Grâce à cet objectif en point de mire, c'est une démarche pragmatique qui a guidé nos pas vers un formalisme simple, souple, et utilisable par une communauté scientifique large. Le présent modèle permet le calcul des conditions de fO_2 et du rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} du liquide à partir d'un assemblage naturel verre-oxyde de fer. Par de nombreuses illustrations, nous démontrons la précision de la méthode et sa capacité à être appliquée à une large gamme de compositions.

➤ Perspective et élargissement de la base de données

Il convient de souligner que le modèle n'est pas applicable pour des compositions autres que « métallumineuses ». Pour des compositions peralcalines, nous prédisons une saturation en oxyde de fer trop précoce en termes de fO_2 . Et cette différence augmente avec le caractère peralcalin du liquide. Une modification du modèle sera certainement à envisager dans l'avenir. Pour l'heure, trop peu de données bien contraintes existent dans littérature si bien que l'introduction de paramètres correctifs prenant en compte le caractère peralcalin du liquide serait une tentative prématurée.

Si les propriétés thermodynamiques du fer sont certainement les plus délicates à appréhender, un liquide silicaté naturel contient d'autres constituants pour lesquels un travail similaire devra être effectué pour permettre le calcul des diagrammes de phases complets prédisant les domaines de saturation de tous les silicates. Pour compléter le travail que nous avons réalisé, il faudrait dans un premier temps formaliser les propriétés des autres constituants oxydes, cad TiO_2 , Al_2O_3 et MgO . Pour garantir une souplesse de ces modèles à venir ainsi qu'une faculté robuste à reproduire convenablement les équilibres de phases, peut-être faudrait-il adopter une démarche semi-empirique similaire à celle que nous avons développée. Une telle approche consisterait à régresser les potentiels chimiques d'excès de chacun des constituants cités ci-dessus en fonction de la composition chimique du liquide. La base de données bibliographique sur laquelle ces calculs peuvent être réalisés est, pour l'heure suffisamment complète tant en termes de compositions qu'en termes de conditions. Aussi, le présent modèle permet pour la plupart de ces bases de données de calculer pour les prendre en compte les proportions de fer ferreux et ferrique.

IV- CINETIQUES ET MECANISMES

D'OXYDATION / REDUCTION DU FER

DANS LES LIQUIDES SILICATES :

EXPERIMENTATIONS ET SIMULATIONS

Sommaire :

A - Introduction	225
B - Kinetics of iron oxydation-reduction in hydrous silicic melts	227
C- Experiences Complementaires, bilan et perspectives	228
C-I- Les liquides anhydres	228
C-II - Les liquides hydratés	230
C- III - Les mécanismes de reduction du fer par l'hydrogène dans des liquides silicatés	231
C - IV- Bilan et perspectives	243
D - Percolation et interaction redox entre les magmas d'arc et les minéraux anhydres du manteau :	246
Une explication du contraste redox entre les magmas d'arcs et les MORB	246
D - I - Introduction	248
D - II - Présentation du calcul	250
D-III- Résultats	252
D - IV - Discussion	253

A - INTRODUCTION

Comme il est annoncé dans la partie « II- Problématique générale », l'état redox d'une lave en surface ne reflète pas forcément celui du magma parent et a fortiori, celui de la zone source. Des échanges redox entre le magma et son / ses encaissants sont susceptibles de se produire. Aussi, les mélanges de magmas sont des phénomènes fréquents dans les systèmes d'arc.

Qu'il s'agisse d'un cas de mélange de magmas ou d'une interaction magma / encaissant, que se passe-t-il alors si les deux systèmes ne présentent pas le même état redox ? Quels sont les mécanismes de rééquilibrage mis en jeu ? Quelle sont leurs vitesses ?

Si dans le chapitre III, nous présentons un modèle capable de prédire dans une large gamme de composition et de condition les équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans un liquide silicaté, le comportement dynamique des magmas surtout lorsqu'ils contiennent des volatils ne peut être approximé par des considérations d'équilibre. Il convient alors de compléter ces modèles par des contraintes expérimentales précises caractérisant ces comportements redox dynamiques.

Dans ce chapitre, nous traitons ces aspects de dynamique redox du fer dans les liquides silicatés et nous proposons des applications aux systèmes naturels visant à mieux interpréter les états d'oxydations du fer dans différents types magmatiques. Dans une première partie (IV-B)¹ présentée sous la forme d'un article qui sera soumis sous peu à la revue *American Mineralogist*, nous proposons des données expérimentales caractérisant les cinétiques d'oxydation / réduction du fer dans deux compositions rhyolitiques pauvres en fer et riches en eau. La technique de la membrane de Shaw est utilisée pour faire varier in situ (à P et T) les conditions redox. Il s'agit là des premières expériences sur les cinétiques d'oxydation / réduction du fer dans les magmas hydratés. Nous posons donc des contraintes de premier ordre dans un domaine inconnu. Les résultats obtenus démontrent une certaine lenteur des modifications de l'état d'oxydation du fer dans ces systèmes. Cette étude est terminée par des simulations de cas géologiques mettant en évidence le rôle prépondérant des transferts d' H_2 sur le contrôle des états d'oxydations du fer dans les magmas naturels. La deuxième partie

¹ La bibliographie, les tableaux et les figures de cette partie sont disposés à la fin (voir à partir de la page 239).

(IV-C) présente également des données expérimentales sur les dynamiques des interactions redox entre fer et hydrogène. Les données concernent cette fois-ci des systèmes quasi anhydres, beaucoup plus riches en fer et, protocole expérimental est modifié. Ce travail complète les résultats de la première partie ce qui nous permet de proposer différents mécanismes d'oxydation / réduction du fer dans les liquides silicatés plus ou moins hydratés. La troisième partie (IV-D) ne contient pas de nouvelles données expérimentales. Nous testons numériquement la faisabilité d'une oxydation significative des basaltes d'arc au cours d'une ascension par percolation dans le manteau. Ces simulations reposent sur de récentes avancées scientifiques mettant en évidence les mécanismes redox mises en jeu lors de l'incorporation d'espèces hydrogénées dans les minéraux « anhydres » du manteau. Suite à ces calculs, nous proposons une explication des contrastes d'état redox entre les magmas de type MORB et les magmas d'arc, et des pistes sont tracées concernant l'état redox du manteau en contexte d'arc.

Fabrice Gaillard, Bruno Scaillet and Michel Pichavant

ISTO, CNRS, 1 A rue de la Férollerie, 45071 Orléans, cedex 02, France

Ce papier est actuellement publié dans la revue *American Mineralogist*.

Gaillard F., Scaillet B. and Pichavant M. (2002) Kinetics of iron oxidation-reduction in hydrous silicic melts. *American Mineralogist*, **87**, 829-837.

C- EXPERIENCES COMPLEMENTAIRES, BILAN ET PERSPECTIVES

C-I- LES LIQUIDES ANHYDRES

Les cinétiques et mécanismes d'oxydation et réduction du fer dans les verres et liquides silicatés anhydres ont été étudiés récemment par Cooper et coauteurs (Cooper et al., 1996 ; Cook et Cooper, 2000). Expérimentalement, le procédé développé par Cooper et al. (1996) consiste à placer un verre/liquide, préalablement réduit, dans un environnement oxydant constitué d'air ($fO_2=0.2$ atm) à une température légèrement supérieure à la température de transition verre/liquide. Les expériences ainsi conduites sont trempées à des durées différentes de façon mesurer la progression du front d'oxydation en fonction du temps. Cooper et al. (1996) ont démontré que les chemins réactionnels d'oxydation du fer dans les basaltes et autres systèmes synthétiques fondus ne sont pas cinétiquement limités par la diffusion d'oxygène O_2 ou O^{2-} depuis la phase vapeur vers le liquide. En fait, le mécanisme observé implique la « retro diffusion » de cation mono ou divalent depuis le front d'oxydation vers l'interface vapeur-liquide (fig.C-1). Ce déplacement de charges positives vers l'interface vapeur-liquide a pour effet de libérer des anions oxygènes permettant l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} . Afin de conserver l'électroneutralité du système, cette diffusion de cation est accompagnée d'un flux parallèle d'électrons généralement interprété dans le cadre de la théorie du petit polaron comme un reflux d'électrons trous (fig.C-1). Les liquides/verres silicatés basaltiques ont été démontrés comme étant conducteurs électroniques (Jurado-Egea et al, 1987). La conduction d'électrons dans les matériaux ioniques est rendue possible par la présence d'éléments à valence variable représentés ici par le fer. Le mécanisme de déplacement des électrons implique des demi- réactions redox $Fe^{3+} + e^- \Rightarrow Fe^{2+}$ / $Fe^{2+} \Rightarrow Fe^{3+} + e^-$ permettant aux électrons de « sauter » d'atomes de fer en atome de fer (Schmalzried, 1981). La mobilité des électrons conditionnant les propriétés de conduction électrique du matériau ionique doit donc être fonction de la teneur en fer du liquide (~densité des atomes de fer dans une direction donnée). Pour les systèmes chimiques étudiés par Cooper et coauteurs, la cinétique de progression du front d'oxydation est égale à la cinétique de diffusion des cations divalents Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . En conséquence, Cook et Cooper (2000) concluent que la mobilité des électrons est supérieure à la mobilité des cations divalents, cette dernière

étant donc le facteur limitant la cinétique d'oxydation du fer dans les silicates fondus.

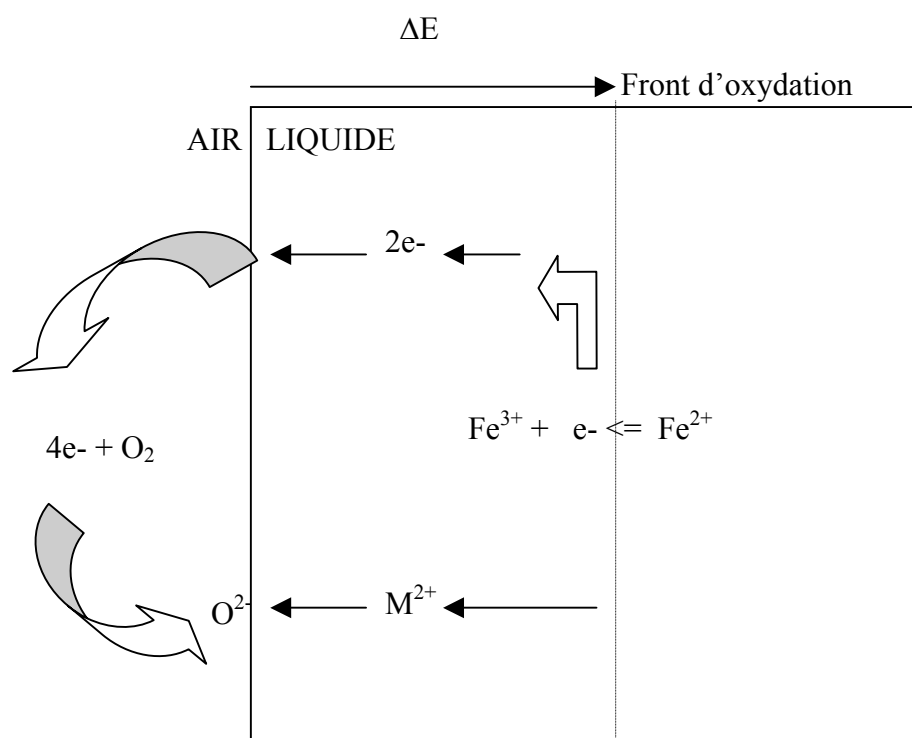


Figure C-1 : Mécanisme d'oxydation du fer dans les liquides anhydres.

Comme l'illustre la figure C-1, les deux demi-réactions redox impliquées sont physiquement séparées et s'éloignent l'une de l'autre à mesure que le front d'oxydation progresse. Les différentes réactions sont décrites comme suit :

A l'interface vapeur-liquide les cations du liquide se combinent à l'oxygène gazeux qui se décompose via la demi réaction redox :



Les électrons nécessaires au déroulement de la réaction ci-dessus sont fournis par la conduction des électrons produits par l'autre demi réaction redox se produisant à l'interface du front d'oxydation, soit :



In fine, il s'agit là d'une cellule électrochimique, le liquide silicaté ayant les propriétés d'un conducteur mixte ionique et électronique. Le signe ΔE inscrit en haut de la figure 1 fait référence à la différence de potentiel redox à P et T entre les deux demi-réactions (1) et (2).

C-II - LES LIQUIDES HYDRATES

Les résultats et interprétations de la partie précédente IV-B sur les cinétiques d'oxydation-réduction du fer dans des liquides silicatés à fortes teneurs en eau (~6 % pds) montrent qu'aucun front redox progressant depuis les bords vers le centre de l'échantillon n'est visible. En d'autres termes, les cinétiques redox du fer pour ces systèmes chimiques particuliers ne sont pas contrôlées par des phénomènes de diffusions. Les mécanismes (opérant en condition anhydre) présentés ci-dessus ne sont donc pas applicables pour des liquides à faibles teneurs en fer et fortes teneurs en eau. Pourtant, nous avons observé un délai d'oxydation/réduction du fer par rapport aux variations de $f\text{H}_2$ et $f\text{O}_2$. L'unique interprétation que nous sommes en mesure de proposer implique la diffusion d' H_2 très rapide (instantané à l'échelle de l'expérience) dans le liquide empêchant tout gradient de potentiel redox (i.e. de $f\text{O}_2$) dans l'échantillon. Le délai observé serait alors du à une cinétique lente des transformations fer ferreux $\Leftrightarrow$ fer ferrique.

Cependant, par rapport aux expériences menées par Cooper et coauteurs, trois paramètres majeurs varient fortement et rendent difficile les comparaisons des cinétiques et mécanismes :

- (i) Les couples redox : Pour les expériences en conditions anhydres, les demi couples redox impliqués sont O_2/O^{2-} et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ alors que pour les expériences en conditions hydratées les demi couples redox sont $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.
- (ii) Les teneurs en fer total : Les expériences de Cooper et coauteurs sont effectuées sur des compositions contenant des fractions atomiques de fer supérieures aux nôtres d'un facteur 10.

(iii) Les teneurs en eau : 0% pour Cooper et coauteurs et 6%wt pour nos expériences.

Afin de combler ce vide expérimental, nous avons conduit des expériences dans un milieu dépourvu d'O₂ pour lequel les demi couples redox impliqués sont H₂O/H₂ et Fe³⁺/Fe²⁺, sur des verres naturels contenant de faibles fractions d'eau (~0.1% pds) et pour des teneurs en fer comparables à celles des échantillons de Cooper et coauteurs (~7% pds FeO).

