Solubilité du sodium dans les liquides silicatés

Romain Mathieu

▶ **To cite this version:**

Romain Mathieu. Solubilité du sodium dans les liquides silicatés. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, 2009. Français. NNT : . tel-00446879

HAL Id: tel-00446879
https://theses.hal.science/tel-00446879

Submitted on 13 Jan 2010

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.

Nancy-Université INPL

CRPG

cnrs INSU Institut national des sciences de l'Univers

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Doctorale Ressources Procédés Produits Environnements (RP2E)

THESE DE DOCTORAT

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine en Géosciences

Présentée par

Romain MATHIEU

Solubilité du sodium dans les silicates fondus

Soutenue publiquement le 04 septembre 2009, à Vandoeuvre les Nancy;
devant le jury composé de:

Rapporteurs:	Dr. Bruno Scaillet, ISTO-CNRS, Orléans
	Pr. Andreas Pack, Georg-August-Universitat, Gottingen, Allemagne
Examinateurs:	Pr. Christophe Rapin, LCSM, Nancy Université
	Dr. Jean Lehmann, Arcelor-Mittal, Maizières les Metz
	Pr. Roger Hewins, MNHN, Paris et Rutgers University, USA
Directeurs de thèse:	Pr. Guy Libourel, CRPG-CNRS-ENSG, Nancy Université
	Dr. Etienne Deloule, CRPG-CNRS, Nancy Université

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Vandoeuvre les Nancy

Nancy-Université INPL

CRPG

cnrs INSU Institut national des sciences de l'Univers

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Doctorale Ressources Procédés Produits Environnements (RP2E)

THESE DE DOCTORAT

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine en Géosciences

Présentée par

Romain MATHIEU

Solubilité du sodium dans les silicates fondus

Soutenue publiquement le 04 septembre 2009, à Vandoeuvre les Nancy;
devant le jury composé de:

Rapporteurs:	Dr. Bruno Scaillet, ISTO-CNRS, Orléans Pr. Andreas Pack, Georg-August-Universitat, Gottingen, Allemagne
Examinateurs:	Pr. Christophe Rapin, LCSM, Nancy Université Dr. Jean Lehmann, Arcelor-Mittal, Maizières les Metz Pr. Roger Hewins, MNHN, Paris et Rutgers University, USA
Directeurs de thèse:	Pr. Guy Libourel, CRPG-CNRS-ENSG, Nancy Université Dr. Etienne Deloule, CRPG-CNRS, Nancy Université

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Vandoeuvre les Nancy

Solubilité du Sodium dans les Silicates Fondus

Les alcalins, généralement lithophiles à basse température, deviennent volatils à haute température et/ou sous des conditions réductrices. Il existe peu de données expérimentales sur les relations activité-composition dans les silicates fondus et aucun modèle thermodynamique ne permet de prédire leur comportement dans les liquides silicatés. Pour acquérir une base de données cohérente sur ces relations, nous avons développé un nouveau système expérimental permettant d'imposer et de contrôler, à haute température, une pression partielle de sodium sous des conditions d'oxydoréduction fixées. Une cellule thermochimique originale, simple de mise en œuvre et efficace a été conçue pour contraindre l'ensemble de ces paramètres thermodynamiques. Les résultats de cette étude montrent que les processus de condensation et de volatilisation du sodium dans les liquides silicatés du système $CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ peuvent être décrits par une équation simple de type : $Na_{(gaz)} + 1/2\ O_{2(gaz)} = Na_2O_{(liq)}$. Les données obtenues à l'équilibre sur des liquides de compositions différentes ont permis de dériver un modèle permettant de prédire la solubilité et les coefficients d'activité (aNa_2O et γNa_2O) dans un liquide silicaté du système $CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$, à différentes températures et différentes PNa, en fonction de la composition de ce dernier. Ce modèle est basé sur la détermination de la basicité optique du liquide sans sodium, c'est-à-dire suivant l'état de polymérisation du liquide et suivant ses interactions acide-base entre oxydes. Par ailleurs, ces travaux ont permis la détermination d'un nouveau type de diagramme de phase à isoPNa. Enfin cette étude a de nombreuses applications en cosmochimie, sidérurgie et magmatologie.

Mots clés: silicates fondus, sodium, solubilité, structure, composition, basicité optique, chondres, olivine, coefficient de partage.

Sodium Solubility in Silicates Melts

Alkalis in molten silicates have a complex behaviour, changing from lithophile to volatile elements depending on temperature and/or reducing conditions. However, due to the lack of experimental data concerning activity/composition relationships, there is no thermodynamic model available to describe alkali solubility in silicate melts, and their partitioning between melts, minerals and gases. In order to tackle this issue, we have developed a new device for the determination of sodium oxide activity in silicate melts by equilibration of melts with gaseous environment of known Na partial pressure at high temperature and fixed oxygen fugacity (PO_2) following: $Na_{(gaz)} + 1/2\ O_{2(gaz)} = Na_2O_{(liq)}$. Using equilibrium data we have establish a model able to predict the sodium solubility and activity in silicate melt belonging CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 system, at differents PNa and temperatures, as a function of optical basicity, i.e. melt composition. These results have allowed us to determine new type of phase diagram at isoPNa. Finally, this study have to many applications in cosmochemistry, steel and magmatic process.

Key words: silicate melts, sodium, solubility, structure, composition, optical basicity, chondrules, olivine, partition coefficient

A la mémoire de ma grand-mère
et de mon oncle Jean-François.

Je suis dépourvu de foi et ne puis donc être heureux, car un homme qui risque de craindre que sa vie soit une errance absurde vers une mort certaine ne peut être heureux. Je n'ai reçu en héritage ni dieu, ni point fixe sur la terre d'où je puisse attirer l'attention d'un dieu : on ne m'a pas non plus légué la fureur bien déguisée du sceptique, les ruses de Sioux du rationaliste ou la candeur ardente de l'athée. Je n'ose donc jeter la pierre ni à celle qui croit en des choses qui ne m'inspirent que le doute, ni à celui qui cultive son doute comme si celui-ci n'était pas, lui aussi, entouré de ténèbres. Cette pierre m'atteindrait moi-même car je suis bien certain d'une chose : le besoin de consolation que connaît l'être humain est impossible à rassasier.

Stig DAGERMAN (1923-1954)

Remerciements

Alors voila, j'y suis ; après des centaines de billes et des dizaines d'ampoules fabriquées avec amour…..Ce moment à la fin d'une thèse où on peut enfin remercier les personnes qui font partie de ce travail. Certes elles ont échappé, pour partie, à ce bonheur qu'est la rédaction. Mais par leur présence, leur écoute, leur patience, leur aide ; j'ai pu avancer, reculer des fois, mais me construire.

Il est de tradition de remercier les membres de jury, et j'avoue que j'ai un drôle de sentiment. En pensant à vous qui venez juger mon travail, je me rappelle de ma jeunesse de thésard ou j'ai eu la chance de lire des articles et encore des articles, dont vous étiez les auteurs, je me disais : « Pff! Ils sont trop forts ». Et puis finalement, j'ai avancé, et vous êtes-la. C'est un grand honneur pour moi.

Et puis comment ne pas remercier mes directeurs de thèses, ils m'ont fait confiance ; et cela ce n'était pas gagné. C'est curieux, je vous n'ai pas fait peur lorsque j'étais venu pour discuter, pour l'entretien !!! Etienne tu as eu du courage, avec AnneSo on se disait qu'il fallait compenser un peu, des thésards trop bien (existe il un standard du thésard trop bien ?), et nous deux !! Finalement, on a fait notre chemin. Et puis y'a eu le Chili, et j'ai appris à te connaître, et je suis plutôt content pour ces découvertes !! Pour Guy, et bien la y'a plus de chose, c'est vrai que tu étais un peu plus « mon chef ». Premier contact réel, la route pour Aussois, avec toi et Marc, je me demandais dans quoi je m'étais engagé, et finalement aucun regret. Ensuite certes, tu étais moins dispo, surtout avec tes p'tits !! Mais finalement, de discuter PNa dans la nébuleuse protosolaire en portant chacun Hanna ou Hugo, bin ça le fait !! Encore merci vous deux ! Avec vous deux, je tiens à remercier mon directeur de DEA, P. Vieillard à Poitiers, on y est arrivé pour les zéolithes !!!!

Et puis, comment ne pas penser au sous-sol, curieux microcosme d'auvergnat ou non, avec des gens formidables. Y'a du monde qui est venu se perdre en bas! Ils ont du supporter la complainte du Romain. Mais surtout y'en a trois. Le grand, l'Auvergnat de cœur, et le chevelu. Merci à toi Laurent d'avoir été la, je pense que je n'ai pas besoin d'en écrire des lignes… tu me comprends. Et puis François, mon ptit François, tu es une perle !! Merci pour tes conseils, ton écoute, ton « expérience ».. Et Ben, que de bons moments en tête-à-tête juste nous deux, des fois tard le soir…. Cette intimité… Je m'arrête la, mais à quand un nouveau Little Rock ?

Merci au CRPG aussi, énorme pensée pour les gars du service G. Franchement c'est une chance que vous soyez la !! La chimie au 3^{ième}, j'en ai emmené des creusets à laver!!! Marc, Béa, et Bernard pour leurs écoutes. Catherine et son four, c'était ma ptite distraction à la fin !! La sonde, et sa dream-team de choc. Gaston, Sylvain, Cathy, Aurélie, Martine, Odile, Daniel, Caroline, Christiane…

Le LCSM, la y'a un clan extra, merci mon ptit Hichem, on a galéré ensemble !! Mais finalement on y est arrivé! Merci à Renaud et Christophe pour m'avoir appris les joies de l'électrochimie. Merci à Michel, of course! Merci pour vos blagues tot en finesse!!! Mais surtout merci à Johann. Je voulais te dire mon gars, je ne venais pas à la sonde pour faire des mesures (et j 'en ai fait !!) Mais pour toi !!

Et puis, y'a toutes ces personnes qui ont rendu mon séjour au CRPG plus ou moins agréable. Les thésards of course, une ptite famille de galériens. Pour ne pas toucher à la susceptibilité de chacun, il ne vaut mieux pas donner de noms, mais il y en a qui ont un peu plus compté pour moi. Mon Ben mais je ne vais pas te remercier encore une fois, (enfin quoique tu le mérites), Johanna, stp arrête de te prendre la tête pour tout, mais ça fait ton charme!! Johann, souvenir-souvenir dans les sources d'eaux chaudes au pied du Mont Fuji, Aurélia, pour ton écoute et ta fraîcheur, Aurélie (pour ces mails : mais où est Guy ?), et Anne-So, pour toi milles merci !!! Heureusement que tu étais la, pour des soirées craquages, des tête-à-tête dans les poubelles, des baignades, des concerts, des festivals, du bon vin, pour tes idées brillantes (heureusement tu n'en as pas trop souvent, ça me coûterai cher en champagne)…

Les amis de trop loin ! , même si j'été moins dispo, « dans mon monde », de prendre des nouvelles, ça faisait du bien, Gaby, Simon, Guillaume, Alexis M, Alexis L., PH, Flo, Keuj, Jojo, Thiasma, Fred, Anne-Lise ….

Les amis de Nancy, avec mon Alf, jt'adore !! Arnaud, Nath et les soirées blindtest ! Christophe, Tonio, Goz, ….Mais surtout ma famille de Nancy : mes colocs, un peu plus Isa, car elle m'a supportée un peu plus, Céline et Mag, quelle chance d'avoir vécu avec vous… Pour vous les filles, y'a trop de choses à dire…. Mais je vais vous éviter encore un monologue, même écrit !!!

Je voudrais remercier du fond du cœur, cette famille Lorraine, quelque part plus au nord pour m'avoir supporté pendant ces années...,et comme je parle beaucoup pour rien dire, ils ont dû me supporter d'autant plus!

La famille, la tribu, comme on s'appelle, mes racines, toute mon Auvergne, merci merci merçi !!!. Ma Fredouille !! Mon Grand Frère, Cécile, et Axel, je vous adore.

Il y en deux qui sont tout pour moi, ils ont toujours été la, ont toujours respecté mes choix, m'ont soutenus, m'ont compris. Ils doivent être fiers de leurs deux ptits. Mais c'est plutôt, nous , Pierre et moi qui sommes fier de vous.

Et puis il reste mon Anne, je ne sais pas comment tu supportes un copain qui parle de silicates fondus ! Je suis tellement heureux que tu sois entré dans ma vie, car tu m'as apportée ce qu'il me manquait le plus…..

Merci à tous….

Sem d'Auvernha, Lachem pas

Avant propos

Comprendre la relation composition - structure - propriétés physico-chimiques des silicates fondus est une des préoccupations majeures de différentes communautés scientifiques. En Sciences de la Terre, par exemple, comprendre la relation entre la composition des magmas et leurs propriétés rhéologiques est une information capitale pour prétendre modéliser l'évolution des édifices volcaniques (point chaud, dorsales, volcans, etc), leurs dynamiques éruptives, et d'en évaluer les risques potentiels. Il en est de même en domaine appliqué où la réalisation de laine de verre ou de roche, par exemple, nécessite également la bonne connaissance des relations entre la composition du calcin (ou son évolution au cours de la fusion) et la viscosité des fontes. En sciences des Matériaux, la modélisation des laitiers, des céramiques ou autres vitro-céramiques posent des questions similaires. Sans multiplier les exemples, on perçoit aisément que devant la diversité des compositions des silicates fondus naturels ou anthropiques et des propriétés physico-chimiques à tester, le travail expérimental à fournir pour comprendre ces relations est immense. A cette difficulté s'ajoute celle de notre relative méconnaissance de la structure des silicates fondus. Malgré ces difficultés, une voie intéressante pour participer à cet effort de connaissance consiste à explorer les relations thermodynamiques entre activité et composition des silicates fondus. C'est cette approche qui a été retenue pour cette thèse en se focalisant sur la solubilité du sodium dans les silicates fondus du système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-Na_2O.

De nombreux travaux expérimentaux (Mysen et Richet, 2005, pour revue) ont en effet montré que, même à faibles concentrations, les alcalins affectent de manière significative les propriétés physico-chimiques des silicates fondus (liquidus, diffusion, viscosité, cristallisation, etc…). En dépit de ce rôle prépondérant, les propriétés thermodynamiques des alcalins dans les silicates fondus sont paradoxalement peu documentées. A l'heure actuelle, il existe peu de données expérimentales sur leurs relations activité-composition dans les silicates fondus, et tout comme les autres oxydes, la modélisation de leur comportement dans des systèmes plus complexes naturels ou anthropiques reste toujours un exercice difficile.

Pour pallier ce manque, nous avons développé au cours de cette thèse un nouveau protocole expérimental permettant d'établir, de contrôler et de quantifier les activités de sodium dans des bains silicatés du système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-Na_2O à haute température (1200-1450°C) et basse pression ($\approx$ 1 atm). Basé sur l'établissement d'une vapeur de $Na_{(g)}$ dans une enceinte fermée, à partir d'une source d'activité d'oxyde de sodium ($aNa_2O_{(liq)}$) connue, et son équilibration avec des échantillons de silicates fondus, ce dispositif relativement simple permet également de déterminer la solubilité du sodium dans une vaste gamme de silicates fondus du système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-Na_2O. Ce travail a été réalisé en parallèle de la thèse d'Hichem Khedim soutenue en 2008, au

Laboratoire de Chimie de Solide Minéral (LCSM) de l'Université H. Poincaré de Nancy (UHP), sur un support financier de l'Agence Nationale de le Recherche (ANR), projet Actimelt.

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous aborderons l'état des connaissances sur la thermochimie des alcalins dans les silicates fondus. Le deuxième chapitre sera dédié à la présentation du protocole expérimental, en dégageant les avantages et les faiblesses d'un tel dispositif, les modalités de préparation des compositions de départ ainsi que les techniques analytiques utilisées. Le chapitre trois présentera les résultats acquis sur la solubilité du sodium dans les liquides silicatés du système CaO-MgO-SiO_2. Les chapitres 4 et 5 feront le point sur l'effet de l'aluminium sur la solubilité du sodium dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2. Le chapitre 6 discutera des applications possibles de ces résultats à l'étude du comportement des alcalins dans divers systèmes naturels ou anthropiques.

SOMMAIRE

Chapitre I. THERMOCHIMIE DES ALCALINS DANS LES SILICATES FONDUS 1

I.1. Alcalins et silicates fondus, généralités 3

I.2. Les alcalins dans les silicates fondus 7

I.2.1. Rappel sur la structure des liquides silicatés 7

I.2.2. Propriétés acido-basique des silicates fondus 10

I.3. Les alcalins en phase vapeur 12

I.4.Activités et coefficients d'activité des alcalins dans les silicates fondus 14

I.4.1. Définition des coefficients d'activités 14

I.4.2. Méthodes de mesure des activités en alcalins dans les liquides silicatés 17

I.4.2.1. Méthodes de mesures par phase vapeur 17

I.4.2.2. Méthodes de mesures in situ 21

I.4.2.3. Méthode d'équilibre chimique 23

I.4.3 Détermination des coefficients d'activités en oxydes dans les liquides silicatés 24

I.4.3.1. Valeur absolue des coefficients d'activité 24

I.4.3.2 Valeur relative des coefficients d'activité 25

I.4.4 Dépendances des activités et des coefficients d'activité des alcalins dans les liquides silicatés, à la composition 26

I.5 Limitations expérimentales 26

Chapitre II. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX, SYNTHESES ET METHODES ANALYTIQUES 35

II.1. Principe expérimental 37

II.2. Description du système expérimental 38

II.3. Synthèse des verres et des échantillons 39

II.3.1 Synthèse des verres dans le binaire Na_2O-xSiO_2 39

II.3.2. Elaboration des échantillons 40

II.4. Les conditions expérimentales, et limitations 41

II.4.1. Gammes de températures d'expériences 41

II.4.2. Gammes de fugacité en oxygène 41

II.4.3. Contrôle et gammes d'activité en Na_2O 42

II.5. Les protocoles analytiques 44

II.5.1. Préparation des sections polies 44

II.5.2. Microscopie optique 45

II.5.3. Le microscope Electronique à Balayage (M.E.B.) 45

II.5.4. La microsonde électronique de Castaing 46

II.5.4.1. Principe et description 46

II.5.4.2 Les conditions d'analyses 47

II.5.5. Analyse par spectrométrie d'absorption atomique (AAS) et par spectrométrie d'émission (ICP-OES) 49

II.6. Mesure in situ des activités in situ, par méthode électrochimique 50

II.7. Résultats expérimentaux, validation du réacteur, et application du réacteur 52

II.7.1. « Control of alkali-metal oxide activity in molten silicates », article publié à Journal of Non-Crystalline Solids 52

II.7.2. Compléments à l'article 58

II.7.2.1. Vérification et mesure électrochimique 58

II.7.2.2 PNa dans le réacteur 60

II.8. Conclusions 63

Chapitre III. SOLUBILITE DU Na DANS LE SYSTEME CaO-MgO-SiO_2 67

III.1. Solubilité du sodium dans le système CaO-MgO-SiO_2 à 1400°C 69

III.1.1. Solubilité sous $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25 * 10^{-04}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm] (source Na_2O-$2SiO_2$, Ni/NiO) 69

III.1.1.1. Présentation de l'article à soumettre à Geochimica et Cosmochimica Acta 69

III.1.1.2. Article à soumettre à Geochimica et Cosmochimica Acta: Na-solubility in molten $CaO-MgO-SiO_2$ system 70

III.1.2. Solubilité sous $aNa_2O=1.19*10^{-08}$ ou [$PNa=2.97 * 10^{-05}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm] (source $Na_2O-2SiO_2$, Ni/NiO) 121

III.2. Solubilité dans le système CMS à 1250°C, sous $aNa_2O=4.07*10^{-08}$ ou [$PNa=5.50 * 10^{-06}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm] (source $Na_2O-2SiO_2$, Ni/NiO) 125

III.3. Conclusion sur la solubilité du Na dans le système $CaO-MgO-SiO_2$ 130

Chapitre IV. SOLUBILITE DU SODIUM DANS LE SYSTEME $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$: RESULTATS 133

IV.1. Solubilité du Na dans le système $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ et relation de phase dans le système $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 135

IV.1.1. Compositions initiales 135

IV.1.2. Résultats 136

IV.1.3. Diagramme d'isosolubilité et d'isocoefficient d'activité dans le système $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ et relations de phases dans le système $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 139

IV.2. Solubilité du Na dans le système $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ et relation de phase dans le système $Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 142

IV.2.1. Compositions initiales 142

IV.2.2. Résultats 144

IV.2.3. Diagramme d'isosolubilité et d'isocoefficient d'activité dans le système $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ et relations de phases dans le système $Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 146

IV.3. Solubilité du Na dans le système $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$; résultats 149

IV.3.1 Solubilité du Na dans le système $CaO-MgO-SiO_2$ - 5mol% Al_2O_3 149

IV.3.1.1 Compositions initiales 149

IV.3.1.2 Expériences menées à 1400°C, avec la source Na_2O-2SiO_2 150

IV.3.1.2.1. Résultats 150

IV.3.1.2.2. Diagramme d'isosolubilité et d'isocoefficient d'activité dans le système CaO-MgO-SiO_2 - 5mol% Al_2O_3 Al_2O_3 151

IV.3.1.3 Expériences menées à 1400°C, avec la source Na_2O-3.5SiO_2 153

IV.3.1.3.1. Résultats 155

V.3.1.3.2. Diagramme d'isosolubilité et d'isocoefficient d'activité dans le système CaO-MgO-SiO_2 - 5mol% Al_2O_3 154

IV.3.2 Solubilité du Na dans le système CaO-MgO-SiO_2 - Xmol% Al_2O_3 156

IV.3.2.1 Compositions étudiées 156

IV.3.2.2 Avec la source Na_2O-SiO_2, à 1400°C 156

IV.3.2.3. Avec la source Na_2O-2SiO_2 157

IV.3.2.3.1 à 1250°C 157

IV.3.2.3.2 à 1400°C 157

IV.3.3.4 Avec la source Na_2O-3.5SiO_2, à 1400°C 159

IV.3.3.5 avec la source Na_2O-8SiO_2, à 1400°C 160

IV.4 Effet de la teneur en Al_2O_3 sur la solubilité du Na dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 161

IV.5. Synthèse des résultats et comparaison avec les données de la littérature 166

IV.5.1. Solubilité et activité en alcalins dans le système CaO-Al_2O_3-SiO_2 166

IV.5.2. Solubilité et l'activité en alcalins dans les systèmes CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 166

Chapitre V. SOLUBILITE DU SODIUM DANS LES LIQUIDES ALUMINO-SILICATES : DISCUSSIONS 171

V.1. Solubilité du Na dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 ; modélisation 173

V.1.1. Modélisation de la solubilité du sodium à 1400°C, sous aNa_2O=2.11*10^{-07} ou [PNa=1.25 * 10^{-04} atm; fO_2 = 2.11*10^{-06} atm] (source Na_2O-2SiO_2, Ni/NiO) 173

V.1.1.1. Effet de l'état de polymérisation ; NBO/T 173

V.1.1.2. Effet des propriétés acido-basiques des silicates fondus 174

V.1.1.2.1. Modélisation de la solubilité par la méthode de Sun 174

V.1.1.2.2 Modélisation de la solubilité par la méthode de Sanderson 176

V.1.1.2.3 Modélisation de la solubilité par la méthode des basicités optiques 177

V.1.1.3. Conclusion et modèles proposés 178

V.1.2. Modélisation de la solubilité du sodium à 1400°C, sous $aNa_2O=4.83*10^{-06}$ ou [$PNa=5.99 * 10^{-04}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm] (source Na_2O-SiO_2, Ni/NiO) 180

V.1.3. Modélisation de la solubilité du sodium à 1400°C, sous $aNa_2O=1.19*10^{-08}$ ou [$PNa=2.97 * 10^{-05}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm] (source Na_2O-$3.5SiO_2$, Ni/NiO) 182

V.1.4. Modélisation de la solubilité du sodium à 1400°C, sous $aNa_2O=2.34*10^{-09}$ ou [$PNa=1.32 * 10^{-05}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm] (source Na_2O-$8SiO_2$, Ni/NiO) 183

V.1.5. Modélisation de la solubilité du sodium à 1250°C, sous $aNa_2O=4.07*10^{-08}$ ou [$PNa=5.50 * 10^{-06}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm] (source Na_2O-$2SiO_2$, Ni/NiO) 184

V.2. Abaque sur la solubilité en sodium et comparaison avec les données de la littérature 186

V.3.Implications sur la structure des liquides silicatés 188

V.3.1. Structure des liquides et généralités sur le rôle structural de l'Al_2O_3 188

V.3.2. Application du rôle structural de l'Al au système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 191

V.3.3. Rôle de la structure des liquides aluminosilicatés, et conséquence sur les modélisations thermodynamiques 193

V.3.4. Implications structurales 198

V.4. Effet de la PNa sur solubilité du Na dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 198

Chapitre VI. APPLICATIONS COSMOCHIMIQUES, MAGMATIQUES ET SIDERURGIQUES 207

VI.1. Exemple d'applications en cosmochimie et sidérurgie 209

VI.1.1 Distribution du sodium dans les objets primitifs du système solaire (chondres) 209

VI.1.2 Comportement des alcalins dans les laitiers de hauts fourneaux 221

VI.2 Solubilité du Na et implications sur les relations de phases dans le système Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 222

VI.2.1 Relations de phases et solubilité du Na dans le système Na_2O-CaO-MgO-SiO_2 223

VI.2.2 Relations de phases et solubilité du Na dans le système Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2 226

VI.2.3 Relations de phases dans le système Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2 228

VI.3 Applications en magmatologie, le partage du sodium entre olivine et liquide 230

Chapitre VII. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 241

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 247

ANNEXES 267

Annexe 1. Calculs des basicités suivant les modèles de Sun et de Sanderson ; Calcul de la basicité optique suivant le modèle de Duffy et Ingram 273

Annexe 2. Activités et Coefficients d'activité de la littérature 279

Annexe 3. Récapitulatifs des compositions du sytème CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 étudiées au cours de cette étude 287

Annexe 4. Données expérimentales sur la validation du réacteur 297

Annexe 5. Glossaire des phases observées 303

Annexe 6. Récapitulatif des expériences réalisées à 1400°C, avec le tampon Na_2O-2SiO_2, Tampon Ni/NiO 307

Annexe 7. Récapitulatif des expériences réalisées à 1400°C, avec le tampon Na_2O-3.5SiO_2, Tampon Ni/NiO 337

Annexe 8. Récapitulatif des expériences réalisées à 1250°C, avec le tampon Na_2O-2SiO_2, Tampon Ni/NiO 447

Annexe 9. Récapitulatif des expériences réalisées à 1400°C, avec le tampon Na_2O-1SiO_2, Tampon Ni/NiO 361

Annexe 10. Récapitulatif des expériences réalisées à 1400°C, avec le tampon Na_2O-8SiO_2, Tampon Ni/NiO 365

Annexe 11. Récapitulatif des données de la littérature sur les chondres de type I de Semarkona, des chondrites de type CR2 et EH3 373

Annexe 12. Récapitulatif des mesures réalisées sur les coefficients de partage du sodium boninite, océanite,et chondres de type I et II de la Semarkona (type LL3.0) 379

CHAPITRE I :
THERMOCHIMIE DES ALCALINS DANS LES SILICATES FONDUS

I.1. Alcalins et silicates fondus, généralités

Sur Terre, les alcalins (Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Cesium et Francium) ont des abondances mineures par rapport à des éléments majeurs comme l'oxygène (32%) ou le silicium (17%) par exemple (Allègre et *al*, 2001), avec des abondances globales de: i) Na, 0,19% ; ii) K, 171 ppm ; iii) Li, 2,3 ppm ; iv) Rb, 0,6 ppm ; v) Cs, 41,2 ppb. Ils sont présents dans divers minéraux, conduisant, par fusion partielle des protolithes correspondants, à des magmas aluminosilicatés plus ou moins enrichis en sodium et potassium. Le diagramme de Lebas et *al.* (1986) montre que leur concentration totale (Na_2O+K_2O) peut monter jusqu'à près de 15 pds% (figure I.1) comme dans certaines phonolites ou trachytes. Les roches/laves les plus enrichies en alcalins sont souvent les plus siliceuses ; mais cette tendance souffre de nombreuses exceptions puisqu'il n'est pas rare de voir des roches très sous-saturées en silice enrichies en alcalins (ex: melilitites). Des concentrations élevées en alcalins (près de 10 pds%) ont été également décrites dans la mésostase des chondres de quelques météorites primitives (Hewins, 1991 ; Brearley et Jones, 1998 ; Libourel et *al.*, 2006 ; Alexander et *al.*, 2008).

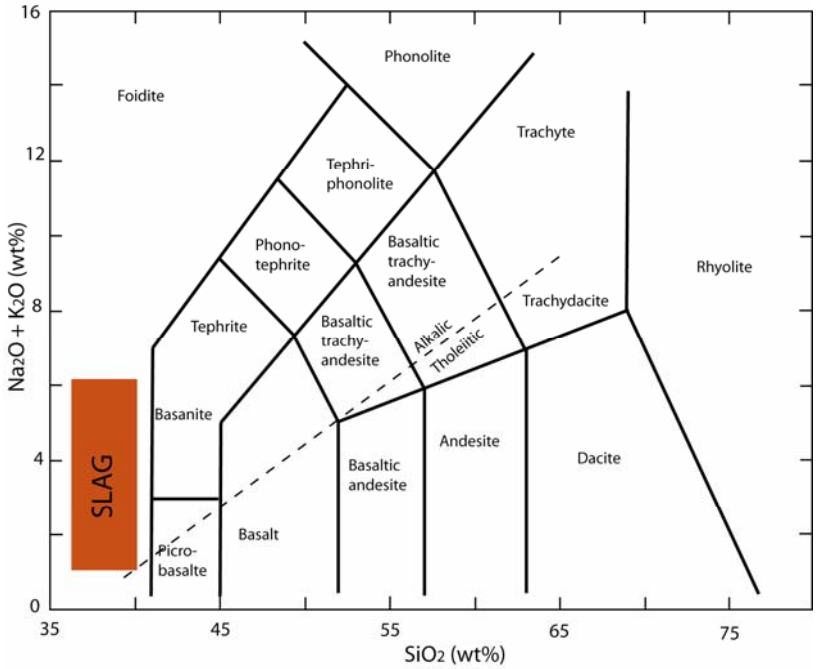


Figure I.1 : Classification des laves définie par Lebas et *al.* (1986), en fonction de leurs teneurs en alcalins et SiO_2

Dans le domaine verrier, les verres sodo-calciques sont des compositions d'usage fréquent, illustrant l'utilisation à des fins industriels de l'effet fondant des alcalins. Enfin, même les laitiers des hauts fourneaux, malgré un environnement fortement réducteur (coke), peuvent contenir des teneurs en alcalins jusqu'à des valeurs de plus de 5 pds% (figure I.1).

Même à des concentrations faibles, il a été très tôt reconnu que les alcalins pouvaient affecter de façon significative les propriétés d'usage de certains silicates fondus. L'utilisation de cendre de hêtre (riche en K) ou de salicorne (riche en Na) voire de natron, pour abaisser la température de fusion des sables siliceux constitue un exemple historique remarquable. De façon plus quantifiée, l'ajout d'alcalins à la silice (figure I.2) abaisse de plusieurs centaines de degrés la température de fusion, dans l'ordre K_2O>Na_2O>LiO_2. L'ajout de Na_2O à la silice diminue considérablement la viscosité, ici de 7 unités log pour moins de 2 mol% (figure I.3).

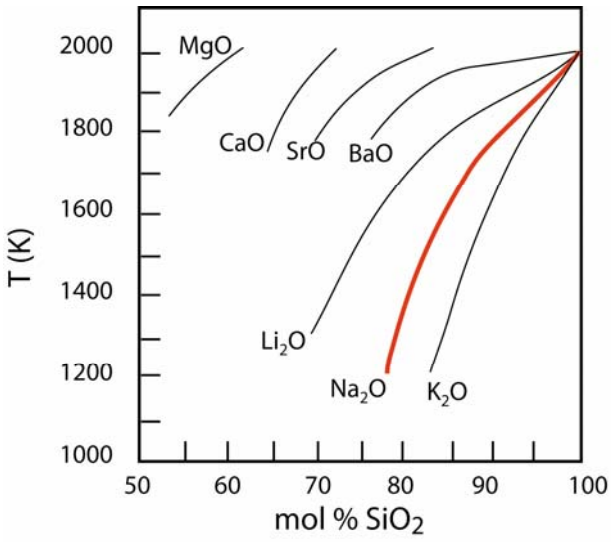


Figure I.2 : Evolution de la température de fusion (liquidus), lors de l'ajout d'oxyde alcalins ou alcalinoterreux à de la silice (d'après Mysen et Richet, 2005)

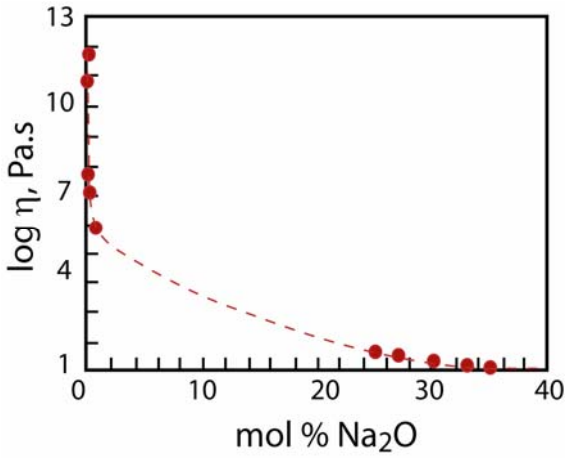


Figure I.3 : Evolution de la viscosité dans le système Na_2O-SiO_2, lors de l'ajout d'oxyde de sodium à de la silice (d'après Mysen et Richet, 2005)

Les mesures de capacité calorifique (Cp) en fonction de la température dans divers silicates fondus (Richet et Bottinga, 1984, 1995) ont montré que l'évolution de la Cp est fortement

dépendante de l'alcalin ou de l'alcalino-terreux en présence. Par ailleurs, l'ajout d'alcalins est également responsable de la diminution de la température de transition vitreuse (Tg), qui peut être déterminée par mesure des capacités calorifiques. Il a également été montré que l'addition d'alcalins était responsable de l'augmentation de la densité et la conductivité électrique dans les silicates fondus (Bockris et *al.*, 1952 ; Lange et Carmichael, 1987; Mysen et Richet, 2005 pour revue). Ces influences sont dues au fait que les alcalins sont des modificateurs structuraux qui perturbent physiquement la connectivité du réseau. Ces changements des propriétés physiques sont mesurables par différentes méthodes (par exemple, mesure de la viscosité, du liquidus, du Tg,..). Notons également que l'influence des alcalins est également importante sur les grandeurs thermodynamiques de second ordre comme les coefficients de dilation (Navrotsky, 1995 pour revue).

L'influence du sodium sur les relations de phase, a fait l'objet de nombreuses études depuis les travaux de Bowen (1928), Yoder et Tilley (1962), Yoder (1979). La simple comparaison des diagrammes binaires Na_2O-SiO_2 et CaO-SiO_2 illustre, outre l'effet fondant du sodium, l'influence de cet élément sur les relations de phase. Dans le binaire CaO-SiO_2, on observe une loupe d'immiscibilité pour les compositions contenant plus de 70% de SiO_2. On observe alors que le changement CaO-Na_2O occasionne le passage de la loupe d'immiscibilité d'une configuration stable à métastable.

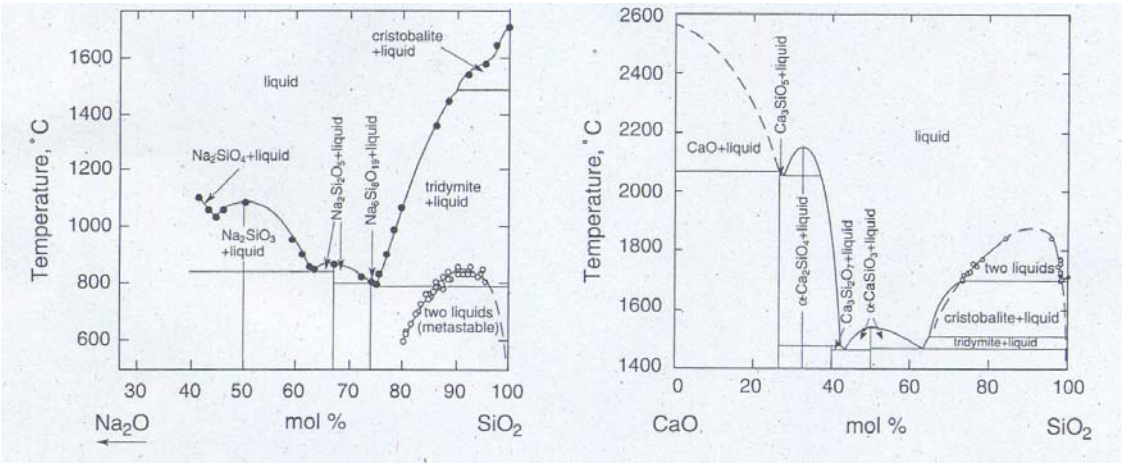


Figure I.4 : Diagramme de phase des systèmes binaire Na_2O-SiO_2 et CaO-SiO_2 (Mysen et Richet, 2005)

Plusieurs études se sont intéressées aux relations de phases dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 en présence de Na_2O pour étudier la genèse des laves hyperalcalines, ou basaltiques (Schairer et Yoder, 1964 ; Yoder, 1979 ; Pan et Longhi, 1989 et 1990 ; Soulard et *al.* 1992). Ces études ont montré à des degrés divers l'influence du sodium sur les relations de phases, qui peut

être illustré par la comparaison des diagrammes ternaires Forsterite-SiO_2-Anorthite (Fo-SiO_2-An) et Forsterite-SiO_2-Albite (Fo-SiO_2-Ab), pour lesquels la substitution de l'An ($CaAl_2Si_2O_8$) par l'Ab ($NaAlSiO_3O_8$) correspond à l'addition de Na_2O et de SiO_2 (figure I.5). On observe que cet ajout stabilise des phases dépolymérisées: l'enstatite, un métasilicate (NBO/T = 2) et la forsterite, un orthosilicate (NBO/T = 4), vers de fortes teneurs en silice au détriment des phases siliceuses totalement polymérisées.

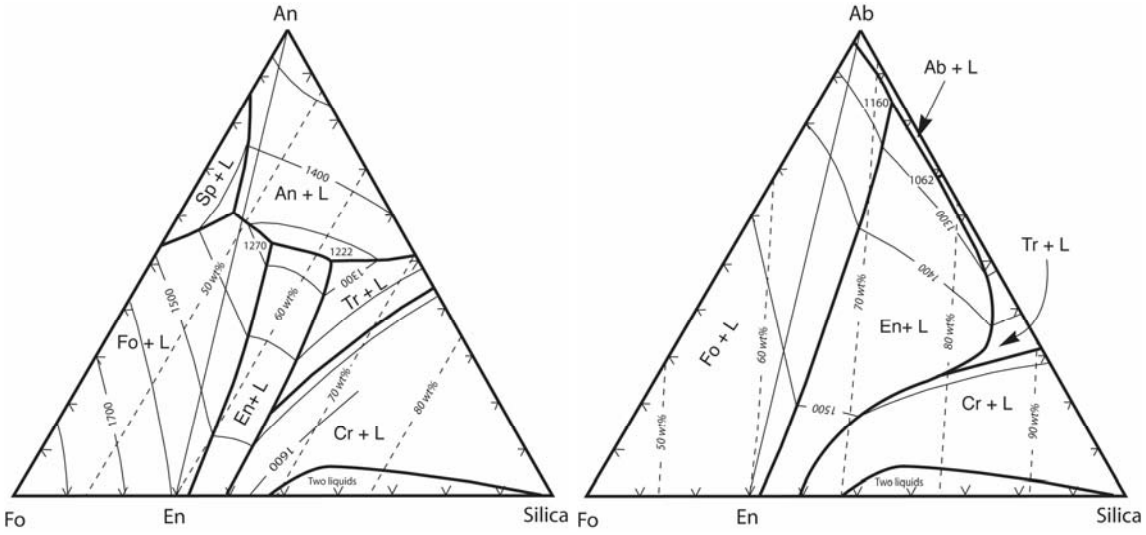


Figure I.5 : diagrammes de phases des systèmes Fo-An-Silice et Fo-Ab-Silice

En métallurgie, la responsabilité des alcalins dans les dommages subis par les réfractaires dans les étalages et les bas de cuve de hauts-fourneaux est reconnue depuis longtemps. Par exemple, la présence de cyanure de potassium, d'hydroxyde de sodium ou de potassium, dans une atmosphère très réactive, corrode les réfractaires des fours (Yang et *al.*, 2000 ; Allendorf et Spear, 2001 ; Ivanov, 2004a, b). Ces alcalins proviennent des matières premières, et entrent dans le haut-fourneau sous forme de silicates ou aluminosilicates contenus dans la charge ferrifère et les cendres du coke. Les minerais sont des oxydes de fer associés à une gangue formée d'oxyde de calcium, d'aluminium, de silicium et de magnésium. Lors du fonctionnement du haut fourneaux, les oxydes de fer sont réduits en métal et la gangue est transformée en laitier (silico-aluminates de calcium). Les alcalins sont libérés du laitier par évaporation en conditions réductrices (Steiler, 1976 ; Karsrud, 1984 ; Terry et Asjadi, 1994a, b; Ivanov, 2004a,b).

Les alcalins affectent donc de manière significative les propriétés physico-chimiques des silicates fondus (liquidus, diffusion, viscosité, cristallisation, etc.…), même à faibles concentrations. Les raisons de ces modifications importantes dans les propriétés physico-chimiques des silicates fondus sont à trouver en partie dans l'influence des alcalins sur la structure des liquides silicatés.

I.2. Les alcalins dans les silicates fondus

I.2.1. Rappel sur la structure des liquides silicatés

En opposition aux silicates cristallins, les silicates fondus ne possèdent qu'un ordre à courte distance (quelques angströms). Cet ordre local (Shannon et Prewitt, 1969; Navrotsky et *al.*, 1985 ; Pedone et *al.*, 2008) est fonction de différents paramètres : i) la coordination de l'élément, ii) la nature de ses premiers voisins, iii) les distributions des angles, iv) les longueurs de liaisons. Ces entités structurales locales sont connectées entre elles pour former un réseau de polyèdres définissant un ordre à moyenne distance. Ainsi les propriétés du liquide dépendent de la nature et de la force des liaisons que les différents ions (Si^{4+}, Al^{3+}, Na^{+}, .. et O^{2-}) entretiennent entre eux, et en premier lieu, de la force des liaisons cation-oxygène.

Si^{4+}, en coordination tétraédrique, est le principal formateur de réseau d'un liquide silicaté, et l'unité de base de tous les silicates est le tétraèdre $[SiO_4]^{4-}$. La jonction entre 2 tétraèdres voisins est assurée par un atome d'oxygène, qui est défini comme pontant, et noté BO pour Bridging Oxygen. Les liaisons oxygène-silicium sont fortes (liaisons de type iono-covalente). Les alcalins ou les alcalino-terreux (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}) présentent de faible force cationique ou champ cationique (défini par le rapport z/r^2, avec z, la valence et r, le rayon ionique). Ces cations qui rompent les liaisons pontantes, sont appelés des modificateurs de réseau. Les liaisons entre oxygènes et modificateurs de réseau sont des liaisons faibles, à caractère ionique. Ainsi l'ajout de Na_2O (figure I.6), va rompre les liaisons Si-O-Si.

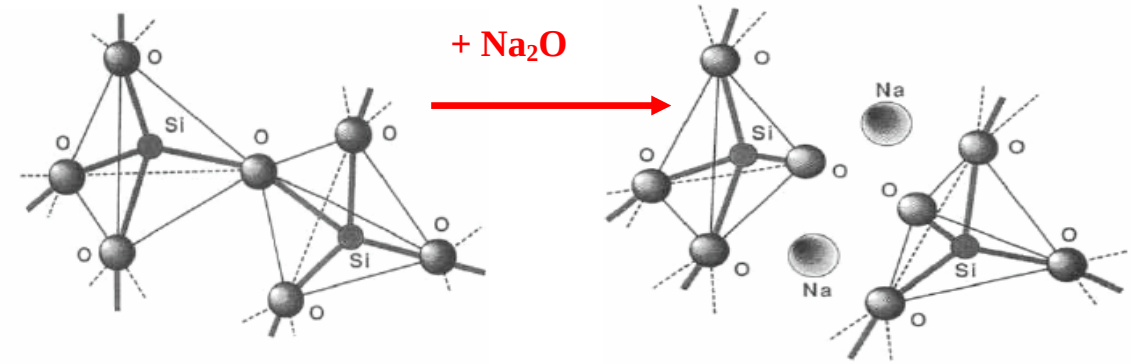


Figure I. 6 : A gauche, structure polymérisée de tétraèdres $[SiO_4]^{4-}$. Les différents tétraèdres sont reliés les uns aux autres par des oxygènes pontant. À droite, l'ajout de sodium provoque la dépolymérisation du réseau avec formation de deux oxygènes non-pontant. (Jambon et Richet, 1993)

Les atomes d'oxygène assurant la liaison entre un tétraèdre et un polyèdre voisin non tétraédrique sont appelés oxygènes non pontant, noté NBO (Non Bridging Oxygen). Le nombre d'atomes d'oxygène non pontant par tétraèdre (NBO/T, voir Mysen et *al.*, 1980) permet de décrire

le degré global de polymérisation du liquide silicaté ou degré d'inter connectivité des sites tétraédriques dans le réseau. L'aluminium, en terme de force cationique, se trouve à la limite entre formateur et modificateur de réseau, et se présente en coordination IV (formateur) ou VI (modificateur). Sa stabilisation en site tétraédrique nécessite la présence d'éléments compensateurs de charges (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}). Par ailleurs, Lee et Sung (2008) ont montré que dans un système Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2, Na agit préférentiellement comme compensateur de charge, tandis que Ca agira comme modificateur de réseaux. Il en est de même pour les magmas. Mysen et Richet (2005) ont déterminé pour les magmas naturels le rapport entre modificateur et compensateur pour chaque oxyde. La compensation des charges dans des magmas de type phonolite ou rhyolite est assurée préférentiellement par le sodium, tandis que pour des magmas de type andésite ou tholéite, celle-ci est assurée par le calcium. Des études dans des liquides sans Al indiquent une préférence des Na^{+} pour les NBO, formant ainsi des tunnels riches en Na (Gaskell et *al.*, 1991 ; Greaves et Ngai, 1995 ; Cormack et Du, 2001 ; Lee et Stebbins, 2003). Néanmoins, de récentes simulations de dynamique moléculaire ne semblent pas confirmer ce comportement, et suggèrent que les atomes de Na^{+} seraient plutôt confinés à proximité des oxygènes pontants BO (Jund et *al.*, 2002 ; Cormier et Neuville, 2004).

Suite aux travaux de Mysen et *al.* (1980) et de Schramm et *al.* (1984), les études spectroscopiques, Raman ou RMN par exemple (Stebbins, 1987 ; Maekawa et *al.*, 1991; Jones et *al.*, 2001, Malfait et *al.*, 2007, 2008 ; Chrissanthopoulos et *al.*, 2008) couplées à des études de dynamique moléculaire (Navrotsky et *al.*, 1985 ; Cormier et Neuville , 2004 ; Machacek et Gedeon, 2003 ; Gedeon et *al.*, 2008 ; Pedone et *al.*, 2008) définissent la structure des liquides silicatés en termes d'unités anioniques dont les proportions sont fonction de la composition du liquide, principalement de la nature et des propriétés des cations modificateurs. La terminologie définit les unités tétraédriques en fonction de leur nombre d'oxygènes pontant : Q^0 ($[SiO_4]^{4-}$), Q^1 ($[Si_2O_7]^{6-}$), Q^2 ($[SiO_3]^{2-}$), Q^3 ($[Si_2O_5]^{2-}$) et Q^4 (SiO_2) (figure I.7).

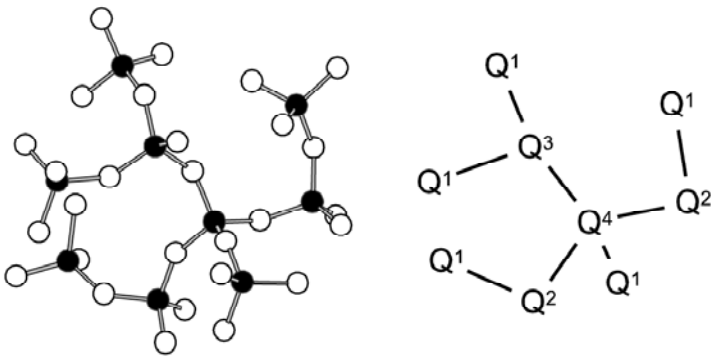


Figure I.7 Représentation des différentes espèces Q d'un liquide silicaté (Machacek, 2005)

La figure I.8 représente la répartition des espèces-Q dans un liquide des systèmes K_2O-SiO_2 et Na_2O-SiO_2. Dans cette figure, on observe que pour des liquides riches en SiO_2, les espèces Q^3 et Q^4 sont dominantes. Par contre, lorsque la teneur en alcalin augmente, l'état du liquide est plus dépolymérisé avec une majorité d'espèces Q^1 et Q^2. Par ailleurs, il existe des différences entre le Na et le K, suggérant un effet important de l'environnement stérique.

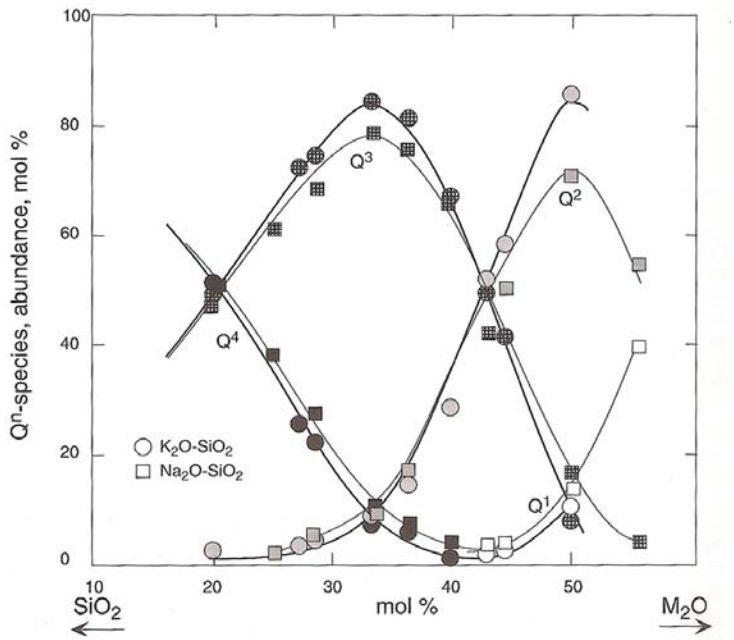


Figure I.8: Abondance des espèces-Q dans les verres K_2O-SiO_2 et Na_2O-SiO_2 en fonction de la composition (Maekawa et *al.*, 1991, après modification par Mysen et Richet, 2005)

Il est généralement admis que l'abondance relative des espèces Q^n (figure I.8) dans un silicate fondu est essentiellement fonction de la nature des cations formateurs et modificateurs de réseau, mais aussi de la température (McMillan et *al.*, 1992, Mysen et Frantz, 1993 ; Mysen et *al.*, 2003 ; Malfait et *al.*, 2008) et de la pression (Stebbins et McMillan, 1989, Lee et *al.*, 2003). La distribution des espèces Q^n esr fréquemment décrite par des réactions de dismutation de la forme :

$$2Q^n = Q^{n-1} + Q^{n+1} \qquad (I.1)$$

Avec $1 \leq n \leq 3$; et $K = [Q^{n-1}.Q^{n+1}]/[Q^n]$

L'équilibre de ces réactions est déplacé vers la droite ou la gauche en fonction de la nature des éléments en présence (figure I.8). Un déplacement vers la droite s'opère lorsque le champ électrostatique (Z/r^2) du cation alcalin ou alcalino-terreux augmente (Murdoch et *al.*, 1985; Maekawa et *al.*, 1990; Libourel et *al.*, 1992; Lee et *al.*, 2005, Kelsey et *al.*, 2008) ; ici suivant l'ordre K < Na < Li et Ca < Mg. Pour un même état global de polymérisation, il en résulte que les

cations à fort champ électrostatique (par exemple Mg^{2+}; Libourel et *al.*, 1992 ; Solvang et *al.*, 2004 ; Neuville, 2004a,b), à l'inverse des cations à faible champ (Ca^{2+}, par exemple), augmentent la proportion de site Q différents (Murdoch et *al.*, 1985 ; Stebbins et *al.*, 1992 ; Lee et *al.*, 2005). Cette augmentation va induire un désordre local plus important.

Une propriété qui découle de la structure des silicates fondus est le caractère fortement diffusif des alcalins, connu depuis longtemps (Cable, 1975; Crank, 1975 ; Tsuchiyama et *al.*, 1981; Jambon, 1982; Terry et Asjadi, 1994 ; Pedone et *al.*, 2008). Les valeurs généralement admises pour le coefficient de diffusion des alcalins (Na et K) dans un liquide silicaté sont de l'ordre de 10^{-9}-10^{-11} $m^2.s^{-1}$ (Tsuchiyama et *al.*, 1981; Jambon, 1982; Brady, 1995). Cette diffusivité est à l'opposé de celle de SiO_2. En effet plusieurs études ont montré le caractère très peu diffusif du Si dans un liquide silicaté (Crank, 1975 ; Brady, 1995 ; Tinker et Lesher, 2001; Tissandier, 2002 ; Tissandier et *al.*, 2002), le coefficient de diffusion du silicium est de l'ordre de 10^{-13}-10^{-14} $m.s^{-2}$.

L'un des objectifs de ce travail sera de mettre en relation ces propriétés structurales avec les propriétés thermodynamiques des silicates fondus.

I.2.2. Propriétés acido-basiques des silicates fondus

En géologie, le concept d'acido-basicité a été introduit au $19^{ième}$ siècle pour décrire les roches ignées. Il était admis que tous les silicates étaient dérivés de l'acide silicique (Mysen et Richet, 2005 pour revue). En effet, à cette époque, les termes acide et basique étaient utilisés pour désigner les roches ignées, appelées aujourd'hui par les termes de roches felsique et mafique. Par la suite, le succès des théories développées par Arrhenius et Brönsted pour les solutions aqueuses a conduit différents auteurs à appliquer ce concept d'acido-basicité à d'autres solvants, en particulier aux silicates fondus. En adoptant la théorie de Lewis, reposant sur l'échange d'une paire électronique entre un acide, capable d'accepter des électrons, et une base capable de donner des électrons, Lux (1939) a énoncé le concept d'oxo-acido-basicité en considérant que les réactions acide-base dans les silicates fondus, se faisaient par l'échange d'ions O^{2-} libres. D'après cette définition, SiO_2 est donc un acide, tandis que les autres oxydes (CaO, MgO, Na_2O, …) sont des bases. Fincham et Richardson (1954) furent les premiers à considérer l'existence de 3 types d'oxygène (oxygène pontant, non pontant et libre). Reprenant cette idée, Toop et Sammis (1962) ont proposé une relation d'équilibre entre ces 3 espèces suivant l'équation:

$$O^0 \text{ (oxygène pontant)} + O^{2-} \text{ (oxygène libre)} = 2O^- \text{ (oxygène non pontant)} \qquad \text{(I.2)}$$

La constante de l'équilibre décrite par l'équation I.3, notée K_{eq}, prend une valeur qui est propre au silicate considéré, suivant l'équation:

$$K_{eq} = [a(O^-)]^2 / [a(O^{2-})*a(O^0)] \qquad (I.3)$$

Ainsi les propriétés acido-basiques d'un liquide silicaté dépendent des activités des différents types d'oxygène, et donc de la composition du liquide. Comme pour les solutions, ou une échelle d'acidité est introduite avec l'activité des ions H^+ ($pH = -\log a(H^+)$) ; une échelle de basicité peut être introduite dans les liquides silicatés avec l'activité des ions O^{2-}. La basicité dépend des forces de liaison ionique entre un cation formateur (acide) de réseau et un cation modificateur (base) de réseau. Pour les alcalins et les alcalino-terreux, ces forces sont caractérisées par l'environnement stérique de ces atomes (Shannon et Prewitt, 1969). La basicité augmente lorsque l'on descend dans la colonne du tableau périodique des alcalins ou des alcalino-terreux et elle diminue lorsque, dans une même ligne du tableau périodique, l'on passe des alcalins vers les alcalino-terreux.

Néanmoins, ces théories d'acido-basicité présentent des limites. En effet il n'est pas certains que les oxydes métalliques se dissocient entièrement. En particulier des mesures de conductivité électrique (Bockris et *al.*, 1952) suggèrent l'absence d'oxygène libre pour certaines concentrations de silice. Ainsi les mélanges d'oxydes dans les liquides silicatés ne doivent pas être traités uniquement comme des relations acide-base. De plus des échelles de basicité peuvent être déterminées de façon qualitative. Un grand nombre de modèles théoriques (annexe 1) de calculs ont été développés afin de quantifier l'activité des ions libres et des atomes d'oxygène non pontant à partir de la composition du verre. Pour la suite de l'étude, l'échelle de basicité optique sera essentiellement utilisée, mais sera également confrontée aux autres échelles dans la partie résultat du manuscrit. La notion de basicité optique a été proposée par Duffy et Ingram (1971). Ces 2 auteurs ont observé qu'il existe des similarités entre les spectres optiques des ions dans les liquides silicatés et ceux dans les solutions aqueuses (Duffy et Ingram, 1971). En raison de ces similarités, des mesures spectroscopiques peuvent permettre une mesure de la capacité d'un oxygène à donner un électron, en fonction de la nature du cation de l'oxyde. Une échelle de basicité optique est obtenue par spectroscopie, pour chaque oxyde du liquide, puis connaissant la fraction molaire de chaque oxyde dans le liquide, il est possible de déterminer la basicité optique globale du liquide. À partir de ces mesures, Duffy et Ingram (1971) ont développé une échelle de basicité optique ; dont le calcul s'effectue suivant :

$$\Lambda = \sum x_i.n_i.\Lambda_i / \sum x_i.n_i \qquad (I.4)$$

Avec, x_i : fraction molaire de l'oxyde i

Λ_i: basicité optique de l'oxyde i

n_i: nombre d'atomes d'oxygènes de l'oxyde

Les valeurs de la basicité optique des différents oxydes des liquides silicatés étudiés sont reportées dans le tableau I.1.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Λ_{oxyde}	0,48	0,6	1,0	0,78	1,4	1,15

Tableau I.1 : Valeur de la basicité optique selon Duffy (2004)

I.3. Les alcalins en phase vapeur

Lithophiles à basse température, les alcalins, notamment Na et K, deviennent volatils à haute température et dans des conditions d'oxydo-reduction réductrices. De nombreuses études se sont intéressées à définir les espèces en présence dans la phase gazeuse. L'étude de la vaporisation de $Na_2O(c)$ par spectrométrie indiquent que Na(g) et $O_2(g)$ sont les espèces dominantes en phase vapeur, associées avec NaO(g), $Na_2O(g)$, présentes de façon mineure (Hildenbrand et *al.,* 1970). Il est important de noter que l'oxygène moléculaire apparaît toujours durant l'évaporation des alcalins (Hildenbrand et *al.*, 1970 *;* Donaldson, 1979). Des études plus récentes (Steinberg et Schofield, 1991 ; Zaistev et *al.*, 1999; Witthohn, 1999 ; Willenborg, 2003 ;) ont montré la présence de : $Na_2O(g)$, NaO(g), $Na_2O_2(g)$, KO(g), $K_2O(g)$, CsO(g), $Cs_2O(g)$ en quantité négligeable devant les espèces majoritaires : Na(g), K(g), Cs(g), même s'il existe une controverse concernant l'espèce $NaO_2(g)$ (Zaistev et *al.*, 1999). Enfin Penzhorn et *al.* (1988) montrent la présence de Li(g) comme espèce dominante, mais également des espèces : $Li_2O(g)$, LiO(g), ou $Li_3O(g)$ suivant la PO_2, montrant la complexité des espèces avec Li en phase vapeur. Pour conclure, les réactions régissant les phases vapeurs sont donc, majoritairement :

$$Me_2O(l) = 2Me_{(g)} + 1/2\ O_2(g) \qquad (I.5)$$

$$2Me_2O(l) = 3Me_{(g)} + MeO_2(g) \qquad (I.6)$$

Avec Me = (Na, K, ..)

Les constantes d'équilibre de ces réactions ont pour expression :

$$K_{eq}=PMe^2_{(g)}.PO_2{}^{1/2}_{(g)} / aMe_2O_{(l)} \qquad (I.7)$$

Et

$$K_{eq}=PMe^3_{(g)}.PMeO_{2(g)} / aMe_2O_{(l)} \qquad (I.8)$$

Où PMe, $PMeO_2$ et PO_2 représentent les pressions partielles d'alcalins et d'oxygène et aMe_2O l'activité de l'oxyde métallique dans le liquide silicaté, avec

$$aMe_2O = \gamma Me_2O * xMe_2O \qquad (I.9)$$

En accord avec les études précédentes, nous considérons que la réaction I.5 est prépondérante. Les paramètres contrôlant le comportement des alcalins dans le système silicate liquide-gaz sont donc : les pressions partielles d'oxygène (PO_2) et d'alcalins (PMe), la température ($K_{éq}$) et la composition du liquide (γMe_2O).

Tsuchiyama et *al.* (1981), Shimaoka et *al.* (1989, 1994) puis Yu et Hewins (1998) ont étudié l'influence de la PO_2 et de la température sur la volatilisation de Na dans des liquides silicatés. Pour des conditions oxydantes, l'effet de la température est quasiment nul. En revanche pour des atmosphères plus réductrices, l'influence de la température est déterminante. Sous des PO_2 réductrices, la cinétique de volatilisation est d'autant plus rapide que la température est élevée (figure I.9). D'autre part, la vitesse de volatilisation des alcalins est d'autant plus facile que les compositions sont pauvres en silice (Crepin et Steiler, 1977, Amatastu et *al.*, 1985; Tissandier, 1995 ; Georges, 2000 ; Abbou-Kébir, 2005), c'est-à-dire basique (Terry et Asjadi, 1994 ; Ivanov et *al.*, 2004).

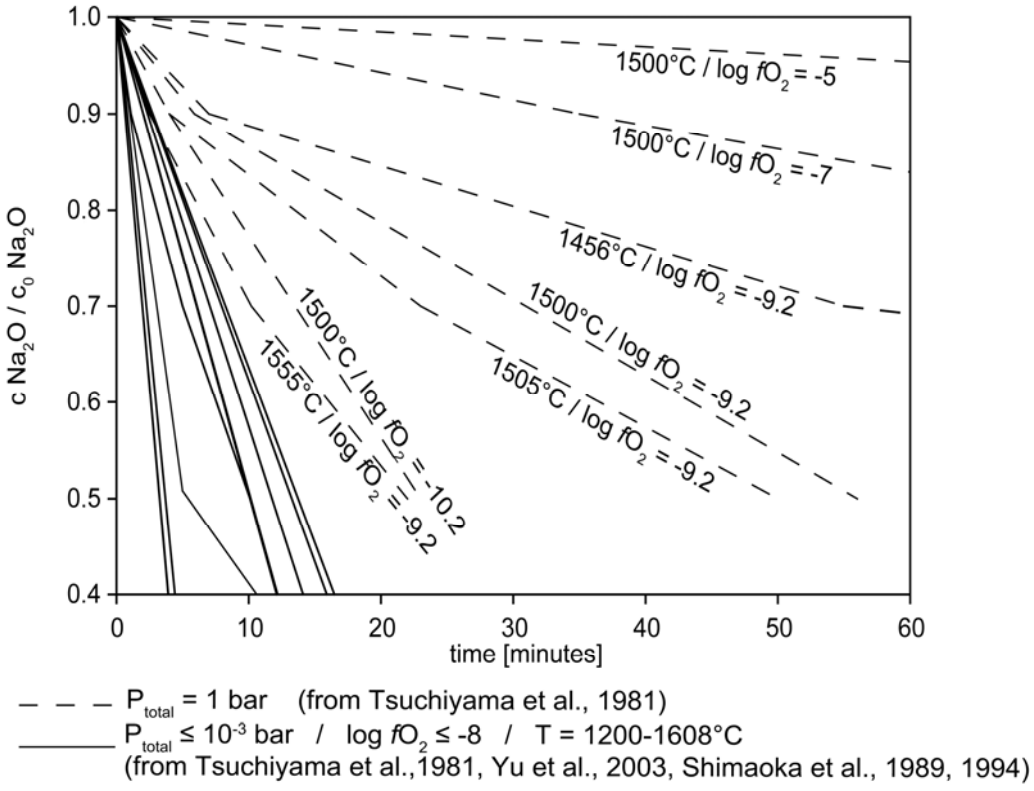


Figure I.9 : Influence de la PO_2 et de la température sur la volatilisation de Na dans des liquides de compositions analogues à celles des chondres (aprés Kropf et *al.*, 2008, 2009)

I.4. Activités et coefficients d'activité des alcalins dans les silicates fondus

I.4.1 Définition des coefficients d'activités

Le potentiel chimique d'un constituant physico-chimique i, dans un système réactionnel est égal, par définition, à la dérivée partielle de l'enthalpie libre du système par rapport à la quantité de matière n_i de ce constituant; les autres variables du système étant constantes.

$$\partial G/\partial n_i)_{P,T,ni} = \mu_i \quad (I.10)$$

L'activité « a_i » a été introduite pour quantifier les changements de potentiels chimiques par rapport à la composition, à température constante et pression constante, avec :

$$\mu_i (T,P) = \mu_i^* (T,P) + RT\ln(a_i) \qquad (I.11)$$

μ_i^* est le potentiel chimique de l'état de référence.

L'activité d'un constituant i dans un mélange en solution est définie comme :

$$a_i = f_i / f_i^\circ \qquad (I.12)$$

Avec

f_i : fugacité du constituant i dans le mélange à la température T, et à la pression P;

f_i° : fugacité du constituant i dans un état de référence.

Dans notre étude, le liquide silicaté est considéré comme une solution et on définit le coefficient d'activité, γ_i, par :

$$\gamma_i = a_i / x_i = f_i / (x_i/f_i^\circ) \qquad (I.13)$$

Avec x_i, la fraction molaire de i

De cette équation, on en déduit,

$$a_i = \gamma_i * x_i \qquad (I.14)$$

L'état de référence est le corps pur à la température T, et à la pression P, du mélange dans le même état physique que le mélange.

Dans le cas d'une solution idéale, γ_i=1 à toutes les concentrations. Dans les solutions réelles, γ_i est fonction de la composition, de la température, de la pression. La déviation de γ_i par rapport à 1 permet de mesurer la déviation du comportement de la solution par rapport à un modèle idéal.

Dans le cas de solution binaire, ternaire, ou plus, les propriétés des composants dans la solution, différent de façon très importante des propriétés dans leur état pur, en particulier pour la dépendance de a_i et de γ_i à la composition. Ces solutions nécessitent l'introduction d'un terme correctif, de type fonction thermodynamique de mélange.

On définit :

$$G^E = G^M - G^{M(id)} \qquad (I.15)$$

Avec, G^E; l'enthalpie libre d'excès

G^M; l'enthalpie libre de mélange

$G^{M(id)}$; l'enthalpie libre de la solution idéale

Et $$G^E = H^E - T*S^E \qquad (I.16)$$

Avec, H^E; l'enthalpie d'excès

S^E; l'entropie d'excès

Enfin, on défini: $$G^M = RT \sum x_i.\ln(a_i) \qquad (I.17)$$

et

$$G^{M(id)} = RT \sum x_i.\ln(x_i) \qquad (I.18)$$

D'où $$G^E = RT \sum x_i.\ln(\gamma_i) \qquad (I.19)$$

G^E est la fonction qui permet de caractériser l'état d'équilibre de la solution. Ce paramètre a fait l'objet de nombreuses études dans les liquides silicatés alcalins (Rogez et Mathieu, 1985 ; Chastel, et *al.*, 1987 ; Bennour et *al.*, 1996 ; Navrotsky, 1995 ; Hess, 1995). L'étude des coefficients d'activités est une clef pour avoir une information (indirecte) sur le comportement d'un ou plusieurs éléments en solution:

Si $\gamma_i > 1$, alors $\ln\gamma_i$ est positif, et l'écart à l'idéalité est positif.

Si $\gamma_i < 1$; alors $\ln\gamma_i$ est négatif, et l'écart à l'idéalité est négatif.

À partir de ces définitions, différentes lois de comportement peuvent être proposées, en particulier les lois dites d'Henry et de Raoult. Si l'on considère une solution binaire diluée (1-2); un solvant suit la loi de Raoult dans une gamme de concentration donnée, si la courbe de l'activité du soluté 1 suit la ligne de mélange idéal, $a_i=x_i$. La loi de Raoult est donc vérifiée lorsque la pente de l'activité du solvant au point x_1=1, et la ligne de mélange idéal sont confondues (figure I.10). Toujours dans cette même gamme de composition, la loi d'Henry s'applique au soluté 2. Ainsi une

définition simple de la loi d'Henry est la proportionnalité simple de l'activité en fonction de la concentration.

Ainsi, il est possible d'assimiler un silicate fondu à un solvant et de considérer les oxydes constitutifs comme des solutés. Dans ce cas la détermination de leurs activités dans le liquide permet de comprendre leurs interactions avec le réseau, et donc indirectement la structure du liquide. Le lien entre les activités en SiO_2 et les fractions molaires en espèces Q^4, dans des binaires de type oxyde d'alcalins-silice (Ryerson, 1985 ; Mysen et Frantz, 1994) est un exemple du lien fort entre les activités en oxydes et la structure des silicates fondus. En effet, une augmentation du coefficient peut être interprétée comme le résultat d'une modification des espèces Q^4 du liquide. Les activités en SiO_2 sont donc fortement dépendantes du degré de désordre du réseau (Lee, 2005). La fraction des liaisons Si-O-Si augmente avec le coefficient d'activité du SiO_2 (Lee, 2005).

Ainsi la connaissance des lois de solubilité et des relations activité-composition permet d'obtenir des informations sur la solubilisation de l'élément dans le solvant (le liquide silicaté), et donne donc une information structurale.

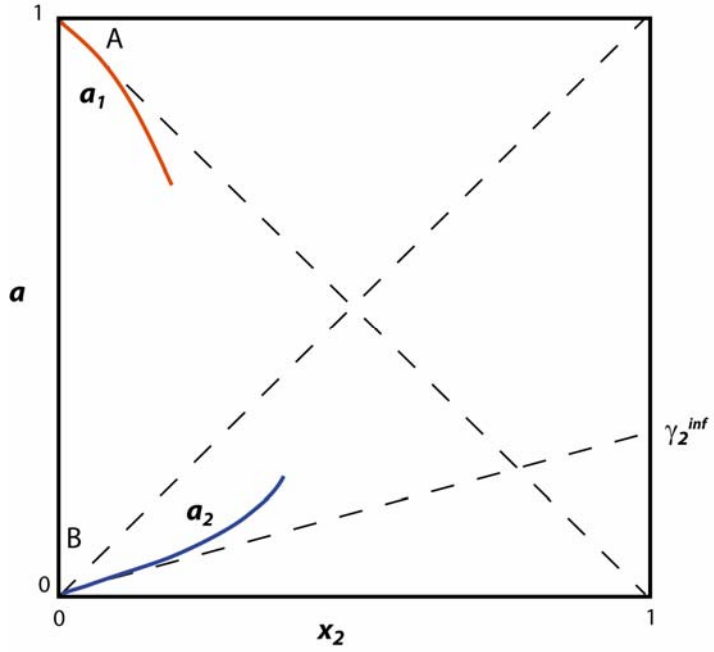


Figure I.10 : Graphique de principe représentant l'activité d'un constituant i en fonction de sa fraction molaire, illustrant les lois de Raoult et de Henry

De part leur rôle prépondérant dans les liquides silicatés, de nombreuses recherches ont portés sur les relations activité-composition. Nous présenterons par la suite les différentes méthodes utilisées pour quantifier ces relations et notamment les activités ou les coefficients d'activité en oxydes d'alcalins.

I.4.2 Méthodes de mesure des activités en alcalins dans les liquides silicatés

I.4.2.1 Méthodes de mesures par phase vapeur

Méthode de transpiration avec flux de gaz

- La méthode thermogravimétrique a été développée au sein de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie Française (IRSID, Maizières les Metz) par Steiler (1976), Crespin & Steiler (1977), Steiler (1979), Kawahara (1984). Ces auteurs ont utilisé la thermogravimétrie pour déterminer les activités des oxydes de potassium et de sodium dans des liquides silicatés de composition analogue à celle des laitiers de hauts fourneaux. Cette méthode consiste en la mise en équilibre du laitier avec un mélange gazeux (CO-CO_2-argon) à PO_2 connue et fixée. La perte de masse du laitier, mesurée grâce à une thermobalance, est directement liée à la quantité de potassium vaporisée suivant la réaction:

$$Me_2O(\text{laitier}) + CO(g) = 2Me_{(g)} + CO_2(g) \qquad (I.20)$$

Dans ces expériences, après calcul (Steiler (1976, 1979), Kawahara (1984)),

$$PMe = 2.R.k.T_g/(M_{Me2O}.Q_g) \quad (I.21)$$

et

$$aMe_2O = PMe^2.P_{CO2}/ (K_{eq}.P_{CO}) \qquad (I.22)$$

Où, R: constante des gaz parfaits ; M_{Na2O}: masse molaire de Na_2O ; k: perte de poids de l'échantillon ; T_g: température du gaz porteur ; Q_g: débit du gaz porteur ; K_{eq}: constante de la réaction (I.20).
La mesure de la perte de masse du laitier, de la température, du débit de gaz et de la pression totale, permet de déterminer les pressions partielles en alcalins, et ainsi de mesurer les activités.

- Dans leur étude, Rego et *al.* (1985) ont déterminé à 1300°C et 1400°C la pression partielle en Na au-dessus des creusets en carbone contenant des liquides de compositions Na_2O-xSiO_2 en équilibre avec CO dans un système à pression atmosphérique. Dans de telles conditions réductrices, l'équilibre est régi par l'équation :

$$Na_2O_{(l)} + C_{(s)} = 2\,Na_{(g)} + CO_{(g)} \qquad (I.23)$$

Dans ces expériences, le CO passe sur les creusets et donc sur les verres. Si les conditions sont telles que la réaction est maintenue à l'équilibre, alors la pression partielle en sodium peut être déterminée par la quantité de Na emportée par le flux de gaz et condensée ultérieurement. La PNa, est évaluée par :

$$PNa = (n_{Na}.P)/(n_{Na} + n_{CO}) \quad (I.24)$$

Avec ; PNa : pression partielle en Na au dessus du liquide ; n_{Na} : nombre de mole de Na dans le condensat ; P : pression totale dans le réacteur ; n_{CO} : nombre de moles de CO collecté après l'expérience

A noter qu'à basse température, l'espèce $Na_2CO_3(s)$ se forme. Si l'on considère le graphite comme état standard du carbone, alors la constante K de l'équilibre (I.23) est donnée par :

$$Keq= PNa^2*P_{CO} /(aNa_2O) \quad (I.25)$$

Et donc:

$$(aNa_2O) = PNa^2*P_{CO}/Keq \quad (I.26)$$

Comme la PNa peut être déterminée, alors la mesure du produit $[P(Na)^2*P(CO)] = P$ donne accès à l'activité en Na_2O.

- Plus récemment, Van Limpt et *al.* (2006) ont amélioré cette méthode afin d'étudier les interactions de vapeur alcaline (Na(g), K(g), NaOH, ...) avec les réfractaires des fours utilisés pour la fabrication de verres industriels. Dans ce dessin, un nouvel appareillage (voir figure I.11) a été développé qui permet de contrôler plusieurs paramètres thermodynamiques, mais surtout de contrôler les phases vapeurs en présence. Un verre de type binaire Na_2O-SiO_2 est soumis, à température donnée, à un flux de gaz de composition variable (N_2, H_2O, O_2, ..). Le Na qui s'évapore suivant les conditions auxquelles la source est soumise (vapeurs d'eau, conditions redox, température), est entraîné par le flux. Ensuite, le Na se dissoud dans des solutions analysées par ICP-MS. Le reste du gaz est analysé par une succession d'analyseur, en particulier pour l'oxygène. Enfin une mesure par gravimétrie de la source permet de déterminer sa perte en Na. En conjuguant les différentes mesures, il est possible de déterminer les activités.

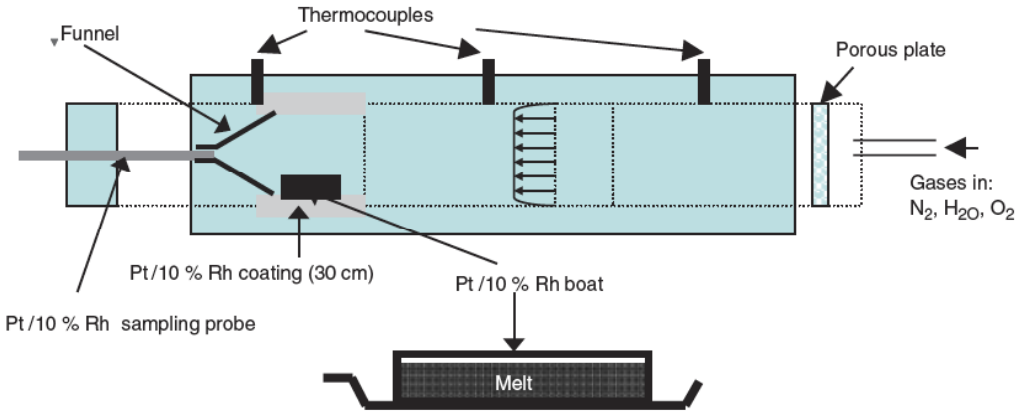


Figure I.11 : Principe de fonctionnement de la méthode de transpiration de Van Limpt et *al.* (2006)

Méthode d'équilibre par phase vapeur

- La méthode de Kärsrud (1984) consiste en l'utilisation d'une source qui impose une pression partielle en alcalin par évaporation, ici en potassium. Kärsrud a utilisé des binaires K_2O-SiO_2 comme source d'activité connue en K_2O. Ces sources sont placées au dessous de liquides silicatés analogues de laitiers, dans un récipient fermé. Le transfert du potassium depuis la source vers les échantillons se fait par phase vapeur, par les espèces K(g), K_2(g), KO(g), K_2O(g), même si l'espèce K(g) domine. L'équilibre entre le liquide de référence et le laitier se fait suivant l'équation:

$$K_2O(l) = 2\ K(g) + 1/2O_2(g) \qquad (I.27)$$

Le système de Kärsrud consiste en un réacteur fermé, en platine (figure I.12). La source est mise dans un creuset en platine, lui même disposé dans un plus gros. Les échantillons sont suspendus à un capuchon en platine. Le système est pompé et scellé sous vide. Le réacteur est disposé dans un four à moufle. Les expériences sont réalisées à 1500°C, pour une durée de 24 à 72h, pour produire une vapeur de potassium qui s'équilibre avec les échantillons. L'intérêt de cette méthode est d'imposer une activité en K_2O dans des échantillons de systèmes silicatés complexes, à très haute température. Néanmoins, cette méthode n'a été appliquée qu'à l'étude du potassium dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2.

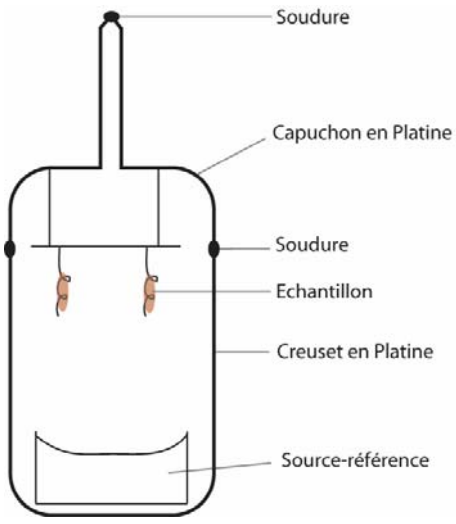


Figure I.12 : Schéma de l'ampoule en platine utilisé par Karsrud (1984)

- Les travaux de Rego et *al.* (1988) consistent en l'utilisation d'une source qui impose une pression partielle en alcalin par évaporation, ici en sodium. Dans ce protocole, la source est disposée au dessous des échantillons, disposés sur des disques en graphite dans un creuset en graphite (figure I.13). Des tubes en alumine permettent d'établir un flux de CO dans le système. L'ensemble est disposé dans un four pour une durée de 3.5 à 4 heures. Cette équilibration par phase

vapeur est utilisée pour déterminer des données d'activités dans des compositions très siliceuses des systèmes Na_2O-CaO-SiO_2, Na_2O-MgO-SiO_2, Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2.

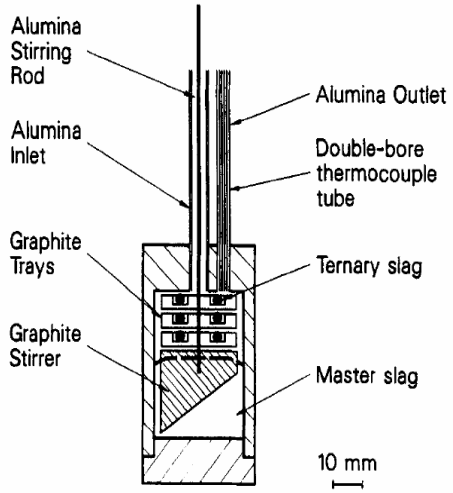


Figure I.13 : Schéma du réacteur en graphite utilisé par Rego et *al.* (1988)

- Georges (2000) a modifié le protocole de Steiler (1979) et Kawahara (1984) afin d'étudier la condensation du potassium dans des liquides silicatés. Pour cela, cet auteur a utilisé un mélange K_2CO_3 + 2C qui se décompose en CO(g) et K(g). Suivant le même principe que les études thermogravimétriques précédentes, associé à la méthode de condensation d'Amatastu et *al.* (1985), il est possible de déterminer la PK générée par la décomposition de ce mélange, suivant l'équilibre:

$$K_2CO_3(s) + 2C(s) = 2K(g) + 3CO(g) \qquad (I.28)$$

Pour cette étude:

$$PK = 9.84*10^{-7} * (T/Qg) * (\Delta m/dt) \qquad (I.29)$$

Avec ; T : température (K) ; Qg : débit volumique de gaz (l/h) ; $\Delta m/dt$: perte de masse en fonction du temps.

Ainsi, connaissant la température de la source et le débit de gaz imposé, la mesure par une thermobalance (figure I.14) de la perte de masse en fonction du temps, *dm/dt*; permet de déterminer la PK. L'activité peut ensuite être déterminée en appliquant l'équation (I.5) connaissant la fraction molaire de K_2O dissous.