C- III - LES MECANISMES DE REDUCTION DU FER PAR L'HYDROGENE DANS DES LIQUIDES SILICATES

L'objectif de ces expériences, pleinement atteint, a été d'observer un front de réduction du fer ferrique par l'hydrogène et de caractériser la loi cinétique gouvernant l'avancement de ce front.

C - III- 1 - Appareillage et produit de départ

Les expériences ont été conduites dans un autoclave à chauffage externe permettant une trempe rapide (~2 sec) ainsi qu'un chauffage rapide de l'ordre de 2 minutes pour atteindre des conditions de températures voulues. Ces autoclaves sont décrits dans la partie précédente (IV-B). La température de chacune des expériences a été fixée à 800°C pour permettre une comparaison directe avec les expériences décrites dans la partie précédente (IV-B). Les expériences ont été réalisées sous pression d'H₂ pure variant entre 50 et 70 bar suivant la quantité d'hydrogène dissoute dans les parois de l'autoclave. Le produit de départ est un verre naturel, une obsidienne peralcaline du Rift Est Africain (Eburru, Kenya) quasiment dépourvu de cristaux (Mc Donald et Bailey, 1973) dont la composition est donnée ci-dessous (Tableau C-1).

Tableau C-1 : Analyses de l'obsidienne d'Eburu par microsonde électronique pour les majeurs, par chimie humide pour le fer ferrique, par Karl-Fisher/IRTF pour l'eau.

K2O	SiO2	FeO	CaO	Na2O	TiO2	Al2O3	MnO	SO3	MgO	P2O5	NiO	Total
4,40	70,13	6,84	0,21	6,48	0,28	8,16	0,23	0,01	0,02	0,02	0,04	96,81

$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.7 \text{ \% pds}$, $\text{H}_2\text{O} = 0.15 \text{ \% pds}$

Les données IRTF ont été obtenues en mesurant la hauteur de la bande fondamentale de H_2O à 3600cm^{-1} en utilisant un coefficient d'extinction calibré à partir des données Karl Fisher fournies par Rémi Champallier (ISTO). Les informations de type spéciation de l'eau ($\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$) ne sont pas discutées étant donnée la très faible intensité des bandes 5200cm^{-1} (H_2O) et 4500cm^{-1} (OH). Nous signalerons simplement que les deux types de vibrations ont été détectés par IRTF.

C - III - 2- Résultats

Les produits expérimentaux obtenus présentent deux zones de couleurs différentes (fig.C-2) traduisant une limite franche entre deux états redox. La zone verte en bordure correspond à la zone réduite alors que la zone n'ayant pas encore réagit correspond à la partie sombre (fig.C-2). En dépit de ce fort gradient redox, des profils de compositions de majeurs effectués à la microsonde électronique (fig.C-3) ne montrent pas de gradient de composition chimique corrélé à la progression de ce front redox. Seul le sodium présenté en fig.C-3 montre une tendance à l'enrichissement vers la bordure de l'échantillon pour les expériences de longues durées (2h30 pour la fig.C-3). Quelques rares cristaux translucides ont été observés au microscope optique. En raison de leur rareté, ces cristaux n'ont pu être analysés. Des analyses IRTF ont été effectuées dans les différentes parties des produits expérimentaux (parties réduites et non-affectées) et pour différentes durées d'expériences. La partie n'ayant pas réagit contient des teneurs en eau similaires au produit de départ ($\sim 0.15\% \text{ pds} \pm 0.01$) alors que la partie réduite indique des teneurs en eau plus élevées ($\sim 0.55 \text{ \% pds} \pm 0.1$) proche du front redox et $\sim 0.37 \pm 0.03 \text{ \% pds}$ à l'interface liquide-vapeur. Ne possédant d'outils permettant l'analyse ponctuelle de la proportion de fer ferrique, nous avons procédé à une analyse globale par chimie humide du fer ferreux sur un échantillon complètement réduit obtenu après une durée d'expérience de 48 heures. La teneur en fer ferrique a alors été calculée par différence entre le fer total et le fer ferreux. Le résultat obtenu indique que l'échantillon après traitement à l' H_2 pendant 48 heures contient $0.4\text{-}0.5 \text{ \% pds}$ de Fe_2O_3 . Des analyses IRTF réalisées sur ce même échantillon indiquent une teneur en eau égale à $0.36 \pm 0.02 \text{ \% pds}$, ce qui est égale aux teneurs mesurées aux interfaces liquides-vapeurs pour des durées d'expériences de l'ordre de l'heure.

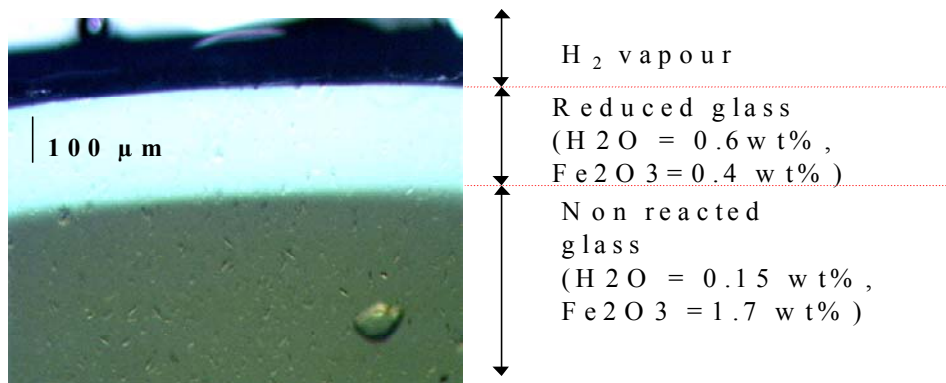


Figure C-2 : Photo du front redox pour une durée d'expérience de 30 minutes.

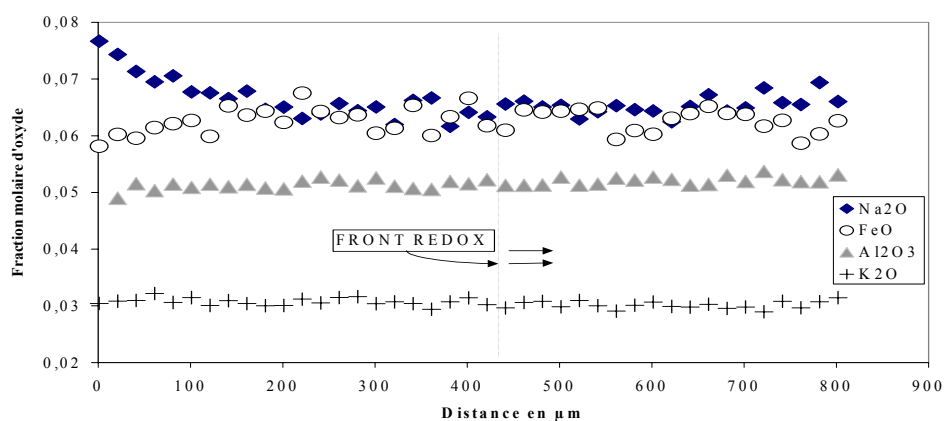


Figure C-3 : Profils de composition chimique déterminés par microsonde électronique. Le 0 de l'axe des abscisses correspond à l'interface vapeur-liquide. Remarquez l'augmentation des teneurs en Na vers le bord de l'échantillon et la position du front redox. Temps : 2h30.

Les résultats des expériences menées sont résumés dans le tableau C-2 ci-dessous en termes d'avancement du front de réduction et de durée d'expérience.

Tableau C-2 : Résultats des expériences de réduction dynamique du fer ferrique par l'hydrogène.

Avancement	180	302	355	430	480
en μm					
Temps en	30	65	90	150	180
minutes					

Dans la figure C-4, l'avancement du front de réaction en m^2 est tracé en fonction du temps en secondes. Les points s'alignent sur une droite traduisant que la progression du front de réduction obéit à une loi cinétique de type parabolique. La pente de cette droite correspond à la constante cinétique de la réaction ($k = 2.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$).

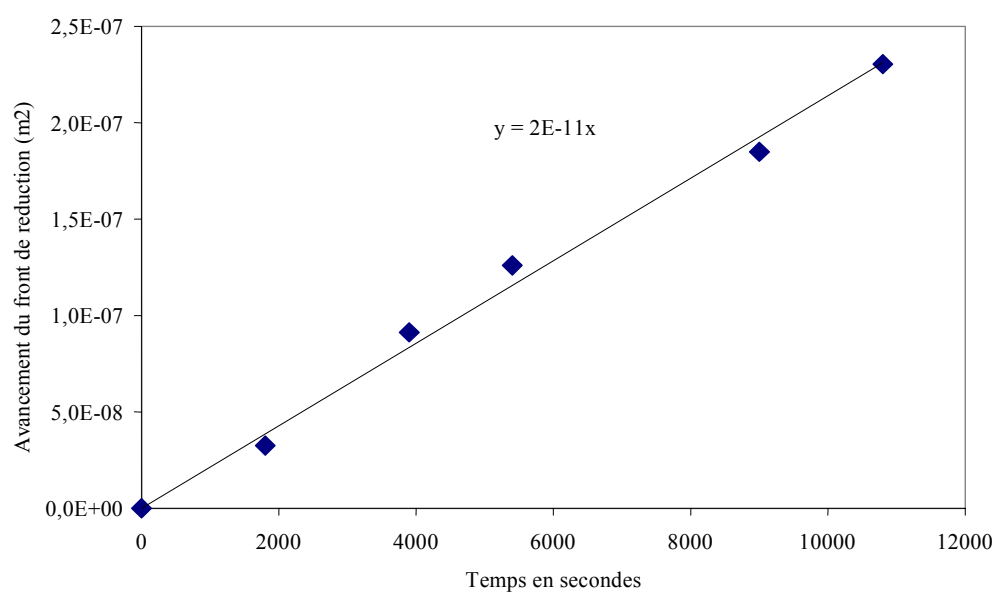
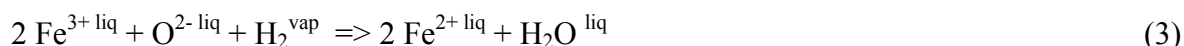


Figure C-4 : Caractérisation de la loi cinétique de progression du front redox.

C - III - 3 - Interprétations et Discussions

Si nous faisons l'hypothèse que la teneur en Fe^{3+} mesurée après traitement de l'échantillon sous H_2 pur correspond à la teneur en Fe^{3+} dans la zone réduite en arrière du front de réduction, un calcul de bilan de masse incorporant les données sur la teneur en eau en avant et en arrière du front nous permet d'écrire l'équation bilan suivante :



ou



Ces équations font apparaître des espèces dont l'écriture correspond à ce qui est couramment trouvé dans la littérature mais aucun argument spectroscopique ne permet de certifier la réalité physique de ces espèces. Les seules contraintes sur lesquelles repose l'écriture de ces équations sont les différences de proportion de Fe^{2+} , Fe^{3+} , et H^+ en amont et aval du front redox. En clair, les équations ci-dessus pourraient s'écrire :



qui est la somme de 2 demi réactions redox : $\text{H}_2 \Rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ et $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \Rightarrow \text{Fe}^{2+}$

Quelle que soit la façon dont on choisit d'écrire la réaction bilan, H_2 apparaît dans la partie gauche (réactant) de la réaction. Sur la base des expériences décrites dans le CHAP. V, nous proposons comme interprétation que le mécanisme d'oxydation-réduction du fer dans les liquides riches en eau et pauvre en fer implique la diffusion très rapide d' H_2 dans le liquide qui réagit avec le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dont la cinétique est assez lente. Dans le cas présent, le même mécanisme apparaît être un scénario peu réaliste puisque la diffusion d' H_2 dans un liquide magmatique à 800°C (Chekmir et al., 1985 ; voir ci-dessous pour les détails) est de l'ordre de $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'albite fondue. La valeur de la vitesse d'avancement du front redox que nous avons mesuré ($2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est inférieure de plusieurs ordres de grandeur par rapport à la diffusion d' H_2 et, en revanche, est très proche des valeurs de diffusion d' H_2O estimée pour ce type de liquide. Cet écart de diffusion laisse penser que la diffusion d' H_2 ne peut être proposée comme facteur limitant l'avancement du front redox.

Dans ce qui suit, nous détaillons les études effectuées sur la présence et diffusion d'H₂ dans les liquides silicatés.

➤ **Présence et Diffusion d'H₂ dans les liquides silicatés**

La présence d'H₂ moléculaire a été observée par spectrométrie Raman et IRTF dans des liquides/verres de silice et également dans des compositions du ternaire Quartz-Albite-Orthose (Schmidt, 1996 ; Schmidt et al, 1998) soumis à haute température à de fortes fH₂.

La diffusion de H₂ a été étudié par Chekmir et al (1985) en soumettant un liquide albitique contenant ~200 ppm de CO₂ sous haute pression d'H₂ pur (pH₂=1800 bar). La progression d'H₂ a été observée grâce au changement de couleur associé à la réduction de CO₂ par H₂ suivant la réaction : $2 \text{H}_2 + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O}$

La diffusion de H₂ ainsi mesurée est très rapide et est supérieure à toutes les diffusions jusqu'alors mesurées dans des liquides silicatés ($\sim 10^{-8}$ - $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 800°C).

Afin de confirmer ces valeurs de diffusion d'H₂ et de démontrer le découplage entre diffusion d'H₂ et cinétique de réduction du fer dans les liquides silicatés, nous avons réalisé l'expérience suivante : Un cylindre du verre d'Eburru a été placé dans une capsule de platine dont une extrémité a été scellée par un bouchon de 3mm de verre du système Quartz-Albite-Orthose (AOQ) alors que l'autre extrémité restait ouverte (fig.C-5). Cet assemblage a été placé dans l'autoclave sous hydrogène pur pendant 30 minutes à 800°C. Après expérience, nous avons vu que l'avancement du front redox était aussi important du côté scellé par le verre AOQ que du côté directement exposé à l'H₂. Aussi, des analyses IRTF effectuées à différents endroits ont démontré la présence d'H₂ tout au long du cylindre d'AOQ (pic à 4200cm⁻¹).

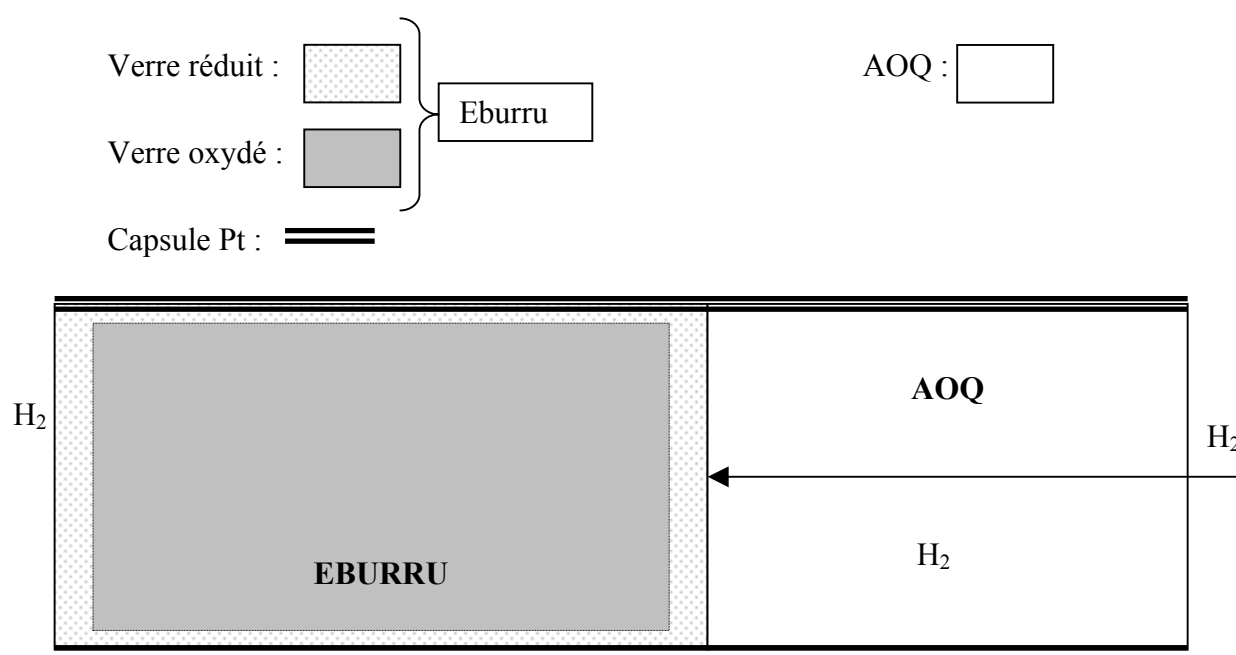


Figure C-5 : Schéma de l'assemblage et des résultats mettant en évidence le découplage entre la diffusion d' H_2 et la cinétique de réduction. 800°C , $fH_2=60$ bar, 30 minutes. Les échelles ne sont pas respectées.

La symétrie de l'avancement du front redox et la présence d' H_2 dans le cylindre d'AOQ démontre la très rapide cinétique de diffusion d' H_2 dans le liquide AOQ. De plus, l'avancement du front redox plus faible à l'interface liquide-capsule qu'à l'interface vapeur-liquide et liquide-AOQ souligne que H_2 diffuse plus rapidement dans le liquide silicaté AOQ qu'à travers la capsule de Pt. D'un point de vue quantitatif, il est possible d'évaluer une limite inférieure de la mobilité d' H_2 à travers cette expérience. L'avancement du front redox, symétrique de part et d'autre d'Eburru, signifie qu'un éventuel retard de ce front à l'interface Eburru-AOQ due à la diffusion d' H_2 à travers AOQ n'est pas détectable étant donnée l'incertitude sur la mesure optique ($\pm 10 \mu\text{m} \sim 3 \text{ min}$). En d'autres termes, sur les 30 minutes de l'expérience, la diffusion d' H_2 à travers AOQ pourrait prendre 3 minutes au maximum sans que nous puissions observer une asymétrie du front redox dans Eburru. Ceci peut être traduit en terme de limite inférieure du coefficient de diffusion d' H_2 dans AOQ en considérant que 3 mm d'AOQ ont été traversés par H_2 en 3 min maximum. En appliquant la loi $X^2H_2 = D(H_2).t$, ceci implique que $D(H_2) > 5.10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. Cette valeur est en accord avec les valeurs proposées par Chekmir et al. (1985).

Si H₂ a été détecté tout au long du cylindre d'AOQ, les spectres IRTF que nous avons effectués sur l'échantillon d'Eburru dans les différentes zones (réduites et oxydées) des produits expérimentaux ont révélé l'absence de pic détectable à ~4200cm⁻¹ interprétés comme le domaine de vibration de H₂ (Schmidt et al., 1998).

Cette expérience et les travaux cités ci-dessus soulignent deux faits majeurs pour la suite de la discussion :

- ⇒ L'existence d'H₂ moléculaire en tant qu'espèce diffusante dans les liquides silicatés sans fer et sa très grande mobilité (supérieure à tout ce qui a été mesuré dans les liquides silicatés).
- ⇒ Le découplage des cinétiques de diffusion d'H₂ et de réduction du fer ferrique et l'absence d'H₂ détectable dans les liquides silicatés contenant du fer signant sa non-implication en tant qu'espèce impliquée directement dans le mécanisme de réduction du fer ferrique.

➤ **Diffusion+réaction d'H₂ proposés comme facteur limitant à la Cinétique de réduction par H₂ dans un liquide albitique**

Chekmir et al. (1985) ont réalisé le même type d'expérience sur un liquide albitique contenant 7%wt de Mn₂O₇. La réaction impliquée est écrite par les auteurs comme suit :



La progression du front de réduction de Mn⁷⁺ en Mn²⁺ par H₂ marquée par un changement de couleur du liquide est également proche de la diffusion d'H₂O connue pour ces liquides et donc très différentes des valeurs de DH₂. L'écart entre DH₂ et la progression du front de réduction est interprété par Chekmir et al. (1985) comme une conséquence de la consommation d'H₂ par la réduction de Mn⁷⁺. En effet, comme le montre la réaction bilan écrite ci-dessus, la réduction d'une molécule de Mn⁷⁺ nécessite la consommation de 5/2 molécules d'H₂. Cette consommation d'H₂ peut être un facteur limitant à l'avancement du front de réduction si le flux d'H₂ est faible. Ce flux est d'une part fonction de la diffusion mais également de la solubilité d'H₂. Faisant des hypothèses sur la solubilité d'H₂ Chekmir et al. (1985) propose un calcul de correction de l'effet de consommation d'H₂ par la réduction de

Mn⁷⁺ pour extrapoler une diffusion « vraie » d'H₂.

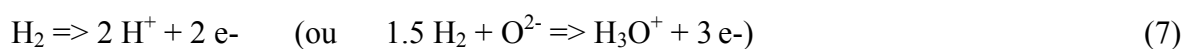
La similarité entre la vitesse d'avancement du front de redox et la diffusion de H₂O est interprétée par Chekmir et al. (1985) comme une « coïncidence fortuite » plutôt conséquence d'un ralentissement d'H₂ due à sa consommation lors de la réduction des importantes quantités de Mn⁷⁺. Or, nos expériences détaillées plus haut présentent la même caractéristique en termes cinétiques bien que le produit de départ soit très peu consommateur d'H₂ étant donné (1) la faible concentration en Fe³⁺ et (2) la stœchiométrie de la réaction impliquée (eq. 3, 4, 5 vs. 6, = 0.5 H₂ consommé pour un Fe³⁺ réagissant). La différence entre DH₂ et la cinétique d'avancement du front redox ne peut donc pas raisonnablement être interprétée comme la conséquence de la consommation d'H₂ par réduction des cations hétérovalents dissous dans le liquide (Mn ou Fe). Indépendamment de la nature de l'élément à valence variable (Fe, Mn), la diffusion d'une espèce hydrogénée plutôt que la diffusion d'H₂ semble être le vecteur de déplacement du front de réduction.

➤ **Modèle mécanistique de réduction du fer ferrique par l'hydrogène dans les liquides silicatés**

Le mécanisme que nous proposons, déjà observé lors d'interactions redox entre H₂ et le fer dissous dans des olivines et pyroxènes (Ingrin et Skogby, 2000 ; Kohlstedt et Mackwell, 1999), implique la diffusion parallèle d'électrons nécessaire pour la réduction de Fe³⁺ en Fe²⁺ et d'hydrogène (plutôt sous la forme H⁺) comme compensateur de charges. Ce mécanisme peut être présenté comme un miroir du mécanisme d'oxydation du fer en condition anhydre exposé plus haut dans cette partie. La différence étant qu'au lieu de présenter la diffusion de cation divalent M²⁺, nous proposons que la mobilité d'H⁺ soit le facteur limitant du déplacement du front redox.

En clair, les mécanismes peuvent être résumés comme suit :

Interface vapeur-liquide :



Les protons (H⁺, H₃O⁺) et électrons produits diffusent à l'intérieur du liquide permettant

la réduction du fer marquée par l'interface redox :



La diffusion d'un proton ou d'une autre charge positive contenant de l'hydrogène est nécessaire pour compenser, en termes de charges, la valence perdue par le fer. Le passage 3+ à 2+ implique que le fer perd une liaison avec un oxygène du réseau qui devient ainsi "orphelin". Le proton amené permet la formation d'une liaison OH revenant à une compensation de charge.

Le déplacement de protons dans les liquides silicatés est un phénomène rarement mentionné. La diffusion d'hydrogène (~eau) dans les liquides rhyolitiques naturels et/ou synthétiques semble s'effectuer par le déplacement de molécules d'H₂O (Zhang et al., 1991). Ceci peut paraître en contradiction avec le déplacement de protons que nous proposons. Dans notre cas, la diffusion d'H₂O, une espèce neutre, n'est pas envisageable puisqu'elle ne permet pas (1) de compenser le flux d'électron et (2) de former des liaisons H-O avec l'oxygène libéré lors de la perte d'une valence par réduction du fer. La diffusion d'une espèce hydrogénée non électriquement neutre dans des liquides silicatés a été clairement identifiée par Stanton et al. (1990). Cette étude met en évidence la mobilité² d'une espèce hydrogénée positivement chargée (H⁺, H₃O⁺..) pour des liquides silicatés rhyolitiques à teneur en eau <0.7 wt%. Les résultats de Stanton et al (1990) attestent donc la possibilité de diffusion de protons dans les conditions de nos expériences.

Les mécanismes réactionnels décrits ci-dessus ainsi que la mise en évidence d'une loi cinétique de type parabolique sont deux caractéristiques des comportements des solides iono-covalents à conduction mixte³ (ionique et électronique). Dans le cas présent, la diffusion ionique (H⁺) est le facteur limitant l'avancement du front redox. Ceci implique que la mobilité des électrons soit supérieure à la celle du proton (H⁺/H₃O⁺). Etant donné le déplacement des électrons s'effectue par sauts d'atomes de $\text{Fe}^{3+} \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, la teneur en fer total de l'échantillon

² Mobilité voisine de ce qui est connue comme mobilité de l'eau sous la forme H₂O (Zhang et al., (1991)).

³ Le cas typique est la croissance de couche de corrosion de métaux modélisée par la théorie de Carl Wagner en 1933 (cf. Schmalzried, 1981). Cette couche généralement composée d'oxydes imperméables aux gaz vecteurs de l'oxydation (principalement O₂) se comporte comme un conducteur ionique et covalent. Si ces mécanismes et leur interprétations sont bien établis dans le cas de la corrosion des métaux, leurs mises en évidence dans les solides amorphes et liquides restent rares (Cook et Cooper, 2000).

doit être un facteur limitant leur mobilité. Hercule et Ingrin (1999) voir aussi Ingrin et Skogby (2000) ont mis en évidence que la cinétique d'incorporation-extraction d'hydrogène dans le diopside par réaction redox avec le fer pouvait être limitée soit par la mobilité d' H^+ à forte teneur en fer ou par la mobilité des électrons pour les faibles teneurs en fer (voir Wang et al., 1999 pour la mobilité des électrons). Un prolongement de ce type de mécanisme vers les systèmes non-cristallins comme liquides silicatés peut-être envisageable. La teneur en fer (seuil) du liquide à laquelle s'opère le changement de facteur limitant la cinétique redox (diffusion ionique vs. diffusion électronique) reste à déterminer.

Dans tous les cas, la viabilité de ce mécanisme est conditionnée par l'existence d'une conductivité électronique. Les expériences exposées dans le CHAP V démontrent que ce mécanisme n'opère plus pour les conditions de faibles teneurs en fer et fortes teneurs en eau. Dans la logique de ce qui est écrit plus haut, ceci implique que ces liquides silicatés ne sont plus conducteurs électroniques. Les teneurs en fer mesurées dans ces échantillons révèlent par un simple calcul reposant sur une distribution aléatoire du fer dans le réseau alumino-silicaté qu'entre 20 et 30 Angstrom séparent chaque atome de fer (données sur les volumes partiels de Lange et Carmichael, 1987 ; et Holtz et al. pour H_2O). Une telle distance peut en effet être présentée comme un facteur limitant, voir même prohibant la mobilité des électrons par sauts d'atomes de fer en atomes de fer. Des lors, la diffusion d' H_2 et la réaction d' H_2 avec le fer dissous dans le liquide est le seul mécanisme permettant de dissiper l'énergie libre due aux déséquilibres redox entre une phase fluide et un liquide silicaté.

➤ **Contradiction avec les résultats de Chekmir et al. (1985)**

Les résultats de Chekmir et al. (1985) portant sur la mesure de $D(H_2)$ par la réduction de CO_2 peuvent paraître contradictoire avec le modèle mécanistique exposé ci-dessus. La faible teneur en CO_2 (200ppm) dissout dans le liquide albitique implique qu'une conduction électronique n'est pas faisable. En conséquence, seule la diffusion d' H_2 et réaction avec le CO_2 peuvent mener à une dissipation des déséquilibres redox. Selon les expériences et les interprétations de Chekmir et al, la cinétique de la réaction $2 H_2 + CO_2 \Rightarrow C + 2 H_2O$ est instantanée et la progression du front de réduction du CO_2 marque donc la diffusion vraie d' H_2 . Ceci contraste avec les observations que nous avons effectuées en partie IV-B-

soulignant une lente réaction entre l' H_2 et le fer dissout dans le liquide. Pour gommer cette incohérence, deux interprétations peuvent être proposées :

- i- Pour des raisons intrinsèques aux atomes de fer et de carbone (nuage électronique,...) les cinétiques de réduction de Fe^{3+} et de CO_2 par H_2 sont très différentes, la première étant plus lente que la seconde.
- ii- Le CO_2 réagissant avec H_2 n'est pas structurellement lié au liquide impliquant que les énergies d'activation de la réaction $2 H_2 + CO_2 \Rightarrow C + 2 H_2O$ sont beaucoup plus faibles que celles de la réaction de réduction du fer ferrique. Les données spectroscopiques sur la spéciation du dioxyde de carbone dans les liquides albitiques vont en effet vers un partage CO_3^{2-}/CO_2 en faveur de la seconde espèce (Blank et Holloway, 1994). De plus, le graphite (valence 0), n'est lui non plus pas lié à la structure du liquide. Cette réaction n'est donc pas à comparer à une réaction hétérogène du type H_2 -fer du liquide, il s'agirait donc plutôt d'une réaction homogène vapeur-vapeur.