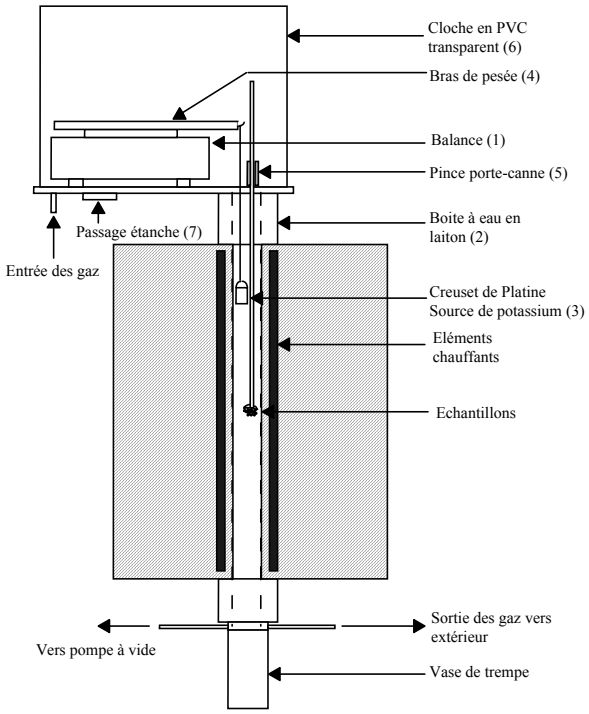


Figure I.14 : Schéma du système expérimental utilisé par Georges (2000)

I.4.2.2 Méthodes de mesures in situ

Cellule électrochimique

Les méthodes électrochimiques ont fait l'objet de nombreux développements depuis les années 70. Il existe plusieurs types de systèmes, caractérisés par l'électrode de mesure utilisée (électrode de platine, électrode à membrane de zircone stabilisée,…). Ici nous présenterons une méthode développée par plusieurs auteurs (Neudorf et Elliot, 1980 ; Yamuguchi et *al.*, 1983 ; Pak et *al.*, 1989 ; Kim et *al.*, 2004; Abdelouhab, 2005 ; Abdelouhab et *al.*, 2008) qui permettra de caractériser les verres étudiés au cours de nos travaux. La méthode électrochimique est basée sur la réversibilité d'une électrode de platine vis-à-vis du couple de l'oxygène selon la réaction suivante :

$$1/2\ O_2 + 2e^- = O^{2-} \qquad (I.30)$$

La détermination de l'activité en alcalin dans un liquide silicaté consiste à mesurer le différence de potentiels entre une électrode de platine immergée dans ce liquide et une deuxième électrode immergée dans un liquide de référence. On parle de pile de concentration. Entre les 2 liquides, la jonction est assurée par un réfractaire de type alumine β (Neudorf and Elliott, 1980, Abdelouhab, 2005, Abdelouhab et *al.*, 2008). Dans le cas de l'étude de l'activité en Na_2O, la conductivité est assurée par les ions sodium.

Le potentiel est généré par une pile de concentration du type :

$O_{2(g)I}$	$Verre_I$	Jonction	$Verre_{II}$	$O_{2(g)II}$
Fil de Platine		ionique		Fil de Platine

Ce potentiel est donné par l'équation ci-dessous si $O_2(Pt)_I = O_2(Pt)_{II}$:

$$\Delta E = -RT/(2F) * \ln[(aNa_2O)_{II}/(aNa_2O)_I] \qquad (I.31)$$

où $Verre_I$ représente le verre de référence et $Verre_{II}$, le verre à étudier

Ainsi $$\ln[(aNa_2O)_{II}] = \ln[(aNa_2O)_I] - 2F\Delta E/(RT) \qquad (I.32)$$

La mesure de la différence de potentiels générée aux bornes d'une telle pile donne l'activité en Na_2O dans le liquide étudié ou l'activité en O^{2-}. Cette technique présente l'avantage de mesurer in situ ces activités, mais elle est limitée à l'étude de système simple (systèmes binaire à quaternaire). L'étude de système complexe type Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 n'a jamais été réalisée à hautes températures car l'alumine β peut se dissoudre dans le verre, le Na_2O s'évapore ce qui induit une évolution de la composition des verres, et ainsi une évolution de l'activité.

Cellule à effusion de Knudsen associé avec un spectromètre de masse

La méthode d'effusion de Knudsen associée à un spectromètre de masse permet de déterminer les espèces gazeuses en équilibre avec une phase solide ou liquide. Le principe de fonctionnement est présenté dans la figure I.15. Cet appareil comporte une cellule de chauffe où est disposé l'échantillon à analyser, associée avec un spectromètre de masse. Au dessus de la cellule de chauffe, un orifice permet la génération d'un faisceau moléculaire, qui sera ionisé, puis analysé par le spectromètre. Cette méthode permet de déterminer les pressions partielles, en particulier en alcalin :

$$P_i = c.I_i.T/(A_i.\sigma_i) \qquad (I.33)$$

Avec ; A_i: l'abondance isotopique ; T : la température ; C : la constante de calibration caractéristique de l'appareil ; I_i : l'intensité de signal détecté; σ_i : la section d'ionisation.

Cette technique permet donc de déterminer les pressions partielles en particulier celles des alcalins, et ainsi de déterminer les activités des alcalins dans des liquides silicatés plus ou moins complexes.

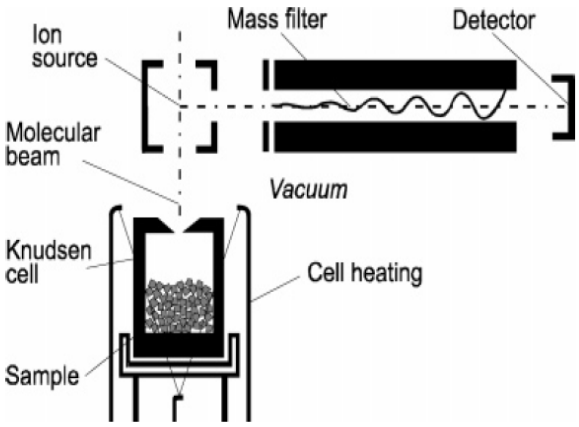


Figure I.15 : Schéma de principe de la cellule à effusion de Knudsen associée avec un spectromètre de masse (d'après Willenborg, 2006)

De nombreuses études ont été réalisées depuis la fin des années 60 avec cette méthode (DeMaria et *al.*, 1971; Piacente et Matousek, 1973 et 1982 ; Chastel et *al.*, 1987 ; Matousek, 1998; Zaistev et *al.*, 1999 ; Willenborg , 2003). Plusieurs études ont cherché à déterminer les espèces volatiles dégazées au-dessus d'un liquide silicaté, en particulier les alcalins. Les études de Hildenbrand et Murad (1970), DeMaria et *al.* (1971), Piacente et Matousek (1973, 1982), Hastie et *al.*, (1982, b), Chastel et *al.*, 1987 ; Shul'ts et *al.* (1987), Matousek (1998), A. Witthohn (1999), Mueller et *al.* (2004), W. Willenborg (2003), Willenborg et *al.* (2006) ont montrés que les espèces volatiles sont principalement des atomes métalliques, notés Me mais aussi des molécules covalentes de type Me_2 ou Me_2O. Dans ces études, les pressions partielles de Me sont très supérieures à celles des autres espèces. Néanmoins quelques études (Steinberg et Schofield, 1991; Zaistev et *al.*, 1999, 2000) suggèrent la présence de molécules de NaO_2 ou KO_2 stables sous forme vapeur, par exemple, avec un rapport $PNa/PNaO_2 = 3$. Les ions Na^+ ou K^+ auront donc deux sources majeures possibles, ce qui implique de bien calibrer les spectromètres de masse.

I.4.2.3 Méthode d'équilibre chimique

La détermination de l'activité en alcalin par une méthode d'équilibre consiste à étudier le transfert ou une solubilité depuis un liquide silicaté ou non vers un métal (Pb ou Ag). Cette méthode a été développée par Tsukihashi et Sano (1985), Park et Min (2001) puis Ivanov et *al.* (2004a, b)

qui ont utilisés comme métal le plomb ou l'argent. Le principe est une réaction d'équilibre entre le Na_2O du liquide et du Na dans le métal fondu (Pb ou Ag) :

$$2Na_{Ag\ ou\ Pb} + ½\ O2(g) = Na_2O(l) \qquad (I.34)$$

Et

$$aNa_2O = \gamma_{Na}^2.x_{Na}^2.K_{eq}.(PO_2)^{1/2} \qquad (I.35)$$

Ou ; aNa_2O: activité en Na_2O ; K_{eq}: constante de réaction ; γ_{Na}: coefficient d'activité du Na dans le métal ; x_{Na}: fraction molaire du Na dans le métal ; PO_2: pression partielle en oxygène

La mise en place du protocole est présentée dans la figure I.16. Le système expérimental utilisé est disposé dans un four sous atmosphère contrôlée par l'ajout de CO qui réagit avec le graphite du creuset suivant le tampon C/CO. A la fin de l'expérience, les échantillons sont trempés et broyés pour l'analyse chimique par la méthode d'absorption atomique. Cette méthode a été utilisée pour déterminer l'activité en alcalin dans des analogues de laitiers.

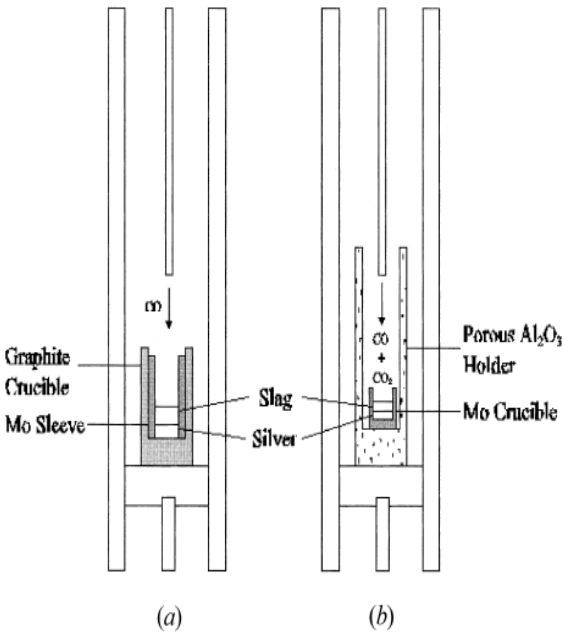


Figure I.16 : Schéma de principe des cellules à équilibre chimique (d'après Park et Min, 2001)

I.4.3 Détermination des coefficients d'activités en oxydes dans les liquides silicatés

I.4.3.1 Valeur absolue des coefficients d'activité

Dans la littérature, seules les activités en oxydes d'alcalins sont généralement données. A partir de ces valeurs, et connaissant la fraction molaire, il est possible de déterminer les coefficients d'activités (annexe 2). Les valeurs des coefficients d'activité de l'oxyde de sodium et de potassium

sont extrêmement faibles puisqu'elles varient entre 10^{-6} et 10^{-13} dans des liquides alumino-silicatés, et restent très faibles même si leur teneur dans le liquide est importante. La déviation par rapport à la loi de Raoult est donc fortement négative car les coefficients sont très inférieurs à 1, suggérant un comportement des alcalins non-idéal dans les liquides silicatés.

I.4.3.2 Valeur relative des coefficients d'activité

O'Neill (2005) et Borisov et *al*. (2006, 2008) ont développé des protocoles similaires pour contrôler la solubilité d'alcalins dans des liquides silicatés sous forme de billes disposées au dessus d'un creuset contenant la source (figure I.17). Dans les deux cas, la vapeur alcaline est produite par un verre de type Na_2O-$xSiO_2$ ou K_2O-$xSiO_2$ ou Na_2O-K_2O-$xSiO_2$.

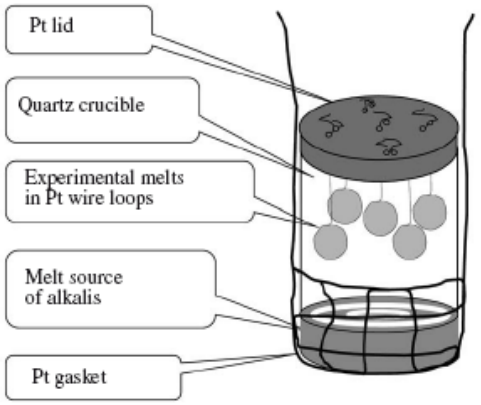


Figure I.17 : Schéma illustrant la disposition des échantillons dans creuset suivant la méthode CSLT (d'après Borisov et *al.*, 2006, 2008)

Le système est disposé dans un four vertical, dans lequel un mélange de gaz (type CO/CO_2) permet de contrôler la fugacité en oxygène. Le principe d'évaporation/condensation est le même que pour Karsrud (1984) ou Rego et *al.* (1988). Ainsi il y aura transfert depuis la source vers les échantillons du Na ou du K, par phase vapeur. Cependant, dans ces expériences, une importante perte d'alcalins par évaporation dans le four, et une contamination en SiO_2 depuis le creuset vers la source pour Borisov (2006, 2008), entraînent une évolution importante de la composition de la source. Malgré cela, un équilibre est atteint, mais les activités entre la source et les échantillons ne sont pas égales. Dans chacune de ses expériences, O'Neill (2005) a disposé une composition de référence (l'eutectique anorthite-diopside). Pour comprendre l'influence de la composition sur la solubilité en sodium, il se réfère systématiquement à la solubilité dans cette composition de référence. Par comparaison, il est ainsi possible de déterminer l'influence de la composition.

Borisov (2008) a quant à lui utilisé une valeur référence virtuelle, qui permet de déterminer des coefficients d'activité relatifs.

I.4.4 Dépendances des activités et des coefficients d'activité des alcalins dans les liquides silicatés, à la composition

Les valeurs des activités ou des coefficients d'activité dépendent de nombreux facteurs et de façon importante de la composition du liquide. L'addition de CaO augmente l'activité en Na_2O dans les liquides (Neudorf et Elliott, 1980 ; Rego et *al.*, 1988 ; Pak et *al.* , 1989). O'Neill (2005) puis Borisov (2008) ont montré que les activités relatives en Na_2O entre l'échantillon et une composition référence ne semblent pas dépendre très fortement de l'ajout d'Al_2O_3. Pour les solubilités en potassium, les travaux de Georges (2000) indiquent au contraire une certaine dépendance de la solubilité à la teneur en Al_2O_3 suivant l'état de polymérisation du liquide. En complément, les études de Witthohn (1999), puis Willenborg (2003) ont permis de caractériser les influences de la composition sur un laitier de composition connue, dilué avec 5 ou 10% de TiO_2, de SiO_2, d'Al_2O_3. L'influence de l'Al_2O_3 est difficilement caractérisable. Néanmoins, l'ajout de SiO_2 ou de TiO_2 implique une diminution des activités, qui s'explique par une augmentation de la polymérisation du liquide (Mueller et *al.*, 2004). Les activités en Na_2O sont fortement influencées par la concentration en SiO_2 (Pak et *al.*, 1989) et l'activité en Na_2O augmente avec le rapport CaO/SiO_2 (Pak et *al.*, 1989). O'Neill (2005) puis Borisov (2008) ont montré que les activités relatives en Na_2O entre l'échantillon et une composition référence semblent dépendre très fortement de l'ajout de formateur de réseau (TiO_2, SiO_2,..). Pour conclure, l'ajout de modificateur de réseau implique une augmentation de l'activité en oxydes d'alcalins due à une dépolymérisation du liquide. Le comportement des alcalins semble donc être encore plus non-idéal dans les liquides dépolymérisés.

I.5 Limitations expérimentales

Comme nous avons pu le voir, comprendre les influences de la température, de la P_{O_2} et de la composition du liquide sur le comportement des alcalins dans le système silicate-gaz est une question primordiale et complexe. Ce comportement peut se résumer à un équilibre de type :

$$Na_2O_{(liquide)} = 2Na_{(gaz)} + 1/2\ O_{2\,(gaz)} \quad (I.5)$$

Avec

$$K_{eq} = P{Na^2}_{(gaz)} \,.\, P{O_2}^{1/2}_{(gaz)} / a{Na_2O}_{(liquide)} \qquad (I.7)$$

Plusieurs méthodes expérimentales ont permis de mesurer les activités d'oxydes d'alcalin dans les silicates fondus à basse pression, telles que i) les mesures électrochimiques; ii) des

processus d'évaporation dans des cellules à effusion de Knudsen associées à de la spectrométrie de masse; iii) la méthode gravimétrique. Bien que précises, ces techniques sont difficiles à mettre en œuvre pour une large gamme de composition en raison de la durée des expériences. D'autres méthodes consistent à contrôler la pression partielle en alcalins par l'équilibre à haute température de silicates fondus par une source de référence composée de simples binaires alcalin-silice, ou de sels. Cependant, les méthodes sont limitées par d'importants taux d'évaporation, impliquant de fortes pressions partielles dans les expériences. Ces méthodes de contrôle de l'activité en alcalins dans les échantillons sont relativement simples, et peuvent être utilisées pour réduire les pertes d'alcalins par évaporation depuis les charges expérimentales. Cependant, dans la pratique, d'importants changements dans la composition du réservoir (par évaporation, ou pollution par le contenant), ou une condensation des atomes de Na sur les parois froides du four, sont des limites à l'établissement de l'équilibre. Les systèmes fermés de Karsrud (1984) ou Rego et *al.* (1985, 1988) sont très probablement les systèmes les plus fiables pour le contrôle des activités, pour de long temps d'exposition. Très peu d'études portent sur des systèmes plus complexes, de type quinaire ou plus, pour le Na. Seules les études de Karsrud (1984), et Witthohn (1999) puis de Willenborg (2003) présentent un intérêt supplémentaire, mais l'utilisation de platine implique un coût très important avec le protocole de Karsrud (1984), et la gamme de PNa ou d'aNa_2O étudiée est limitée dans l'étude de Witthohn (1999).

Notre étude consiste donc en un développement d'un nouveau protocole expérimental permettant le contrôle de l'activité en alcalins dans des systèmes silicatés complexes pour des temps longs, par phase vapeur.

Références bibliographiques

Abbou-Kébir, K., 2005. Etude expérimentale sur la volatilisation du Na, K, Li, Be et B dans les liquides silicatés. DEA, INPL.

Abdelouhab, S., 2005, Détermination de grandeurs physico-chimiques dns les verres fondues, Relation avec le comportement en corrosion du chrome et d'alliages chromine-formeurs, Thèse de doctorat, Nancy-Université.

Abdelouhab, S., Podor, R., Rapin, C., Toplis, M. J., Berthod, P., and Vilasi, M., 2008. Determination of Na_2O activities in silicate melts by EMF measurements. *J.Non-Cryst.Solids* 354, 3001-3011.

Alexander, C. M. O. D., Grossman, J. N., Ebel, D. S., and Ciesla, F. J., 2008. The formation conditions of chondrules and chondrites. *Science* 320, 1617-1619.

Allègre C., Manhès G., Lewin E., 2001, Chemical composition of the Earth and the volatility control on planetary genetics. *Earth and Planetary Science Letters* 185(1-2), 49-69.

Allendorf, M. D. and Spear, K. E., 2001. Thermodynamic Analysis of Silica Refractory Corrosion in Glass-Melting Furnaces. *Journal of the Electrochemical Society* 148.

Amatatsu, M., Stuts, V., and Gudenau, H. W., 1985. Evaporation and absorption rate of potassium through blast-furnace slag. *Transactions ISIJ* 25, 949-952.

Bennour, F., Chastel, R., Mathieu, J. C., Coutures, J. P., and Bergman, C., 1996. Determination of the excess thermodynamic functions in ternary Cs_2O-SiO_2-Na_2O melts by Knudsen effusion mass spectrometry. *Phys. Chem. Liq.* 33, 229-248.

Bockris, J.O.M.; Kitchener, J.A., and Davies, A.E., 1952, Electric transport in liquid silicates; *Trans. Farad. Soc*. 48. 75-91.

Borisov, A., Lahaye, Y., and Palme, H., 2006. The effect of sodium on the solubilities of metals in silicate melts. *Amer. Mineral.* 91, 762-771.

Borisov, A. A., 2008. Experimental investigation of K and Na partitioning between miscible liquids. *Petrology* 16, 552-564.

Bowen, N. L., 1945. Phase equilibria bearing on the origin and differenciation of alkalin rocks. *Amer. J. Sci.* 243, 75-89.

Bowen, N. L., 1928. *The evolution of igneous rocks*. Princeton University press, Princeton, New Jersey.

Brady, J.B., 1995. Diffusion Data for silicate minerals , glasses, and liquids; *Mineral Physics and Cristallography, a Handbook of Physical Constants*, AGU Reference Shelf 2, 269-290

Brearley, A. J. and Jones, R. H., 1998. Chondritic meteorites. In: Papike, J. J. (Ed.), *Planetary Materials*. Mineralogical Society of America.

Cable, M., Apak, C., and Chaudhry, M. A., 1975. Kinetics of volatilization of soda from sodium silicate melts. *Glastech Ber* 48, 127-134.

Chastel, R., Bergman, C., Rogez, J., and Mathieu, J.-C., 1987. Excess thermodynamic functions in ternary Na_2O-K_2O-SiO_2 melts by Knudsen cell mass spectrometry. *Chem. Geol.* 62, 19-29.

Chrissanthopoulos, A., Bouropoulos, N., and Yannopoulos, S. N., 2008. Vibrational spectroscopic and computational studies of sol-gel derived CaO-MgO-SiO_2 binary and ternary bioactive glasses. *Vib. Spectrosc.* 48, 118-125.

Cormack, A. N. and Du, J., 2001. Molecular dynamics simulations of soda-lime-silicate glasses. *J.Non-Cryst.Solids* 293-295, 283-289.

Cormier, L. and Neuville, D. R., 2004. Ca and Na environments in Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2 glasses: Influence of cation mixing and cation-network interactions. *Chem. Geol.* 213, 103-113.

Crank, J., 1975. *The mathematics of diffusion -2nd ed.* Oxford University Press, New York.

Crespin, P. and Steiler, J. M., 1977. Influence du zinc et des metaux alcalins sur la marche du haut-fourneau. IRSID.

DeMaria, G., Balducci, G., Guido, M., and Piacente, V., 1971. Mass spectrometric investigation of the vaporization process of Apollo 12 lunar samples. In: press, T. M. (Ed.),*Lunar and Planet. Sci. Conf.*, Houston.

Donaldson, C. H., 1979. Composition changes in basalt melt contained in a wire loop of Pt80Rh20 : effects of temperature, time, and oxygen fugacity. *Mineral. Mag.* 43, 115-119.

Drowart, J., Chatillon, C., Hastie, J., and Bonnell, D., 2005. High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data - (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* 77, 683-737.

Duffy, J. A. and Ingram, M. D., 1971. Establishment of an optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses. *Journal of the American Chemical Society* 93, 6448-6454.

Duffy, J. A., 2004. Relationship between optical basicity and thermochemestry of silicates. *Journal of physical chemestry B* 108, 7641-7645.

Fincham C. J. B. and Richardson F. D., (1954) The behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts, *Proc. Roy. Soc. London,* A223 pp. 40-63

Fraser, D. G., Rammensee, W., and Hardwick, A., 1984. Determination of the mixing properties of molten silicates by Knudsen cell mass spectrometry-II. The systems $(NaK)AlSi_4O_{10}$, and $(Na\text{-}K)AlSi_5O_{12}$. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 349-359.

Fraser, D. G., Rammensee, W., and Jones, R. H., 1983. The mixing properties of melts in the system $NaAlSi_2O_6$ - $KAlSi_2O_6$ determined by Knudsen cell mass spectrometry. *Bulletin de Mineralogie* 106, 111-117.

Gaskell, P. H., Eckersley, M. C., Barnes, A. C., and Chieux, P., 1991. Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass. *Nature* 350, 675-677.

Gedeon, O., Liska, M., and Machacek, J., 2008. Connectivity of Q-species in binary sodium-silicate glasses. *J.Non-Cryst.Solids* 354, 1133-1136.

Geisinger, K. L., Gibbs, G. V., and Navrotsky, A., 1985. A molecular orbital study of bond length and angle variations in framework structures. *Physics and Chemistry of Minerals* 11, 266-283.

Georges, P., 2000. Volatilisation et Condensation du Potassium dans les Silicates Fondus: Approches Expérimentales et Thermodynamique; Applications Cosmochomique et Sidérurgique. Thèse de doctorat, U. Nancy

Greaves G. N. and Ngai K. L. , 1995, Relating the Atomic-Structure of Aluminosilicate Glasses to Their Ionic Transport-Properties. Journal of Non-Crystalline Solids 193, 405-410.

Hastie, J. W., Horton, W. S., Plante, E. R., and Bonnell, D. W., 1982. Thermodynamic models of alkali-metal vapor transport in silicate system. *High Temperatures - High Pressures* 14, 669-679.

Hastie, J. W., Plante, E. R., and Bonnell, D. W., 1982. Alkali vapor transport in coal convertion and combustion systems*ACS Symposium Series*. ACS, Atlanta, Ga, USA.

Hewins, R. H., 1991. Retention of sodium during chondrule melting. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 935-942.

Heyrman, M. and Chatillon, C., 2005. Evaporation/condensation coefficients as determined by the multiple Knudsen effusion cell method. *J Phys Chem Solids* 66, 494-497.

Heyrman, M. and Chatillon, C., 2005. Methodological improvements in the multiple Knudsen cell mass spectrometry. *J Phys Chem Solids* 66, 376-378.

Hildenbrand, D. L. and Murad, E., 1970. Dissociation Energy of NaO(g) and the Heat of Atomization of Na_2O(g). *The Journal of Chemical Physics* 53, 3403-3408.

HSC software, Chemical Reaction and Equilibrium Thermodynamics. SGE International Pty. Ltd.

Ivanov, O., Savov, L., and Janke, D., 2004a. Alkali capacity and physical properties of blast furnace type slags. *Steel Res. Int.* 75, 433-441.

Ivanov, O., Savov, L., and Janke, D., 2004b. Experimental studies of the alkali behaviour in blast furnace type slags. *Steel Res. Int.* 75, 442-448.

Jambon, A. and Carron, J. P., 1976. Diffusion of Na, K, Rb and Cs in glasses of Albite and Orthoclase composition. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 40, 89

Jambon ., 1982, Tracer diffusion in grnitic melts, *J. of Geophysical Research*, 87, 10, 787-810

Jambon A,, Richet P, 1993, Phyique et chimie des magmas, *M. Soc. Geol. France*, 163, 25-37

Jones, A. R., Winter, R., Greaves, G. N., and Smith, I. H., 2001. MAS NMR study of soda-lime-silicate glasses with variable degree of polymerisation. *J.Non-Cryst.Solids* 293-295, 87-92.

Jund P., Kob W., and Jullien R. , 2002, Transport properties of sodium in a silicate glass: A numerical study. *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties* 82(5), 597-606. study coupling neutron and X-ray diffraction and Reverse Monte Carlo modeling. *Chem. Geol.* 256, 110-117.

Karsrud, K., 1984. Alkali capacities of synthetic blast furnace slags at 1500 °C. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 13, 98-106.

Kawahara, T., 1984. Etude expérimentale de l'activité de Na2O dans le système Na2O-SiO2. IRSID.

Kelsey, K. E., Allwardt, J. R., and Stebbins, J. F., 2008. Ca-Mg mixing in aluminosilicate glasses: An investigation using ^{17}O MAS and 3QMAS and ^{27}Al MAS NMR. *J.Non-Cryst.Solids* 354, 4644-4653.

Khedim, H., 2008. Etude de la solubilité de la chromine (Cr_2O_3) dans les silicates fondus : détermination de grandeurs thermodynamiques et physico-chimiques, Université Henry Poincaré.

Kim, W.-S., Cho, D.-H., and Lim, S.-K., 2004. The activity of sodium oxide in molten float glass by EMF measurements. *Thermochim Acta* 414, 191-195.

Kropf, A. and Pack, A., 2008. Closed system behavior of chondrule-new constraints for the chondrule forming process, *Lunar. Planet. Sci. Conf.*, Houston.

Kropf, A., 2009. Alkalien in chondren-ffenes oder geschlossenes system, PhD-thesis-U. Göttingen.

Lange R. A. and Carmichael I. S. E. 1987 Densities of Na_2O-K_2O-MgO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2 liquids: New measurements and derived partial molar properties. Geochimica et Cosmochimica Acta 51(11), 2931-2946.

Le Bas, M. J., Le Maitre, R. W., Streckeisen, A., and Zanettin, B., 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *J. Petrol.* 27, 745-750.

Lee, S. K. , 2005. Microscopic origins of macroscopic properties of silicates melts and glasses at ambient and high pressure: Implication for melt generation and dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3695-3710.

Lee, S. K. and Stebbins, J. F., 2003. The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses: A high-field Na-23 MAS and 3Q MAS NMR study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1699-1709.

Lee, S. K., Cody, G. D., and Mysen, B. O., 2005. Structure and the extent of disorder in quaternary (Ca-Mg and Ca-Na) aluminosilicate glasses and melts. *Amer. Mineral.* 90, 1393-1401.

Lee, S. K. and Sung, S., 2008. The effect of network-modifying cations on the structure and disorder in peralkaline Ca-Na aluminosilicate glasses: O-17 3QMAS NMR study. *Chem. Geol.* 256, 325-332.

Libourel, G., Geiger, C. A., Merwin, L., and Sebald, A., 1992. ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR spectroscopy of glasses in the system $CaSiO_3$-$MgSiO_3$-Al_2O_3. *Chem. Geol.* 96, 387-397.

Libourel, G., Krot, A. N., and Tissandier, L., 2006. Role of gas-melt interaction during chondrule formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 251, 232-240.

Lux, H. 1939, Säuren und Basen im Schmelzfluβ: Die Bestimmung der Sauerstoffionenkonzentration , *Elektrochem,* 45, 303-309.

Machacek, J, 2005, PhD thesis, ICT Prague, [in Czech]

Machacek, J. and Gedeon, O., 2003. Q-species in alkali-disilicate glasses. *Ceram Silikaty* 47, 45-

49.

McMillan P. F., Wolf G. H., and Poe B. T., 1992, Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses. *Chemical Geology* 96(3-4), 351-366.

Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K., and Yokokawa, T., 1991. The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR. *Journal of non crystalline solids* 127, 53-64.

Malfait, W. J., Halter, W. E., Morizet, Y., Meier, B. H., and Verel, R., 2007. Structural control on bulk melt properties: Single and double quantum ^{29}Si NMR spectroscopy on alkali-silicate glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 6002-6018.

Malfait, W. J., Zakaznova-Herzog, V. P., and Halter, W. E., 2008. Quantitative Raman spectroscopy: Speciation of Na-silicate glasses and melts. *Amer. Mineral.* 93, 1505-1518.

Mueller, M., Willenborg, W., Hilpert, K., and Singheiser, L., 2004. Structural dependence of alkali oxide activity in coal ash slags*VII International Conference on Molten slags, fluxes & salts*. The South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, South Africa.

Murdoch, J. B., Stebbins, J. F., and Carmichael, I. S. E., 1985. High resolution ^{29}Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses : the effect of network modifying cations. *Amer. Mineral.* 70, 332-343.

Mysen, B. O., Virgo, D., and Scarfe, C. M., 1980. Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts - a Raman spectroscopic study. *Am. Mineral.* 65, 690-710.

Mysen, B. O., Ryerson, F. J., and Virgo, D., 1981. The structural role of phosphorus in silicate melts. *Am. Minerl.* 66, 106-117.

Mysen, B. O. and Frantz, J. D., 1991. Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures: Na_2O-SiO_2, K_2O-SiO_2 and Li_2O-SiO_2 binary compositions in the temperature range 25-1475°C. *Chem. Geol.* 96, 321-332.

Mysen, B. O. and Frantz, J. D., 1993. Structure and properties of alkali silicate melts at magmatic temperatures. *Eur. J. Mineral.* 5, 393-407.

Mysen, B. O., Lucier, A., and Cody, G. D., 2003. The structural behavior of Al^{3+} in peralkaline melts and glasses in the system Na_2O-Al_2O_3-SiO_2. *Amer. Mineral.* 88, 1668-1678.

Mysen, B. and Richet, P., 2005. Properties and Structure Development in Geochemestry. *Elsevier*.

Navrotsky, A., 1987. Calorimetric studies of melts, crystals, and glasses, especially in hydrous system.

Navrotsky, A., 1995. Energetics of silicate melts. *Structure, dynamics ans Properties of Siliacte Melts; Mineralogical Society of America.*, 121-143.

Navrotsky, A., Geisinger, K. L., McMillan, P., and Gibbs, G. V., 1985. The tetrahedral framework in glasses and melts-Inferences from molecular orbital calculations and implications for structur, thermodynamics and physical properties. *Phys. Chem. Minerals* 11, 284-298.

Neudorf, D. A. and Elliott, J. F., 1980. Thermodynamic properties of Na_2O-SiO_2-CaO melts at 1000 To 1100°C. *Metall Trans B* 11 B, 607-614.

Neuville, D. R., Cormier, L., Flank, A. M., Briois, V., and Massiot, D., 2004. Al speciation and Ca environment in calcium aluminosilicate glasses and crystals by Al and Ca K-edge X-ray absorption spectroscopy. *Chem. Geol.* 213, 153-163.

Neuville, D. R., Cormier, L., and Massiot, D., 2004. Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: A 27Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 5071-5079.

Neuville, D. R., Cormier, L., and Massiot, D., 2006. Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. *Chem. Geol.* 229, 173-185.

Neuville, D. R., Cormier, L., Montouillout, V., Florian, P., Millot, F., Rifflet, J. C., and Massiot, D., 2008. Structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses: ^{27}Al NMR and Raman spectroscopy investigations. *Am. Min.* 93, 1721-1731.

O'Neill, H. S. C., 2005. A method for controlling alkali-metal oxide activities in one-atmosphere

experiments and its application to measuring the relative activity coefficients of $NaO_{0.5}$ in silicate melts. *Amer. Mineral.* 90, 497-501.

Pak, J. J., Ito, K., and Fruehan, F. J., 1989. Activities of Na_2O in CaO-based slags used for dephosphorization of steel. *ISIJ International* 29, 318-323.

Pan, V. and Longhi, J., 1989. Low pressure liquidus relations in the system Mg_2SiO_4-Ca_2SiO_4-$NaAlSiO_4$-SiO_2. *Amer. J. Sci.* 289, 116.

Park, J. H. and Min, D. J., 2001. Thermodynamic behavior of Na_2O-B_2O_3 melt. *Metall. Mater. Trans. B-Proc. Metall. Mater. Proc. Sci.* 32, 297-303.

Pedone, A., Malavasi, G., Cristina Menziani, M., Segre, U., and Cormack, A. N., 2008. Role of magnesium in soda-lime glasses: Insight into structural, transport, and mechanical properties through computer simulations. *J. Phys. Chem. C* 112, 11034-11041.

Penzhorn, R.-D., Ihle, H. R., Schuster, P., and Zmbov, K., 1988. Evaporation process of solid lithium metasilicate. *Journal of Nuclear Materials* 155-57, 471-475.

Piacente, V. and Matousek, J., 1973. Mass spectrometric determination of sodium partial pressures over the system N2O · 2SiO2. *Silicaty* 4, 269-281.

Piacente, V. and Matousek, J., 1983. Alkali vapor pressures over some simple silicate melts. *Collect. Czech. Chem. Commun* 48, 1528-1531.

Rammensee, W. and Fraser, D. G., 1982. Determination of activities in silicate melts by Knudsen cell mass spectrometry-I. The system $NaAlSi_3O_8$-$KAlSi_3O_8$. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2269-2278.

Rego, D. N., Sigworth, G. K., and Philbrook, W. O., 1985. Thermodynamic Study of Na_2O-SiO_2 melts at 1300 et 1400°C. *Metallurgical Transactions* 16B, 313-323.

Rego, D. N., Sigworth, G. K., and Philbrook, W. O., 1988. Thermodynamic activity of Na_2O in Na_2O-CaO-SiO_2, Na_2O-MgO-SiO_2 and Na_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3 melts at 1400°C. *Metallurgical Transactions* 19B, 655-661.

Richet, P. and Bottinga, Y., 1984. Glass transition and thermodynamic properties of amorphous SiO_2, $NaAlSiO_2$ and $KAlSi_3O_8$. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 48, 453-470.

Richet, P. and Bottinga, Y., 1995. Rheology and configurational entropy of silicate melts. In: Stebbins, J. F., MacMillan, P. F., and Dingwell, D. B. Eds.), *Structure, dynamics and properties of silicate melts*. Mineralogical Society of America.

Rogez, J. and Mathieu, J. C., 1985. Enthalpie de formation dans le système Na_2O-K_2O-SiO_2. *Phys. Chem. Liq.* 14, 259-272.

Schaider, J. F. and Yoder, H. S., 1964. Crystal and liquid trends in simplified alkali basalts.*Carnegie Institution Washington Yearbook*, 63, 65-74.

Shannon, R. D. and Prewitt, C. T., 1969. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst.* B25, 925.

Shimaoka, T., Miyano, N., Baba, T., Yamamoto, K., and Nakamura, N., 1994. Volatilization of alkali metals from the heated Murchison (CM2) meteorite*NIPR Symp. Antarct. Meteorites*.

Shimaoka, T. K. and Nakamura, N., 1989. Vaporization of sodium from partially molten chonditric material*NIPR Symp. Antarct. Meteorites*.

Schramm C. M., De Jong B. H. W. S., and Parziale V. E. (1984) ^{29}Si magic angle spinning NMR study on local silicon environments in amorphous and crystalline lithium silicates. *Journal of the American Chemical Society* 106(16), 4396-4402.

Shul'ts, M. M., Stolyarova, V. L., and Ivanov, G. G., 1987. Mass spectrometry study of the thermodynamic properties of melts and glasses in the Na_2O-SiO_2 system. *The Soviet journal of glass physics and chemistry* 13, 78-82.

Solvang, M., Yue, Y., and Jensen, S. L., 2004. The effects of Mg-Ca and Fe-Mg substitution on rheological and thermodynamic properties of aluminosilicate melts. *J.Non-Cryst.Solids* 345-346, 782-786.

Solvang, M., Yue, Y. Z., Jensen, S. L., and Dingwell, D. B., 2004. Rheological and thermodynamic behaviors of different calcium aluminosilicate melts with the same non-bridging oxygen content. *J.Non-Cryst.Solids* 336, 179-188.

Soulard, H., Provost, A., and Boivin, P., 1992. CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-Na_2O (CMASN) at 1 bar from low to high Na_2O contents: Topology of an analogue for alkaline basic rocks. *Chem. Geol.* 96, 459-477.

Stebbins, J. F., 1987. Identification of multiple structural species in silicate glasses by ^{29}Si NMR. *Nature* 330, 465-467.

Stebbins, J. F., 1995. Dynamics and structure of silicate and oxide melts: nuclear magnetic resonance study. *Structure, dynamics ans Properties of Siliacte Melts; Mineralogical Society of America.*, 191-246.

Stebbins J. F. and McMillan P. , 1989, 5-Coordinated and 6-Coordinated Si in K2Si4O9 Glass Quenched from 1 9 Gpa and 1200°C. *American Mineralogist* 74(7-8), 965-968.

Stebbins, J. F., Farnan, I., and Xue, X., 1992. The structure and dynamics of alkali silicate liquids: A view from NMR spectroscopy. *Chem. Geol.* 96, 371-385.

Steiler, J. M., 1976. Etude thermodynamique des laitiers liquides du système K_2O-SiO_2. IRSID.

Steiler, J. M., 1979. Etude thermodynamique des laitiers des systemes K_2O-SiO_2 et K_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO. IRSID.

Steinberg, M. and Schofield, K., 1991. A reevaluation of the vaporization behavior of sodium oxide and the bond strengths of NaO and Na_2O: Implications for the mass spectrometric analyses of alkali/oxygen systems. *The Journal of Chemical Physics* 94, 3901-3907.

Terry, B. S. and Asjadi, G. R., 1994. Effect of presence of carbon, iron and sulphur on rate of alkali release from CaO-Al_2O_3-SiO_2 slags. *Ironmaking and Steelmaking* 21, 140-144.

Terry, B. S. and Asjadi, G. R., 1994. Kinetics of alkali release from CaO-Al_2O_3-SiO_2 slags. *Ironmaking and Steelmaking* 21, 131-139.

Tinker, D., Lesher, E., 2001. Self diffusion of Si and O in dacitic liquid at high pressures. Am. Min.., 86, 1-13.

Tissandier, L., 1995. Etude expérimentale de la volatilisation à haute température du Na, Li et B dans les liquides silicatés. DEA, INPL.

Tissandier, L., 2002. Etude expérimenatle des interactions gaz-liquide dans les systèmes silicatés: Implications sur la formation des objets primitifs du système solaire., Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.

Tissandier, L., Libourel, G., and Robert, F., 2002. Gas-melt interactions and their bearing on chondrule formation. *Meteoritics and Planetary Science* 37, 1377-1389.

Toop, G.W., Samis, C.S., 1962, Some new ionic concepts of silicate slags , *Can. Met. Quart.*, 1 ,129-152

Tsuchiyama, A., Nagahara, H., and Kushiro, I., 1981. Volatilisation of sodium from silicate melt spheres and its application to the formation of chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1357-1367.

Tsukihashi, F. and Sano, N., 1985. Measurement of the activity of Na_2O in Na_2O-SiO_2 melts by chemical equilibration method. *Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan* 71, 815-822.

Van Limpt, H., Beerkens, R., and Verheijen, O., 2006. Models and experiments for sodium evaporation from sodium containing silicate melts. *Journal of the American Ceramic Society* 89, 3446-3455.

Willenborg, W., 2003. Untersuchungen zur Alkalireinigung von Heißgasen für Anlagen mit Kohlenstaub-druckfeuerung, Forschungszentrum Jülich.

Willenborg, W., Muller, M., and Hilpert, K., 2006. Alkali removal at about 1400 °C for the pressurized pulverized coal combustion combined cycle. 1. Thermodynamics and concept. *Energy Fuels* 20, 2593-2598.

Witthohn, A., 1999. Freisetzung von Alkalien aus Kohlen und Kohlenaschen, Forschungszentrum Jülich. PhD Thesis.

Yamaguchi, S., Imai, A., and Goto, K. S., 1983. Measurement of activity of Na_2O in Na_2O-SiO_2 binary melt using beta-alumina as a solid electrolyte. *J. Japan Inst. Metals* 47, 736-742.

Yang, Y. D., McLean, A., Sommerville, I. D., and Poveromo, J. J., 2000. The correlation of

alkali capacity with optical basicity of blast furnace slags. *Iron Steelmaker I and SM* 27, 103-111.

Yoder, H. S., 1979. *The evolution of igneous rocks*. Princeton University Press New Jersey.

Yoder, H. S. and Tilley, C. E., 1962. Origin of basaltic magmas: an experimental study of natural and synthetic rock systems. *J. Petrol.* 3, 342-532.

Yu, Y. and Hewins, R. H., 1998. Transient heating and chondrule formation: Evidence frome sodium loss in flash heating simulation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 159-172.

Zaitsev, A. I., Shelkova, N. E., Lyakishev, N. P., and Mogutnov, B. M., 1999. Thermodynamic properties and phase equilibria in the Na_2O-SiO_2 system. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1, 1899-1907.

Zaitsev, A. I., Shelkova, N. E., and Mogutnov, B. M., 2000. Thermodynamics of Na_2O-SiO_2 melts. *Inorganic Materials* 36, 529-543.

CHAPITRE II:

PROTOCOLES EXPERIMENTAUX, SYNTHESES ET METHODES ANALYTIQUES

Ce chapitre décrit le montage expérimental développé au cours de cette thèse pour déterminer les activités et les coefficients d'activité d'alcalins dans les silicates fondus. Pour contrôler indépendamment différents paramètres expérimentaux: température, pressions partielles de sodium et d'oxygène, etc., Ce protocole expérimental s'inspire des techniques déjà développées par Karsrud (1984) et Rego et al (1988). Ce chapitre présente d'abord notre principe expérimental, puis sa mise en oeuvre. Les différents paramètres expérimentaux testés, le potentiel et les limitations de ce protocole sont également abordés. Ce chapitre décrit enfin les techniques d'élaboration des verres et des échantillons nécessaires aux expériences, ainsi que les méthodes analytiques utilisées.

II.1 Principe expérimental

En accord avec les travaux de la littérature, nous considérons que l'échange du sodium dans un système gaz-silicate fondu est contrôlé principalement par la réaction:

$$Na_2O \text{ (liquide)} \leftrightarrow 2Na \text{ (gaz)} + 1/2\ O_2 \text{ (gaz)} \qquad \text{(II.1)}$$

et sa constante d'équilibre :

$$K_{eq} = PNa^2_{(gaz)}.PO_2{}^{1/2}_{(gaz)} / aNa_2O_{(liquide)} \qquad \text{(II.2)}$$

La solubilité du sodium (xNa_2O) dans le liquide silicaté est donc dépendante de la pression partielle en alcalin, de la pression partielle en oxygène, de la composition du liquide (γNa_2O), et de la température (K_{eq}). Pour étudier cette solubilité, nous avons développé un dispositif permettant d'équilibrer un liquide silicaté avec une vapeur alcaline de pression partielle connue. Le transfert depuis la source vers les échantillons se fait suivant :

$$Na_2O \text{ (source)} \rightarrow 2Na(gaz) + 1/2\ O_2 \text{ (gaz)} \quad \text{(II.4)}$$

Cette première réaction produisant le sodium gazeux.

$$2Na \text{ (gaz)} + 1/2\ O_2 \text{ (gaz)} \rightarrow Na_2O \text{ (échantillons)} \quad \text{(II.5)}$$

Cette deuxième réaction étant responsable de l'entrée du sodium dans le liquide silicaté à partir du gaz.

Le dispositif que nous avons mis au point, méthode dite "des ampoules de silice scellées" a déjà été mise en oeuvre dans la communauté des métallurgistes, en particulier pour l'étude de la solubilité du soufre (Bronson et St Pierre, 1979 et 1981), ou du potassium (Karsrud, 1984). Il consiste à mettre à l'équilibre dans une enceinte fermée une source de Na et un silicate fondu pour lequel on cherche à déterminer la solubilité du Na. Travailler en système fermé présente plusieurs intérêts. Tout d'abord le volume limité de ce dispositif, en diminuant l'évaporation de la source, permet de fixer la pression partielle en Na sur des temps longs (plusieurs jours) et d'atteindre plus facilement les conditions

d'équilibre. De plus, c'est le seul dispositif capable de s'affranchir des pertes en alcalins lors d'expériences de relations de phases ou de coefficients de partage (voir chapitres IV, V et VI). Enfin dans un tel dispositif expérimental fermé (Karsrud, 1984; Rego et *al,* 1988; Mathieu et *al.*, 2008), à l'équilibre thermodynamique, l'activité de l'oxyde alcalin dans l'échantillon est égale à celle dans la référence, avec:

$$aNa_2O_{(source)} = aNa_2O_{(échantillon)} \qquad (II.6)$$

II.2 Description du système expérimental

L'ampoule (figure II.1) est un tube scellé de silice avec un volume de 25-30 cm3 (22mm de diamètre externe, et 120mm de hauteur) contenant les différents constituants du système. Le réacteur, situé dans l'ampoule, se compose d'un creuset en platine (Ø = 16mm, h = 20mm), recouvert d'un capuchon de platine. Dans ce réacteur sont disposés la source et les échantillons. La source est composée par deux grammes d'un binaire Na_2O-$xSiO_2$ (avec $1 \leq x \leq 9$) d'activité (aNa_2O) connue qui imposera une pression partielle de vapeur de Na connue.

Les échantillons sont préparés au préalable. Les poudres des compositions choisies sont mélangées à de l'alcool polyvinylique, puis des billes de 15 à 20 mg de la pâte obtenue sont suspendues à des boucles en platine. Suspendues à des chandeliers en platine par leurs boucles en platine, les billes sont introduites dans un four à moufle à 1650°C, puis trempées à l'air. Suivant leur liquidus, les compositions initiales seront vitreuses ou cristallisées. Enfin ces billes sont suspendues sous le couvercle du réacteur (figure II.1), suivant la technique dite « wire-loop » (Donaldson, 1979). Au maximum, 9 échantillons peuvent être suspendus au couvercle, au dessus de la source.

La fugacité en oxygène, dans l'ampoule, est contrôlée par un tampon solide, de type métal/oxyde de métal Me/MeO (Me étant un élément métallique Ni, Co, Fe..). Après plusieurs expériences test, le choix s'est porté sur cinq grammes de mélange de composition stœchiométrique, Me/MeO=4. Le mélange est mis dans un creuset de silice ou d'alumine, disposé sous le creuset de platine. Le creuset en silice ou en alumine puis le réacteur sont introduits dans un tube de silice. Ce tube est mis sous vide ($P_{mini}=10^{-3}$ mbar, mesuré grâce à un baratron, marque MKS$^{@}$), chauffé dans un four vertical à une température de 150°C, puis scellé sous vide.

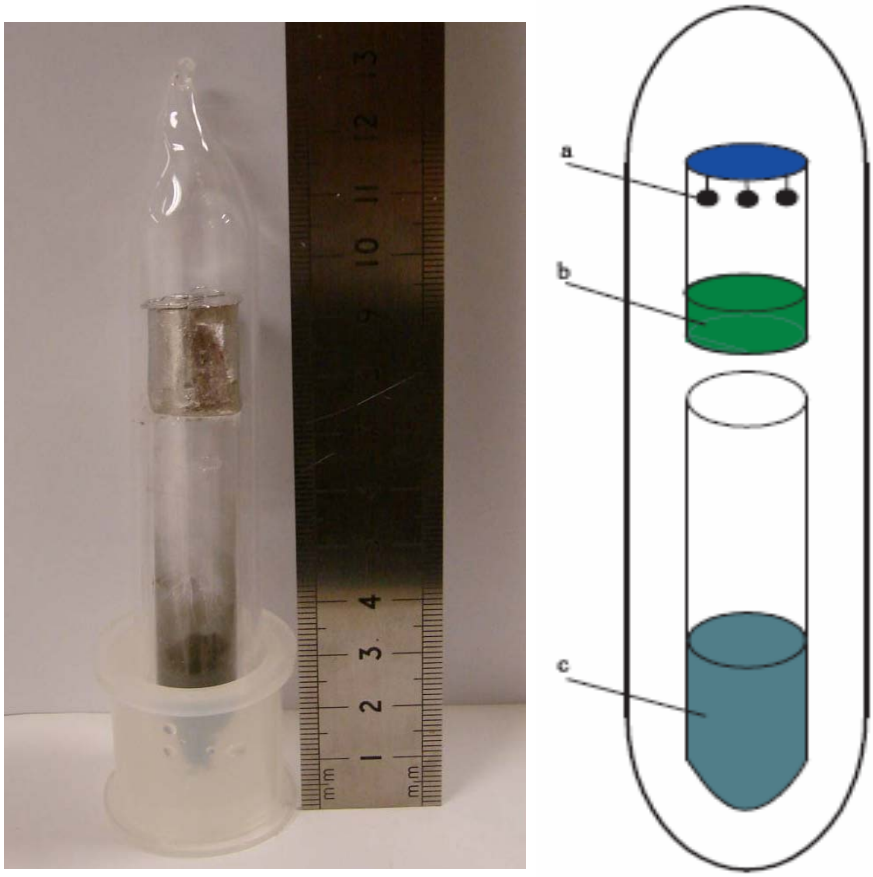


Figure II. 1: Photo et schéma descriptif des ampoules utilisées
a) charges expérimentales ; b) source de Na(g) ; c) tampon métallique

Une fois préparée, l'ampoule est introduite dans un four à moufle de type GERO HTK 8.4, à la température de travail. L'ampoule est positionnée dans un creuset en alumine pour assurer son maintien vertical et son homogénéité thermique. La température du four est contrôlée par un thermocouple de type Pt/PtRh. L'étalonnage du four et des ampoules a permis de déterminer un gradient qui est évalué à 3°C.cm^{-1}. Au temps d'expérience désiré, l'ampoule est sortie du four et trempée dans l'eau. La vitesse de refroidissement est estimée à 50 °C.s^{-1} dans les 10 premières secondes de la trempe. Puis les échantillons sont récupérés et montés pour analyses (voir ensuite).

II.3 Synthèse des verres et des échantillons

II.3.1 Synthèse des verres dans le binaire Na_2O-xSiO_2

Les sources de Na(g) sont des verres de composition Na_2O-xSiO_2, x variant de 1 à 8. Pour notre étude, les sources Na_2O-1SiO_2, Na_2O-2SiO_2, Na_2O-3.5SiO_2, Na_2O-8SiO_2 ont été utilisées. 200 à 300g de chaque composition de verre ont été préparés, à partir de mélanges d'oxydes purs et

de carbonates sous forme de poudre:

- SiO_2 : oxyde de silicium pour analyses métallurgiques, ALFA AESAR,
- Na_2CO_3 : carbonate de sodium, FISHER SCIENTIFIC.

Le mélange est placé dans un creuset de platine et enfourné à température ambiante dans un four à moufle GERO HTK 8.4. La température est augmentée progressivement jusqu'à 800°C, pour permettre l'élimination de l'eau de surface et la décarbonatation. Ensuite le creuset est porté à 100°C au dessus du liquidus pendant 15 minutes, afin de limiter la perte d'oxyde de sodium par volatilisation, tout en permettant l'homogénéisation du verre. Les verres obtenus sont transparents et ne présentent aucune trace de cristallisation ni de démixtion visibles à l'œil nu. Étant donné leur caractère hygroscopique, ils sont conservés à l'abri de l'humidité dans un dessicateur.

II.3.2 Elaboration des échantillons

Au cours de ce travail, diverses compositions de verre ont été synthétisées afin de décrire les solubilités de Na dans les systèmes CaO-MgO-SiO_2 (CMS), CaO-Al_2O_3-SiO_2 (CAS), MgO-Al_2O_3-SiO_2 (MAS), CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (CMAS) et Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (NCMAS). Ces verres ont été élaborés à partir d'oxydes purs et/ou de carbonates:

- SiO_2 : oxyde de silicium pour analyses métallurgiques, ALFA AESAR,
- $CaCO_3$: carbonate de calcium pour analyses, ALFA AESAR,
- MgO: oxyde de magnésium pour analyses, ALFA AESAR,
- Al_2O_3 : oxyde d'aluminium , FISHER SCIENTIFIC,
- Na_2CO_3 : carbonate de sodium, FISHER SCIENTIFIC.

Pour contourner le problème lié à la composition trop réfractaire de certains verres, (la température maximale possible est de 1450°C) nous avons utilisé pour ceux-ci des compositions préalablement enrichies en Na_2O en jouant sur l'effet fondant du sodium (voir infra). Tout comme pour les sources, les quantités nécessaires de poudres sont pesées puis broyées dans un mortier en agate, pour obtenir un mélange homogène. Ensuite, ce mélange est placé dans un creuset de platine et chauffé à une température de 500-600°C. La température est ensuite augmentée progressivement jusqu'à 800-900°C, pour permettre l'élimination de l'eau de surface et la décarbonatation. Ensuite le creuset est porté à 1650°C pendant 1h, ou a 100°C au dessus du liquidus pour les compositions sodiques, afin de diminuer la perte d'oxyde de sodium par volatilisation, tout en permettant l'homogénéisation. Après la fusion du mélange, le creuset est extrait rapidement du four et trempé dans l'eau. Un verre ou un mélange verre + cristaux est ainsi obtenu, puis porphyrisé. Pour les verres, l'homogénéité des compositions a été testée à la microsonde électronique. Enfin, certaines compositions proviennent d'études antérieures (Tissandier, 1995, 2002; Georges, 2000 ; Tissandier et Toplis, 2003, 2004 ;

Abdelouhab, 2005 ; Abbou-Kébir, 2005). Au total, c'est près de 160 compositions qui ont été étudiées dans ce travail (annexe 3).

II.4 Les conditions expérimentales, et limitations

II.4.1. Gammes de températures d'expériences

La gamme de température possible en utilisant un four à moufle pour les expériences est importante. Néanmoins la température maximale de nos expériences est de 1450°C. Au-delà, la silice des ampoules devient ductile, impliquant des déformations (rétrécissement, hernie, …) qui peuvent détériorer l'ampoule. Nos expériences ont été effectuées entre 1250°C et 1400°C.

II.4.2. Gammes de fugacité en oxygène

L'utilisation de tampons métalliques solides: Ni/NiO, Co/CoO, Fe/FeO, permet d'obtenir une gamme de PO_2 variant entre 10^{-5} et 10^{-12} atm (figure II.2). Par exemple, à 1400°C, l'utilisation de ces tampons permet une variation de PO_2 de 4 unités log, entre 10^{-6} et 10^{-10} atm.

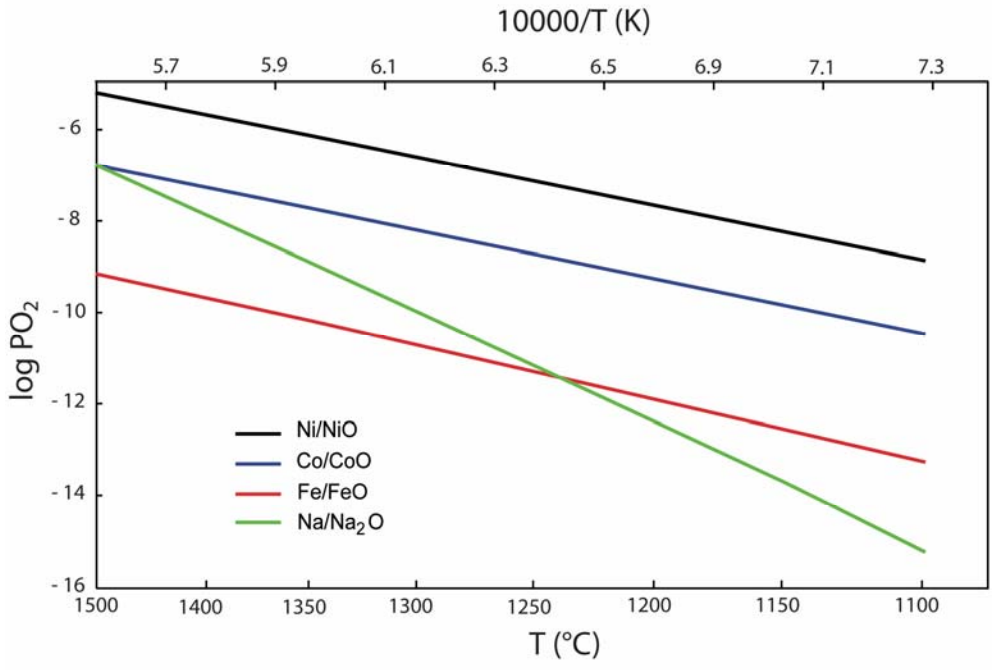


Figure II. 2: Variations de logPO_2 en fonction de 1/T pour différents tampons redox. Les valeurs de PO_2 sont deduites à partir d'un logiciel de calculs thermodynamiques: HSC Chemestry[@]

Comme nous le verrons ultérieurement, la pression partielle en oxygène dans le réacteur est également influencée par l'équilibre Na(g)/Na_2O(l) dû à l'évaporation de la source Na_2O-xSiO_2, suivant l'équilibre II.4. Par ailleurs, il existe des PO_2 résiduelles dues à l'air initial à 10^{-3} mbar ou

dues à l'eau présente dans le tube avant scellement. Mais cette dernière est éliminée par préchauffage sous vide en présence de charbons actifs et d'un piège à azote liquide. La PO_2 dans l'ampoule peut être évaluée grâce à la figure II.2, avec une barre d'erreur inférieure à 0.2 unité log.

II.4.3. Contrôle et gammes d'activité en Na_2O

Afin de contrôler l'activité en Na_2O, nous avons utilisé des binaires Na_2O-SiO_2 (figure II.3). Pour la gamme de températures étudiées (1250°C-1400°C), la source est à l'état liquide, permettant la production de Na(g) par évaporation. Par équilibration entre la source et les échantillons, ce protocole permet d'imposer une activité de Na_2O dans des échantillons, mais pas de la mesurer in situ. Pour cette étude, les sources utilisées sont: Na_2O-SiO_2, Na_2O-$2SiO_2$, Na_2O-$3.5SiO_2$, Na_2O-$8SiO_2$.

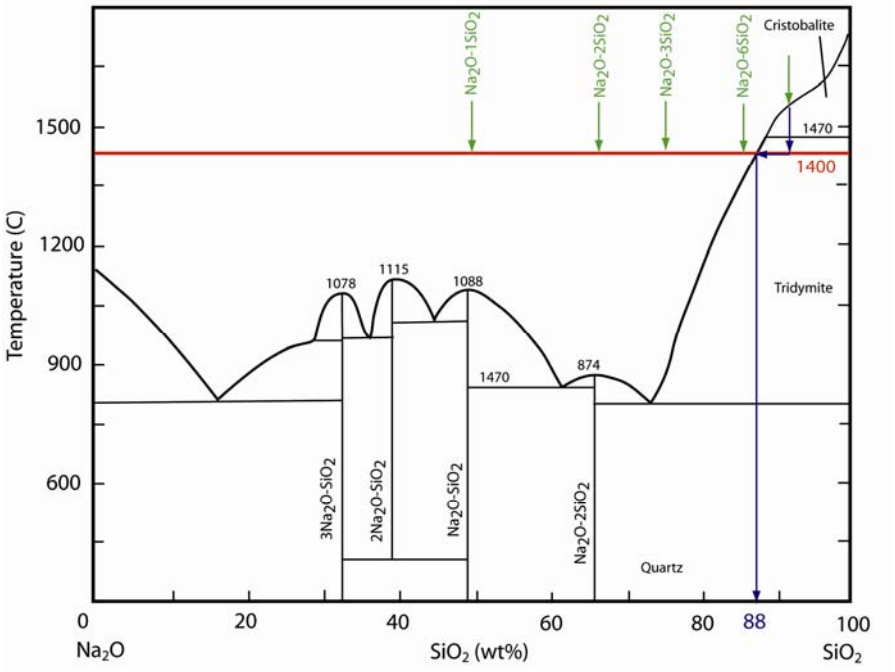


Figure II. 3: Diagramme de phase du système Na_2O-SiO_2 à 1 atm

La figure II.4 (a, b, c, d, e) montre sur une échelle logarithmique une compilation des activités en Na_2O dans des systèmes Na_2O-$xSiO_2$ pour des températures variant de 1100°C à 1500°C. Ces valeurs ont été déterminées par différentes méthodes vues dans les chapitres antérieurs.

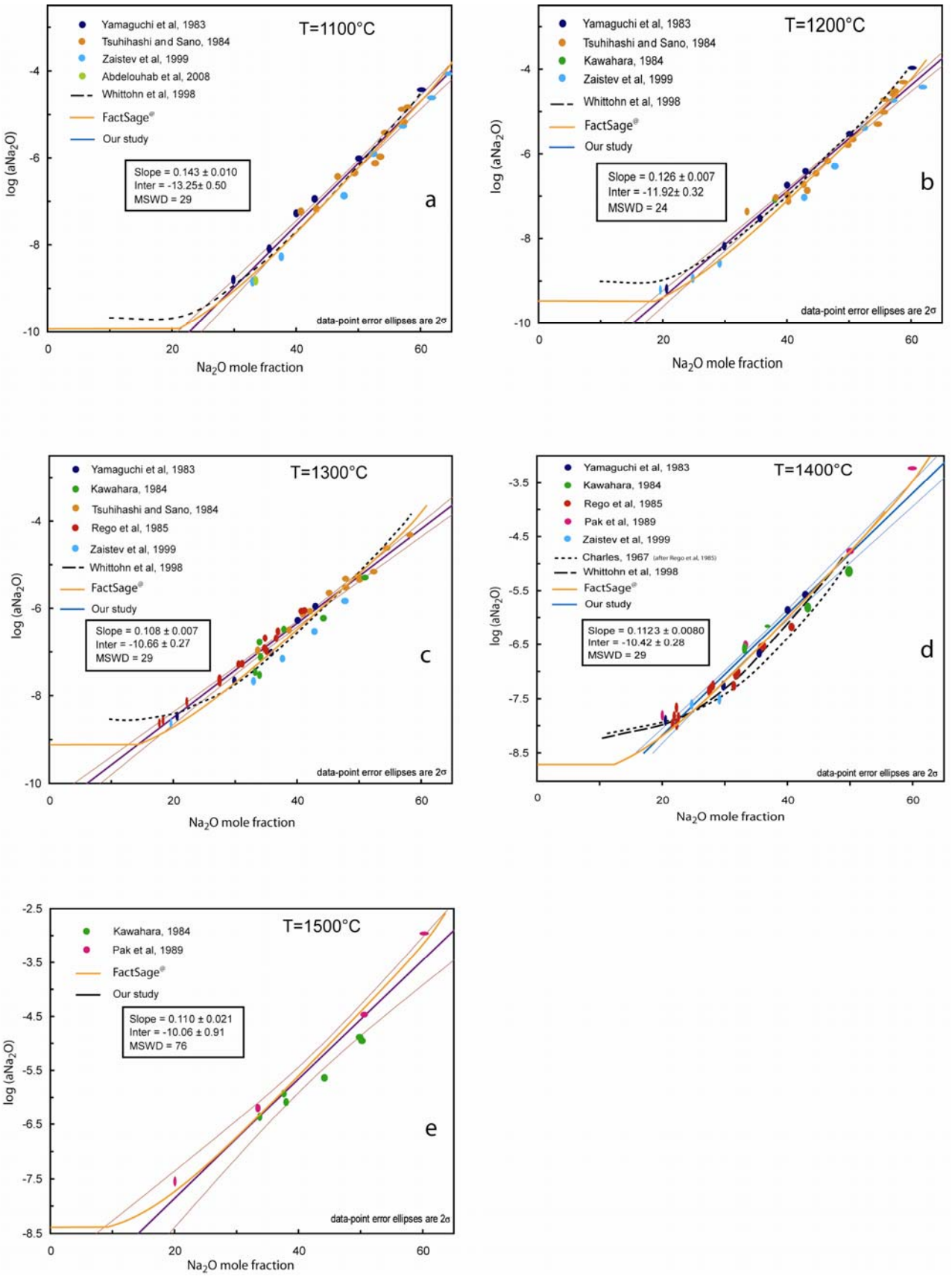


Figure II.4: Activités en Na_2O déterminées de façon expérimentales ou calculées pour le système Na_2O-SiO_2; a) à 1100°C, b) à 1200°C, c) à 1300°C, d) à 1400°C, e) à 1500°C

Pour chaque température, une régression des données expérimentales, permet d'évaluer l'activité en Na_2O dans les liquides en fonction de la composition (xNa_2O). Les équations obtenues sont de type :

$$\log(aNa_2O_{source}) = a*xNa_2O - b \qquad (II.7)$$

avec le couple (a,b) pour chaque température présentée dans les figures.

A chaque température, l'écart entre les données expérimentales et le modèle est inférieur à 0.5 unité log. Les résultats obtenus par Charles (1967) (aprés une correction par Rego et *al*, 1985), par Witthohn et *al* (1998), calculés par le logiciel FACT$^{@}$ sont comparables à ceux obtenus par régression. La modélisation avec le logiciel FactSage$^{@}$ (communication de A Pisch) avec une base de données plus récente, est également présentée sur les différentes figures, et présente une bonne correspondance avec notre calcul (équation en encadré). Néanmoins nos modèles ne sont valables que pour xNa_2O supérieur a 20 mol%. Pour des valeurs plus faibles, l'activité tend vers une valeur constante, et s'écarte du domaine linéaire. Ainsi pour des valeurs de xNa_2O, inferieures à 20 mol%, les valeurs d'activités considérées seront celle obtenues avec FactSage$^{@}$.

Pour conclure, l'utilisation de source Na_2O-SiO_2 permet de couvrir une large gamme d'activité en Na_2O. Néanmoins l'utilisation de ces tampons présente certaines limites. Différentes sources de Na(g) sont reportées dans le diagramme de phase du binaire Na_2O-SiO_2 (figure II.3) avec l'isotherme à 1400°C. Pour les tampons avec une concentration en SiO_2 inférieur à 88 wt%, à 1400°C, la source est liquide. Mais lorsque la concentration en SiO_2 dépasse 88 wt%, la source est composée d'un mélange liquide + tridymite, et présentera une activité correspondant au liquide en équilibre avec le solide, c'est a dire, à concentration en SiO_2 égale à 88wt%. Ainsi à 1400°C, les activités imposées, pour cette étude, grâce à ce protocole sont: $-8,5 < \log(aNa_2O) < -5$.

Note: Pour la suite de l'étude les concentrations en poids % seront notée wt%; celles en mole %: mol%.

II.5 Les protocoles analytiques

II.5.1. Préparation des sections polies

Pour permettre l'observation et l'analyse, les échantillons ont été enrobés dans de la résine époxy (ARALDITE DBF-CH, et durcisseur, HY 956-EN, de marque Hautsman). Après la polymérisation complète, les bagues sont prépolies au moyen de papier au carbure de silicium (SiC) avec des granulométries décroissantes (600, 1200 grains/cm^2). Elles sont ensuite polies sur des

feutres imprégnés de pâte diamantée de granulométries 3 et 1 μm de façon à atteindre une qualité miroir (figure II.5). Les verres riches en Na_2O, notamment les sources, étant fortement hygroscopiques, ils sont polis à sec. Pour le polissage, le protocole est le même que pour les échantillonnes non-hygroscopiques. Néanmoins la plus faible granulométrie est de 2400 grains/cm^2 sur papier à SiC. Enfin les échantillons sont nettoyés par flux d'air comprimé. Pour les analyses au microscope électronique à balayage, ou à la microsonde électronique, les bagues sont métallisées à l'aide d'un dépôt de carbone d'environ 10 nm d'épaisseur.

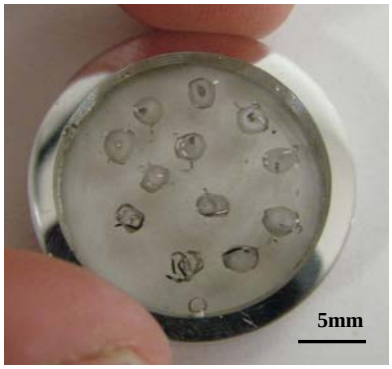


Figure II.5 : Photo de section polie prête à être analysée

II.5.2 Microscopie optique

L'état de chaque surface polie est contrôlé au microscope optique de marque Olympus (modèle BX60) équipé d'une caméra Moticam 3000 pilotée par le logiciel Motic Images Advanced 3.2.

II.5.3 Le microscope Electronique à Balayage (M.E.B.)

Le MEB utilisé est un Philips XL30 équipé d'un système d'analyse par spectrométrie de dispersion d'énergie de photons X (EDS) de type Kevex et d'un détecteur de cathodoluminescence, utilisé en libre service, au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X (SCMEM) situé à l'Université Henri Poincaré Nancy I.

Le principe de fonctionnement du MEB repose sur les interactions électron - matière. Ces interactions sont produites grâce à un faisceau d'électrons accélérés par une haute tension (ici entre 10 et 20 kV). Ce faisceau balaie sa surface de l'échantillon. Le signal secondaire, produit par des électrons ayant interagi avec la matière de l'échantillon, est affiché sur un écran vidéo dont le

balayage est synchrone de celui du faisceau primaire. La sélection des électrons rétro diffusés permet d'avoir, par différence de contraste, des informations sur la composition chimique de l'échantillon. Les photons X, produits par la désexcitation des atomes de la cible lors des interactions électron – matière, permet grâce à l'EDS d'avoir une analyse chimique semi-quantitative.

Pour notre étude, le MEB a été utilisé pour la vérification de certaines expériences en analyse chimique, mais surtout pour l'observation et l'imagerie.

II.5.4 La microsonde électronique de Castaing

II.5.4.1 Principe et description

Le principe de la microsonde électronique de Castaing (Castaing, 1951) est celui de la spectrométrie X à sélection de longueur d'onde. Comme dans le cas du MEB, l'échantillon est bombardé par un faisceau électronique produit par une cathode de tungstène. Chaque élément est caractérisé par un spectre d'émission X, ce qui permet, en utilisant des standards (tableau II.1), de faire à la fois des analyses qualitatives et quantitatives. Un cristal monochromateur courbé permet de sélectionner une longueur d'onde dans le rayonnement X émis par l'échantillon, et de la réfléchir vers un compteur proportionnel à flux gazeux qui mesure l'intensité du rayonnement grâce à un système électronique monocanal de comptage. Les cristaux monochromateurs utilisent les propriétés de réflexion sélective des rayons X par une famille de plans réticulaires. Le domaine d'utilisation d'un cristal étant limité (en particulier par les déplacements mécaniques possibles), il est nécessaire d'utiliser plusieurs cristaux monochromateurs de distances réticulaires différentes, afin de couvrir la gamme de longueur d'onde. Autour de la colonne de la sonde électronique, sont disposés les spectromètres à sélection de longueur d'onde (4 pour la CAMECA SX50, 5 pour la CAMECA SX100). Ceux-ci sont séparés de la colonne par des fenêtres fines, transparentes aux photons X et supportant la différence de pression entre colonne et spectromètre (10^{-4} et 10 Pa respectivement).

Elément	Standard
Na	Albite ($NaAlSi_3O_8$)
Mg	Olivine (Mg_2SiO_4)
Al	Albite
Si	Orthose ($KalSi_3O_8$)
S	SrS
K	Orthose
Ca	Wollastonite ($CaSiO_3$)
Ti	$MnTiO_3$
Mn	$MnTiO_3$
Fe	Hématite (Fe_2O_3)
Ni	NiO

Tableau II.1 : Standards utilisés à la sonde électronique en fonction des éléments étudiés

II.5.4.2 Les conditions d'analyses

Les appareils utilisés durant cette étude appartiennent au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X (SCMEM) de l'Université Henri Poincaré Nancy I. La difficulté de l'analyse par microsonde électronique consiste à adapter les réglages de la sonde aux types d'échantillon et d'élément à étudier.

Les alcalins plus particulièrement sont déplacés sous l'effet du réchauffement de l'échantillon et de l'accumulation de charges internes (Spray et Rae, 1995). Associé à la perte du Na, l'intensité de rayonnement X recueillie et les concentrations résultantes des éléments majeures immobiles (Si, Ca, Mg, …) augmentent (Morgan et London, 2005). De nombreux mécanismes ont été proposés pour expliquer la perte ou le gain en alcalins lors d'un bombardement avec un faisceau d'électrons : i) une volatilisation de l'échantillon (Baird et Zenger, 1966), Castaing (1951) ayant calculé une hausse de température de l'ordre de 1000°C lors d'un bombardement d'électrons; ii) une migration électronique (Graham et *al*, 1984 ; Cazaux, 1986). Autefage et Couderc (1980) ont proposé que la mobilisation des alcalins se faisait en 2 étapes : i) une excitation thermique rompant les liaisons Na-O associées avec une diffusion primordiale ; ii) la migration électronique des atomes libres Na^+ vers un espace électroniquement chargé (« space-charge layer »). Ce concept de « space-charge layer » (figure II.6) est important afin de comprendre la mobilité du Na, et pour trouver les bonnes conditions d'analyses. En effet la mobilité des atomes de sodium dépend de la taille et de la localisation de ce niveau chargé. Lineweaver (1963) a montré que l'oxygène est dégazé à la surface du verre durant l'excitation par le faisceau électronique ; et a proposé que les électrons incidents s'accumulent à une profondeur finie afin de former une zone chargée négativement (figure II.6).

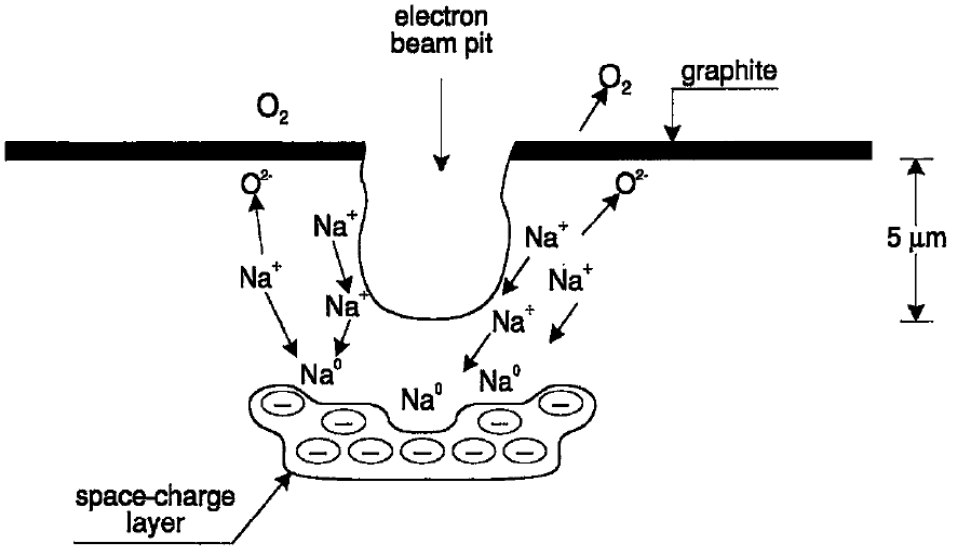


Figure II.6 : Coupe schématique d'un échantillon de silicate alcalin montrant la formation du "space-charge-layer" ou s'accumulent les électrons du faisceau. Les liaisons Na-O sont rompues et les cations Na migrent vers la zone chargée négativement. (Spray et Rae, 1995)

En raison de la formation de cette zone, les liaisons Na-O sont rompues (figure II.7), et les Na migrent vers cette zone afin de compenser les charges. Si cette zone semble être localisée en profondeur, les travaux de Borom et Hanneman (1967) ont montré qu'elle pouvait être plus « en surface ». Les travaux de Estour (1971) semblent réconcilier ces 2 modèles en considérant que ce « space-charge layer » est mobile.

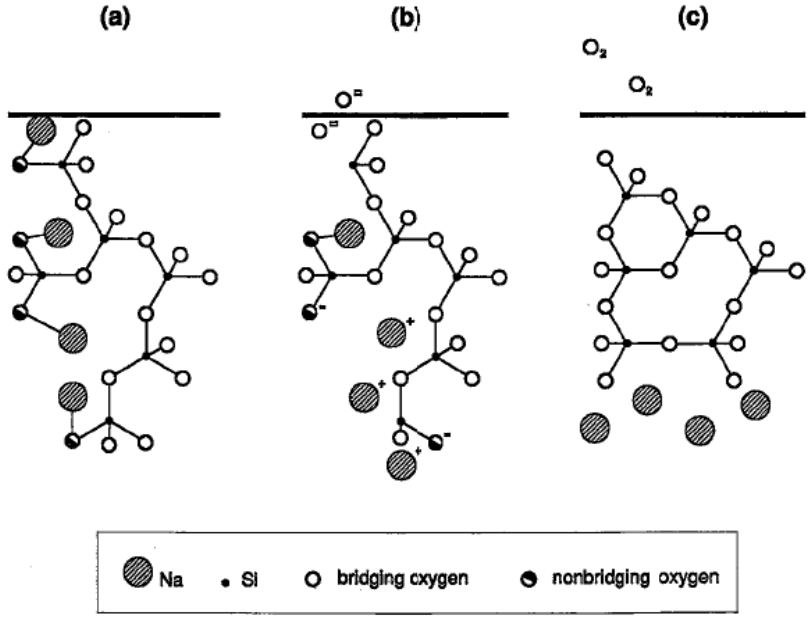


Figure II.7 : Modèle de Lineweaver pour la perte en alcalin. (Spray et Rae, 1995)

La mobilité des alcalins est fortement dépendante de leur diffusivité, qui dépend de l'état de polymérisation du liquide. Enfin, de nombreuses études, et en particulier Morgan et London (1996), ont montré que la migration du Na est aussi plus rapide dans des verres hydratés. Dès lors, afin d'analyser des éléments mobiles tels que les alcalins, et des éléments immobiles, tels que Si, Ca, Mg, et Al différents paramètres sont à régler:

- l'énergie des électrons primaires qui intervient sur le rendement d'émission et le volume d'interaction,
- le courant du faisceau électronique proportionnel à l'intensité de rayonnement X recueilli, et l'intensité des raies d'émission analysées.
- la taille du faisceau électronique, défocalisé ou ponctuel
- le temps de comptage, en effet plus un élément est concentré moins le temps de comptage doit être important afin de ne pas saturer les spectromètres.

Afin de minimiser la perte de sodium par déplacement sous le faisceau d'électrons, cet élément est dosé en premier sous une intensité et une tension primaire limitant cette perte.

Lors des analyses, l'intensité du faisceau d'électrons est de 10nA. Les temps de comptage sur le pic et sur le bruit de fond sont de (6s, 3s) et (10s, 5s) pour Na et pour les autres oxydes. Le sodium est toujours analysé en premier afin de limiter sa volatilisation et sa diffusion pendant l'analyse. Si les verres sont riches en sodium, (>10 wt% de Na_2O), la tension d'accélération est de 25kV, et le faisceau est défocalisé avec une taille de 10µm. Si les verres ont moins de 10 wt% de Na_2O , la tension d'accélération est de 15kV et le faisceau est défocalisé avec une taille de 10µm. Pour les phases minérales, l'analyse se fait de manière ponctuelle (faisceau<2µm) et la tension d'accélération est de 15kV.

Pour le cas particulier de l'étude des coefficients de partage du sodium (voir applications), une description des conditions analytiques particulières sera présentée.

II.5.5. Analyse par spectrométrie d'absorption atomique (AAS) et par spectrométrie d'émission (ICP-OES)

Lorsque les compositions sont cristallisées, les analyses ont été effectuées au Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM). L'analyse par AAS a été effectuée à l'aide d'un appareil Varian 220ES flamme. Pour l'analyse par ICP-OES, l'analyse a été effectuée sur un spectromètre Thermo Elemental IRIS radial. Avant analyse, les échantillons subissent une fusion avec du $LiBO_2$, puis une dilution dans du HNO_3.

II.6 Mesure in situ des activités in situ, par méthode électrochimique

Les mesures directes de l'activité en Na_2O dans les liquides ont été réalisées avec une méthode électrochimique (Neudorf et Elliot, 1980 ; Yamuguchi et *al*, 1983 ; Pak et *al*, 1989 ; Kim et *al*, 2004; Abdelouhab, 2005 ; Abdelouhab et *al*, 2008). Cette méthode est utilisée depuis de nombreuses années au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM-Institut Jean Lamour-UMR 7555) de l'Université Henri Poincaré. Ce travail a été réalisé avec l'aide de C. Rapin (professeur à l'Université H.Poincaré) et R. Podor (Ingénieur de recherche au sein du LCSM).

La méthode électrochimique utilisée est basée sur la réversibilité d'une électrode de platine vis-à-vis du couple de l'oxygène selon la réaction suivante :

$$1/2O_2 + 2e^- = O^{2-} \qquad \text{(II.8)}$$

La détermination de l'activité en alcalins dans un liquide silicaté consiste à mesurer la différence de potentiels entre une électrode de platine immergée dans ce liquide et une deuxième électrode immergée dans une liquide de référence.

Le potentiel est généré par une pile de concentration du type :

$O_{2(g)I}$	Verre $_{ref}$	Na^+	Verre	$O_{2(g)II}$
Fil de Platine		Alumine β		Fil de Platine
ANODE				CATHODE

La demi-réaction électrochimique qui se produit à l'anode est :

$$Na_2O_{(ref)} \Leftrightarrow 2\ Na^+_{(\beta)} + ½\ O_{2(g,\ ref)} + 2\ e^- \qquad \text{(II.9)}$$

La demi-réaction électrochimique qui se produit à la cathode est :

$$2\ Na^+_{(\beta)} + ½\ O_{2(g,verre)} + 2\ e^- \Leftrightarrow Na_2O_{(verre)} \qquad \text{(II.10)}$$

La réaction électrochimique globale est :

$$Na_2O_{(ref)} + ½\ O_{2(g,verre)} \Leftrightarrow ½\ O_{2(g,refl)} + Na_2O_{(verre)} \qquad \text{(II.11)}$$

L'enthalpie libre de la réaction électrochimique s'exprime par la relation suivante :

$$\Delta G = -2F\Delta E = -RT\ln[aNa_2O_{(ref)} / aNa_2O_{(verre)}] \qquad \text{(II.12)}$$

Soit $$\Delta E = RT(/2F)\ln[aNa_2O_{(ref)} / aNa_2O_{(verre)}] \qquad \text{(II.13)}$$

Ainsi $$\log(aNa_2O_{(verre)}) = \log(aNa_2O_{(ref)}) - 2F\Delta E/(RT) \qquad \text{(II.14)}$$

Pour cette étude, l'électrode de travail utilisée est composée d'un fil de platine de 1mm de diamètre émergeant d'une canne en mullite d'environ 1cm. Ce fil est soudé à un fil de connexion en platine de 0,5mm de diamètre qui est glissé dans un bifilaire d'alumine. Afin d'assurer l'étanchéité de l'électrode et d'éviter le contact du fil de platine avec l'interface air / verre, l'ensemble est scellé par un ciment silico – alumineux (Figure II.8).

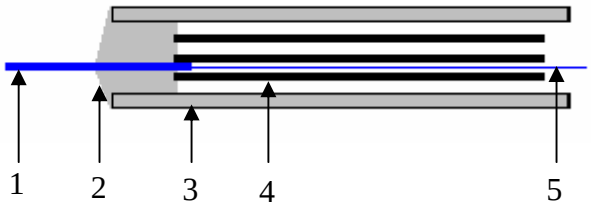


Figure II.8 : Schéma de principe d'une électrode de travail pour la caractérisation électrochimique des verres. 1 : Fil de platine 1mm de diamètre ; 2 : Ciment silico-alumineux ; 3 : Canne de mullite ; 4 : Bifilaire d'alumine ; 5 : Fil de platine de 0,5mm de diamètre

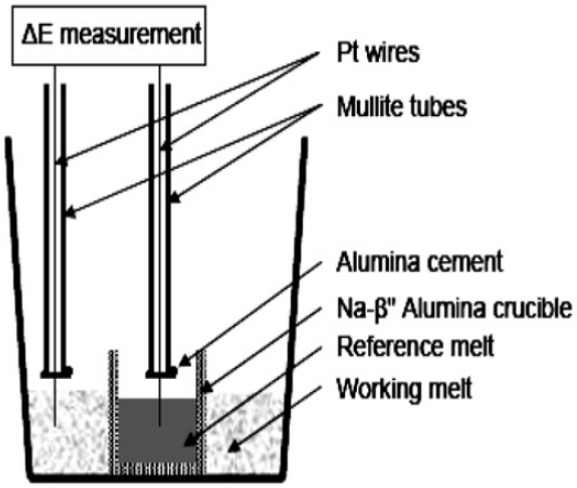


Figure II.9 : Schéma de principe du système expérimental

L'électrode de travail et la contre-électrode sont immergées totalement dans le verre pour éviter la présence d'un point triple entre le verre, l'atmosphère, et l'électrode (figure II.9). L'ensemble est placé dans un four Nabertherm pouvant monter jusqu'à 1650°C. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une unité potentiostatique Princeton, modèle 263A, pilotée par le logiciel de corrosion EG&G Perkin Elmer M352.

II.7 Résultats expérimentaux, validation du réacteur, et application du réacteur

II.7.1. « Control of alkali-metal oxide activity in molten silicates », article publié à Journal of Non-Crystalline Solids

La qualité et la fiabilité du réacteur ont été testées par différentes séries d'expériences à 1350°C, et différentes fugacités en oxygène. Le binaire Na_2O-$2SiO_2$ a été choisi comme source de Na(g). La composition choisie pour l'échantillon test est l'eutectique anorthite-diopside à 1 atm (EDiAn), fréquemment utilisé dans la littérature comme un analogue de magmas basaltiques. Ce travail est publié dans la revue Journal of Non-Crystalline Solids. L'ensemble des données présentées dans cet article, sont en annexe 4.

Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 5079–5083

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Letter to the Editor

Control of alkali-metal oxide activity in molten silicates

R. Mathieu [a,*], H. Khedim [b], G. Libourel [a,c], R. Podor [b], L. Tissandier [a], E. Deloule [a], F. Faure [a], C. Rapin [b], M. Vilasi [b]

[a] Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CNRS-UPR 2300, Nancy Université, BP 20, 54501 Vandoeuvre les Nancy, France
[b] Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, CNRS-UMR 755, UHP Nancy 1, Nancy Université, BP 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy, France
[c] Ecole Nationale Supérieure de Géologie, INPL, Nancy Université, BP40, 54501 Vandoeuvre les Nancy, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 17 July 2007
Received in revised form 23 May 2008
Available online 16 September 2008

PACS:
61.43.Fs
64.75.Bc
65.20.Jk
91.67.De
82.60.Hc

Keywords:
Oxide melts
Alkali silicates glasses
Aluminosilicates
Thermodynamics

ABSTRACT

A new thermochemical reactor is designed to control alkali-metal oxide activity simultaneously in several molten silicates at temperature up to 1400 °C. The method consists in imposing an alkali metal vapor pressure in a closed system by $Na_{(g)}$ evaporation from Na_2O–$xSiO_2$ melt and equilibrating this vapor with the molten silicate samples. By comparison of experiments carried out in regular furnaces, the drastic reduction of the working volume ensures a better control of sodium metal vapor pressure for durations of the order of a hundred of hours. This device has been applied to measuring the sodium solubility and sodium-metal oxide activity at 1350 °C in the anorthite–diopside eutectic melt composition of the CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2 system.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Molten silicates and their glassy derivatives owe their long-standing workable importance to the possibility of varying their physical properties through changes in chemical composition. The prediction of their physicochemical properties from their composition, such as heat capacity, melting temperatures, viscosity, crystallization, etc. is thus of key importance in both Material and Earth Sciences. To tackle this challenging question, knowledge of activity-composition relations in molten silicates is one of the prerequisite to the development of thermodynamic models for these materials. Although great efforts have been put forward all over the world to determine the thermodynamic properties of molten silicates ([1] and reference therein), activity-composition models are not yet at hand to describe complex molten silicates belonging to natural or anthropogenic systems. By comparison of others major silicate melt components (Ca, Al, Si, Mg, Fe), thermodynamic properties of alkali metals (mainly Na and K) in molten silicates are poorly documented, despite their ubiquitous presence in multicomponent molten silicate and magmas and their prominent role on melt structure [1]. This is due to the lack of data describing their activity/composition relationships, because of the difficulty of performing experiments since alkalis become highly volatile at high temperature and/or at reducing redox conditions [2].

Alkalis are, indeed, often used in industry, as 'fluxes' in molten silicates or slags [3]. On Earth, alkali metals occurs in common rock-forming minerals [4], leading by partial melting to aluminosilicate magmas of which some are significantly enriched in sodium and potassium (up to $Na_2O + K_2O \approx 15$ wt%). Such high alkali concentrations can be also documented in extra-terrestrial materials, as for instance in some mm-sized partially-molten silicate droplets (i.e., chondrules) found in primitive meteorites formed during the birth of our solar system, 4568 Myr ago [5]. Even at minor concentration levels, it is well known that alkalis affect significantly the physicochemical properties of silicate melts, including solubility, diffusion, viscosity, etc. This is mainly due to the fact that alkalis are acting either as network modifying cations and/or as charge compensating cations, according to the melt composition.

Next to thermodynamic modelling of metal oxide–silica binary melts [1,6–8], several experimental attempts have been made to measure or control alkali-metal oxide activities in molten silicates at low pressure, such as EMF measurements in galvanic cells [9–12] or vaporization processes such as Knudsen effusion cells mass

* Corresponding author. Tel.: +33 3 83 59 48 76; fax: +33 3 83 51 17 98.
E-mail address: rmathieu@crpg.cnrs-nancy.fr (R. Mathieu).

0022-3093/$ - see front matter © 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.004

spectrometry [13–15]. While very accurate, these techniques are however difficult to undertake due to the long-time acquisition experiments. Other methods consist in equilibrating at high temperature molten silicates with alkali metal vapor pressure established by a reference system composed of simple alkali-silica binary melts or salts. For instance, Lewis et al. [16] used NaCl as a carrier to produce Na vapours, George et al. [17] fixed constant *K* vapor pressure by using a mixture of K_2CO_3 and graphite, Van Limpt et al. [18] used the evaporation of NaOH of the molten sodium-disilicate glasses, while O'Neill [19], Borisov et al. [20] and Rego et al. [21,22] operate with Na_2O–SiO_2 melt for fixing a Na metal vapor pressure. In the later designs, alkali evaporates from the source (or the reference reservoir) according to

$$NaO_{1/2}^{(source)} \rightarrow Na_{(g)} + 1/4O_2 \quad (1)$$

bathing the samples in alkali vapor, which dissolves in the molten silicate samples in agreement with

$$Na_{(g)} + 1/4O_2 \rightarrow NaO_{1/2}^{(sample)}. \quad (2)$$

At equilibrium conditions, the alkali-metal oxide activity in molten samples is fixed by the source according to

$$aNaO_{1/2}^{(sample)} = aNaO_{1/2}^{(source)}. \quad (3)$$

This method for controlling alkali-metal oxide activity in molten samples is very simple, and can be used to reduce alkali losses by volatilization from experimental charges in high-temperature experiments [20]. In practice however, significant changes in the composition of the reservoir (non-stoichiometric evaporation), thermal gradient between sample and reservoir, or changes in evaporation kinetic of the reservoir, or preferential condensation of Na atoms on the cold wall of the device may perclude the attainment of equilibrium in the furnace. This therefore indicates that the Na metal oxide activity in the samples is not the same than in the source [19]. In addition, all these methods, with the exception of the crucible supported loop technique [20], lead to extensive contamination of the furnace with alkalis, increasing the risk of memory effect from an experiment to the other.

To go around these problems, we have designed a new experimental device that is suitable for measuring the alkali metal activity in molten silicates with complex compositions in short-term experiments. This method consists in a thermochemical cell (closed system) allowing the equilibration of the alkali-metal oxide activity between a "reference melt" (i.e., the source) and a "working melt" (i.e., the samples) at controlled $aNaO_{1/2}$, oxygen fugacity, total pressure, and temperature. In the following we present the design and the potential of this thermochemical reactor.

2. Experimental

Our experimental strategy was lead by developing a very simple method for controlling alkali-metal oxide activity in molten silicates, easy to implement and able to control several parameters independently, i.e., melt sample composition, $aNaO_{1/2}$, fO_2, *T*. In agreement with Eqs. (1)–(3), this method consists in imposing an alkali metal vapor pressure in a closed system by controlled evaporation of Na_2O–$xSiO_2$ melt reservoir and equilibrating this vapor with the molten silicate samples of interest. By comparison of experiments carried out in regular furnaces, the drastic reduction of the working volume allows to minimize very efficiently the gradients (temperature, oxygen fugacity, etc.), ensuring a better control of alkali-metal oxide activity and a higher reactivity of the thermochemical cell.

The cell (Fig. 1) is constituted by a sealed silica tube of around 25–30 cm^3 ($Ø_{ext}$ = 22 mm, $h \approx 120$ mm) containing several components that fix the thermochemical parameters of the system. The Na vapor partial pressure is imposed by around 2 g of Na_2O–$xSiO_2$ source melt (with $1 < x < 4$) of known $aNaO_{1/2}$ located in a platinum crucible (Ø = 16 mm, h = 20 mm), shut by a platinum lid. This crucible is large enough to avoid any wetting of the Na_2O–$xSiO_2$ source melt on the platinum wall (no creep). The glass samples to be studied are suspended in the reactor from the lid using the Pt wire loop technique (Fig. 1). Depending on the experimental purpose, several glass bead samples can be suspended simultaneously above the reference melt. The Pt crucible hosting the source and the sample constitute the reactor of the cell. The oxygen fugacity in the device is controlled by a solid M/M_xO_y buffer (M = Metallic element; Ni/NiO, Co/CoO or Fe/FeO in this study) incorporated below the reference reservoir either at the bottom of the silica tube or in an alumina crucible to prevent reactions with the silica tube and to avoid alloying between the solid buffer with the platinum crucible (Fig. 1). This silica tube is then evacuated and directly sealed under vacuum and sealed. Direct measurements show that the residual pressures inside the thermochemical cell never exceed $P_{total} < 10^{-6}$ bar at room temperature.

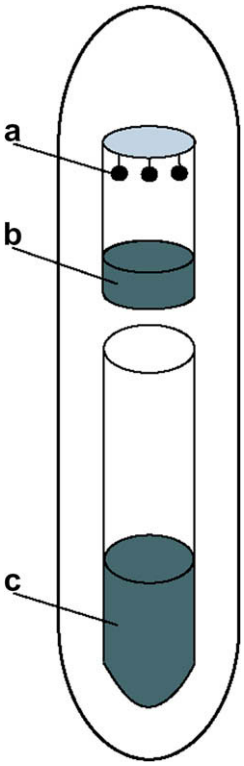


Fig. 1. Scheme of the thermochemical cell for controlling alkali-metal oxide activity in silicate melts. We used a closed system device constituted by an evacuated sealed silica tube, containing the Na(g) reactor [(a) + (b)] and a solid buffer to control the oxygen fugacity in the cell. (a) Samples suspended at the platinum lid of the reactor by the wire loop techniques. (b) Semi-closed Pt crucible containing 2 g of Na_2O–$2SiO_2$ reference melt (source) and constituting the reactor, (c) silica crucible containing around 5 g of Ni/NiO oxygen buffer. An alumina spacer avoids contacts between the metallic/oxide buffer with the platinum reactor. See text for detailed explanation.

When prepared, the silica tube is introduced in a muffle furnace at the dwell temperature on an alumina support for maintaining vertical the cell. Preliminary temperature measurements in the device near the reactor reveals that despite the existence of a thermal gradient on the cell ($\approx$3 °C cm^{-1}), gradients inside the reactor (20 mm high) are relatively small due to the ability of the alumina of the support and the platinum of the crucible to homogenize the temperature, and that temperature uncertainty do not exceed ±5 °C. Assuming that the reference melt in the reactor is large

enough by comparison to the molten samples, this device will ensure that, at thermodynamic equilibrium, the $aNaO_{1/2}$ in the sample will be the same than in the reference melt according to Eq. (3). After the run, the silica tube is removed from the furnace and directly dived into cold water for quenching. The cooling rate is estimated to be 50 °C/s for the first 10 s of the quenching. Each part of the reactor is weighed before and after experiment in order to look for potential leaks. Special attention, by careful observation and analyses, is paid onto the Na_2O–$xSiO_2$ melt reservoir and the melt drop holder. Finally, the presence of both metal and oxide phases in the solid buffer after each run is checked by optical microscopy observation and X-ray diffraction.

Na_2O–$xSiO_2$ reference glasses and sodium-free silicate glasses were obtained by mixing up reagent grade oxides (SiO_2, and Al_2O_3) and carbonates ($MgCO_3$, $CaCO_3$, Na_2CO_3) in the adequate proportions and finely ground in an agate mortar. After decarbonation, the mixtures were fused in argon atmosphere at 1400 °C for 8 h and quenched. The resulting glasses were finely ground and aliquots of these powders were used as the starting material for experimental runs. Because of potential hydration, the Na_2O–$xSiO_2$ reference glasses are stored in an oven.

The glass compositions were determined using a CAMECA SX100 electron microprobe at the Université Henri Poincaré, Nancy-Université (France). The main difficulty, when analysing glasses with high alkali metal contents (and especially Na), is to determine the sodium content with accuracy and with limited sodium volatilization during measurement. From our experience, the optimized conditions for the analysis of homogeneous glasses are an acceleration voltage of 25 kV, a beam intensity of 8 nA, an electron beam size of 10 μm. The counting times on peaks and backgrounds are (6 s, 3 s) and (10 s, 5 s) for Na and Ca, Mg, Al, Si respectively. Sodium is always analyzed first in order to limit its volatilization during the analysis. Each glass composition is determined by a mean of 5–10 individual analyses.

3. Tests and results

The quality and reliability of the reactor have been tested at 1350 °C using CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2 (CMAS) glass composition and a Na_2O–$2SiO_2$ melt for the Na source. The selected CMAS composition (Table 1) is the 1 atm anorthite–diopside eutectic composition (EDiAn), frequently used in the literature as a proxy of basaltic magmas. To ascertain the attainment of equilibrium conditions, experiments were performed as a function of time, composition and oxygen fugacity. At the end of each run, the reference glass composition and the oxygen fugacity solid buffer were systematically checked (see above).

A first set of experiments were performed at 1350 °C to evaluate the time necessary to reach gas-silicate melt equilibrium in the reactor. Because of the potential influence of oxygen fugacity, these tests were performed using a Ni/NiO solid buffer for duration varying from 1 to 100 h. Around 5 g of Ni/NiO solid buffer is used per experiment with a molar ratio of 5 Ni for 1NiO. For this specific set of experiments, 1–2 samples of 20 mg each (Ø = 1–2 mm) were suspended simultaneously above the Na_2O–$2SiO_2$ source melt. Results show that Na_2O contents of the EDiAn melt increase rapidly with the exposure time and reached a steady state at a value of $Na_2O \approx 12.66 \pm 0.22$ (1σ) wt% (Fig. 2). Even at short run duration (i.e., few hours), Na_2O contents of the glass are within uncertainty homogeneous with no profile from rim to core, consistent with the fast diffusivity of Na in molten silicates [2], or to a lesser extent, with the existence of possible convection in the loop [21]. After each experiments, Si/Mg and Ca/Al ratio remain the same in all the studied glass samples indicating that (i) Na entering the melt from the gas phase simply dilutes the Na-free primordial composition (Table 1), (ii) SiO entering from the gas phase, if any, is negligible see also [20], and (iii) no direct contamination from the Na_2O–$2SiO_2$ melt source have occurred. Because the melt source is quenched in the same time of the samples, this protocol allows also to control the source composition. It is important to notice that the sodium contents of the Na_2O–$2SiO_2$ melt source remains constant within uncertainty in all runs, whatever the exposure time, suggesting that the source buffers efficiently the reactor. Several other duplicate experiments (Fig. 2) were also performed and show almost exactly the same trend with an identical Na_2O saturation level indicating that in our design, $Na_{(g)}$ equilibration for EDiAn melt seems to be completed after around 48 h, with a mean value of $Na_2O = 12.53 \pm 0.22$ (1σ) wt% ($n = 4$).

In order to check the efficiency of our device in controlling the sodium partial pressure, a set of reversal experiments was carried out using the EDiAn composition doped with 25 Na_2O wt% (EDiAn25; Table 1) in the same experimental conditions. Sodium contents of the corresponding quenched glasses reveals a net decrease with the exposure time and, after 40–50 h, a levelling off at $Na_2O = 12.49 \pm 0.49$ (1σ) wt% ($n = 5$; Fig. 2), a value almost indistinguishable within uncertainty of sodium contents obtained in the formal experiments.

Finally, a last series of Na solubility experiments in the EDiAn melt were performed at 1350 °C with the same $Na_{(g)}$ source but at different oxygen fugacities (Co/CoO and Fe/FeO), by changing the solid buffer in the evacuated thermochemical cell (Fig. 3). From Ni/NiO to Fe/FeO, the total range of oxygen fugacity covered by this study is around 10 log unit of oxygen fugacity at 1350 °C. Irrespective of these redox variations, one can see that Na_2O contents of the

Table 1
(i) Starting glass compositions (italic) in wt% used in this study and (ii) experimental conditions of selected normal and reversal experiments and resulting glass compositions in wt%

Run	Time (h)	T (°C)	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Ca/Al	Mg/Si
EDiAn	0	1400	0.09 (0.01)	10.84 (0.24)	16.25 (0.28)	53.12 (0.95)	21.10 (0.66)	1.32	0.33
EDiAn-A17	5	1350	9.00 (0.18)	9.82(0.05)	14.06 (0.12)	46.81 (0.56)	20.32 (0.10)	1.31	0.31
EDiAn-A12	15	1350	10.61 (0.22)	9.61 (0.22)	13.78 (0.02)	46.08 (0.27)	19.91 (0.14)	1.31	0.31
ADiAn-A18	24	1350	11.48 (0.46)	9.48 (0.18)	13.90 (0.25)	45.11 (0.75)	20.03 (0.15)	1.31	0.31
EDiAn-A15	48	1350	12.59 (0.27)	9.53 (0.07)	13.55 (0.15)	44.91 (0.48)	19.42 (0.11)	1.30	0.32
EDiAn-A20	72	1350	12.75 (0.16)	9.62 (0.20)	14.04 (0.13)	44.20 (0.49)	19.39 (0.15)	1.28	0.32
EDiAn-A22	97	1350	12.64 (0.22)	9.81 (0.15)	13.67 (0.08)	44.40 (0.63)	19.46 (0.04)	1.29	0.33
EDiAn25	0	1300	24.23 (0.19)	8.45 (0.21)	11.76 (0.09)	38.66 (0.55)	16.89 (0.20)	1.30	0.33
EDiAn25-A26	1	1350	17.12 (0.36)	9.43 (0.36)	13.31 (0.27)	41.40 (1.24)	18.72 (0.56)	1.28	0.34
EDiAn25-A35	20	1350	13.32 (0.17)	9.53 (0.17)	13.90 (0.09)	43.78 (0.67)	19.46 (0.19)	1.28	0.32
EDiAn25-A32	73	1350	12.86 (0.38)	9.59 (0.11)	13.98 (0.06)	44.16 (0.36)	19.40 (0.08)	1.26	0.32
EDiAn25-A33	100	1350	12.92 (0.20)	9.67 (0.09)	14.03 (0.12)	43.93 (0.54)	19.41 (0.17)	1.28	0.33

EDiAn stands for the diopside–anorthite eutectic in the CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2 system. EDiAn25, same composition enriched by around 25 wt% Na_2O.
Glass compositions are means of around 10 electron microprobe analyses. Values in parentheses correspond to one standard deviation. See text for explanation.

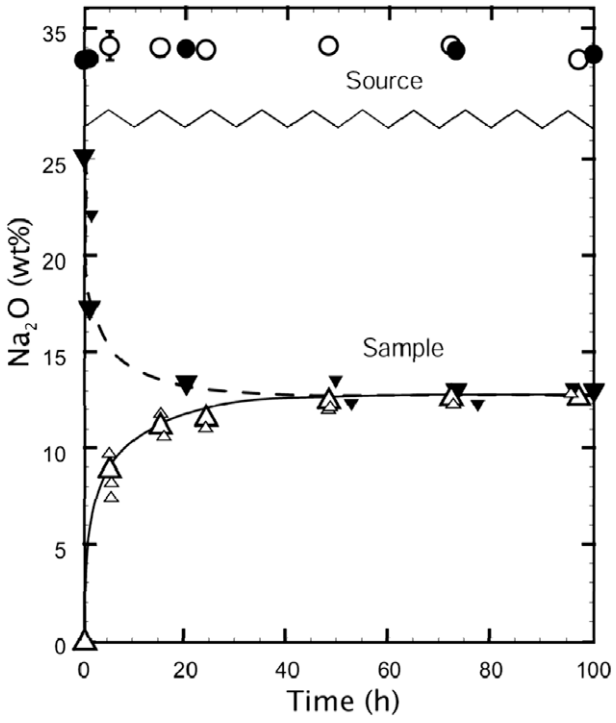


Fig. 2. Mean Na_2O (wt%) contents vs time (h) (i) for EDiAn glass samples (large empty triangles; Table 1) exposed to a Na_2O–$2SiO_2$ reference melt at 1350 °C and NNO buffer, (ii) for reversal experiments with EDiAn25 glass samples (large filled triangles; Table 1) exposed to a Na_2O–$2SiO_2$ reference melt at 1350 °C and NNO buffer. Small empty and filled triangles correspond to results of other duplicate experiments not shown in Table 1. Empty and filled circles stand for mean Na_2O (wt%) contents the Na_2O–$2SiO_2$ source for regular and reversal runs, respectively. Error bars indicate one standard deviation of 5–10 analyses. For some experiments, error bars are less than the size of the symbols. It is worth noticing that the Na_2O–$2SiO_2$ reference melt shows within errors bars a constant composition for all run durations. Exposed to the same conditions, the Na-bearing EDiAn25 glasses show a rapid decrease of the Na_2O contents with the exposure time and a leveling off at a value similar ($Na_2O \approx 12.50$ wt%.) to those measured with Na-free EDiAn starting composition. See text for detailed comments.

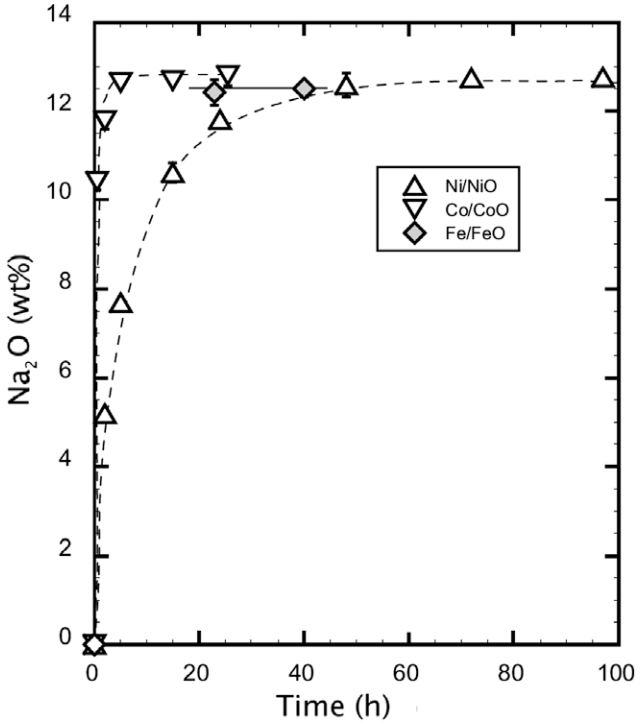


Fig. 3. Mean Na_2O (wt%) contents vs time (h) for EDiAn glass samples exposed to the Na_2O–$2SiO_2$ reference melt at 1350 °C and different oxygen fugacity conditions. Ni/NiO solid buffer (triangles), Co/CoO solid buffer (upside down triangles) and Fe/FeO solid buffer (dashed diamonds). For some experiments, error bars are less than the size of the symbols. See text for explanations.

EDiAn melt increase very rapidly with the exposure time, reaching the same steady state value, i.e., $Na_2O \approx 12.54 \pm 0.21$ (1σ) wt% ($n = 8$) than at the Ni/NiO conditions (Fig. 3), within uncertainty. The fact that the attainment of equilibrium is faster in Co/CoO and Fe/FeO redox conditions than at Ni/NiO, is consistent with an increase in the rate of Na evaporation with decreasing fO_2 [2,17,22,23]. Similar results of sodium solubility were also obtained in redox conditions closed to the Na/Na_2O buffer (few log units below Ni/NiO), by the removal of solid buffers from the evacuated thermochemical cell. In spite of this influence on the kinetics of the Na entering into the molten silicate samples, no effect of oxygen fugacity is however observed on the equilibration value which, within uncertainty, is the same in all the imposed redox conditions. Accordingly, because fO_2 cancels out between the evaporation of $Na_{(g)}$, from the source, i.e., reaction 1, and the condensation of $Na_{(g)}$ in the sample, i.e., reaction 2, it is suggested that the observed steady state correspond to the equilibrium between the Na_2O–$2SiO_2$ melt source and the EDiAn melt sample.

By taking into account all experiments, including reversal ones, in which equilibrium is ascertained ($n = 17$), we thus proposed a sodium concentration of $Na_2O = 12.59 \pm 0.24$ (1σ) wt% for the EDiAn melt equilibrated at 1350 °C with a Na_2O–$2SiO_2$ melt source.

4. Solubility and activity in molten silicates

The equilibrium value being determined, it is thus possible to calculate both the sodium solubility and activity in the EDiAn melt. Because the dominant Na species in the gas phase is monoatomic, i.e., see reaction 1, the solubility of sodium is calculated according to the following equation:

$$S_{Na}(\text{mol g}^{-1}\text{ atm}^{-1}) = [\text{Na}](\text{mol g}^{-1})/\text{PNa}_{(g)}(\text{atm}) \quad (4)$$

with

$$[\text{Na}]\ (\text{mol g}^{-1}) = 2 \cdot \text{Na}_2\text{O}\ (\text{wt\%})/100 \cdot \text{M}_{\text{Na}_2\text{O}}\ (\text{g mol}^{-1}). \quad (5)$$

The evaluation of $PNa_{(g)}$ in the device is derived from Knudsen cell mass spectrometric partial pressure data of sodium on a Na_2O–$2SiO_2$ melt source considering the congruent dissociative vaporization of reaction 1. While several data concerning the sodium partial pressure of a Na_2O–$xSiO_2$ liquid over large temperature range are available in the literature [13,22–24], we used here as an example the data of Piacente and Matousek [24] that suggest the following equation for the dependence of sodium partial pressure of a Na_2O–$2SiO_2$ liquid over the temperature range of 1278–1553 K:

$$\log \text{PNa}_{(g)} = 4.960(\pm 0.099) - 14940(\pm 140)/T\ (\text{atm}). \quad (6)$$

The calculated sodium solubility in the EDiAn melt is $S_{Na} = 72.6$ [44; 121] (mol g^{-1} atm^{-1}) assuming that the Na_2O–$2SiO_2$ liquid imposed a partial pressure of $PNa_{(g)} = 5.68$ [3.47; 9.29] $\times 10^{-5}$ (atm) at 1350 °C. The significant standard deviation is mainly due to the uncertainties of $PNa_{(g)}$ of the Na_2O–$2SiO_2$ source liquid and the effect of ±5 °C temperature on this partial pressure. More work clearly need to be done in order to improve the quantification of the vapor pressures above Na_2O–$2SiO_2$ liquid at high temperature [13,14], and hence, our accuracy on the sodium solubility in molten silicates.

Owing to the attainment of equilibrium conditions in the reactor, the activities of sodium in the samples are the same than the one in the reservoir according to the following equations:

$$a\text{NaO}_{1/2}^{(\text{sample})} = a\text{NaO}_{1/2}^{(\text{source})},$$

$$a\mathrm{NaO}_{1/2}^{(\mathrm{sample})} = X\mathrm{NaO}_{1/2}^{(\mathrm{sample})} \cdot \gamma\mathrm{NaO}_{1/2}^{(\mathrm{sample})},$$

$$\gamma\mathrm{NaO}_{1/2}^{(\mathrm{sample})} = a\mathrm{NaO}_{1/2}^{(\mathrm{source})} / X\mathrm{NaO}_{1/2}^{(\mathrm{sample})}.$$

Because $\mathrm{Na_2O_{melt}} = 2\ \mathrm{NaO_{1/2melt}}$, the $\gamma\mathrm{NaO}_{1/2}$ activity coefficient can be easily determined from

$$a\mathrm{Na_2O} = (a\mathrm{NaO}_{1/2})^2 = (X\mathrm{NaO}_{1/2} \cdot \gamma\mathrm{NaO}_{1/2})^2.$$

From the sodium-metal oxide activity data obtained by EMF measurements in galvanic cells on the binary $\mathrm{Na_2O–SiO_2}$ melt system [10], a value of $-\log(a\mathrm{Na_2O}) = 7.04 \pm 0.20$ is determined for the $\mathrm{Na_2O–2SiO_2}$ reference melt at $T = 1350\ ^\circ\mathrm{C}$. With the above equations and the sodium molar fraction at equilibrium, we compute at 1350 °C a value of

$$\gamma\mathrm{Na_2O}^{(\mathrm{EDiAn})} = 1.03308 \times 10^{-6} \pm 1.824 \times 10^{-8},$$

$$\gamma\mathrm{NaO}_{1/2}^{(\mathrm{EDiAn})} = 1.01652 \times 10^{-3} \pm 8.974 \times 10^{-6}$$

for the absolute activity coefficient of the EDiAn melt. Consistent with an extremely large negative deviation from Raoult's law [9,10,13,14], these data are in addition consistent with those obtained by Rego et al. [23] in a $\mathrm{CaO–MgO–SiO_2}$ system.

5. Conclusion

The proposed thermochemical cell method allows to impose a sodium-metal oxide activity in molten silicates and to determine sodium solubility up to 1400 °C if silica tubes are used as confining media. This method allows controlling sodium-metal oxide activity simultaneously in several different molten silicates and is very easy to implement to other alkali elements.

In addition, the closed system approach prevents the systematic drifts of the composition of the melt source by incongruent evaporation as it is observed in other designs using $\mathrm{Na_2O}$–$x\mathrm{SiO_2}$ melt as a $\mathrm{Na_{(g)}}$ carrier [19–23]. We notice for instance that, due to such changes in composition from the nominal stoichiometry of the melt source, O'Neill [19] determined only relative values for $\gamma\mathrm{NaO}_{1/2}$ activity coefficients in their silicate melts and, Van Limpt et al. [18] and Borisov et al. [20] were obliged to deal with very short duration experiments, e.g. merely few hours. By comparison with others techniques, our design is therefore more reliable in controlling the sodium-metal oxide activity or in avoiding Na loss in molten silicates at high temperature over relative long period of time interval (≈100 h).

Nevertheless, this technique has some limits that concern (i) the better determination of the gas speciation and their partial pressures inside the reactor, (ii) the use of a silica tube as confining media, limiting the maximum temperature at 1400 °C, and (iii) the possible reactivity of the silica tube at very long run duration (>100 h). Despite these few limitations, this method is particularly suitable to avoid Na loss in molten silicates at high temperature, to determine activity-composition relations and to establish a consistent thermodynamic data base in complex molten silicates.

Acknowledgments

We would like particularly to thank J. Ravaux and S. Mathieu for technical assistance with electron microprobe at the Service d'Analyses of the Université Henri Poincaré, Nancy. We would also like to acknowledge a anonymous reviewer for its critical and thorough reviews which helped improve the clarity of the manuscript. This work was financially supported by the ANR grant: ActiMelt project no BLAN06-3_134633. This is contribution CRPG no 1937.

References

[1] B. Mysen, P. Richet, Properties and Structure Development in Geochemistry, Elsevier, 2005. p. 560.
[2] A. Tsuchiyama, H. Nagahara, I. Hushiro, Geochim. Cosmochim. Acta 45 (1981) 1357.
[3] E.F. Osborn, A. Muan, Amer. Ceram. Soc. (1960).
[4] J. le Bas, R.W. Le Maitre, A. Streckeisen, B. Zanettin, IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks, J. Pet. 27 (1986) 745.
[5] G. Libourel, A.N. Krot, L. Tissandier, Earth Planet Sci. Lett. 251 (2006) 232.
[6] A.D. Pelton, P. Wu, J. Non-Cryst. Solids 253 (1999) 178.
[7] A. Romero-Serrano, C. Gomez-Yanez, M. Hallen-Lopez, J. Araujo-Osorio, J. Am. Ceram. Soc 88 (2005) 141.
[8] E.N. Plotnikov, V.L. Stolyarova, Glass Phys. Chem. 31 (2005) 763.
[9] D.A. Neudorf, J.F. Elliott, Metall. Trans. B 11B (1980) 607.
[10] S. Yamagushi, A. Imai, K.S. Goto, J. Jpn. Inst. Met. 45 (1983) 736.
[11] S.S. Kim, T.H. Sanders, J. Am. Ceram. Soc 74 (2004) 1833.
[12] S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin, M.J. Toplis, P. Berthod, M. Vilasi, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 3001.
[13] A.I. Zaitsev, N.E. Shelkova, N.P. Lyakishev, B.M. Mogutnov, Phys. Chem. 1 (1999) 1899.
[14] A.I. Zaitsev, N.E. Shelkova, B.M. Mogutnov, Inorg. Mater. 36 (2000) 529.
[15] V.L. Stolyarova, Glass Phys. Chem. 27 (2001) 3.
[16] R.D. Lewis, G. Lofgren, H. Franzen, K.E. Windom, Meteor. Planet. Sci. 28 (1993) 622.
[17] P. Georges, G. Libourel, E. Deloule, Meteor. Planet. Sci. 35 (2000) 1183.
[18] H. Van Limpt, R. Beerkens, O. Verheijen, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 3446.
[19] H.S.C. O'Neill, Am. Mineral. 90 (2005) 497.
[20] A. Borisov, Y. Lahaye, H. Palme, Am. Mineral. 91 (2006) 762.
[21] A. Borisov, Mineral. Petrol. 71 (2001) 87.
[22] D.N. Rego, G.K. Sigworth, W.O. Philbrook, Metall. Trans. B 16b (1985) 313.
[23] D.N. Rego, G.K. Sigworth, W.O. Philbrook, Metall. Trans. B 19b (1988) 655.
[24] V. Piacente, J. Matousek, Silikaty 4 (1973) 269.

II.7.2. Compléments à l'article

II.7.2.1 Vérification et mesure électrochimique

Afin de vérifier l'égalité des activités entre la source et les échantillons, nous avons mesuré par électrochimie (Neudorf et Elliot, 1980 ; Yamuguchi et *al*, 1983 ; Pak et *al*, 1989 ; Kim et *al*, 2004; Abdelouhab, 2005 ; Abdelouhab et *al*, 2008) l'activité en Na_2O du silicate fondu de référence, EDiAn, dopée à 12.5 wt% de Na_2O, la valeur d'équilibre obtenue précédemment.

L'enregistrement de la différence de potentiel mesurée avec deux électrodes de platine entre le verre référence Na_2O-$2SiO_2$ et le verre EDiAn dopé à 12.5 wt% de Na_2O est présenté sur la figure II.10. Afin de stabiliser la différence de potentiel, le temps de maintien en température a été fixé à 1 heure. Les résultats de la figure II.10 montrent que le système est relativement instable à haute température. Cela est du à la volatilisation du Na_2O, et à la dissolution de l'alumine β dans les verres. Les compositions ont été analysées avant et après expérience sans qu'une évolution significative soit observée. Deux séries de mesure ont été réalisées avec les cycles de températures suivant : 1200°C, 1225°C, 1250°C, 1275°C, 1300°C et 1325°C.

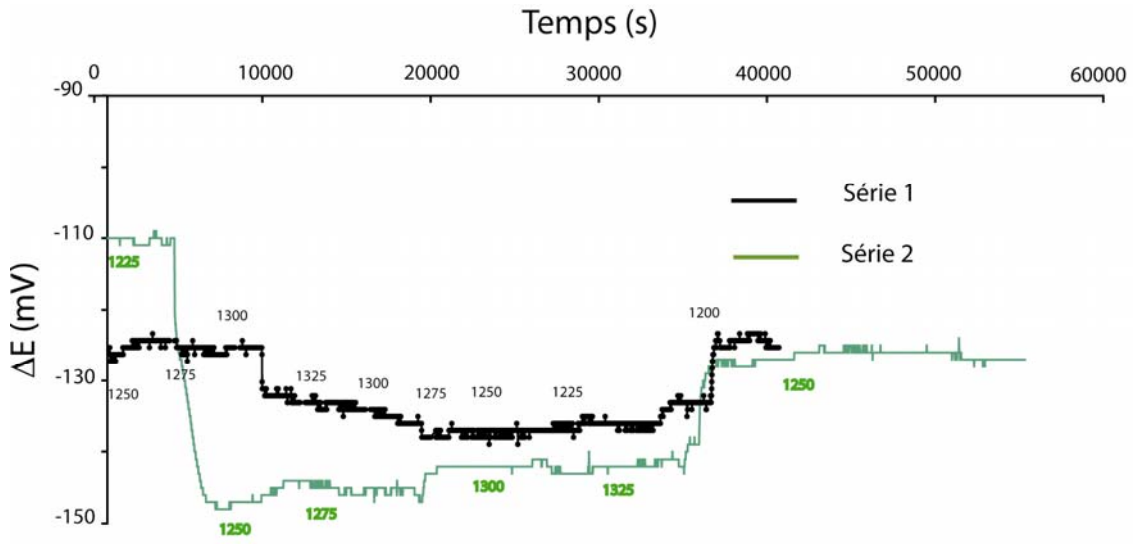


Figure II. 10: Evolution de la différence de potentiel mesurée aux bornes des électrodes de platine, en fonction du temps, pour différents paliers de températures

Le verre référence, de type Na_2O-$2SiO_2$, utilisé pour les mesures de différences de potentiels est celui décrit par Abdelouhab (2005) et Abdelouhab et *al* (2008). Pour chaque température, la valeur moyenne de l'activité, obtenue à partir des 2 séries d' expériences, a été déterminée et reportée en fonction de l'inverse de la température (figure II.11). Les données de la littérature pour le binaire Na_2O-$2SiO_2$ obtenues par différentes méthodes, y compris les méthodes

électrochimiques, pour des températures variant de 900°C à 1500°C ont été reportées dans cette figure. La variabilité de l'activité pour une température s'explique par la diversité des méthodes utilisées, l'absence d'inter calibration. Néanmoins les activités obtenues dans nos expériences sont très comparables aux données de la littérature.

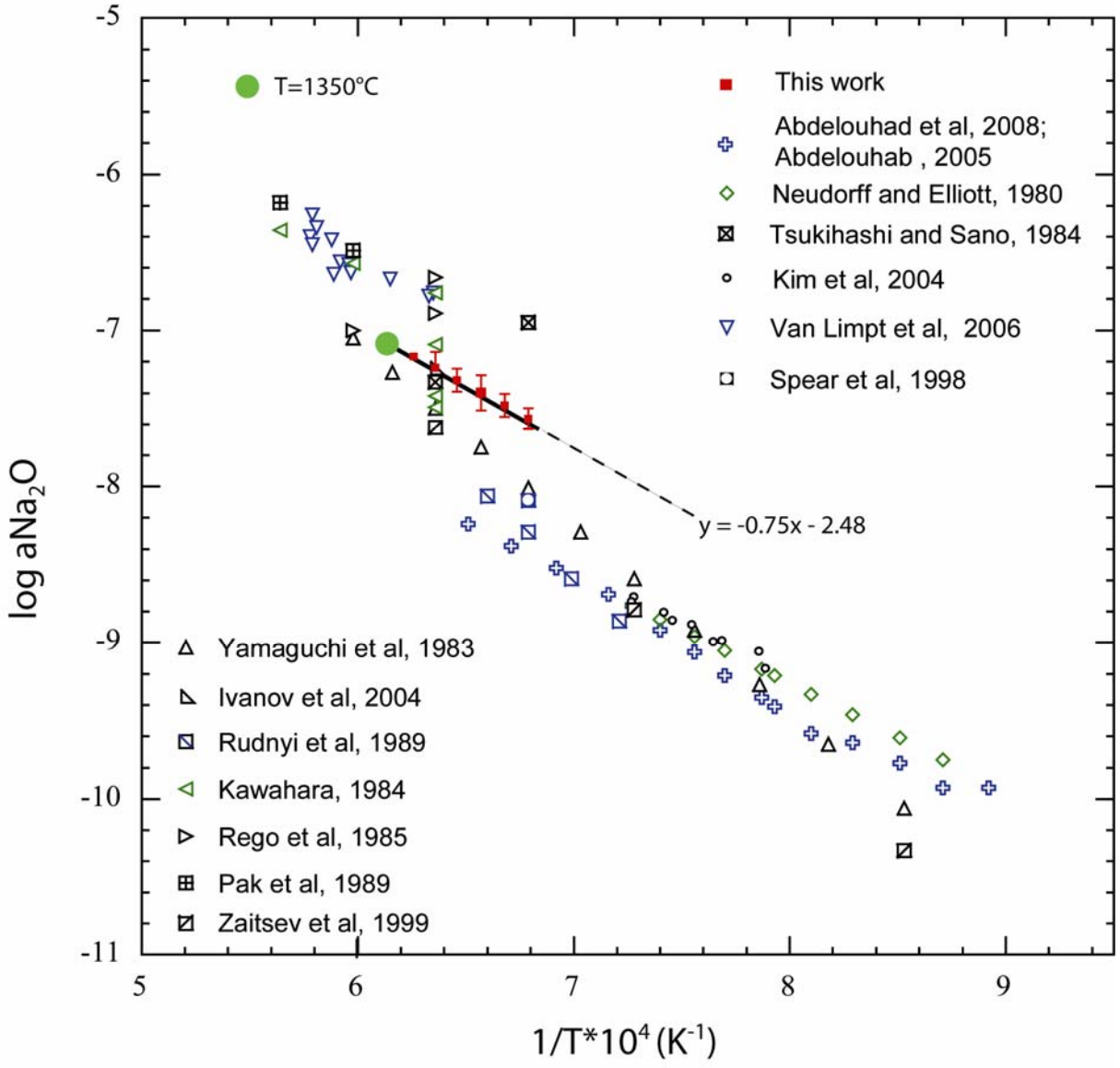


Figure II. 11: Evolution de l'activité en Na_2O pour le binaire Na_2O-$2SiO_2$ et pour l'EDiAn dopé à 12,5 wt% de Na_2O en fonction de la température.

Le comportement ahrénien ((Neudorf et Elliot, 1980 ; Yamuguchi et *al*, 1983 ; Pak et *al*, 1989 ; Kim et *al*, 2004; Abdelouhab, 2005 ; Abdelouhab et *al*, 2008) de l'activité, en fonction de la température permet d'extrapoler à plus haute température l'équation obtenue. Ainsi, il est possible de déterminer l'activité en Na_2O dans l'EDiAn dopé à 12.5 wt% de Na_2O: log (aNa_2O)= -7.10 (+/- 0.15). La valeur imposée par la source NS2, à 1350°C est log (aNa_2O)= -6.87 (+/- 0.10) (voir figure II.4). Les deux valeurs étant très proches, nous pouvons en conclure de l'égalité des activités entre

la source et les échantillons. Pour conclure ces expériences d'électrochimie permettent de valider par des mesures in-situ, le réacteur expérimental.

II.7.2.2 PNa dans le réacteur

Comme nous l'avons vu, un des intérêts de ce protocole est de pouvoir imposer l'activité aNa_2O et une PNa à des échantillons, avec un contrôle de la PO_2. Dans l'article, la PNa a été déterminée avec les travaux de Piacente et Matousek (1973). Néanmoins, pour la suite, nous nous proposons de déterminer la PNa dans le réacteur pour n'importe quelles températures et fugacités en oxygène et n'importe quel tampon sodique utilisé.

Pour l'équation (II.1), nous rappelons que :

$$K_{eq} = PNa^2 . PO_2^{1/2} / aNa_2O \qquad (II.15)$$

Na(g) et O_2(g) sont les phases prépondérantes dans le réacteur (Witthohn, 1999; Zaistev et al, 1999, 2000; Mueller et al, 2004; Willenborg et al, 2003 et 2006).

La PO_2 est déterminée grâce au logiciel HSC Chemestry$^{@}$ (figure II.2). Les activités en Na_2O des sources sont déterminées suivant les équations données dans la figure II.4. La constant K_{eq3} peut être évaluée en utilisant les différentes bases de données de la littérature (Thermodata$^{@}$, HSC Chemestry$^{@}$, FactSage$^{@}$, …..) (tableau II.2). Pour chaque température, les constantes de réactions sont relativement proches. Pour la suite de l'étude, nous utiliserons la base de données FactSage$^{@}$, qui présente des valeurs intermédiaires par rapport aux deux autres bases.

T(°C)	K (Factsage@)	K (HSC Chemestry@)	K (Thermodata@)
1100	2.66E-08	2.45E-08	
1150	1.39E-07	1.41E-07	
1200	6.42E-07	6.53E-07	6.15E-07
1250	2.67E-06	2.72E-06	2.57E-06
1300	1.01E-05	1.03E-05	9.72E-06
1350	3.50E-05	3.57E-05	3.38E-05
1400	1.12E-04	1.14E-04	1.08E-04
1450	3.33E-04	3.41E-04	3.23E-04
1500	9.29E-04	9.51E-04	9.03E-04

Tableau II.2: Valeur de la constante de la réaction (III.1) suivant différents logiciels thermodynamiques

La valeur imposée par la source NS2, à 1350°C est log (aNa_2O)= -6.87 (+/- 0.10),

connaissant la constante d'équilibre, il est possible de déterminer la PNa imposée dans le réacteur: PNa = $1.1*10^{-4}$ (+/- $1.1*10^{-7}$) atm.

Pour la suite de l'étude, la composition EDiAn a été utilisée systématiquement à chaque expérience comme référence interne et externe. Comme nous avons vu dans ce chapitre, l'utilisation de différents binaires dans le système Na_2O-SiO_2 permet d'obtenir une grande gamme de pression partielle. Dans le tableau II.3, sont récapitulées les différentes sources utilisées au cours de cette étude et la température d'utilisation correspondante. Avec ces sources sont données également, les activités en Na_2O imposées par les sources, ainsi que les pressions partielles en sodium dans le réacteur. La majorité des expériences sera effectuée à une température de 1400°C, et quelques expériences à plus basses températures (1250°C). Enfin, pour toutes les expériences, nous avons utilisé le tampon Ni/NiO. A 1400°C, la gamme d'activité imposée varie de $2.34*10^{-09}$ à $4.83*10^{-06}$ soit 3 unités-log, et la gamme de pression partielle en sodium varie de $1.22*10^{-05}$ à $2.59*10^{-04}$ atm .

Source	T(°C)	xNa_2O	log(aNa_2O)	aNa_2O	tampon fO_2	PO_2 (atm)	PNa (atm)
Na_2O-SiO_2	1400	45.45	-5.32 (0.38)	$4.83*10^{-06}$ ($6.02*10^{-08}$)	Ni/NiO	$2.11*10^{-06}$ ($2*10^{-06}$)	$5.99*10^{-04}$ ($5.37*10^{-06}$)
Na_2O-2SiO_2	1400	33.34	-6.68 (0.28)	$2.11*10^{-07}$ ($3.10*10^{-09}$)	Ni/NiO	$2.11*10^{-06}$ ($2.32*10^{-08}$)	$1.25*10^{-04}$ ($1.23*10^{-06}$)
					Co/CoO	$5.41*10^{-08}$ ($5.95*10^{-10}$)	$3.13*10^{-04}$ ($3.09*10^{-06}$)
					Fe/FeO	$2.06*10^{-10}$ ($2.27*10^{-12}$)	$1.23*10^{-03}$ ($1.24*10^{-05}$)
Na_2O-2SiO_2	1250	33.34	-7.39 (0.30)	$4.07*10^{-08}$ ($2.10*10^{-10}$)	Ni/NiO	$7.80*10^{-08}$ ($8.58*10^{-10}$)	$5.50*10^{-06}$ ($2.86*10^{-07}$)
Na_2O-3.5SiO_2	1400	22.22	-7.92 (0.37)	$1.19*10^{-08}$ ($7.05*10^{-11}$)	Ni/NiO	$2.11*10^{-06}$ ($2.32*10^{-08}$)	$2.97*10^{-05}$ ($1.69*10^{-07}$)
Na_2O-8SiO_2	1400	10.6	-8.63 (0.30)	$2.34*10^{-09}$ ($3.10*10^{-11}$)	Ni/NiO	$2.11*10^{-06}$ ($2.32*10^{-08}$)	$1.32*10^{-05}$ ($1.21*10^{-07}$)

Tableau II.3 : Récapitulatif des tampons sodiques utilisés, des températures étudiées, et des gammes d'activités en Na_2O et des pressions partielles étudiées. L'erreur à 2-sigma est également donnée.

Ces sources ont été utilisées dans différentes séries d'expériences. L'ensemble des résultats obtenus sur l'EDiAn sont présentés en annexe 7 à 11 pour les tampons : Na_2O-2SiO_2 à 1400°C, Na_2O-3.5SiO_2 à 1400°C, Na_2O-2SiO_2 à 1250°C, Na_2O-SiO_2 à 1400°C, Na_2O-8SiO_2 à 1400°C respectivement. Au regard de l'ensemble de ces résultats, l'analyse des compositions EDiAn après équilibre montre une variabilité entre chaque expérience. Ces variations suggèrent des variations de la pression partielle en sodium dans le réacteur entre chaque expérience. Rego et al (1988) et Mathieu et al (2008) ont montré que ces variations peuvent être expliquées par de faibles variations

de la composition de la source, et/ou de différences dans les pressions résiduelles dans l'ampoule de silice. Le tableau II.4 présente le récapitulatif de ces résultats.

Source	nombre d'expérience	T(°C)	EDiAn
			Na_2O (wt%)
Na_2O-3.5SiO_2	8	1400	8.07 (0.37)
Na_2O-2SiO_2	43	1400	12.35 (0.32)
Na_2O-2SiO_2	9	1250	11.64 (0.19)
Na_2O-SiO_2	5	1400	22.1 (1.2)
Na_2O-8SiO_2	3	1400	6.21 (0.14)

Tableau II.4 : Concentrations en Na_2O dans la composition EDiAn sous différents sources Na_2O-xSiO_2.

L'intêret d'avoir utilisé sytématiquement cette composition EDiAn est donc d'avoir une sonde in situ de la PNa. En utilisant ces résulats, la PNa en fonction de la teneur en Na_2O dans la composition EDiAn a été reportée dans la figure II.12.

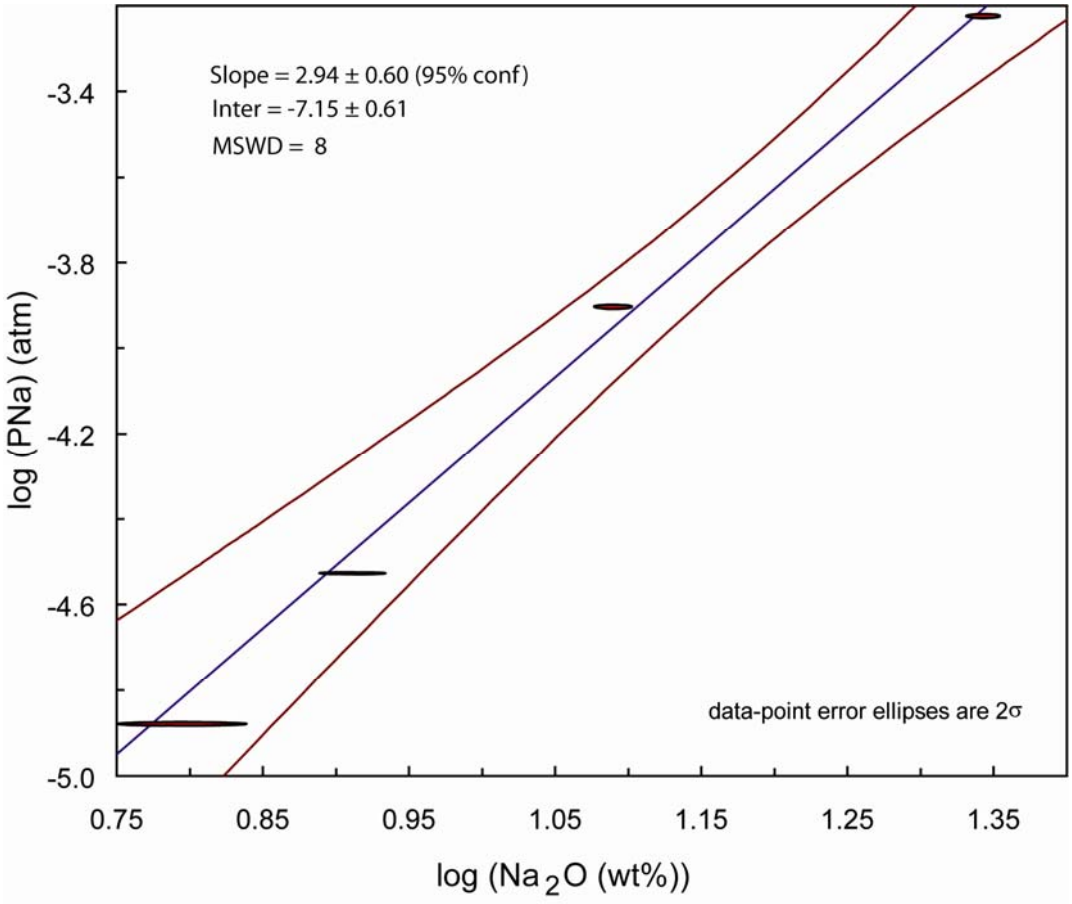


Figure II.12 : logPNa) versus log(Na_2O(wt%)), à 1400°C, dans la composition EDiAn. Les ellipses correspondent à des erreurs standards à 2-sigma.

Une relation linéaire est observable. Pour la suite de l'étude, nous utiliserons une correction sur la PNa, pour les expériences avec les tampons NS, NS2, NS3.5 et NS8, à 1400°C, suivant l'équation:

$$\log(PNa)\ (atm) = 2.94\ (\pm\ 0.60)^{*}\ \log(Na_2O_{EDiAn}\ (wt\%)) - 7.15\ (\pm\ 0.61) \qquad (II.18)$$

Pour les autres conditions expérimentales (NS8 à 1400°C, NS2, à 1250°C), nous avons gardé les expériences les plus proches des valeurs d'équilibres (voir ensuite).

II.8 Conclusion

Cette méthode des "ampoules de silice scellées" permet d'imposer une activité en oxyde de sodium dans des liquides silicatés et de déterminer la solubilité de cet oxyde jusqu'à des températures de 1400°C. Elle permet d'imposer simultanément la même activité en alcalins à plusieurs liquides silicatés de compositions similaires ou différentes. Son fonctionnement en système fermé permet de limiter les dérives de compositions de la source par évaporation, et de travailler à haute température pour des durées longues (plus de 100h). Outre les mesures de solubilité, ce protocole est particulièrement intéressant pour l'établissement des diagrammes de phase et pour l'étude des coefficients de partage dans la mesure où les pertes en alcalins des échantillons sont par définition minimisées.

Les limites observées de cette méthode sont: i) l'utilisation d'ampoules de silice, qui limite la température à 1400-1450°C; ii) la nécessité de mieux connaître les espèces gazeuses dans le réacteur; iii) la réaction possible du tube de silice avec les vapeurs alcalines pour des temps d'expériences très longs (> 120 h). Malgré ces limitations, cette méthode est particulièrement appropriée pour déterminer des relations d'activité-composition et pour établir une base de données thermodynamiques cohérente dans les silicates fondus complexes.

Références bibliographiques complémentaires

Abbou-Kébir, K., 2005. Etude expérimentale sur la volatilisation du Na, K, Li, Be et B dans les liquides silicatés. DEA, INPL.

Abdelouhab, S., 2005, Détermination de grandeurs physico-chimiques dns les verres fondues, Reltion avec le comportement en corrosion du chrome et d'alliages chromine-formeurs, Thèse de doctorat, Nancy-Université.

Autefage, F. and Couderc, J. J., 1980. Study of Sodium and Potassium Migration Mechanism During Analysis by Electron Micro-Probe. *Bulletin De Mineralogie* 103, 623-629.

Baird, A. K. and Zenger, D. H., 1966. Use of the soft X-ray spectrograph and the elctron-probe microanalyzer for determination of elements carbon through iron in minerals and rocks. *Adv. X-Ray Anal.* 9, 487-503.

Borom, M. P. and Hanneman, R. E., 1967. Local Compositional Changes in Alkali Silicate Glasses During Electron Microprobe Analysis. *J Appl Phys* 38, 2406-&.

Bronson, A. and Pierre, G. R. S., 1979. Determination of sulfide capacities of CaO-SiO_2 slags containing CaF_2 and B_2O_3 by an encapsulation method. *MTB* 10, 375-380.

Bronson, A. and Pierre, G. R. S., 1981. The sulfide capacities of CaO-SiO_2 melts containing MgO, FeO, TiO_2, and Al_2O_3. *MTB* 12, 729-731.

Castaing, R., 1951. Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique, Université de Paris.

Cazaux, J., 1986. Some Considerations on the Electric-Field Induced in Insulators by Electron-Bombardment. *J Appl Phys* 59, 1418-1430.

Charles, R. J., 1967. Activities in Li_2O-, Na_2O-, K_2O-SiO_2 solutions. *J. Amer. Chem. Soc.* 50, 631-641.

Donaldson, C. H. and Gibb, F. G. F., 1979. Changes in sample composition during experiments using the "wire-loop" technique. *Mineral. Mag.* 43, 115-119.

Georges, P., 2000. Volatilisation et Condensation du Potassium dans les Silicates Fondus: Approches Expérimentales et Thermodynamique; Applications Cosmochomique et Sidérurgique. Thèse de doctorat, U. Nancy

Graham, J., Butt, C. R. M., and Vigers, R. B. W., 1984. Sub-Surface Charging, a Source of Error in Microprobe Analysis. *X-Ray Spectrom.* 13, 126-133.

Karsrud, K., 1984. Alkali capacities of synthetic blast furnace slags at 1500 °C. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 13, 98-106.

Kawahara, T., 1984. Etude expérimentale de l'activité de Na2O dans le système Na2O-SiO2. IRSID.

Lineweaver, J. L., 1963. Oxygen Outgassing Caused by Electron Bombardment of Glass. *J Appl Phys* 34, 1786-&.

Mathieu, R., Khedim, H., Libourel, G., Podor, R., Tissandier, L., Deloule, E., Faure, F., Rapin, C., and Vilasi, M., 2008. Control of alkali-metal oxide activity in molten silicates. *J.Non-Cryst.Solids* 354, 5079-5083.

Morgan VI, G. B. and London, D., 1996. Optimizing the electron microprobe analysis of hydrous alkali aluminosilicate glasses. *Amer. Mineral.* 81, 1176-1185.

Morgan VI, G. B. and London, D., 2005. Effect of current density on the electron microprobe analysis of alkali aluminosilicate glasses. *Amer. Mineral.* 90, 1131-1138.

Mueller, M., Willenborg, W., Hilpert, K., and Singheiser, L., 2004. Structural dependence of alkali oxide activity in coal ash slags*VII International Conference on Molten slags, fluxes & salts*. The South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, South Africa.

Pak, J. J., Ito, K., and Fruehan, F. J., 1989. Activities of Na_2O in CaO-based slags used for dephosphorization of steel. *ISIJ International* 29, 318-323.

Piacente, V. and Matousek, J., 1982. Alkali vapor pressures over some simple silicate melts. *Collect. Czech. Chem. Commun* 48, 1528-1531.

Spear, K.E., Besmanni, T.M., Beahm, B.C., 1998, Thermochemical modelling of nuclear waste glass, reprint of paper to be published in the proceedings of the symposium on high temperature Corrosion and Materials Chemistry, The Electrochemical Society, 10 South Main St., Pennington, NJ (Fall 1998).

Spray, J. G. and Rae, D. A., 1995. Quantitative electron-microprobe analysis of alkali silicate glasses: a review and user guide. *Can. Mineralog.* 33, 323-332.

Tissandier, L., 2002. Etude expérimenatle des interactions gaz-liquide dans les systèmes silicatés: Implications sur la formation des objets primitifs du système solaire., Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.

Tissandier, L., Libourel, G., and Robert, F., 2002. Gas-melt interactions and their bearing on chondrule formation. *Meteoritics and Planetary Science* 37, 1377-1389.

Tissandier, L. and Toplis, M. J., 2003. Etude Experimentale de la cristallisation à basses températures; systèmes CAS-CMAS-CMAS+(Na,K). CRPG-CNRS; St Gobain, Nancy.

Tissandier, L. and Toplis, M. J., 2004. Etude expèrimentale de la cristallisation à basses températures; système CMAS-CMAS+(Na,K)-CMAS+(Na,K)+Fe. CRPG-CNRS; St Gobain, Nancy.

Tsukihashi, F. and Sano, N., 1985. Measurement of the activity of Na_2O in Na_2O-SiO_2 melts by chemical equilibration method. *Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan* 71, 815-822.

Willenborg, W., 2003. Untersuchungen zur Alkalireinigung von Heißgasen für Anlagen mit Kohlenstaub-druckfeuerung, Forschungszentrum Jülich.

Willenborg, W., Muller, M., and Hilpert, K., 2006. Alkali removal at about 1400 °C for the pressurized pulverized coal combustion combined cycle. 1. Thermodynamics and concept. *Energy Fuels* 20, 2593-2598.

Witthohn, A., Oeltjen, L., and Hilpert, K., 1998. Release and sorption of alkali metals in coal conversion. *ASME Fuels Combust Technol Div Publ FACT* 22, 161-168.

CHAPITRE III : SOLUBILITE DU Na DANS LE SYSTEME $CaO-MgO-SiO_2$

Grâce à ce nouveau protocole expérimental, il est maintenant possible de quantifier la solubilité du sodium dans diverses compositions de silicates fondus. Nous présentons ici les résultats obtenus dans le système CaO-MgO-SiO_2. Analogue simple de silicates fondus naturels ou anthropiques, ce système permet néanmoins d'appréhender l'influence de grande variation de composition chimique du liquide sur la solubilité du sodium. Plus particulièrement, il permet de déterminer l'effet spécifique du principal formateur de réseau: Si et/ou de la substitution Ca-Mg sur la solubilité du sodium dans un silicate fondu. La première partie de ce chapitre est présentée sous la forme d'un article soumis à la revue Geochimica et Cosmochimica Acta et décrivant la solubilité du sodium dans ce système à 1400°C en utilisant une source de composition Na_2O-$2SiO_2$. Ces résultats seront complétés par ceux obtenus avec d'autres sources et d'autres températures.

III.1. Solubilité du sodium dans le système CaO-MgO-SiO_2 à 1400°C

III.1.1. Solubilité sous $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25 * 10^{-04}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm] (source Na_2O-$2SiO_2$ à 1400°C, Ni/NiO)

III.1.1.1. Présentation de l'article à soumettre à Geochimica et Cosmochimica Acta

L'objet de cet article est de présenter et de discuter des résultats expérimentaux obtenus sur la solubilité du sodium dans des liquides silicatés du système CaO-MgO-SiO_2. Les expériences ont été réalisées, avec le protocole présenté précédemment, à 1400°C, avec un tampon Na_2O-$2SiO_2$ qui impose une activité $aNa_2O=2.11*10^{-07}$, une $PNa=1.25*10^{-04}$ atm avec un tampon Ni/NiO. L'ensemble des résultats est donné en annexe 4. Les compositions étudiées sont présentées dans la figure III.1. Celles-ci représentent une très grand variabilité d'état de polymérisation (NBO/T variant de 0 à 3), et elles couvrent la majorité des phases de ce système. Ces compositions sont disposées dans le réacteur, accompagnées systématiquement d'un verre EDiAn utilisé à chaque expérience comme référence interne et externe (voir aprés et annexe 4). Les résultats pour le système CaO-MgO-SiO_2, sont présentés et discutés dans cet article.

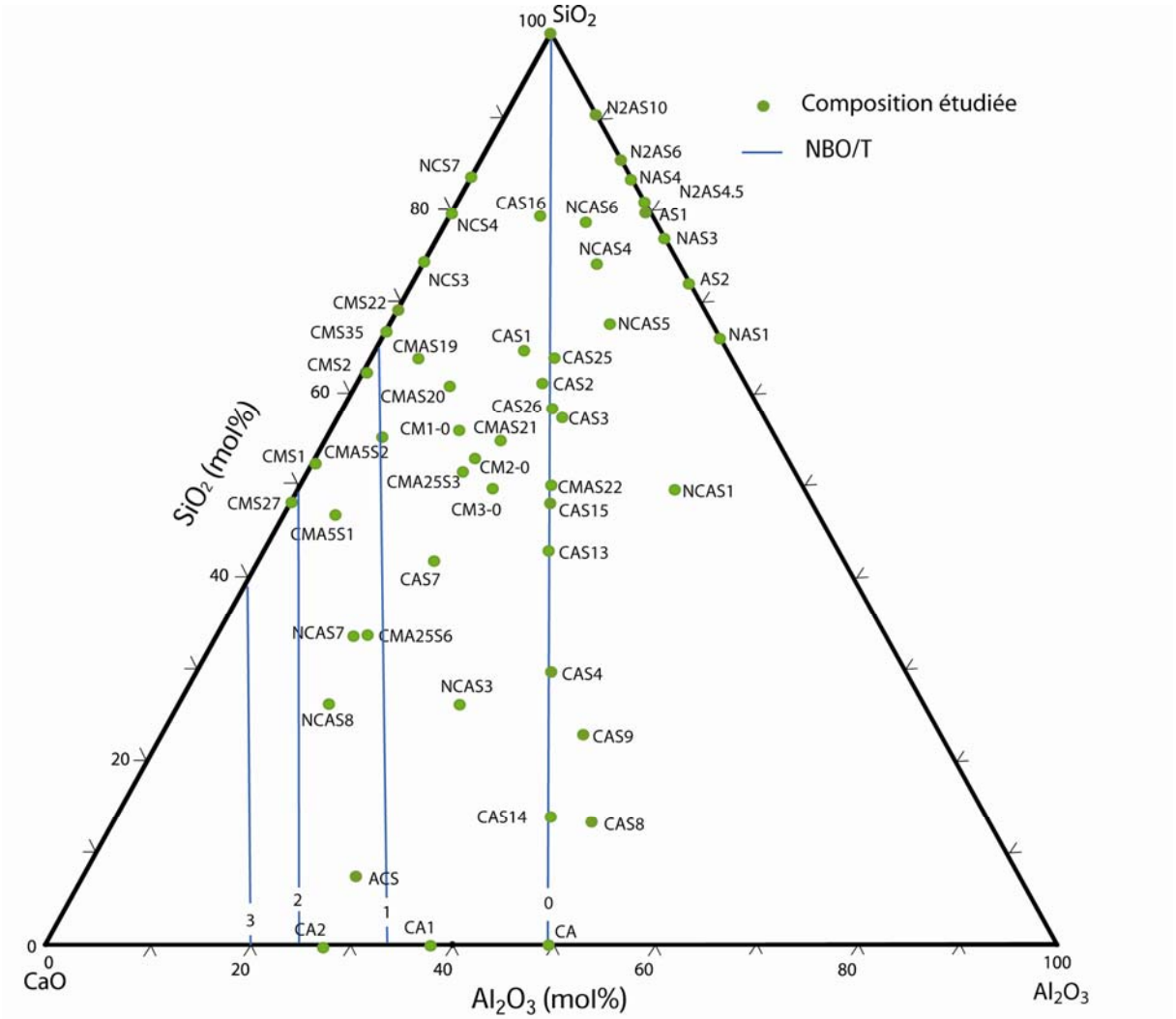


Figure III. 1 Compositions étudiées (en vert). Les lignes bleues continues représentent le degré de polymérisation des liquides sans sodium (i.e., NBO/T, voir Mysen et Richet, 2005).

III.1.1.2. Article à soumettre à Geochimica et Cosmochimica Acta : Na-solubility in molten CaO-MgO-SiO_2 system

Manuscrit **Na-solubility in CaO-MgO-SiO_2 melts**

by

R. Mathieu[a,#], G. Libourel[a,b], E. Deloule[a], L Tissandier[a], C. Rapin[b], R. Podor[c,d]

[a] *Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CNRS-UPR 2300, Nancy Université, BP 20, 54501 Vandoeuvre les Nancy, France*

[b] *Ecole Nationale Supérieure de Géologie, INPL, Nancy Université, BP40, 54501 Vandoeuvre les Nancy, France*

[c] *Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, CNRS-UMR 755, UHP Nancy 1, Nancy Université, BP 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy, France*

[d] *Institut de Chimie Séparative de Marcoule, CNRS-CEA-UMR 5257, BP 1717, 30207 Bagnols surCeze Cedex*

 # Now at : Géosciences Rennes UMR-CNRS 6118; 263 Avenue du Général Leclerc Campus de Beaulieu ; Bat.15 ; CS 74205; 35042 Rennes Cedex; France

To be submitted to Geochimica and Cosmochimica Acta

Abstract

A systematic characterization of sodium activity and solubility in silicate melts (activity/composition relationships) was undertaken using experiments performed on compositionally simple system (Na_2O-CaO-MgO-SiO_2, NCMS), at 1400°C, and at one bar pressure. The bulk melt NBO/T -range (NBO/T: non bridging oxygen per tetrahedra) of melt studied was between 0 and 3, and covered a large range of phases in CMS system. In this large compositions range, the amount of sodium entering from gas phase (i.e Na-solubility) is shown to be strongly sensitive to the amount of silica, and to the substitution of Ca by Mg. Furthermore; these experimental results show that: i) at low pressure, alkali-highly rich silicates liquids are coexisting with olivine, rankinite and akermanite; ii) the Na_2O-activity coefficient (γNa_2O) clearly show the large non-ideal behavior of Na in silicate melts. Finally, based upon these data in the CMS system, an empirical model describing SNa and the γNa_2O is thus proposed using a compositional parameter, the optical basicity. From existing information on NCMS melt structure at ambient pressure, these results and relationships are understood by considering preponderant interaction between Na and $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedra in terms of Q-species, in particular the preponderant role of Q^4 species, and by considering that Na^+ is mainly surrounded by NBO. In other words, the results show a tendency for chemical ordering in connectivity, following the modified random-network (MRN) model, and by suggesting that the polymerised network is primarily composed of Q^4 species.

1. INTRODUCTION

On Earth, Na and K alkali metals occurs as minor or major constituants in common rocks forming minerals, leading by partial melting to alumino-silicate magmas of which some are significantly enriched in sodium and potassium, with up to $Na_2O + K_2O \approx 15$ wt% (Lebas et al. 1986). High alkali concentrations have been also documented in extra-terrestrial materials, such as for instance in the mesostasis of chondrules of some primitive meteorites (Hewins, 1991; Brearley and Jones, 1998; Libourel et al, 2006; Alexander et al , 2008). Numerous experimental works (Mysen and Richet, 2005; see references therein) have demonstrated that, even at minor concentration levels, alkalis affect significantly the physicochemical properties of silicate melts, including melting temperature, diffusion, viscosity, crystallization, etc…. This feature is explained in term of structural changes occurring in the melt structure in response to the dual role of alkalis in molten silicates, acting either as network modifying cations and/or as charge compensating cations, according to the melt composition (Mysen et Richet, 2005, for review). Because of their possibility of varying physicochemical melt properties, alkalis are also frequently used in industry, as for instance the use of sodium as "fluxes" in blast-furnace smelting. Understanding of alkali behavior in molten silicates is thus of key importance in both Material and Earth Sciences.

However, despite their ubiquitous occurrence in molten silicates and their prominent role on melt structure, thermodynamic properties of Na and K in molten silicates are still poorly documented. By comparison with others major silicate melt components (i.e., Si, Ca, Fe), alkali metal oxide activity-composition models are not yet at hand to describe complex molten silicates belonging to natural or anthropogenic systems, even if great efforts have been made for the thermodynamic modeling of alkali metal oxide-silica binary melts (Charles, 1967; Witthohn et al, 1998; Pelton and Wu, 1999; Mysen and Richet, 2005; Romero-Serrano et al, 2005). A main reason is the difficulty of performing experiments with alkali-bearing systems since alkalis in molten silicates or slags are highly volatile at high temperature and/or reducing conditions (Tsuchiyama et al. 1981; Tissandier et al, 1998; Hewins et al. 2005). According to a general reaction of the form of:

$$Me_2O_{(melt)} \leftrightarrow 2Me_{(gas)} + 1/2\ O_{2\ (gas)} \qquad (1)$$

with

$$K_{eq} = PMe^2_{(gas)} \cdot PO_2{}^{1/2}_{(gas)} / aMe_2O_{(melt)} \qquad (2)$$

control of the alkali metal (Me) partial pressures, i.e. $PMe_{(gas)}$, or in situ measurements of the alkali metal oxide activity, i.e. $aMe_2O_{(melt)}$ are therefore needed to determine the alkali metal oxide activity-composition relationships in molten silicates.

Several experimental attempts have been made to measure alkali metal oxide activities in

molten silicates at low pressure, such as EMF measurements in galvanic cells (Neudorf and Elliot, 1980; Yamaguchi et al, 1983; Pak et al, 1989; Kim et al, 2004; Abdelouhab et al, 2008) or vaporization processes such as Knudsen effusion cells mass spectrometry (Zaitsev et al., 1999; Mueller et al, 2004; Willenborg et al, 2006) or gravimetric method (Steiler, 1976; Kawahara, 1984). While very accurate, these techniques are however difficult to undertake for a large range of compositions due to the long-time acquisition experiments. Other methods consist to control the alkali partial pressure by equilibrating at high temperature molten silicates with alkali metal vapour pressure established by a reference system composed of simple alkali-silica binary melts or salts. For instance, Lewis et al. (1993) used NaCl as a carrier to produce Na vapours, George et al (2000) fixed constant K vapour pressure by using a mixture of K_2CO_3 and graphite, Van Limpt et al. (2006) used the evaporation of NaOH from the molten sodium-disilicate glasses. However, by using highly volatile carriers, Lewis et al. (1993), George et al. (2000a,b) and Van Limpt et al. (2006) were limited by important rates of evaporation, and correlative high alkali metal partial pressures in their devices. In contrast, Karsrud (1984), Rego et al. (1985, 1988), O'Neill (2005) and very recently Borisov et al. (2006, 2008) operate with Na_2O-$xSiO_2$ or K_2O-$xSiO_2$ melt for fixing a Na or K metal vapour pressure. These methods for controlling alkali metal oxide activity in molten samples are very simple, and can be used to reduce alkali losses from experimental charges in high-temperature experiments (Borisov et al., 2006, 2008). In practice however, significant changes in the composition of the reservoir (non-stoichiometric evaporation) may preclude the attainment of equilibrium in the furnace. For instance, due to such changes in the composition of the melt source, O'Neill (2005) and Borisov (2008) determined only relative values for γNa_2O activity coefficients in their silicate melts and Borisov et al (2006, 2008) were obliged to deal with short duration experiments, e.g. only few hours. By comparison, the closed system design of Karsrud (1984) or Rego et al (1985, 1988) is very likely the most reliable in controlling the sodium-metal oxide activity in molten silicates over relative long period of time at low partial pressure. Nevertheless, Rego et al (1988) have applied their protocol only to simple systems, e.g., binary system: Na_2O-SiO_2 or ternary systems: Na_2O-CaO-SiO_2, Na_2O-MgO-SiO_2.

In order to document the behavior of alkali in more complex systems, we have developed a new device to control sodium-metal oxide activity in molten silicates (aNa_2O) by equilibration of melts with gaseous environment of known Na partial pressure (PNa) at high temperature and fixed oxygen fugacity (fO_2). In this paper, we establish a consistent database of Na solubility and sodium-metal oxide activity coefficient (γNa_2O) for a large range of CaO-MgO-SiO_2 (CMS) silicate melts at a magmatic temperature of 1400°C, and will show that these new results help to understand how melt composition and melt structure control the solubility of sodium in molten silicates.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 Experimental strategy

Our experimental strategy was lead by developing a simple method for controlling alkali metal oxide activity in molten silicates, easy to implement and able to control several parameters independently i.e., melt sample composition, PNa, PO_2, T. This method (Mathieu et al, 2008) consists in imposing an Na-metal vapor pressure in a closed system (sealed silica tube, see below) by controlled evaporation of Na_2O-$xSiO_2$ melt reservoir (source) according to:

$$Na_2O_{(source)} \leftrightarrow 2Na_{(gas)} + 1/2\ O_{2\ (gas)} \qquad (3)$$

and equilibrating this vapor with the molten silicate samples of interest:

$$2Na_{(gas)} + 1/2\ O_{2\ (gas)} \leftrightarrow Na_2O_{(sample)} \qquad (4)$$

At equilibrium, the sodium metal oxide activity (O'Neill, 2005; Mathieu et al, 2008) in molten samples is fixed by the source, i.e.:

$$a\ Na_2O_{(sample)} = a\ Na_2O_{(source)} \qquad (5)$$

allowing the quantification of sodium metal oxide activity coefficient (γNa_2O), if $aNa_2O_{(source)}$ is known independently. By comparison of experiments carried out in regular furnaces, the drastic reduction of the working volume allows to minimize efficiently the gradients (temperature, oxygen fugacity, etc), ensuring a better control of alkali metal oxide activity and a higher reactivity of the thermochemical cell for long duration runs.

2.2 Experimental protocol

The cell (Fig. 1) is a sealed silica tube of 25-30 cm^3 ($Ø_{ext}$ = 22mm, h ≈ 120mm) containing several components that fix the thermochemical parameters of the system. The Pt crucible hosting the source and the sample constitute the reactor of the cell. The Na vapour partial pressure is imposed by two grams of Na_2O-$xSiO_2$ source melt (with $1 \leq x \leq 3$) of known aNa_2O located in a platinum crucible (Ø = 16mm, h = 20mm), shut by a platinum lid. Using the Pt wire loop technique (Donaldson, 1979), the glass samples to be studied are suspended in the reactor from the lid (Fig. 1). Up to 6 glass samples of 15-20 mg each (Ø = 1-2 mm) can be suspended simultaneously above the Na source melt. The oxygen fugacity in the device is controlled by a solid Ni/NiO buffer placed below the Na reservoir at the bottom of the silica tube to avoid alloying between the solid buffer with the platinum crucible (Fig. 1). Around 5g of Ni/NiO solid buffer is used per experiment with a molar ratio of 5 Ni for 1NiO. The loaded silica tube is evacuated and sealed under vacuum.

The sealed silica tube is introduced verticaly in a muffle furnace at the dwell temperature. All experiments were carried out at 1400°C ± 10°C, if the thermal gradient on the length of the reactor is taken into account. At the end of the run, the silica tube is removed from the furnace and directly dived into cold water for quenching. After the experiment, special attention is paid onto the Na_2O-$xSiO_2$ melt reservoir and the melt drop holder. Finally, the presence of both metal and oxide phases in the solid buffer after each run is checked by optical microscopy observation and/or X-ray diffraction.

2.3 Source and samples

2.3.1 Preparation

Na_2O-$xSiO_2$ glass sources, starting CMS silicate glasses and EDiAn reference glass (see below) were obtained by mixing up reagent grade oxides (SiO_2, Al_2O_3, and MgO) and carbonates ($CaCO_3$, Na_2CO_3) in the adequate proportions and finely ground in an agate mortar. After decarbonation, the mixtures were fused and quenched. The resulting glasses were finely ground and powder aliquots were used as the starting material for experimental runs. To avoid hydration, the Na_2O-$xSiO_2$ glasses are stored in an oven.