La deuxième interprétation paraît la plus plausible. Même si cette interprétation nécessite davantage d'expériences pour être validée, nous considérons pour l'heure qu'elle concilie le modèle mécanistique présenté dans la partie précédente avec les résultats de Chekmir et al.

C - IV- BILAN ET PERSPECTIVES

La figure C-6 présentée ci-dessous est un schéma qualitatif du domaine (en termes de teneur en fer) de viabilité des différents mécanismes et cinétiques d'interactions redox entre $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. Pour l'heure, il reste à placer des bornes quantitatives limitant les domaines où ces différents mécanismes sont opérationnels.

Aussi, les modèles mécanistiques présentés ci-dessus et en figure C-6 restent pour l'heure des hypothèses de travail. Les migrations de Na en bordure de l'échantillon restent difficilement interprétables et ne sont pas discutées dans les modèles présentés. Plusieurs travaux expérimentaux sont nécessaires pour (1) vérifier et (2) compléter ces modèles et (3) définir les systèmes géochimiques pour lesquels ils opèrent. Ci-dessous, sont listés les différents travaux nécessaires pour affiner ces modèles :

- ⇒ Déterminer les diffusions d' H_2 dans les liquides silicatés sans fer. Les travaux de Chekmir et al (1985) posent des balises de pionniers dans un domaine encore mal connu. Les dépendances à la température de D_{H_2} ne sont pas connues. Aussi, des récents travaux ont montré que les teneurs en H_2 pouvaient être quantifiés par spectrométrie Raman ou IRTF (Schmidt et al, 1998) ce qui éviterait d'utiliser la méthode indirecte de type « trappes » utilisée par Chekmir et al. (1985).
- ⇒ Caractériser les cinétiques et mécanismes d'interactions redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ pour différentes teneurs en fer et différentes teneurs en eau. Le mécanisme inverse doit aussi être caractérisé (oxydation par dégazage d' H_2 .. ?).
- ⇒ Caractériser la conductivité électrique ionique et/ou électronique des liquides silicatés contenant différentes teneurs en fer, sous différents états d'oxydation et différentes teneurs en eau.

Outre l'intérêt académique permettant un affinement de la connaissance fondamentale sur la physique des composés liquides et solides amorphes, les progrès engendrés par l'acquisition de ces connaissances permettraient de mieux comprendre les interactions redox entre magmas (lors de mélanges magmatiques) entre magmas et fluides et entre magmas et solides (lors de la genèse par fusion partielle mantellique). Aussi, de nombreux procédés industriels pourraient bénéficier de la connaissance fine ainsi acquise.

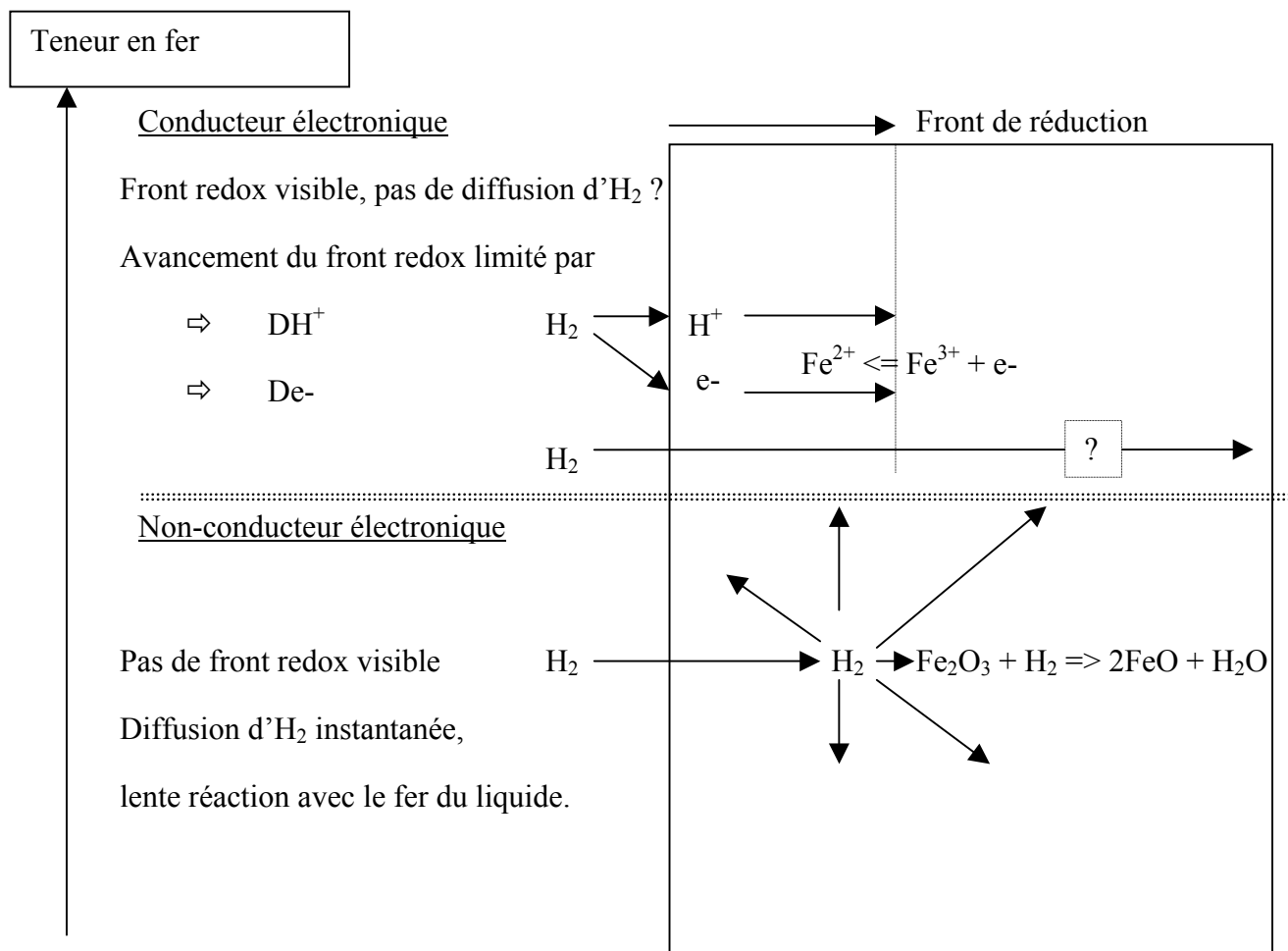


Figure C - 6 : Bilan des mécanismes d'interactions redox possibles entre le couple Fe³⁺/Fe²⁺ et le couple H₂O/H₂ dans les liquides silicatés.

**D - PERCOLATION ET INTERACTION REDOX ENTRE LES MAGMAS D'ARC ET
LES MINERAUX ANHYDRES DU MANTEAU :**

**UNE EXPLICATION DU CONTRASTE REDOX ENTRE LES MAGMAS D'ARCS ET
LES MORB**

Sommaire :

D - I - Introduction	248
D - II - Présentation du calcul	250
D - III- Résultats	252
D - IV - Discussion	253

D - I - INTRODUCTION

Le magmatisme de type MORB émis au niveau des dorsales océaniques possède des caractéristiques physico-chimiques particulières : Il s'agit de magmas très pauvres en eau ($100 < \text{H}_2\text{O} < 1000 \text{ ppm}$) (Danyushevsky et al., 2000) et modérément à fortement réduits ($< \text{FMQ}$, Christie et al., 1986). Ce magmatisme s'exprime par des termes volcaniques au niveau des dorsales océaniques et par des termes plutoniques en profondeur. Ces ensembles volcaniques + plutoniques, forment la composante principale de la croûte océanique par les processus d'accrétion et d'expansion, les sédiments représentent une part minime (Ito et al., 1983). Dans le cas des marges actives (intra-océaniques ou continentales), la plaque océanique plonge dans le manteau: c'est le phénomène de subduction. L'entraînement dans les profondeurs du manteau donne lieu à différentes modifications minéralogiques et chimiques de la plaque subductée. Ces modifications donnent lieu à la naissance des magmas d'arcs soit par fusion directe de la croûte océanique plongeante (Proureau et al., 2001), soit par la libération des fluides de cette croûte, fluides qui induisent la fusion partielle, et/ou la métasomatose, du manteau sus-jacent. Ces magmas d'arc, contrairement aux séries des MORB, sont riches en eau et oxydés ($\text{H}_2\text{O} \sim 4 - 10 \text{ wt\%}$; $\text{NNO}+1/+2$). Si l'origine de l'eau dans ces magmas est relativement bien expliquée par les apports de la plaque subductée, et bien qu'elles soient en général reliées à l'introduction de l'eau, l'origine des conditions oxydantes qui caractérisent les séries d'arc est encore aujourd'hui mal comprise. En effet, comment rendre compte des conditions de $f\text{O}_2$ pré-éruptives de l'ordre de $\text{NNO}+1/+2$ alors que ces magmas sont issus de la fusion d'un matériau à QFM voir inférieur? De plus, dans la partie G- du chapitre IV nous avons montré que si les andésites d'arcs avec des valeurs de $f\text{O}_2$ égales à $\text{NNO}+1.5$ dérivent de magmas parents de type basaltes alumineux, ces derniers doivent passer par des stades de $f\text{O}_2$ de l'ordre de $\text{NNO}+3$. Il faut alors trouver un mécanisme permettant d'oxyder ces magmas parents de QFM à $\text{NNO}+3$. Dans le chapitre V, nos expériences et simulations démontrent que cette oxydation ne peut se faire lors de la circulation des magmas dans la croûte supérieure en raison des conditions relativement froides de celle-ci. Il en ressort que cette oxydation ne peut prendre place que lors du transport du magma à travers le manteau. Brandon et Draper (1996) ont proposé que les liquides silicatés pouvaient être des agents métasomatiques induisant une oxydation des péridotites mantéliques à l'aplomb des zones de subductions. Le mécanisme permettant

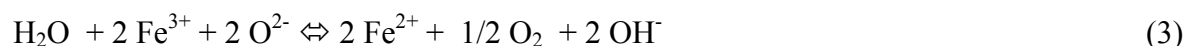
l'oxydation de ces liquides invoqué par Brandon et Draper (1996) est la perte préférentielle d'H₂ dans l'encaissant conduisant à l'augmentation de la fO₂. Il est clair que la perte d'H₂ d'un système hydraté mène inexorablement à l'oxydation de ce système (cf. chap. V). En revanche, l'existence de l'espèce H₂ dans les matériaux péridotitiques reste une chose qui n'est pour l'heure pas démontrée. Les études expérimentales ont clairement démontré que l'hydrogène se solubilise dans les minéraux du manteau comme l'olivine et le pyroxène (également dénommés NAM pour nominally anhydrous minerals) sous la forme H⁺ (Ingrin et Skogby, 2000; Bai et Kohlstedt, 1992). Le mécanisme d'incorporation de l'hydrogène dans les diopsides opère via une réaction redox :



Equivalent à :



Hercule et Ingrin (1999) ont mis en évidence que la solubilité d'H⁺ dans les NAM est une fonction positive de la fH₂. En parallèle des études hydrothermales (Bai et Kohlstedt, 1992) ont montré que la solubilité de l'hydrogène dans l'olivine est également une fonction positive de la fH₂O (Figure D-1) auquel cas, les équations ci-dessus s'écrivent :



Quelle que soit la façon dont on écrit la réaction d'incorporation d'hydrogène dans les NAM, il s'agit toujours d'une réaction redox impliquant la réduction des minéraux et l'oxydation de la phase fluide. Dans la partie qui suit, nous proposons de remplacer cette phase fluide par un liquide silicaté basaltique contenant différentes proportions d'eau et nous appliquons les mécanismes énoncés ci-dessus qui impliqueront donc une réduction des NAM et une oxydation du liquide. Ce scénario reflète les interactions redox prenant place dans le manteau lors de la percolation d'un basalte au sein d'une péridotite. Bien sur, l'intensité de l'oxydation du liquide dépendra des proportions relatives de liquide et de solide. Nous avons donc fait différents calculs correspondant à différentes proportions de liquides. En première approximation et afin de simplifier, la roche péridotitique a été assimilée à un assemblage monominéral d'olivine.

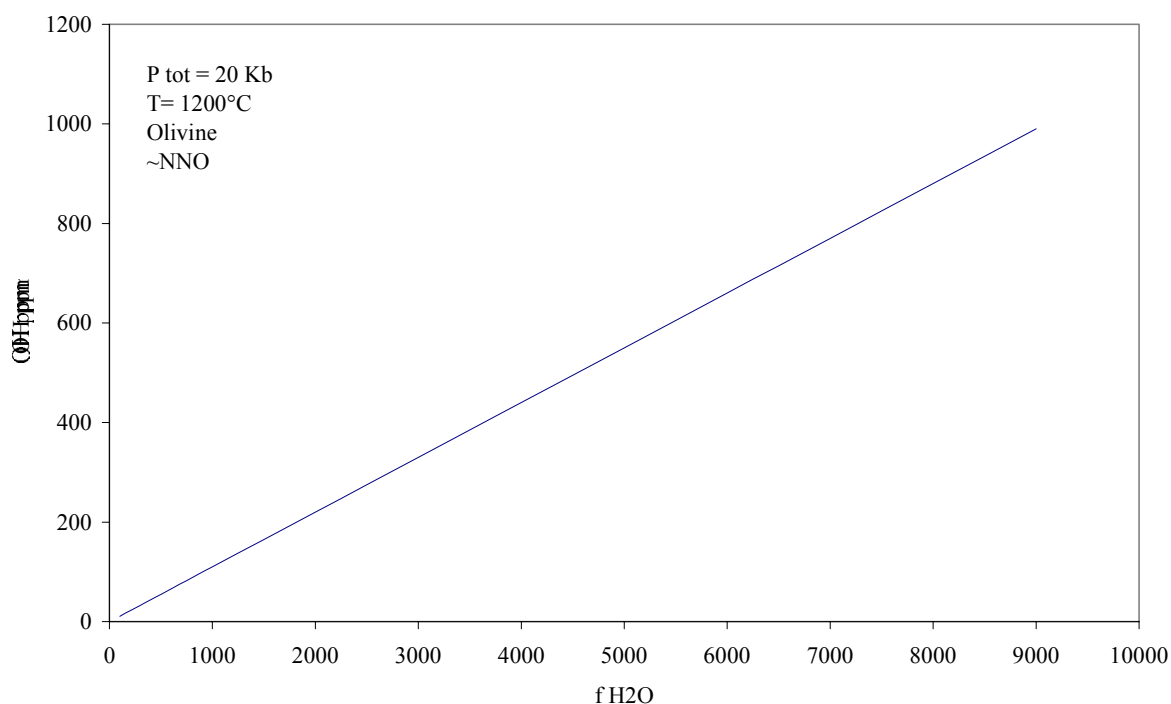


Figure D-1 : Solubilité de l'hydrogène dans l'olivine en fonction de la fugacité d'eau. (D'après Ingrin et Skogby, 2000).