2.3.2 Samples composition

33 different starting compositions (Fig. 2) were produced in this study to evaluate the behavior of Na in the CaO-MgO-SiO_2 system at 1400°C. They encompass a large range of compositions (0< CaO and MgO <40; 40 < SiO_2 < 100; in wt%) with NBO/T bulk polymerization ranging from 0 to 3. Because part of the CMS diagram is not molten even at 1400°C, Na_2O-enriched CMS compositions (Mathieu et al, 2008) were also used as starting compositions (Table 1).

2.3.3 Chemical analyses

The determination of the glass compositions was performed by flame atomic adsorption spectrometry (AAS) at the SARM (CNRS, Nancy, France) or using a CAMECA SX100 electron microprobe at the Université Henri Poincaré, Nancy-Université (France). For electron microprobe, the optimized conditions for the analysis of sodium-free compositions are an acceleration voltage of 15kV, a beam intensity of 10nA, an electron beam size of 10µm. The counting times on peaks and backgrounds are (6s, 3s) and (10s, 5s) for Na and Ca, Mg, Al, Si respectively. In order to probe Na-rich glasses, optimized conditions were set at an acceleration voltage of 25kV, a beam intensity of 8nA, an electron beam size of 10µm. The counting times on peaks and backgrounds are (6s, 3s) and (10s, 5s) for Na and Ca, Mg, Al, Si respectively. Sodium is always analyzed first in order to limit its migration during the analysis. Each glass composition (Table 1 to 6) is determined by a mean of 5-

10 individual analyses. Data were reduced using the ISOPLOT@ software and are presented with two standard deviations.

2.4 Attainment of equilibrium and equilibrium value

To determine the Na_2O equilibrium values, the reactor has been tested at 1400°C using a CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (CMAS) glass composition and a Na_2O-$2SiO_2$ melt for the Na source (see also Mathieu et al, 2008).The selected CMAS composition (Table 1) is the 1 atm anorthite-diopside eutectic composition (EDiAn), frequently used in the literature as a proxy of basaltic magmas. To ascertain the attainment of equilibrium conditions, experiments were performed at 1400°C for duration varying from 1 hour to 100 hours. For this specific set of experiments, 1 to 3 samples of 20 mg each (Ø = 1-2mm) were suspended simultaneously above the Na_2O-$2SiO_2$ source melt. Results show that Na_2O contents of the EDiAn melt increase rapidly with the exposure time and reached a steady state at a value of $Na_2O \approx 13$ wt% (Fig. 3). Even at short run duration (i.e., few hours), Na_2O contents display no variation from rim to core, consistent with the fast diffusivity of Na in molten silicates (Tsuchiyama et al, 1981). After experiments, Si/Mg and Ca/Al ratio (Table 2) remain constant in the studied glass samples indicating that i) Na entering the melt from the gas phase simply dilutes the Na-free primordial composition (Table 1), ii) $SiO_{(gas)}$ entering from the gas phase, if any, is negligible (Rego et al, 1988; Borisov, 2006), and iii) no direct contamination from the Na_2O-$2SiO_2$ melt source have occurred. It is important to notice that the sodium contents of the Na_2O-$2SiO_2$ melt source remains constant within uncertainty in all runs (Fig. 3), whatever the exposure time, indicating that the source buffers efficiently the reactor. Finally, we can conclude that the $Na_{(g)}$ equilibration for EDiAn melt at 1400°C is completed in our experimental design after 60 hours, with a mean value of $Na_2O = 13.13 \pm 0.23$ (2σ) wt% (n = 3). In the light of these results and to insure as much as possible attainments of equilibrium between the reactor Na vapours and the experimented CMS melts, run durations for all experiments were set between 72 and 120 hours (Table 3). Table 3 also shows that the composition of the source after each run is within uncertainty identical to the stoichiometry of Na_2O-$2SiO_2$ (NS2) starting product, suggesting that the source buffers efficiently the reactor even for the longest runs.

In each run (Table 3), a glass of anorthite-diopside eutectic composition (EDiAn) was systematically added to serve as an internal and external reference. Despite conditions closed to equilibrium, the Na_2O content of the EDiAn reference melt (Table 3) vary slightly from one run to another around a mean value of $Na_2O_{EDiAn} = 12.44 \pm 0.27$ wt% (n=16; Table 2 and 3), suggesting variations of the Na partial pressure (PNa) in the reactor depending on the runs. Rego et al (1988)

and Mathieu et al. (2008) have shown that these variations can be explained by small compositionnal variations of the sources, and/or differences in the residual pressure inside the silica tube after the sealing of the reactor. To circumvent to these small Na partial pressure variations (that also affect Na solubility in the CMS glass samples), an evaluation of PNa in the reactor is needed.

2.5 Determination of Na partial pressure in the reactor, and corrections

For the determination of Na partial pressure in the reactor in a given experiment, we proceed as follow. According to reaction (3), the equilibrium constant is:

$$K_{eq} = PNa^2 . PO_2^{1/2} / aNa_2O \qquad (6)$$

K_{eq} can be evaluated from appropriate thermodynamic databanks (for instance from HSC Chemestry[@]), here $K_{eq} = 1.14.10^{-04}$ (very closed to $K_{eq'}=1.08.10^{-04}$ from Thermodata[@], and $K_{eq''}=1.12.10^{-04}$ from FactSage[@]). And PO_2 is equal to $2.11.10^{-06}$ (from HSC Chemestry[@]).
It is however necessary to quantify the relationship between PNa and aNa_2O for our EDiAn reference melt composition.

For this purpose, we have tested the influence of the composition of the Na_2O-$xSiO_2$ melt source on Na solubility in the EDiAn melt composition. Three different sources Na_2O-$1SiO_2$ (NS), Na_2O-$2SiO_2$ (NS2) and Na_2O-$3.5SiO_2$ (NS3.5) sources (Table 1) have been used at 1400°C, each source imposing its one Na partial pressure inside the reactor. Results are presented in Table 4, showing unambiguously that Na_2O content of the EDiAn melt is directly proportional to the stoichiometry of the Na_2O-$xSiO_2$ source, and thus that the Na_2O content of the EDiAn melt in the different runs can be used as a Na partial pressure probe inside the reactor.

At equilibrium and for a given temperature, the sodium metal oxide activity in the EDiAn melt being fixed by the source according to equation (5), aNa_2O in melts can be directly determined from the stoichiometry of the Na_2O-$xSiO_2$ source. Fig. 4 shows on a logarithmic scale a compilation of the Na_2O activities in the binary system Na_2O-$xSiO_2$ at 1400°C, as determined by EMF measurements in galvanic cells (Yamaguchi et al, 1983; Pak et al, 1989), Knudsen effusion cells mass spectrometry measurements (Zaitsev et al., 1999), gravimetric measurements (Kawahara, 1984), transpiration measurements (Rego et al, 1985). The results derived from Charles' calculations (1967) after correction by Rego et al (1985) are also shown together with those of Witthohn et al (1998)) as calculated by FACT[@], and those obtain with the software FactSage[@] (personnal communication from A. Pisch). Using the above data, we propose the following relation to evaluate the sodium oxide activity of Na_2O-SiO_2 binary melts at 1400°C for compositions ranging from $0.21 < xNa_2O < 0.5$:

$$\log(aNa_2O_{source}) = \log(aNa_2O_{EDiAn}) = 0.112\ (\pm 0.008)*xNa_2O - 10.42\ (\pm 0.28) \qquad (7)$$

(Notice that our fit is very similar to the one of Rego et al (1985) and Charles (1967) in the same range of composition)

Therefore using equations (6) and (7), the PNa imposed by the source (NS1, NS2, NS3.5) at 1400°C in the reactor (Table 4, Fig.5) can be evaluated at equilibrium from the Na_2O content of the EDiAn reference melt according to the following relation:

$$\log(PNa)\ (atm) = 2.97\ (\pm 0.095)* \log(Na_2O_{EDiAn}\ (wt\%)) - 7.20\ (\pm 0.11) \qquad (8)$$

Then we normalized the sodium content measured in each glass to the ratio between the partial pressure of the Na_2O-$2SiO_2$ (NS2) source melt at 1400°C needed to obtain a solubility of 12.44 wt% Na_2O in the EDiAn reference melt (PNa_{NS2}, equations 6 and 7) and the partial pressure of the Na_2O-$2SiO_2$ (NS2) source melt at 1400°C (PNa_{run}, Eq.8), according to:

$$Na_2O\ (wt\%)_{sample,NS2} = Na_2O\ (wt\%)_{sample,run} * (PNa_{NS2}/\ PNa_{run}) \qquad (9)$$

with $PNa_{NS2} = 1.25*10^{-04}\ (\pm 5.22*10^{-06})$ atm calculated from Eq. (6) and (7), (Table 4).

2.6 Verification of aNa_2O by electrochemical measurements

We used electrochemical measurements to determine independently the activity (aNa_2O_{EDiAn}) of a EDiAn composition doped with 12.5 wt% of Na_2O (Table 1), the Na_2O solubility in equilibrium with the Na_2O-$2SiO_2$ source at 1400°C (see supra). The EMF cell design used in this study is the same as used by Abdelouhab (2005) et Abdelouhab et al (2008). It consists of a Na-β"-alumina electrolyte, and platinum electrodes in both half-cells, containing the reference and working melts. Air was used as the reference gas (PO_2 = 0.21 atm). The Na_2O activities were determined using the galvanic cell (Yamaguchi, 1983; Pak et al, 1989; Kim et al, 2004; Abdelouhab, 2005; Abdelouhab et al, 2008). The cell was placed in a Nabertherm furnace (maximum temperature 1650°C), the glass bath temperature being directly controlled by a Pt/PtRh(10%) thermocouple immersed in the working melt. The EMF of the cell (expressed in mV) was recorded using a M263A Princeton potentiostat driven by the EG&G Perkin Elmer M352 corrosion software.

The anodic reaction of this cell is

$$Na_2O_{(R)} = 2Na^+_{\beta} + 1/2\ O_{2,R} + 2e^- \qquad (10)$$

and the cathodic reaction is

$$2Na^{+}_{\beta} + 1/2\ O_{2,T} + 2e^{-} = Na_2O_{(T)} \qquad (11)$$

The overall reaction can be written as

$$Na_2O_{(R)} + 1/2\ O_{2,T} = Na_2O_{(T)} + 1/2\ O_{2,R} \qquad (12)$$

where $Na_2O_{(R)}$ designates sodium oxide in the reference melt and $Na_2O_{(T)}$ designates sodium oxide in the working melt.

Because the oxygen partial pressure is the same in both compartments, the activity of sodium oxide in the working melt, a($Na2O_{(T)}$), can be calculated from the Nernst equation as follows:

$$\log a(Na_2O_{(T)}) = \log a(Na_2O_{(R)}) - (nF\Delta E)/(2.303RT) \qquad (13)$$

where ΔE is the EMF (V) of the cell, R is the universal gas constant and F is the Faraday constant and n = 2.

Using data recorded in the temperature domain ranging from 1200°C to 1325°C, and the thermodynamic activity of Na_2O in the Na_2O–$2SiO_2$ melt (Abdelouhab, 2005; Abdelouhab et al, 2008), the activities in the EDiAn doped composition have been determined according to the following arrhenian fit:

$$\log aNa_2O_{EDiAn} = -0.75 * 10000/T - 2.48 \qquad (14)$$

with T in Kelvin.

The extrapolation of this relation to 1400°C gives a value of $\log(aNa_2O) = -6.96 \pm 0.2$ for NS2 source closed, within uncertainty to the calculated value form Eq. (9), $\log(aNa_2O) = -6.69 \pm 0.2$, confirming that the Na_2O-activity of the source really buffers the one of the samples.

3. RESULTS

3.1 Na-solubility in silicates melts

Compositions of the 33 studied CMS glasses equilibrated with a Na_2O-$2SiO_2$ (NS2) source melt at 1400°C and Ni/NiO buffer are shown in Table 5, together with the 1 atm anorthite-diopside eutectic reference composition (EDiAn) obtained for each run (Table 3). As suggested by the two sigma error bar values (Table 5), glass samples are homogeneous and no Na zonation has been observed. As observed for EDiAn, Si/Mg and Ca/Al ratio remain constant in the studied glass samples indicating that partial pressures of SiO(g) in the cell are negligible, and that no sample contamination occurs from the source.

The normalized values Na_2O (wt%) or Na_2O (mol%) are presented in Table 6, showing a very large range of variation, from 4.28 up to 30 mol%, of the sodium solubility in CMS melts. Iso-solubility curves have be drawn in the corresponding part of the CMS system (Fig. 7) by

triangulation using the normalized Na_2O (mol %). Within uncertainties, these iso-solubility curves are sub-parallel and equidistant to each other, suggesting linear relations between the Na_2O solubility and the composition of the CMS melt. Accordingly, two main effects can be outlined. The increase of the SiO_2 content of the melt causes a drastic increase of the Na_2O-solubility in the CMS melt, by almost an order of magnitude, form 4.28 mol% for silica-poor melts up to a maximum value of ≈ 30 mol% for a pure SiO_2 melt, suggestive of the significant influence of the melt bulk polymerization (NBO/T) on the Na_2O solubility. The second effect is linked to the nature of the alkaline earth. Na_2O iso-solubility curves being oblique on the stoichiometric lines (NBO/T), one can see that the substitution of Ca by Mg favors significantly the solubility of Na_2O, irrespective of the bulk polymerization of the melt. For instance the full substitution of Ca by Mg along metasilicate melt compositions (i.e., NBO/T = 2) results in a change of the Na_2O content by almost 10 mol % (Fig. 6).

3.2 Na-activity coefficients in silicates melts

At equilibrium conditions in the reactor, the activities of sodium in the samples can be calculated from the one of the source (Karsrud, 1984; Rego et al, 1985; O'Neill, 2005; Mathieu et al, 2008) according to the following equations:

$$aNa_2O^{sample} = xNa_2O^{sample}.\gamma Na_20^{sample} \qquad (15)$$

$$\gamma Na_2O^{sample} = aNa_2O^{sample} / xNa_2O^{sample} \qquad (16)$$

With a value of $aNa_2O^{sample} = aNa_2O^{source} = 2.11*10^{-07}$ ($\pm$ $1.37*10^{-09}$) determined form Eq. 7 for the Na_2O-$2SiO_2$ reference melt at T=1400°C, the sodium oxide activity coefficient in the sample (γNa_2O^{sample}) can be calculated using Eq. 15. Results are given in Table 6. With γNa_2O^{sample} <<1, these results show that Na_2O solubility in these CMS melts has a behavior that is tremendously non-ideal. Large variations occur in the γNa_2O^{sample} from $4.9*10^{-06}$ for the silica-poor composition (CMS34) up to $7.2*10^{-07}$ for the silica end-member. Iso-activity coefficient curves drawn in the CMS system follows (Fig. 7) the same trend depicted for Na_2O solubility curves with a significant decrease of γNa_2O^{sample} as function of SiO_2 content and NBO/T. γNa_2O^{sample} curves are also sensitive to Ca-Mg exchange in the melt with a decrease of a γNa_2O^{sample} values as Mg is substituted to Ca.

3.3 Isobar, isothermal and Na-iso partial pressure phase diagram

Effect of sodium on phase relationship can be evaluated by comparing the 1400°C isothermal section of CaO-MgO-SiO_2 system (Bowen, 1928, 1945; Slag Atlas, 1995, Fig.8), with data obtained with our design at the same temperature and pressure (1 atm) but with a fixed $aNa_2O = 2.11*10^{-07}$. As shown (Fig. 9), the sodium effect is prominent with a tremendous expansion of the molten domain towards the silica-rich part of the ternary diagram. Note also the significant expansion of liquidus field of forsterite, and the retraction of enstatite and wollastonite field. This 1400°C section in the pseudo-quaternary system Na_2O-CaO-MgO-SiO_2 (Fig. 9) has to be considered as a new type of isobar, isothermal and iso-PNa or iso-aNa_2O phase diagram (see infra).

4. DISCUSSION

4.1 Implication for melt structure

The Na-solubility variation by almost an order of magnitude at a given T, PO_2 and PNa brings new valuable constraints on how melt composition and melt structure control the solubility of Na in the CMS silicate melts. At first, the strong positive correlation between the Na_2O-solubility and the silica content of the melt (Fig. 6 and 7) suggest that the degree of polymerization of melts is one of the key parameters controlling the Na-solubility in CMS melt, with increasing solubility with increasing melt polymerization. This agrees with the greater affinity of alkalies for silica-rich melts shown by the studies on silicate liquid immiscibility (Ryerson & Hess, 1980; Watson, 1976; Hess & Wood, 1980). Similarly, experimental studies on Na-solubility (O'Neill, 2005; Borisov, 2008) or K-solubility (Karsrud, 1984; Amatatsu et al, 1985; Georges et al, 2000a,b) revealed the same affinity of alkalies for silica-rich melts. Furthermore, Knudsen measurements (Mueller et al, 2004; Willenborg et al, 2006) have also shown that an addition of SiO_2 is associated with a decrease of alkali oxide activity in the slag.

Assuming that CMS melts can be represented by the following reaction using a bond species notation:

$$1/2\ \text{Si-O-Si} + 1/2\ \text{M-O-M} = \text{M-O-Si} \qquad (17)$$

The addition of Ca or Mg (= M) oxides to the melt causes an increase in depolymerization (NBO, M-O-Si increases), shifting the reaction (17) to the right hand side (see also Fig. 6). Similarly the prominent decrease in the viscosity of silicate melts due to sodium addition suggest that, low field-strengh cations, such as Na^+, are preferentially incorporated in molten silicate according to

$$1/2\ \text{Si-O-Si} + 1/2\ \text{Na-O-Na} = \text{Na-O-Si} \qquad (18)$$

with an increase in the fraction of nonbridging oxygen (NBO, Na-O-Si). And so, melts enriched in

silica in the CMS system will have higher Na solubility than basic melts enriched in CaO and MgO. Such a relationship is better illustrated in a Na-solubility versus NBO/T plot (Fig. 10), in which the good linear correlation clearly indicates the greater affinity of Na for the more CMS silicic melts.

From a structural point of view, these behaviors can be described by the Q^n nomenclature for silicate network (Mysen et al, 1980; Schramm et al, 1984), where *Q* denotes the tetrahedral symmetry of the SiO_4 unit and *n* the number of bridging oxygens (BO) per *Q* unit to neighbor silicate tetrahedral. Several spectroscopic studies (Mysen et al, 1980; Maekawa et al, 1991; Jones et al, 2001; Malfait et al, 2007, 2008) have shown the preponderance of Q^4 species in SiO_2-rich liquid. Furthermore, the more open-structure of acidic melts (Watson, 1976) is well known, correlated with lower density for acid liquid (Lang, 1997). And so, in a similar manner as rare gases (Nuccio and Paonita, 2000), the Na-solubility is highly sensitive to a steric effect, in which Na atoms seem to have a high preference for the free space between interconnected tetrahedra as the number of network-forming cations (i.e., Si) increase in the silicate melt lattice. In contrast with rare gases or nitrogen, which dissolve in silicates melts with an ideal behavior (Kesson and Holloway, 1974; Lux, 1987; Nuccio and Paonita, 2000, Libourel et al. 2003) Na will interact with the structure. Therefore it seems that the more opened structure of silica rich melt, associated with the high density of Si-O-Si linkages of Q^4 species, strongly favors an increase of Na-solubility.

Network-modifying cations (i.e. Ca^{2+}, Mg^{2+}), breaking the silicate polymers (reaction 17), would have an opposite effect, reducing the available volume to allocate gas atoms. For Na, this assumption is confirmed by the influence of MgO or CaO contents, showing that when MgO or CaO contents increase, Na-solubility decreases. Addition of MgO or CaO leads to increase the amount of modifying network cations and a decrease of Si-O-Si bonds avalaible. In detail however, the significant scattering of the Na solubility for a given NBO/T (Fig. 10) shows the limit of this model, pointing out the non equivalent roles of the different oxides, CaO and MgO in the silicate melts.

At constant bulk NBO/T, we have seen indeed that the substitution of CaO by MgO causes a significant increases in the Na_2O solubility in CMS melt (Fig. 6 and 7). Mg^{2+} having a higher electrostatic field than Ca^{2+}, several spectroscopic studies (Murdoch et al., 1985; Maekawa et al, 1990; Libourel et al, 1992; Jones et al, 2001; Schneider et al, 2003; Lin et al, 2005; Lee et al, 2005, Kelsey et al, 2008) have shown that the stoichiometric substitution of Ca by Mg leads to an increase in the proportion of the different structural units in the melt, notably sites with high density of Si-O-Si bonds, according to disproportionation reaction of the type:

$$2\,Q^3 = Q^2 + Q^4 \qquad (19)$$

As shown above, Na solubility being very sensitive to local environments with high Si-O-Si

fractions, the significant increase of Na solubility in CMS melts with Mg-content at fixed polymerization can be thus related to the increase in fraction of highly polymerized sites (Q^4) caused by such a kind of disproportionation reaction. These results are supported by NMR and Raman spectrometry measurements (Jones et al, 2001; Schneider et al, 2003; Lin et al, 2005) on Na_2O-CaO-SiO_2 (NCS) and Na_2O-MgO-SiO_2 (NMS) systems showing that for equivalent liquid (in term of Ca or Mg molar contents) the Mg-liquid are more enriched in Q^4 species than Ca-liquid, even in presence of Na. At equivalent Na_2O-concentration and same bulk polymerization (NBO/T=1), the proportion of Q^4 is evaluated between 0 and 6% in NCS glasses (Jones et al, 2001; Schneider et al, 2003) while in NMS glasses, the proportion of Q^4 species increases significantly around 30-40% (Lin et al, 2005). This relation between Na solubility and an increase in local disorder in Mg-rich melts (i.e., increase of Q^2 and Q^4 species; Eq. 19) is also in agreement with configurationnal entropy (S_{conf}) data obtained on $CaSiO_3$, $MgSiO_3$ and $CaMgSi_2O_6$ glass compositions (Neuville et Richet, 1991; Richet et al, 1993) indicating that the S_{conf} in Mg-rich glasses is higher than in their Ca-counterpart.

4.2 Effect of Na on phase relationships

Petrologists have long utilized the liquidus relations of simple synthetic systems as useful analogs of the liquidus relations of more complex natural magmas (Yoder and Tilley, 1962). A wealth of experimental data has been gathered for complex synthetic systems (Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2), like those at one atmosphere experiments (Kushiro, 1975; Pan and Longhi, 1989; Libourel et al, 1989; Soulard et al, 1992; among others). Here, we show that this device allow to obtain a new type of phase diagram: isotherm, isobar and isoactivity of Na_2O or iso partial pressure of Na (Fig. 9), allowing to discriminate unambiguously between thermal and compositional effects. These new technique is particularly suited for disentangling compositional and thermal effect on elemental partition coefficients in sodium bearing composition, while avoiding the problem of sodium loss.

In details, comparison between phase diagrams drawn from melt compositions prior or after exposition to Na vapors (Fig. 8 and 9) shows how sodium affect phase relationships at high temperature in the Na_2O-CaO-MgO-SiO_2 pseudo-quaternary system: i) the molten domain increase strongly (until a 150-200°C decrease of liquidus for MgO-rich compositions), confirming the melting effect of sodium, ii) more polymerized minerals (enstatite, wollastonite and quartz) are destabilized, iii) less polymerized minerals (forsterite and rankinite) are stabilized, e.g. for high Na-content. This study show that the addition of oxides of monovalent cations (i.e. Na^+) causes the

liquidus field of olivine to expand relative to those of pyroxene and silica and causes the liquidus fields of rankinite to expand relative to that of wollastonite and silica. These results are in good agreement with previous results: i) Shahid and Glasser (1971) for Na_2O-CaO-SiO_2, ii) Schairer et al (1954) for Na_2O-MgO-SiO_2, iii) Shahid and Glasser (1972) for Na_2O-MgO-CaO-SiO_2 and low MgO content.

Qualitatively, how are these results consistent with what we know about melt structure and phase relationships? A large body of experimental evidence (see above) shows that polymerized minerals are destabilized contrary to less polymerized minerals in presence of alkali. This phenomenom is caused by the tendency of alkali ions to reduce the abundance of Si-O-Si linkages in the melt, which translates to negative deviations from ideality for mixing between alkalis and silica (Kushiro, 1975; Hirschmann et al, 1998). As example, olivine is an orthosilicate mineral consisting of isolated $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedra, whereas enstatite is a chain silicate mineral consisting of $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedra which form single chains. With addition of Na, the monovalent cations (Na^+) inhibit the polymerization of $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedral and thus cause the liquidus fields of less polymerized minerals to expand relative to those of more polymerized minerals (Kushiro, 1975). In other word, the addition of Na causes important structural changes associated with reduction of the silica activity coefficient, which control silicate phase's stability.

Nevertheless, these results are only partial for a complete application to natural system, because of the high Na-content at equilibrium (until 20 wt% of Na_2O for forsterite field), and the lack of Al_2O_3.

4.3 Modeling Na solubility in CaO-MgO-SiO_2 melt

Because of the specific effects of Ca and Mg on Na solubility in CMS melt , a more complex model than the simple bulk polymerization model is needed. As demonstrated by several authors, thermodynamic and structural properties of silicate liquids can be thought of as arising from acid–base equilibria (Duffy and Ingram, 1971; Beckett, 2002; Fraser 2005; Moretti, 2005). Considering that an acid accepts electrons and a base gives them, in the CMS system, network-modifying cations (CaO and MgO) are electron donors (i.e., bases) and network-forming cations (SiO_2) accept these electrons (i.e., acid). Duffy (1971) introduced the optical basicity (Λ) to take into account such acid–base interactions. Interestingly, by taking into the acido-basic properties of each cations in the melts, i.e., the difference in Pauling electronegativities, the optical basicity is to that extent a more powerful tool than a simple bulk polymerization parameter, in which Ca is equivalent to Mg, Si to Al and so on. The optical basicity (Λ) is calculated for Na-free CMS melt using the following equation (Duffy and Ingram, 1971):

$$\Lambda = (xCaO*1.00+xMgO*0.78+2*xSiO_2*0.48) / (xCaO+xMgO+xSiO_2) \quad (20)$$

where Λ: Optical basicity of the silicate melt and x_i: mole fraction of oxide "i" in the melt

In the presented CMS compositions, the optical basicity varies from 0.48 (pure SiO_2) to 0.66 (Table 6). The very good linear correlation (96% confidence at 2σ for n = 33) between the measured Na solubility and the optical basicity (Fig 11) suggests that this parameter calculated on Na-free starting compositions takes conveniently into account both the effect of polymerization and of the Ca-Mg substitution in CMS melt. Na solubility in CMS melt at 1 atm total pressure, [$PNa=1.25*10^{-4}$ atm, Ni/NiO] and T=1400°C can thus be modeled using a single compositional parameter as follow:

$$Na_2O \text{ (mol\% or wt\%)} = -136 (\pm 11)*\Lambda + 94.8 (\pm 6.4) \quad (21)$$

Similar relationship have been already documented in the litterature for Na_2O-solubility in molten silicates (Gaskell, 1989), for Na_2O-K_2O-solubility (Yang et al., 2000) or for K_2O solubility (Amatsu et al., 1985; Bergman, 1989). More generally, this linear relation exists in other system or for other elements, such as for MgO-solubility (Bergman, 1989; Jung et al, 2009), or with sulfide/phosphorous capacities (Slag Atlas, 1995; Sosinsky and Sommerville, 1986, Young et al, 1992), and also for viscosity (Choudhury et al, 2006).

In the same way, a good correlation between log (γNa_2O) and optical basicity of Na-free starting compositions can be observed in Fig. 13 and expressed with an exponential relation:

$$\log(\gamma Na_2O) = -0.25*\exp[-7.66*(\Lambda-0.48)]-6.40 \quad (22)$$

For [$PNa=1.25*10^{-4}$ atm, Ni/NiO] or $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ and T=1400°C.The non linearity of the relationship suggests a complex influence of liquid composition on Na activity coefficient. Here, the activity coefficient of Na confirms that the non-ideal behaviour of the Na solubility in CMS melts depends strongly on the melt SiO_2 content (see also: Hirschmann et al, 1998; Allendorf and Spear, 2003).

Finally, it is important to note, that these results are in a good agreement with previous works, in particular Rego et al (1988), Pak et al (1989). These authors have determined the activity of Na_2O in systems such as Na_2O-CaO-SiO_2, Na_2O-MgO-SiO_2, corresponding to the binary sides of the studied CaO-MgO-SiO_2 ternary diagram (Fig. 4). Their experiments were performed at the same temperature (1400°C), with several Na_2O buffers but with a different gas-melt equilibration technique. Our data are consistent therefore with the previous works in the CaO-MgO-SiO_2-Na_2O system (Rego et al, 1986; Pak et al, 1988); and these data fit correctly with our modeling (Fig 12).

5. CONCLUDING REMARKS

A general pattern that emerges from the above results is the strong correlation involving Na-solubility or Na-activity coefficient in CaO-MgO-SiO_2 melts and important shifts in these parameters that can be tied to specific regions of compositions space. In this last section, observations on other properties of silicate melts will be considered, in dare to look for additional insight into sources of variations in the solubility and the activity coefficient. Possible relations with physical properties (density, viscosity) are considered first, followed with assessments of thermochemical properties.

The density and the viscosity involve a thermally activated process that depends on species (Bottinga and Weill, 1972; Lang and Carmichael, 1987), whose concentrations may be weakly attuned to even large-scale shifts in the activity coefficients of end-member oxides, i.e. the proportion of SiO_2 and the Ca/Mg exchange, in the CMS system. The reader is referred to several articles: Bottinga and Weill (1972) or Richet and coworkers (Richet, 1984; Neuville and Richet, 1991; Richet et al, 1993) for viscosity measurements and configurational entropy data; Lange and Carmichael (1987) and also Lang (1997) for density measurements. In these article, empirical data for silicate melts show that: i) the SiO_2 content shift the viscosity to higher values and the density to lower values; ii) the MgO/CaO equimolar substitution smoothly shifts the viscosity to higher values and the density to lower values. These results are confirming by different models proposed in the literature (Hui and Shang, 2007; Giodano et al, 2008; Grundy et al, 2008). And so, if these arguments are correct, the Na-solubility or activity coefficient are a direct probe for physical properties of liquids. To conclude, these different results have significant implications, particularly for understanding magmatic processes. That's why this study could be a thermodynamic key (Ghiorso and Sack, 1995) to understanding the equilibrium partitioning of alkalis between miscible or immiscible melts (Borisov, 2008).

As already said, in contrast with rare gases which dissolve in silicates melts with an ideal behavior, Na interacts with the structure. This strong Na-Si interaction can be evaluated in the light of the negative relationships between the Na_2O activity coefficient and the silica content of the melt. This extremely large negative deviation from Raoult's law for dissolution of sodium in CMS silicate melts has already been observed in alkali-silicate binary or ternary systems, and also been described more recently by Hirschmann et al (1998), Allendorf and Spear (2001), Willenborg et al (2006). This behavior can be proposed necessarily for more complex liquids, in particular in Al-bearing systems. Furthermore, other modyfing-cations such as Ca^{2+} or Mg^{2+} (Beckett, 2002) show, also, a non ideality in a silicate melt. However, Na behaviour is strongly more non-ideal than Ca or Mg

(Beckett, 2002). Indeed, for an equivalent optical basicity and equivalent temperature modeling, ln(γMgO) is 4-5 order of magnitude higher than ln(γCaO); and ln(γCaO) is 5-6 order of magnitude higher than ln(γNa_2O) (this study and Beckett, 2002). That's why, we can propose that in a multicomponent melt, silicium will complex with the following cations listed in order of preference: Na > Ca > Mg. And so, more generally, in silicate melts, the sequence proposed by Hess & Wood (1980): K > Na > Li > Ba > Sr > Ca > Fe^{2+} > Mg is valid. With these results, we are able to propose a new modeling for alkali and alkali-earth elements activity based on their electronegative properties. Indeed the fact that optical basicity can be correlated to Pauling's electronegativity, can provided furure modeling (future work, see also Vieillard and Mathieu, 2009).

The thermodynamic and physical properties of silicates melts can be directly link to microscopic properties such as structural ordering (Beckett, 2002; Lee and Stebbins, 2003; Lee, 2005; Choudhury et al, 2006). Our study show the relation between γNa_2O and the NBO/T, i.e. the fraction of Na-O-Si bonds, but also the influence of the other network modifiers (Ca and Mg), and Na-capacity to link with NBO. Thus, Na-solubility is a complex function of the composition in the system CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2. The use of optical basicity has simplified this, by linearizing the dependence between a high solubility pole (SiO_2), and a pole with very low solubility representing compositions enriched in network modifiers cations. The very good correlation coefficient obtained for a very wide range of composition effect suggests that the Na-solubility could be reduced to a mixture between these two poles; the intermediate compositions are spreading this mixture line. Using the concept of solute (Na) and solvent (CMS melt), one can see that the combination of these two homogeneous equilibria provides a rationale for the general positive dependence of the Na solubility with the bulk polymerization of the CMS melt, i.e., the higher the BO or Si-O-Si fraction in the CMS melt, the higher the Na-solubility. It suggests in particular that mainly silica-rich pole is responsible for the Na-solubility. In other words, this solubility is mainly governed by the abundance of Si-O-Si bonds in Q^4 sites, excluding other tetrahedral sites (Q^3, Q^2, etc.). These data seem to support the interpretation of Greaves et al (1981) who proposed that a silicate melt can be modeled as two continuous interpenetrating networks, one with polymerized state, and one enriched in network modifier (modified random-network models or models NMR, Greaves et al, 1981, Gaskell et al, 1991). In this model, the non-bridging oxygens (NBO) ensure the link between the two networks. The Na-atoms are preferentially bound to the NBO, and if the Na-concentration is sufficient, they organize theirself to form channels through the modifiers cations network. Nevertheless, recently, Lee and Stebbins (2003, 2005, 2009), with NMR studies; or Jund et al (2001), with MD simulations have placed some limits on the MRN models by suggesting that Na^+

can sample various oxygen environments such as Na surrounded by NBO and BO, depending on the composition. In opposition, our results obtain on Na-solubility in complex systems show preponderant interaction between Na and $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedra in terms of Q-species and this study show the preponderant role of Q^4 species; and so, Na^+ is mainly surrounded by NBO; confirming the MRN model. Contrariwise, we can go forward in the MNR model, by suggesting that the polymerised network is primarily composed of Q^4 species. The high Na-affinity for highly polymerized sites involves the strong interactions Na-NBO, and could explain the very strong non-ideal of Na-behavior in silicates melts determined during this study or obtained from literature. Similarly, the existence of sub-network rich in Na-O-Si bonds is also consistent with the high diffusivity of Na in silicate liquids (Brady, 1995) and viscous regimes of Na-melts as compared to their non sodic equivalent (Birring and Weill, 1972; Richet, 1984; Neuville, 2006).

To conclude, further work is required to link more precisely the melt structure and the Na solubility. In particular, this study show that Na-solubility in CaO-MgO-SiO_2 melts is strongly controlled by entropic effects (configurational entropy). Moreover, because of the conclusions reached here on the role of the structure, the proportion of Q-species, and the acid-base interactions; it would be interesting: i) to increase the complexity of chemical systems, notably with Al-bearing system; ii) to make spectroscopic measurements in specific ranges of composition, to better understand this non-ideal behaviour. Indeed spectroscopic techniques provide information on the speciation in silicate melts, which is the bridge between macroscopic and microscopic descriptions of the thermodynamic obtained in the present study.

Acknowledgements.

The authors would like particularly to thank F. Faure and H. Kedhim for their pertinent advices. We also would like to thank J. Ravaux and S. Mathieu for technical assistance with electron microprobe at the Service d'Analyse of the Université Henri Poincaré, Nancy. This work was financially supported by the ANR grant: ActiMelt project n° BLAN06-3_134633. This is CRPG contribution n°XXX.

References

Abdelouhab S. (2005) Détermination de Grandeurs Physico-Chimiques dans les Verres Fondus- Relation avec le Comportement en Corrosion du Chrome et d'Alliages Chromine-Formeurs. *PhD thesis*, Université Henri Poincaré-Nancy Université, Nancy, France

Abdelouhab S., Podor R., Rapin C., Toplis M. J., Berthod P., and Vilasi M. (2008) Determination of Na_2O

activity in silicate melts by EMF measurements. *J. Non-Cryst. Solids* 354(26), 3001-3011.

Alexander C.M.O.D., Grossman J.N., Ebel D.S. and Ciesla F.J. (2008) The formation conditions of chondrules and chondrites. *Science* 320, 1617-1619.

Allendorf M. D. and Spear K. E. (2001) Thermodynamic Analysis of Silica Refractory Corrosion in Glass-Melting Furnaces. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2), B59-B67

Allwardt J. R. and Stebbins J. F. (2004) Ca-Mg and K-Mg mixing around non-bridging O atoms in silicate glasses: An investigation using ^{17}O MAS and 3QMAS NMR. *Am. Mineral*. 89(5-6), 777-784.

Amatatsu M., Stuts V., and Gudenau H. W. (1985) Evaporation and absorption rate of potassium through blast-furnace slag. *Transactions ISIJ* 25, 949-952.

Beckett J. R. (2002) Role of basicity and tetrahedral speciation in controlling the thermodynamic properties of silicate liquids, part 1: The system CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66(1), 93-107.

Bergman A. (1989) New model on K_2O solubility in blast-furnace slags. *Steel Research* 60(9), 383-386.

Borisov A., Lahaye Y., and Palme H. (2006) The effect of sodium on the solubilities of metals in silicate melts. *Am. Mineral*. 91(5-6), 762-771.

Borisov A., Pack A., Kropf A., and Palme H. (2008) Partitioning of Na between olivine and melt: An experimental study with application to the formation of meteoritic Na_2O-rich chondrule glass and refractory forsterite grains. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72(22), 5558-5573.

Borisov A. A. (2008) Experimental investigation of K and Na partitioning between miscible liquids. *Petrology* 16(6), 552-564.

Bottinga, Y. and Weill, D. F., 1972. The viscosity of magmatic silicate liquids : a model for calculation. *American Journal of Sciences* 272, 438-475.

Bowen N. L. (1928) *The evolution of igneous rocks*. Princeton University press, Princeton, New Jersey.

Bowen N. L. (1945) Phase equilibria bearing on the origin and differenciation of alkaline rocks. *Am. J. Sci*. 243(A), 75-89.

Brady, J.B., 1995. Diffusion Data for silicate minerals , glasses, and liquids; *Mineral Physics and Cristallography, a Handbook of Physical Constants*, AGU Reference Shelf 2, 269-290

Brearley A.J. and Jones R.H. (1998) *Chondritic meteorites*. In Planetary Materials (ed J.J. Papike). Min,. Soc. Am., Washington, D.C.

Charles R. J. (1967) Activities in Li_2O-, Na_2O-, K_2O-SiO_2 solutions. *J. Amer. Chem. Soc.* 50(12), 631-641.

Choudhury, P., Pal, S.K., Ray, H.S. (2006) On the prediction of viscosity of glasses from optical basicity. *J. App. Phys.*, 113502-1/113502-5

DeJong B. H. W. S. and Schramm C. M. (1981) Comparison of silica species distribution in vtreous and partially devitrified Li_2O-$2SiO_2$ glass by magic angle spinning ^{29}Si NMR. *Trans. Am. Geo. Union (EOS)* 45, 1070.

Donaldson C. H. (1979) Composition changes in basalt melt contained in a wire loop of $Pt_{80}Rh_{20}$: effects of temperature, time, and oxygen fugacity. *Miner. Magazine* 43, 115-119.

Duffy J. A. and Ingram M. D. (1971) Establishment of an optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses. *J. Am. Chem. Society* 93(24), 6448-6454.

Formoso A., Lopez F. A., Fierro J. L. G., Larrea M. T., and Cores A. (1997) Potassium retention by basic mineral (dunite) in blast furnace process. *Ironmaking and Steelmaking* 24(4), 288-292.

Fraser D. G., (2005,) Acid-base properties and structons: Towards a structural model for predicting the thermodynamic properties of silicate melts. *Annals of Geophysics* 48(4-5), 549-559.

Gaskell D.R. (1989) Optical Basicity and the Thermodynamic Properties of Slags. *Metal. Transactions B* 20 (1), 113-118

Gaskell, P.H., Eckersley, M.C., Barnes, A.C. and Chieux, P., 1991. Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass. *Nature* 350**,** pp. 675–677.

Gedeon O., Liska M., and Machacek J. (2008) Connectivity of Q-species in binary sodium-silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 354(12-13), 1133-1136.

Geisinger K. L., Gibbs G. V., and Navrotsky A. (1985) A molecular orbital study of bond length and angle variations in framework structures. *Phys. Chem. Min*. 11(6), 266-283.

Georges P., Libourel G., and Deloule E. (2000) Experimental constraints on alkali condensation in chondrule formation. *Meteorit. Planet. Sci*. 35(6), 1183-1188.

Georges P. (2000) Volatilisation et condensation du potassium dans les silicates fondus : Approche expérimentale et thermodynamique. Applications cosmochimique et sidérurgique. *PhD Thesis*, Université Henri Poincaré, Nancy I. 178p.

Giordano, D., Russell, J.K., Dingwell, D.B. (2008). Viscosity of magmatic liquids: a model. *Earth and Planet. Sci. Letters* 271, 123-134.

Ghiorso, M. S. and Sack, R. O., 1995. Chemical Mass-Transfer in Magmatic Processes .4. A Revised and Internally Consistent Thermodynamic Model for the Interpolation and Extrapolation of Liquid-Solid Equilibria in Magmatic Systems at Elevated-Temperatures and Pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* 119, 197-212.

Greaves G. N., Fontaine A., Lagarde P., Raoux D., and Gurman S. J. (1981) Local structure of silicate glasses. *Nature* 293(5834), 611-616.

Grundy, A.N., Jung, I.H., Pelton, A.D.; Decterov, S.A. (2008) A model to calculate the viscosity of silicates

melts, part II, the $NaO_{0.5}$-MgO-CaO-$AlO_{1.5}$-SiO_2 system. *Int. J. Mat. Res.* 99, 1195-1209.

Hewins R. H. (1991) Retention of sodium during chondrule melting. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55(4), 935-942.

Hewins R. H., Connolly Jr. H. C., Logfren G. E., and Libourel G. (2005) Experimental Constraints on Chondrule Formation. In *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, Vol. 341 (ed. A. N. Krot, D. Scott, and B. Reipurth), pp. 286-316. ASP Conference Series.

Hess P. C. and Wood M. I. (1980) Aluminium coordination in metaaluminous and peralkaline silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol*. 81, 103-112.

Hirschmann, M. M., Baker, M. B., and Stolper, E. M., (1998). The effect of alkalis on the silica content of mantle-derived melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 883-902.

Hui, H. and Zhang, Y. (2007) Toward a general viscosity equation for natural anhydrous and hydrous silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 403-416.

Ivanov, O., L. Savov, Janke, D. (2004a). Alkali capacity and physical properties of blast furnace type slags. *Steel Research International* 75(7): 433-441.

Ivanov, O., L. Savov, Janke, D. (2004b). "Experimental studies of the alkali behaviour in blast furnace type slags." *Steel Research International* 75(7): 442-448.

Jones A. R., Winter R., Greaves G. N., and Smith I. H. (2001) MAS NMR study of soda-lime-silicate glasses with variable degree of polymerisation. *J. Non-Cryst. Solids* 293-295(1), 87-92.

Jund, P., Kob, W. and Jullien, R., 2001. Channel diffusion of sodium in a silicate glass. *Phys. Rev. B* 64, pp. 4303–4308.

Jung S. M., Rhee C. H., and Min D. J. (2009) Solubility of MgO in CaO-based Slags. *International Conference on Molten Slags ans Fluxes*. Chili, Santiago.

Kawahara T. (1984) Etude expérimentale de l'activité de Na_2O dans le système Na_2O-SiO_2, *IRSID*. PCM.84-RP.209. p.22.

Karsrud K. (1984) Alkali capacities of synthetic blast furnace slags at 1500°C. *Scand. J. Metallurgy* 13, 98-106.

Kelsey K. E., Allwardt J. R., and Stebbins J. F. (2008) Ca-Mg mixing in aluminosilicate glasses: An investigation using ^{17}O MAS and 3QMAS and ^{27}Al MAS NMR. *J. Non-Cryst. Solids*. 354, 4644-4653.

Kesson S. E. and Holloway J. R. (1974) The Generation of N_2-CO_2-H_2O Fluids For Use In Hydrothermal Experimentation; II, Melting of Albite in a Multispecies Fluid. *Am. Mineral.* 59(5-6), 598-603.

Kim W.-S., Cho D.-H., and Lim S.-K. (2004) The activity of sodium oxide in molten float glass by EMF measurements. *Thermochim. Acta* 414(2), 191-195.

Kushiro, I. (1975) Nature of silicate melt and its significance in magma genesis; Regularities in shift of liquidus boundaries involving olivine, pyroxene, and silica minerals;. *Amer. J. Sci*. 275, 411-431.

Lange R.A, (1997) A revised model for the density and thermal expansivity of K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 liquids from 700 to 1900K: extension to crustal magmatic temperatures. *Contrib Mineral Petrol* (130), 1-11

Lange RA, Carmichael ISE (1987) Densities of Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2 liquids: new measurements and derived partial molar properties. *Geochim. Cosmochim. Acta* (51), 2931-2946

Le Bas M. J., Le Maitre R. W., Streckeisen A., and Zanettin B. (1986) A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *J. Petrology* 27(3), 745-750.

Lee, S. K. and Stebbins, J. F. (2003) The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses: a high-field ^{23}Na MAS and 3QMAS NMR study. *Geochim. Cosmochim. Acta* (67), 1699-1709

Lee S. K., Cody G. D., and Mysen B. O. (2005) Structure and the extent of disorder in quaternary (Ca-Mg and Ca-Na) aluminosilicate glasses and melts. *Am. Mineral*. 90(8-9), 1393-1401.

Lee S. K. and Stebbins J. F. (2009) Effects of the degree of polymerization on the structure of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts: An ^{17}O NMR study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73(4), 1109-1119.

Lewis R. D., Lofgren G. E., Franzen H. F., and Windom K. E. (1993) The effect of Na vapor on the Na content of chondrules. *Meteoritics* 28(5), 622-628.

Libourel, G.,Boivin, P., Biggar, G.M.; (1989), The univariant curve liquid=forsterite+anorthite+diopside in the system CMAS at 1 bar; solid solutions and melt structure. Cont. Min. Petrol., 102; 406-421.

Libourel G., Geiger C. A., Merwin L., and Sebald A. (1992) ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR spectroscopy of glasses in the system $CaSiO_3$-$MgSiO_3$-Al_2O_3. *Chem. Geology* 96(3-4), 387-397.

Libourel, G., Marty, B., and Humbert, F. (2003) Nitrogen solubility in basaltic melt. Part I. Effect of oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 4123-4135.

Libourel G., Krot A. N., and Tissandier L. (2006) Role of gas-melt interaction during chondrule formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 251(3-4), 232-240.

Lin C. C., Chen S. F., Liu L. G., and Li C. C. (2007) Anionic structure and elasticity of Na_2O-MgO-SiO_2 glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 353(4), 413-425.

Lux G. (1987) The behavior of noble gases in silicate liquids: Solution, diffusion, bubbles and surface effects, with applications to natural samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51(6), 1549-1560.

Maekawa H., Maekawa T., Kawamura K., and Yokokawa T. (1991) The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR. *J. Non-Cryst. Solids* 127, 53-64.

Malfait, W. J., Zakamova-Herzog, V. P., and Halter, W. E., 2007. Quantitative Raman spectroscopy: High-temperature speciation of potassium silicate melts. *J.Non-Cryst.Solids* 353, 4029-4042.

Malfait, W. J., Zakaznova-Herzog, V. P., and Halter, W. E., 2008. Quantitative Raman spectroscopy: Speciation of Na-silicate glasses and melts. *Amer. Mineral.* 93, 1505-1518.

Mathieu R., Khedim H., Libourel G., Podor R., Tissandier L., Deloule E., Faure F., Rapin C., and Vilasi M. (2008 Control of alkali-metal oxide activity in molten silicates. *J. Non-Cryst Solids* 354(45-46): 5079-5083.

Merzbacher C. I., Sherriff B. L., Hartman J. S., and White W. B. (1990) A high resolution ^{29}Si and ^{27}Al NMR study of alkaline earth aluminosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 194-206.

Moretti, R. (2005) Polymerisation, basicity, oxidation state, and their role in ionic modelling of silicates melts. *Annals of Geophysics* 48(4-5), 586-5607.

Mueller M., Willenborg W., Hilpert K., and Singheiser L. (2004) Structural dependence of alkali oxide activity in coal ash slags. *VIIth International Conference on Molten slags, fluxes & salts, The South Africa Institute of Mining an Metallurgy*, 615-618.

Murdoch J. B., Stebbins J. F., and Carmichael I. S. E. (1985) High resolution ^{29}Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses : the effect of network modifying cations. *Am. Mineral*. 70, 332-343.

Mysen B. O., Virgo D., and Scarfe C. M. (1980) Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts - a Raman spectroscopic study. *Am. Mineral*. 65, 690-710.

Mysen B. O., Virgo D., and Seifert F. A. (1984) Redox equilibria of iron in alkaline earth silicate melts: relationships between melt structure, oxygen fugacity, temperature and properties of iron-bearing silicate liquids. *Am. Mineral*. 69(9-10), 834-847.

Mysen B. O. and Frantz J. D. (1993) Structure and properties of alkali silicate melts at magmatic temperatures. *Eur. J. Mineralogy* 5(3), 393-407.

Mysen B. and Richet P. (2005) *Silicate Glasses and melts, Properties and Structure*, Development in Geochemestry. Elsevier. p.544.

Navrotsky A., Geisinger K. L., McMillan P., and Gibbs G. V. (1985) The tetrahedral framework in glasses and melts-Inferences from molecular orbital calculations and implications for structure, thermodynamics and physical properties. *Phys. Chem. Minerals* 11, 284-298.

Navrotsky A. (1995) Energetics of silicate melts. *Structure, dynamics and Properties of Silicate Melts*; Mineralogical Society of America., 121-143.

Neudorf D. A. and Elliott J. F. (1980) Thermodynamic properties of Na_2O-SiO_2-CaO melts at 1000 to 1100°C. *Metal. Transactions B* (4), 607-614.

Neuville, D. R. and Richet, P., 1991. Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets.

Geochim. Cosmochim. Acta 55, 1011-1019.

Neuville, D. R., 2006. Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. *Chem. Geol.* 229, 28-41.

Nuccio P. M. and Paonita A. (2000) Investigation of the noble gas solubility in H_2O-CO_2 bearing silicate liquids at moderate pressure II: The extended ionic porosity (EIP) model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 183(3-4), 499-512.

O'Neill H. S. C. (2005) A method for controlling alkali-metal oxide activities in one-atmosphere experiments and its application to measuring the relative activity coefficients of NaO0.5 in silicate melts. *Am. Mineral*. 90(2-3), 497-501.

Pak J. J., Ito K., and Fruehan F. J. (1989) Activities of Na_2O in CaO-based slags used for dephosphorization of steel. *ISIJ International* 29(4), 318-323.

Pan, V. and Longhi, J., (1989). Low pressure liquidus relations in the system Mg_2SiO_4-Ca_2SiO_4-$NaAlSiO_4$-SiO_2. *Amer. J. Sci*. 289, 116.

Pelton A. D. and Wu P. (1999) Thermodynamic modeling in glass-forming melts. *J. Non-Cryst. Solids* 253 (1-3).

Rego D. N., Sigworth G. K., and Philbrook W. O. (1988) Thermodynamic Activity of Na_2O-CaO-SiO_2,Na_2O-MgO-SiO_2, And Na_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3 Melts at 1400°C. *Metal. Transactions B* 19(4), 655-661.

Rego D. N., Sigworth G. K., and Philbrook W. O. (1985) Thermodynamic Study of Na_2O-SiO_2 melts at 1300°C et 1400°C. *Metal. Transactions B,* 16, 313-323.

Richet, P., 1984. Viscosity and configurational entropy of silicate melts. *Geochim et Cosmochim. Acta* 48, 471-483.

Richet P., Robie R.A., Hemingway BS., (1993) Entropy and structure of silicate glasses and melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57(12), 2751-2766

Romero-Serrano A., Gomez-Yanez C., Hallen-Lopez M., and Araujo-Osorio J. (2005) Thermodynamic modeling of alkali metal oxide-silica binary melts. *J. Am. Cer. Society* 88(1), 141-145.

Roine A. HSC Chemistry 5.11. Outokumpu Research Oy. Pori, 2003.

Ryerson F. J. and Hess P. C. (1980) The role of P_2O_5 in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 611-624.

Schairer, J.F, Yoder, H.S, Keene, A.G. (1954) the system Na_2O-MgO-SiO_2 and Na_2O-FeO-SiO_2: Carnegie Inst. Washington Year Book, 60, 141-144.

Schneider J., Mastelaro V. R., Zanotto E. D., Shakhmatkin B. A., Vedishcheva N. M., Wright A. C., and Panepucci H. (2003) Q^n distribution in stoichiometric silicate glasses: thermodynamic calculations and ^{29}Si high resolution NMR measurements. *J. Non-Cryst. Solids* 325(1-3), 164-178.

Schramm C. M., De Jong B. H. W. S., and Parziale V. E. (1984) ^{29}Si magic angle spinning NMR study on local silicon environments in amorphous and crystalline lithium silicates. *Journal of the American Chemical Society* 106(16), 4396-4402.

Shahid, K. A. and Glasser, F. P., (1971).Phase equilibria in glass forming region forming region of Na_2O-CaO-SiO_2. *Phys. Chem. Glasses* 12, 50/7

Shahid, K. A. and Glasser, F. P., (1972).Phase equilibria in glass forming region forming region of Na_2O-MgO-CaO-SiO_2. *Phys. Chem. Glasses* 13, 27/-

Soulard, H., Provost, A., and Boivin, P., (1992). CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-Na_2O (CMASN) at 1 bar from low to high Na_2O contents: Topology of an analogue for alkaline basic rocks. *Chem. Geol*. 96, 459-477.

Sosinsky, D.J., Sommerville, I.D. (1986) The composition and temperature dependence of sulphide capacity of metallurgical slags. *Metal. Trans*. 17B, 331-337.

Stebbins J. F. (1995) Dynamics and structure of silicate and oxide melts: nuclear magnetic resonance study. *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts*; Mineralogical Society of America., 191-246.

Steiler J.M. (1976) Etude thermodymique des laitiers du système K_2O-SiO_2, *IRSID.* PCM.76-RP.110. p.31.

Tissandier L., Libourel G., Toplis M. J., and Chaussidon M. (1998) Alkali volatilization at high temperature in silicate melts. *Meteorit. Society*, 154.

Tsuchiyama A., Nagahara H., and Kushiro I. (1981) Volatilization of sodium from silicate melt spheres and its application to the formation of chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45(8), 1357-1367.

Van Limpt H., Beerkens R., and Verheijen O. (2006) Models and experiments for sodium evaporation from sodium containing silicate melts. *J. Am. Cer. Soc.* 89(11), 3446-3455.

VDEh. (1995). Slag Atlas 2nd ed. *Verlag Stahleisen GmbH*, Düsseldorf, p.616.

Vieillard, P. and Mathieu, R. (2009) A predictive model for the enthalpies of hydration of zeolites. *Am. Min* .94. 4, 565-577.

Watson E. B. (1976) Two-liquid partition coefficients : experimental data and geochemical implications. *Contrib. Mineral. Petrol*. 56, 119-134.

Witthohn A., Oeltjen L., and Hilpert K. (1998). Release and sorption of alkali metals in coal conversion.. *American Society of Mechanical Engineers, Fuels and Combustion Technologies Division (Publication) FACT* 22, 161-168.

Willenborg W., Mueller M., and Hilpert K. (2006) Alkali removal at about 1400 °C for the pressurized pulverized coal combustion combined cycle. 1. Thermodynamics and concept. *Energy and Fuels* 20(6), 2593-2598.

Yamaguchi S., Imai A., and Goto K. S. (1983) Measurment of activity of Na_2O in Na_2O-SiO_2 binary melt

using beta-alumina as a solid electrolyte. *J. Japan Inst. Metals* 47(9), 736-742.

Yang Y. D., McLean A., Sommerville I. D., and Poveromo J. J. (2000) The correlation of alkali capacity with optical basicity of blast furnace slags. *Iron and Steelmaker* 27(10), 103-111.

Yoder, H.S; Tilley, C.E. (1962) Origin of basaltic magmas: an experimental study of natural and synthetic systems, *J. Petrol*., 3, 342-532.

Young R.W., Duffy, J.A., Hassal, G.J., Xu, Z. (1992) Use of optical basicity concept for determining phophorous ans sulphur slag-metal partitions. *Ironmaking Steelmaking* 19, 201-219.

Zaitsev A. I., Shelkova N. E., Lyakishev N. P., and Mogutnov B. M. (1999) Thermodynamic properties and phase equilibria in the Na_2O-SiO_2 system. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1(8), 1899-1907.

Table 1

Starting compositions (in wt%)

Composition[a]	Na_2O	MgO	SiO_2	Al_2O_3	CaO
EDiAn	0.09 (0.01)	10.84 (0.24)	53.12 (0.95)	16.25 (0.28)	21.10 (0.66)
EDiAn12.5	12.51 (0.20)	9.36 (0.31)	44.98 (0.21)	14.36 (0.18)	18.78 (0.14)
CMS1[b]	-	0.15 (0.02)	54.63 (0.27)	0.08 (0.03)	45.13 (0.13)
CMS3[c]	0.07 (0.01)	27 (0.27)	67.17 (0.67)	-	5.6 (0.06)
CMS5[c]	0.04 (0)	23.26 (0.23)	43.83 (0.44)	0.06 (0)	32.81 (0.33)
CMS8[b]	0.04 (0.02)	4.54 (0.18)	52.74 (0.37)	0.25 (0.17)	42.43 (0.18)
CMS9[b]	0.06 (0.02)	9.57 (0.33)	57.94 (0.66)	0.14 (0.005)	32.29 (0.49)
CMS10[c]	0.03 (0)	10.27 (0.10)	67.58 (0.68)	-	22.08 (0.22)
CMS11[b]	0.04 (0.02)	14.03 (0.08)	47.90 (0.24)	0.36 (0.22)	37.66 (0.31)
CMS12[b]	0.07 (0.02)	13.05 (0.24)	55.85 (0.31)	0.20 (0.07)	30.84 (0.03)
CMS13[b]	0.03 (0.02)	10.13 (0.10)	67.96 (0.39)	0.06 (0.04)	21.82 (0.17)
CMS15[b]	0.06 (0.01)	18.40 (0.11)	46.25 (0.14)	0.12 (0.04)	35.16 (0.19)
CMS16[b]	0.10 (0.02)	20.32 (0.11)	51.33 (0.35)	0.11 (0.04)	28.13 (0.20)
CMS17[b]	0.08 (0.03)	22.15 (0.27)	56.11 (0.25)	0.12 (0.01)	21.55 (0.20)
CMS18[b]	0.10 (0.03)	24.43 (0.16)	62.23 (0.30)	0.15 (0.03)	13.08 (0.05)
CMS19[b]	0.09 (0.02)	25.44 (0.27)	48.26 (0.11)	0.13 (0.05)	26.08 (0.03)
CMS20[b]	0.10 (0.02)	27.95 (0.13)	52.15 (0.13)	0.13 (0.05)	19.66 (0.15)
CMS21[b]	0.10 (0.01)	30.69 (0.09)	57.01 (0.14)	0.11 (0.03)	12.10 (0.07)
CMS22[c]	0.22 (0.02)	-	70.93 (0.71)	-	28.80 (0.29)
CMS23[c]	0.3 (0.02)	3.9 (0.04)	59.74 (0.60)	-	36.04 (0.36)
CMS24[c]	0.25 (0.02)	4.43 (0.04)	67.26 (0.67)	-	28.02 (0.28)
CMS25[c]	0.17 (0.01)	8.76 (0.09)	64.66 (0.65)	-	26.37 (0.26)
CMS26[c]	0.11 (0.01)	17.68 (0.18)	67.89 (0.68)	-	14.29 (0.14)
CMS27[c]	0.40 (0.03)	-	50.04 (0.50)	-	49.51 (0.50)
CMS28[c]	-	37.10 (0.37)	62.39 (0.62)	0.26 (0.02)	0.26 (0)
CMS30[b]	-	9.61 (0.10)	44.76 (0.41)	-	45.63 (0.30)
CMS31[b]	-	9.98 (0.16)	50.04 (0.27)	-	39.98 (0.34)
CMS32[b]	-	10.03 (0.14)	54.58 (0.33)	-	35.39 (0.10)
CMS33[b]	-	9.56 (0.04)	61.01 (0.37)	-	29.44 (0.28)
CMS34[b]	0.21 (0.02)	9.78 (0.08)	46.88 (0.18)	-	43.11 (0.09)
CMS35[b]	0.25 (0.02)	-	68.71 (0.69)	-	30.95 (0.31)
CMS36[b]	0.27 (0.02)	12.10 (0.18)	60.61 (0.12)	-	26.98 (0.10)
NCMS3[b]	20.23 (0.43)	-	60.81 (0.24)	-	18.96 (0.44)
NCMS4[b]	17.54 (0.51)	-	67.09 (0.39)	-	15.37 (0.30)
NCMS7[b]	12.92 (0.38)	-	74.25 (0)	-	12.83 (0.38)
NS[b]	45.45 (0.50)	-	54.55 (0.23)	-	-

NS2[b]	32.60 (0.30)	-	67.40 (0.35)	-	-
NS3.5[b]	22.22 (0.30)	-	77.78 (0.25)	-	-

[a] EDiAn stands for the diopside-anorthite eutectic in the CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 system; CMSx stands for composition in the CaO-MgO-SiO_2 system; NCMSx stands for composition in the Na_2O-CaO-MgO-SiO_2 system; NSx stands for composition in the Na_2O-xSiO_2 system.

[b] correspond to analyses by electron microprobe [c] correspond to analyses by AAS

Values in parentheses correspond to two standard deviation.

Table 2

Test for attainement of equilibrium. Experimental conditions, resulting glass compositions (wt%), and sodium source glass composition (wt%), after experiments, are presented.

Run	duration (h)	T(°C)	EDiAn							Source[a]
			Na_2O	MgO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Ca/Al	Mg/Si	Na_2O final
ACMA16S-19	1	1400	1.88 (0.09)	10.33 (0.14)	49.95 (0.50)	15.75 (0.21)	22.08 (0.05)	1.27	0.30	31.86 (0.29)
ACMA16S-20	2	1400	3.60 (0.14)	10.04 (0.02)	49.15 (0.42)	15.54 (0.26)	21.67 (0.20)	1.27	0.30	32.41 (0.66)
ACMA16S-21	6	1400	6.00 (0.08)	9.97 (0.17)	47.87 (0.46)	15.16 (0.20)	21.00 (0.17)	1.26	0.31	32.52 (0.24)
ACMA16S-26	24	1400	11.16 (0.30)	9.46 (0.10)	45.32 (0.13)	14.17 (0.10)	19.88 (0.12)	1.28	0.31	32.06 (0.22)
ACMA16S-27	48	1400	12.27 (0.24)	9.15 (0.12)	44.70 (0.28)	14.27 (0.23)	19.62 (0.03)	1.25	0.31	31.61 (0.42)
AEDiAn45	67	1400	13.23 (0.21)	8.95 (0.16)	44.17 (0.25)	14.26 (0.13)	19.39 (0.10)	1.26	0.31	33.33 (0.50)
AEDiAn68	71	1400	12.95 (0.20)	9.43 (0.16)	43.21 (0.17)	14.70 (0.09)	19.72 (0.18)	1.26	0.30	33.85 (0.42)
AEDiAn67	111	1400	13.21 (0.16)	9.39 (0.14)	43.07 (0.13)	14.62 (0.10)	19.71 (0.08)	1.27	0.30	33.63 (0.44)

[a] Final Na_2O content in sodium source melt.

Values in parentheses correspond to two standard deviation.

Table 3

Resulting EDiAn glass compositions after equilibriation at 1400°C and Ni/NiO buffer with sodium sources of Na_2O-2SiO_2 composition. Duration, glass sample compositions (wt%), and sodium source composition after the runs (wt%) are presented.

Run	duration (h)						Source[a]
		Na_2O	MgO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O final
ACMS9	96	11.22 (0.22)	9.49 (0.14)	45.94 (0.14)	13.52 (0.20)	19.82 (0.08)	32.75 (0.63)
ACMS10	120	11.69 (0.10)	9.38 (0.24)	45.65 (0.30)	13.64 (0.13)	19.63 (0.11)	32.28 (0.43)
ACMS11	96	11.94 (0.23)	9.34 (0.14)	45.38 (0.27)	13.62 (0.17)	19.73 (0.15)	32.67 (0.52)
ACMS21	120	12.29 (0.21)	9.00 (0.09)	44.63 (0.37)	14.46 (0.21)	19.62 (0.16)	32.60 (0.50)
ACMAS6	89	13.06 (0.44)	9.43 (0.21)	43.40 (0.49)	14.48 (0.15)	19.63 (0.14)	33.93 (0.29)
ACMAS8	116	11.72 (0.19)	9.18 (0.05)	45.22 (0.34)	14.19 (0.07)	19.67 (0.12)	31.22 (0.37)
ACMAS14	73	12.25 (0.24)	9.29 (0.23)	44.28 (0.40)	13.91 (0.13)	20.27 (0.20)	32.34 (0.42)
ACMAS15	72	11.54 (0.25)	9.45 (0.12)	44.74 (0.43)	13.94 (0.14)	30.33 (0.16)	31.38 (0.12)
ACMAS16	72	12.64 (0.09)	9.41 (0.07)	43.58 (0.28)	13.85 (0.16)	20.53 (0.09)	33.11 (0.14)
ACMAS17	72	12.94 (0.16)	9.31 (0.10)	43.59 (0.26)	13.99 (0.18)	20.18 (0.14)	33.00 (0.12)
ACMAS40	110	12.4 (0.16)	9.66 (0.16)	43.54 (0.07)	14.66 (0.06)	19.75 (0.10)	32.34 (0.42)
ACMAS41	110	12.43 (0.14)	9.77 (0.15)	43.20 (0.17)	14.41 (0.12)	20.19 (0.10)	32.30 (0.40)
ACMAS43	110	11.98 (0.16)	9.98 (0.13)	43.59 (0.12)	14.77 (0.18)	19.68 (0.11)	31.05 (0.25)
TEST1	88	12.85 (0.22)	9.50 (0.25)	43.950 (0.40)	13.86 (0.12)	29.84 (0.20)	32.40 (0.60)

[a] Final Na_2O content in sodium source melt.

Values in parentheses correspond to two standard deviations

Table 4

Na_2O contents in the 1 atm anorthite-diopside eutectic composition (EDiAn) using different Na_2O-$xSiO_2$ source melt compositions and the corresponding PNa(atm) imposed in the experimental device, with Ni/NiO buffer.

Experimental conditions, resulting glass compositions (wt%) for EDiAn, sodium source glass composition (wt%) and corresponding PNa(atm).

Source type	number of run	T(°C)	EDiAn[a] Na_2O	Source[b] Na_2O	PNa[c]
Na_2O-3.5SiO_2	6	1400	8.07 (0.37)	22.22(0.30)	$2.97*10^{-05}$ ($1.62*10^{-07}$)
Na_2O-2SiO_2	19	1400	12.44 (0.27)	32.60 (0.30)	$1.25*10^{-04}$ ($1.20*10^{-06}$)
Na_2O-SiO_2	5	1400	22.1 (1.2)	45.45 (0.50)	$5.99*10^{-04}$ ($5.22*10^{-06}$)

[a] Final Na_2O content of the EDiAn melt, average of the different runs

[b] Final Na_2O content in sodium source melt, average of the different runs

[c] PNa corresponding to the source, using Eq. 8.

Values in parentheses correspond to two standard deviation

Table 5

Resulting CaO-MgO-SiO_2 glass compositions after equilibration at 1400°C and Ni/NiO buffer with sodium sources of Na_2O-$2SiO_2$ composition. Glass sample compositions (wt%) after the runs are presented.

Run	Composition	Na_2O	MgO	SiO_2	CaO
ACMS9	CMS8	7.25 (0.14)	4.67 (0.08)	49.44 (0.30)	38.58 (0.20)
ACMS10	CMS9	10.98 (0.19)	8.81 (0.11)	52.18 (0.21)	28.00 (0.10)
ACMS10	CMS10	16.10 (0.25)	8.87 (0.13)	56.78 (0.17)	18.20 (0.07)
ACMS10	CMS12	10.24 (0.09)	11.96 (0.10)	50.70 (0.27)	27.08 (0.18)
ACMS10	CMS13	14.07 (0.15)	14.68 (0.09)	53.82 (0.26)	17.39 (0.09)
ACMS11	CMS3	17.33 (0.12)	21.93 (0.17)	56.07 (0.21)	4.63 (0.05)
ACMS11	CMS17	10.79 (0.18)	19.79 (0.22)	50.74 (0.25)	18.64 (0.03)
ACMS11	CMS18	14.53 (0.25)	20.92 (0.20)	53.17 (0.18)	11.33 (0.07)
ACMS11	CMS19	6.79 (0.37)	20.54 (0.82)	46.81 (0.77)	26.32 (0.40)
ACMS11	CMS 20	9.80(0.24)	22.67 (0.57)	48.77 (0.36)	18.73 (0.45)
ACMS21	CMS23	11.61 (0.20)	3.46 (0.05)	52.98 (0.17)	31.92 (0.05)
ACMS21	CMS24	15.37 (0.11)	3.83 (0.06)	57.24 (0.23)	23.53 (0.06)
ACMS21	CMS25	13.83 (0.08)	5.96 (0.14)	57.23 (0.17)	22.97 (0.07)
ACMS21	CMS26	17.39 (0.20)	14.42 (0.08)	56.76 (0.24)	11.39 (0.09)
ACMAS6	CMS11	7.11 (0.14)	13.35 (0.27)	44.22 (0.78)	35.23 (0.29)
ACMAS6	CMS15	5.77 (0.09)	17.68 (0.17)	43.10 (0.31)	33.41 (0.14)
ACMAS6	CMS27	7.10 (0.20)	-	46.14 (0.22)	46.72 (0.17)
ACMAS8	CMS1	8.96 (0.30)	0.18 (0.02)	50.40 (0.16)	40.40 (0.15)
ACMAS14	CMS5[a]	6.95 (0.62)	14.63 (0.50)	47.19 (0.45)	31.15 (0.20)
ACMAS14	CMS31	6.71 (0.03)	9.33 (0.26)	46.13 (1.14)	37.79 (0.83)
ACMAS14	CMS32	9.80 (0.20)	8.98 (0.20)	48.80 (0.39)	32.40 (0.13)
ACMAS14	CMS33	12.54 (0.28)	8.72 (0.22)	51.76 (0.25)	26.95 (0.17)
ACMAS15	CMS16	7.58 (0.15)	19.04 (0.22)	46.83 (0.38)	26.54 (0.18)
ACMAS16	CMS21	13.56 (0.25)	24.65 (0.12)	50.06 (0.30)	11.71 (0.04)
ACMAS16	CMS22	18.06 (0.21)	-	57.80 (0.10)	24.08 (0.12)
ACMAS16	CMS28[b]	19.23 (0.14)	25.18 (0.26)	54.90 (0.20)	0.42 (0.02)
ACMAS17	NCS3	21.12 (0.14)	0.16 (0.03)	59.64 (0.30)	18.99 (0.11)
ACMAS17	NCS4	23.53 (0.42)	-	61.35 (1.28)	14.98 (0.08)
ACMAS17	NCS7	25.58 (0.25)	-	65.24 (0.34)	8.96 (0.19)
ACMAS40	CMS35	16.62 (0.09)	-	56.62 (0.27)	26.69 (0.11)
ACMAS41	CMS36	13.20 0.12)	11.10 (0.19)	51.94 (0.11)	23.73 (0.22)
ACMAS41	CMS34	4.51 (0.12)	9.93 (0.13)	43.92 (0.22)	41.61 (0.17)

TEST1	NS2	30.12 (0.55)	-	69.38 (0.25)	-

[a] Glass associated with Monticellite [b] Glass associated with Forsterite

Values in parentheses correspond to two standard deviations

Table 6

Normalized Na_2O solubility (in wt% and mol%) and the studied CMS glass and Na_2O-activity coefficient (see text for explanation). NBO/T and optical basicity are calculated on Na-free melt composition basis.

Composition	Na_2O (wt%)[a]	Na_2O (mol%)[a]	γNa_2O[b] ($*10^{-06}$)	NBO/T[c]	Λ[d]
End-Member-NS2	30.09 (0.5)	29.80 (0.45)	0.72 (0.02)	0	0.48
CMS1	10.01 (0.89)	9.45 (0.84)	2.23 (0.20)	1.38	0.64
CMS3	18.94 (0.44)	16.61 (0.40)	1.27 (0.04)	3.18	0.56
CMS5	7.01 (0.31)	6.34 (0.27)	3.32 (0.16)	3.18	0.64
CMS8	8.53 (0.83)	7.92 (0.77)	2.66 (0.30)	1.67	0.64
CMS9	12.30 (0.60)	11.28 (0.55)	1.87 (0.10)	1.15	0.62
CMS10	18.04 (0.53)	16.68 (0.26)	1.26 (0.04)	2.5	0.58
CMS11	6.93 (0.30)	6.18 (0.27)	3.45 (0.10)	1.86	0.65
CMS12	11.47 (0.35)	10.38 (0.32)	2.03 (0.08)	1.13	0.62
CMS13	15.77 (0.51)	14.20 (0.46)	1.49 (0.06)	2.79	0.54
CMS15	5.67 (0.27)	4.96 (0.24)	4.25 (0.15)	2.34	0.66
CMS16	8.62 (0.42)	7.56 (0.37)	2.79 (0.15)	1.99	0.63
CMS17	11.79 (0.56)	10.34 (0.34)	2.04 (0.11)	1.62	0.61
CMS18	15.88 (0.77)	13.95 (0.68)	1.51 (0.06)	2.71	0.58
CMS19	7.42 (0.91)	6.36 (0.78)	3.31 (0.43)	2.39	0.64
CMS20	10.71 (0.55)	9.16 (0.47)	2.30 (0.01)	2.05	0.62
CMS21	13.85 (0.64)	11.85 (0.38)	1.78 (0.06)	0.97	0.60
CMS22	18.44 (0.39)	17.68 (0.37)	1.19 (0.05)	1.49	0.57
CMS23	12.26 (0.42)	11.47 (0.40)	1.84 (0.07)	1.09	0.61
CMS24	16.23 (0.39)	15.27 (0.56)	1.38 (0.02)	1.28	0.58
CMS25	14.260 (0.10)	13.52 (0.10)	1.56 (0.01)	1.23	0.59
CMS26	18.36 (0.38)	16.58 (0.34)	1.27 (0.03)	2.13	0.57
CMS27	6.97 (0.43)	6.56 (0.40)	3.22 (0.20)	1.75	0.66
CMS28	19.64 (0.21)	16.70 (0.18)	1.26 (0.02)	1.36	0.56
CMS31	7.11 (0.21)	6.44 (0.19)	3.27 (0.10)	2.31	0.65
CMS32	10.39 (0.44)	9.47 (0.57)	2.23 (0.10)	1.94	0.63
CMS33	13.29 (0.62)	12.22 (0.57)	1.73 (0.09)	1.5	0.6
CMS34	4.91 (0.28)	4.43 (0.25)	4.76 (0.03)	2.6	0.66
CMS35	16.92 (0.13)	16.19 (0.13)	1.30 (0.01)	0.97	0.58
CMS36	13.75 (0.39)	12.53 (0.19)	1.73 (0.03)	1.55	0.6
NCS3	20.98 (0.32)	20.19 (0.12)	1.04 (0.02)	0.67	0.55

NCS4	23.46 (0.42)	22.67 (0.97)	0.93 (0.04)	0.49	0.54
NCS7	25.50 (0.58)	24.72 (0.56)	0.85 (0.02)	0.37	0.52

[a] Final Na_2O content in composition after correction.

[b] Na_2O activity coefficient determinated from final Na_2O

[c] NBO/T calculated for Na-free melt.

[d] Λ calculated for Na-free melt.

Values in parentheses correspond to two standard deviations.

Figure captions

Figure 1: Scheme of the thermochemical cell. (a) Glass samples to be studied, suspended at the platinum lid of the reactor by the wire loop techniques, (b) Semi-closed Pt crucible containing 2g of Na_2O-$2SiO_2$ reference melt (source) and constituting the reactor, (c) Silica crucible containing around 5g of solid Ni/NiO oxygen buffer. See text for further explanations.

Figure 2: Composition of starting materials (filled circles), superimposed on simplified phase relation, in the CaO-MgO-SiO_2 system. (Phase relations simplified after Bowen (1928, 1945) and Slag Atlas (1995)). Dashed lines represent the degree of bulk polymerization of the Na-free melt (i.e., NBO/T see Mysen et Richet, 2005).

Figure 3: Mean Na_2O (wt%) contents vs time (in hours) i) for EDiAn glass samples (triangle; Table 2) exposed to a Na_2O-$2SiO_2$ reference melt at 1400°C and NNO buffer, and ii) for the Na_2O-$2SiO_2$ source (circles, Table2). Error bars indicate one standard deviation of 5-10 analyses. For all experiments, error bars are less than the size of the symbols. It is worth noticing that the Na_2O-$2SiO_2$ reference melt shows within errors bars a constant composition for all run durations. See text for detailed comments.

Figure 4: Experimental and calculated Na_2O activity for the system Na_2O-SiO_2 at 1400°C. See text for detailed comments. (Notice that our fit is very similar to the one of Charles (1967), Witthohn et al (1998), and the fit obtain with FactSage$^{@}$, in the same range of composition)

Figure 5: ln(PNa) versus ln(Na_2O(wt%)), in EDiAn composition. PNa were calculated from Eq.7 and Eq.8. The elipse correspond to a two standart deviation. See text for detailed comments.

Figure 6 Na_2O-solubility (in mol%) in the CaO-MgO-SiO_2 system at 1400°C, [PNa=$1.25*10^{-4}$ atm and fO_2=$2.11*10^{-6}$ atm], and aNa_2O=$2.11*10^{-07}$. Filled circles correspond to the experimental Na-free CMS glass compositions. Opened circles correspond to the experimental Na-free CMS glass

compositions in equilibrium with Fo or Mo. The dotted line represents the liquidus curve. Solid lines correspond to the iso-Na_2O solubility curves in the liquid domain and their prolongation (dashed) in the sub-liquidus domain. Dashed lines represent the degree of bulk polymerization of the Na-free melt (i.e., NBO/T see Mysen et Richet, 2005).

Figure 7: Sodium oxide activity coefficients in the CaO-MgO-SiO_2 system at 1400°C and [$PNa=1.25*10^{-4}$ atm and $fO_2=2.11*10^{-6}$ atm]. Black filled circles correspond to the experimental Na-free CMS glass compositions. Grey filled circles correspond to the experimental Na-free CMS glass compositions in equilibrium with Fo or Mo. Solid lines correspond to the Na_2O-activity coefficients curves in the liquid domain and their prolongation (dashed) in the sub-liquidus domain. Dashed lines represent the degree of bulk polymerization of the Na-free melt (i.e., NBO/T see Mysen, 1984; Mysen and Richet, 2005). See discussion in the text.

Figure 8: Isothermal section at 1400°C, P=1atm. See text for detailed comments.

Figure 9: Isothermal section at 1400°C, P=1atm, IsoPNa, [$PNa=1.25*10^{-4}$ atm and $fO_2=2.11*10^{-6}$ atm], and iso-aNa_2O, $aNa_2O=2.11*10^{-07}$.See text for detailed comments.

Figure 10: Na_2O-concentration vs NBO/T of Na-free starting compositions. The elipse correspond to a two standart deviation. See text for detailed comments.

Figure 11: Na_2O-concentration vs Optical Basicity of Na-free starting compositions. The elipse correspond to a two standart deviation. See text for detailed comments.

Figure 12: $\log(\gamma Na_2O)$ vs Optical Basicity of Na-free starting compositions. Black filled circles correspond to this study. Black opened circles correspond to experimental results from Rego et al (1988) and Pak et al (1988). The elipse correspond to a two standart deviation. See text for detailed comments.

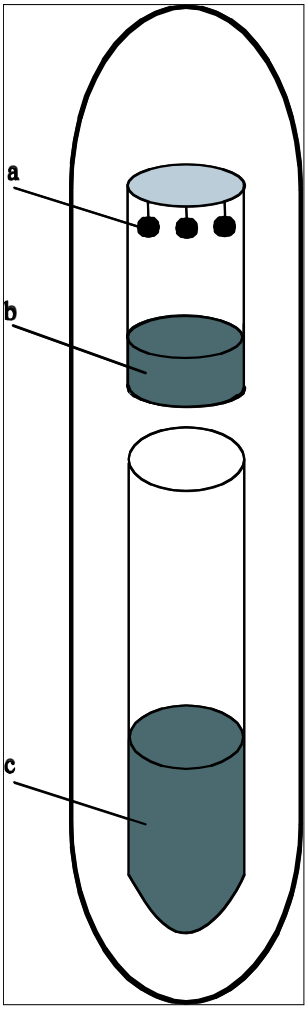


Figure 1

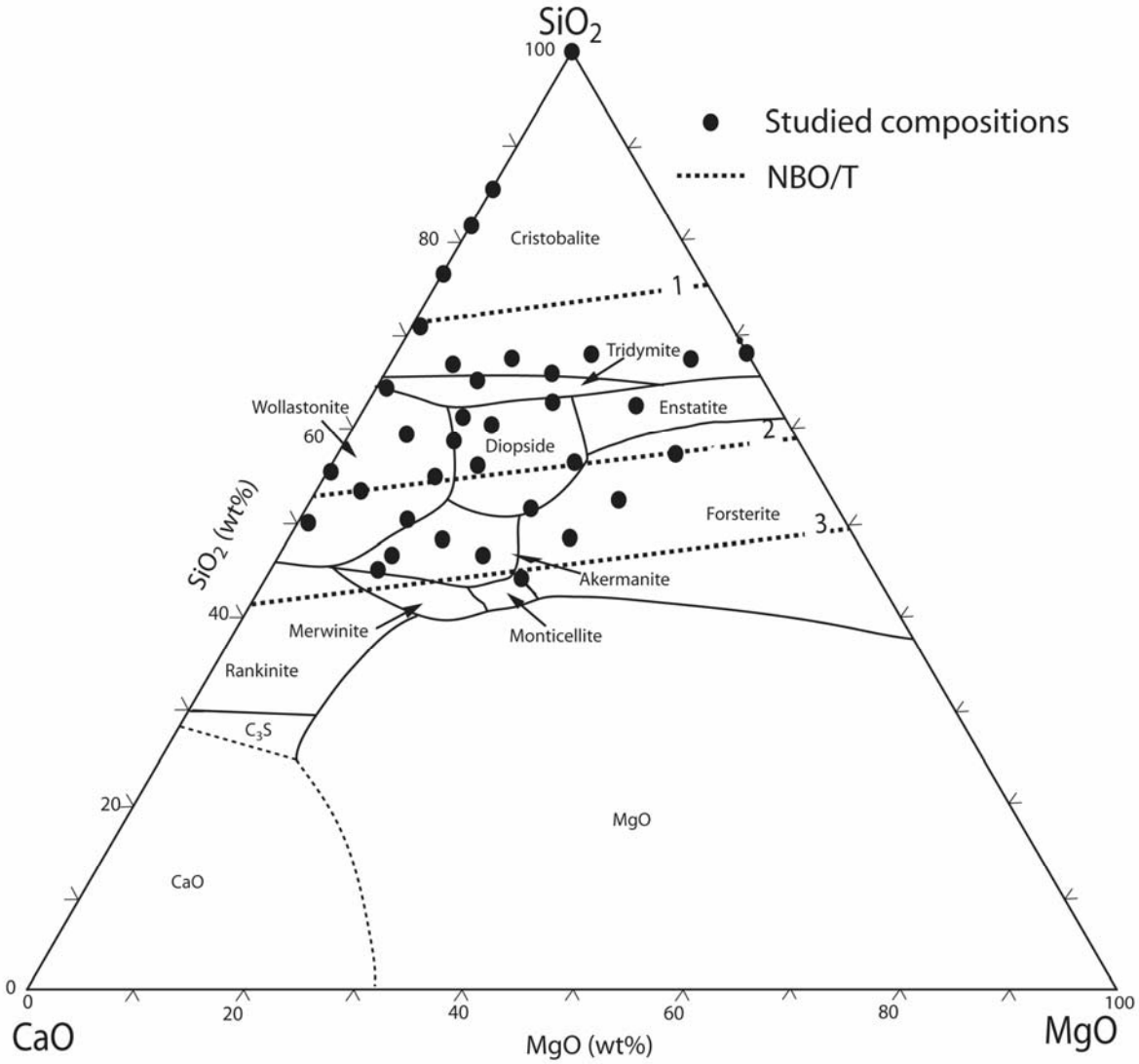

SiO2
100
Studied compositions
NBO/T
80
Cristobalite
1
Trjdymite
Wollastonite
60
Enstatite
Diopside
2
Forsterite
3
SiO2 (wt%)
Akermanite
40
Merwinite
Monticellite
Rankinite
C3S
20
MgO
CaO
0
0
20
40
60
80
100
CaO
MgO (wt%)
MgO

Figure 2

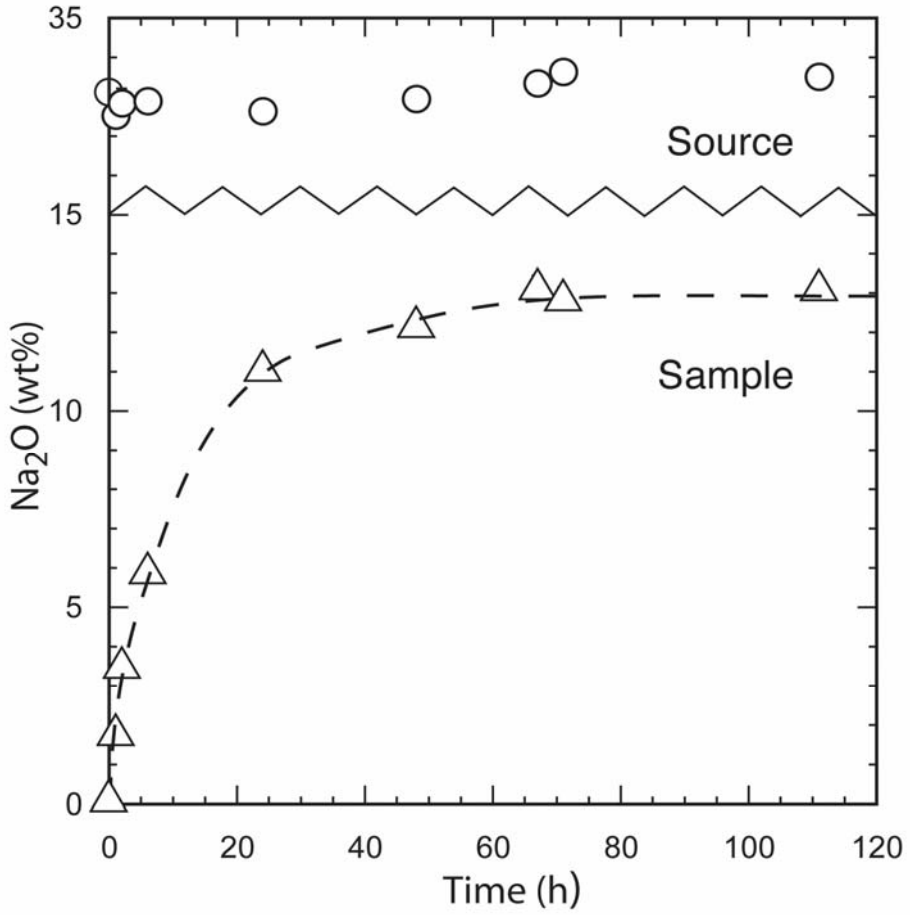


Figure 3

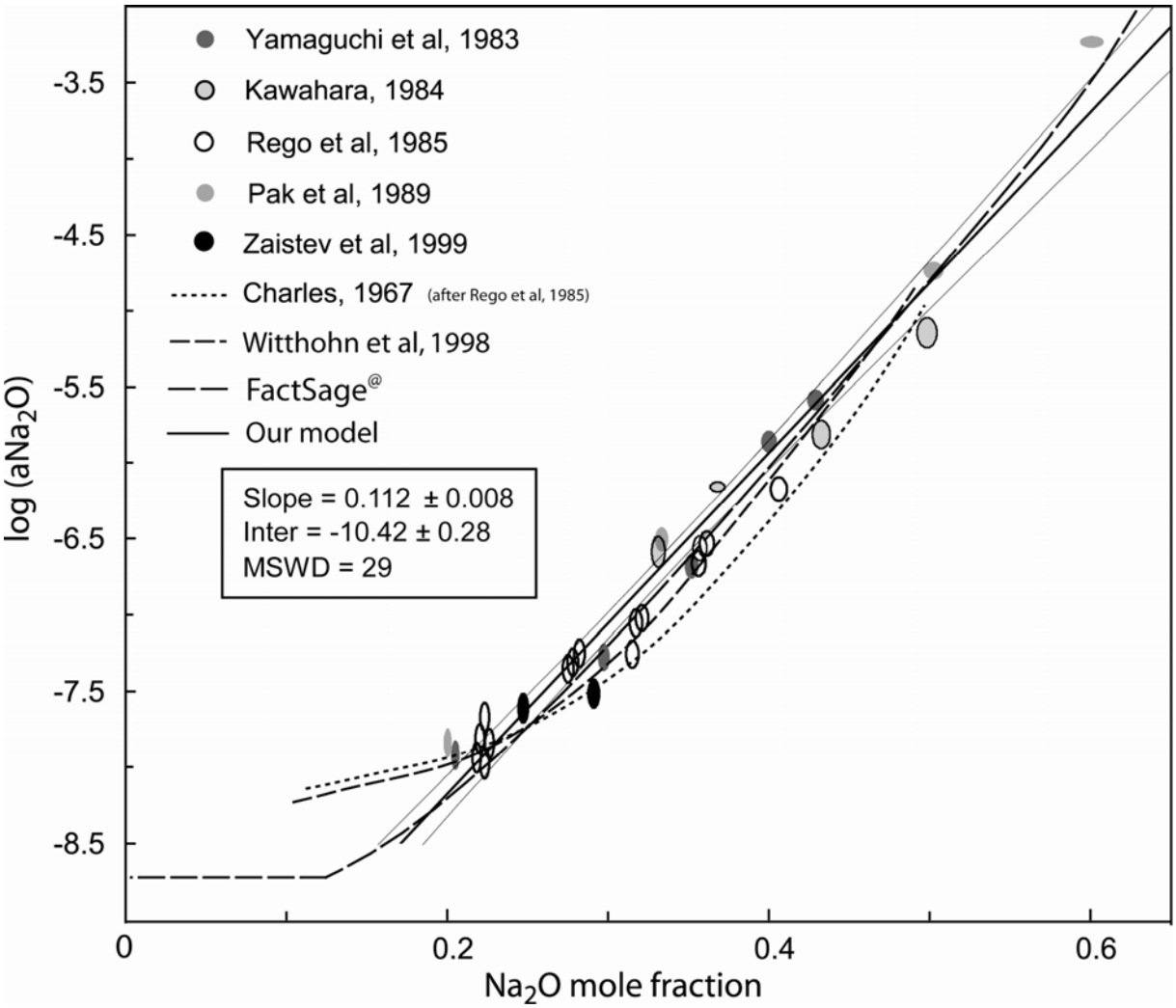

Yamaguchi et al, 1983
Kawahara, 1984
Rego et al, 1985
Pak et al, 1989
Zaistev et al, 1999
Charles, 1967 (after Rego et al, 1985)
Witthohn et al, 1998
FactSage@
Our model
Slope = 0.112 ± 0.008
Inter = -10.42 ± 0.28
MSWD = 29
log (aNa2O)
-3.5
-4.5
-5.5
-6.5
-7.5
-8.5
0
0.2
0.4
0.6
Na2O mole fraction

Figure 4

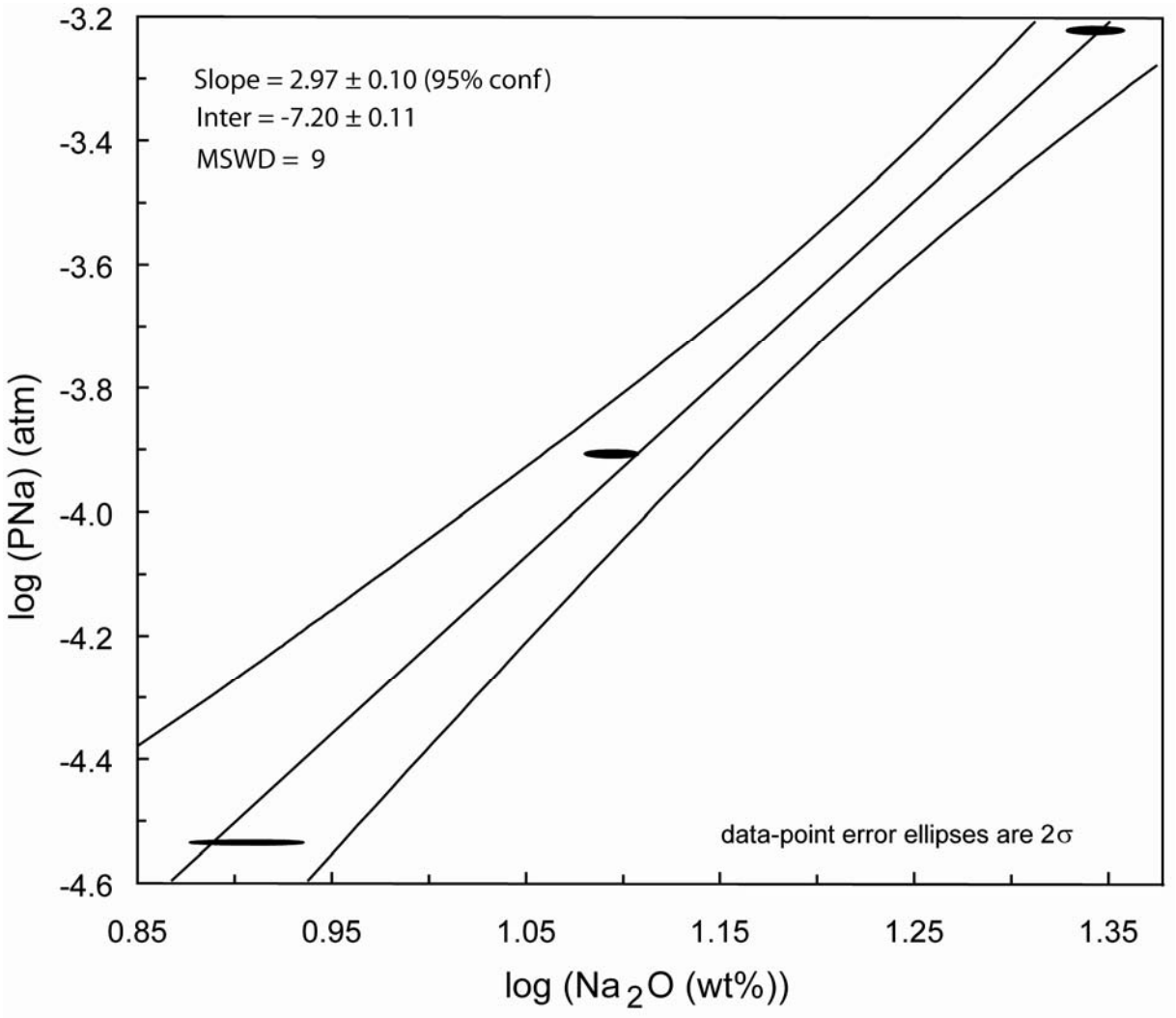

Slope = 2.97 ± 0.10 (95% conf)
Inter = -7.20 ± 0.11
MSWD = 9
data-point error ellipses are 2σ
log (PNa) (atm)
log (Na2O (wt%))
-3.2
-3.4
-3.6
-3.8
-4.0
-4.2
-4.4
-4.6
0.85
0.95
1.05
1.15
1.25
1.35

Figure 5

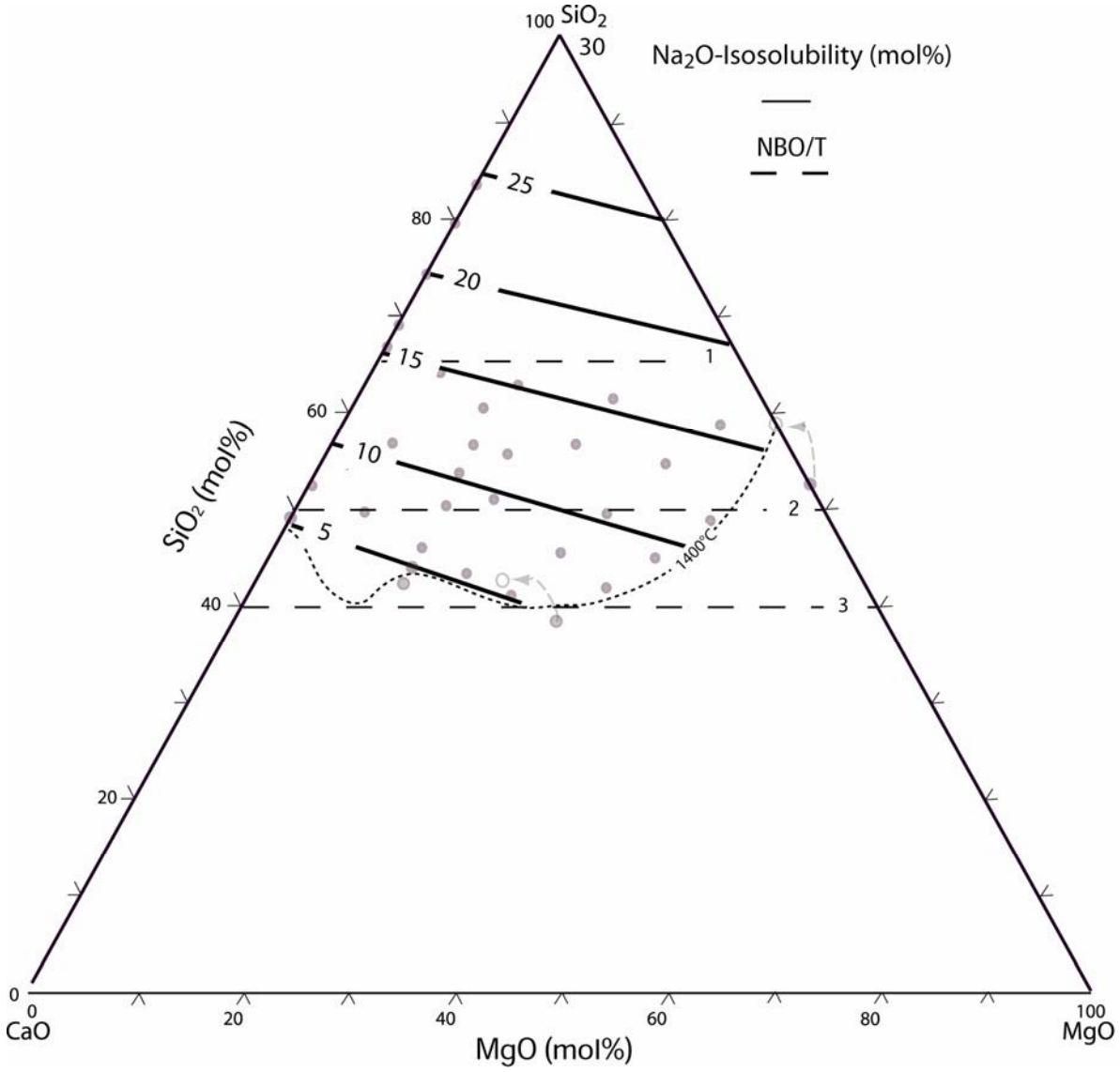

100 SiO2
30
Na2O-Isosolubility (mol%)
NBO/T
25
20
15
10
5
1
2
3
1400°C
80
60
40
20
0
SiO2 (mol%)
0
CaO
20
40
60
80
100
MgO
MgO (mol%)

Figure 6

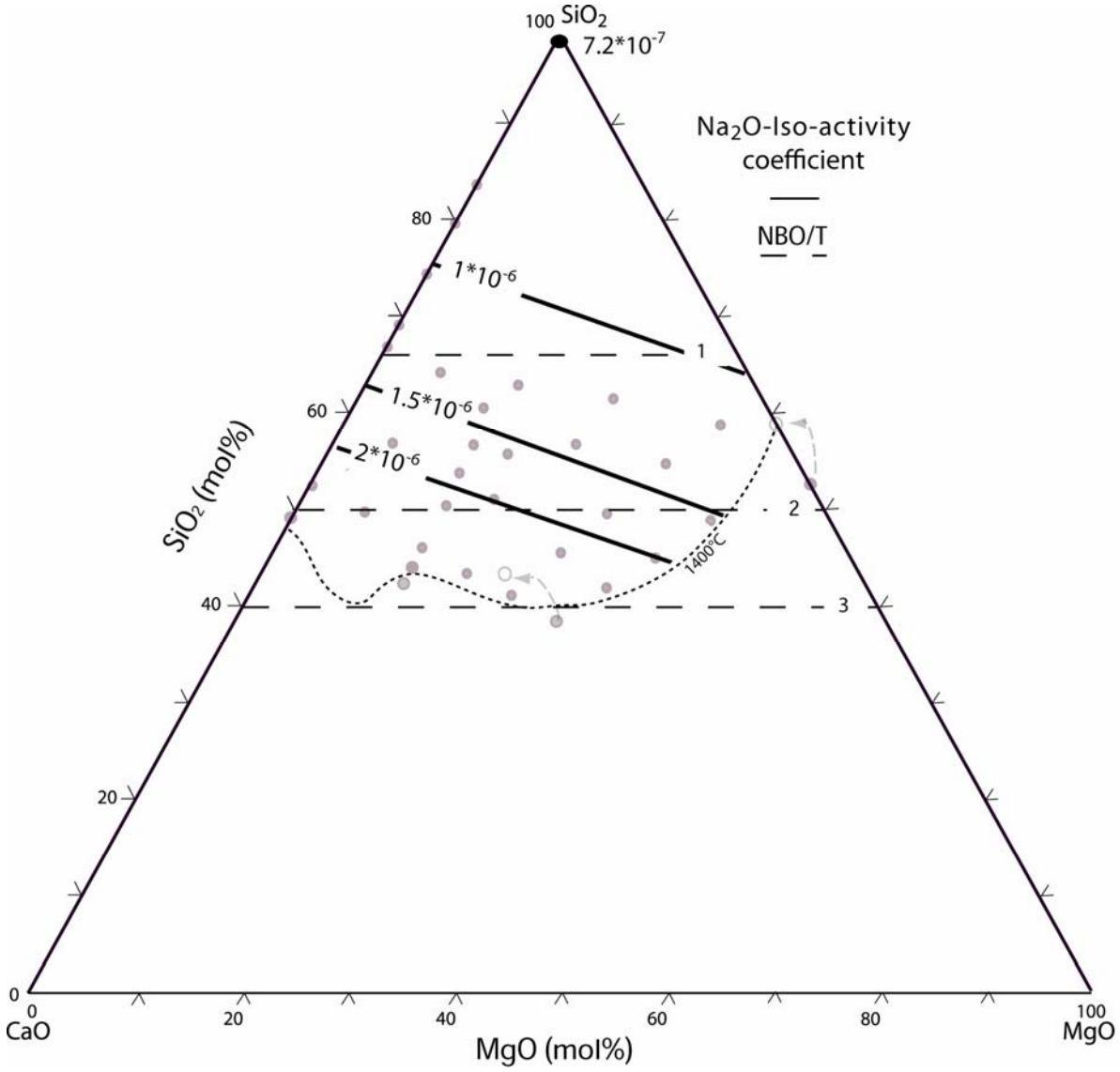

100 SiO2
7.2*10-7
Na2O-Iso-activity coefficient
NBO/T
1*10-6
1.5*10-6
2*10-6
1
2
3
1400°C
SiO2 (mol%)
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
CaO
MgO
MgO (mol%)

Figure 7

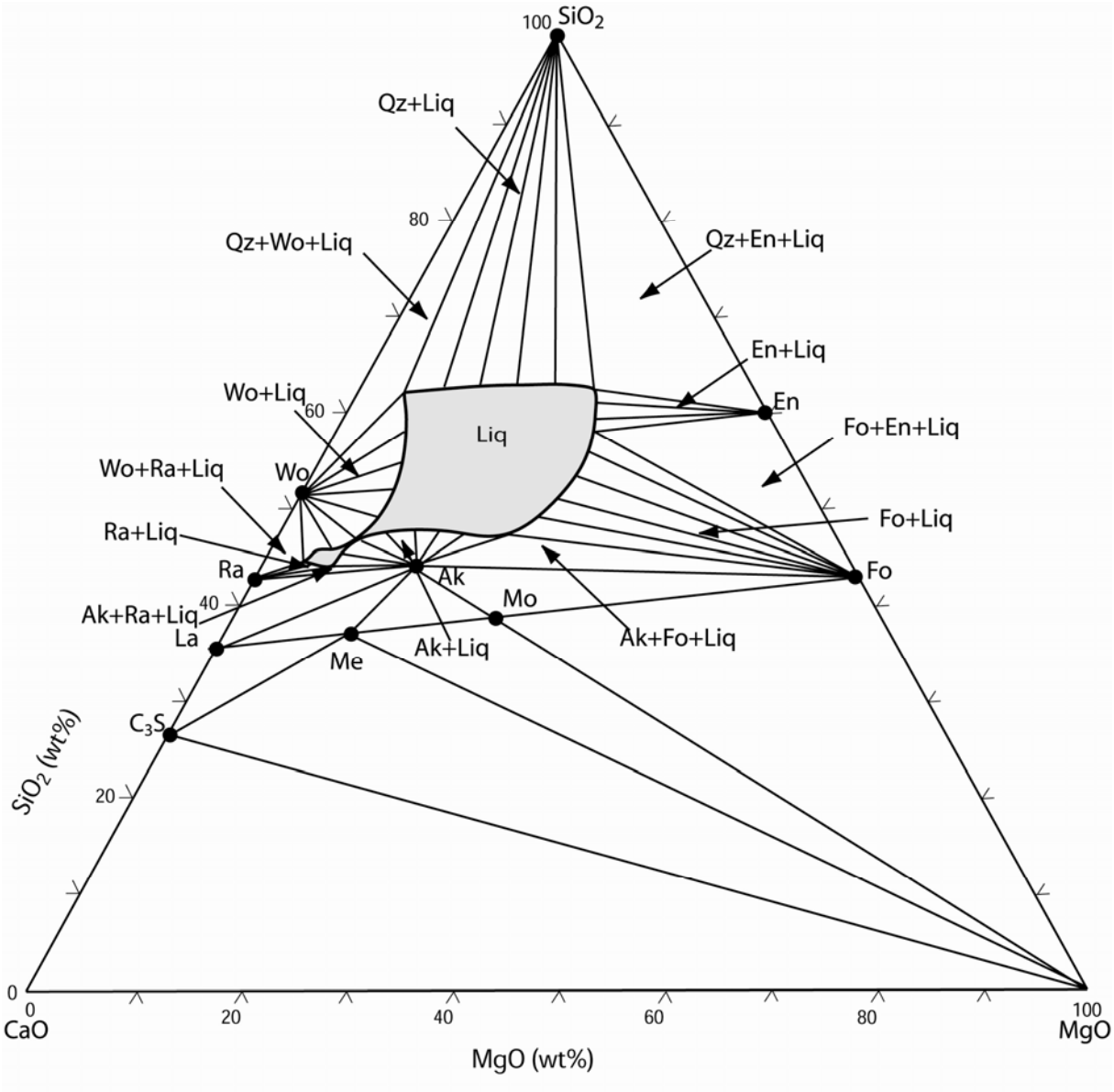

100 SiO2
Qz+Liq
80
Qz+Wo+Liq
Qz+En+Liq
En+Liq
Wo+Liq
60
Liq
En
Fo+En+Liq
Wo+Ra+Liq
Wo
Fo+Liq
Ra+Liq
Ra
Ak
Fo
40
Ak+Ra+Liq
Mo
La
Ak+Liq
Ak+Fo+Liq
Me
C3S
SiO2 (wt%)
20
0
0
20
40
60
80
100
CaO
MgO
MgO (wt%)

Figure 8

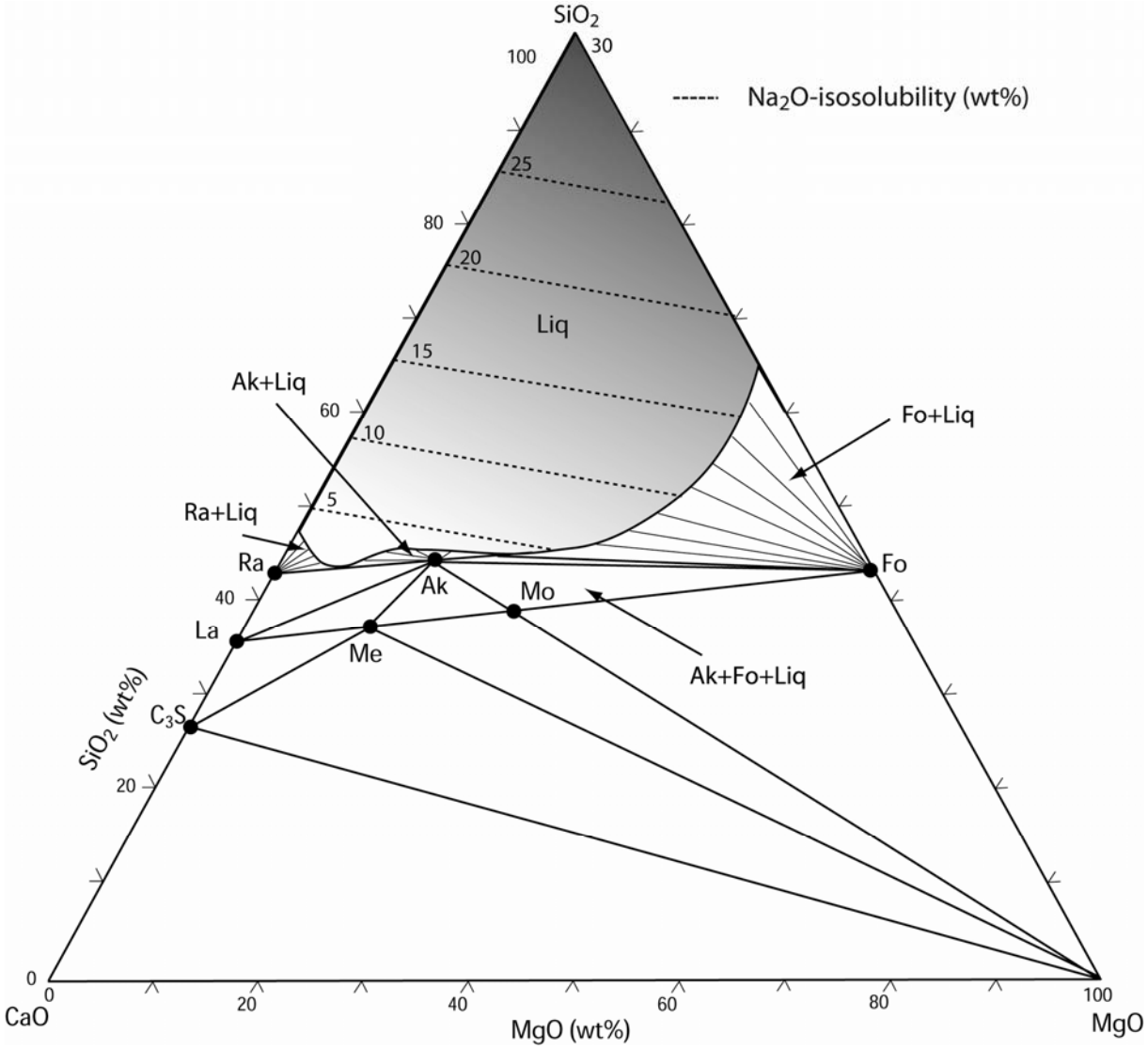

SiO2
100
30
Na2O-isosolubility (wt%)
25
80
20
Liq
15
Ak+Liq
60
10
Fo+Liq
5
Ra+Liq
Ra
Ak
Fo
40
Mo
La
Me
Ak+Fo+Liq
C3S
SiO2 (wt%)
20
0
0
20
40
60
80
100
CaO
MgO (wt%)
MgO

Figure 9

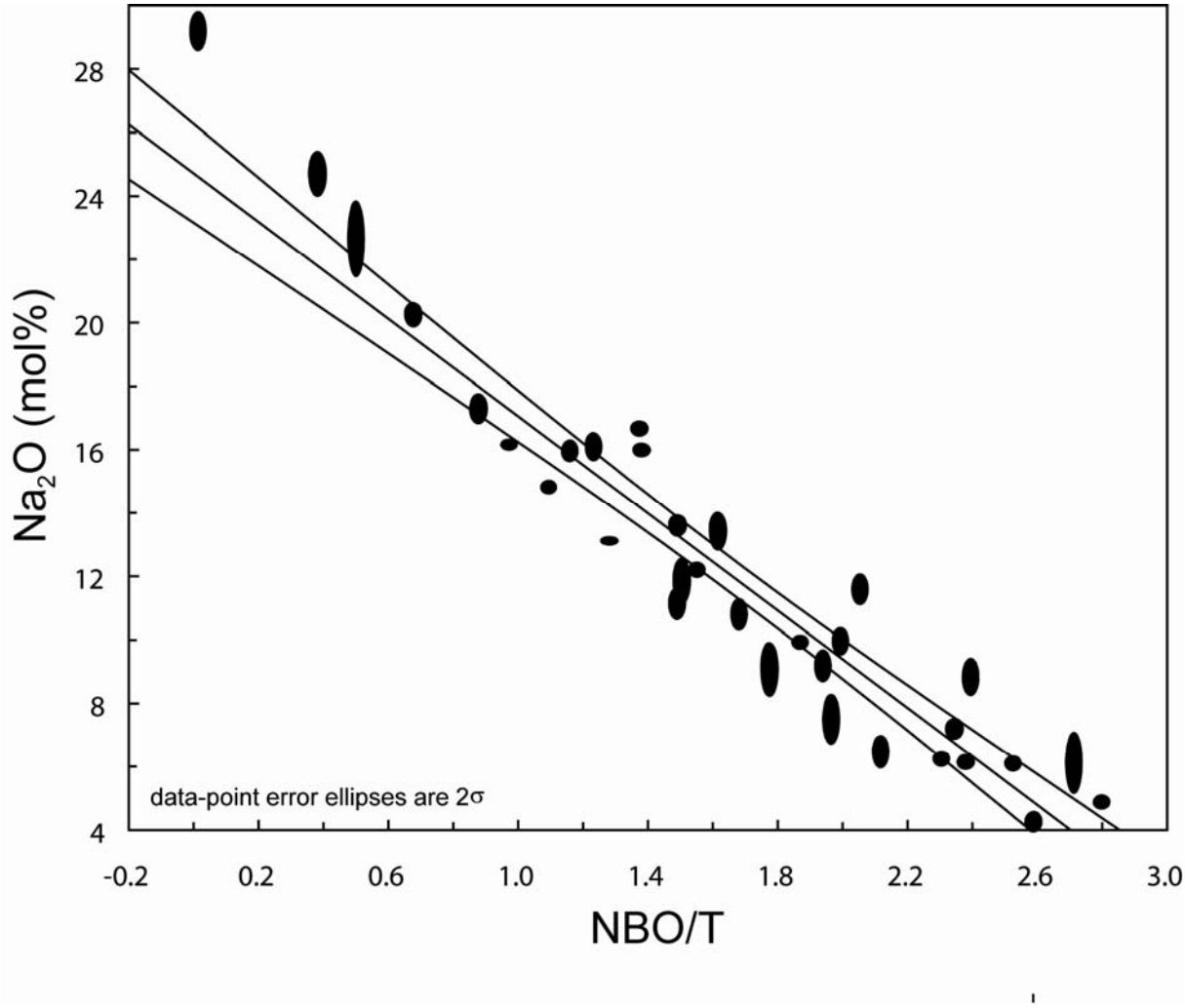

28
24
20
16
12
8
4
Na_2O (mol%)
data-point error ellipses are 2σ
-0.2
0.2
0.6
1.0
1.4
1.8
2.2
2.6
3.0
NBO/T

Figure 10

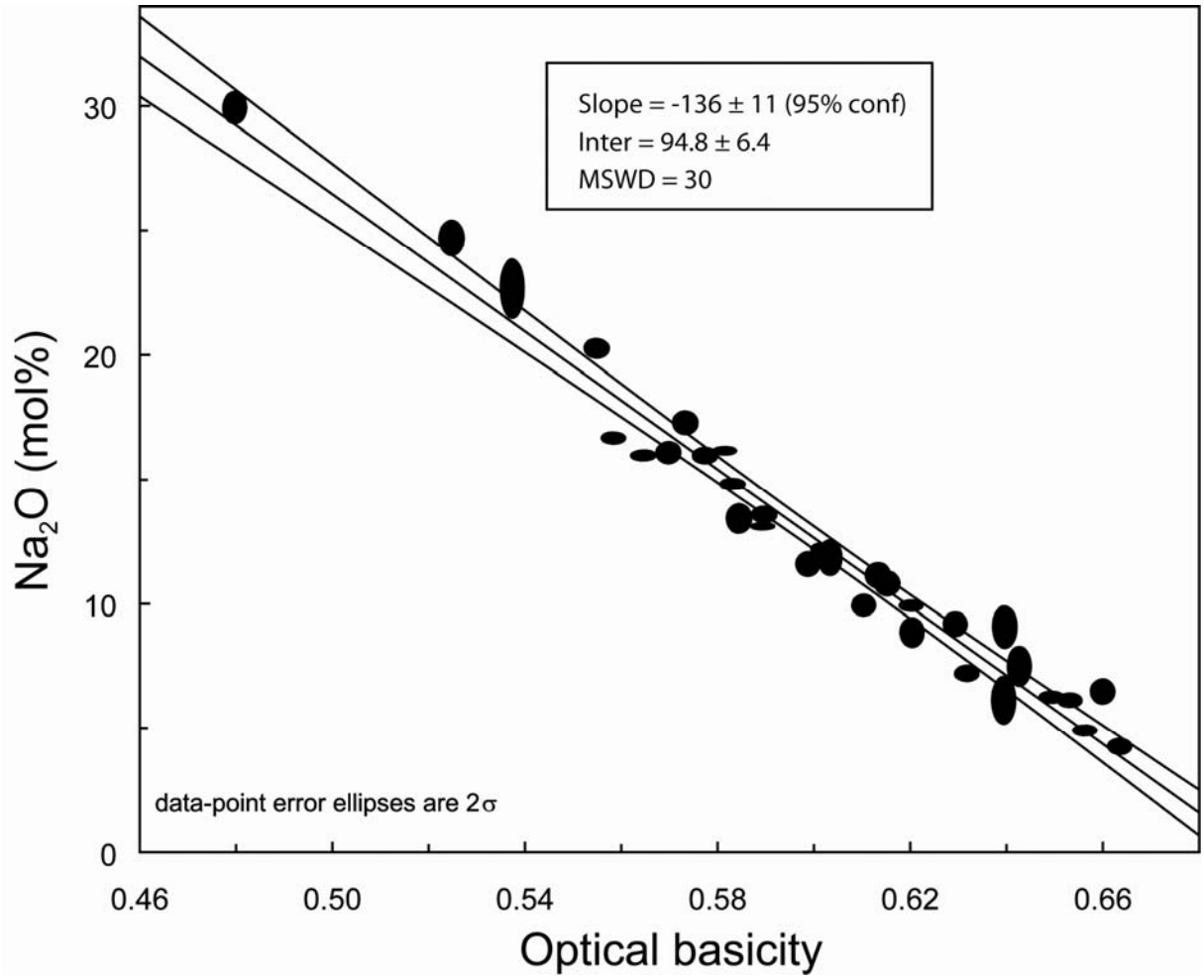

Slope = -136 ± 11 (95% conf)
Inter = 94.8 ± 6.4
MSWD = 30
data-point error ellipses are 2σ
Na2O (mol%)
Optical basicity
0
10
20
30
0.46
0.50
0.54
0.58
0.62
0.66

Figure 11

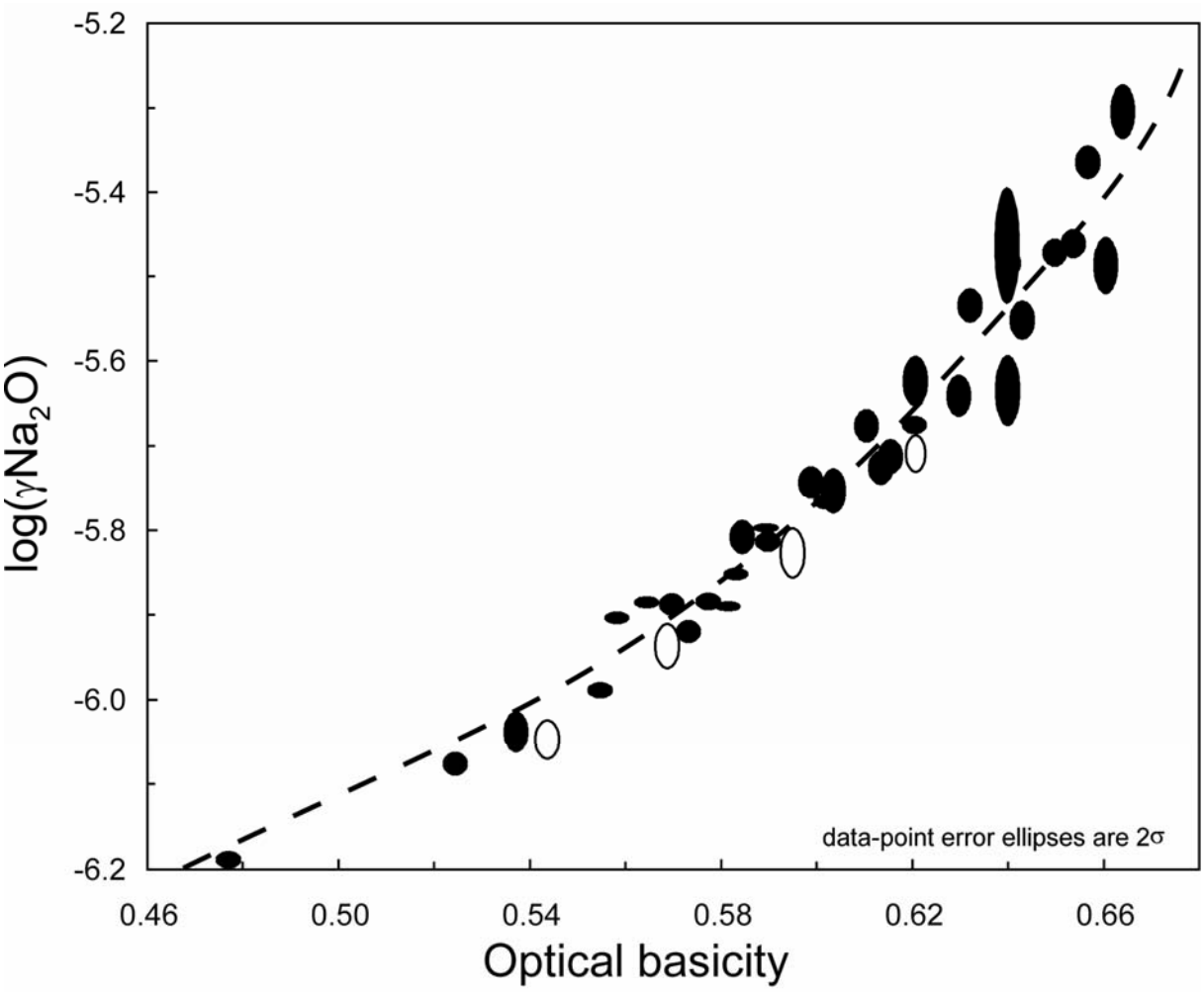

-5.2
-5.4
-5.6
-5.8
-6.0
-6.2
log(γNa2O)
0.46
0.50
0.54
0.58
0.62
0.66
Optical basicity
data-point error ellipses are 2σ

Figure 12

III.1.2. Solubilité sous une activité $aNa_2O=1.19*10^{-08}$ ou [$PNa=2.97 * 10^{-05}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]; (source Na_2O-3.5SiO_2, à 1400°C, Ni/NiO)

En complément de l'étude réalisée avec le tampon Na_2O-2SiO_2, à 1400°C ; nous avons réalisé des séries d'expériences à la même température, mais en utilisant le tampon sodique : Na_2O-3.5SiO_2, avec un tampon Ni/NiO. Ce tampon sodique va imposer une activité d'un ordre de grandeur plus faible dans le réacteur. Une série d'expériences a été réalisée sur différentes compositions du système CaO-MgO-SiO_2 (figure III.2) comme précédemment.

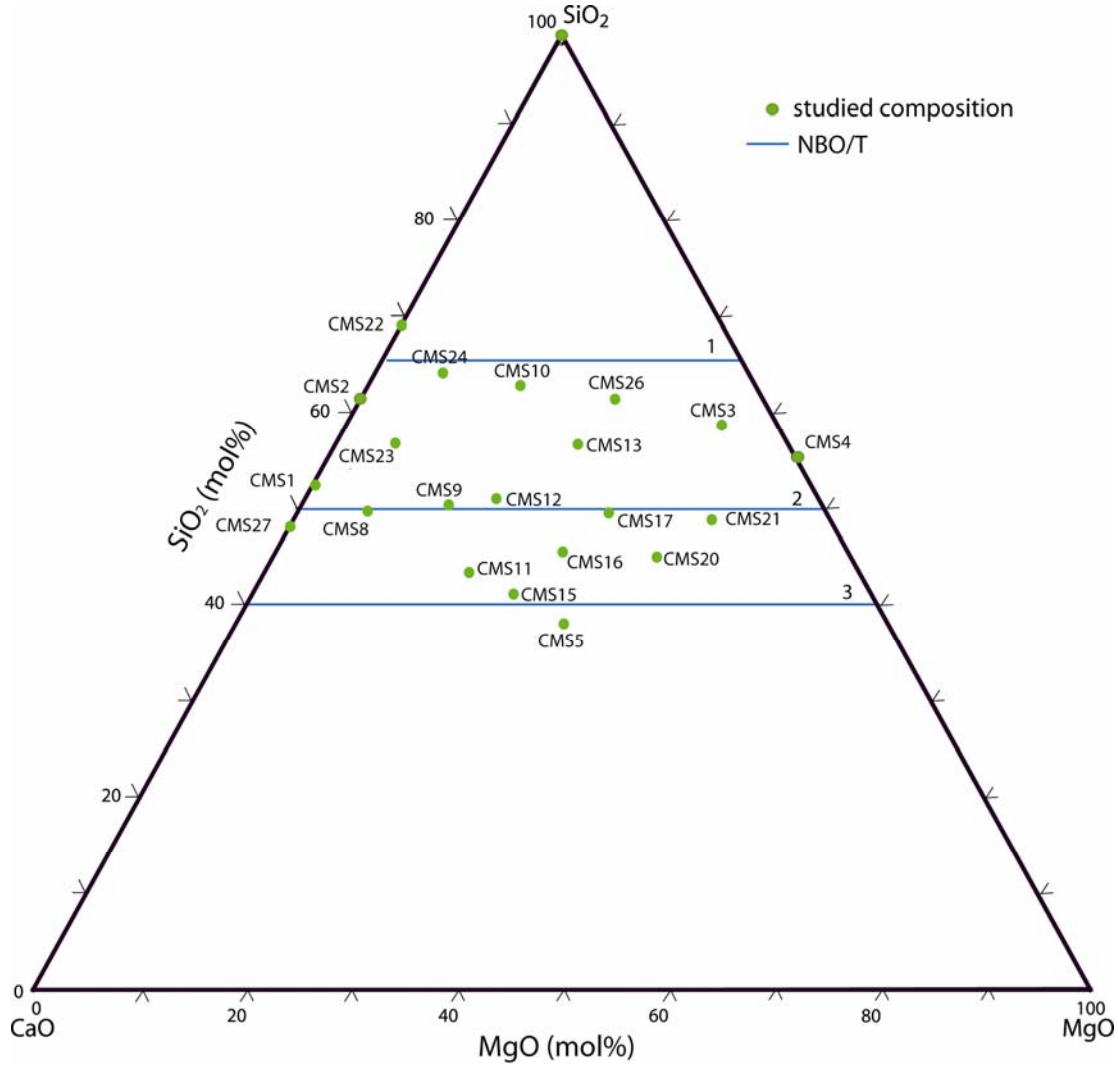


Figure III.2 : Compositions étudiées (en vert). Les lignes bleues en pointillé représentent le degré de polymérisation des liquides sans sodium (i.e., NBO/T, voir Mysen et Richet, 2005).

Dans le tableau III.1 sont donnés les résultats après analyse et après correction par rapport à la composition de référence . Les résultats complets et ceux après correction sont présentés en

annexe 8. Dans la figure III.3 sont représentés les résultats après correction. La plupart des échantillons sont vitreux, mais les compositions CMS5 et CMS27 sont complètement cristallisées (monticelite pour CMS5, wollastonite + rankinite pour CMS27), la composition CMS1 présente un assemblage wollastonite+liquide et la composition CMS4 un assemblage forsterite+liquide. A partir des ces résultats, il est possible de déterminer un nouveau liquidus à 1400°C (figure III.3).

Expériences	Composition	Phases associées	PNa, ($*10^{-5}$) expérience	Na_2O (wt%), analysé	Na_2O (wt%), corrigé	Na_2O (mol%), corrigé	γNa_2O, ($*10^{-7}$)
	pôle				22.22 (0.50)	21.69 (0.50)	0.55 (0.02)
	EDiAn				8.07 (0.61)	8.05 (0.59)	1.53 (0.08)
ACMS13	CMS8		4.07 (0.15)	4.5 (0.05)	4.51 (0.24)	4.17 (0.19)	2.87 (0.15)
ACMS14	CMS11		2.80 (0.10)	3.1 (0.12)	2.98 (0.04)	2.65 (0.03)	4.53 (0.09)
ACMS14	CMS12		2.80 (0.10)	6.52 (0.11)	6.26 (0.23)	5.63 (0.21)	2.13 (0.09)
ACMS14	CMS13		2.80 (0.10)	9.94 (0.26)	9.55 (0.16)	8.54 (0.14)	1.40 (0.03)
ACMS14	CMS15		2.80 (0.10)	2.48 (0.15)	2.38 (0.17)	2.08 (0.15)	5.77 (0.44)
ACMS14	CMS16		2.80 (0.10)	5 (0.09)	4.81 (0.17)	4.19 (0.15)	2.86 (0.12)
ACMS15	CMS17		3.90 (0.14)	8.12 (0.17)	7.28 (0.17)	6.35 (0.14)	1.89 (0.05)
ACMS15	CMS20		3.90 (0.14)	6.56 (0.36)	5.89 (0.11)	5.01 (0.09)	2.39 (0.06)
ACMS15	CMS21		3.90 (0.14)	9.88 (0.09)	8.87 (0.49)	7.53 (0.42)	1.59 (0.10)
ACMS20	ACMS23		2.45 (0.09)	7.08 (0.12)	7.65 (0.23)	7.14 (0.22)	1.68 (0.06)
ACMS20	ACMS24		2.45 (0.09)	10.16 (0.19)	10.98 (0.29)	10.30 (0.27)	1.16 (0.04)
ACMS20	ACMS26		2.45 (0.09)	11.78 (0.11)	12.73 (0.63)	11.42 (0.56)	1.05 (0.06)
ACMS20	CMS10		2.45 (0.09)	10.85 (0.2)	11.73 (0.32)	10.78 (0.29)	1.11 (0.04)
ACMS20	CMS27	Wo+Rk+liq	2.45 (0.09)	N.A.			
ACMS22	CMSP2		2.57 (0.09)	8.52 (0.09)	9.03 (0.42)	8.85 (0.41)	1.35 (0.07)
ACMS22	CMSP3		2.57 (0.09)	12.16 (0.2)	12.89 (0.42)	11.21 (0.36)	1.07 (0.04)
ACMS22	CMS9		2.57 (0.09)	6.93 (0.16)	7.35 (0.12)	6.71 (0.11)	1.79 (0.04)
ACMS22	CMS22		2.57 (0.09)	11.04 (0.21)	11.70 (0.30)	11.18 (0.29)	1.07 (0.03)
ACMS22	CMSP4	Fo+liq	2.57 (0.09)	14.42 (0.12)	15.29 (0.80)	13.32 (0.69)	0.90 (0.05)
ACMS22	CMSP1	Wo+liq	2.57 (0.09)	N.A.			
ACMS22	CMSP5	Wo	2.57 (0.09)	pas de liquide			

Tableau III.1 : Bilan des expériences réalisées sur des échantillons du système CaO-MgO-SiO_2, à 1400°C. Les concentrations en Na_2O (wt%), en équilibre ou non avec une/des phases minérales, issues des analyses sont données avec l'écartype obtenu sur n ($5 \leq n \leq 10$) analyses à la sonde électronique, et avec la PNa dans le réacteur. La composition « pôle » correspond à la source du réacteur. Les concentrations en Na_2O(wt% et mol%) obtenues après correction sont données avec l'écartype obtenu à partir des analyses et de la propagation des erreurs, sous une activité de $aNa_2O=1.19*10^{-08}$ ou [$PNa=2.97*10^{-05}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les coefficients

d'activités sont déterminés à partir de Na_2O (mol%) corrigé, l'écartype associé est déterminé à partir des erreurs de Na_2O (mol%) et de aNa_2O de la source. N.A. signifie que les liquides n'ont pas été analysés.

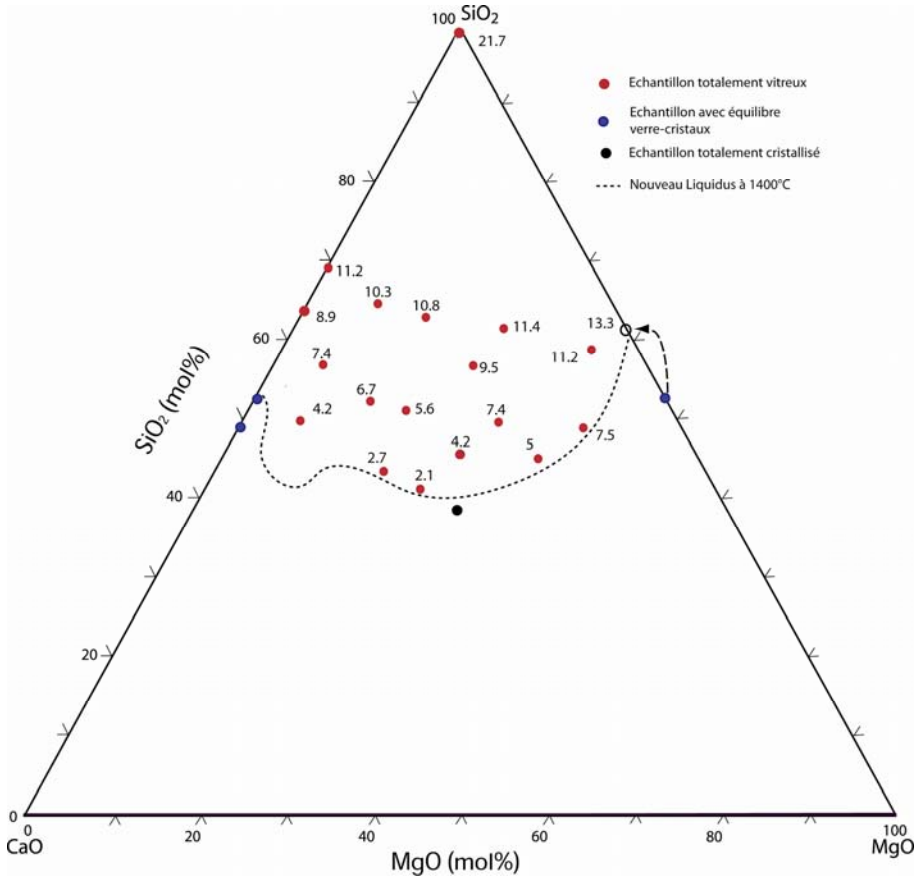
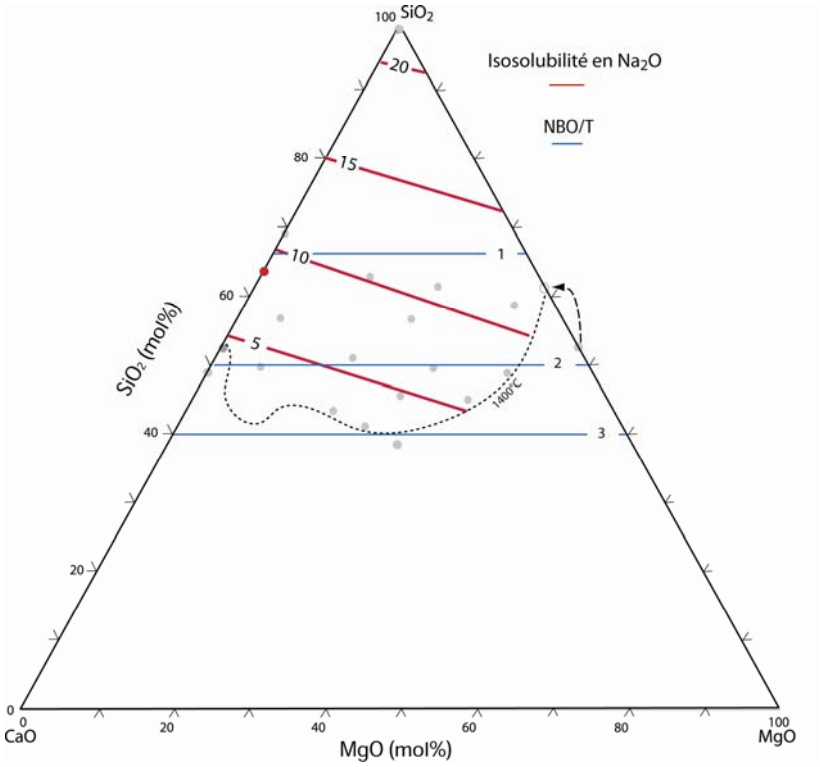


Figure III. 3 : Etat des échantillons après expériences et solubilité en Na_2O mesurée puis corrigée dans le système CaO-MgO-SiO_2, sous une activité de $aNa_2O=1.19*10^{-08}$ ou [$PNa=2.97*10^{-05}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les flèches indiquent la composition du liquide sans sodium en équilibre avec la/les phases minérales de l'échantillon.

Les courbes d'iso-solubilité en mol% sont déterminées par triangulation à partir des données expérimentales corrigées puis tracées dans le diagramme CaO-MgO-SiO_2 correspondant (figure III.4a). Les courbes obtenues présentent un aspect linéaire, sub-parallèle. La solubilité du Na augmente en direction du pole siliceux (NBO/T la pus faible) pour atteindre une valeur d'environ 22mol%, suggérant toujours un effet important de la teneur en SiO_2 et donc du degré de polymérisation du liquide. Les courbes ne sont pas parallèles aux valeurs de NBO/T, suggérant ainsi un effet différentiel du Mg et du Ca.

a.



b.

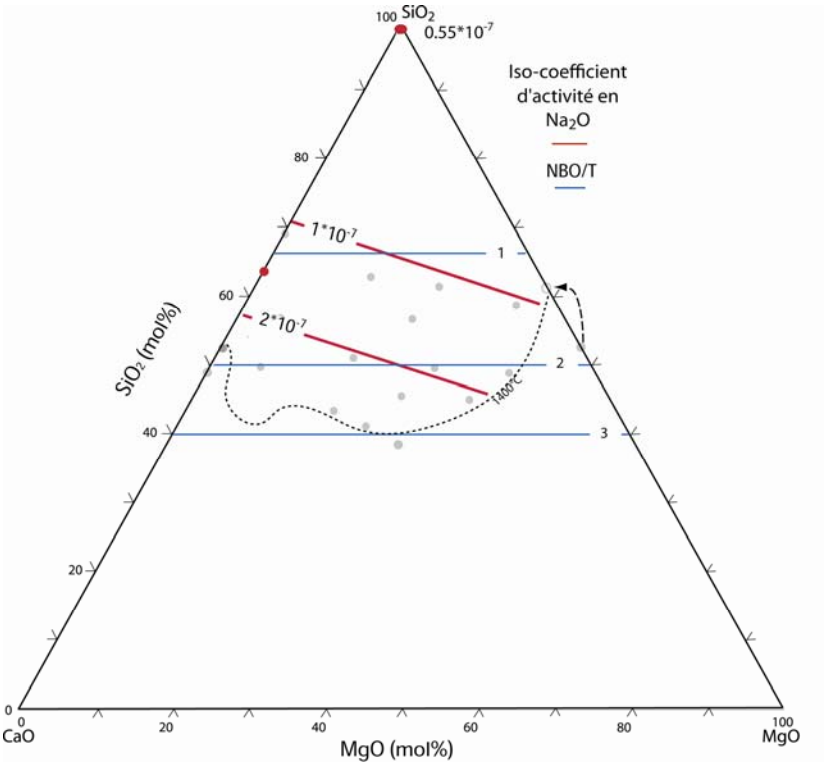


Figure III. 4 (a et b): Courbes de solubilité en Na_2O (en mol%) et de doefficient d'activité en Na_2O dans le système CaO-MgO-SiO_2, à 1400°C, sous une activité de $aNa_2O=1.19*10^{-08}$ ou [$PNa=2.97*10^{-05}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les points gris correspondent aux compositions sans sodium, les cercles gris correspondent aux liquides en équilibre avec les phases minérales (Fo). La courbe en pointillé représente le nouveau liquidus. Les lignes rouges correspondent aux lignes d'iso-solubilité et d'iso-coefficient d'activité dans le domaine liquide. Les lignes bleues continues représentent le degré de polymérisation des liquides sans sodium (i.e., NBO/T, voir Mysen et Richet, 2005).

De même il possible de déterminer les courbes d'iso-coefficient d'activité en Na_2O (figure III.4b). Les courbes présentent la même évolution que pour la solubilité avec des valeurs de γNa_2O variant entre $5.8*10^{-07}$ pour la composition CMS15, et $5.5*10^{-08}$ pour le pôle SiO_2. Ces valeurs démontrent le comportement non idéal de ces liquides vis à vis du sodium. Ces résultats ont permis également de réaliser une section isotherme, à 1400°C, et isoPNa ou iso-aNa_2O ; $aNa_2O=1.19*10^{-08}$ ou [$PNa=2.97 * 10^{-05}$; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$]; dans le pseudo système quaternaire Na_2O-CaO-MgO-SiO_2 (figure III.5). Dans le diagramme a été également reporté le liquidus, sous $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25 * 10^{-04}$; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$] (source Na_2O-$2SiO_2$ à 1400°C. On peut noter que sous une PNa plus faible, le domaine liquide est plus petit, avec apparition dans ce cas de la Wo.

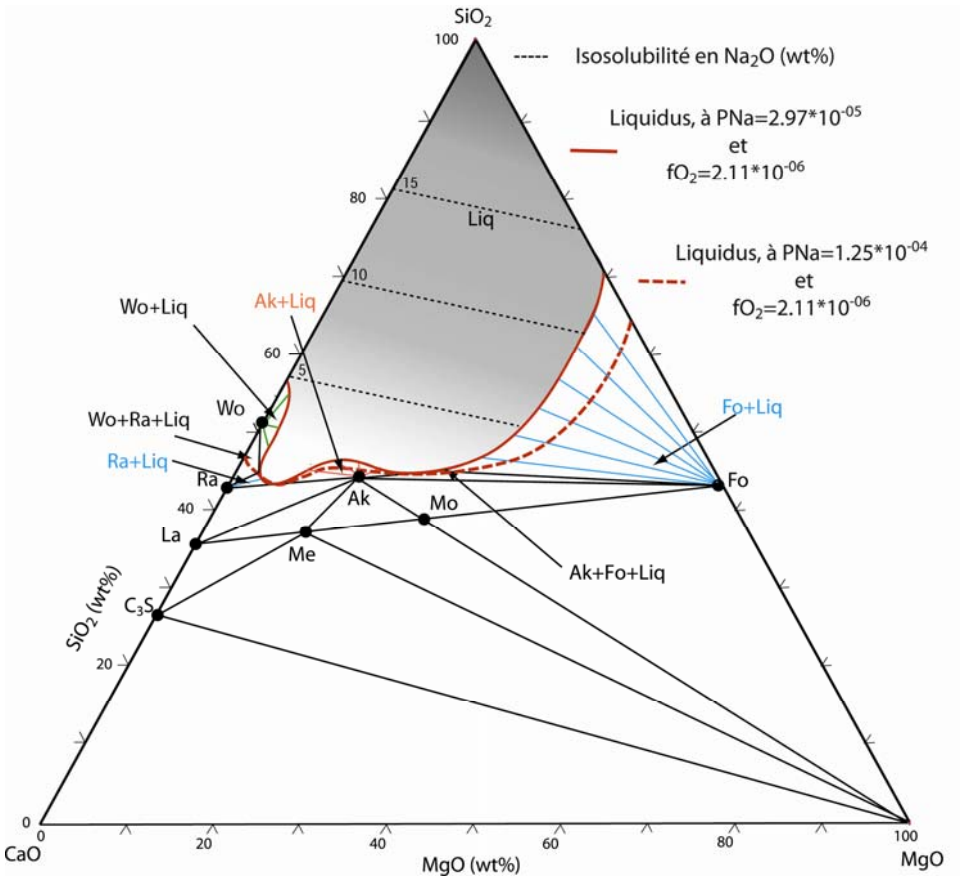


Figure III. 5 Section isotherme à 1400°C, P=1atm, Iso-PNa, $PNa=2.35*10^{-05}$ (atm), et iso-aNa_2O, $aNa_2O=1.19*10^{-08}$, sous une fO_2 de $2.11*10^{-06}$ atm (Ni/NiO).

III.2. Solubilité dans le système CMS à 1250°C, sous une $aNa_2O=4.07*10^{-08}$ ou [$PNa=5.50 * 10^{-06}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]; (source Na_2O-$2SiO_2$, Ni/NiO)

En complément de l'étude réalisée avec le tampon Na_2O-$2SiO_2$, à 1400°C ; nous avons réalisé des séries d'expériences à température plus basse (1250°C), avec le même tampon sodique :

Na_2O-$2SiO_2$ avec un tampon Ni/NiO. Ce tampon sodique, à température plus basse, va imposer une activité plus faible. Afin de déterminer la solubilité en sodium dans ces nouvelles conditions, une série d'expériences a été réalisée sur des compositions du système CaO-MgO-SiO_2.

Dans le tableau III.3 sont donnés les résultats après analyse et après correction par rapport à la composition de référence. Les résultats bruts et ceux après correction sont présentés en annexe 7. Pour cette série d'expérience, comme il n'a pas été fait d'expériences à cette température avec d'autres tampons sodiques, le calcul de la PNa en fonction de Na_2O (wt%) n'est pas possible. C'est pourquoi la correction se fait directement directement par rapport à l'EDiAn. Connaissant la valeur d'équilibre à 1250°C, avec le tampon Na_2O-$2SiO_2$, il est possible de corriger par rapport à cette valeur théorique suivant :

$$Na_2O\ (wt\%)_{\text{échantillon, corrigé}} = Na_2O\ (wt\%)_{\text{échantillon, ,run}} * (Na_2O\ (wt\%)_{\text{EDiAn,NS2}} / Na_2O\ (wt\%)_{\text{EDiAn, run}}) \quad \text{(III.1)}$$

Expériences	Composition	Phases associées	PNa, ($*10^{-6}$) expérience	Na_2O (wt%), analysé	Na_2O (wt%), corrigé	Na_2O(mol%), corrigé	γNa_2O, ($*10^{-7}$)
	pôle				32.65 (0.50)	33.33 (0.51)	1.22 (0.02)
	EDiAn				11.64 (0.19)	11.31 (0.18)	3.60 (0.08)
ACMS29	CMS1	Wo+liq	8.86 (0,02)	6.01 (0.14)	équilibre non atteint		
ACMS29	CMS2	Wo+liq	8.86 (0,02)	7.28 (0.22)	équilibre non atteint		
ACMS29	CM3		8.86 (0,02)	18.5 (0.22)	17.97 (0.22)	15.75 (0.19)	2.58 (0.05)
ACMS29	CMS4	Fo+liq	8.86 (0,02)	21.12 (0.35	20.52 (0.35)	18.21 (0.31)	2.24 (0.05)
ACMS29	CMS5	Mo	8.86 (0,02)	pas de liquide			
ACMS30	CMS8		8.69 (0,02)	8.5 (0.28)	8.42 (0.28)	7.81 (0.26)	5.21 (0.20)
ACMS30	CMS9		8.69 (0,02)	11.39 (0.26)	11.28 (0.26)	10.33 (0.24)	3.94 (0.11)
ACMS30	CMS10		8.69 (0,02)	16.29 (0.22)	16.13 (0.22)	14.89 (0.20)	2.73 (0.05)
ACMS30	CMS11	Di+Ak+liq	8.69 (0,02)	12.13 (0.85)	12.01 (1.11)	11.05 (1.02)	3.68 (0.36)
ACMS30	CMS12		8.69 (0,02)	10.27 (0.14)	10.17 (0.14)	9.18 (0.13)	4.43 (0.08)
ACMS31	CMS13		8.43 (0,02)	13.94 (0.16)	14.25 (0.16)	12.82 (0.14)	3.18 (0.05)
ACMS31	CMS15	Fo+Ak+liq	8.43 (0,02)	12.54 (0.56)	12.53 (0.45)	11.04 (0.40)	3.69 (0.15)
ACMS31	CMS16	Fo+Ak+liq	8.43 (0,02)	11.17 (0.8)	11.41 (0.55)	10.06 (0.48)	4.05 (0.22)
ACMS31	CMS17	Fo+liq	8.43 (0,02)	10.93 (0.45)	11.17 (0.45)	9.85 (0.40)	4.13 (0.19)
ACMS31	CMS18		8.43 (0,02)	14.75 (0.41)	15.07 (0.41)	13.23 (0.36)	3.08 (0.10)
ACMS32	CMS19	Fo+Ak	8.40 (0,02)	13.03 (0.66)	13.48 (0.63)	11.99 (0.56)	3.39 (0.18)
ACMS32	CMS20	Fo+liq	8.40 (0,02)	10.1 (0.4)	10.74 (0.28)	9.50 (0.25)	4.28 (0.13)
ACMS32	CMS21	Fo+liq	8.40 (0,02)	14.4 (0.28)	14.93 (0.21)	13.37 (0.19)	3.05 (0.06)
ACMS32	CMS21	Wo+liq	8.40 (0,02)	6.97 (0.38)	équilibre non atteint		

ACMS32	CMS23		8.40 (0,02)	14.1 (0.15)	14.46 (0.15)	13.64 (0.14)	2.98 (0.05)
ACMS33	CMS24		8.42 (0,18)	14.77 (0.25)	15.10 (0.25)	14.20 (0.24)	2.87 (0.06)
ACMS33	CMS25		8.42 (0,18)	13.87 (0.36)	14.18 (0.36)	13.11 (0.33)	3.10 (0.09)
ACMS33	CMS26		8.42 (0,18)	16.38 (0.32)	16.75 (0.32)	15.09 (0.29)	2.70 (0.07)
ACMS33	CMS27	Wo	8.42 (0,18)	pas de liquide			
ACMS33	CMS30	Ak	8.42 (0,18)	pas de liquide			
ACMS34	CMS31	Wo+Mel+liq	8.70 (0,19)	11.94 (0.1)	11.82 (0.11)	10.68 (0.10)	3.81 (0.06)
ACMS34	CMS32		8.70 (0,19)	9.04 (0.07)	8.95 (0.07)	8.14 (0.06)	5.00 (0.07)
ACMS34	CMS33		8.70 (0,19)	12.05 (0.04)	11.92 (0.04)	10.94 (0.04)	3.72 (0.03)

Tableau III.2 : Bilan des expériences réalisées sur des échantillons du système CaO-MgO-SiO_2, à 1400°C. Les concentrations en Na_2O(wt%), en équilibre ou non avec une/des phases minérales, issues des analyses sont données avec l'écartype obtenu sur n ($5 \leq n \leq 10$) analyses à la sonde électronique, et avec la PNa dans le réacteur. La composition « pôle » correspond à la source du réacteur. Les concentrations en Na_2O(wt% et mol%) obtenues après correction sont données avec l'écartype obtenu à partir des analyses et de la propagation des erreurs, sous une $aNa_2O=4.07*10^{-08}$ ou [$PNa=5.50*10^{-06}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les coefficients d'activités sont déterminés à partir de Na_2O (mol%) corrigé, l'écartype associé est déterminé à partir des erreurs de Na_2O (mol%) et de aNa_2O de la source.

Dans la figure III.6 sont représentés les résultats après correction. La plupart des échantillons sont vitreux. Les compositions CMS5, CMS27 et CMS30 sont complément cristallisées (monticelite pour CMS5, wollastonite pour CMS27, d'akermanite pour CMS30). Plusieurs compositions présentent un assemblage Liquide-Cristaux à l'équilibre : a) CMS4, forsterite+liquide; b) CMS11,diopside+akermanite+liquide ; c) CMS15, forsterite+akermanite+liquide ; d) CMS16, forsterite+akermanite+liquide ; e) CMS17, forsterite+liquide ; f) CMS19, forsterite+akermanite+liquide ; g)CMS20, forsterite+liquide ; h) CMS21, forsterite+liquide ; i) CMS31, akermanite+wollastonite+liquide. Enfin plusieurs compositions présentent des assemblages qui ne sont pas à l'équilibre : a) CMS1, wollastonite+liquide ; b) CMS2, wollastonite+liquide ; c) CMS22, wollastonite+liquide. Ces dernières compositions montrent que l'équilibre n'est pas forcément atteint. En effet la cinétique de condensation va avoir un rôle d'autant plus important que les compositions de départ sont cristallisées. En effet une limite du protocole expérimental est l'état initial des compositions. En l'occurrence, ces 3 compositions présentent un état micro cristallisé au départ, et de plus ces compositions sont très réfractaires et sont peu favorables à la solubilité du sodium (voir paragraphes précédent). Comme le montre la composition CMS2, une partie de la bille présente une fraction de liquide, le reste étant un assemblage de Wo+SiO_2 avec un liquide issu de la déstabilisation de ces phases. Cette composition nous indique que si l'expérience avait durée beaucoup plus longtemps

l'équilibre serait sûrement atteint. Néanmoins, comme le montre la composition CMS22, la Wo semble être en équilibre avec le liquide. Mais comme le montre l'analyse à la sonde électronique, le liquide est riche en SiO_2, et très pauvre en Na_2O. À partir des autres résultats, on en déduit que cette composition n'est pas à l'équilibre en regard du Na_2O dissous. Cette série d'expérience montre donc une limite de ce protocole. Même pour des expériences longues (120 heures), l'équilibre n'est pas forcement atteint. Néanmoins cette série d'expérience permet de dessiner les grandes lignes concernant la solubilité du sodium dans ces conditions expérimentales. En particulier, il est possible proposer un nouveau liquidus à 1250°C (figure III.6).

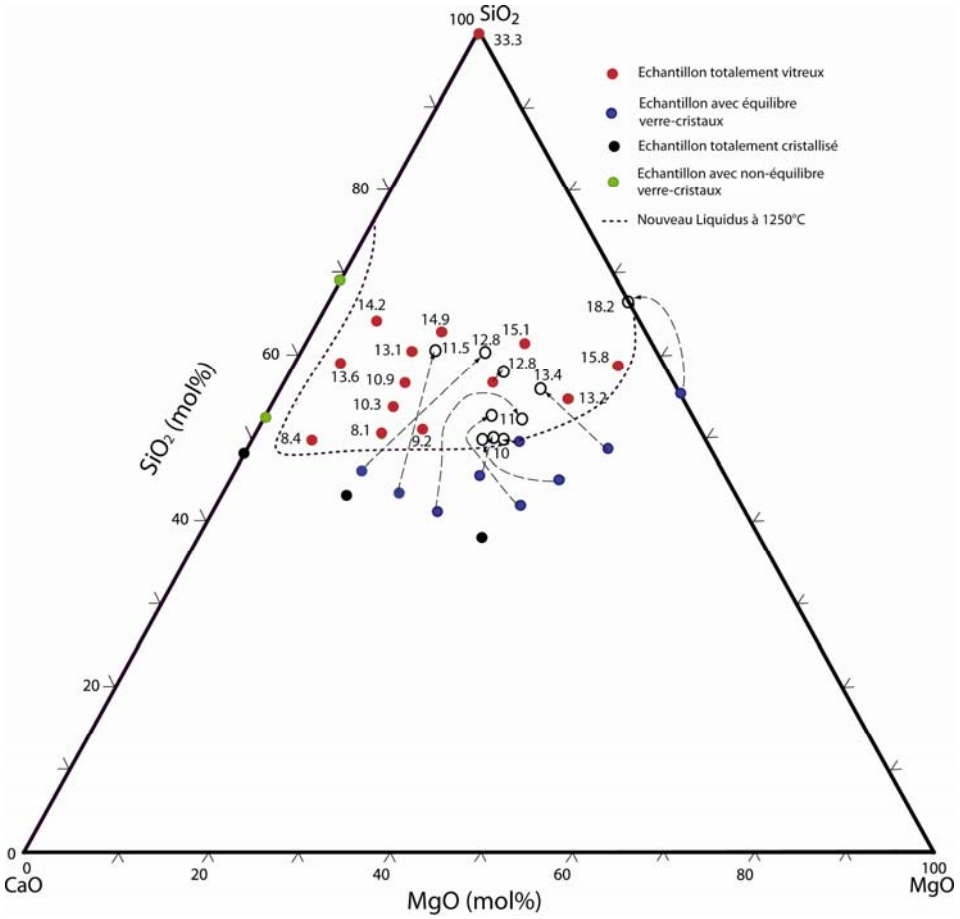
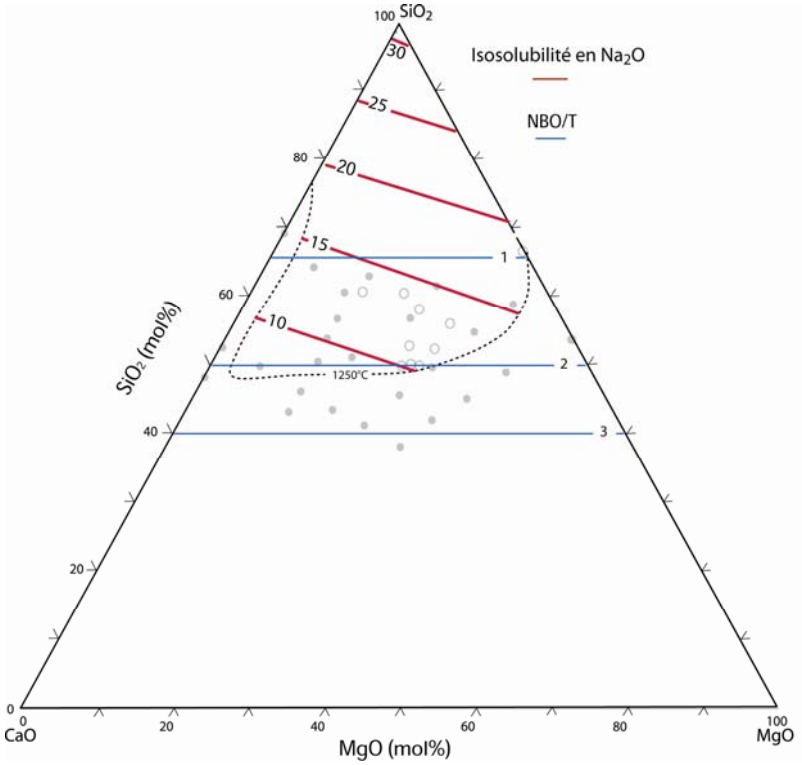


Figure III. 6 Etat des échantillons après expériences et solubilité en Na_2O mesurée puis corrigée dans le système CaO-MgO-SiO_2 à 1250°C, sous une $aNa_2O=4.07*10^{-08}$ ou [$PNa=5.50*10^{-06}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm] Les flèches indiquent la composition du liquide sans sodium en équilibre avec la/les phases minérales de l'échantillon. Pour les compositions n'étant pas à l'équilibre, la composition du liquide sans sodium n'est pas représentée.

A partir de ces résultats, les courbes d'iso-solubilité en Na_2O en mol% sont déterminées, et représentées dans la figure III.7a. Les courbes obtenues présentent toujours un aspect linéaire, sub-parallèle, dont la valeur augmente en direction du pole siliceux pour atteindre une valeur d'environ

22mol%. De plus les courbes ne sont pas parallèles au courbe de NBO/T, suggérant également un effet différentiel entre le Mg et le Ca. De même il possible de déterminer les courbes d'iso-coefficient d'activité en Na_2O (figure III.7b). Les courbes présentent la même évolution que pour la solubilité avec des valeurs de γNa_2O variant entre $5.21*10^{-07}$ pour la composition CMS8, et $1.22*10^{-07}$ pour le pôle SiO_2, démontrant toujours ce comportement non idéal de ces liquides vis à vis du sodium.

a.



b.

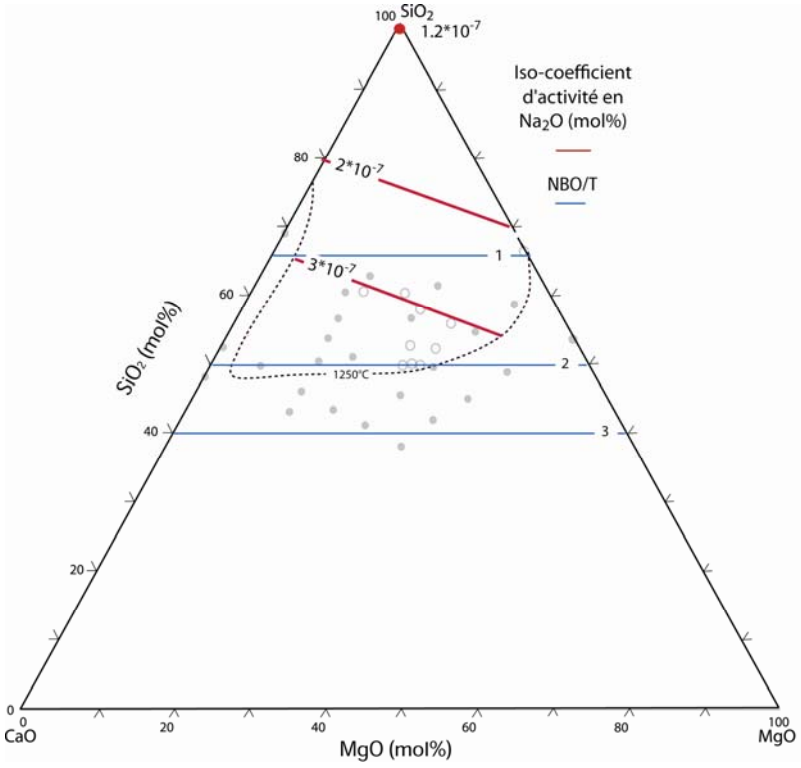


Figure III. 7 (a et b) : Solubilité en Na_2O (en mol%) dans le système CaO-MgO-SiO_2, à 1250°C, sous une aNa_2O=4.07*10^{-08} ou [PNa=5.50*10^{-06}; fO_2 = 2.11*10^{-06}]. Les points gris correspondent aux compositions sans sodium, les cercles gris correspondent aux liquides en équilibre avec les phases minérales (Fo ou Mo). La courbe en pointillé représente le nouveau liquidus. Les lignes rouges correspondent aux lignes d'iso-solubilité dans le domaine liquide. Les lignes bleues en pointillé représentent le degré de polymérisation des liquides sans sodium (i.e., NBO/T, voir Mysen et Richet, 2005).

Ces résultats ont permis également de réaliser une section isotherme, à 1250°C, et isoPNa ou iso-aNa_2O, aNa_2O=4.07*10^{-08} ou [PNa=5.50 * 10^{-06}; fO_2 = 2.11*10^{-06}]; dans le pseudo système quaternaire Na_2O-CaO-MgO-SiO_2 (figure III.8).