D - II - PRESENTATION DU CALCUL

Le calcul que nous proposons repose sur la loi de solubilité de l'hydrogène dans l'olivine illustrée en figure D-1. Cette loi implique que la quantité d'hydrogène solubilisée dans l'olivine est une fonction de la f_{H_2O} et donc, également une fonction de la teneur en eau du magma qui interagit avec l'olivine. Deux cas de figures ont été envisagés et dans les deux cas, la température est fixée à 1200°C :

- 1- Un basalte contenant 3 %pds d' H_2O dont la f_{H_2O} est égale à 1500 bar ce qui équivaut à une solubilité d'hydrogène dans l'olivine de 165 ppm (0.0165%pds OH, voir figure D-1). Les conditions de f_{O_2} de ce basalte sont initialement fixées à NNO-0.5 correspondant à un rapport $Fe_2O_3/FeO = 0.1$ (Kress et Carmichael, 1991). Ces conditions sont assimilées au cas d'un basalte d'arc alumineux hydraté (Sisson et Grove, 1993).

2- Un basalte contenant 0.2 %pds d'H₂O dont la f H₂O est égale à 100 bar ce qui équivaut à une solubilité d'hydrogène dans l'olivine de 11 ppm (%pds OH, figure D-1). Les conditions de fO₂ de ce basalte sont initialement fixées à NNO-0.85 correspondant à un rapport Fe₂O₃/FeO = 0.09 (Kress et Carmichael, 1991). Ces conditions sont considérées représentatives de celles d'un basalte de type MORB (Snyder et al., 1993).

L'effet de la solubilisation d'hydrogène dans l'olivine sur l'état redox des basaltes a été calculé en combinant les équations:

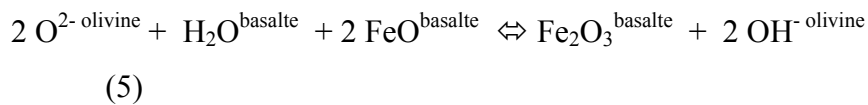
(1) Solubilisation de l'hydrogène dans l'olivine :



(2) Oxydation du fer dans le basalte voir partie B de ce chapitre:-



Dont le bilan peut s'écrire :



Ainsi, l'incorporation de deux molécules d'hydrogène dans l'olivine s'accompagnera de l'oxydation de deux molécules de fer ferreux dans le basalte. Cette équation montre clairement la relation directe entre la quantité d'hydrogène mise en solution dans l'olivine (fonction de la fH₂O) et la quantité de fer ferreux oxydé en fer ferrique dans le magma. Par la suite, la fO₂ correspondant au rapport Fe³⁺/Fe²⁺ ainsi modifié est calculée en utilisant l'équation de Kress and Carmichael (1991) (voir chap. II).

Dans tous les cas, nos calculs sont fait en considérant un magma intrudant un encaissant peridotitique dont les concentrations en hydrogène sont nulles au départ.

D-III- RESULTATS

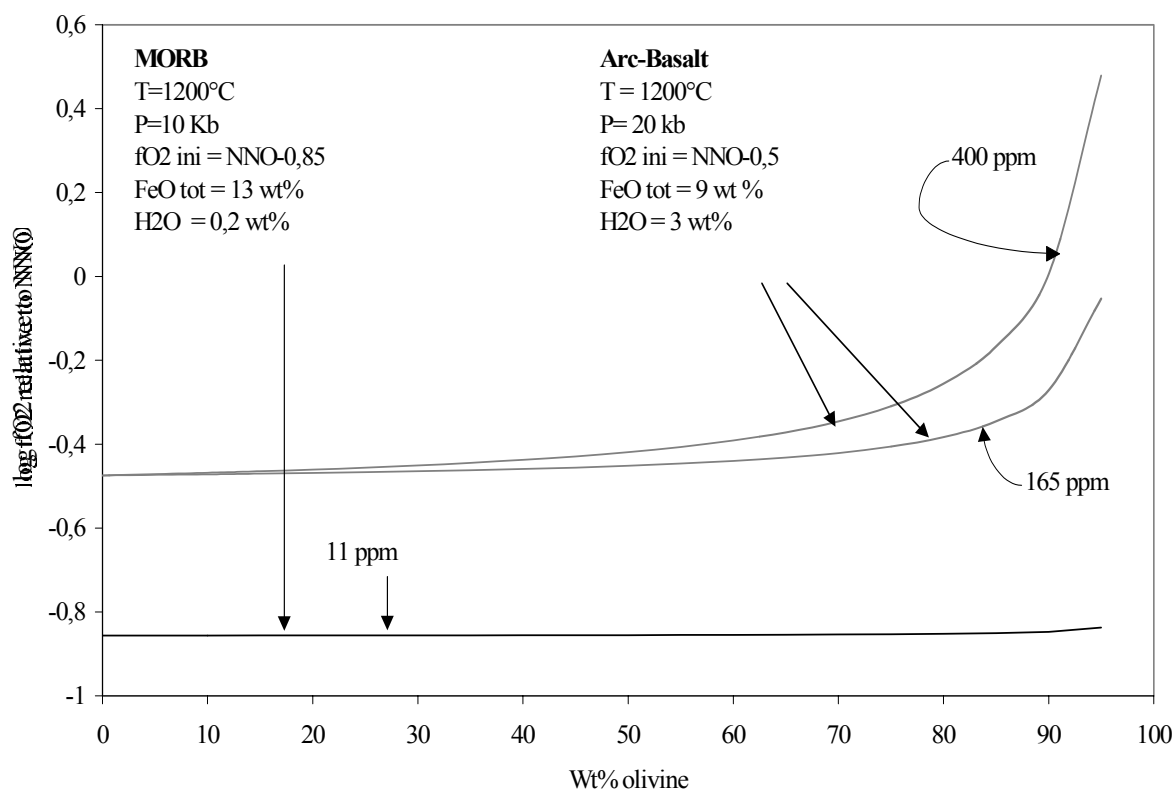


Figure D-2 : Modification de la $f\text{O}_2$ d'un basalte d'arc et d'un basalte de type MORB percolant dans un assemblage péridotitique en fonction du pourcentage d'olivine par rapport au liquide. Pour les basaltes d'arcs, les deux courbes correspondent à deux valeurs de solubilité d'hydrogène dans l'olivine montrant la sensibilité du processus à la valeur de la solubilité d'hydrogène dans les minéraux péridotitiques.

Les résultats des calculs sont présentés dans la figure D-2 sous la forme $f\text{O}_2$ du basalte exprimée en fonction de la proportion d'olivine par rapport au liquide.

Dans le cas 1- (basalte d'arc), une augmentation significative de la $f\text{O}_2$ calculée a lieu lorsque la fraction d'olivine est $> 90\%$ pds (10% de liquide). Pour 90% d'olivine, l'augmentation de $f\text{O}_2$ est de l'ordre de 0.1 à 0.2 unité log alors que pour 95 % d'olivine, une augmentation de l'ordre de 0.5 unité log est calculée. Dans tous les cas, la fraction d'eau consommée par la solubilisation d'hydrogène dans l'olivine reste négligeable par rapport à la quantité d'eau

initiale du liquide (3%pds). Pour les basaltes de type MORB, les variations de fO_2 restent insignifiantes (<0.02 unités log en fO_2) quelle que soit la fraction de solide par rapport au liquide.

D - IV - DISCUSSION

D - IV - 1 - Validation du calcul

Dans nos calculs, les postulats et approximations faits impliquent une exagération ou une minimisation des résultats de changement de fO_2 . Dans la partie qui suit, nous discutons chacun des points nous paraissant importants :

Nous notons deux facteurs susceptibles d'augmenter d'avantage les changements de fO_2 :

- 1- Ce processus est considéré ici de façon ponctuelle mais il devrait être opérationnel durant toute la durée d'ascension de la colonne de manteau soit sur une hauteur de 10 à 20 km.
- 2- Nous considérons que l'assemblage péridotitique est constitué uniquement d'olivine or, les pyroxènes, dont les solubilités d'hydrogène sont plus importantes que pour l'olivine, doivent être pris en compte. Pour illustrer l'effet d'une présence abondante de pyroxène dans l'encaissant, la figure D-2 montre le résultat d'un calcul considérant une mise en solution de 400 ppm d'hydrogène dans l'assemblage péridotitique. L'augmentation de fO_2 calculée est alors de l'ordre de 1 unité log pour 95% d'olivine.

Parmi les facteurs susceptibles de diminuer les changements de fO_2 calculés nous notons :

- 1- L'encaissant est considéré anhydre avant la percolation du magma. Il s'agit du postulat qui certainement heurtera le plus la sensibilité des pétrologues spécialistes du manteau en zones d'arc. Pourtant, en choisissant une teneur en en hydrogène de ~ 50 ppm dans l'olivine (équivalent à $fH_2O = 500$ bar) avant l'arrivée du basalte contenant 3 %pds d'eau, nous calculons une augmentation de fO_2 de l'ordre de 0.12 unité log et 0.26 unité log pour 90% et 95% d'olivine respectivement. Donc, dans ce cas, le mécanisme envisagé est toujours applicable. Est-il pensable d'imaginer des fH_2O supérieures à 500 bar dans le manteau à l'aplomb des zones de subduction? Il est probable que les cas où de telles valeurs sont dépassées correspondent à des percolations de péridotites par un

magma hydraté. Dès lors, notre démarche trouve toute sa justification.

- 2- Si le précédent point était une réponse à la question du pétrologue, ce point sera la réponse au physicien qui se demandera dans quelle mesure l'équilibre partiel de la réaction (3) entre le liquide et l'encaissant peut-être considéré comme atteint. En effet, l'atteinte de cet équilibre partiel est délicate à démontrer. Le facteur limitant à considérer est la compétition entre la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans les NAM et la vitesse d'ascension du magma dans le manteau. Si l'ascension du liquide se fait au travers d'un réseau de dykes organisé, les vitesses de transport sont probablement trop rapides pour permettre un échange, même limité, entre magma et encaissant. Le mécanisme de remontée par voie de dykes est cependant susceptible de dominer essentiellement dans les niveaux supérieurs du manteau et de la croûte, où la température plus froide de l'encaissant favorise un régime de déformation cassant et donc une propagation filonienne du magma. En revanche, lors des stades profonds et précoces de migration du liquide, la vitesse d'ascension du liquide n'est probablement pas le facteur limitant. En effet, dans ces conditions, la fraction de liquide reste faible, se présentant sous la forme d'une fine pellicule mouillant les minéraux, et le mécanisme migratoire correspond plus à de la percolation inter-grain, comme observé dans certains complexes ophiolitiques tels celui de l'Oman (Kelemen et al., 1995). Dans ces conditions, les très grandes surfaces d'échange ainsi que les faibles vitesses de transport sont deux facteurs qui vont favoriser des échanges importants entre liquide et encaissant. Les vitesses de diffusion d' H^+ dans les NAM sont démontrées comme étant rapides ($D \sim 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ à 1200°C , Ingrin et Skogby, 2000). Il en ressort que l'état redox du magma pourra être modifié substantiellement tant que le régime de percolation dominera mais que dès que la migration se fait de façon plus concentrée et rapide, la perte d'hydrogène deviendra minime. Dans ce contexte, l'état redox des magmas basiques d'arc reflète avant tout le dernier niveau d'interaction prononcé avec le manteau, si d'autres processus ne le modifie pas par la suite (ex: cristallisation fractionnée de la magnétite).

D - IV - 2 - Etat redox des magmas et du manteau

Nos calculs montrent clairement que l'introduction d'un magma hydraté dans un encaissant sec constitué d'olivine s'accompagnera de l'oxydation du magma et de la réduction de l'encaissant. L'importance du changement de fO_2 du magma est de l'ordre de 0.2 à 0.5 unité log. Le mécanisme que nous proposons est donc une explication plausible des fortes fO_2 enregistrées dans les magmas d'arcs. Ainsi, la fusion partielle d'un assemblage présentant des fO_2 de l'ordre de FMQ générera un liquide réduit qui pourra gagner plusieurs unité log de fO_2 au cours de son ascension dans le manteau. Les minéraux du manteau se comportent alors comme des réservoirs à hydrogène. Les MORB, en raison de leur pauvreté en eau sont moins susceptibles d'être affectés par des transferts d'eau dans les péridotites.

Ce mécanisme d'oxydation semble inévitable dans la zone de subduction. Dès lors, plusieurs implications majeures peuvent être dégagées :

- 1- D'une part, l'état redox des magmas d'arc ne reflètera pas celui de sa zone source contrairement à ce qui est couramment admis (Carmichael, 1991).
- 2- Cette mécanisme offre une explication simple à l'existence de séries de différenciation contrastée identifiées par Bowen et Fenner dès le début du XX^{ème} siècle (cf. Young, 1998). En effet, une augmentation de 2 à 3 unité log de fO_2 tout au long de l'ascension du magma dans le manteau est envisageable, ce qui permet à des magmas d'arc primaires d'arriver dans des niveaux de stockages superficiels (<10 Kb) à des fO_2 permettant l'apparition au liquidus de la magnétite. Selon les simulations effectuées dans la partie F- du chapitre III, la cristallisation de la magnétite dans de telles conditions redox mène à un appauvrissement précoce en fer qui permet de reproduire les tendances géochimiques majeures observées dans les séries naturelles d'arc.
- 3- Les transferts d'hydrogène depuis les magmas d'arcs vers leurs encaissants péridotitiques impliquent la réduction du dit encaissant. Il convient alors de questionner la pertinence des fO_2 enregistrées par les xénolites mantelliques dans la mesure où ceux-ci peuvent être affectés par le même processus.

- V -

CONCLUSION GENERALE

Sommaire :

A - L'élaboration d'un outil	257
B - Cinétiques redox et nouveaux axes de recherches	260

Ce manuscrit est l'aboutissement d'un travail de quatre ans consacrés aux états redox du fer dans les magmas. Ce mémoire incorpore des approches expérimentales, couplées d'un volet modélisation. Les différents modèles élaborés sont alors utilisés dans le but de simuler des processus géologiques.

L'apport majeur que l'on retiendra de ce mémoire est la formulation d'un modèle permettant le calcul des propriétés thermodynamiques du fer dans des liquides silicatés allant des basaltes aux rhyolites métalumineuses. Aussi, nous ouvrons de nouvelles pistes de recherche dans le domaine des cinétiques et mécanismes redox entre fer et hydrogène dans les magmas.

A - L'ELABORATION D'UN OUTIL

A - I - UN GEOBAROMETRE A OXYGENE

En retombée pratique, ce modèle thermodynamique peut être utilisé comme géobaromètre à oxygène à partir d'assemblage verre-magnétite ou en connaissant le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ du verre. Ce géobaromètre incorpore les effets de composition chimique du liquide, y compris celui de l'eau. La fiabilité de cet outil est démontrée par de nombreuses comparaisons avec des travaux de la littérature. Nous proposons donc ce nouveau géobaromètre à la communauté scientifique. Par exemple, il pourra être utilisé comme test d'équilibre local entre magnétite et verre.

A - II - UN OUTIL POUR LE CALCUL DES EQUILIBRES $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Nous avons également démontré la fiabilité de ce modèle pour reproduire les équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans les rhyolites comme dans les basaltes qu'ils soient anhydres ou qu'ils contiennent 9 %pds d'eau. Cette facilité permettra de connaître le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans des verres et liquides silicatés lors d'expériences variées comme celles de type équilibre de phases, mesures de viscosité ou densité sans avoir à le mesurer.

A - III - UN OUTIL POUR LA SIMULATION

La possibilité de calculer les équilibres magnétite-liquide au cours du refroidissement d'un magma est exploitée dans ce mémoire. Les applications, couronnées par la reproduction du chemin T-fO₂ d'une série volcanique du Bishop Tuff, montrent à quel point la cristallisation de magnétite contrôle l'évolution redox d'un magma¹. Les implications en termes de conditions redox des magmas parents des laves éruptées à des fO₂ > NNO+1 mèneront certainement à une révision des concepts sur les fO₂ des magmas profonds (et du manteau ?).

A - IV - L'AMMELIORATION D'UN OUTIL

Si nos simulations permettent de calculer des chemins T-fO₂, ceci passe par une approximation qui consiste à fixer l'activité de la magnétite au cours du refroidissement. La raison est qu'en l'absence de modèle équivalent pour les autres constituants du liquide, nous sommes pour l'heure incapables de calculer les activités dans le liquide de TiO₂, Al₂O₃, et MgO qui sont les autres composants majeurs de la magnétite (i.e. spinelle). La pleine valorisation du travail réalisé dans ce mémoire passe par l'élaboration de modèles équivalents pour les autres constituants majeurs des liquides silicatés. En priorité, les constituants liquides énoncés ci-dessus sont à modéliser, mais aussi SiO₂, Na₂O, K₂O, et CaO. Le formalisme « semi-empirique » que nous avons adopté répond bien à la subtilité des effets de compositions sur les propriétés énergétiques du fer. Peut-être que la même approche pourrait permettre un résultat similaire sur les autres constituants liquides.

¹ Ceci nous mène à un schéma circulaire puisque la saturation en magnétite et elle-même conditionnée par les conditions redox.

Aussi, nous avons modélisé les relations a-X pour le fer dans les systèmes métalumineux. Les systèmes peralcalins et peralumineux ne sont pour l'heure pas intégrés dans la base de données. Si ces systèmes constituent une partie minoritaire du magmatisme terrestre, ils n'en demeurent pas moins intéressants que les systèmes métalumineux. Au niveau pétrogénétique et en ce qui concerne la compréhension de la physique des liquides silicatés, l'élaboration d'une méthode de calcul des activités du fer dans ces systèmes revêt un intérêt qui est loin d'être marginal. Il conviendra alors dans l'avenir de compléter la base de données existante car pour l'heure, elle ne permet pas de proposer des modèles thermodynamiques dans les systèmes peralcalins comme peralumineux.

La quantification des cinétiques redox entre fer et hydrogène revêt un intérêt majeur pour l'interprétation des états d'oxydations des magmas. En effet, des considérations d'équilibre sont certainement des approximations qui peuvent limiter la compréhension des phénomènes magmatiques. Concernant les dynamiques redox des magmas, ce mémoire présente les premières données obtenues sur des liquides silicatés hydratés. Ces données pionnières mettent en évidence différents mécanismes réactionnels entre le fer et l'hydrogène. Nous faisons l'hypothèse que ces mécanismes opèrent soit par conductivité électronique, soit par transfert d' H_2 suivant les teneurs en fer du liquide. En application, nous montrons que les transferts d'hydrogène peuvent modifier de façon significative les signatures redox des magmas.

Pour l'heure, les apports de ce travail ne permettent pas de cerner clairement les différents mécanismes redox opérant au cours de l'histoire d'un magma. En exemple, dans le chapitre IV-C, nous mettons en évidence que la réduction du fer par l'hydrogène se fait par diffusion parallèle d' H^+ et d'électron. Le front de réduction est caractérisé en fonction du temps : $K = 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Cette constante cinétique est très proche de ce qui est donné comme la diffusion d' H_2O dans les liquides silicatés. Cependant, la diffusion de H^+ et H_2O doivent être des phénomènes très différents et dont les conséquences sont très différentes. Dans le détail, il conviendrait de savoir si ces deux espèces ont la même mobilité (et ne sont-ce pas les mêmes espèces) ? Ceci revient à poser la question quelle est la part de H^+ et des réactions redox lors du dégazage d'un magma ? En ce sens, des expériences visant à caractériser les cinétiques et mécanismes réactionnel entre le fer et l'hydrogène vont bien au-delà de l'interprétation des signatures redox des magmas.

Aussi, les récents progrès effectués dans le domaine des mécanismes redox couplés à l'incorporation d'hydrogène dans les minéraux du manteau n'ont pas encore leur équivalent dans le domaine des liquides silicatés. Dans la partie IV-D, nous proposons un scénario d'interaction possible entre un basalte et ces minéraux du manteau. Les résultats préliminaires que nous obtenons sont très prometteurs mais restent à l'état d'hypothèses. Ce domaine de recherche doit donc être poursuivi.

VI

BIBLIOGRAPHIE

- Alberto H.V., Gil J.M., Ayres DeCampos N., and Mysen B.O. (1992) Redox equilibria of iron in Ti-bearing calcium silicate quenched glasses. *Journ. of. noncrist. sol.* 151 : 39-50.
- Amossé J. and Alibert M. (1993) Partitioning of iridium and platinum between metals and silicate melts : evidence for passivation of the metals depending on fO_2 . *Geochim. Cosmochim. Acta.* 57 : 2395-2398.
- Anderson A.T., Andrew Davis.M, and Lu F. (2000) Evolution of Bishop Tuff Rhyolitic Magma based on melt and magnetite inclusions and zoned phenocrysts. *J. Petrol.*, 41, 3 : 449-473.
- Ariskin A.A (1999) Phase equilibria modeling in igneous petrology : use of COMAGMAT model for simulating fractionation of ferro-basaltic magmas and the genesis of high-alumina basalt. *J. of Volc. and Geotherm. Res.*, 90 : 115-162.
- Ariskin A.A and Barmina G.S (1999) An empirical model for the calculation of spinel-melt equilibrium in mafic igneous systems at atmospheric pressure: II. Fe-Ti oxides. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 134 : 251-263.
- Azif E. (1998) Solubilité des éléments du groupe du platine (Pt et Pd) dans les liquides silicatés en fonction de fO_2 , fS_2 , T, P et composition : Expérimentation, modélisation, implications métallogéniques et géochimiques. Doctorat Sciences de la Terre, Université d'Orléans.
- Bai Q. and Kohlstedt D.L. (1992) Substantial hydrogen solubility in olivine and implication for water storage in the mantle. *Nature*, 357 : 672-674.
- Baker L. and Rutherford MJ. (1996) The effect of dissolved water on the oxidation state of silicic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60 : 2179-2187.
- Barin I. (1998) Thermochemical data of pure substances. VCH, Weinheim, Basel, Cambridge.
- Berman R.G. (1988) Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na_2O - K_2O - CaO - MgO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 - H_2O - CO_2 . *J. Petrol.*, 29, 445-522.
- Berman R.G. and Brown T.H. (1984) A thermodynamic model for multicomponent melts with application to the system CaO - Al_2O_3 - SiO_2 . *Geochim. Cosmochim. Acta.* 48 : 661-678.
- Berman R.G. and Brown T.H. (1987) Development of model for multicomponent melts : Analysis of synthetic systems. *Rewiews in mineralogy : vol 17: Thermodynamic modelling of geological materials : Minerals, fluids and melts* : 405-442.
- Bernard A., Demaiffe D., Mattielli N. and Punongbayan R. S (1991) Anhydrite-bearing pumices from Mount Pinatubo : further evidence for the existence of sulfur-rich silicic magmas. *Nature*. 743 : 6842 : 415-210.
- Bodsworth C. (1959) The activity of ferrous oxide in silicate melts. *Iron Steel Inst. J.*, 193 : 13-24.
- Borisov A., and Palme H. (1994) The solubility of iridium in silicate melt : New data from experiments with Ir10Pt90 alloys. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59 : 481-485.
- Borisov A.A and Shapkin A.I. (1990) A new empirical equation rating Fe^{3+}/Fe^{2+} in magmas to their composition, oxygen fugacity, and temperature. *Geokhimiya*, 6 : 892-897.

- Brandon A.D. and Draper D.S. (1996) Constraints on the origin of the oxidation state of mantle overlying subduction zones : An example from Simcoe, Washington, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60 : 1739-1749.
- Burnham C.W, Holloway J.R and Davis N.F. (1969) Thermodynamic property of water to 1000°C and 10000 bar. Geological Society of America Special Paper. 132 : 1-96.
- Candela P. A. (1986) The evolution of aqueous vapor from silicate melts : effect on oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 50 : 1205-1211.
- Carmichael I. S. E. (1991) The redox state of basic and silicic magmas : a reflection of their source regions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 106 : 129-141.
- Carmichael I. S. E. and Ghiorso M. S. (1990) The effect of oxygen fugacity on the redox state of natural liquids and their crystallising phases. In *Modern Methods of igneous Petrology* (ed J. Nicholls and J. K. Russell) ; *Rev. Mineral.* 24 : 191-212.
- Chatterjee N.D. (1991) *Applied Mineralogical thermodynamics*. Springer-Verlag. p 321.
- Chekmir et al (1985) Experimental investigation of the hydrogen transport through the model magmatic melt. *Geokhimiya*, 5, 594-598.
- Chou I-M. (1986) Permeability of precious metals to hydrogen at 2 Kb total pressure and elevated temperature. *Amer. J. Sci.* 286 : 638-658.
- Christie D.M., Carmichael I.S.E., and Langmuir (1986) Oxidation state of mid-ocean ridge basalt glasses. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 79 : 397-411.
- Cooper R.F, Farnsworth J.B, and Paster D.B (1996) The mechanism of oxidation of a basaltic glass : Chemical diffusion of network-modifying cations. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60, 17 : 3253-3265.
- Coughlin J.P. (1954) Contribution to the data of theoretical metallurgy, XII, heats and free energies of formation of inorganic oxides. *U.S. Bur. Mines. Bull.*, 542.
- Danyushevsky L. V., Eggins S.M., Falloon T.J., and Christie D.M. (2000) H₂O abundance in depleted to moderately enriched mid-ocean ridge magmas ; Part I : Incompatible behaviour, implications for mantle storage, and origin of regional variations. *J. Petrol.* 41, 8 : 1329-1364.
- Darken L.S. and Gurry R.W. (1945) The system iron-oxygen. I. The wustite field and related equilibria. *Amer. Chem. Soc. J.* 67 : 1398-1412.
- DeCapitani C. and Kirschen M. (1998) A generalized multicomponent excess function with application to immiscible liquids in the system CaO-SiO₂-TiO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 62 : 3753-3763.
- Deines P., Nafziger R. H., Ulmer G. C., and Woermann E. (1974) Temperature oxygen fugacity tables for selected gas mixture in the system C-O-H at one atmosphere total pressure. *Bulletin of the Earth and Mineral Sciences Station 88*, The Pennsylvania State University.
- Devine J.D, Gardner J.E, Brach H.P., Layne G.D and Rutherford M.J. (1995) Comparison of microanalytical methods for estimation of H₂O content of silicic volcanic glasses. *Amer. Min.* 80 : 319-328.
- Dickenson M. P and Hess P. C (1981) Redox equilibria and the structural role of iron in aluminosilicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* 78 : 352-357.
- Dickenson M. P and Hess P. C (1986) The structural role and homogeneous redox equilibria of iron in peraluminous, metaluminous and peralcaline silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* 92 : 207-217.
- Dingwell D.B and Webb S.L. (1990) Relaxation in silicate melts. *Eur. J. Mineral.* 2 : 427-449.