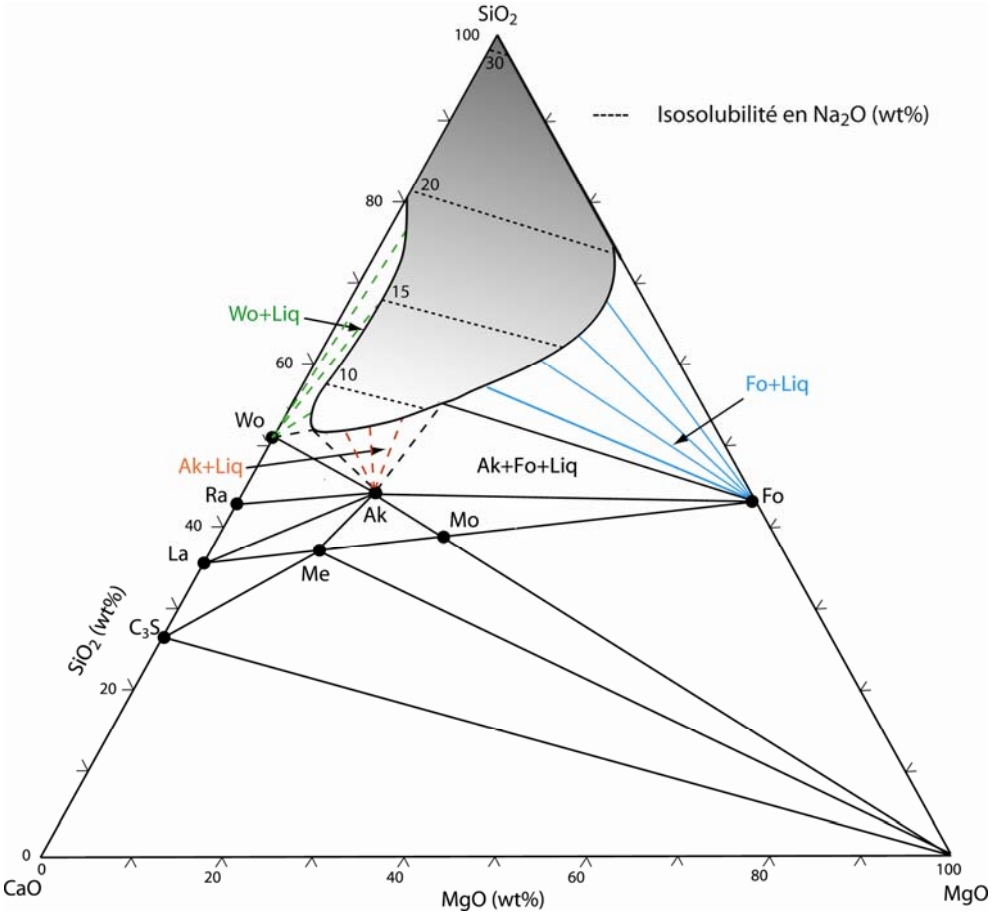


Figure III. 8 Section isotherme à 1250°C, P=1atm, iso-PNa, et iso-aNa_2O ; Na_2O=4.07*10^{-08} ou [PNa=5.50*10^{-06} atm; fO_2 = 2.11*10^{-06} atm].

III.3. Conclusion sur la solubilité du Na dans le système CaO-MgO-SiO_2

L'objectif de ce chapitre était de comprendre comment la composition du liquide pouvait influencer le solubilité du sodium. L'étude du système CaO-MgO-SiO_2 a permis de montrer que la solubilité du sodium dépend principalement de deux facteurs. Tout d'abord l'état de polymérisation,

en effet un liquide riche en SiO_2 va favoriser la solubilité en Na_2O. Ensuite la substitution du Ca par le Mg favorise la solubilité en sodium. Au niveau structural, ces résultats mettent en évidence le rôle de deux aspects prépondérants de la structure des liquides silicatés. Tout d'abord cette solubilité dépend très fortement de la quantité d'oxygène pontant du liquide. Les atomes de sodium ont une affinité très forte pour ces oxygènes. Ensuite, la structure locale du liquide silicaté a un rôle tout aussi important. La répartition des espèces Q^n dans le liquide dépend très fortement des cations modificateurs de réseaux. A cause de son environnement stérique, le Mg favorise un désordre local plus important que le Ca, avec la présence d'espèces Q^n plus polymérisées. La substitution de Ca par Mg va ainsi favoriser la solubilité en sodium. Ces résultats ont été mis en évidence dans une série d'expérience à 1400°C avec le tampon Na_2O-$2SiO_2$. Des expériences avec le même tampon à plus basse température, ou avec un tampon plus pauvre en sodium à la même température, montrent que ces résultats sont généralisables à toute température et toute pression partielle en sodium, avec une solubilité plus faible. Ces résultats mettent également en évidence l'influence de la PNa sur la solubilité du sodium et sur les relations de phases.

L'ensemble de ces données expérimentales peut finalement être modélisé grâce à la basicité optique. Ce paramètre prend en compte les interactions acide-base entre les différents oxydes constitutifs du réseau. Les résultats obtenus dans l'article montrent une très bonne corrélation entre la solubilité et la basicité optique. Des modélisations peuvent être réalisées pour les autres conditions expérimentales. Néanmoins ces modèles ne se sont pas présentés ici, mais seront discutés plus tard, avec notamment l'ajout d'Al_2O_3 à ces liquides silicatés.

CHAPITRE IV : SOLUBILITE DU SODIUM DANS LE SYSTEME $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$: RESULTATS

Suite à l'étude du système CaO-MgO-SiO_2, ce chapitre aborde l'effet de l'ajout d'Al_2O_3 sur la solubilité du sodium. Nous présenterons tout d'abord les résultats acquis sur le système CaO-Al_2O_3-SiO_2 et MgO-Al_2O_3-SiO_2, puis nous étudierons les systèmes quaternaires CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2. Outre d'aborder des systèmes plus complexes se rapprochant des systèmes naturels ou anthropiques, l'intérêt de cette étude réside également dans l'évaluation du rôle d'un oxyde complexe à caractère amphotère, qui peut selon la composition globale être formateur ou modificateur de réseau. Enfin, nous comparerons nos résultats aux données de la littérature.

IV.1. Solubilité du Na dans le système CaO-Al_2O_3-SiO_2 et relation de phase dans le système Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2

IV.1.1 Compositions initiales

Les compositions étudiées sont reportées dans le diagramme ternaire CaO-Al_2O_3-SiO_2 (Fig. IV.1) et données en annexe 6. La figure IV.2 représente les compositions étudiées et les domaines de stabilité des phases du système CaO-Al_2O_3-SiO_2.

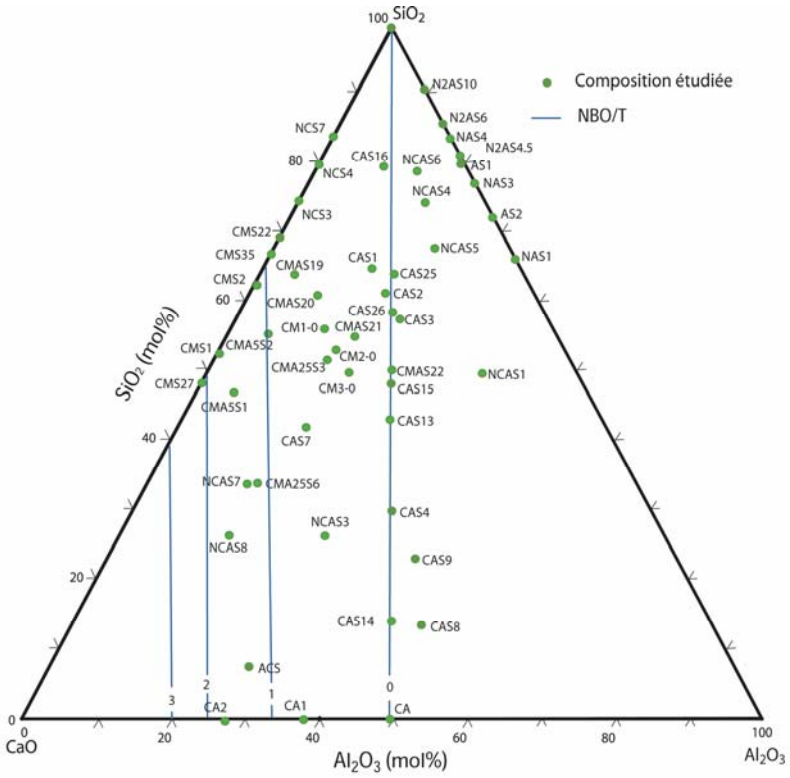


Figure IV.1 : Compositions étudiées (en vert) dans le système CaO-Al_2O_3-SiO_2. Les lignes bleues représentent le degré de polymérisation des liquides sans sodium (i.e., NBO/T).

Le domaine non réfractaire du système CaO-Al_2O_3-SiO_2 étant limité, certaines compositions initiales sont dopées avec du sodium. Comme on peut le constater, les compositions

étudiées couvrent une très large gamme de composition et de polymérisation, et sont à ce titre suffisamment représentatives pour évaluer l'effet de l' Al_2O_3 sur la solubilité du sodium dans ce système.

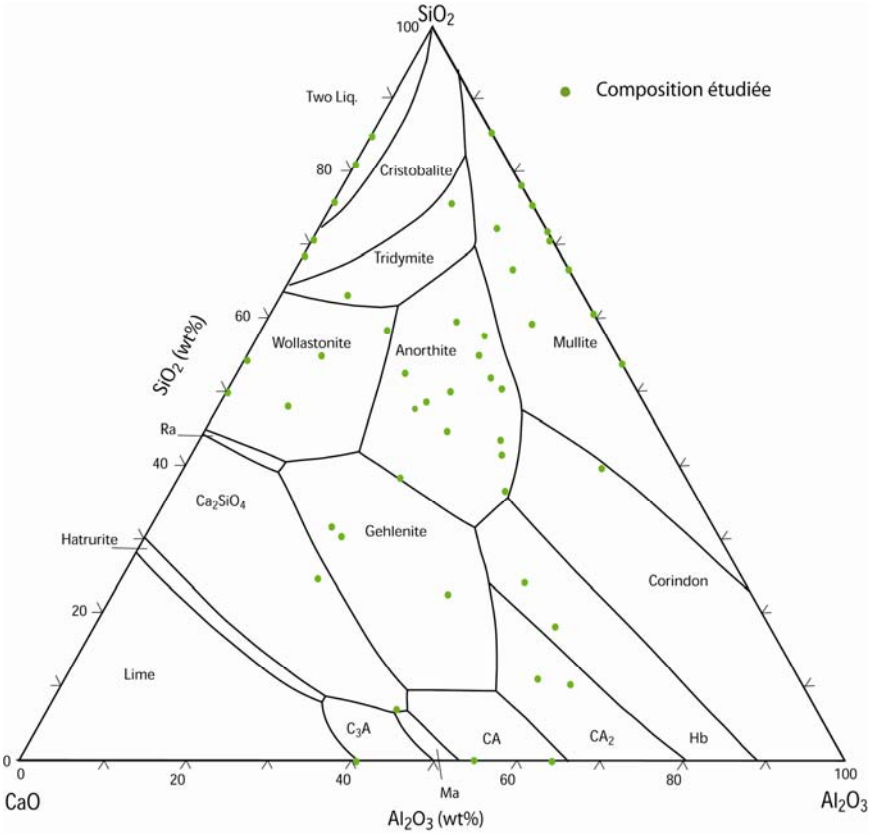


Figure IV.2 : Compositions étudiées (en vert), surimposées sur le diagramme de phase simplifié du système $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$. (le diagramme de phase simplifié provient du Slag Atlas (1995)).

IV.1.2. Résultats

Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées à 1400°C, avec la source $Na_2O\text{-}2SiO_2$ et un tampon Ni/NiO, à une pression partielle en sodium de l'ordre de $1.25*10^{-4}$ atm, pour des temps variant de 48h à 116h. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.1, et en détail en annexe 7.

Expériences	Composition	Phases associées	PNa (x 10^{-4}), expérience	Na_2O (wt%), analysée	Na_2O (wt%), corrigé	Na_2O (mol%), corrigé	γNa_2O (x 10^{-6})
ACMAS5	AS1		1.01 (0.04)	21.07 (0.57)	23.18 (0.75)	24.89 (0.81)	0.85 (0.03)
ACMAS5	AS2		1.01 (0.04)	21.13 (0.23)	23.07 (0.8)	25.71 (0.80)	0.82 (0.04)

ACMAS6	CMS27		1.28 (0.05)	7.1 (0.2)	7.04 (0.05)	6.62 (0.05)	3.19 (0.04)
ACMAS8	CMS1		0.92 (0.04)	8.96 (0.3)	10.13 (0.11)	9.57 (0.10)	2.20 (0.04)
ACMAS8	CAS1		0.92 (0.04)	15.47 (0.23)	16.6 (0.4)	17.36 (0.46)	1.22 (0.04)
ACMAS8	CAS2		0.92 (0.04)	15.64 (0.22)	17.68 (0.66)	18.84 (0.75)	1.12 (0.02)
ACMAS8	CAS3		0.92 (0.04)	15.85 (0.44)	17.92 (0.17)	19.46 (0.18)	1.08 (0.02)
ACMAS9	CM1-0		1.12 (0.04)	13.17 (0.21)	13.78 (0.51)	14.20 (0.53)	1.49 (0.06)
ACMAS10	CM2-0		1.07 (0.04)	12.05 (0.24)	12.85 (0.38)	13.48 (0.40)	1.56 (0.06)
ACMAS11	CM3-0		1.06 (0.04)	11.78 (0.24)	12.60 (0.36)	13.46 (0.438)	1.57 (0.05)
ACMAS13	ACS		1.12 (0.04)	0.79 (0.04)	0.80 (0.24)	0.93 (0.22)	22.79 (5.56)
ACMAS16	CMS22		1.16 (0.05)	18.06 (0.21)	18.63 (0.83)	17.86 (0.40)	1.18 (0.06)
ACMAS16	N2AS10		1.16 (0.05)	25.61 (0.27)	26.39 (0.80)	26.96 (0.80)	0.78 (0.05)
ACMAS17	NCS3		1.25 (0.06)	21.12 (0.14)	21.17 (0.80)	20.38 (0.80)	1.03 (0.10)
ACMAS17	NCS4		1.25 (0.06)	23.53 (0.42)	23.58 (0.70)	22.80 (0.70)	0.93 (0.06)
ACMAS17	NCS7		1.25 (0.06)	25.58 (0.25)	25.64 (0.80)	24.86 (0.56)	0.85 (0.07)
ACMAS17	N2AS4.5		1.25 (0.06)	22.39 (0.34)	22.44 (0.96)	24.05 (0.80)	0.88 (0.04)
ACMAS17	N2AS6		1.25 (0.06)	23.58 (0.34)	23.63 (0.76)	24.79 (0.70)	0.85 (0.04)
ACMAS18	CMA25S1		1.25 (0.06)	20.4 (0.32)	21.10 (0.80)	21.14 (0.80)	1.00 (0.04)
ACMAS18	CMA25S3		1.25 (0.06)	12.82 (0.30)	13.26 (0.21)	13.84 (0.21)	1.52 (0.03)
ACMAS18	CMA25S6	La+Ge+liq	1.25 (0.06)	N.A.			
ACMAS20	NAS1	N.A.	1.20 (0.06)	pas de liquide			
ACMAS20	NAS4		1.20 (0.06)	23.40 (0.46)	23.81 (0.62)	25.16 (0.66)	0.84 (0.03)
ACMAS20	NAS3		1.20 (0.06)	22.32 (0.26)	22.71 (0.80)	27.78 (0.70)	0.85 (0.04)
ACMAS32	CAS28*		0.96 (0.04)	12.04 (0.09)	13.38 (0.68)	14.05 (0.72)	1.50 (0.09)
ACMAS32	CAS13		0.96 (0.04)	12.08 (0.21)	13.42 (0.44)	15.01 (0.49)	1.41 (0.06)
ACMAS32	CAS29*		0.96 (0.04)	0.91 (0.13)	1.01 (0.28)	0.94 (0.26)	22.35 (6.37)
ACMAS34	CAS16		0.97 (0.04)	20.9 (0.21)	23.17 (0.21)	23.54 (0.22)	0.90 (0.06)
ACMAS34	NCAS4		0.97 (0.04)	19.66 (1.1)	21.80 (0.17)	23.14 (0.18)	0.90 (0.06)
ACMAS34	CA1	C3A+liq	0.97 (0.04)	1.87 (0.04)	2.07 (0.12)	2.45 (0.15)	8.52 (0.57)
ACMAS34	CA	CA	0.97 (0.04)	pas de liquide			
ACMAS35	NCAS5		1.02 (0.04)	19.03 (0.15)	20.70 (0.12)	22.46 (0.13)	0.94 (0.06)
ACMAS35	CAS26		1.02 (0.04)	15.37 (0.11)	16.72 (0.15)	17.97 (0.16)	1.17 (0.07)
ACMAS35	NCAS3	Ge+liq	1.02 (0.04)	12.63 (0.2)	13.74 (0.42)	13.25 (0.54)	1.30 (0.05)
ACMAS35	NCAS1	sol solide Carnegite+liq	1.02 (0.04)	15.16 (0.65)	16.49 (0.36)	18.99 (0.42)	1.11 (0.03)
ACMAS35	CA2	CA+liq	1.02 (0.04)	0.49 (0.01)	0.53 (0.01)	0.63 (0.01)	33.66 (0.95)

ACMAS37	CAS25		1.10 (0.04)	17.49 (0.15)	18.44 (0.25)	19.60 (0.27)	1.08 (0.06)
ACMAS37	CAS4		1.10 (0.04)	8.87 (0.33)	9.35 (0.18)	10.89 (0.20)	1.94 (0.05)
ACMAS37	CAS8	Ge+Gr+liq	1.10 (0.04)	6.58 (0.48)	7.59 (0.80)	8.94 (0.94)	2.36 (0.26)
ACMAS38	NCAS6		1.08 (0.04)	21.1 (0.11)	22.65 (0.13)	23.66 (0.14)	0.89 (0.06)
ACMAS38	CAS7		1.08 (0.04)	8.41 (0.1)	9.03 (0.39)	9.51 (0.41)	2.22 (0.11)
ACMAS39	CAS9	Ge+Gr+liq	1.00 (0.04)	8.70 (0.45)	9.54 (0.53)	11.20 (0.62)	1.88 (0.12)
ACMAS39	NCAS7	Ge+La+liq	1.00 (0.04)	4.30 (0.17)	4.71 (0.12)	4.48 (0.14)	4.48 (0.14)
ACMAS40	CMS35		1.09 (0.04)	16.62 (0.09)	17.54 (0.13)	16.79 (0.40)	1.26 (0.08)
ACMAS40	CMAS19		1.09 (0.04)	15.82 (0.23)	16.70 (0.39)	16.44 (0.68)	1.28 (0.06)
ACMAS40	CMAS20		1.09 (0.04)	14.8 (0.27)	15.62 (0.50)	15.79 (0.52)	1.34 (0.05)
ACMAS40	CMAS21		1.09 (0.04)	14.38 (0.11)	15.18 (0.15)	16.07 (0.89)	1.31 (0.08)
ACMAS40	CMAS22		1.09 (0.04)	14.5 (0.12)	15.31 (0.17)	16.83 (0.22)	1.25 (0.08)
ACMA5S22	CMA5S2		1.27 (0.05)	12.42 (0.2)	12.37 (0.50)	12.13 (0.49)	1.74 (0.08)
ACMA5S26	CMA5S1		1.27 (0.05)	6.91 (0.13)	7.55 (0.19)	7.33 (0.19)	2.88 (0.09)

Tableau IV.1 : Bilan des expériences réalisées sur des échantillons du système $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, à 1400°C. Les concentrations en Na_2O(wt%), en équilibre ou non avec une/des phases minérales, issues des analyses sont données avec l'écartype obtenu sur n ($5 \leq n \leq 10$) analyses à la sonde électronique, et avec la PNa dans le réacteur. La composition « pôle » correspond à la source du réacteur. Les concentrations en Na_2O(wt% et mol%) obtenues après correction sont données avec l'écartype obtenu à partir des analyses et de la propagation des erreurs, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les coefficients d'activités sont déterminés à partir de Na_2O (mol%) corrigé, l'écartype associé est déterminé à partir des erreurs de Na_2O (mol%) et de aNa_2O de la source. N.A. signifie que les liquides ou les phases n'ont pas été analysés. * ; les compositions CAS28 et CAS29 sont issues d'un mélange, voir texte pour explications.

Dans la figure IV.3 sont donnés les résultats après correction par rapport à la PNa comme dans le chapitre III. La plupart des échantillons sont vitreux. Néanmoins, après équilibre, les compositions CA, CAS14, NCAS8, NAS1 sont complètement cristallisées ($CaO-Al_2O_3$ pour la composition CA, gehlenite+grossite pour la composition CAS14, gehlenite+$2CaO-SiO_2$ pour la composition NCAS8, et phases non déterminées pour la composition NAS1. Dans le cas d'équilibres minéraux-liquide, les assemblages en présence sont pour les compositions : i) CAS8 : gehlenite+grossite+liquide ; ii) CAS9 : gehlenite+grossite+liquide ; iii) NCAS1 : solution solide carnegite+liquide, iv) NCAS3 : gehlenite+liquide, v) CA1 : $3CaO+Al_2O_3$+liquide, vi) CA2 : $CaO-Al_2O_3$+liquide. Pour ces compositions, les analyses ont été effectuées dans la partie de la charge la plus riche en verre. Au cours de l'expérience ACMAS32, des billes trop proches sont rentrées en contact, provoquant un mélange des liquides, et des compositions nouvelles ont été obtenues, notées CAS28 et CAS29. Leurs équivalents sans sodium sont reportés dans la figure IV.3.

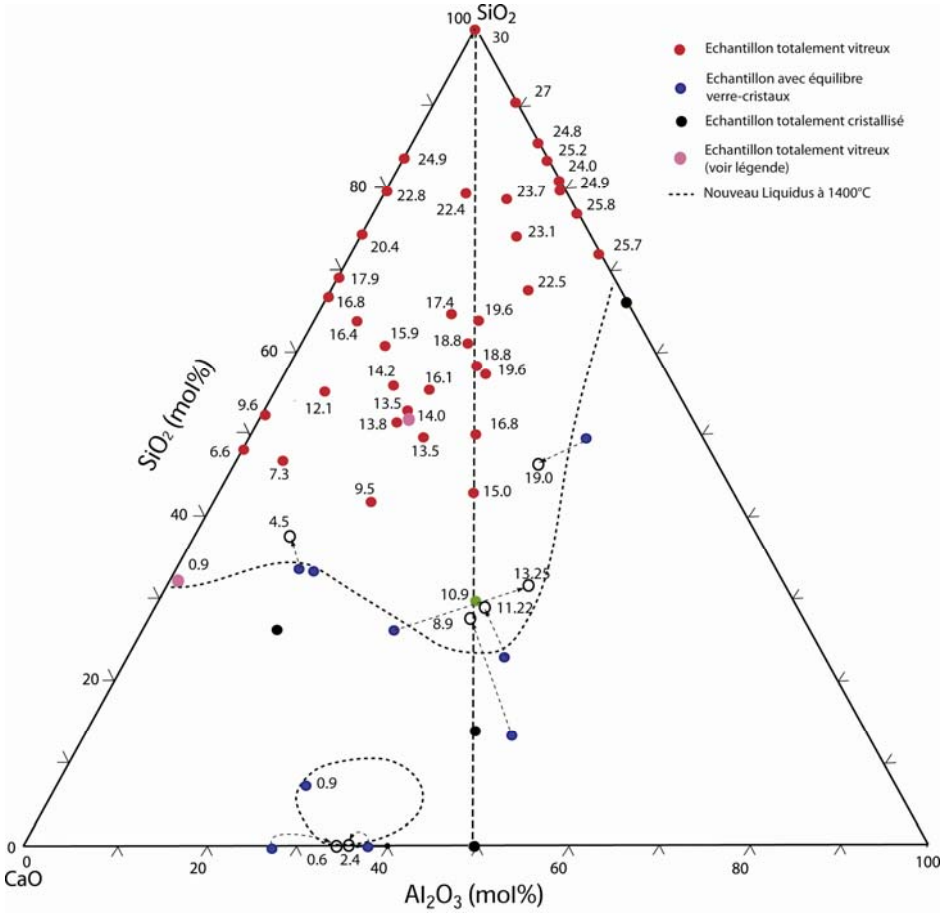


Figure IV.3 : Etat des échantillons après expériences et solubilité en Na_2O mesurée puis corrigée dans le système CaO-Al_2O_3-SiO_2, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les flèches indiquent la composition du liquide sans sodium en équilibre avec la/les phases minérales de l'échantillon

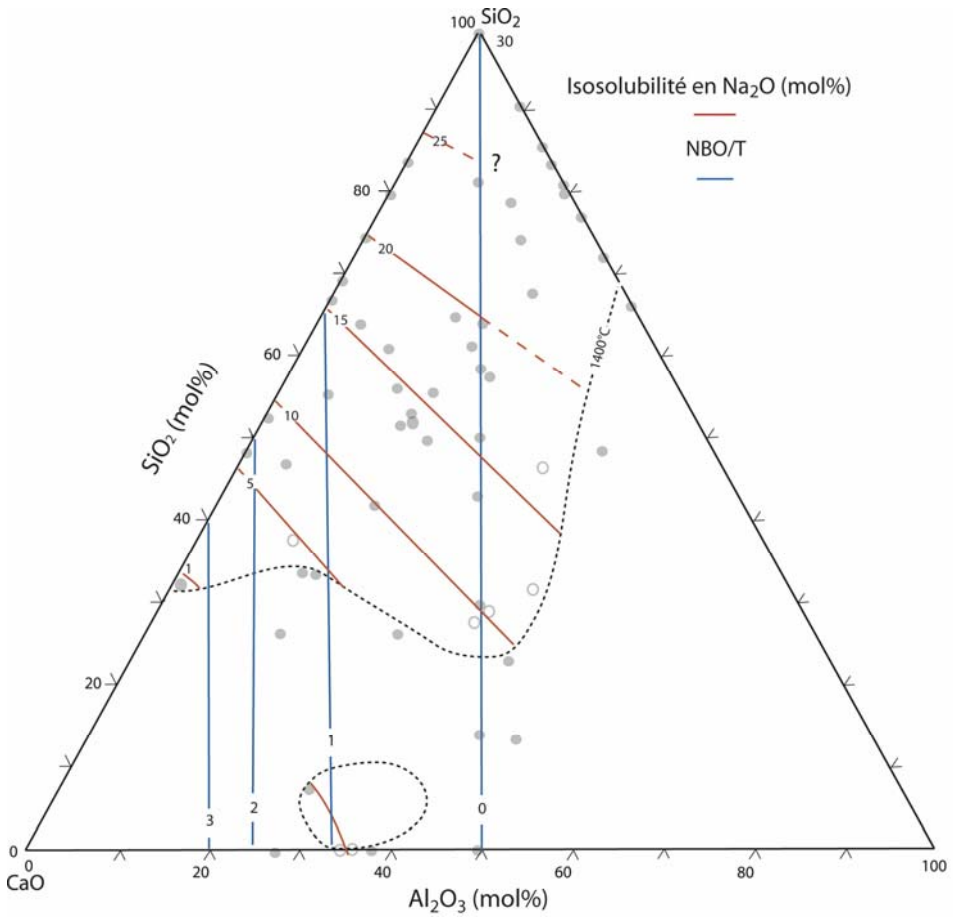
Les résultats sur la solubilité du sodium montrent une très grande variabilité, avec des concentrations en oxyde de sodium variant entre 0.9 pour les compositions pauvres en SiO_2 et en Al_2O_3 et jusqu'à 30 mol% pour la composition la plus riche en SiO_2. À partir de ces résultats, il est possible de déterminer un nouveau liquidus à 1400°C (figure IV.3). Comme le montre cette figure, l'effet du sodium est importante avec une extension importante du domaine liquide pour les compositions les plus siliceuses.

IV.1.3. Diagramme d'isosolubilité et d'isocoefficient d'activité dans le système CaO-Al_2O_3-SiO_2 et relations de phases dans le système Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2

Les courbes d'iso-solubilité en Na_2O en mol%, déterminées par triangulation à partir de nos résultats sont représentées en figure IV.4a. Les courbes obtenues présentent un aspect linéaire, sub-

parallèle, avec une augmentation de la solubilité en direction du pôle siliceux jusqu'à environ 30 mol%. Ces courbes ne suivent pas l'évolution des courbes de NBO/T. A noter l'incertitude importante pour la courbe s'isosolubilité à 25 mol%. Les courbes d'iso-coefficient d'activité en Na_2O (figure IV.4b) ont été également définies par triangulation. Les courbes présentent la même disposition que celles d'iso-solubilité avec des valeurs de γNa_2O variant entre $7*10^{-07}$ et 10^{-05}. L'écart entre les courbes n'est pas constant.

a.



b.

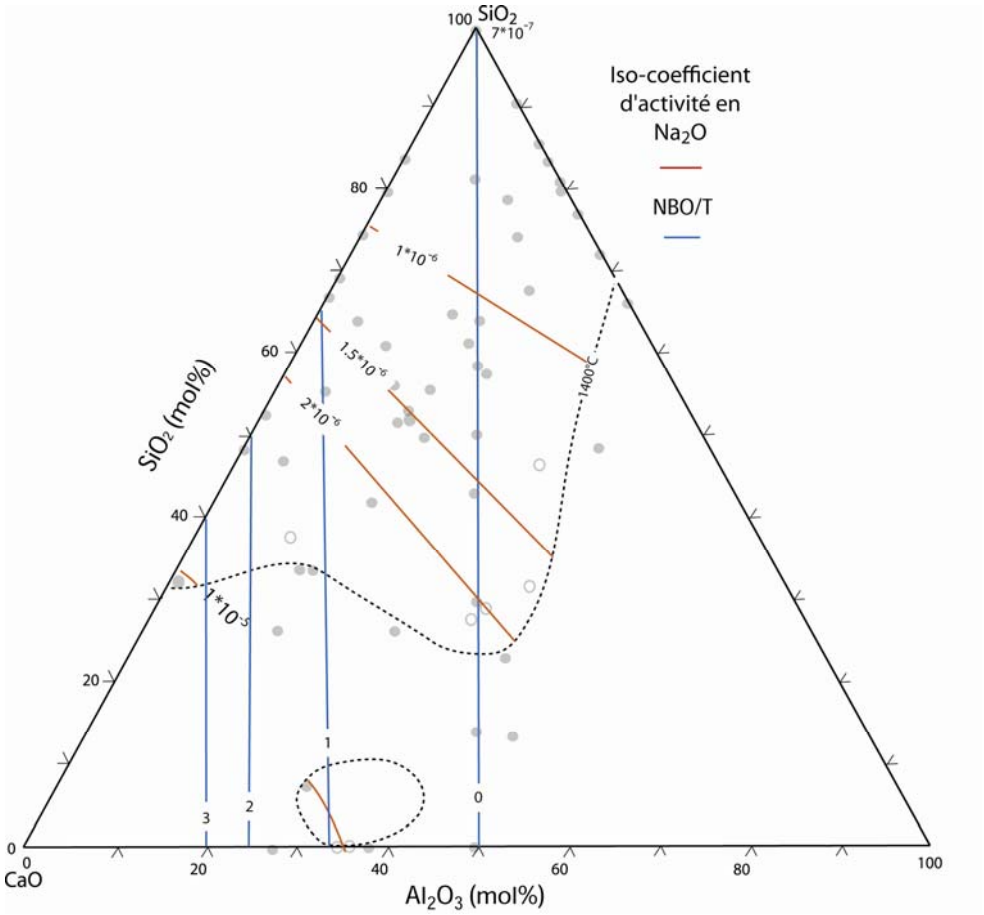


Figure IV.4 (a et b) : Courbes d'iso-solubilité en Na_2O (en mol%) et courbes d'iso-coefficient d'activité en Na_2O dans le système CaO-Al_2O_3-SiO_2, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les points gris correspondent à la projection des compositions équivalentes sans sodium, les cercles gris correspondent aux liquides sans sodium en équilibre avec les phases minérales. La courbe en pointillé représente le nouveau liquidus. Les lignes rouges correspondent aux lignes d'iso-solubilité dans le domaine liquide. Les lignes bleues représentent le degré de polymérisation des liquides sans sodium (i.e., NBO/T).

A partir de ses résultats, et de la section isotherme à 1400°C du système CaO-Al_2O_3-SiO_2, une section isotherme, à 1400°C, et isoPNa ou iso-aNa_2O ($aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25 * 10^{-04}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]) a été réalisée dans le pseudo système quaternaire Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2 (figure IV.5). Avec l'ajout de sodium, le domaine liquide est très étendu puisqu'il représente plus de la moitié de la surface du digramme final, démontrant l'effet fondant du sodium y compris dans ce système CaO-Al_2O_3-SiO_2. Notons à ce titre la disparition des phases les plus siliceuses: cristobalite, tridymite, anorthite et wollastonite.

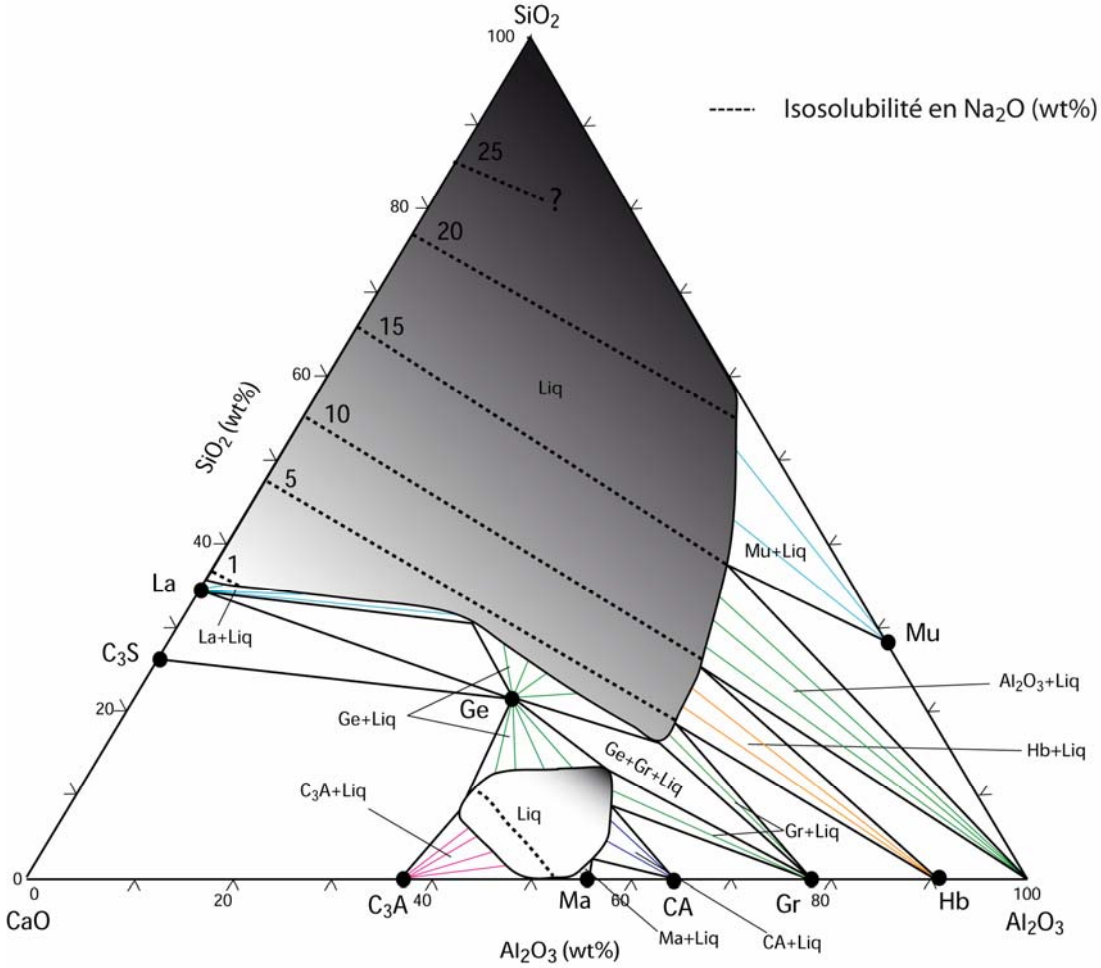


Figure IV.5 : Section isotherme à 1400°C, dans le pseudo système Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2, à P=1atm, isoPNa, [PNa=1.25*10^{-04} atm; fO_2 = 2.11*10^{-06} atm], et iso-aNa_2O, aNa_2O=2.11*10^{-07}.

IV.2. Solubilité du Na dans le système MgO-Al_2O_3-SiO_2 et relation de phase dans le système Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2

IV.2.1 Compositions initiales

Les compositions étudiées du système MgO-Al_2O_3-SiO_2 sont reportées dans les figures IV.6 et IV.7 et détaillées en annexe 6. On notera que le domaine couvert par ces compositions est plus étroit que son équivalent dans le système CAS en réponse au caractère plus réfractaire du joint MgO-Al_2O_3. Certaines compositions ont été synthétisées avec du sodium pour s'affranchir de ce caractère réfractaire. Le domaine couvert est cependant suffisamment représentatif pour appréhender le rôle de l'Al_2O_3 sur la solubilité du sodium sur une large gamme de composition.

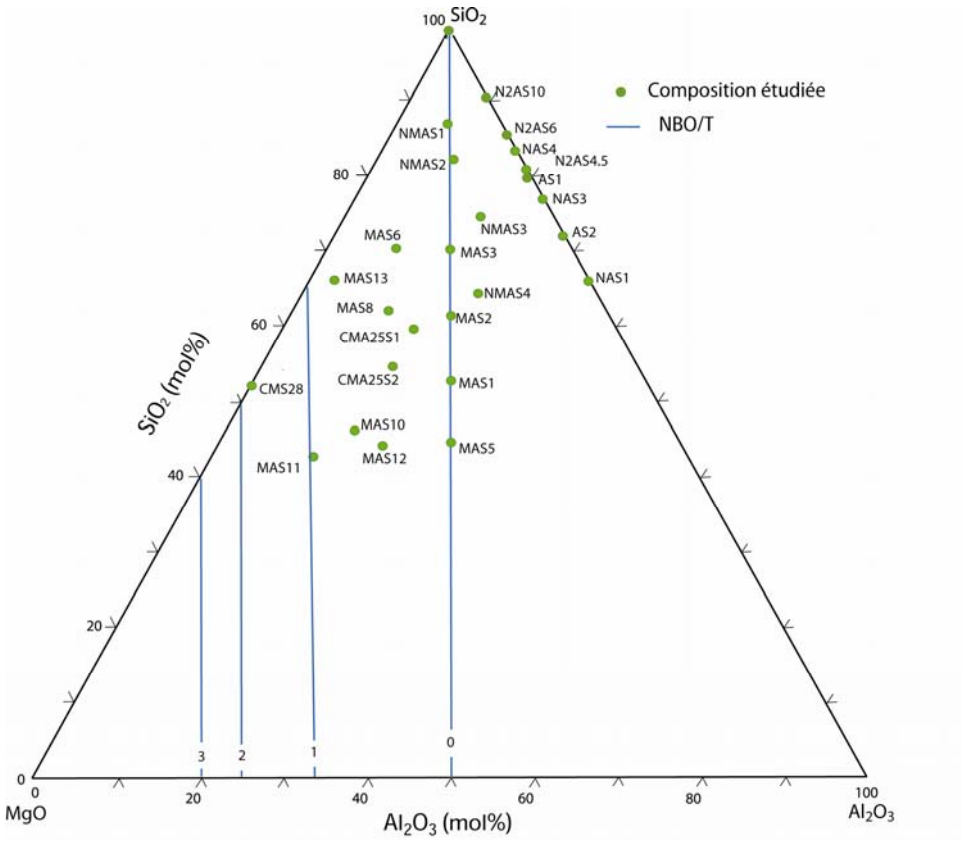


Figure IV.6 : Compositions étudiées (en vert) dans le système MgO-Al_2O_3-SiO_2. Les lignes bleues représentent le degré de polymérisation des liquides sans sodium (i.e., NBO/T).

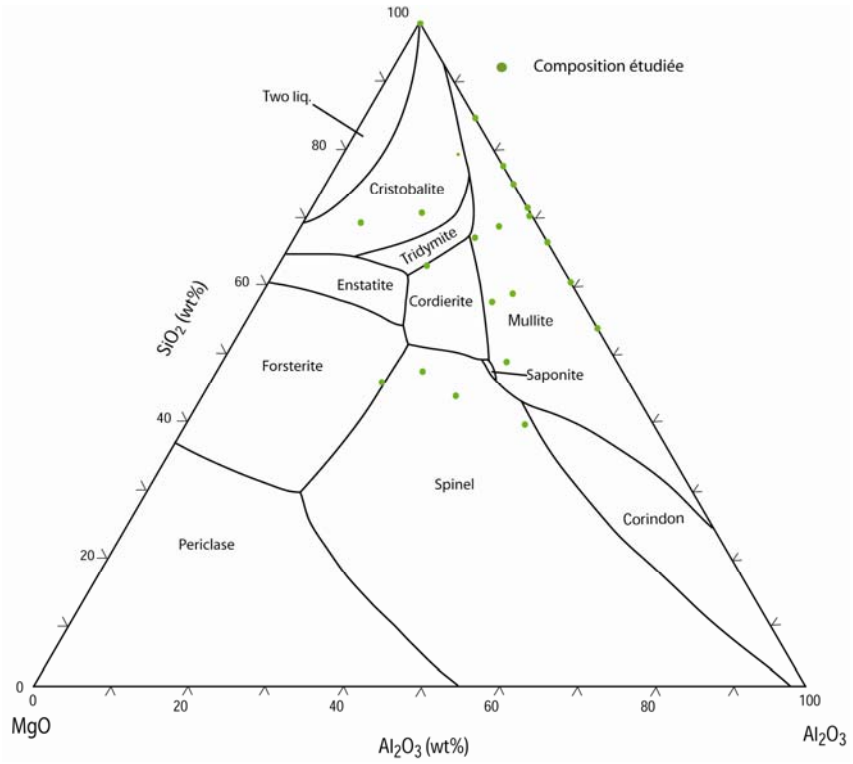


Figure IV.7 : Compositions étudiées (en vert), surimposées sur le diagramme de phase simplifié du système MgO-Al_2O_3-SiO_2. (le diagramme de phase simplifié provient du Slag Atlas (1995)).

IV.2.2. Résultats

Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées à 1400°C, avec la source Na_2O-$2SiO_2$ et un tampon Ni/NiO, à une pression partielle en sodium de l'ordre de $1.25*10^{-4}$ atm. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.2, en annexe 7 et dans la figure IV.8.

Expériences	Composition	Phases associées	PNa (x 10^{-4}), expérience	Na_2O (wt%), analysée	Na_2O (wt%), corrigé	Na_2O (mol%), corrigé	γNa_2O (x 10^{-6})
ACMAS5	AS1		1.01 (0.04)	21.07 (0.57)	23.18 (0.75)	24.89 (0.81)	0.85 (0.03)
ACMAS5	AS2		1.01 (0.04)	21.13 (0.23)	23.07 (0.8)	25.71 (0.80)	0.82 (0.04)
ACMAS16	CMS28	Fo+liq	1.16 (0.05)	19.23 (0.14)	19.83 (0.80)	17.23 (0.81)	1.22 (0.08)
ACMAS16	N2AS10		1.16 (0.05)	25.61 (0.27)	26.39 (0.80)	26.96 (0.80)	0.78 (0.05)
ACMAS17	N2AS4.5		1.25 (0.06)	22.39 (0.34)	22.44 (0.96)	24.05 (0.80)	0.88 (0.04)
ACMAS17	N2AS6		1.25 (0.06)	23.58 (0.34)	23.63 (0.76)	24.79 (0.70)	0.85 (0.04)
ACMAS18	CMA25S1		1.25 (0.06)	20.40 (0.32)	21.10 (0.80)	21.14 (0.80)	1.00 (0.04)
ACMAS18	CMA25S2		1.25 (0.06)	19.48 (0.70)	20.15 (0.80)	19.93 (0.70)	1.06 (0.07)
ACMAS20	NAS1	N.A.	1.20 (0.06)				
ACMAS20	NAS3		1.20 (0.06)	22.32 (0.26)	22.71 (0.80)	27.78 (0.70)	0.85 (0.04)
ACMAS29	MAS11	Fo+liq	0.86 (0.03)	17.27 (0.26)	20.09 (0.68)	20.15 (0.68)	1.05 (0.04)
ACMAS29	NMAS4		0.86 (0.03)	19.86 (0.14)	23.10 (0.80)	24.26 (0.80)	0.87 (0.06)
ACMAS29	MAS6		0.86 (0.03)	20.89 (0.23)	24.30 (0.80)	23.55 (0.80)	0.90 (0.05)
ACMAS29	MAS1		0.86 (0.03)	18.71 (0.2)	21.76 (0.80)	22.67 (0.85)	0.93 (0.06)
ACMAS30	MAS5	Sp+liq	0.85 (0.03)	18.52 (0.29)	21.65 (0.69)	22.44 (0.72)	0.94 (0.04)
ACMAS30	MAS8		0.85 (0.03)	18.85 (0.44)	22.07 (0.75)	21.39 (0.73)	0.99 (0.04)
ACMAS30	MAS2		0.85 (0.03)	19.34 (0.38)	22.61 (0.90)	23.29 (0.93)	0.91 (0.04)
ACMAS32	MAS13		0.96 (0.04)	20.13 (0.18)	22.36 (0.40)	20.62 (0.32)	1.02 (0.06)
ACMAS36	MAS17*		0.97 (0.04)	19.46 (0.17)	21.57 (0.15)	21.44 (0.15)	0.98 (0.03)
ACMAS36	MAS12	Sp+Fo+liq	0.97 (0.04)	16.77 (0.14)	18.59 (0.19)	18.48 (0.19)	1.14 (0.07)
ACMAS36	NMAS3		0.97 (0.04)	21.19 (0.14)	23.49 (0.40)	24.43 (0.56)	0.86 (0.06)
ACMAS37	NMAS1		1.10 (0.04)	23.82 (0.08)	25.12 (0.23)	24.93 (0.26)	0.85 (0.06)
ACMAS39	MAS3		1.00 (0.04)	20.7 (0.13)	22.69 (0.19)	23.07 (0.19)	0.91 (0.06)
ACMAS39	NMAS2		1.00 (0.04)	22.54 (0.1)	24.71 (0.40)	24.82 (0.50)	0.85 (0.06)
ACMAS39	MAS10	Fo+liq	1.00 (0.04)	17.52 (0.15)	19.21 (0.26)	19.12 (0.27)	1.10 (0.06)

Tableau IV.2 : Bilan des expériences réalisées sur des échantillons du système $MgO-Al_2O_3-SiO_2$.. Les concentrations en Na_2O(wt%), en équilibre ou non avec une/des phases minérales, issues des analyses sont données avec l'écartype obtenu sur n ($5 \leq n \leq 10$) analyses à la sonde électronique, et avec la PNa dans le réacteur. Les concentrations en Na_2O (wt% et mol%) obtenues après correction sont données avec l'écartype obtenu à partir des analyses et de la propagation des erreurs, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les coefficients d'activités sont déterminés à partir de Na_2O (mol%) corrigé, l'écartype associé est déterminé à partir des erreurs de Na_2O (mol%) et de aNa_2O de la source. N.A. signifie que les phases n'ont pas été analysées. * la composition MAS17 est issue d'un mélange, voir texte pour explications.

La plupart des échantillons sont vitreux. Au cours de l'expérience ACMAS36, des billes trop proches sont rentrées en contact, provoquant un mélange des liquides, et une composition nouvelle a été obtenue, notée MAS17. Son équivalent sans sodium a été reporté dans la figure IV.8. Néanmoins, après équilibre, il existe des assemblages minéralogiques complexes. La composition NAS1 est complément cristallisée, mais la composition des phases n'a pas été déterminée. Dans le cas d'équilibres minéraux-liquide; les assemblages en présence sont pour les compositions : i) CMS28, forterite+liquide ; ii) MAS5 : spinel+liquide, iii) MAS10 : forterite+liquide, iv) MAS11 : forsterite+liquide, v) MAS12 : forsterite+spinel+liquide**.** L'équivalent sans sodium a été reporté dans la figure IV.8.

A partir de ces charges expérimentales isothermes, il est également possible de tracer le liquidus 1400°C dans ces nouvelles conditions. Comme pour CAS, l'effet fondant est particulièrement marqué dans la partie siliceuse du système MAS. La solubilité du sodium dans ces compositions de liquide MAS varie entre 17 et 30 mol% de Na_2O. Pour une même gamme de composition, on doit noter que cette variabilité est significativement plus faible que celle observée pour le système CAS.

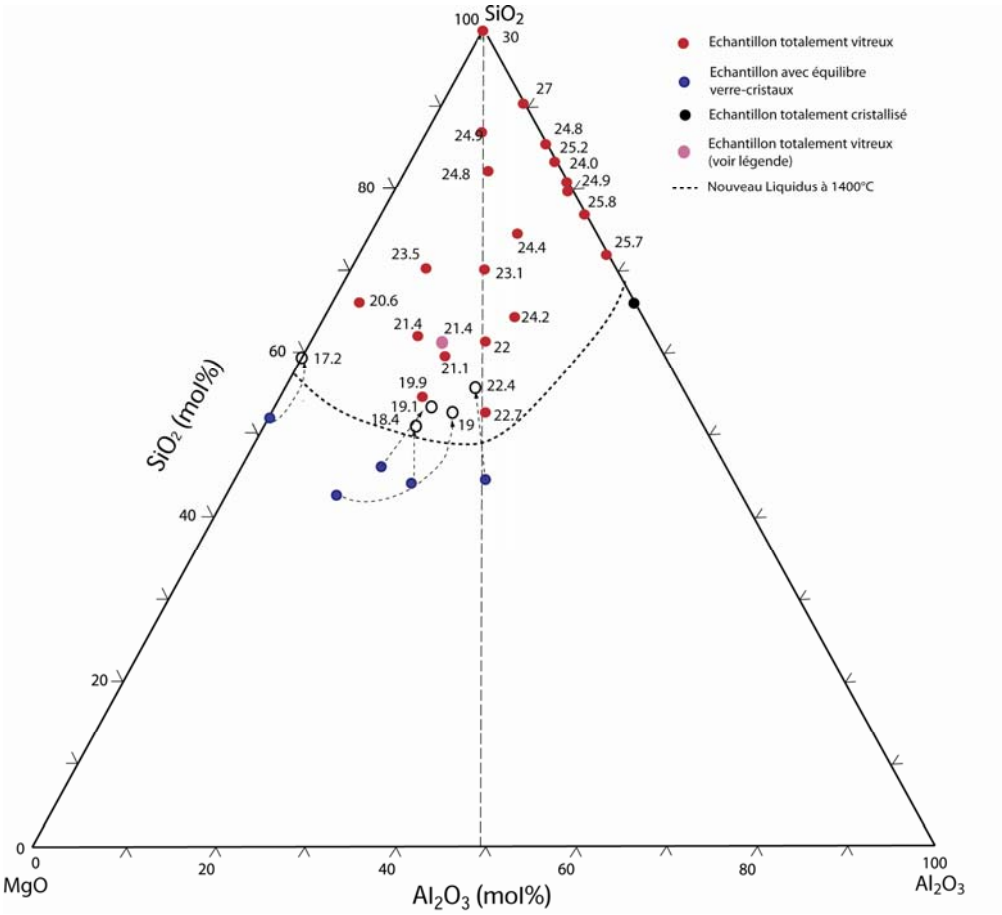
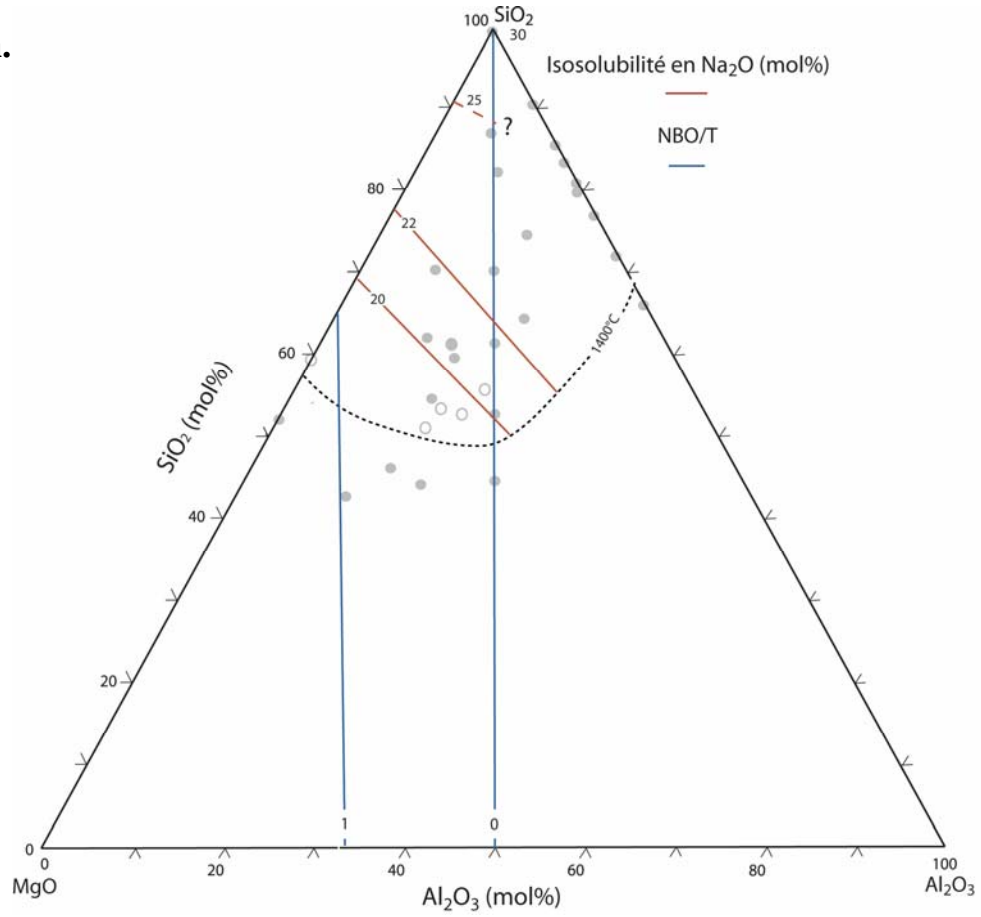


Figure IV.8 : Etat des échantillons après expériences et solubilité en Na_2O mesurée puis corrigée dans le système MgO-Al_2O_3-SiO_2, 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les flèches indiquent la composition du liquide sans sodium en équilibre avec la/les phases minérales de l'échantillon.

IV.2.3. Diagramme d'isosolubilité et d'isocoefficient d'activité dans le système MgO-Al_2O_3-SiO_2 et relations de phases dans le système Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2

Les courbes d'iso-solubilité en Na_2O en mol% sont représentées dans la figure IV.9a. Les courbes obtenues présentent un aspect linéaire, sub-parallèle et la valeur de solubilité augmente en direction du pole siliceux pour atteindre une valeur d'environ 30 mol%. Ces courbes ne suivent pas l'évolution des courbes de NBO/T. A noter l'incertitude importante pour la courbe s'isosolubilité à 25 mol%. Les courbes d'iso-coefficient d'activité en Na_2O (figure IV.9b) présentent la même évolution avec des valeurs de γNa_2O variant entre 10^{-06} et $7*10^{-07}$. L'écart entre chaque courbe est non constant.

a.


100 SiO2
30
Isosolubilité en Na2O (mol%)
25
?
NBO/T
80
22
20
60
1400°C
SiO2 (mol%)
40
20
0
1
0
0
20
40
60
80
100
MgO
Al2O3 (mol%)
Al2O3

b.

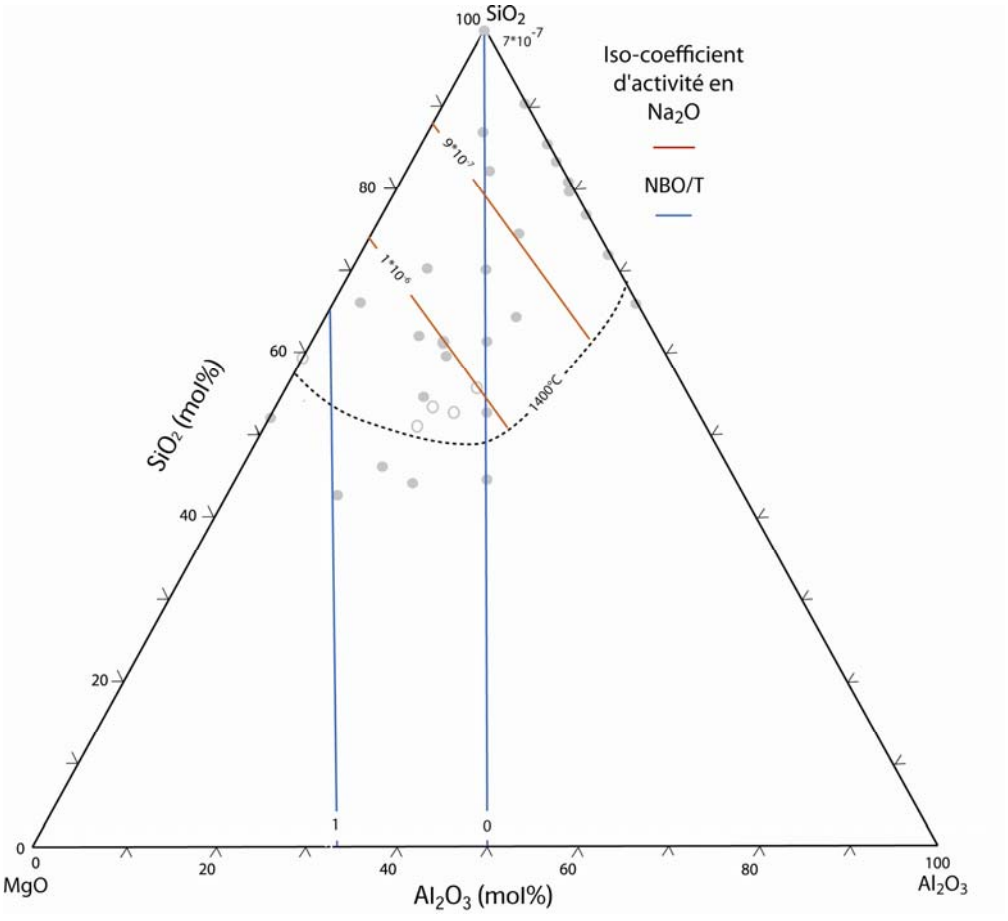

100 SiO2
7*10-7
Iso-coefficient
d'activité en
Na2O
9*10-7
NBO/T
80
1*10-6
60
1400°C
SiO2 (mol%)
40
20
0
1
0
0
20
40
60
80
100
MgO
Al2O3 (mol%)
Al2O3

Figure IV.9 (a et b): Courbes d'iso-solubilité en Na_2O (en mol%) et courbes d'iso-coefficient d'activité en Na_2O dans le système MgO-Al_2O_3-SiO_2, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. La zone rouge correspond aux solubilités de 25 mol% de Na_2O évaluées à partir des ces derniers résultats, et ceux du système CMS. Les points gris correspondent à la projection des compositions équivalentes sans sodium, les cercles gris correspondent aux liquides sans sodium en équilibre avec les phases minérales. La courbe en pointillé représente le nouveau liquidus. Les lignes rouges correspondent aux lignes d'iso-solubilité dans le domaine liquide. Les lignes bleues représentent le degré de polymérisation des liquides sans sodium (i.e., NBO/T).

À partir de ces résultats, et de la section isotherme à 1400°C du système MgO-Al_2O_3-SiO_2, une section isotherme, à 1400°C, et isoPNa ou iso-aNa_2O (sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25 * 10^{-04}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]); dans le pseudo système quaternaire Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2 (figure IV.10) a été réalisée. Avec l'ajout de sodium, le domaine liquide est relativement étendu puisqu'il représente un tiers de la surface du digramme final. La majorité des phases est toujours présente, sauf les phases les plus siliceuses (cristobalite, tridymite, enstatite et cordierite).

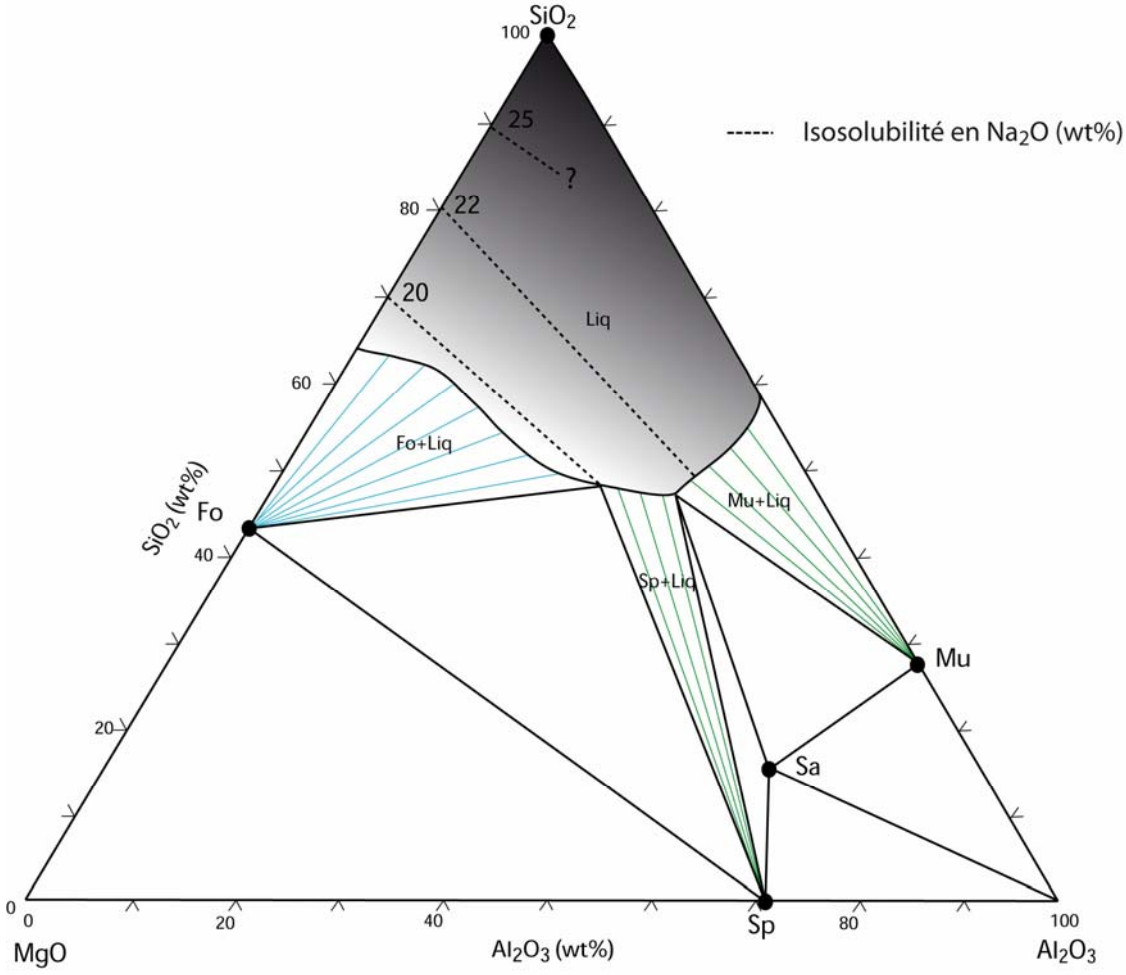


Figure IV.10 : Section isotherme à 1400°C, dans le pseudo système Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2, à P=1atm, isoPNa, [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm], et iso-aNa_2O, $aNa_2O=2.11*10^{-07}$.

Pour conclure, il est intéressant de noter que dans les systèmes CAS et MAS, malgré l'ajout important d'aluminium et les changement importants de NBO/T la solubilité de Na varie peu, ce qui contraste avec le système CMS (voir chapitre III).

IV.3. Solubilité du Na dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 ; résultats

De façon à appréhender la solubilité du sodium dans le système quaternaire CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 , diverses sections à teneurs en Al_2O_3 constantes ont été réalisées.

IV.3.1 Solubilité du Na dans le système CaO-MgO-SiO_2 - 5mol% Al_2O_3

IV.3.1.1 Compositions initiales

Les compositions étudiées, à isoteneur en Al_2O_3, sont données en annexe 6. Toutes ces compositions ont un liquidus inférieur à 1400°C, et donc, sont vitreuses après expériences. Elles sont reportées dans la figure IV.11 et présentent des états de polymérisation très variable.

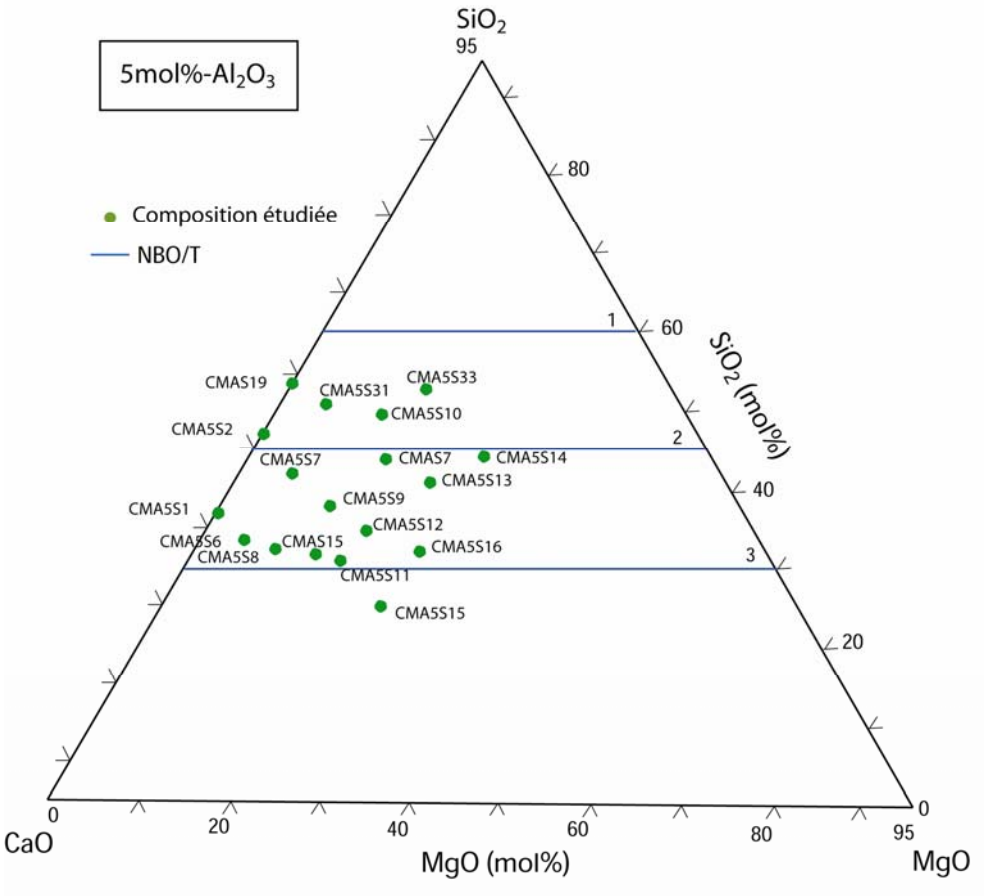


Figure IV.11 : Compositions étudiées (en vert) dans le système CaO-MgO-5mol% Al_2O_3-SiO_2. Les lignes bleues représentent le degré de polymérisation des liquides sans sodium (i.e., NBO/T).

IV.3.1.2 Expériences menées à 1400°C, avec la source Na_2O-2SiO_2

IV.3.1.2.1. Résultats

Les expériences ont été réalisées à 1400 C avec la source Na_2O-2SiO_2 et un tampon Ni/NiO, à une pression partielle en sodium de l'ordre de $1.25*10^{-4}$ atm. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.3 et en annexe 7, ainsi que dans la figure IV.12. La solubilité du sodium varie entre 3.3 et 17.2 mol% pour les compositions les plus siliceuses.

Expériences	Composition	Phases associées	PNa (x 10^{-4}), expérience	Na_2O (wt%), analysée	Na_2O (wt%), corrigé	Na_2O (mol%), corrigé	γNa_2O (x 10^{-6})
ACMAS40	CMAS19		1.09 (0.04)	15.82 (0.23)	16.70 (0.39)	16.44 (0.68)	1.28 (0.06)
ACMA5S22	CMA5S2		1.27 (0.05)	12.42 (0.2)	12.37 (0.50)	12.13 (0.49)	1.74 (0.08)
ACMA5S22	CMA5S6		1.27 (0.05)	7.11 (0.29)	7.08 (0.09)	6.82 (0.09)	3.09 (0.06)
ACMA5S22	CMA5S7		1.27 (0.05)	10.09 (0.37)	10.84 (0.08)	10.49 (0.07)	2.01 (0.03)
ACMA5S22	CMA5S10		1.27 (0.05)	15.42 (0.38)	15.35 (0.24)	14.75 (0.23)	1.43 (0.03)
ACMA5S22	CMA5S12		1.27 (0.05)	8.86 (0.24)	8.82 (0.16)	8.21 (0.15)	2.57 (0.06)
ACMA5S22	CMA5S27		1.27 (0.05)	17.16 (0.19)	17.20 (0.33)	16.47 (0.33)	1.28 (0.03)
ACMA5S22	CMA5S33		1.27 (0.05)	18.48 (0.24)	18.40 (0.39)	17.59 (0.38)	1.20 (0.06)
ACMA5S24	CMA5S13		1.20 (0.05)	8.27 (0.27)	12.86 (0.47)	12.01 (0.35)	1.76 (0.06)
ACMA5S26	CMA5S1		1.01 (0.04)	6.91 (0.13)	7.55 (0.19)	7.33 (0.19)	2.88 (0.09)
ACMA5S26	CMA5S8		1.01 (0.04)	5.35 (0.22)	5.84 (0.17)	5.53 (0.16)	3.81 (0.14)
ACMA5S26	CMA5S9		1.01 (0.04)	9.38 (0.24)	10.21 (0.09)	9.74 (0.09)	2.16 (0.03)
ACMA5S26	CMA5S11		1.01 (0.04)	4.27 (0.21)	4.66 (0.23)	4.34 (0.21)	4.86 (0.27)
ACMA5S29	CMA5S14		0.98 (0.04)	15.13 (0.3)	16.67 (0.38)	15.50 (0.36)	1.36 (0.04)
ACMA5S29	CMA5S15		0.98 (0.04)	3.42 (0.16)	3.77 (0.16)	3.42 (0.15)	6.16 (0.31)
ACMA5S29	CMA5S16		0.98 (0.04)	6.1 (0.16)	6.72 (0.05)	6.10 (0.04)	3.46 (0.05)
ACMA5S29	CMA5S31		0.98 (0.04)	14.64 (0.24)	16.13 (0.03)	15.70 (1.00)	1.34 (0.01)

Tableau IV.3 : Bilan des expériences réalisées sur des échantillons du système CaO-MgO-5mol%Al_2O_3-SiO_2. Les concentrations en Na_2O(wt%) issues des analyses sont données avec l'écartype obtenu sur n ($5 \leq n \leq 10$) analyses à la sonde électronique, et avec la PNa dans le réacteur. Les concentrations en Na_2O(wt% et mol%) obtenues après correction sont données avec l'écartype obtenu à partir des analyses et de la propagation des erreurs, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les coefficients d'activités sont déterminés à partir de Na_2O (mol%) corrigé, l'écartype associé est déterminé à partir des erreurs de Na_2O (mol%) et de aNa_2O de la source.

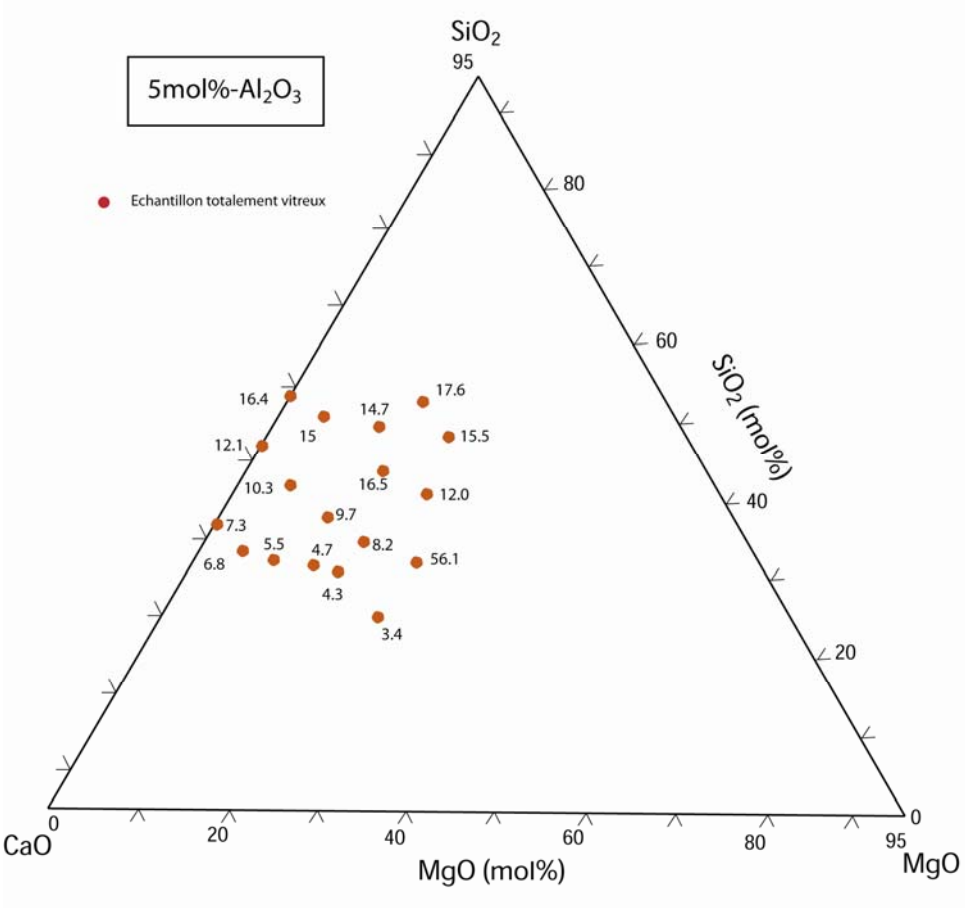


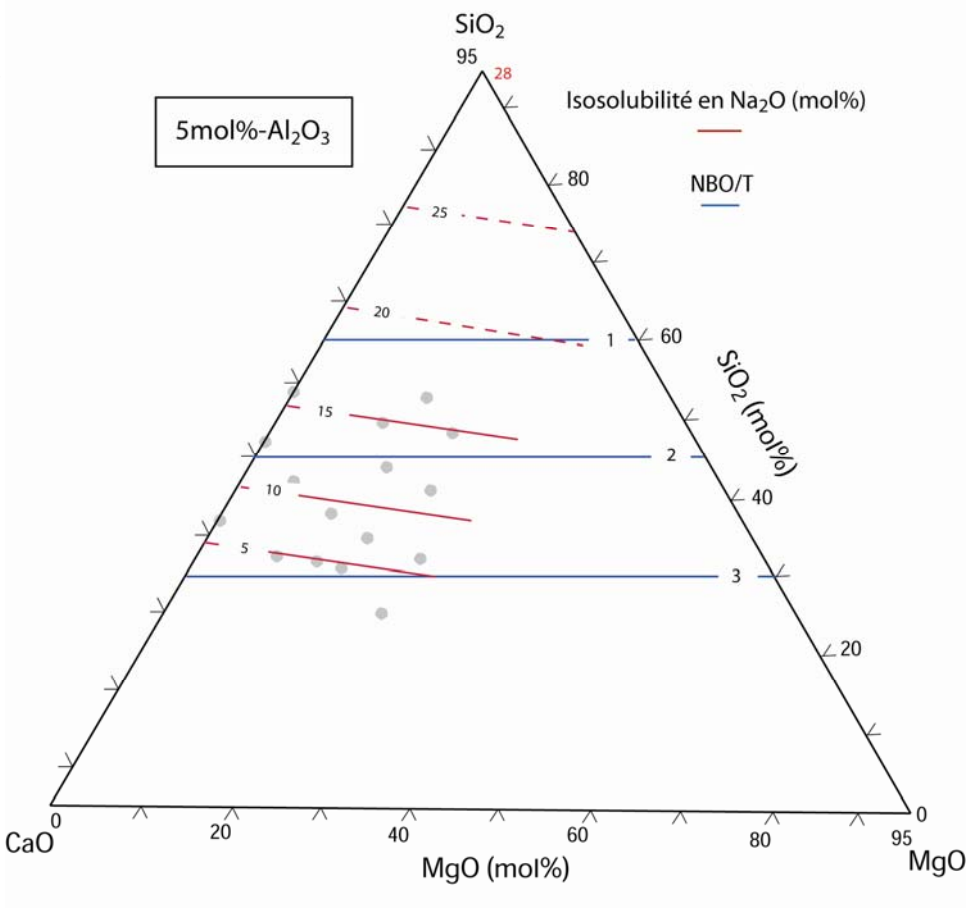
Figure IV.12 : Etat des échantillons après expériences et solubilité en Na_2O mesurée puis corrigée dans le système CaO-MgO-5mol%Al_2O_3-SiO_2, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm].

IV.3.1.2.2. Diagramme d'isosolubilité et d'isocoefficient d'activité dans le système CaO-MgO-SiO_2 - 5mol% Al_2O_3 Al_2O_3

Les courbes d'iso-solubilité en Na_2O en mol% sont représentées dans la figure IV.13a. Les courbes d'iso-solubilité présentent un aspect linéaire, sub-parallèle et dont la valeur augmente en direction du pole SiO_2 pour atteindre une valeur d'environ 28 mol%. Les courbes ne sont pas parallèles aux valeurs de NBO/T, suggérant un effet différentiel entre le Mg et le Ca dans les liquides alumino-silicatés. Néanmoins les différences de pentes sont moindres comparativement au système CaO-MgO-SiO_2. L'évolution de la solubilité de Na vers le pôle SiO_2 n'est pas linéaire, avec une augmentation plus lente en se rapprochant de ce pôle. Ces deux observations nous suggèrent un effet de l'Al_2O_3 qui sera discuté plus tard.

Les courbes d'iso-coefficient d'activité en Na_2O (figure IV.13b) présentent la même évolution que pour la solubilité avec des valeurs de γNa_2Ovariant entre $3*10^{-06}$ et $7*10^{-07}$.

a.


SiO2
95
28
5mol%-Al2O3
Isosolubilité en Na2O (mol%)
NBO/T
80
25
20
1
60
SiO2 (mol%)
15
2
10
40
5
3
20
0
0
20
40
60
80
95
CaO
MgO (mol%)
MgO

b.

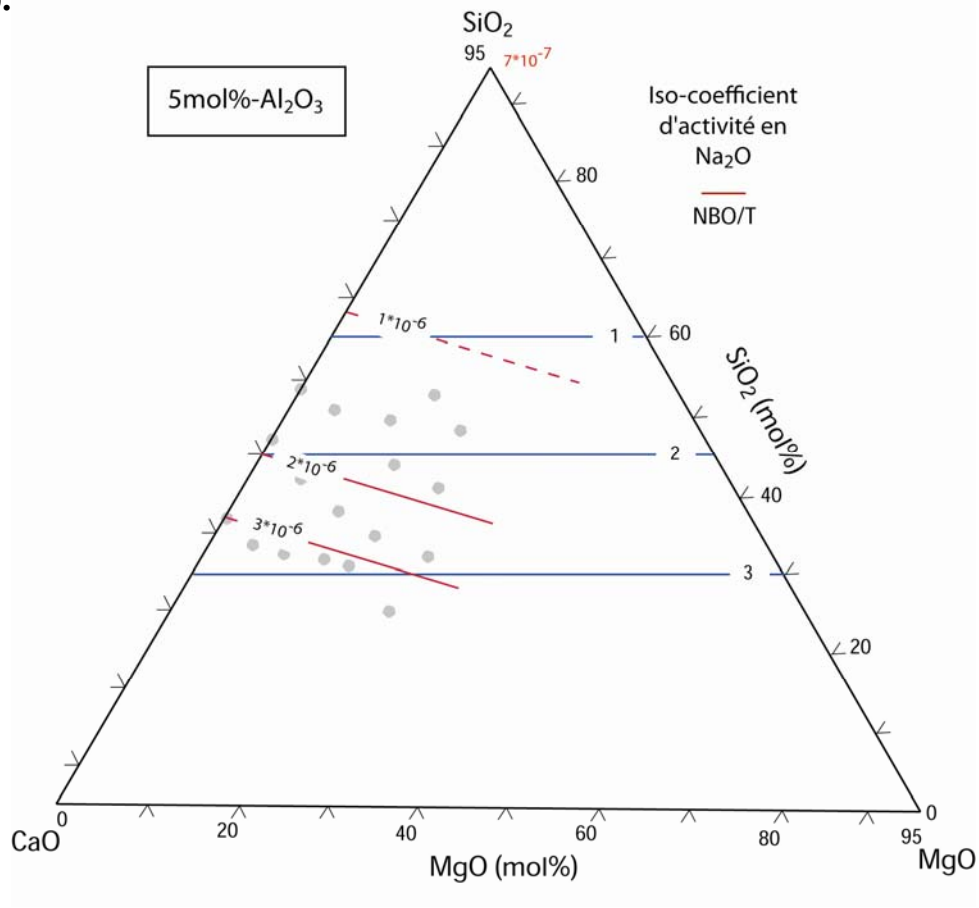

SiO2
95
7*10-7
5mol%-Al2O3
Iso-coefficient d'activité en Na2O
NBO/T
80
1*10-6
1
60
SiO2 (mol%)
2
2*10-6
40
3*10-6
3
20
0
0
20
40
60
80
95
CaO
MgO (mol%)
MgO

Figure IV.13 (a et b): Courbes d'iso-solubilité en Na_2O (en mol%) et courbes d'iso-coefficient d'activité en Na_2O dans le système CaO-MgO-5mol% Al_2O_3-SiO_2, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les points gris correspondent à la projection des compositions équivalentes sans sodium. Les lignes rouges pleines correspondent aux lignes d'iso-solubilité dans le domaine liquide. Les lignes rouges en pointillé sont évaluées connaissant la valeur de la solubilité en sodium pour le pôle SiO_2+5mol% Al_2O_3 d'après les résultats des figures IV.3 et IV.8. Les lignes bleues représentent le degré de polymérisation des liquides sans sodium (i.e., NBO/T).

IV.3.1.3 Expériences menées à 1400°C, avec la source Na_2O-3.5SiO_2

IV.3.1.3.1. Résultats

Des séries d'expériences ont été réalisées à 1400°C avec la source Na_2O-3.5SiO_2 et le tampon Ni/NiO et une pression partielle en sodium de l'ordre de $2.97*10^{-5}$ atm. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.4 et en annexe 8, et présentés dans la figure IV.14 Les résultats montrent une grande variation de la solubilité du sodium, avec des valeurs de solubilité plus faible qu'avec le tampon Na_2O-2SiO_2, la concentration en oxyde de sodium variant entre 2 et 11 mol%.