- Doyle C. D. and Naldrett A. J. (1986). Ideal mixing of divalent cations in mafic magma and its effect on the solution of ferrous oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 50 : 435-443.
- Doyle C. D. and Naldrett A. J. (1987) Ideal mixing of divalent cations in mafic magma. II. The solution of Ni and its effect on the solution of ferrous iron oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 51 : 213-219.
- Doyle C.D. (1988) Prediction of the activity of FeO in multicomponent magma from known values in [SiO₂-KAlO₂-CaAl₂Si₂O₈]- FeO liquids. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 52 : 1827-1834.
- Doyle C.D. (1989) The effect of substitution of TiO₂ for SiO₂ on a FeO in magma. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 53 : 2631-2638.
- Doyle C.D. and Naldrett A.J. (1986) Ideal mixing of divalent cations in mafic magma and its effect on the solution of ferrous oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 50 : 435-443.
- Dyar M.D. (1985) A review of Mössbauer data on inorganic glasses : The effect of composition on iron valency and coordination. *Amer. Min.* 70 : 304-316.
- Dyar M.D., Naney M.T and Swanson S.E. (1987) Effects of quench methods on the Fe³⁺/Fe²⁺ ratios ; A Mossbauer and wet-chemical study. *Amer. Min.* 72 : 792-800.
- Eriksson G and Pelton A.D. (1993b) Critical evaluation and optimiation of the thermodynamic properties and phase diagrams of the MnO-TiO₂, MgO-TiO₂, FeO-TiO₂, Ti₂O₃-TiO₂, Na₂O-TiO₂, and K₂O-TiO₂ systems. *Metall. Trans.* 24b : 795-805.
- Feldstein SN., Lange R.A., Vennemann T, and O'Neil J.R. (1996) Ferric-ferrous ratio. H₂O contents and D/H ratios of phlogopites and biotites from lavas of different tectonic regimes. *Contrib. Mineral. Petrol.* 128 : 82-92.
- Frost B.R. (1991) Introduction to oxygen fugacity and its petrological importance. In reviews in mineralogy. *Oxide minerals*. Ed. D.H. Lindsley. vol. 25 : p 1-8.
- Frost B.R. and Balhaus (1998) Comment on « Constraints on the origin of the oxidatio state of mantle overlying subduction zones : An exemple from Simcoe, Washington, USA ». *Geochim. Cosmochim.* vol 62. n°2 : 329-331.
- Gardner J, Rutherford M., Carey S., and Sigurdsson H. (1995) Experimental constraints on pre-eruptive water contents and changing magma storage prior to explosive eruptions of Mt. St. Helens volcano. *Bull. Volcano.* 57 : 1-17.
- Ghiorso M. S. and Sack R. O. (1991) Fe-Ti oxyde geothermometry : thermodynamic formulation and the estimation of intensive variables in silicic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.* 108 : 485-510.
- Ghiorso M.S. (1985) Chemical mass transfert in magmatic processes. I. Thermodynamic relations and numerical algorithms. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 90 : 121-141.
- Ghiorso M.S. and Sack R.O. (1995) Chemical mass transfer in magmatic processes : IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated tempertaures and pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 90 : 197-212.
- Govindaraju K. (1994) Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostand. Newsl.* 18, 158 pp.
- Grove T.L. (1981) Use of Pt-Fe alloys to eliminate the iron loss problem in 1 atmosphere gas mixing experiments : theoretical and practical considerations. *Contrib. Mineral. Petrol.* 78 : 298-304.
- Gudmunsson G. and Holloway J.R. (1993) Activity composition relationship in the system Pe-Pt at 1300°C and 1400°C at 1 atm and 20 Kb. *Amer. Min.* 78 : 178-186.

- Gwinn R. and Hess P.C. (1989) Iron and titanium properties in peraluminous and peralkaline rhyolitic liquids. *Contrib. Mineral. Petrol.* 101 : 326-338.
- Hamilton DL, Burnam C.W, and Osborn E.F. (1964) The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content on crystallisation in mafic magmas. *J. Petrol.*, 5, 1 : 21-39.
- Harris C. (1983) The petrology of lavas and associated plutonic inclusions of Ascension Island. *J. Petrol.* 24 : 424-470.
- Heald E.F. (1967) Thermodynamic of iron-platinum alloys. *Trans. Metallurgical Soc. AIME* 239 : 1337-1340.
- Hemingway B.S. (1990) Thermodynamic properties for bunsenite, NiO, magnetite, Fe₃O₄, and Hematite, with comments on selected oxygen buffer reactions. *Amer. Min.*, 75 : 781-790.
- Hercule S. and Ingrin J. (1999) Hydrogen in diopside : Diffusion, kinetics of extraction-incorporation, and solubility. *Amer. Min.* 84 : 1577-1587.
- Hess P.: C. (1977) Structure of silicate melts. *Canadian mineralogiste.* 15 : 162-178.
- Hildreth E. (1979) The Bishop Tuff : Evidence for the origin of the compositional zonation in silicic magma chambers. *Geological society of America, Special paper*, 180 : 43-76.
- Holloway J.R (1987) Igneous fluids. *Reviews in mineralogy.* vol 17 : 211-233.
- Holloway J.R, Dixon J.E. and Pawley A.R. (1992) An internally heated, rapid-quench, high-pressure vessel. *Amer. Min.* 77 : 643-646.
- Holtz F., Behrens H., Dingwell D., and Johannes W. (1995) H₂O solubility in haplogranitic melts : Compositional, Pressure, and temperature dependence. *Amer. Min.* 80 : 94-108.
- Holtz F., Pichavant M., Barbey P and Johannes W. (1992) Effects of H₂O on liquidus phase relations in the haplogranite system at 2 and 5 kbar. *Amer. Min.* 77 : 1223-1241.
- Holzeid A., Palme H. and Chakraborty S. (1997) The activities of NiO and FeO in silicate melts. *Chem. Geol.*, 139 : 21-38.
- Ihnger P. D, Hervig R. L., and Mc Millan (1994) Analytical methods for volatiles in glasses. *Reviews in mineralogy ; vol 30 : Volatiles in magmas*: 67-112.
- Johnson M. C., Anderson A. T., and Rutherford M. J. (1994) Pre-eruptive volatile contents of magmas. *Reviews in mineralogy : vol 30: Volatiles in magmas*: 281-323.
- Kawamoto T., and Hirose K. (1994) Au-Pd sample containers for melting experiments on iron and water bearing systems. *Eur.J.Min.*, 6 : 381-385.
- Kelemen, P.B., Shimizu, N., Salters, V.J.M. (1995). Extraction of mid-ocean-ridge basalt from the upwelling mantle by focused flow of melt in dunite channels. *Nature* 375, 747-753.
- Kenedy G.C (1948) Equilibrium between volatiles and iron oxides in igneous rocks. *Am. Journ. Science.* 246 : 529-549.
- Kilinc A., Carmichael I. S. E., Rivers M. L. and Sack R. O. (1983) The ferric ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. *Contrib. Mineral. Petrol.* 83 : 136-140.
- King P.L., Hervig R.L., Holloway J.R, Delaney J.S. and Dyar M.D (2000) Partitioning of Fe³⁺/Fe^{total} between amphibole and basaltic melt as a function of oxygen fugacity. *Earth Planet. Sci. Lett.* 178 : 97-112.
- Kirschen M., and Pichavant M. (2001) A thermodynamic model for hydrous silicate melts in the system NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈-Si₄O₈-H₂O. *Chemical Geology.* 174 : 103-114.

- Knoche R., Dingwell D.B, Weeb S.L. (1995) Leucogranitic and pegmatitic melt densities : partial molar volumes for SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, Rb₂O, Cs₂O, Li₂O, BaO, SrO, CaO, MgO, TiO₂, B₂O₃, P₂O₅, F₂O-1, Ta₂O₅, Nb₂O₅ and WO₃. *Geochim. Cosmochim. Acta*
- Kohlstedt D.L, Mackwell S.J. (1998) Diffusion of hydrogen and intrinsic point defects in olivine. *Zeitschrift für physikalische chemie*, Bd.207, S : 147-162.
- Kress V.C and Carmichael I.S.E (1991) The compressibility of silicate liquids containing Fe₂O₃ and the effect of composition: temperature: oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contrib. Mineral. Petrol.* 108 : 82-92.
- Kress V.C. and Carmichael I.S.E (1988) Stoichiometry of the iron oxidation reaction in silicate melts. *Amer. Min.* 73 : 1267-1274.
- Lahlaoui M. (1997) Rôle des micas dans la concentration des éléments légers (Li, Be etF) dans les granites crustaux : étude expérimentale et cristallochimique. Doctorat Sciences de la Terre, Université d'Orléans.
- Lange R., Carmichael I.S.E (1990) Thermodynamique properties of silicate liquids with emphasis on density, thermal expansion and compressibility. *Reviews in mineralogy* : vol 24 : Modern methods of igneous petrology : Understanding magmatic processes : 25-64.
- Lange R., Carmichael I.S.E (1996) The Aurora volcanic field, California-Nevada : oxygen fugacity constraints on the development of andesitic magma. *Contrib. Mineral. Petrol.* 125 : 167-185..
- Lapin I.V., Lukanin O.A., and Kadik A.A. (1985) Effect of redox conditions on near-surface icelandic basalt crystallisation and differentiation. *Geokhimiya*, n°6 : 747-760.
- Li H., Xie H. Guo J. , Zhang Y, and Xu Z. (1999) In situ control of oxygen fugacity at high temperature and high pressure. *J. Geophys. Res.* 104, B12. : 29439-29451.
- Martel C., Pichavant M., Holtz F., and Scaillet B. (1999) Effect of fO₂ and H₂O on andesite phase relations between 2 and 4 Kbar. *J. Geophys. Res.* vol 104, n° b12 : 453-470.
- Martel C., Pichavant M., Bourdier J.L., Traineau H., Holtz F., and Scaillet B. (1998) Magma storage conditions and control of eruption regime in silicic volcanoes : experimental evidence from Mt. Pelée. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 156 : 89-99.
- Mathez A. E. (1984) Influence of degassing on oxidation states of basaltic magmas. *Nature*. Vol 310 : 5976: 371-375.
- Matsuzaki K., Higano Y., Katsumata K., and Ito K. (1998) Activity measurement of FeO₂-SiO₂-TiO₂-(CaO, MgO, AlO_{1.5}) melts in equilibrium with solid iron. *Iron and Steel Institute of Japan*. 38, 10 : 1147-1149.
- Moore G., Richter K., and Carmichael I. S. E. (1995) The effect of dissolved water on the oxidation state of iron in natural silicate liquids. *Contrib. Mineral. Petrol.* 120 : 170-179.
- Mukhopadhyay B., Basu S., and Holdaway M.J. (1993) A discussion for Margules-types formulations for multicomponent solutions with a generalized approach. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 57 : 277-283.
- Mysen B. O. and Virgo D. (1989) Redox equilibria: structure and properties of Fe-bearing aluminosilicate melts : Relationships among temperature, composition, and oxygen fugacity in the system Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-Fe-O. *American mineralogist*. 74: 58-76.
- Mysen B.O and Virgo D. (1989) Volatiles in silicate melts at high pressure and temperature : 1. Interaction between OH groups and Si⁴⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Na⁺ and K⁺. *Chem. Geol.* 57 : 303-331.

- Mysen B.O., Ulmer P., Konzett J., and Schmidt M.W. (1998) The upper mantle near convergent plate boundaries. In review in *Mineralogy*. vol 37 : 97-132.
- Mysen B.O., Virgo D., Newman E.R and Seifert F.A. (1985) Redox equilibria and structural position of ferric and ferrous iron in melts in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-Fe-O : Relationships between redox equilibria, melt structure, and liquidus phase equilibria. *American mineralogist*. 70: 487-498.
- Navrotsky A. (1995) Energetics of silicate melts. . *Reviews in mineralogy* : vol 32: Structure, dynamics and properties of silicate melts : 121-144.
- Nowak M. and Behrens H. (1995) The speciation of water in haplogranitic glasses and melts determined by in situ near-infrared spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 59: 3445-3450.
- O'Neill H. St.C. (1987a) Quartz fayalite iron and quartz fayalite magnetite equilibria and the free energy of formation of fayalite (Fe₂SiO₄) and magnetite (Fe₃O₄). *Amer. Min.* 72 : 67-75.
- Osborn E.F. (1959). Role of oxygen pressure in the crystallisation and differentiation of basaltic magma. *Am. J. Sci.* 257 : 609-647.
- Pelton A., and Blander (1986) Thermodynamic analysis of ordered liquid solutions by a modified quasi-chemical approach-Application to silicate slags. *Metall. Trans.* 17 B [4] : 805-820.
- Pichavant (1987) Effect of B and H₂O on liquidus phase relations in the haplogranite system at 1Kbar. *Amer. Min.* 72 : 1056-1070.
- Pichavant M, Herrera J.V, Boulmier S., Briquieu L., Joron J-L., Juteau M., Marin L., Michard A., Sheppard S.M.F., Treuil M. and Vernet M. (1987) The Macusani glasses, SE Peru : evidence of chemical fractionation in peraluminous magmas. *Magmatic processes : Physicochemical Principles*. The Geochemical Society, Special Publication No. 1, 1987, Editor B.O. Mysen.
- Pownceby M.I. and O'Neill HStC (1994) Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. III. Activity composition relations in Ni-Pd alloys from EMF measurements at 850-1250K, and calibration of the NiO+Ni-Pd assemblage as a redox sensor. *Contrib. Mineral. Petrol.* : 116 : 327-339.
- Ratajeski K., and Sisson T.W. (1999) Loss of iron to gold capsules in rock-melting experiments. *Amer. Min.*, 84 : 1521-1527.
- Robbie R.A., Hemingway B.S. and Fisher J.R. (1979) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperature. *Geological survey bulletin*, 1452, p 456.
- Roeder P.L. (1974) Activity of iron and olivine solubility in basaltic liquids. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 23 : 397-410.
- Roux J. and Lefèvre A. (1992) A fast-quench device for internally heated pressure vessels. *Eur. J. Mineral.* 4 : 279-281.
- Rutherford M., Sigurdsson H., Carey S., and Davis A. (1985) The May 18, 1980 eruption of Mt St Helens. 1- Melt composition and experimental phase equilibria. *J. Geophys. Res.*, 90 : 2929-2947.
- Rutherford M.J and Devine J.D (1996) Pre-eruption pressure-temperature conditions and volatiles in the 1991 Mount Pinatubo magma. In Newhall, C. G. & Punongbayan, R.S 'eds, *Fire and Mud. Eruptions and Lahars of Mount Pinatubo*, Philippines. Seattle : University of Washington Press, pp. 751-766.
- Rutherford M.J, Sigurdsson H. and Carey S. (1985). The May 1, 1980 eruption of Mount St Helens : 1, Melt composition and experimental phase equilibria. *Journal of Geophysical research*. 90 : 2929-2947.

- Ryerson F.J. (1985) Oxides solution mechanisms in silicate melts, systematic variations in the activity coefficient of SiO_2 . *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 49 : 637-649.
- Sack R. O., Carmichael I. S. E., Rivers M. and Ghiorsio M. S. (1980) Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar. *Contrib. Mineral. Petrol.* 75 : 369-376.
- Sato M. (1978) Oxygen fugacity of basaltic magmas and the role of gas forming elements. *Geophys. Res. Letters.* 5 : 447-449.
- Scailliet B. and Evans B.W. (1999) The June 15, 1991 Eruption of Mount Pinatubo. I. Phase equilibria and pre-eruption P-T-fO₂-fH₂O conditions of the dacite magma. *Journal of Petrology.* vol . 40, n° 3 : 381-411.
- Scailliet B., Pichavant M. and Roux J. (1995) Experimental cristllisation of leucogranite magmas. *Journal of Petrology.* 36 : 663-705.
- Scailliet B., Pichavant M., Roux J., Humbert G. and Lefèvre A. (1992a) Improvements of the Shaw membrane technique for mesuarement and control of fH₂ at hight temperatures and pressure. *American mineralogist.* 77 : 647-655.
- Shaw H.P. (1963) Hydrogen-water vapor mixture : Control of hydrothermal experiments by hydrogen osmosis. *Science.* 139 : 1220-1222.
- Schmalzried H. (1981) Solid state reactions, Verlag Chemie, Weinheim.
- Schmidt B.C, Riemer T., Kohn S.C., Behrens H., and Dupree R. (2000). Different water solubility mechanisms in hydrous glasses along the Qz-Ab Join: Evidence from NMR Spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 64, n° 3 : 513–526.
- Schmidt B.C., Holtz F.M., and Beny J-M. (1998) Incorporation of H₂ in vitreous silica, qualitative and quatitative determination from Raman and infrared spectroscopy. *Journ. of. noncrst. sol.* , 240 : 91-103.
- Schmidt B.C., Scailliet B., and Holtz F.M. (1995) Accurate control of fH₂ in cold-seal pressure vessels with the Shaw membrane technique. *Eur. J. Mineral.* 7 : 893-903.
- Schuhmann R.Jr. and Ensio (1951) Thermodynamic of iron-silicate slags : Slag saturated with gamm iron. *AIME. Trans.* 191 : 401-411.
- Schwarzendruber L., J. (1984) The Fe-Ir (iron-iridium) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 5 : 48-52.
- Schwerdtfeger K and Zwell (1968) Activities in solid iridium-iron and rhodium-iron alloys at 1200°C. *Trans. Metall. Soc. AIME.* 242 : 631-633.
- Silver L. A., Ihnger P. D. and Stolper E. (1989) The influence of bulk composton on water in silicate glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.* 104 : 142-162.
- Sisson T.W. and Grove T. L. (1993) Experimental investigations of the role of water in calc-alkalin differenciation and subduction zone magmatism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 113 : 143-166.
- Sixtrude L. and Brown J.M. (1998) The Earth's core. *Rewiews in mineralogy.* vol 37 : 261-280.
- Snyder D. and Carmichael I.S.E. (1991) Olivine-liquid equilibria and the chemical activities of FeO, NiO, Fe₂O₃, and MgO in natural basic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 56. 303-318.
- Snyder D., Carmichael I.S.E., and Wiebe R.A. (1993) Experimental study of liquid evolution in an Fe-rich, layered mafic intrusion : constraints of Fe-Ti oxide precipitation on the T-fO₂ and T-d path of tholeiitic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.* 113. 73-86.
- Stolper E. (1982b) The speciation of water in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 46 : 2606-2620.
- Stolper E. (1982a) Water in silicate glasses : an infrared spectroscopic study. *Contrib. Mineral. Petrol.* 81: 1-17.

- Stolper E. (1989) Temperature dependence of the speciation of water in rhyolitic melts and glasses. *Amer. Mineral.* 74: 1247-1257.
- Taylor J.R., Wall V.J. and Pownceby M.I. (1992) The calibration and application of accurate redox sensor. *American mineralogist* 77 : 284-295.
- Thornber C.R., Roedder P.L.: and Foster J.R. (1980) The effect of composition on the ferric-ferrous ratio in basaltic liquids at atmospheric pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 44: 525-532.
- Tomiska J., Krajník P., and Neckel A. (1989) Ermittlung thermodynamischer Mischungseffekte von geschmolzenen Fe-Pd-Legierungen mit Hilfe der Knudsenzellen-Massenspektrometrie. *Z. Metallkunde.* 80 : 258-262.
- Toplis M.J. and Carroll M.R (1995) An experimental study of the influence of oxygen fugacity on Fe-Ti oxides stability, phases relations, and mineral-melt equilibria in ferro-basaltic systems. *J. Petrol.* 36 : 1137-1170.
- Toplis M.J. and Carroll M.R (1996) Differentiation of ferro-basaltic magmas under conditions open and closed to oxygen : Implications for the Skaergaard intrusions and other natural systems. *J. Petrol.*, 37, 4 : 837-858.
- Virgo D. and Mysen B.O. (1985) The structural state of iron in oxidised vs. reduced glasses at 1 atm : A ^{57}Fe Mössbauer study. *Physics and chemistry of minerals.* 12 : 65-76.
- White A.F. (1990) Heterogeneous electrochemical reactions associated with oxidation of ferrous oxide and silicate surfaces. In review in *Mineralogy*, vol 23 : 467-505.
- Wood B.J. (1991) Oxygen barometry of spinel peridotites. In reviews in mineralogy. *Oxide minerals*. Ed. D.H. Lindsley. vol. 25 : p 417-432.
- Wood B.J., Nell J., and Woodland A.B. (1991) Macroscopic and microscopic thermodynamic properties of oxides. In reviews in mineralogy. *Oxide minerals*. Ed. D.H. Lindsley. vol. 25 : p 265-302.
- Woodland A.B., Kornprobst J. and Wood B.: J. (1992) Oxygen thermobarometry of orogenic Lherzolite Massifs. *Journal of Petrology.* 36: 663-705.
- Woodland A.B. et O'Neill H. St. C. (1997) Thermodynamic data for Fe-bearing phases obtained using noble metal alloys as redox sensors. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 61, 20 : 4359-4366.
- Wriedt H.A. (1990) Fe-O (iron-oxygen). In *Binary alloy phase diagrams*, second edition, ed. Massalski B., vol.2 : 1739-1744.
- Wu P., Eriksson G., Pelton A.D., and Blander A. (1993) Prediction of the thermodynamic properties of and phase diagrams of silicate systems- Evaluation of the FeO-MgO-SiO₂ system. *J. Iron. Steel Inst. Jpn.* 33, [1] : 25-35.
- Young D.A. (1998) N. L. Bowen and crystallisation-differentiation. The evolution of a theory. Ed. Mineralogical society of America, monograph series. p 276.
- Zhang Y., Stolper E.M., and Wasserburg G.J. (1991) Diffusion of water in rhyolitic glasses. *Geochimica and Cosmochimica Acta.* 55 : 441-456.

Annexe 1 :

Protocole de calcul des propriétés thermodynamiques du fer dans les liquides silicatés :

Les données sur la composition du liquide doivent être initialement en %pds d'oxyde. T en K, P en bar.

1°- Calculer les fractions molaires des oxydes suivants : SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, H₂O. La somme des oxydes doit être égale à 1.

2°- Construction d'unités stochiométriques :

- Diviser X SiO₂ par 1.5
- Na₂O+K₂O= (Na,K)₂Al₂O₄ puis diviser la valeur obtenue par 0.5144
- Avec l'Al restant construire CaAl₂O₄ puis diviser la valeur obtenue par 1.5
- Le calcium restant sous la forme CaO_{ex} est divisé par 0.78
- Diviser XTiO₂ par 0.54
- Diviser XMgO par 1.5
- FeO, Fe₂O₃, et H₂O restent inchangés

3°- Normaliser les valeurs nouvellement obtenues à une somme égale à 1.

4°- Calcul de μ FeO :

$$\mu \text{ FeO} = \mu^\circ \text{ FeO} + RT \ln (X \text{ FeO}) + RT \ln (\gamma \text{ FeO})$$

$$\mu^\circ \text{ FeO} = 226244 + 42.49 \cdot T + P / (RT) \cdot 10^{-1} \cdot (0.197 + 0.000248 T - 0.000003584 P)$$

$$RT \ln (\gamma \text{ FeO}) = a X \text{ FeO} + b X \text{ SiO}_2 + c \cdot X \text{ CaAl}_2\text{O}_4 + d \cdot (X \text{ Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 + X \text{ K}_2\text{Al}_2\text{O}_4) +$$

$$e \cdot X \text{ TiO}_2 + f \cdot X \text{ CaO}^{\text{xs}} + g \cdot X \text{ MgO} +$$

$$(2 \cdot X \text{ FeO} \cdot X \text{ Fe}_2\text{O}_3 - 2 \cdot X \text{ FeO}^2 \cdot X \text{ Fe}_2\text{O}_3) \cdot W_{\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3} +$$

$$(X \text{ Fe}_2\text{O}_3^2 - 2 X \text{ FeO} \cdot X \text{ Fe}_2\text{O}_3^2) \cdot W_{\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}} + (X \text{ H}_2\text{O} \cdot X \text{ FeO}) \cdot W_{\text{FeO-H}_2\text{O}}$$

!! X FeO de la première ligne = fraction molaire calculée après l'étape N°3-

!! X FeO et X Fe₂O₃ des deux dernières lignes sont des proportions relatives :

$$X \text{ FeO} = X \text{ FeO} / (X \text{ FeO} + X \text{ Fe}_2\text{O}_3) \quad \text{et} \quad X \text{ Fe}_2\text{O}_3 = X \text{ Fe}_2\text{O}_3 / (X \text{ FeO} + X \text{ Fe}_2\text{O}_3)$$

	a	b	c	d	e	f	g
Constante	-5496	-6701	-7199	45311	-22351	503	477

$$\text{SiO}_2 > 70 \% \text{ pds} : W_{\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3} = 46220 \quad ; \quad W_{\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}} = -58000 \quad ; \quad W_{\text{FeO-H}_2\text{O}} = 27000$$

$$\text{SiO}_2 < 70 \% \text{ pds} : W_{\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3} = 42000 \quad ; \quad W_{\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}} = -58000 \quad ; \quad W_{\text{FeO-H}_2\text{O}} = 0$$

5°- Calcul de $\mu \text{Fe}_2\text{O}_3$:

$$\mu \text{Fe}_2\text{O}_3 = \mu^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3 + RT \ln (X \text{Fe}_2\text{O}_3) + RT \ln (\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$\mu^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3 = -0,0562 \cdot (T^2) + 374.59 \cdot (T) - 846564 + P/(RT) \cdot (1.334 + 0.0008 T - 0.00002447 P)$$

$$RT \ln \gamma \text{Fe}_2\text{O}_3 = A + B \cdot X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X_{\text{FeO}} + C \cdot \log(X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/X_{\text{FeO}} \cdot 10^5) + D \cdot X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/X_{\text{FeO}}$$

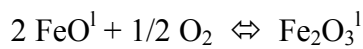
avec : $A = -147530$, $B = -65057$, $C = 49224$, et $D = 21740$.

!! $X \text{FeO}$ et $X \text{Fe}_2\text{O}_3$ sont des proportions relatives :

$$X \text{FeO} = X \text{FeO} / (X \text{FeO} + X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) \quad \text{et} \quad X \text{Fe}_2\text{O}_3 = X \text{Fe}_2\text{O}_3 / (X \text{FeO} + X_{\text{Fe}_2\text{O}_3})$$

6°- Calcul des équilibres $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} - f\text{O}_2$:

A partir de l'équilibre :



$$\begin{aligned} K(P, T) &= a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} / ((a_{\text{FeO}})^2 \cdot (f\text{O}_2)^{1/2}) \\ &= \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3} / ((\gamma_{\text{FeO}})^2 \cdot X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} / ((X_{\text{FeO}})^2 \cdot (f\text{O}_2)^{1/2})) \end{aligned}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln (K) = 0 \quad \text{soit} \quad (K) = \exp (-\Delta G^\circ / RT)$$

$$\text{avec : } \Delta G^\circ = \mu^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3 - \mu^\circ \text{FeO}$$

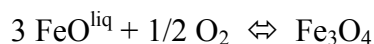
Annexe 1 (suite) :

Protocole de calcul des équilibres liquide-oxyde :

7°- Calcul des équilibres magnétite-liquide et hématite-liquide :

➤ Magnétite-liquide :

A partir de l'équilibre :



$$\mu \text{Fe}_3\text{O}_4 - 3 \mu \text{FeO}^{\text{liq}} - 0.5 * RT \ln f\text{O}_2 = 0$$

avec

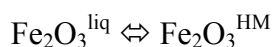
$$\begin{aligned} \mu^\circ \text{Fe}_3\text{O}_4 = & 1000 * (0.2975 * (T-273) - 1005.6458) + \\ & P * [4.45 * (1-0.582 * 0.00001 * (P-1) + 1.751 * 0.00000000001 * (P^2) + 30.291 * (T-273) * 0.00001 \\ & + 138.47 * (T-273)^2 * 0.0000000001) \\ & - 3 * (0.6922 * (1 + 6.309/100000 * (T-298) - 6.01 * 10^{-7} * (P-1)))] \end{aligned}$$

$$\mu \text{Fe}_3\text{O}_4 = \mu^\circ \text{Fe}_3\text{O}_4 + RT \ln (a \text{Fe}_3\text{O}_4)$$

avec le terme $a \text{Fe}_3\text{O}_4$ calculé d'après Ghiorso et Sack (1991).

➤ Hématite-liquide :

A partir de l'équilibre :



$$\mu \text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{HM}} - \mu \text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{Liq}} = 0$$

$$\begin{aligned} \mu \text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{HM}} = & 1000 * (0.246025 * (T) - 808.289456) \\ & + P * [(3.027 * (1-0.479 * (P-1) * 0.00001 + 0.304 * ((P-1) * (P-1)) * 0.00000000001 + \\ & 38.31 * (T-273) * 0.00001 + 1.65 * (T-273)^2 * 0.0000000001) - 2 * (0.6922 * (1 + 6.309/100000 * (T- \\ & 298) - 6.01 * 10^{-7} * (P-1)))] \end{aligned}$$

$$\mu \text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{HM}} = \mu^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{HM}} + RT \ln (a \text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{HM}})$$

avec le terme $a \text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{HM}}$ calculé d'après Ghiorso et Sack (1991).

Annexe 2 :

THE EFFECT OF fO_2 AND WATER ON THE FERRIC-FERROUS RATIO OF SILICIC MELTS

Disponible dans :

Gaillard F., Scaillet B., Pichavant M., and Beny J.M. (2001) The effect of water and fO_2 on the ferric-ferrous ratio of silicic melts. *Chemical Geology*, **174**, 255-273.