Expériences	Composition	PNa (x 10^{-5}), expérience	Na_2O (wt%), analysée	Na_2O (wt%), corrigé	Na_2O (mol%), corrigé	γNa_2O (x 10^{-7})
ACMAS31	CMA9S15	4.07 (0.02)	2.06 (0.1)	1.82 (0.08)	1.65 (0.07)	7.28 (0.36)
ACMAS31	CMA9S2	4.07 (0.02))	8.05 (0.22)	7.10 (0.06)	6.95 (0.06)	1.72 (0.03)
ACMAS31	CMA9S6	4.07 (0.02)	3.86 (0.15)	3.40 (0.07)	3.27 (0.06)	3.66 (0.09)
ACMAS31	CMA9S7	4.07 (0.02)	7.35 (0.05)	6.48 (0.38)	6.26 (0.37)	1.92 (0.12)
ACMAS31	CMA9S8	4.07 (0.02)	3.39 (0.07)	2.99 (0.07)	2.83 (0.07)	4.24 (0.13)
ACMAS32	CMA9S10	2.80 (0.10)	10.18 (0.26)	10.43 (0.11)	9.99 (0.10)	1.20 (0.02)
ACMAS32	CMA9S11	2.80 (0.10)	2.04 (0.04)	2.09 (0.05)	1.94 (0.05)	6.17 (0.19)
ACMAS32	CMA9S12	2.80 (0.10)	4.73 (0.21)	4.85 (0.17)	4.50 (0.16)	2.67 (0.11)
ACMAS32	CMA9S13	2.80 (0.10)	7.84 (0.17)	8.03 (0.16)	7.47 (0.15)	1.60 (0.04)
ACMAS32	CMA9S14	2.80 (0.10)	11.16 (0.35)	11.43 (0.04)	10.60 (0.04)	1.13 (0.01)

Tableau IV.4 : Bilan des expériences réalisées sur des échantillons du système CaO-MgO-5mol%Al_2O_3-SiO_2. Les concentrations en Na_2O(wt%) issues des analyses sont données avec l'écartype obtenu sur n ($5 \leq n \leq 10$) analyses à la sonde électronique, et avec la PNa dans le réacteur. Les concentrations en Na_2O(wt% et mol%) obtenues après correction sont données avec l'écartype obtenu à partir des analyses et de la propagation des erreurs, à 1400°C, sous une $aNa_2O=1.19*10^{-08}$ ou [$PNa=2.97*10^{-05}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les coefficients d'activités sont déterminés à partir de Na_2O (mol%) corrigé, l'écartype associé est déterminé à partir des erreurs de Na_2O (mol%) et de aNa_2O de la source.

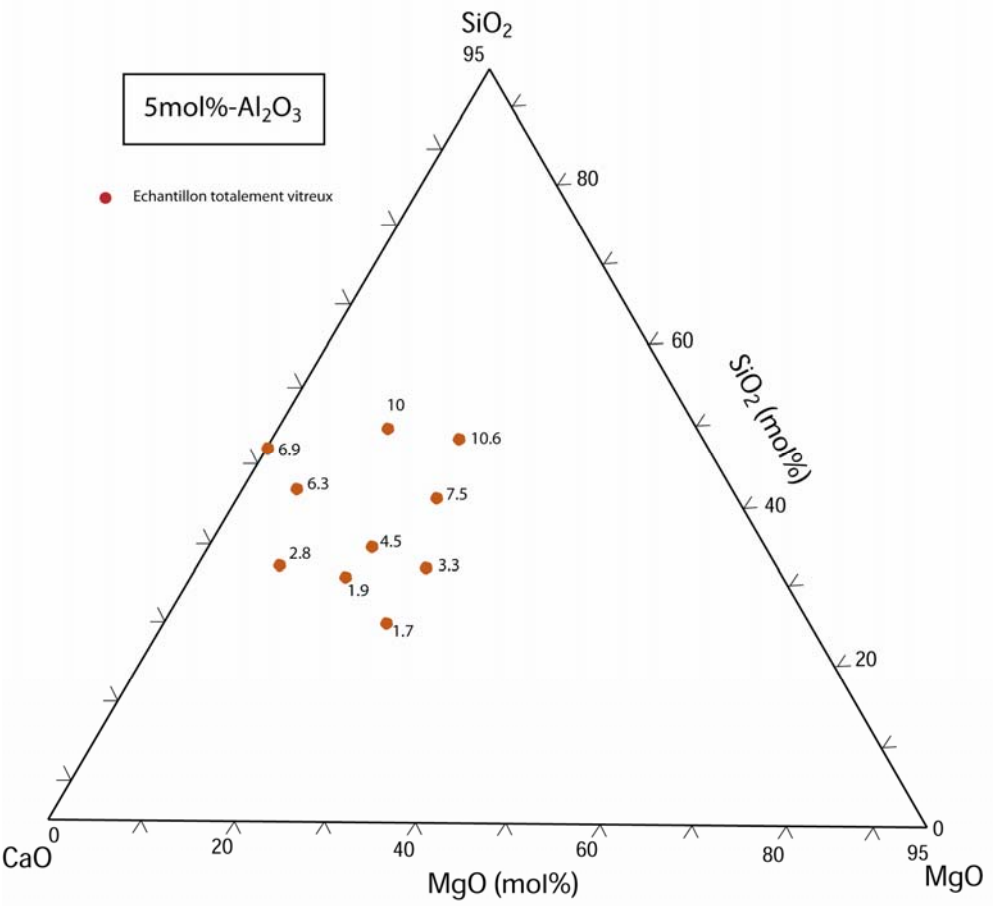
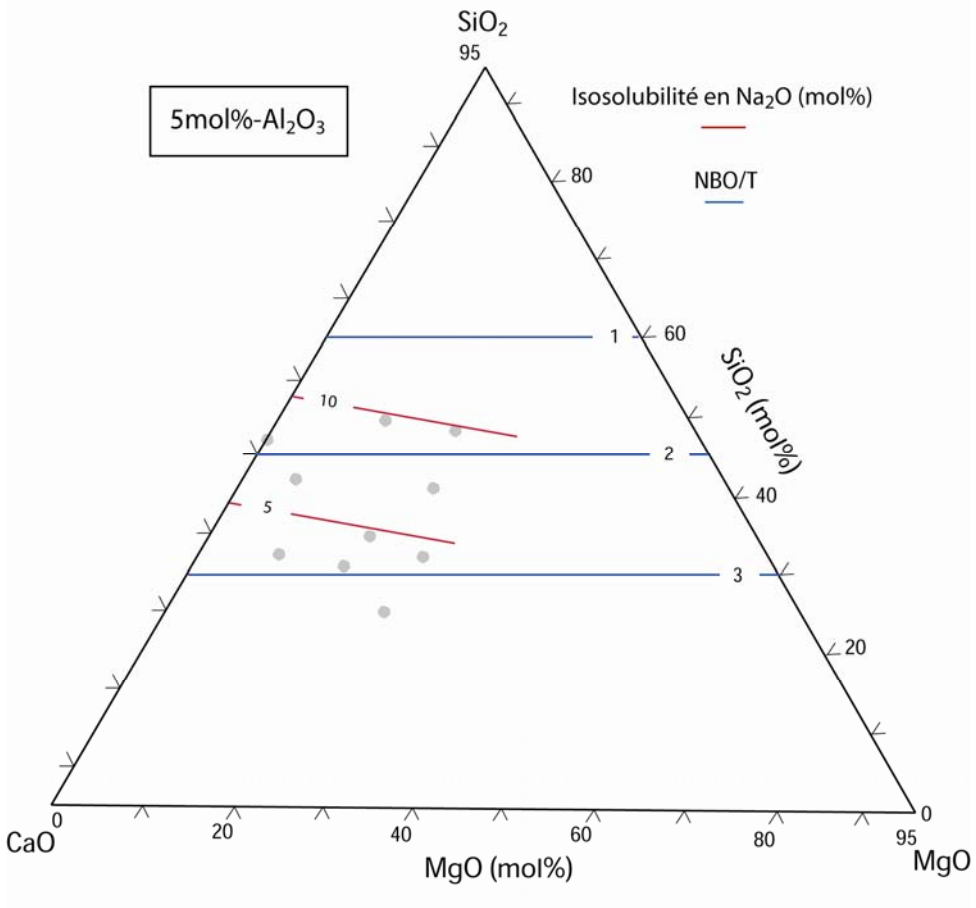


Figure IV.14 : Etat des échantillons après expériences et solubilité en Na_2O mesurée puis corrigée dans le système CaO-MgO-5mol%Al_2O_3-SiO_2, à 1400°C, sous une $aNa_2O=1.19*10^{-08}$ ou [$PNa=2.97 * 10^{-05}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm].

IV.3.1.3.2. Diagramme d'isosolubilité et d'isocoefficient d'activité dans le système CaO-MgO-SiO_2 - 5mol% Al_2O_3

Les courbes d'iso-solubilité en Na_2O en mol% (figure IV.15a) présentent un aspect linéaire, sub-parallèle avec une solubilité qui augmente en direction du pole 5mol%Al_2O_3-95mol%SiO_2 et augmente avec la teneur en silice. Les courbes ne sont pas parallèles aux valeurs de NBO/T, suggérant également ainsi un effet différentiel entre le Mg et le Ca dans les liquides alumino-silicatés. Les courbes d'iso-coefficient d'activité en Na_2O (figure IV.15b) présentent la même évolution que pour la solubilité avec des valeurs de γNa_2O variant entre $1*10^{-07}$ et $4*10^{-07}$.

a.


SiO2
95
5mol%-Al2O3
Isosolubilité en Na2O (mol%)
NBO/T
80
60
40
20
0
1
2
3
10
5
SiO2 (mol%)
CaO
MgO (mol%)
MgO
0
20
40
60
80
95

b.

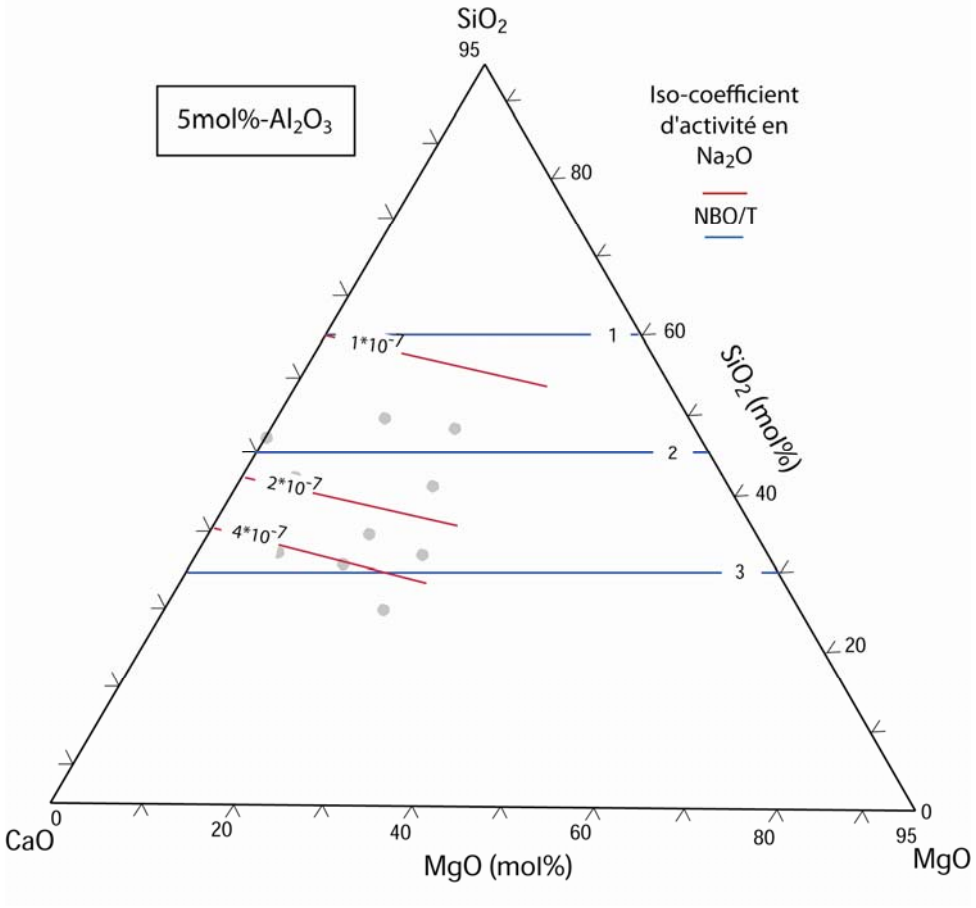

SiO2
95
5mol%-Al2O3
Iso-coefficient d'activité en Na2O
NBO/T
80
60
40
20
0
1
2
3
1*10-7
2*10-7
4*10-7
SiO2 (mol%)
CaO
MgO (mol%)
MgO
0
20
40
60
80
95

Figure IV.15 (a et b) : Courbes d'iso-solubilité en Na_2O (en mol%) et courbes d'iso-coefficient d'activité en Na_2O dans le système CaO-MgO-5mol% Al_2O_3-SiO_2, à 1400°C, sous une $aNa_2O=1.19*10^{-08}$ ou [$PNa=2.97*10^{-05}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les points gris correspondent à la projection des compositions équivalentes sans sodium. Les lignes rouges pleines correspondent aux lignes d'iso-solubilité dans le domaine liquide. Les lignes bleues représentent le degré de polymérisation des liquides sans sodium (i.e., NBO/T).

IV.3.2 Solubilité du Na dans le système CaO-MgO-SiO_2 - Xmol% Al_2O_3

IV.3.2.1 Compositions étudiées

La gamme de compositions étudiées est importante avec : 0 < CaO et MgO < 40; 0 < Al_2O_3 < 45; 15 < SiO_2 < 85; en mol% , et avec un état de polymérisation, i.e., NBO/T, variant de 0 à 3. Le détail des compositions de ce paragraphe est donné dans l'annexe 3.

IV.3.2.2 Avec la source NS1, à 1400°C

La source NS1 (Na_2O-SiO_2) impose une pression partielle en sodium de l'ordre de $5.99*10^{-4}$ atm à 1400°C, sous un tampon Ni/NiO . Les résultats obtenus sont reportés tableau IV.5 et en annexe 10. Ils montrent une grande variation, et des valeurs de solubilité plus forte qu'avec le tampon Na_2O-$2SiO_2$. En effet la concentration en oxyde de sodium sont toutes supérieures à 14 mol% jusqu'à des valeurs de 45 mol% pour la composition la plus siliceuse.

Expériences	Composition	PNa (x 10^{-4}), expérience	Na_2O (wt%), analysée	Na_2O (wt%), corrigé	Na_2O (mol%), corrigé	γNa_2O (x 10^{-5})
	Pôle			45.45 (0.5)	44.23 (1.18)	10.80(0.44)
	EDiAn			22. 1 (1.2)	22.61 (0.78)	21.20 (1.02)
APEDiAn14	CMS36	7.00 (0.54)	25.50 (1.03)	23.59 (0.65)	21.73 (0.6)	2.2 (0.09)
APEDiAn14	CMAS23	7.00 (0.54)	24.34 (0.7)	22.88 (0.70)	21.47 (0.66)	2.23 (0.10)
APEDiAn14	CMAS24	7.00 (0.54)	22.32 (0.02)	20.98 (0.10)	20.00 (0.10)	2.40 (0.04)
APEDiAn14	CMAS25	7.00 (0.54)	22.62 (0.25)	21.26 (0.25)	21.12 (0.25)	2.27 (0.06)
APEDiAn14	CMAS26	7.00 (0.54)	23.40 (0.57)	21.99 (0.57)	21.85 (0.57)	2.19 (0.09)
APEDiAn14	CMAS27	7.00 (0.54)	23.74 (0.16)	22.31 (0.16)	21.46 (0.15)	2.23 (0.05)
ACMAS16S34	CMA16S1	7.01 (0.54)	28.92 (0.48)	27.15 (0.48)	26.40 (0.47)	1.81 (0.06)
ACMA16S34	CMA16S2	7.01 (0.54)	15.17 (0.49)	14.24 (0.49)	13.83 (0.48)	3.46 (0.17)

Tableau IV.5 : Bilan des expériences réalisées sur des échantillons du système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2. Les concentrations en Na_2O(wt%) issues des analyses sont données avec l'écartype obtenu sur n ($5 \leq n \leq 10$) analyses à

la sonde électronique, et avec la PNa dans le réacteur. Les concentrations en Na_2O(wt% et mol%) obtenues après correction sont données avec l'écartype obtenu à partir des analyses et de la propagation des erreurs, à 1400°C, sous une $aNa_2O=4.83*10^{-06}$ ou [$PNa=5.99*10^{-04}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les coefficients d'activités sont déterminés à partir de Na_2O (mol%) corrigé, l'écartype associé est déterminé à partir des erreurs de Na_2O (mol%) et de aNa_2O de la source.

IV.3.2.3. avec la source Na_2O-2SiO_2

IV.3.2.3.1 à 1250°C

La source NS2 (Na_2O-2SiO_2) impose une pression partielle en sodium de l'ordre de $5.50*10^{-6}$ atm à 1250°C, sous un tampon Ni/NiO . Les résultats obtenus sont reportés tableau IV.6 et en annexe 8. Ces données sont complémentaires de celles présentées dans le chapitre précédent. Il est intéressant de noter l'équilibre melilite+liquide pour la composition CMA16S2.

Expériences	Composition	Phases associées	PNa (x 10^{-6}), expérience	Na_2O (wt%), analysée	Na_2O (wt%), corrigé	Na_2O (mol%), corrigé	γNa_2O (x 10^{-5})
	EDiAn				11.64 (0.19)	11.31 (0.18)	3.60 (0.08)
ACMA16S67	CMA16S1		8.70 (0.02)	18.51 (0.21)	18.32 (0.21)	12.73 (0.3)	2.54 (0.04)
ACMA16S67	CMA16S2	Mel+liq	8.70 (0.02)	12.79 (une mesure)	12.63 (0.3)	11.31 (0.18)	3.20 (0.09)

Tableau IV.6 : Bilan des expériences réalisées sur des échantillons du système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2. Les concentrations en Na_2O(wt%), en équilibre ou non avec une/des phases minérales, issues des analyses sont données avec l'écartype obtenu sur n ($5 \leq n \leq 10$) analyses à la sonde électronique, sauf pour CMA16S2, et avec la PNa dans le réacteur. Les concentrations en Na_2O(wt% et mol%) obtenues après correction sont données avec l'écartype obtenu à partir des analyses et de la propagation des erreurs ; à 1250°C, sous une $aNa_2O=4.07*10^{-08}$ ou [$PNa=5.50*10^{-06}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les coefficients d'activités sont déterminés à partir de Na_2O (mol%) corrigé, l'écartype associé est déterminé à partir des erreurs de Na_2O (mol%) et de aNa_2O de la source.

IV.3.2.3.2 à 1400°C

La source NS2 (Na_2O-2SiO_2) impose une pression partielle en sodium de l'ordre de $1.25*10^{-4}$ atm à 1400°C, sous un tampon Ni/NiO . Les résultats obtenus sont reportés tableau IV.7 et en annexe 7 ; et sont complémentaires de tous ceux étudiés précédemment. La plupart des échantillons sont vitreux. Néanmoins, certains présentent des assemblages minéralogiques. Ainsi les assemblages en présence sont : i) MS4, forsterite+liquide ; ii) SPM : spinel+liquide, iii) PO : forsterite+liquide, iv) CMA25S5 : spinel+liquide, v) CMA25S7: gehlenite+liquide ; vi) CMA25S8 : spinel+liq ; vii) CMA25S10 : gehlenite+larnite+periclase+liquide. La large gamme des compositions présentées dans ce paragraphe entraîne une large gamme de solubilité en sodium mesuré, avec des concentrations en oxyde de sodium variant entre 0.5 et 27 mol%.

Expériences	Composition	Phases associées	PNa (x 10^{-4}), expérience	Na_2O (wt%), analysée	Na_2O (wt%), corrigé	Na_2O (mol%), corrigé	γNa_2O (x 10^{-7})
	EDiAn				12.35 (0.32)	12 (0.31)	1.76 (0.06)
ACMAS5	Na1		1.01 (0.04)	16.61 (0.36)	18.14 (0.44)	18.83 (0.46)	1.12 (0.03)
ACMAS5	Na2		1.01 (0.04)	16.09 (0.21)	17.57 (0.78)	18.06 (0.89)	1.17 (0.07)
ACMAS5	Na3		1.01 (0.04)	15.33 (0.15)	16.74 (0.83)	17.29 (0.27)	1.22 (0.03)
ACMAS7	MS4	Fo+liq	0.90 (0.03)	11.27 (0.37)	12.80 (0.13)	12.12 (0.12)	1.74 (0.03)
ACMAS7	MS3		0.90 (0.03)	11.54 (0.26)	13.18 (0.29)	11.68 (0.26)	1.81 (0.05)
ACMAS7	POP		0.90 (0.03)	17.82 (0.1)	20.36 (0.80)	18.14 (0.80)	1.16 (0.07)
ACMAS7	CMAS5		0.90 (0.03)	15.05 (0.29)	16.27 (0.58)	0.00 (0.00)	1.27 (0.05)
ACMAS7	CMAS6		0.90 (0.03)	20.08 (0.3)	22.94 (0.87)	22.82 (0.87)	0.92 (0.04)
ACMAS9	CM1-1		1.12 (0.04)	13.91 (0.19)	14.56 (0.62)	14.90 (0.63)	1.42 (0.07)
ACMAS9	CM1-2		1.12 (0.04)	14.36 (0.31)	15.03 (0.40)	15.28 (0.40)	1.38 (0.05)
ACMAS9	CM1-4		1.12 (0.04)	15.21 (0.06)	15.92 (0.80)	15.93 (0.80)	1.32 (0.09)
ACMAS9	CM1-5		1.12 (0.04)	15.67 (0.29)	16.40 (0.52)	16.35 (0.52)	1.29 (0.05)
ACMAS10	CM2-1		1.07 (0.04)	12.79 (0.25)	13.64 (0.38)	14.21 (0.51)	1.48 (0.05)
ACMAS10	CM2-2		1.07 (0.04)	13.25 (0.25	14.13 (0.37)	14.62 (0.38)	1.44 (0.05)
ACMAS10	CM2-4		1.07 (0.04)	14.31 (0.21)	15.26 (0.63)	15.55 (0.64)	1.36 (0.06)
ACMAS10	CM2-5		1.07 (0.04)	14.50 (0.3)	15.46 (0.41)	15.69 (0.42)	1.34 (0.04)
ACMAS11	CM3-1		1.06 (0.04)	12.19 (0.25)	13.03 (0.34)	13.84 (0.36)	1.52 (0.05)
ACMAS11	CM3-2		1.06 (0.04)	12.89 (0.47)	13.78 (0.24)	14.53 (0.25)	1.45 (0.03)
ACMAS11	CM3-4		1.06 (0.04)	14.13 (0.15)	15.11 (0.72)	15.68 (0.75)	1.34 (0.07)
ACMAS11	CM3-5		1.06 (0.04)	14.42 (0.26)	15.42 (0.48)	15.94 (0.50)	1.32 (0.06)
ACMAS12	CMAS3		0.94 (0.04)	13.44 (0.05)	15.10 (0.80)	14.42 (0.76)	1.46 (0.09)
ACMAS12	KHC1		0.94 (0.04)	1.53 (0.11)	1.72 (0.18)	1.93 (0.20)	10.94 (1.22)
ACMAS12	KHC2		0.94 (0.04)	7.19 (0.07)	8.08 (0.30)	8.69 (0.32)	2.43 (0.11)
ACMAS12	KHC3		0.94 (0.04)	13.44 (0.33)	15.10 (0.28)	15.70 (0.29)	1.34 (0.03)
ACMAS12	KHC4	Fo+liq	0.94 (0.04)	18.61 (0.08)	20.91 (0.80)	21.16 (0.80)	1.00 (0.03)
ACMAS13	PO	Fo+liq	1.12 (0.04)	15.24 (0.33)	15.92 (0.29)	14.92 (0.29)	1.41 (0.04)
ACMAS13	SPM	Sp+liq	1.12 (0.04)	1.02 (0.08)	1.07 (0.18)	1.10 (0.19)	19.09 (3.32)
ACMAS13	MPF		1.12 (0.04)	8.99 (0.35)	9.39 (0.11)	8.91 (0.11)	2.37 (0.04)
ACMAS13	CAI-MS2		1.12 (0.04)	6.72 (0.2)	7.02 (0.10)	7.32 (0.10)	2.88 (0.02)
ACMAS18	CMA25S1		1.25 (0.06)	20.40 (0.32)	21.10 (0.80)	21.14 (0.80)	1.00 (0.04)

ACMAS18	CMA25S4		1.25 (0.06)	10.34 (0.16)	10.69 (0.42)	10.74 (0.43)	1.96 (0.09)
ACMAS18	CMA25S5	Sp+liq	1.25 (0.06)	8.74 (0.25)	9.04 (0.25)	8.76 (0.25)	2.41 (0.08)
ACMAS19	CMA25S7	Ge+liq	1.25 (0.06)	2.59 (0.13)	2.93 (0.12)	2.86 (0.12)	7.38 (0.36)
ACMAS19	CMA25S8	Sp+liq	1.25 (0.06)	1.99 (0.11)	2.25 (0.12)	2.20 (0.11)	9.59 (0.56)
ACMAS19	CMA25S10	Ge+La+Pe+liq	1.25 (0.06)	0.30 (0.07)	0.34 (0.31)	0.35 (0.32)	60.40 (55.30)
ACMAS19	CMAS4		1.25 (0.06)	0.41 (0.06)	0.46 (0.24)	0.50 (0.26)	42.42 (22.61)
ACMAS20	CAM1		1.20 (0.05)	0.26 (0.05)	0.26 (0.08)	0.29 (0.09)	60.70 (35.60)
ACMAS41	CMAS7		1.10 (0.04)	13.12 (0.11)	13.81 (0.16)	13.02 (0.15)	1.62 (0.10)
ACMAS41	CMAS8		1.10 (0.04)	12.35 (0.15)	13.00 (0.15)	12.62 (0.23)	1.67 (0.09)
ACMAS41	CMAS9		1.10 (0.04)	12.47 (0.22)	13.13 (0.46)	13.45 (0.47)	1.57 (0.07)
ACMAS41	CMAS10		1.10 (0.04)	13.3 (0.09)	14.00 (0.76)	15.00 (0.81)	1.41 (0.09)
ACMAS43	CMAS15		0.99 (0.04)	4.79 (0.1)	5.27 (0.13)	4.93 (0.13)	4.28 (0.14)
ACMAS43	CMAS16		0.99 (0.04)	4.95 (0.05)	5.45 (0.28)	5.28 (0.27)	4.00 (0.23)
ACMAS43	CMAS17		0.99 (0.04)	6.04 (0.05)	6.65 (0.34)	6.82 (0.35)	3.09 (0.18)
ACMAS43	CMAS18		0.99 (0.04)	7.32 (0.15)	8.06 (0.20)	8.67 (0.21)	2.43 (0.08)
ACMAS44	CMAS23		1.19 (0.05)	13.72 (0.16)	14.04 (0.64)	13.09 (0.60)	1.61 (0.08)
ACMAS44	CMAS24		1.19 (0.05)	13.11 (0.21)	13.38 (0.37)	12.70 (0.49)	0.66 (0.07)
ACMAS44	CMAS25		1.19 (0.05)	13.06 (0.12)	13.33 (0.18)	13.22 (0.20)	1.60 (0.10)
ACMAS44	CMAS26		1.19 (0.05)	13.82 (0.18)	13.10 (0.18)	13.01 (0.23)	1.62 (0.10)
ACMAS44	CMAS27		1.19 (0.05)	12.84 (0.12)	14.10 (0.29)	13.53 (0.30)	1.56 (0.08
ACMA16S24	CMA16S1		1.07 (0.04)	19.15 (0.21)	20.40 (0.39)	19.77 (0.38)	1.07 (0.06)
ACMA16S24	CMA16S2		1.07 (0.04)	5.19 (0.02)	5.53 (0.14)	5.35 (0.13)	3.97 (0.12)

Tableau IV.7 : Bilan des expériences réalisées sur des échantillons du système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2. Les concentrations en Na_2O(wt%), en équilibre ou non avec une/des phases minérales, issues des analyses sont données avec l'écartype obtenu sur n ($5 \leq n \leq 10$) analyses à la sonde électronique, et avec la PNa dans le réacteur. Les concentrations en Na_2O(wt% et mol%) obtenues après correction sont données avec l'écartype obtenu à partir des analyses et de la propagation des erreurs, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les coefficients d'activités sont déterminés à partir de Na_2O (mol%) corrigé, l'écartype associé est déterminé à partir des erreurs de Na_2O (mol%) et de aNa_2O de la source.

IV.3.3.4 Avec la source Na_2O-3.5SiO_2, à 1400°C

La source NS3.5 (Na_2O-3.5SiO_2) impose une pression partielle en sodium de l'ordre de $2.97*10^{-5}$ atm à 1400°C, sous un tampon Ni/NiO. Les résultats obtenus sont reportés tableau IV.8 et en annexe 7.

Expériences	Composition	Phases associées	PNa (x 10^{-5}), expérience	Na_2O (wt%), analysée	Na_2O (wt%), corrigé	Na_2O (mol%), corrigé	γNa_2O (x 10^{-7})
	EDiAn				7.95 (0.61)	7.71 (0.59)	0.15 (0.01)
ACMA16S48	CMA16S1		2.77 (0.10)	13.95 (0.26)	14.36 (0.39)	13.89 (0.38)	0.86 (0.031)
ACMA16S48	CMA16S2	Mel+liq	2.77 (0.10)	2.55 (0.13)	2.62 (0.14)	2.54 (0.13)	4.72 (0.27)

Tableau IV.8 : Bilan des expériences réalisées sur des échantillons du système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2,. Les concentrations en Na_2O(wt%) issues des analyses sont données avec l'écartype obtenu sur n ($5 \leq n \leq 10$) analyses à la sonde électronique, et avec la PNa dans le réacteur. Les concentrations en Na_2O(wt% et mol%) obtenues après correction sont données avec l'écartype obtenu à partir des analyses et de la propagation des erreurs, à 1400°C, sous une $aNa_2O=1.19*10^{-08}$ ou [$PNa=2.97*10^{-05}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les coefficients d'activités sont déterminés à partir de Na_2O (mol%) corrigé, l'écartype associé est déterminé à partir des erreurs de Na_2O (mol%) et de aNa_2O de la source.

IV.3.3.5 avec la source Na_2O-8SiO_2, à 1400°C

La source NS8 (Na_2O-8SiO_2) impose une pression partielle en sodium de l'ordre de $1.32*10^{-5}$ atm à 1400°C, sous un tampon Ni/NiO . Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.9 et en annexe 10. La plupart des échantillons sont vitreux. Néanmoins, après équilibre, il existe des assemblages minéralogiques pour les compositions : i) SPM, spinel+liquide ; ii) PO, forsterite+liquide ; iii) POP : forsterite+liquide, iv) PP : fosterite+liquide, v) KHC1 : spinel+mayenite+liquide, vi) CAI-MS2 : spinel+melilite+liquide. Les résultats montrent une grande variation, avec des valeurs de solubilité plus faible qu'avec les autres sources, variant de 0.18 mol% à environ 12 mol%.

Expériences	Composition	Phase associée	Na_2O (wt%), analysé	Na_2O(wt%), corrigé	Na_2O(mol%), corrigé	γNa_2O (x 10^{-6}),
	pôle			12.00 (0.27)	11.68 (0.26)	0.05 (0.01)
	EDiAn			6.24 (0.54)	5.56 (0.48)	0.13 (0.01)
ACMAS21	CMA16S1		11.66 (0.31)	11.66 (0.42)	10.38 (0.37)	0.07 (0.01)
ACMAS21	CMA16S2		1.69 (0.08)	1.69 (0.12)	1.50 (0.11)	0.49 (0.04)
ACMAS21	SPM	Sp+liq	0.18 (0.06)	0.18 (0.06)	0.15 (0.05)	4.83 (0.16)
ACMAS51	PO	Fo+liq	9.80 (0.26)	9.80 (0.26)	8.72 (0.23)	0.03 (0.001)
ACMAS51	POP	Fo+liq	11.31 (0.34)	11.31 (0.34)	10.11 (0.26)	0.02 (0.001)
ACMAS51	PP	Fo+liq	11.20 (0.42)	11.20 (0.42)	9.52 (0.20)	0.02 (0.001)

ACMAS51	CAI-MS2	Sp+Mel+liq	2.28 (0.05)	2.28 (0.05)	2.01 (0.04)	0.12 (0.001)
ACMAS51	KHC1	Sp+Ma+liq				

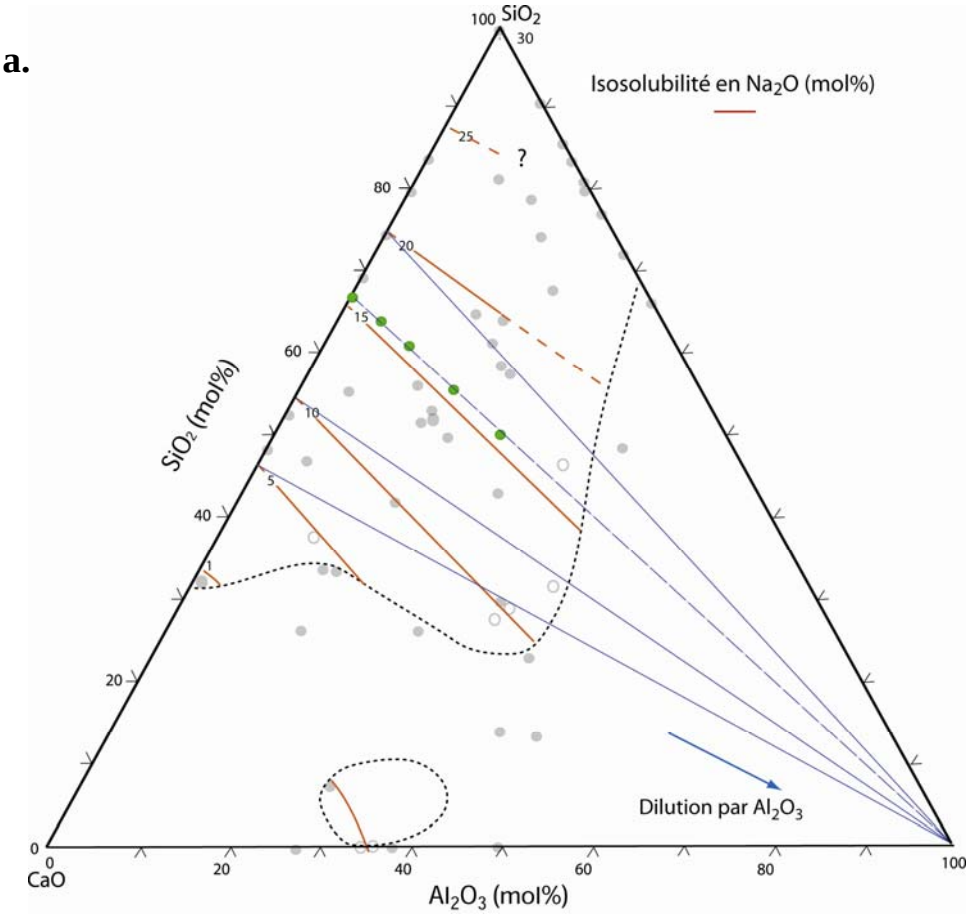
Tableau IV.19 : Bilan des expériences réalisées sur des échantillons du système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.34*10^{-09}$ ou [$PNa=1.32*10^{-05}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les concentrations en Na_2O(wt%), en équilibre ou non avec une/des phases minérales, issues des analyses sont données avec l'écartype obtenu sur n ($5 \leq n \leq 10$) analyses à la sonde électronique. Les concentrations en Na_2O(wt% et mol%) obtenues après correction sont données avec l'écartype obtenu à partir des analyses et de la propagation des erreurs. Les coefficients d'activités sont déterminés à partir de Na_2O (mol%) corrigé, l'écartype associé est déterminé à partir des erreurs de Na_2O (mol%) et de aNa_2O de la source.

IV.4 Effet de la teneur en Al_2O_3 sur la solubilité du Na dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2

L'effet de l'Al_2O_3 peut être appréhendé à partir des systèmes CaO-Al_2O_3-SiO_2 et MgO-Al_2O_3-SiO_2, en comparant les courbes de solubilité ou d'isocoefficient d'activité obtenus avec les droites de dilution par l'Al_2O_3 (figures IV.16 a et b et IV.17 a et b).

Dans le système CaO-Al_2O_3-SiO_2, pour des compositions avec un rapport Ca/Si inférieur à 0.43, l'ajout d'Al_2O_3 semble provoquer une baisse de la solubilité en sodium et une hausse du coefficient d'activité (figure IV.16). Par exemple, pour l'ajout de 30 mol% d'Al_2O_3, la solubilité diminue de l'ordre de 3 mol%. Pour des compositions de rapport molaire CaO/SiO_2 compris entre 0.43 et 0.66, l'ajout d'Al_2O_3 ne semble pas provoquer de variation de solubilité ou de coefficient d'activité. Enfin pour des compositions avec un rapport Ca/Si supérieur à 0.66, l'ajout d'Al_2O_3 semble entraîner une hausse de la solubilité en sodium et une baisse du coefficient d'activité. Par exemple, pour l'ajout de 30 mol% d'Al_2O_3, la solubilité augmente de 5-6 mol%.

a.


SiO2
Isosolubilité en Na2O (mol%)
25
?
20
15
10
5
1
SiO2 (mol%)
Dilution par Al2O3
CaO
Al2O3 (mol%)
0
20
40
60
80
100
30

b.

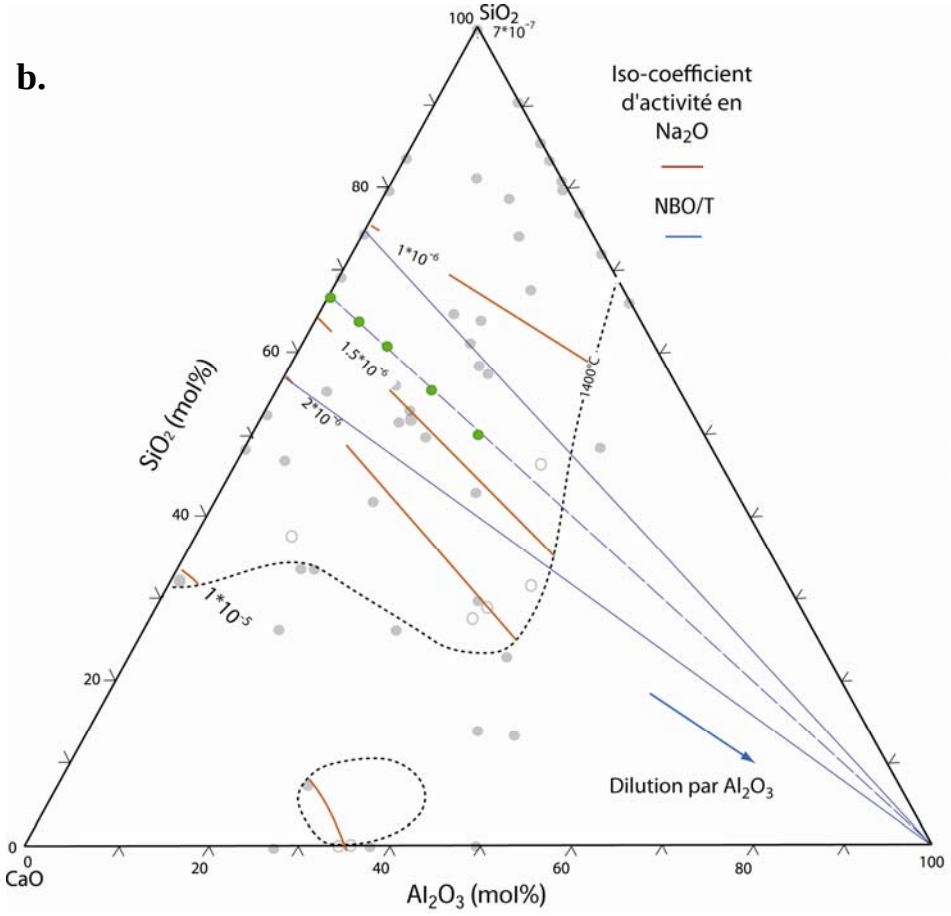
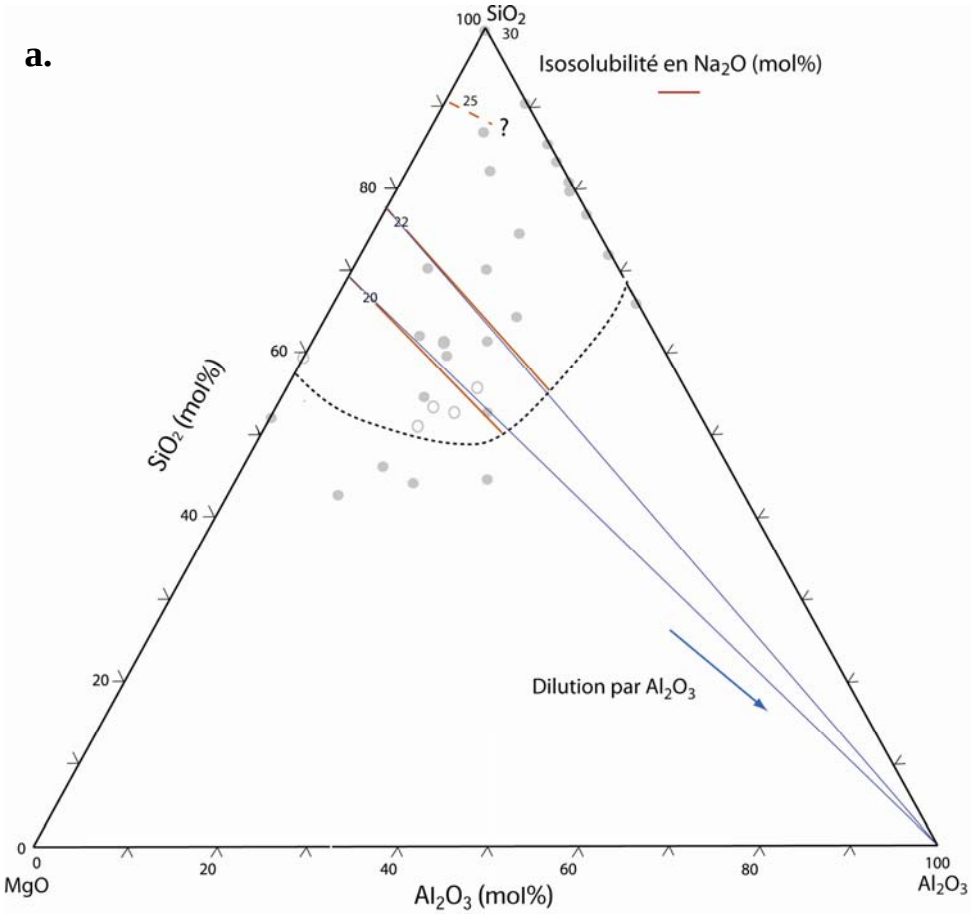

SiO2
7*10-7
Iso-coefficient
d'activité en
Na2O
NBO/T
1*10-6
1.5*10-6
2*10-6
1*10-5
1400°C
SiO2 (mol%)
Dilution par Al2O3
CaO
Al2O3 (mol%)
0
20
40
60
80
100

Figure IV.16, a et b : Droite de dilution par l'Al_2O_3 et courbe d'iso-solubilité en Na_2O (en mol%) (a) et isocoefficient d'activité en Na_2O (b) dans le système CaO-Al_2O_3-SiO_2, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. La courbe en pointillé noir représente le nouveau liquidus. La série CMS35+Al_2O_3 est représentée par les ronds verts Les lignes rouges correspondent aux lignes d'iso-solubilité dans le domaine liquide. Les lignes bleues représentent la dilution par l'Al_2O_3.

Pour le système MgO-Al_2O_3-SiO_2, l'effet de la dilution semble être négligeable pour des compositions avec des rapports Mg/Si supérieurs à 0.10 (figure IV.17). Pour des compositions avec des rapports inférieurs à 0.10, l'ajout d'Al_2O_3 semble impliquer une baisse de la solubilité.



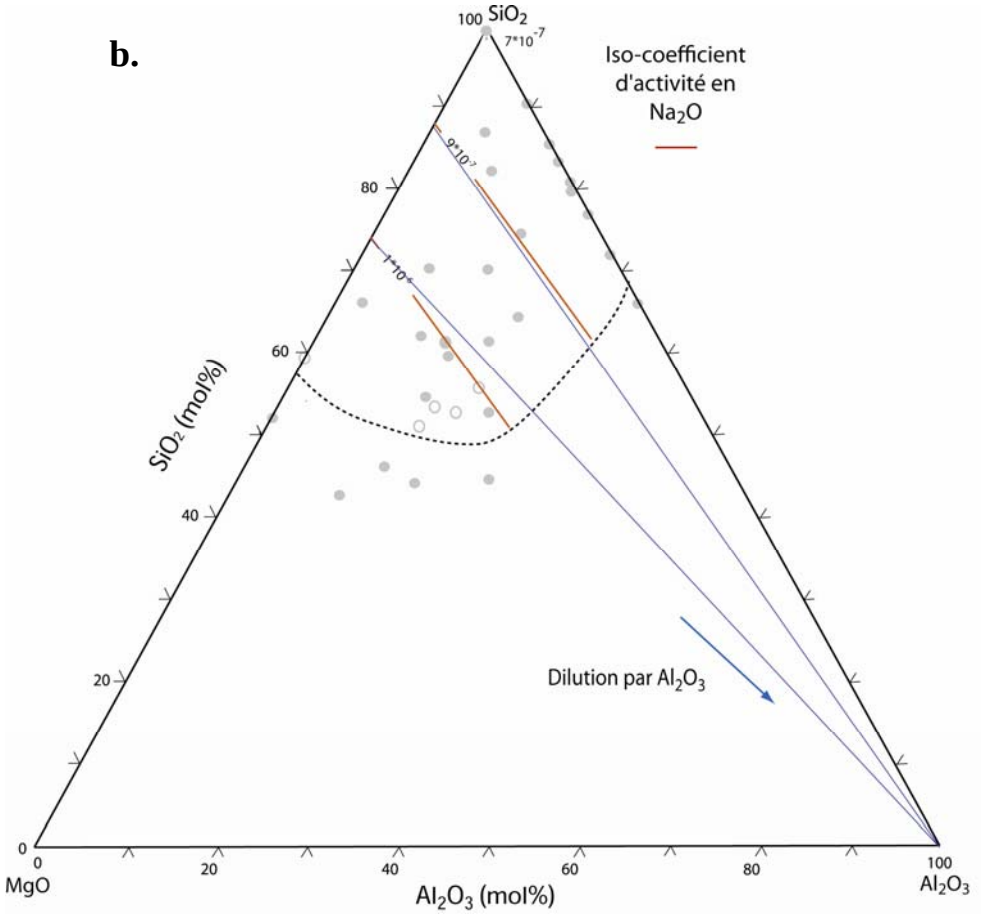


Figure IV.17 ; a et b : Droite de dilution par l'Al_2O_3 et courbe d'iso-solubilité en Na_2O (en mol%) (a) et isocoefficient d'activité en Na_2O (b) dans le système MgO-Al_2O_3-SiO_2, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. La courbe en pointillé représente le nouveau liquidus. Les lignes rouges correspondent aux lignes d'iso-solubilité dans le domaine liquide. Les lignes bleues représentent les dilution par l'Al_2O_3.

L'effet de l'Al_2O_3 peut être également appréhender dans le système CMAS. Devant la masse des données, et pour expliciter au mieux l'effet de l'Al_2O_3, seules quelques compositions repères ont été choisies. Elles correspondent à des compositions du système CaO-MgO-SiO_2 (CMS) diluées par de l'alumine. Il s'agit des compositions CMS34, CMS35, CMS36, CMS38 (voir annexe 3). A partir de la composition CMS35, par dilution nous obtenons les compositions CMAS19, CMAS20, CMAS21, CMAS22 (voir figure IV.18), par ordre croissant de teneur en Al_2O_3. A partir de la composition CMS34, par dilution nous obtenons les compositions CMAS15, CMAS16, CMAS17, CMAS18, par ordre croissant de teneur en Al_2O_3. A partir de la composition CMS36, par dilution nous obtenons les compositions CMAS23, CMAS7, CMAS24, CMAS8, CMAS25, CMAS9, CMAS10, par ordre croissant de teneur en Al_2O_3. Les figures IV.18 a,b présentent les concentrations en Na_2O (mol%) et les coefficients d'activité en Na_2O, à l'équilibre, en fonction de la teneur en Al_2O_3 (mol%), pour chaque série.

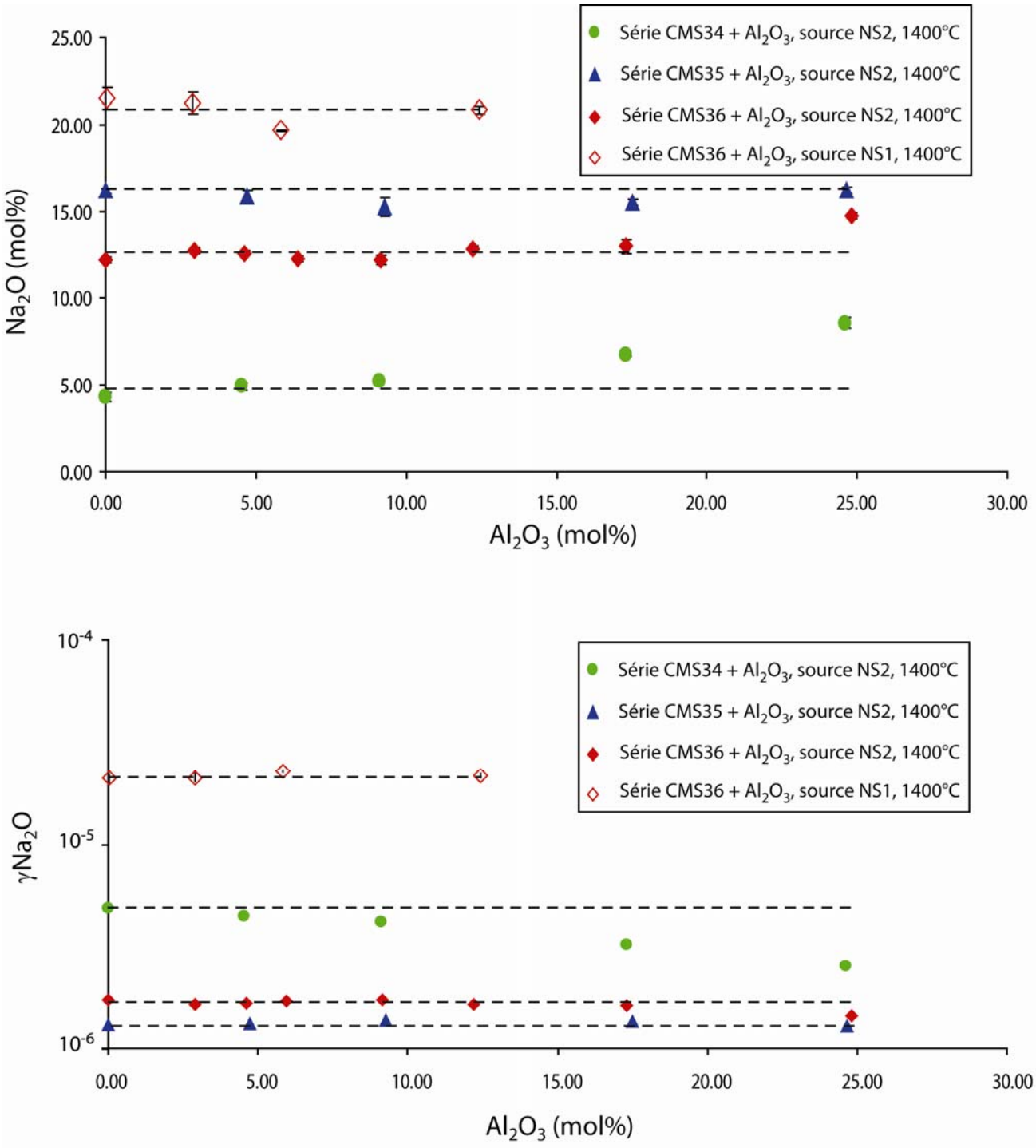


Figure IV.18 a,b : Influence de la teneur en Al_2O_3 sur la teneur en Na_2O et les coefficient d'activité en Na_2O des liquides silicatés. Chaque série correspond à une composition dans le système CaO-MgO-SiO_2 dilué avec de l'Al_2O_3. Deux types de sources ont été utilisés ; i) avec le tampon Na_2O-$2SiO_2$, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25 * 10^{-04}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]; ii) avec le tampon Na_2O-SiO_2, à 1400°C, sous une $aNa_2O=4.83*10^{-06}$ ou [$PNa=5.99 * 10^{-04}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm].

Pour la série CMS35+Al_2O_3, l'influence de l'addition d'Al_2O_3 sur la solubilité du Na est quasi nulle, même à des teneurs d'Al_2O_3 de 25mol%. Pour les séries, CMS36+Al_2O_3, source NS1 et

source NS2, l'influence de l'addition d'Al_2O_3 est aussi négligeable jusqu'à 18mol% d'Al_2O. Au delà, une légère augmentation de la solubilité et une légère diminution du coefficient d'activité sont observées. Cependant, malgré l'ajout de 25 mol% d'Al_2O_3, notons que l'augmentation de la solubilité reste inférieure à 2 mol%. Enfin, pour la série CMS34+Al_2O_3, source NS2, 1400°C ; l'influence est quasi-nulle jusqu'à une valeur de 12-13 mol% d'Al_2O_3, puis nous pouvons observer une hausse de la solubilité de sodium ou une diminution du coefficient d'activité. Par exemple pour un ajout de 25 mol% d'Al_2O_3, l'augmentation de la solubilité est supérieure à 4 mol%.

IV.5. Synthèse des résultats et comparaison avec les données de la littérature

Tout comme pour le système CMS (voir chapitre III), il existe quelques données dans la littérature que nous allons comparer à nos résultats, pour les systèmes alumino-silicatés.

IV.5.1. Solubilité et activité en alcalins dans le système CaO-Al_2O_3-SiO_2

Dans le binaire SiO_2-Al_2O_3, les valeurs de solubilité (figures IV.16 et IV.17) ou de coefficient d'activité sont très proches pour des valeurs d'Al_2O_3 variant entre 10 et 35 mol%. Witthohn (2003) et Witthohn et *al.* (2006) ont déterminés les activités en Na_2O, dans des ternaires Na_2O-Al_2O_3-SiO_2. Leurs compositions sont données en annexe 2, et les compositions équivalentes sans sodium sont reportées dans la figure IV.19.

Ces différentes compositions présentent la même quantité de sodium (environ 5mol%). Les compositions 1/4 (20 % mol Al_2O_3) et 1/8 (11 % mol Al_2O_3) présentent des coefficients d'activités en Na_2O très proche, tandis que la composition 1/1 (50 % mol Al_2O_3) a un coefficient d'activité en Na_2O beaucoup plus fort (figure IV.20). Pour des compositions équivalentes aux nôtres, les activités sont sensiblement les mêmes. En revanche, ces auteurs montrent que lors d'un ajout significatif d'Al_2O_3 (70mol%), le coefficient d'activité en Na_2O augmente sensiblement (de deux ordres de grandeurs).

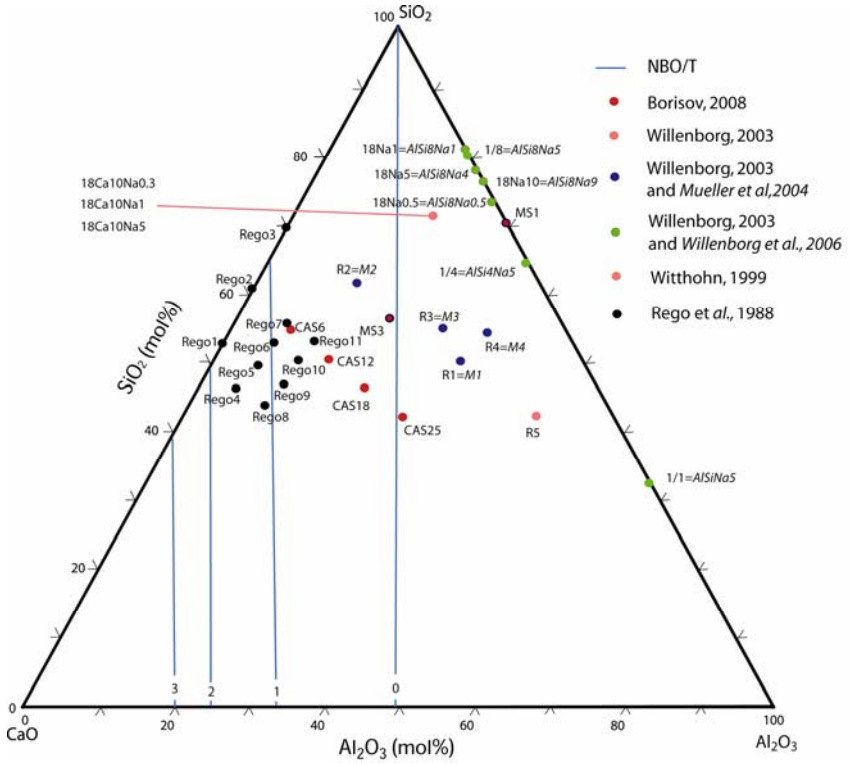


Figure IV.19 : Représentation des compositions équivalentes sans sodium de la littérature dans le système CaO-Al_2O_3-SiO_2 (N.B. Les références en italique sont les publications en anglais qui reprennent pour partie les résultats donnés dans la thèse de Willenborg (2003), elle en allemand).

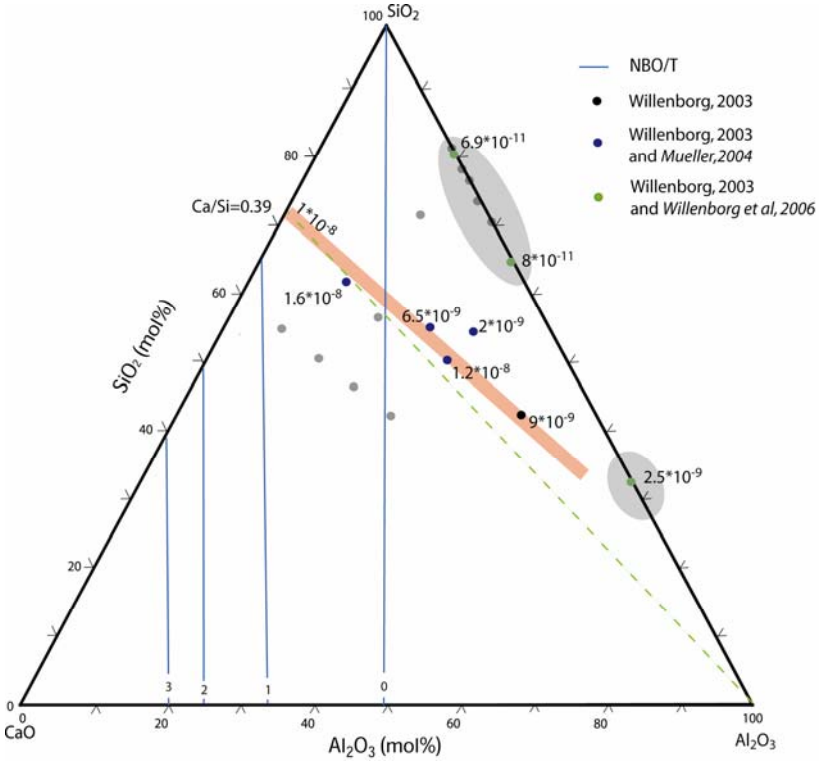


Figure IV.20 : Courbes d'iso-coefficient d'activité en Na_2O, et valeurs d'iso-coefficient d'activité en Na_2O, à 1400°C, dans le système CaO-Al_2O_3-SiO_2 : i)en rouge : courbe déterminée à partir des données expérimentales de Willenborg (2003), Willenborg et *al.* (2006) et Mueller et *al.* (2004) ; ii) en gris : valeurs d'iso-coefficient d'activité en Na_2O provenant de Willenborg (2003), Willenborg et *al.* (2006).

Dans le binaire $CaO\text{-}Al_2O_3$, nous avons peu de données, et la littérature ne donne aucune valeur. Néanmoins nous pouvons suggérer que la solubilité augmente avec la polymérisation en direction du pôle Al_2O_3.

Pour le système $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$, l'influence de l'ajout d'Al_2O_3 sur la solubilité du sodium est variable. Ainsi pour une composition du système $CaO\text{-}SiO_2$ avec un rapport Ca/Si compris entre 0.43 et 0.66, l'ajout d'Al_2O_3 ne va pas modifier la valeur de solubilité en Na ou des coefficients d'activité en Na_2O. Par ailleurs Borisov (2008) a réalisé des mesures de solubilités en Na, dont les compositions du système $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ sont présentées dans la figure IV.19.

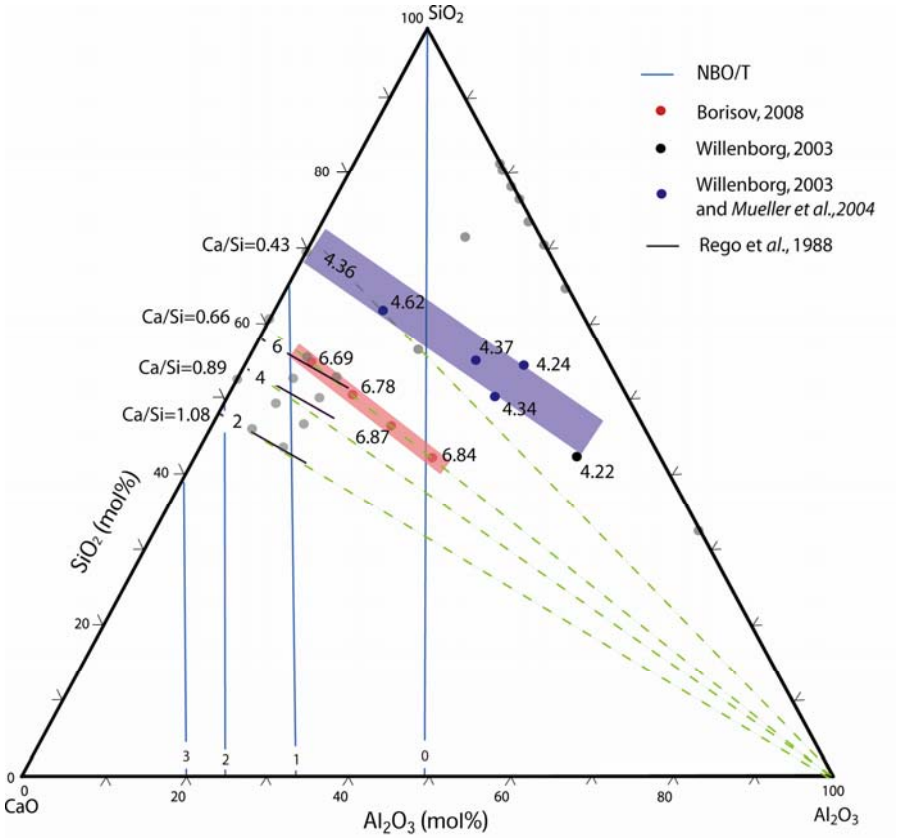


Figure IV.21 : Courbes d'isosolubilité en Na_2O, à 1400°C, dans le système $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$: i) en rouge : courbe déterminée à partir des données expérimentales de Borisov (2008), expérience CSA_iNa-3 ; ii) en bleu : courbe déterminée à partir des données expérimentales de Willenborg (2003) et Mueller et *al.* (2004) ; iii) courbes déterminées à partir des données expérimentales de Rego et *al.* (1988), sous une activité, $\log(aNa_2O) = -7.72$.

Borisov (2008) a utilisé comme composition de départ la composition CAS6 (rapport Ca/Si=0.66), qu'il a dilué par de l'Al_2O_3. Pour différentes conditions de PNa et de PO_2, il a montré que l'ajout d'Al_2O_3 n'influe pas la solubilité du sodium (figure IV.21). Néanmoins ces résultats semblent être infirmés pour partie par les résultats de Rego et *al*. (1988), représentés dans la figure

IV.21. Dans cette figure, sont représentées les courbes d'isosolubilité obtenues à partir de données de Rego et *al.* (1988), réalisées sous une activité, log(aNa_2O)= -7.72, à 1400°C. D'après ces résultats, pour une composition du système CaO-SiO_2 avec un rapport Ca/Si jusqu'à 1.08, l'ajout d'Al_2O_3 ne modifie pas la valeur de solubilité en Na ; mais ces résultats sont limités à des concentrations maximales de 12 mol% d'Al_2O_3.

En revanche, pour des rapports Ca/Si inférieurs à 0.43, l'ajout d'Al_2O_3 entraîne une baisse de la valeur de solubilité et une hausse des coefficients d'activité. Pour des rapports Ca/Si supérieurs à 0.66, cet ajout va entraîner inversement une hausse de la solubilité et une baisse des coefficients d'activité. Ces résultats confirment ceux obtenus par Willenborg (2003) et Mueller et *al.* (2004), montrant que pour des compositions à rapport Ca/Si égale à 0.39-0.43, l'ajout d'Al_2O_3 implique une baisse de la solubilité et une hausse des γNa_2O (figures IV.20 et IV.21).

IV.5.2. Solubilité et l'activité en alcalins dans les systèmes CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2

Pour le système CaO-MgO-5mol%Al_2O_3-SiO_2, quel que soit la PNa, un liquide riche en SiO_2 favorise toujours l'entrée du sodium dans le liquide. De plus, à teneur constante en Al_2O_3, nous observons le même effet lors de la substitution Ca/Mg. Dans ce cas, il y aura simplement une substitution d'un formateur de réseau (Si) par un autre formateur (Al), et les résultats discutés pour le système CMS, restent valables. Néanmoins, pour le système CMAS, si l'on généralise les résultats précédents, l'effet de l'ajout d'Al_2O_3 devrait dépendre à la fois du rapport Ca/Si et du rapport Mg/Si. Pour la base CMS34, l'ajout d'Al_2O_3 entraîne une hausse de la solubilité et une baisse des γNa_2O (figure IV.18). Pour la base CMS36, l'ajout d'Al_2O_3 n'a pas d'effet notable sur la solubilité et les γNa_2O (figure IV.18). Pour ces deux compositions le rapport Mg/Si est égal à 0.30. et le rapport Ca/Si vaut 0.99 et 0.45. La différence de réponse à l'ajout d'Al_2O_3 semble donc être liée à la variation du rapport Ca/Si. O'Neill (2005) a déterminé la solubilité en Na_2O dans des verres de compositions de type diopside (Ca/Si=Mg/Si=0.5), diluées avec de l'Al_2O_3. Il n'observe pas d'effet majeur dû à la dilution. Nos résultats et ceux de O'Neill (2005) montrent que dans le système CMAS, pour des rapports Ca/Si d'environ 0.45-0.50, l'effet de la dilution par l'Al_2O_3 sur la solubilité du sodium est quasi nul. En revanche l'effet est très important pour des valeurs Ca/Si de 1. Il est donc possible de généraliser les résultats obtenus pour le système CAS et MAS au système CMAS, à savoir peu ou pas d'influence de la dilution par Al_2O_3 pour des rapports Mg/Si compris entre 0.3 et 0.5 et pour des rapports Ca/Si compris entre 0.43 et 0.66. Pour des rapports Ca/Si >0.66, l'ajout d'Al_2O_3 implique une hausse de la solubilité en Na, et une baisse des γNa_2O. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Georges (2000), sur la solubilité du potassium. Dans cette étude,

l'auteur montre que pour des compositions de rapport Ca/Si égales à 1.09, 0.85, 0.70 et 0.52; et Mg/Si égales à 0.32, 0.30, 0.27, 0.27 respectivement, l'ajout de 15wt% d'Al_2O_3 multiplie la solubilité par un facteur variant de 1.25 à 2. Pour ces compositions, le rapport Mg/Si est pratiquement constant. La solubilité du potassium dépend donc fortement du rapport Ca/Si dans cette étude (Georges, 2000).

Enfin Willenborg (2003) a étudié l'effet de la dilution par SiO_2, TiO_2 et Al_2O_3, sur un laitier de haut fourneaux (système FeO-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2, Ca/Si=0.27, Mg/Si=0.10) avec mesures en spectromètre avec cellule de Knudsen. Il a effectué une série de mesures sur ce laitier dilué avec 5 ou 10% de TiO_2, de SiO_2, d'Al_2O_3 afin d'étudier l'influence de l'addition de formateurs de réseaux. L'addition de SiO_2 ou de TiO_2 entraîne une diminution significative de l'activité en alcalin dans le laitier, plus sensible avec TiO_2 que SiO_2. qui s'explique par l' augmentation de la polymérisation du liquide (Mueller et *al*., 2004). Dans le cas de l'ajout de l'Al_2O_3, aucune influence significative n'est observée. Ces auteurs interprètent ces résultats par le caractère amphotère de l'Al_2O_3 qui est beaucoup moins formateur que SiO_2 ou TiO_2.

Au regard des résultats de cette thèse et de ceux de la littérature, il semble se dégager une influence majeure des rapports Ca/Si dans les silicates alumineux, et dans une moindre mesure une certaine influence du rapport Mg/Si ; ce qui souligne encore les différences fondamentales entre Mg et Ca, y compris dans les liquides aluminosilicatés.

Références bibliographiques

Borisov, A. A., 2008. Experimental investigation of K and Na partitioning between miscible liquids. *Petrology* 16, 552-564.

Mueller, M., Willenborg, W., Hilpert, K., and Singheiser, L., 2004. Structural dependence of alkali oxide activity in coal ash slags*VII International Conference on Molten slags, fluxes & salts*. The South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, South Africa.

Rego, D. N., Sigworth, G. K., and Philbrook, W. O., 1988. Thermodynamic activity of Na_2O in Na_2O-CaO-SiO_2, Na_2O-MgO-SiO_2 and Na_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3 melts at 1400°C. *Metallurgical Transactions* 19B, 655-661.

Slag Atlas, 1995, 2nd Edition, Verlag stahleisen GmBH

Willenborg, W., 2003. Untersuchungen zur Alkalireinigung von Heißgasen für Anlagen mit Kohlenstaub-druckfeuerung, Forschungszentrum Jülich.

Willenborg, W., Muller, M., and Hilpert, K., 2006. Alkali removal at about 1400 °C for the pressurized pulverized coal combustion combined cycle. 1. Thermodynamics and concept. *Energy Fuels* 20, 2593-2598.

Witthohn, A., 1999. Freisetzung von Alkalien aus Kohlen und Kohlenaschen, Forschungszentrum Jülich. PhD Thesis.

CHAPITRE V :
SOLUBILITE DU SODIUM DANS LES LIQUIDES ALUMINO-SILICATES : DISCUSSIONS

A la lumière des résultats acquis dans le système CMAS, complétés par ceux de la littérature, nous proposerons dans un premier temps un modèle de solubilité du sodium pour une large gamme de composition et de pression partielle de Na, puis nous discutons ici de l'influence de la composition du liquide sur la solubilité en sodium et de l'effet plus spécifique de l'Al_2O_3. Nous essaierons également de comprendre les mécanismes de solubilité du sodium dans la structure des silicates fondus.

V.1. Solubilité du Na dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 ; modélisation

Afin de modéliser la solubilité du sodium en fonction de la composition du liquide, nous avons choisi de tester différents modèles prenant les grandeurs caractéristiques que sont la polymérisation (NBO/T) et la basicité du liquide (Sun, 1947 , Sanderson, 1951, Duffy et Ingram, 1971, annexe 1). Pour chaque expérience, les différentes valeurs de polymérisation de basicité des liquides ont été calculées sur une base sans sodium. Dans le cas d'équilibre phase minérale-liquide, l'oxyde de sodium a été soustrait à la composition du verre de trempe, puis le tout a été pondéré à 100%.

Dans un premier temps, nous présenterons la modélisation des résultats obtenus avec le binaire Na_2O-$2SiO_2$, à 1400°C, puis nous chercherons à modéliser la solubilité du sodium dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 pour toutes les conditions expérimentales, et proposerons des abaques de solubilité du sodium.

V.1.1. Modélisation de la solubilité du sodium, à 1400°C, sous aNa_2O=2.11*10^{-07} ou [PNa=1.25*10^{-04} atm; fO_2 = 2.11*10^{-06} atm] (source Na_2O-$2SiO_2$, Ni/NiO)

V.1.1.1. Effet de l'état de polymérisation ; NBO/T

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, la solubilité du sodium dépend fortement de l'état de polymérisation du liquide. Plusieurs auteurs, en particulier Mysen et al (1982), ont défini l'état de polymérisation comme le nombre d'oxygènes non pontants par rapport aux nombres de cations tétraédriques (NBO/T). Comme dans le chapitre III, le nombre NBO/T a été déterminé pour les liquides sans sodium, en considérant l'ensemble de l'Al_2O_3 en site tétraédrique. Dans la figure V.1, la solubilité du Na est reportée en fonction de NBO/T pour le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2.

Nos résultats montrent que la solubilité diminue globalement avec le nombre NBO/T. Cette tendance illustre l'affinité du sodium pour les liquides très polymérisés, mais avec une très grande

disparité, encore plus importante que pour le système CMS (voir chapitre III). Ainsi, pour une même valeur de NBO/T, la solubilité peut varier de façon importante ; par exemple pour NBO/T=1,5, la solubilité varie entre 0 et 18mol%. De même une même valeur de solubilité est fonction de plusieurs valeurs de NBO/T, par exemple pour une solubilité de 20mol%, la valeur de NBO/T varie entre 0 et 2,5. En effet, pour un ajout important d'Al_2O_3, la valeur de NBO/T varie de façon très importante, la forte dispersion des données nous indique que l'état de polymérisation n'est pas le seul paramètre qui influence la solubilité. En effet, ce paramètre ne tient pas compte de la nature des modificateurs de réseau, alors que nous avons vu dans le chapitre 1 que les liquides silicatés se comportent comme des "solutions acido-basiques", dans lesquelles il faut différencier les influences de chaque oxyde.

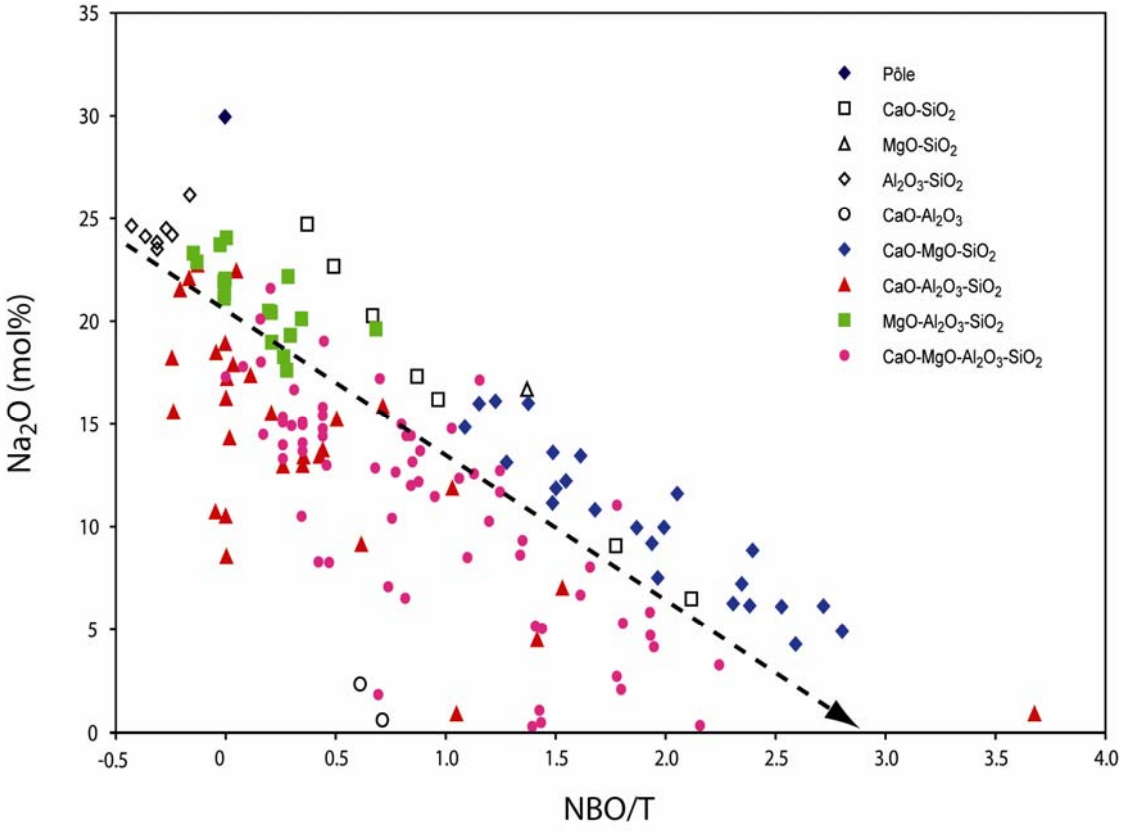


Figure V.1 : Concentrations en Na_2O (mol%) en fonction du nombre NBO/T des liquides sans sodium, après équilibre, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm].

V.1.1.2. Effet des propriétés acido-basiques des silicates fondus

V.1.1.2.1. Modélisation de la solubilité par la méthode de Sun

Sun (1947 et 1948, annexe 1) a estimé pour les oxydes, MO_x, une échelle d'acidité et de basicité dans les verres est obtenue avec comme pôle le plus acide : B_2O_3. A partir de ces résultats

Cameron (1965) propose un calcul avec B_2O_3, origine arbitraire de cette échelle. Ainsi la basicité du verre est proportionnelle au nombre basique « B » :

$$B= 119 - (A_{Sun,\,A}*x_A/100 + *A_{Sun,\,B}*x_B/100 + ...) \qquad (V.1)$$

Oxydes	Na_2O	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	K_2O
A_{Sun}	20	32	37	106	79-101	13

Tableau V.1 : Valeurs de A_{Sun} permettant le calcul de l'acidobasicité suivant le modèle de Sun

Nous avons calculé la basicité des liquides à l'équilibre sans sodium, et reporté la solubilité en sodium en fonction de la basicité de Sun en figure V.2. Une bonne corrélation existe entre la concentration en Na_2O et la basicité, avec une relation linéaire pour des valeurs de basicité entre 12 et 58. La basicité de Sun est donc un paramètre qui permet de modéliser de façon relativement correcte la solubilité du sodium dans les liquides silicatés.

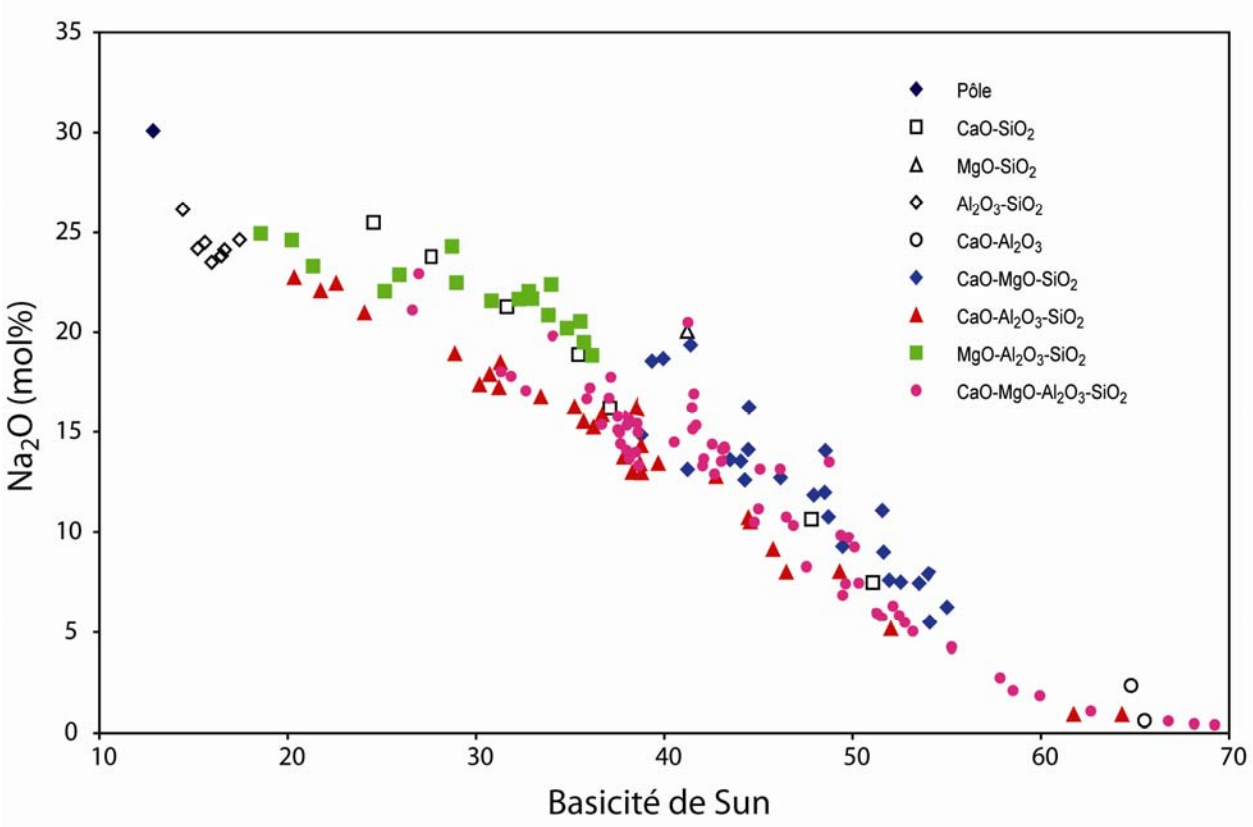


Figure V.2 : Concentrations en Na_2O (mol%) en fonction de la basicité de Sun des liquides sans sodium, après équilibre, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm].

V.1.1.2.2 Modélisation de la solubilité par la méthode de Sanderson

Sanderson (1951, 1953 et 1955, annexe 1) propose une nouvelle échelle d'électronégativité et l'utilise notamment pour le calcul de l'acidobasicité des verres. Ainsi, dans ce modèle, l'équation générale permettant le calcul de l'acidité idéale d'un verre A est :

$$A = [x_0 \,.\, \sum x_i^{Ni}]^{\,1/(1+\sum Ni)} \qquad (V.2)$$

x_i : électronégativité de Sanderson de l'élément i

N_i : fraction de Huggins de chaque élément

Les différentes valeurs de x_i permettant d'aboutir à A_{verre} sont reportées dans le tableau V.2.

Eléments	Si	Al	Ca	Mg	K	Na	O
Oxydes	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	/
x_i	2.62	1.94	1.22	1.56	0.56	0.70	5.21

Tableau V.2 : Valeurs de x_i permettant le calcul de l'acidobasicité suivant le modèle de Sanderson

La solubilité en sodium a été reportée en fonction de la basicité de Sun dans la figure V.3. Deux zones sont observables: i) pour une basicité comprise entre 2,80 et 3,30; la solubilité est constante; ii) pour une basicité supérieure à 3,30; l'augmentation est linéaire, mais avec une dispertion des valeurs, notamment pour les compositions du système $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$. La corrélation observée entre la basicité de Sanderson et la solubilité du sodium dans les liquides silicatés est moins bonne que celle obtenue avce la basicité de Sun. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les compositions qui s'écartent le plus de la droite tendance sont celle avec de l'Al_2O_3.

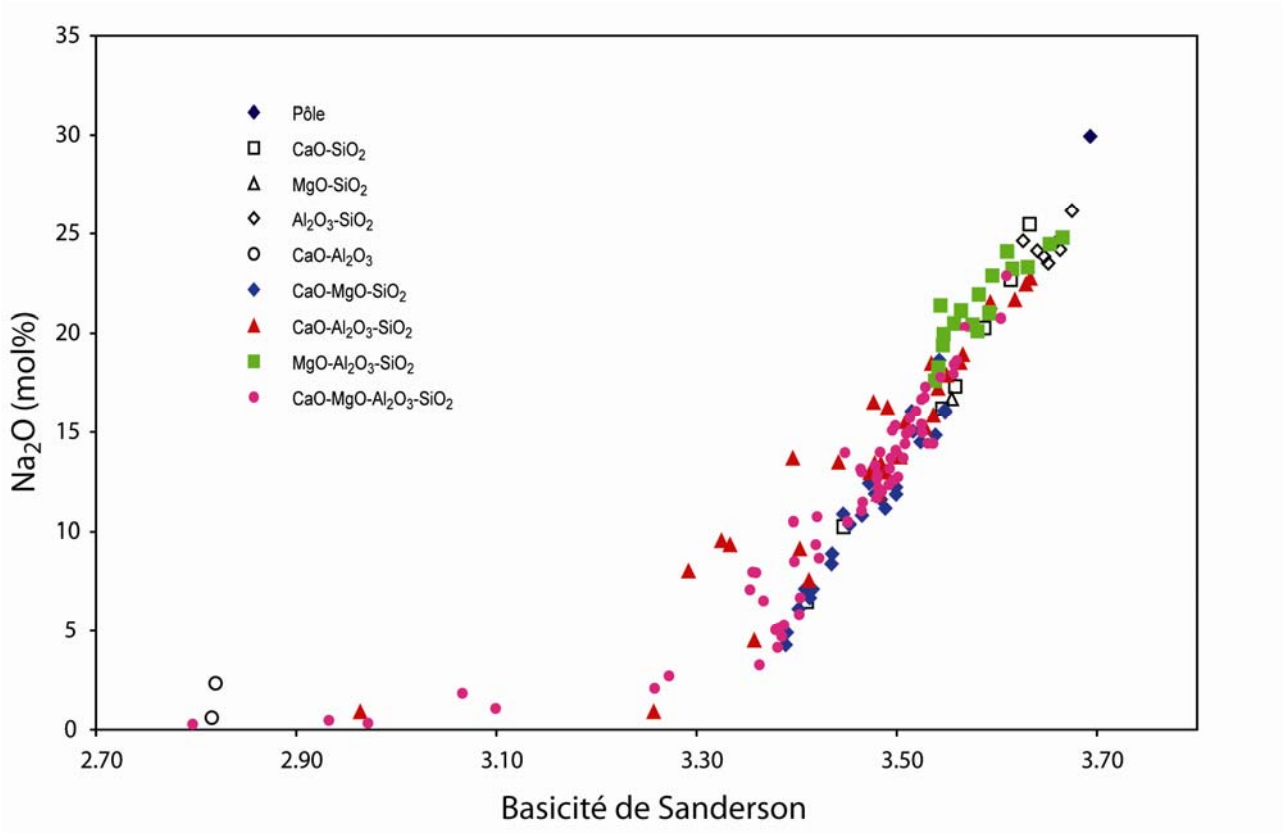


Figure V.3 : Concentrations en Na_2O (mol%) en fonction de la basicité de Sanderson des liquides sans sodium, après équilibre, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm].

V.1.1.2.3 Modélisation de la solubilité par la méthode des basicités optiques

Duffy et Ingram (1971, annexe 1) ont développé une autre échelle d'électronégativité de basicité optique dont le principe de calcul est rappelé ci-après:

$$\Lambda = \sum(x_i n_i \Lambda_i) / \sum(x_i n_i) \qquad (V.3)$$

Avec

x_i : fraction molaire de l'oxyde i

Λ_i: basicité optique de l'oxyde i

n_i: nombre d'atomes d'oxygènes de l'oxyde

Les valeurs de la basicité optique des différents oxydes des liquides silicatés étudiés sont reportées dans le tableau V.3.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	FeO	TiO_2	MnO	P_2O_5
	0.48	0.6	1.0	0.78	1.4	1,. 5	1.0	0.61	1.0	0.40

Tableau V.3 : Valeur de la basicité optique selon Duffy (2004)

La solubilité en sodium a été reportée en fonction de la basicité optique dans la figure V.4, mettant en évidence une bonne relation linéaire pour des valeurs de basicité entre 0,48 et 0,68, avec

une dispersion assez faible des données. Pour la suite du manuscrit, même si le modèle de Sun est très intéressant, il a été choisi de modéliser les solubilités par les basicités optiques de Duffy et Ingram (1971), un modèle plus récent pour lequel la littérature est plus importante. Amatsu et al (1985), Bergman (1989) l'ont ainsi utilisé pour la solubilité du potassium; Gaskell (1989) pour la solubilité du sodium ; et Yang et al (2000) pour la solubilité du sodium et du potassium.

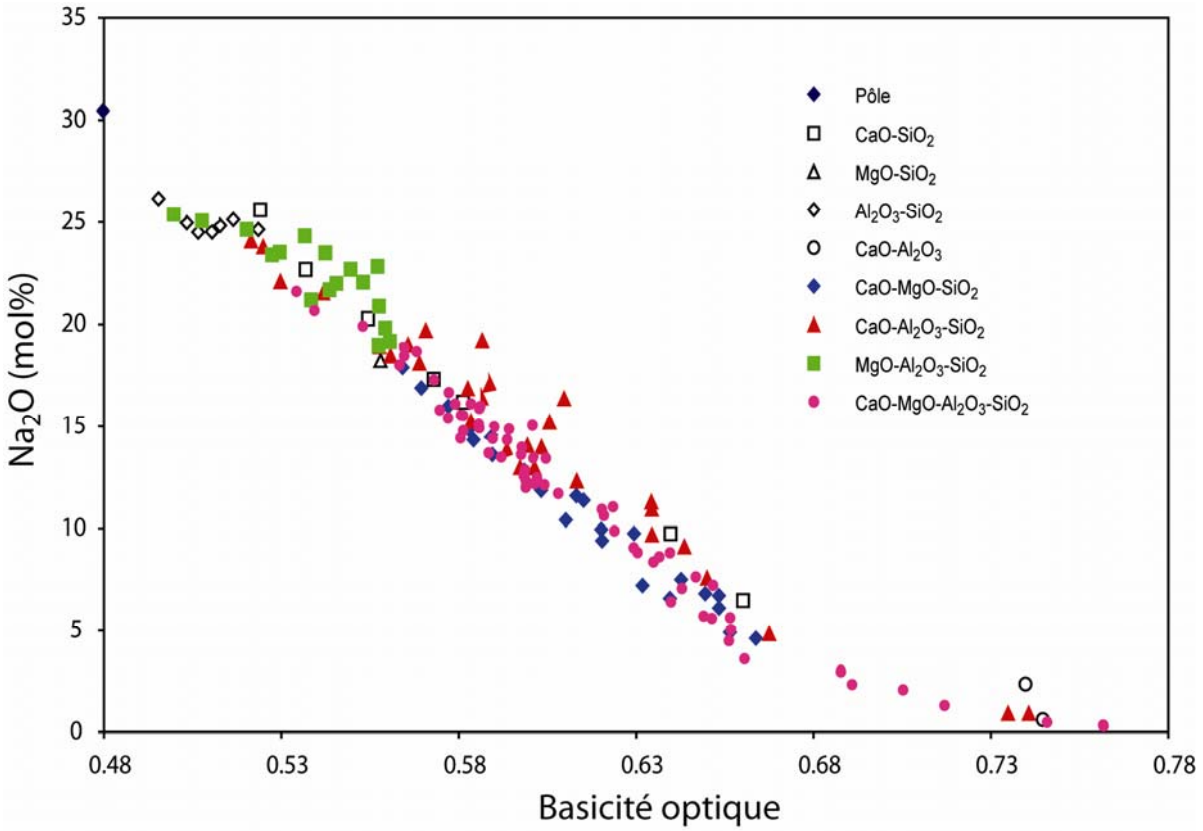


Figure V.4 : Concentrations en Na_2O (mol%) en fonction de la basicité optique des liquides sans sodium, après équilibre, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm].

V.1.1.3. Conclusion et modèles proposés

En utilisant la basicité optique comme paramètre de modélisation, nous pouvons proposer un modèle de solubilité en sodium pour une grande gamme de silicates fondus du système CMAS. Dans la figure V.5, les relations proposées en utilisant le logiciel Isoplot@ sont :

$$Na_2O\ (mol\%) = -111\ (\pm 4.9)*\Lambda + 80.7\ (\pm 3.1) \qquad (V.4)$$

et

$$Na_2O\ (mol\%) = -139\ (\pm 3.8)*\Lambda + 96.7\ (\pm 2.3) \qquad (V.5)$$

Avec

$$\Lambda=(2*x_{CaO}*\Lambda_{CaO}+x_{MgO}*\Lambda_{MgO}+3*x_{Al2O3}*\Lambda_{Al2O3}+2*x_{SiO2}*\Lambda_{SiO2})$$

$$\div$$

$$(x_{CaO}+x_{MgO}+3*x_{Al2O3}+2*x_{SiO2})$$

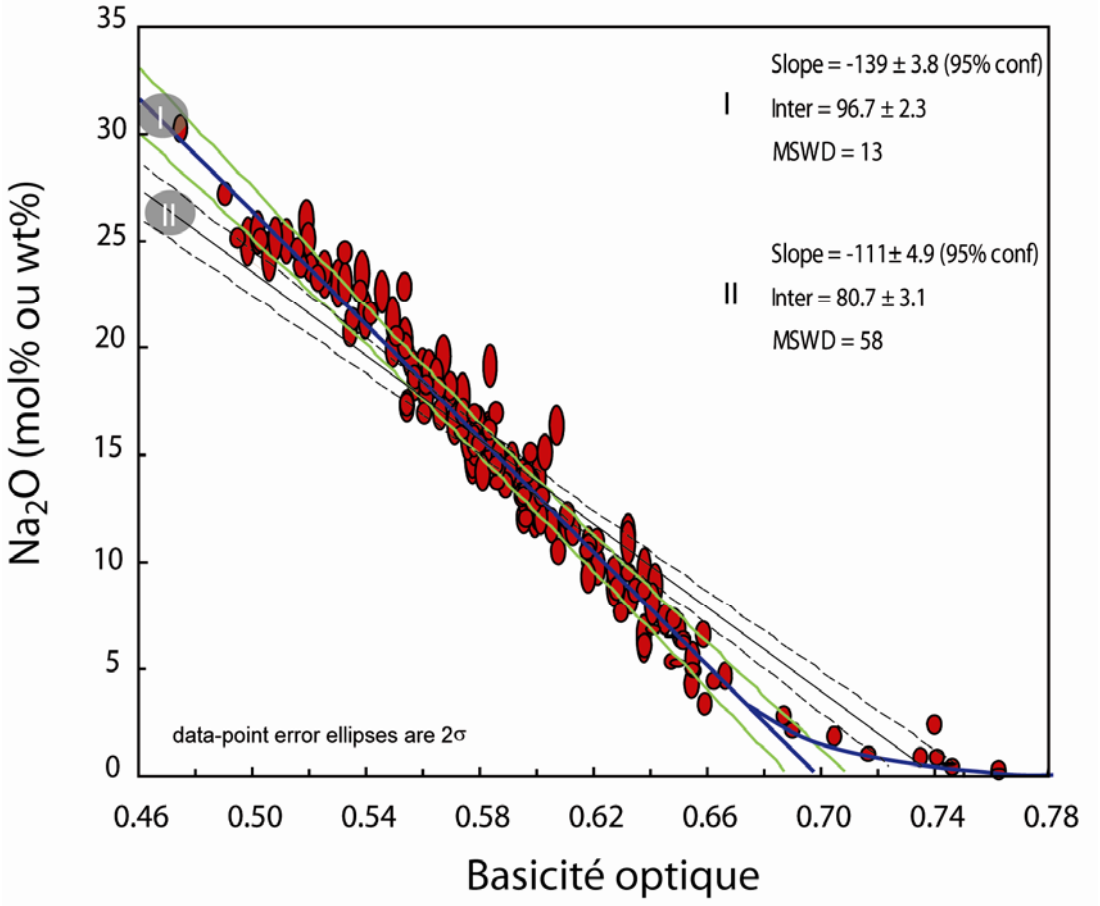


Figure V.5 : Modélisation des concentrations en Na_2O (mol%) en fonction de la basicité optique des liquides sans sodium, après équilibre, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les ellipses correspondent à des erreurs standards à 2-sigma

L'équation V.4, considère l'ensemble des données. Néanmoins, pour la suite de l'étude, nous considérons uniquement l'équation pour le domaine linéaire, ici l'équation V.5. Par ailleurs, pour ce domaine, la solubilité en wt% en fonction de la basicité optique a également été déterminée, et donnée dans l'équation suivante:

$$Na_2O(wt\%)= -138 (\pm 4)*\Lambda + 95.4 (\pm 3) \qquad (V.6)$$

Les coefficients étant très proches de ceux de l'équation V.5, pour la suite de l'étude nous donnerons les mêmes équations modèles pour les solubilités en mol% ou en wt%.

De même, une relation de type exponentielle entre log (γNa_2O) et la basicité optique peut être observée dans la figure V.6 avec pour équations :

$$\log(\gamma Na_2O) = 0.46*\exp[5.84*(\Lambda-0.48)]-6.68 \qquad (V.7)$$

ou

$$\log(\gamma Na_2O) = 0.46*\exp[5.84*(\Lambda-\Lambda_{SiO2}] + \log(aNa_2O_{source;\ NS2,\ 1400°C}) \qquad (V.8)$$

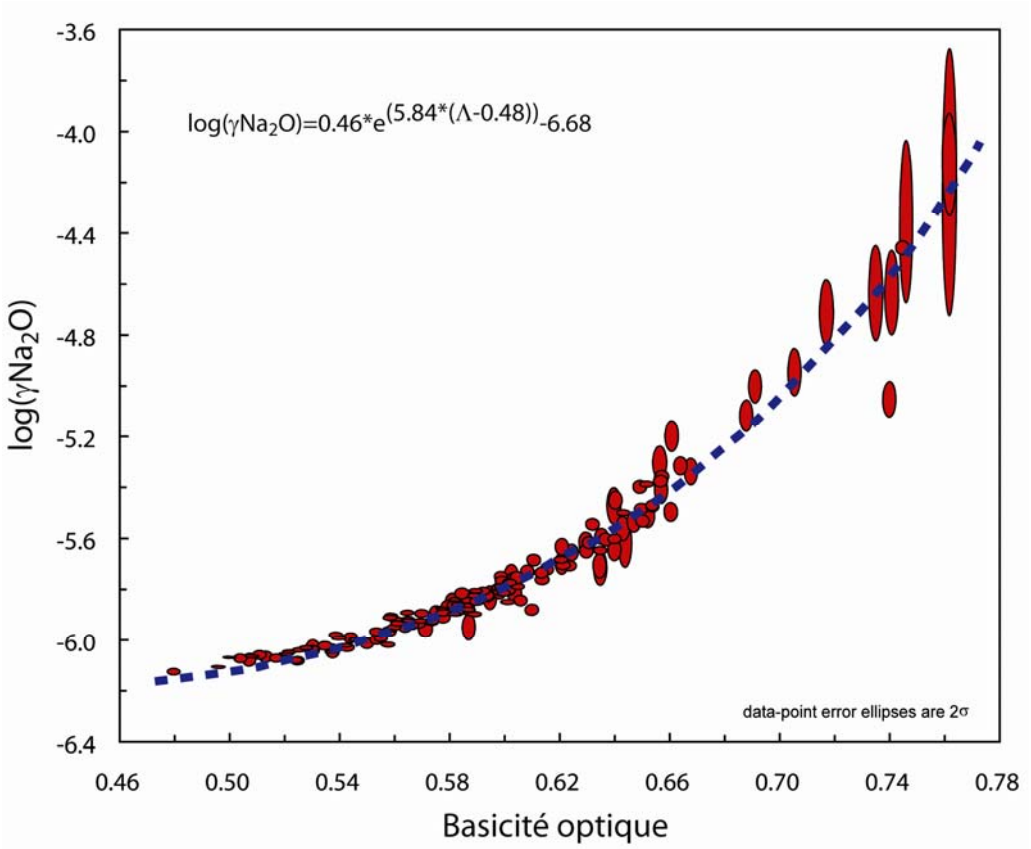


Figure V.6 : Modélisation du $\log(\gamma Na_2O)$ en fonction de la basicité optique des liquides sans sodium, après équilibre, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les ellipses correspondent à des erreurs standards à 2-sigma.

V.1.2. Modélisation de la solubilité du sodium, à 1400°C, sous $aNa_2O=4.83*10^{-06}$ ou [$PNa=5.99*10^{-04}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm] (source Na_2O-1SiO_2, Ni/NiO)

Dans la figure V.7, la relation proposée pour le domaine linéaire, pour ces conditions, en utilisant le logiciel Isoplot@ est :

$$Na_2O(\text{mol\% ou wt\%}) = -185\ (\pm30)*\Lambda + 131\ (\pm18) \qquad (V.9)$$

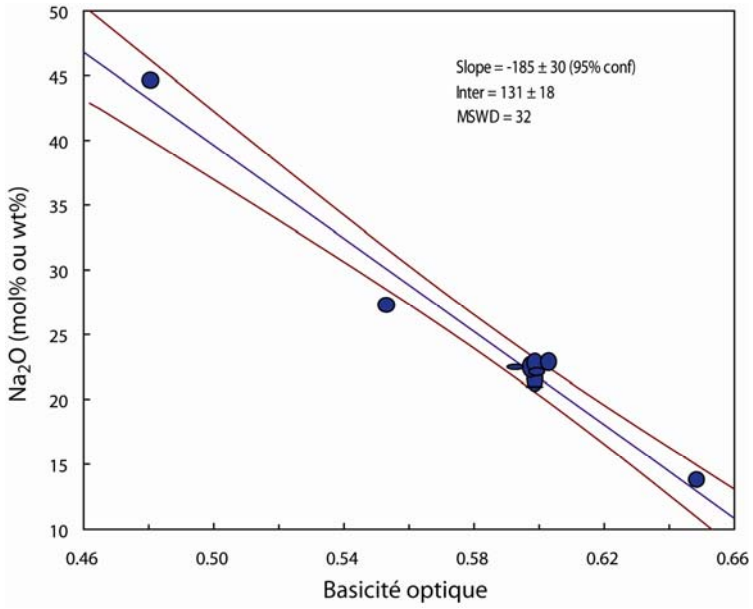


Figure V.7 : Modélisation des concentrations en Na_2O (mol%) en fonction de la basicité optique des liquides sans sodium, après équilibre, à 1400°C, sous une $aNa_2O=4.83*10^{-06}$ ou [$PNa=5.99*10^{-04}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les ellipses correspondent à des erreurs standards de 2-sigma

De même, une relation de type exponentielle entre log (γNa_2O) et la basicité optique peut être observée dans la figure V.8, avec pour équations :

$$\log(\gamma Na_2O) = 0.36*\exp[4.98*(\Lambda-0.48)]-5.32 \qquad (V.10)$$

ou

$$\log(\gamma Na_2O) = 0.36*\exp[4.98*(\Lambda-\Lambda_{SiO2}] + \log(aNa_2O_{source\ NS1,1400°C}) \qquad (V.11)$$

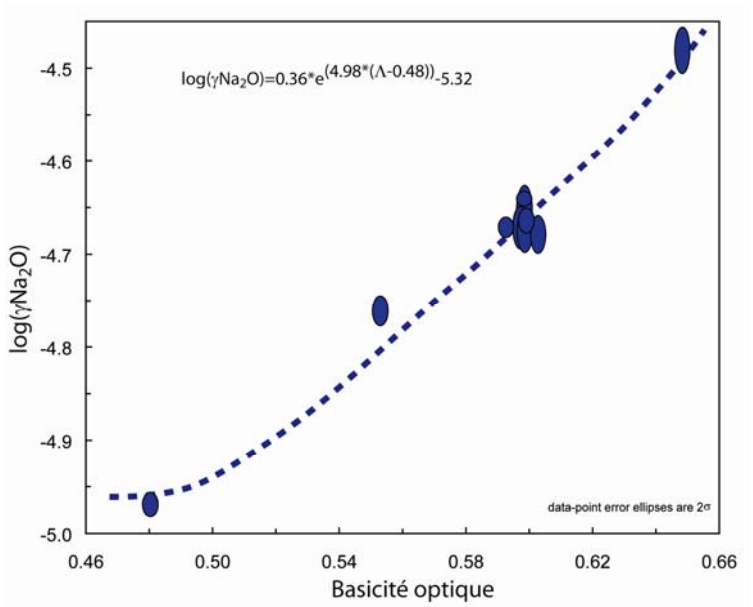


Figure V.8 : Modélisation du log(γNa_2O) en fonction de la basicité optique des liquides sans sodium, après équilibre, à 1400°C, sous une $aNa_2O=4.83*10^{-06}$ ou [$PNa=5.99*10^{-04}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les ellipses correspondent à des erreurs standards de 2-sigma.

V.1.3. Modélisation de la solubilité du sodium, à 1400°C, sous $aNa_2O=1.19*10^{-08}$ ou [$PNa=2.97*10^{-05}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm] (source Na_2O-3.5SiO_2, Ni/NiO)

Dans la figure V.9, la relation proposée pour le domaine linéaire, pour ces conditions, en utilisant le logiciel Isoplot@ est :

$$Na_2O(mol\% \text{ ou } wt\%)= -106\ (\pm 6.9)*\Lambda+71.8\ (\pm 4) \qquad (V.12)$$

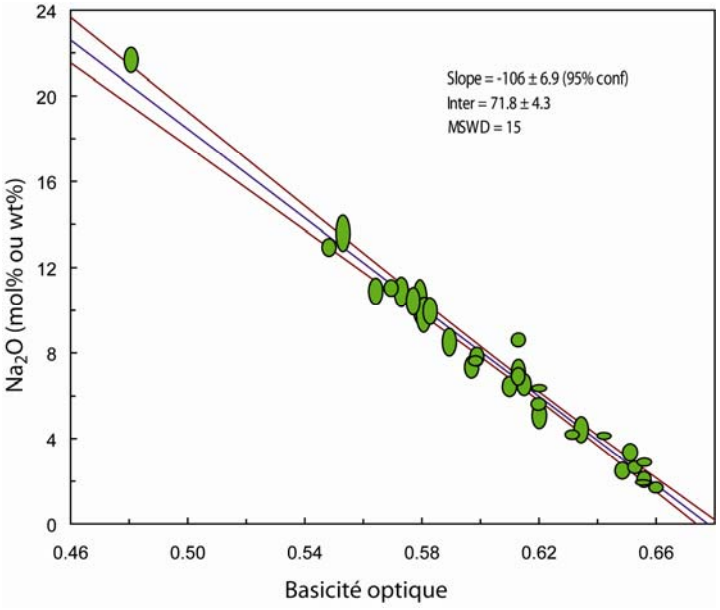


Figure V.9 : Modélisation des concentrations en Na_2O (wt%) en fonction de la basicité optique des liquides sans sodium, après équilibre, à 1400°C, sous une $aNa_2O=1.19*10^{-08}$ ou [$PNa=2.97*10^{-05}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les ellipses correspondent à des erreurs standards de 2-sigma

De même, une relation de type exponentielle entre log (γNa_2O) et la basicité optique peut être observée dans la figure IV.10, avec pour équations :

$$\log(\gamma Na_2O) = 0.57*\exp[5.59*(\Lambda-0.48)]-7.92 \qquad (V.13)$$

ou

$$\log(\gamma Na_2O) = 0.57*\exp[5.59*(\Lambda-\Lambda_{SiO2}]+ \log(aNa_2O_{source\ NS3.5\ ;\ 1400°C}) \qquad (V.14)$$

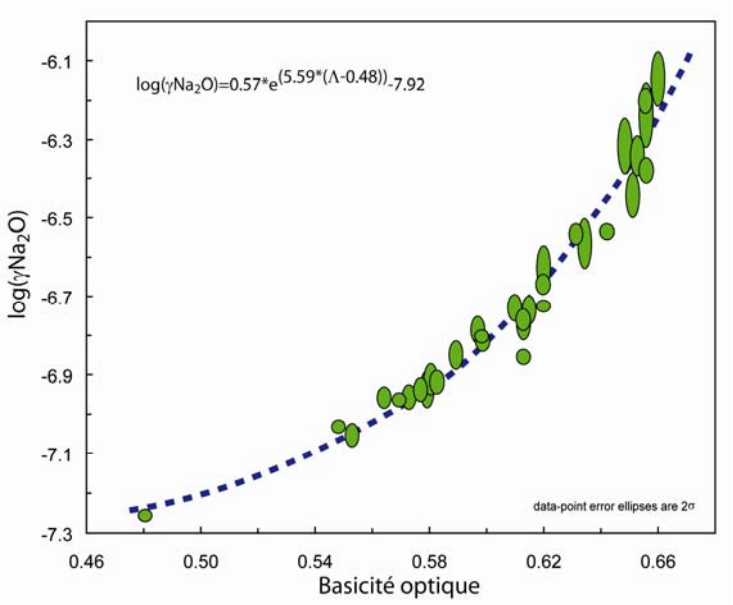


Figure V.10 : Modélisation du log(γNa_2O) en fonction de la basicité optique des liquides sans sodium, après équilibre, à 1400°C, sous une $aNa_2O=1.19*10^{-08}$ ou [$PNa=2.97*10^{-05}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les ellipses correspondent à des erreurs standards de 2-sigma

V.1.4. Modélisation de la solubilité du sodium, à 1400°C, sous $aNa_2O=2.34*10^{-09}$ ou [$PNa=1.32*10^{-05}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm] (source Na_2O-8SiO_2, Ni/NiO)

La figure V.11 présente les solubilités obtenues sous ces conditions. Le domaine linéaire se situe pour des valeurs de basicité inférieures à 0.68. La relation, en utilisant le logiciel Isoplot$^{@}$, est:

$$Na_2O(\text{mol\% ou wt\%}) = -71\ (\pm 16)*\Lambda + 48.2\ (\pm 9.8) \quad (V.15)$$

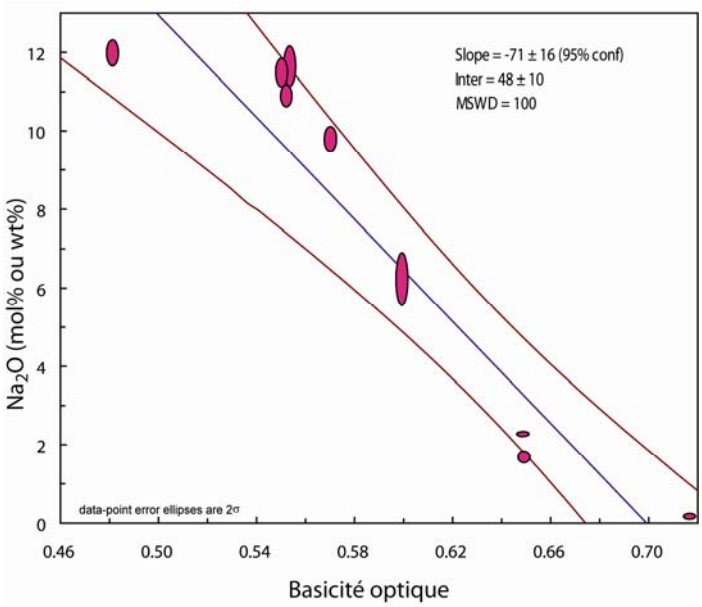


Figure V.11 : Modélisation des concentrations en Na_2O (mol%) en fonction de la basicité optique des liquides sans sodium, après équilibre, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.34*10^{-09}$ ou [$PNa=1.32*10^{-05}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les ellipses correspondent à des erreurs standards de 2-sigma

De même, une relation de type exponentielle entre log (γNa_2O) et la basicité optique peut être observée dans la figure V.12, avec pour équations :

$$\log(\gamma Na_2O) = 0.69*\exp[5.44*(\Lambda-0.48)]-8.63 \qquad (V.16)$$

ou

$$\log(\gamma Na_2O) = 0.57*\exp[5.59*(\Lambda-\Lambda_{SiO2}] + \log(aNa_2O_{source\ NS8\ ;\ 1400°C}) \qquad (V.17)$$

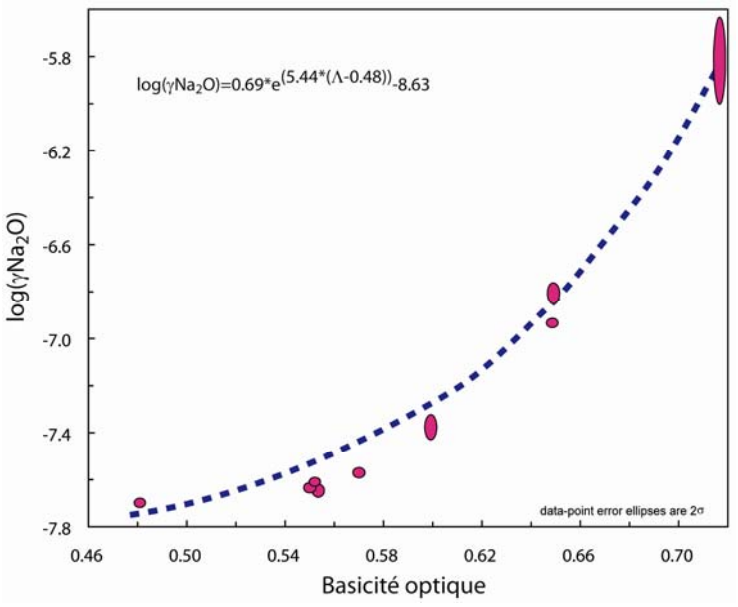


Figure V.12 : Modélisation du log(γNa_2O)) en fonction de la basicité optique des liquides sans sodium, après équilibre, à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.34*10^{-09}$ ou [$PNa=1.32*10^{-05}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les ellipses correspondent à des erreurs standards de 2-sigma.

V.1.5. Modélisation de la solubilité du sodium, à 1250°C, sous $aNa_2O=4.07*10^{-08}$ ou [$PNa=5.50*10^{-06}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm] (source Na_2O-$2SiO_2$, Ni/NiO)

La figure V.13 présente les solubilités obtenues sous ces conditions. La relation, en utilisant le logiciel Isoplot@, est:

$$Na_2O(mol\%\ ou\ wt\%)= -144\ (\pm23)*\Lambda+98\ (\pm14) \qquad (V.18)$$

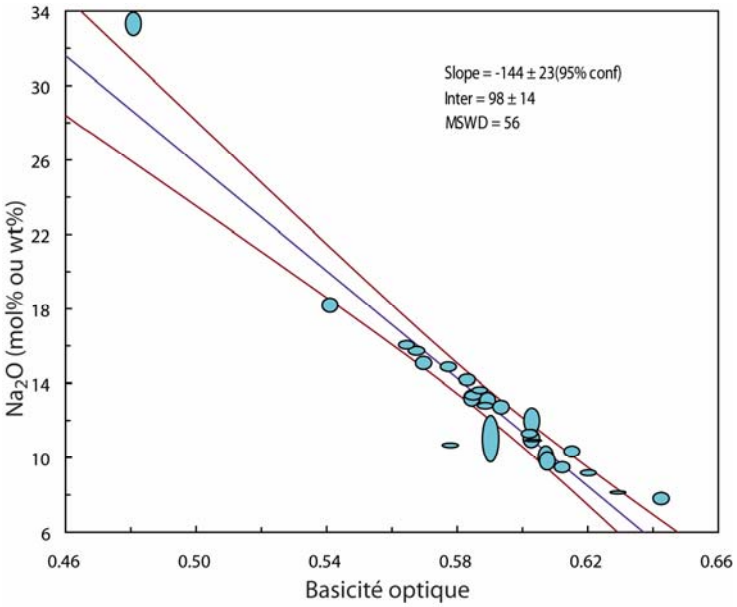


Figure V.13 : Modélisation des concentrations en Na_2O (mol%) en fonction de la basicité optique des liquides sans sodium, après équilibre, à 1400°C, sous une $aNa_2O=4.07*10^{-08}$ ou [$PNa=5.50*10^{-06}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les ellipses correspondent à des erreurs standards de 2-sigma

De même, une relation de type exponentielle entre log (γNa_2O) et la basicité optique peut être observée dans la figure V.14, avec pour équations :

$$\log(\gamma Na_2O) = 0.53*\exp[4.76*(\Lambda-0.48)]-7.39 \qquad (V.19)$$

$$\log(\gamma Na_2O) = 0.53*\exp[4.76*(\Lambda-\Lambda_{SiO2}] + \log(aNa_2O_{source\ NS2\ ;\ 1250°C}) \qquad (V.20)$$

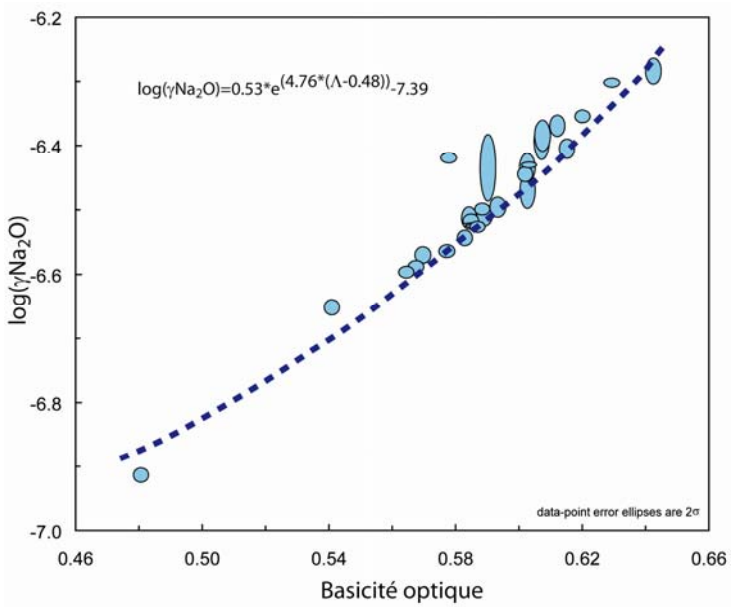


Figure V.14 : Modélisation du log(γNa_20) en fonction de la basicité optique des liquides sans sodium, après équilibre, à 1400°C, sous une $aNa_2O=4.07*10^{-08}$ ou [$PNa=5.50*10^{-06}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm]. Les ellipses correspondent à des erreurs standards de 2-sigma.

V.2. Abaque sur la solubilité en sodium et comparaison avec les données de la littérature

L'ensemble des modèles précédemment obtenus est représenté dans las figure V.15. En trait plein, sont représentés les abaques à 1400°C. L'abaque à 1250°C a également été représenté en trait pointillé. Pour les séries à 1400°C, pour une basicité optique donnée, la solubilité augmente avec la PNa ou l'aNa_2O de la source. Pour les compositions les plus dépolymérisées, qui correspondent aux basicités les plus élevées, la solubilité est faible à très faible. Les droites d'abaques ne sont pas parallèles, suggérant une différence de comportement, suivant l'état de polymérisation du liquide et suivant la réponse à la PNa pour la solubilité.

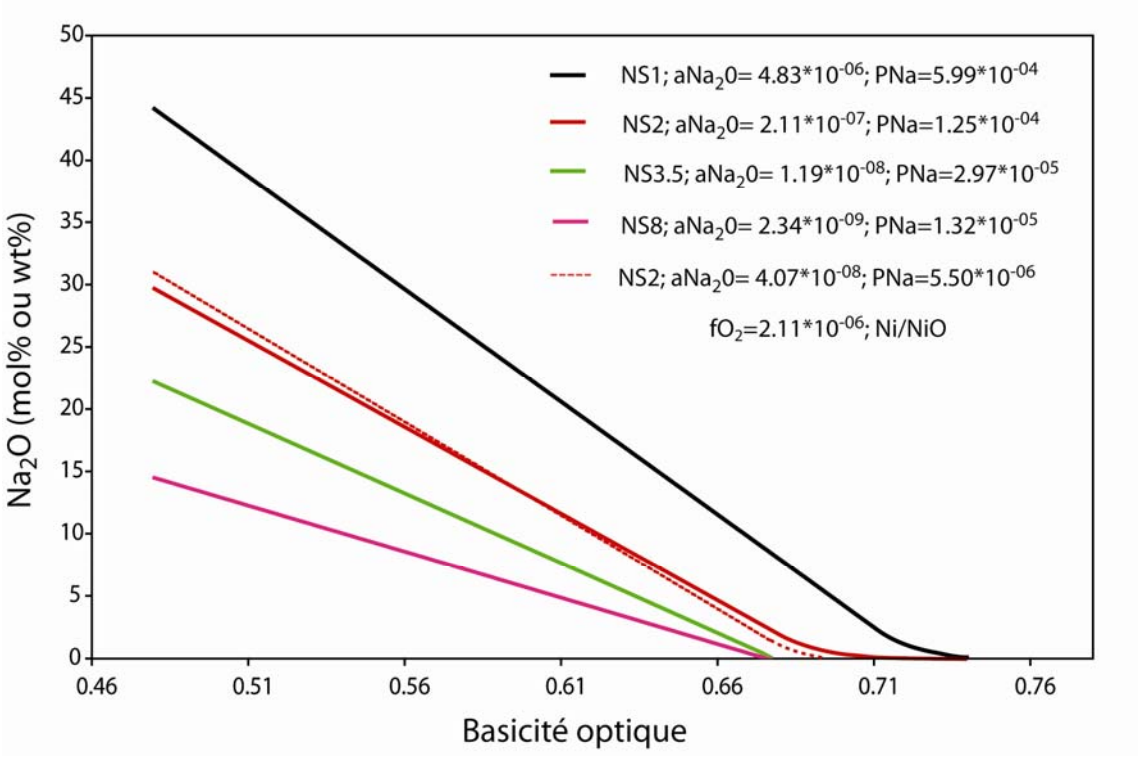


Figure V.15: Abaque récapitulatif des modèles de concentrations en Na_2O (mol% ou wt%) en fonction de la basicité optique des liquides sans sodium, après équilibre, à 1400°C et 1250°C, sous différentes PNa, avec le tampon Ni/NiO et différentes aNa_2O.

.

A partir de l'ensemble de ces données, associées avec celles de la littérature, il est possible d'affiner ces résultats et de proposer des abaques à isoactivité. Rego et *al.* (1988) et Pak et *al.* (1989) ont déterminé les activités en Na_2O dans des verres des systèmes Na_2O-CaO-SiO_2, Na_2O-MgO-SiO_2 et Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2, et ceux pour une grande gamme de composition et donc de basicité optique. En comparant nos résultats avec ceux de la littérature, on observe une très bonne cohérence pour des activités variant de 10^{-3} à $10^{-8.63}$. Avec ces données complémentaires, il est

possible d'améliorer les modèles pour chaque condition, et de nouveaux modèles sont présentés dans la figure V.16 pour des valeurs d'activité jusqu'à $aNa_20=10^{-3}$.

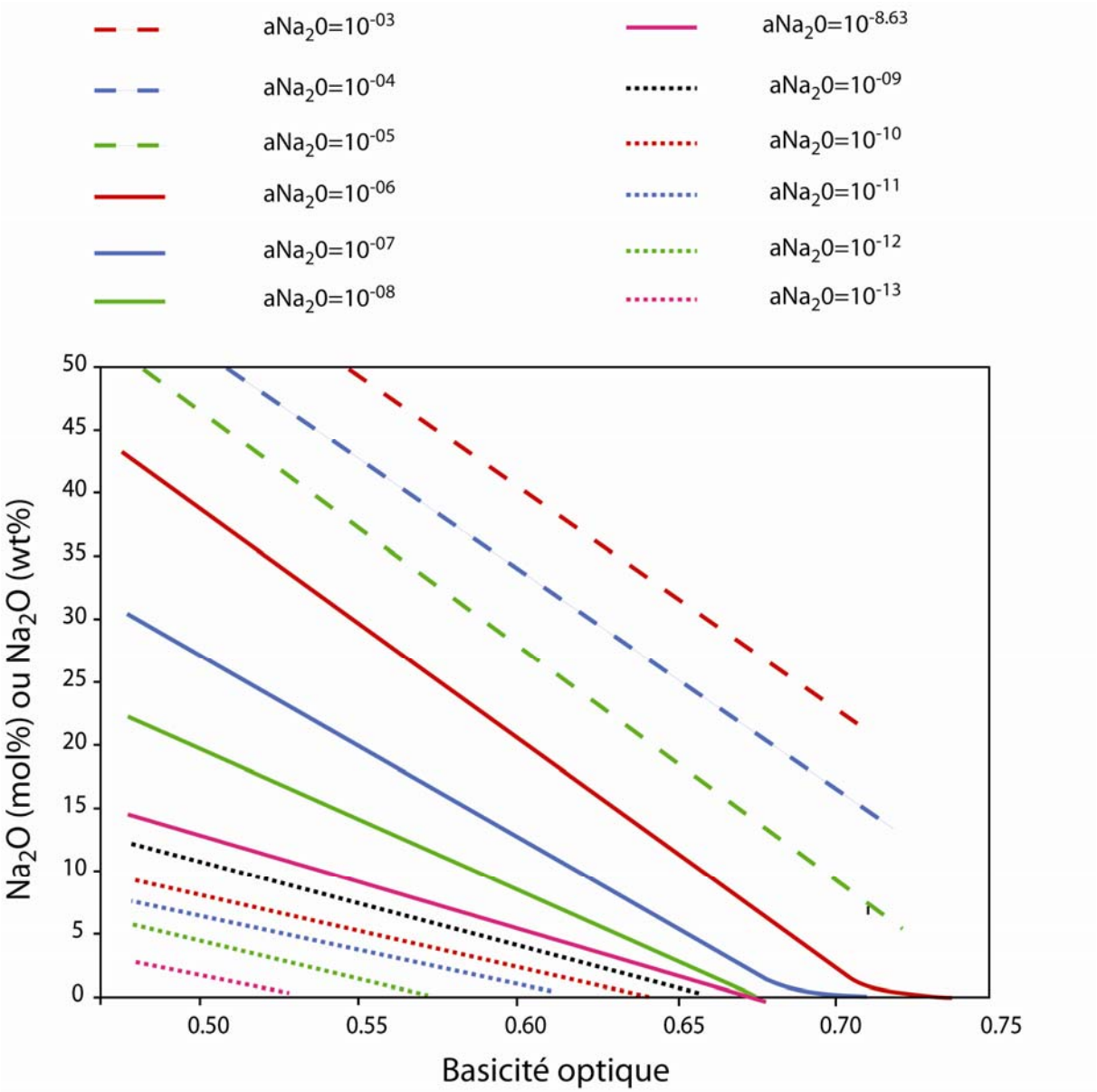


Figure V.16: Abaque récapitulatif des modèles de concentrations en Na_2O (mol% ou wt%) en fonction de la basicité optique des liquides sans sodium, après équilibre, à 1400°C, sous différentes aNa_2O (d'après cette étude, Rego et *al.* (1986), Pak et *al.* (1989), Witthohn et *al.* (1999), Mueller et *al.* (2004), Willenborg (2003) et Willenborg et *al.* (2006))

Avec les données de Witthohn (1999) et Willenborg (2003), il est possible d'étudier l'effet des plus basses activités en sodium sur la solubilité. En prenant les données à 1400°C de ces auteurs, il est possible d'établir des abaques plus restreints, présentés dans les figures V.17 et V.18 pour une plus faible activité. Ainsi en considérant un équilibre entre les silicates fondus et la phase vapeur ; la gamme d'activité couverte varie de 10^{-13} à 10^{-3}.

Le tableau V.4 récapitule les équations de ces modèles, Pour les activités les plus basses (Witthohn, 1999 ; Willenborg, 2003), les données sont ponctuelles, les courbes données sont évaluées graphiquement. Dès lors, pour les modèles de solubilité, la détermination des équations est plus facile que celles pour les coefficient d'activités ; à noter que les erreurs sur les coefficients sont données arbitrairement égales à ceux à $aNa_2O = 10^{-8.63}$.

aNa_2O	a	b
10^{-03}	-171.8 (69)	144.3 (37)
10^{-04}	-162.7 (41)	133.6 (22)
10^{-05}	-190.03 (42)	142.8 (28)
10^{-06}	-171 (22)	124 (13)
10^{-03}	-130.5 (11)	90.87 (6)
10^{-08}	-107.7 (4.6)	72.4 (2.8)
$10^{-8.63}$	-71 (16)	48.2 (9.8)
10^{-09}	-69 (15)	45.4 (10)
10^{-10}	-58 (15)	37 (10)
10^{-11}	-58 (15)	36 (10)
10^{-12}	-60 (15)	34.5 (10)
10^{-13}	-80 (15)	42 (10)

Tableau V.4 : Récapitulatif des modèles de solubilité suivant les équations: Na_2O(mol ou wt%)= a*Λ+ b

Par ailleurs, il serait intéressant de réaliser des expériences en utilisant de nouveaux tampons, pour affiner ces équations. Par exemple, Witthohn (1999) et Willenborg (2003) ont déterminé des PNa en équilibre avec des compositions du système Na_2O-Al_2O_3-SiO_2, qui pourraient être disposées en source.

V.3.Implications sur la structure des liquides silicatés

V.3.1. Structure des liquides et généralités sur le rôle structural de l'Al_2O_3

Concernant la structure des liquides, il existe peu de données dans la littérature sur le système complexe CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2. En revanche les données structurales sont plus abondantes pour les systèmes simples, de types binaires ou ternaires comme: CaO-MgO-SiO_2, CaO-Al_2O_3-SiO_2, MgO-Al_2O_3-SiO_2. Nous avons vu dans le chapitre III, que pour le système CMS, la solubilité du sodium dépend principalement de l'état de polymérisation; en effet un liquide riche

en SiO_2 va favoriser la solubilité en Na_2O tout comme la substitution du Ca par le Mg. Ce chapitre a mis en évidence la dépendance forte de la solubilité à la structure du liquide en terme de quantités d'oxygène pontant du liquide et en terme de répartitions des espèces Q^n.

L'ajout d'Al_2O_3 à un liquide silicaté de base CS, MS ou CMS va induire des changements structuraux très importants. En effet, dans les aluminosilicates péralcalins, tout l'aluminium est majoritairement en coordination tétraédrique. Les tétraèdres $[AlO_4]^{5-}$ s'insèrent dans le réseau silicaté en se substituant aux tétraèdres $[SiO_4]^{4-}$ et utilisent une partie des cations alcalins ou alcalino-terreux présents comme compensateurs de charge. Sur le joint subalumineux, tous les alcalins ou alcalino-terreux sont associés à l'aluminium en coordinence tétraédrique et le réseau est totalement polymérisé. Néanmoins, des mesures de viscosité des verres sur ce joint, de type SiO_2-Al_2O_3-Na_2O (Toplis et *al.*, 1997, Mysen et Toplis, 2007), CaO-Al_2O_3-SiO_2 et MgO-Al_2O_3-SiO_2 (Mysen et Toplis, 2007) ont montré qu'une faible proportion d'Al^{3+} joue le rôle de compensateur de charges des tétraèdres $[AlO_4]^{5-}$, libérant ainsi des ions Na^+, Mg^{2+} ou Ca^{2+} modificateurs, pour des compositions très proches du joint peralumineux. Selon ces auteurs, le réseau n'est pas totalement polymérisé, et le nombre d'Al pouvant être incorporé en formateur de réseau est limité par la disponibilité des cations compensateurs de charge. Ainsi dans des liquides peralumineux, avec un excès d'Al, une partie de l'Al est incorporée sans association avec un autre cation. Certains auteurs (Sato et *al.*, 1991; Poe et *al.*, 1992; Sen and Youngman, 2004, Neuville et *al.*, 2006 et 2008) ont suggéré que l'aluminium puisse se trouver dans des sites octaédriques en tant que modificateur de réseau (coordinence VI). D'autres proposent la présence de tri clusters (Lacy, 1963 ; Toplis et *al.*, 1997, 2001, Mysen et Toplis, 2007) c'est à dire de regroupements de trois tétraèdres $[AlO_4]^{5-}$, ou de deux tétraèdres $[AlO_4]^{5-}$ et un tétraèdre $[SiO_4]^{4-}$ reliés entre eux par un atome d'oxygène. Des études sur des verres hyper trempés, par RMN ou spectrométrie Raman, du système Al_2O_3-SiO_2 (Sato et *al.*, 1991) puis des systèmes plus complexes CaO-Al_2O_3-SiO_2 (Cormier et Neuville, 2004 ; Neuville et *al.*, 2006) et MgO-Al_2O_3-SiO_2: (Toplis et *al.*, 2000 ; Neuville et *al.*, 2008 ; Guignard et Cormier, 2008) ont pu quantifier les proportions relatives des différentes coordinations de l'Al, et la proportion d'^{V}Al peut atteindre des valeurs supérieurs à 40% dans les liquides péralumineux, ou 14% dans les liquides péralcalins (Toplis et al, 2000 ; Neuville et *al.*, 2006 et 2008). Ces teneurs élevées impliquent un plus grand nombre de NBO et une plus faible connectivité du réseau aluminosilicaté.

Ainsi le rôle structural de l'aluminium est variable et complexe et son état de coordinence dépend très fortement des cations compensateurs de charges. Pour compenser les déficits de charge, un certain nombre de cations Mg^{2+} et Ca^{2+} ou Na^+ sont utilisés comme compensateurs. De nombreuses études ont montré qu'il existe une hiérarchie des cations compensateurs de charge. La réaction de substitution du silicium par l'aluminium en site tétraédrique peut s'exprimer suivant :

$$Si^{4+} = Al^{3+} + (1/n)M^{n+} \qquad (V.21)$$

Bottinga et Weill (1972), par mesure de viscosité, puis Roy et Navrotsky (1984), Navrotsky et *al.* (1985), Navrotsky (1995) ont montré, par étude calorimétrique, que la réaction de substitution du silicium par l'aluminium devient plus exothermique avec la basicité du cation compensateur de charges. Le degré de désordre dans un liquide va dépendre essentiellement du mélange Al-Si, mais aussi des cations compensateurs de charges (Taylor et Brown, 1979a, b ; Navrotsky et *al.*, 1985 ; Neuville, 2008).

En l'absence d'alcalins, les cations Ca^{2+} sont utilisés préférentiellement aux cations Mg^{2+} pour combler les déficits de charge engendrés par la substitution Al-Si (Wood et Hess, 1980; Hess et Wood, 1980). L'ajout d'alcalins va perturber ces arrangements. En effet les alcalins ayant des rapports z/r^2 inférieurs à ceux de Ca^{2+} et Mg^{2+}, leur entrée dans le liquide est favorisée en tant que compensateur de charges (Lee et Stebbins, 2003 ; Solvang et *al.*, 2004 ; Cormier et Neuville, 2004 ; Kelsey et *al.*, 2008, Lee et Sung 2008). Oestrike et *al.* (1988), Lee et Stebbins (1999) et enfin Neuville et *al.* (2006, 2008) ont montré que le désordre Al-Si dans les liquides aluminosilicatés de type alcalin est plus faible que celui dans les liquides de type alcalino-terreux. Bottinga et Weill (1972) ont proposé une hiérarchie des composants alumineux selon leur stabilité : $KAlO_2 > NaAlO_2 > CaAl_2O_4 > MgAl_2O_4$ (voir Mysen et Richet , 2005 pour revue). Cette hiérarchie est confirmée par les mesures d'entropies de configuration. Si les compensateurs de charge sont des cations divalents (Mg^{2+}, Ca^{2+}), deux tétraèdres $[AlO_4]^5$ doivent se trouver à proximité d'un même cation compensateur pour neutraliser localement la charge électrostatique. Dans ce cas, l'entropie de configuration du liquide n'est pas maximale et l'énergie libre du système n'est pas minimisée. Par contre, avec un cation compensateur monovalent (Na^+, K^+), les chances que deux tétraèdres $[AlO_4]^{5-}$ occupent des sites voisins sont moindres. L'entropie de configuration est alors maximale et l'énergie libre minimale (Wood & Hess 1980). Ainsi la stabilité du liquide est augmentée par l'utilisation d'un cation monovalent en compensateur de charge. L'ajout d'alcalins dans un réseau aluminosilicaté, implique une substitution avec Mg^{2+} ou Ca^{2+}, suivant l'équation proposée par Lee et Sung (2008) :

$$Na\text{-}NBO + Ca\text{---}Si\text{-}O\text{-}Al = Ca\text{-}NBO + Na\text{---}Si\text{-}O\text{-}Al \qquad (V.22)$$

Il semble donc exister des interactions préférentielles (et donc une proximité) entre Na et Si-O-Al, tandis que Ca a une interaction plus importante avec les NBO (Cormier et Neuville, 2004; Lee et Sung, 2008).

V.3.2. Application du rôle structural de l'Al au système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2

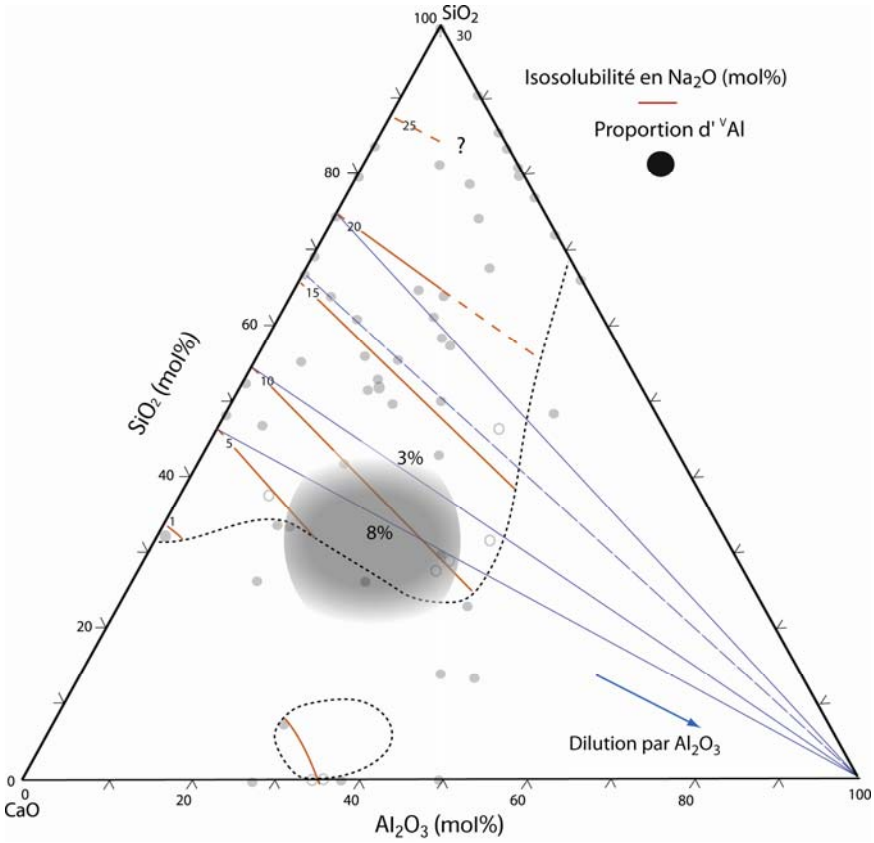
Quelques études se sont intéressées à la structure des liquides du binaire Al_2O_3-SiO_2, McMillan et Piriou (1982) proposent que les compositions avec SiO_2 > 70mol% ressemblent à SiO_2 pur, avec néanmoins une petite quantité d'oxygènes non pontant accompagnés de quelques liaisons Si-O-Al. Des études plus récentes par RMN (Sato et *al.*, 1991 ; Poe et *al.*, 1992 ; Sen and Yougman, 2004) ont montré que l'Al^{3+} existe en coordinence 4, 5, 6 avec l'oxygène, et que la coordinence augmente avec la teneur en Al_2O_3. Le sodium, pour les compositions étudiées, semble donc rompre uniquement les oxygènes pontant de SiO_2. Le réseau aluminosilicaté semble être scindé en deux, avec d'une part, un pôle riche en SiO_2 dans lequel le Na peut se solubiliser, et d'autre part un pôle riche en Al_2O_3, qui n'interagit pas ou peu avec le sodium.

Pour le binaire CaO-Al_2O_3, Cormier et *al.* (2003) distinguent les Ca^{2+} compensateurs de charges, des Ca^{2+} modificateurs de réseaux. Le réseau est essentiellement constitué d'Al en coordinence 4 (Poe et *al.,* 1994, Cormier et *al.*, 2003). La dilution par de l'Al_2O_3 nécessite donc des compensateurs de charges, en l'occurrence Ca^{2+}, mais l'entrée du Na implique une substitution Ca-Na, et induit la formation d'unités plus stables ($NaAlO_2$).

Pour les systèmes CaO-Al_2O_3-SiO_2 et MgO-Al_2O_3-SiO_2, la mise en concurrence de 2 formateurs de réseaux (Al et Si) et de deux modificateurs-compensateurs (Ca-Na et Mg-Na) va induire des changements structuraux importants. Pour le système CaO-Al_2O_3-SiO_2, si Ca/Si>0.66, le liquide est relativement pauvre en SiO_2. L'ajout d'Al_2O_3 augmente le degré de polymérisation du liquide (diminution de la valeur de NBO/T), et ainsi la stabilisation du liquide nécessite la présence de compensateurs de charges. Pour ces compositions, les interactions Al-Na sont très importantes, car l'ajout d'Al_2O_3 nécessite la présence de compensateurs de charges, et il préfère Na au Ca. Si Ca/Si<0.43, le liquide est riche en SiO_2, très polymérisé (NBO/T variant entre 0 et 1). L'ajout d'Al_2O_3 dépolymérise le liquide. Même si le liquide nécessite une compensation de charges, celle ci est négligeable devant l'influence des oxygènes pontants. Pour ces compositions les interactions Al-Na sont absentes ou quasi absentes. Pour des rapports Ca/Si intermédiaire, ces interactions sont fortes, mais comparables à celle Ca-Al. Pour le système MgO-Al_2O_3-SiO_2, l'ajout d'Al_2O_3 peut être sans conséquence, ou entraîner une baisse de la solubilité du sodium. Le non-effet de la dilution existe même pour des concentrations importantes en SiO_2 (Mg/Si>0.10). Cette différence entre les systèmes CAS et MAS souligne encore une fois les différences entre Mg et Ca, qui s'explique pour les liquides aluminosilicatés par la hiérarchie des composants alumineux selon leur stabilité : $NaAlO_2$ > $CaAl_2O_4$ > $MgAl_2O_4$.

Enfin, ces résultats pourraient être discutés en termes d'influence de la teneur en ^{V}Al. Les travaux de Neuville et *al*. (2006, 2008) permettent de bien définir la répartition des ^{V}Al dans les compositions des systèmes CAS ou MAS. Dans la figure V.17, nous avons représenté les courbes d'isosolubilité en Na_2O, mais également la zone des diagrammes CAS et MAS, ou la teneur en ^{V}Al est maximale. Pour le système CAS, ces teneurs maximales correspondent aux courbes de dilution impliquant une hausse de la solubilité. Pour les courbes avec un non-effet de la dilution, la proportion d'^{V}Al est minimale. Pour le système MAS, les résultats nous indiquent également que pour un non-effet de la dilution, la proportion d'^{V}Al est minimale. Il semble donc exister un lien entre la répartition en ^{V}Al et la solubilité en Na_2O. Plus cette proportion est importante, plus elle semble favoriser la solubilité. Il semble exister une forte interaction entre les ^{V}Al et le sodium. Ce qui contredit les travaux de Allwardt et al (2005) et Lee et al (2005) qui montrent une proportion extrêmement faible voir nulle d'^{V}Al dans des liquides aluminosilicatés sodiques. Néanmoins, ces proportions restent faible au regard de l'Al total, il est difficile de dire si l'augmentation de la solubilité du sodium est directement proportionnelle à ces teneurs en ^{V}Al. Des études complémentaires sont donc nécessaires.

a



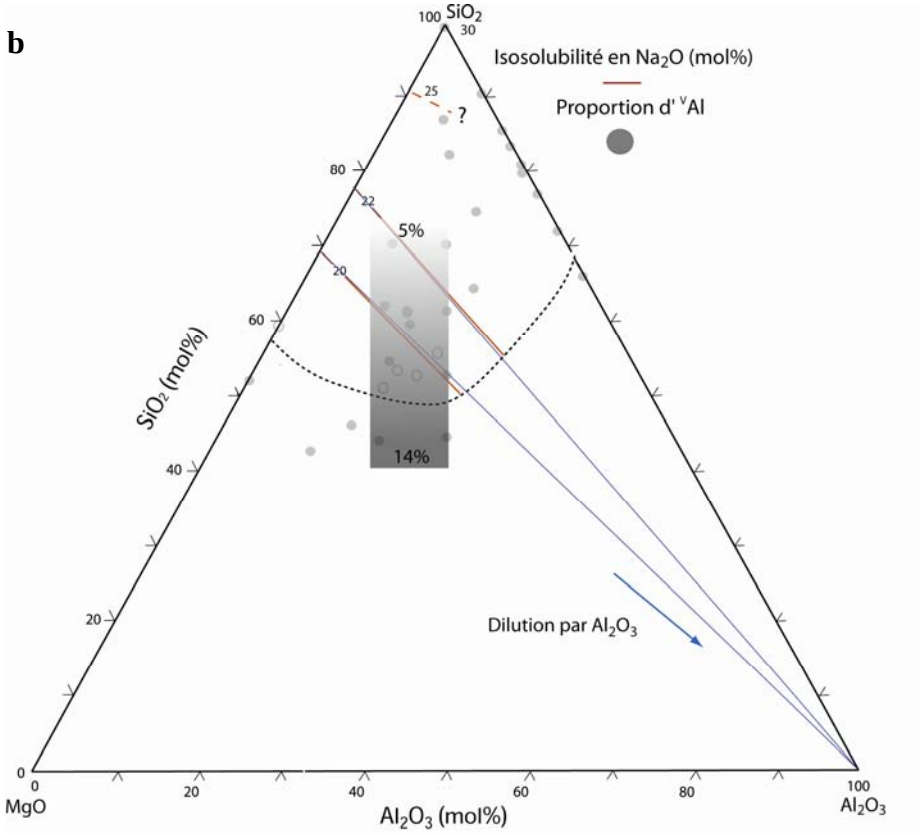


Figure V.17 (a et b) : Courbes d'iso-solubilité en Na_2O (en mol%) dans le système CaO-Al_2O_3-SiO_2, MgO-Al_2O_3-SiO_2et à 1400°C, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm].. Zones représentatives des teneurs en ^{V}Al dans le domaine péralcalin (d'après Neuville et *al.* 2006, 2008). Les points gris correspondent à la projection des compositions équivalentes sans sodium, les cercles gris correspondent aux liquides sans sodium en équilibre avec les phases minérales. La courbe en pointillé représente le nouveau liquidus. Les lignes rouges correspondent aux lignes d'iso-solubilité dans le domaine liquide. Les lignes bleues représentent le degré de polymérisation des liquides sans sodium (i.e., NBO/T).

V.3.3. Rôle de la structure des liquides aluminosilicatés, et conséquence sur les modélisations thermodynamiques

Dans les aluminosilicates, quand le rapport molaire Me/Al (Me : alcalins ou alcalino-terreux) est supérieur à 1, l'aluminium se trouve uniquement en sites tétraédriques (Taylor et Brown, 1979a, 1979b; Mysen et *al.*, 1982 ; Merzbacher et *al.*, 1990). Les études spectroscopiques ont montré que l'aluminium se trouve préférentiellement dans les sites les plus polymérisés (Mysen et *al.*, 1982; Domine et Piriou, 1986; Oestrike et Kirkpatrick, 1988 ; Merzbacher et *al.*, 1990). En particulier Engelhardt et *al.* (1985), Merzbacher et *al.* (1990) puis Cormier et *al.* (2003) ont montré que les Al^{3+} sont de façon majoritaire dans les unités Q^4 dans les liquides péralcalins. Ainsi l'équilibre décrit au départ pour les liquides sans Al (Schramm et *al.*, 1984 ; Stebbins, 1987) :

$$2Q^3 = Q^4 + Q^2 \qquad (V.23)$$

va dépendre très fortement du rapport Al/(Al+Si). Si ce rapport augmente, l'équilibre est déplacé vers la droite. L'Al^{3+} se substitue au Si^{4+} préférentiellement pour former des espèces Q^4 (Neuville et *al.,* 2004, 2006, 2008, Alward et *al*, 2004). Pour les liquides pauvres en silice, les fortes teneurs en Al augmentent le degré de polymérisation du réseau silicaté. La structure du liquide devient alors plus polymérisée et donc similaire à celle des liquides riches en silice (Wood & Hess, 1980). Les études spectroscopiques indiquent que l'Al^{3+} préfère se placer sur les sites très polymérisés et que le cation Na^+ favorise l'entrée de Al^{3+} en site Q^4 (Hess & Wood, 1980; Mysen *al.*, 1982; Engelhardt et *al*., 1985, Domine et Piriou, 1986; Oestrike et Kirkpatrick, 1988 ; Merzbacher et *al.*, 1990 ; Cormier et *al.*, 2003). Ainsi, pour nos expériences de solubilité, lors de l'entrée de sodium, par la formation de Q^4, localement, le liquide est plus polymérisé.

Pour généraliser l'équation V.23, pour les liquides aluminosilicatés, Merzbacher et *al.* (1990) définissent le nombre de tétraèdres alumineux voisins, m, autour d'un tétraèdre de silicium suivant $Q^n(mAl)$ où $0 \leq m \leq n$. Pour ces liquides, les cations alcalins ou alcalino-terreux vont impliquer un changement de la distribution des tétraèdres Al et Si plutôt que des changements d'unités structurales Q^n :

$$2Q^4(mAl) = Q^4\,[(m+1)Al] + Q^4[m\text{-}1)Al] \qquad (V.24)$$

L'équilibre de la réaction V.24. est déplacé vers la droite quand la valeur du champ électrostatique du cation est élevée ($Mg^{2+} > Ca^{2+}$), augmentant ainsi la variété du nombre de tétraèdres alumineux voisins d'un silicium (MacMillan et *al.*, 1982; Murdoch et *al.*, 1985 Maekawa et *al.*, 1991 ; Libourel et *al.*, 1992 ; Lee et *al.*, 2005, Kelsey et *al.*, 2008). Ainsi à degré de polymérisation équivalent, la substitution du Ca par le Mg donne des environnements tétraédriques aluminosilicatés plus riches en liaisons SiOSi et favorise ainsi l'incorporation du sodium. Cette propriété peut s'illustrer par la comparaison des courbes d'isosolubilité en Na_2O dans les systèmes CAS et MAS (figure IV. 4 et 9). A composition équivalente dans ces deux systèmes, la solubilité est plus importante dans le liquide magnésien. Par ailleurs, l'étude des courbes d'isosolubilité dans le système CMAS, à isoteneur en Al_2O_3 (par exemple 5mol%, paragraphe 3.2, chapitre IV) illustre également la différence Ca/Mg ; ce système se comporte comme le système CMS pour la solubilité en sodium. En revanche, la différence de pente NBO/T-courbe d'isosolubilité est plus faible que pour le système CMS. Dés lors on peut penser que cette différence sera quasi nulle pour de forte teneur en Al_2O_3 et dans ce cas il n'y aura plus de différences Ca/Mg. Pour conclure, dans le système CMAS, pour de faible teneurs en alumine, le liquide sera dominé, en terme d'espèces Q

par exemple, par le système CMS. Pour des teneurs plus élevées (à déterminer par expériences), l'alumine nivelle ces différences.

Pour les liquides aluminosilicatés, les implications de ces comportements sont multiples, en particulier concernant les conséquences de la structure des liquides silicatés sur leurs propriétés physiques, c'est-à-dire les origines microscopiques des propriétés macroscopiques (Lee, 2005), par exemple le sodium, étant un modificateur de réseaux, son ajout au liquide va rompre les liaisons Si-O-Si, et donc diminuer la viscosité.

Ce travail permet d'apporter des informations complémentaires sur la nature des interactions entre Na-Al dans les silicates fondus, qui sont fréquemment utilisées dans la plupart des modèles de calcul de la viscosité (Bottinga et Weill, 1972 ; Hui et Zhang, 2007 ; Giordano etet al., 2008 par exemple), quelle que soit les domaines de compositions. De même, en l'absence d'une connaissance détaillée des structures locales des silicates fondus, les propriétés thermodynamiques sont souvent modélisée en utilisant des "quasi-crystalline models" (MELT$^{@}$ par exemple; Ghiorso et Sack, 1995) pour lesquels les interactions Na-Al copient celles de certaines phases minérales alumineuses: $NaAlSiO_4$ dans la népheline, $NaAlSi_3O_8$ dans l'albite et $NaAlSi_2O_6$ dans les clinopyroxènes. Thermodynamiquement parlant, les interactions Na-Al dans un liquide silicaté sont considérées comme responsable de l'écart négatif par rapport à un mélange idéal (Navrotsky 1995; Hess 1995). Dans le cadre de « quasi-crystalline models», les interactions Na-Al devrait donc être la conséquence d'une baisse des coefficients d'activité en Na_2O lorsque la teneur en Al_2O_3 augmente, si la teneur des autres éléments reste constante. Nos résultats semblent en contradiction avec cette hypothèse puisque qu'il a été montré que le coefficient d'activité du sodium pouvait selon la composition diminuer (0,66<Ca/Si) ,ou rester constant (0,43< Ca/S i<0,66), ou augmenter (Ca/Si<0,43) très faiblement avec l'ajout d' Al_2O_3 suggérant un comportement plus complexe entre le Na et Al. Nos résultats semblent confirmer également par les travaux d'O'Neill (2005) et Borisov (2008) qui avaient également noté le peu d'influence de l'ajout sur la solubilité du sodium dans divers liquides simples du système CMAS avec des rapports Ca/si de l'ordre de 0,39-0,43, i.e. équivalents aux nôtres. De même, Willenborg (2003) à partir de mesure d'activité en cellule de knudssen (figure IV.20) montre que l'activité en sodium augmente avec la teneur en alumine**.** Il interprète ces résultats tout simplement par le fait que l'ajout d'alumine provoque une dépolymérisation du liquide, d'où une hausse de l'activité en sodium. Ces résultats sont confirmés par des mesures de RMN (Lee et Sung, 2008) qui ne montrent aucune évidence de formation de liaisons Na-O-Al ; mais qui montrent l'existence d'interactions préférentielles entre Na et les liaisons Si-O-Al.

Bien que l'influence de la structure du liquide sur le comportement du sodium demeure complexe, cette thèse semble indiquer que les rapports Ca/Si, et dans une moindre mesure Mg/Si,

et Al/(Al+Si) sont les paramètres prépondérants sur la solubilité en sodium. Afin de faire des progrès dans la compréhension des changements structuraux causés par l'incorporation de Na^+ dans le réseau et appréhender plus finement la structure locale du sodium dans divers liquides silico-alumineux simples des analyses spectroscopiques par RMN (projet accepté CEMHTI-Orléans avec D. Massiot) sont en cours

V.4. Effet de la PNa sur solubilité du Na dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2

Les résultats obtenus nous ont permis de discuter de la dépendance de la solubilité à la composition. Mais nous pouvons nous demander comment varie cette solubilité avec la pression partielle en sodium. A cet effet, nous avons choisi d'étudier cette dépendance pour cinq compositions repères qui balayent une large gamme de basicité optique (pôle SiO_2, EDiAn, CMA16S1, CMA16S2 ; SPM, avec Λ= 0.48, 0.55, 0.60, 0.65, 0.72 respectivement). Les teneurs en Na_2O proviennent de notre étude, mais également de données de la littérature (Figure V.18 Rego et *al.*, 1986 ; Pak et *al.*, 1989 ; Witthohn et *al.,* 1999 ; Mueller et *al.,* 2004 ; Willenborg, 2003 ; Willenborg et *al.,* 2006).

Nous avons reporté, sur la figure V.18, l'évolution de la teneur en Na_2O à l'équilibre en fonction de la PNa pour ces compositions, déterminées pour un équilibre a fO_2 (Ni/NiO), comme dans notre étude. La dépendance à la composition apparaît clairement sur cette figure.

Pour une augmentation de PNa équivalente, l'augmentation de la teneur en Na_2O est beaucoup plus importante pour le pôle SiO_2 que pour la composition SPM. Par ailleurs, l'évolution de la solubilité en Na en fonction de la PNa semble suivre deux types d'augmentation : i) une augmentation linéaire et rapide de la solubilité pour des pressions partielles en sodium basses ; ii) une augmentation linéaire et lente pour les pressions partielles en sodium les plus élevées. Pour les PNa basses, la linéarité indique un comportement en loi de Henry (hypothèse de mélange idéal). Nous pouvons donc définir des domaines de Henry suivant la composition étudiée. Par exemple pour les compositions ; pôle SiO_2, CMA16S1, et EDiAn, le domaine de Henry se situe pour une PNa inférieur à $1*10^{-6}$ atm. Pour la composition CMA16S2, la limite est de 10^{-5} atm. Et pour la composition SPM, le domaine de Henry est jusqu'à une PNa de $1.5*10^{-4}$ atm. Il semble donc exister une dépendance du comportement en loi de Henry à la composition du liquide. Par ailleurs, la loi d'Henry correspond à une dilution infinie, i.e. à des concentrations très faibles. Or comme le montre la figure V.18, pour les compositions pôle ou CMA16S1, la teneur peut atteindre jusqu'à 6-8 mol%, dans le domaine de Henry. Il semble donc que pour ces compositions, la loi de Henry est vérifiée pour des teneurs relativement élevées.

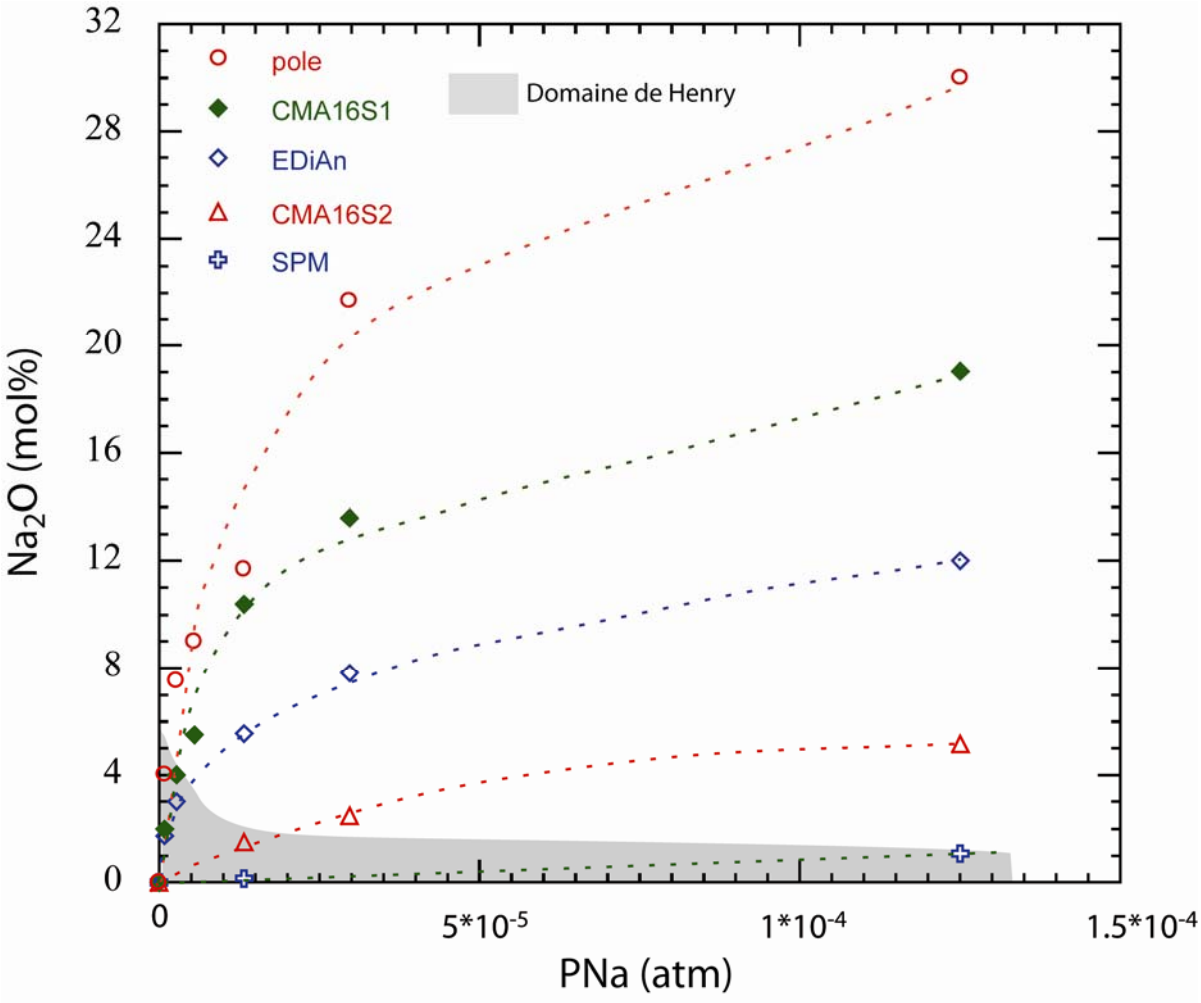


Figure V.18: Effet de la PNa sur teneur en Na_2O à 1400°C, tampon Ni/NiO. Chaque figuré correspond à une composition soumise à différentes conditions de PNa. Les barres d'erreurs sont inférieurs à la taille des figurés.(d'après cette étude, Rego et *al.* (1986), Pak et *al.* (1989), Witthohn et *al.* (1999), Mueller et *al.* (2004), Willenborg (2003) et Willenborg et *al.* (2006))

De façon à mieux préciser le comportement du sodium en fonction de la pression, des expériences sous des PNa inférieures à 10^{-6} atm pour les liquides les plus polymérisés et sous des PNa plus élevées pour les liquides dépolymérisés seraient nécessaires.

Nous avons effectué des régressions linéaires, pour les PNa les plus faibles. La pente de la droite obtenue nous a permis de déterminer la valeur de la solubilité du sodium (Tableau V.5). Par ailleurs dans ce tableau, les coefficients de deux modèles proposés sont également donnés. Ces modèles permettent de très bien reproduire les données expérimentales et de la littérature, avec des R^2 proche de 1.

	Pole	CMA16S1	EDiAn	CMA16S2	SPM
Paramètre	Valeur	Valeur	Valeur	Valeur	Valeur
a	4640379	2220185	1183329	88571	8581
R^2	0.98	0.97	0.92	0.97	1
b				31	20
c				1009	374
R^2				0.99	0.99
d	62.5	48.6	41		
e	56	44.6	37		
R^2	0.99	0.99	0.96		

Tableau V.5 : Coefficients (a, b, c, d, e) des équations: i) Na_2O(mol% ou wt%) = a*PNa, pente à l'origine, ii) Na_2O(mol% ou wt%) = B*(1-exp(-C*PNa)); iii) Na_2O(mol% ou wt%) = d*(1-exp(-e*$(PNa)^{1/2}$); pour des compositions du système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 à basicité optique variable. R^2 correspond au coefficient de régression linéaire.

Le domaine de Henry dépend donc de la composition du liquide, comme le démontre également la hausse du coefficient a, ou coefficient d'Henry, avec la baisse de la basicité optique du liquide.

V.5. Implications structurales

Comme nous venons de le voir, nous avons montré que la solubilité du sodium était une fonction complexe de la composition du liquide de base sans sodium dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2. L'utilisation de la basicité optique a permis de simplifier cette dépendance en la linéarisant entre un pôle à forte solubilité (SiO_2) et un pôle à très faible solubilité représenté par des compositions riches en modificateurs de réseau et fortement dépolymérisées. Le très bon coefficient de corrélation obtenu sur une très grande gamme de composition suggère en effet que la solubilité du sodium pourrait se résumer à un mélange entre ces deux pôles, les compositions intermédiaires se répartissant sur cette droite de mélange. Le succés de cette approche est intéressante, notamment à la vue de notre traitement du sodium comme un soluté dans un liquide sans sodium: le solvant (et vérification de la loi de Henry en fonction de la composition). Elle suggère notamment que seul le pôle riche en silice soit responsable de la solubilité du sodium, le pôle "dépolymérisé" diluant simplement cet effet au pro rata de la composition globale du liquide. En d'autres termes, la solubilité du sodium dans un liquide serait surtout gouvernée par l'abondance des liaisons Si-O-Si des sites Q^4 dans le liquide, à l'exclusion des autres sites tétraédriques du liquide (Q^3, Q^2, etc), pour

lesquels les forces de liaisons Si-O sembleraient plus élevées. Ces données semblent conforter l'interprétation de Greaves et *al.* (1981, 1985) selon laquelle un silicate fondu peut être alors modélisé sous la forme de deux réseaux continus qui s'interpénètrent, l'un polymérisé l'autre enrichi en modificateur de réseau (Modified Random Network, figure V.19 ; Greaves et *al.*, 1981 et 1985 ; Gaskell et *al.*, 1991 ; Richet et Bottinga, 1995 ; Stebbins, 1995).

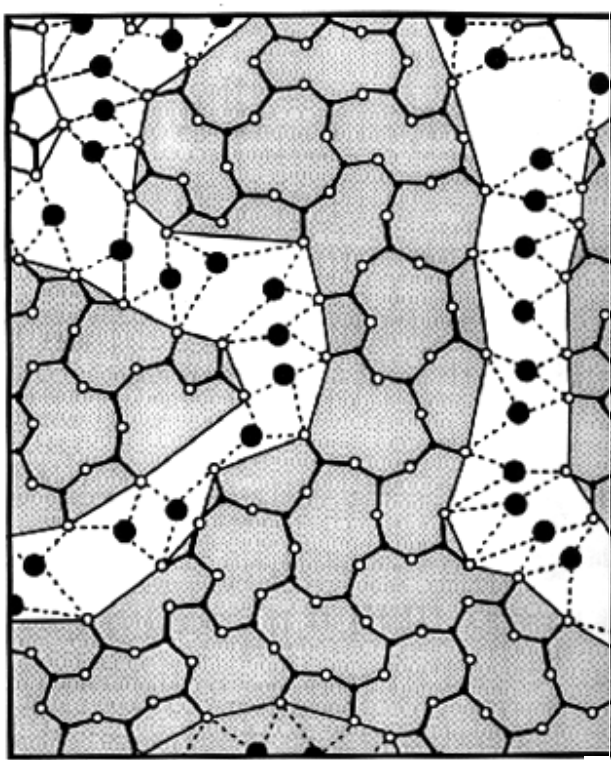


Figure V.19 : Schéma bi-dimensionnel d'un réseau silicaté ; d'après le modèle MRN (Modified Random Network) de Greaves et *al*. (1981).

Ce sont les atomes d'oxygène non pontant qui assurent la liaison entre les deux réseaux. Les atomes de sodium sont liés préférentiellement à ces NBO et lorsque leur concentration est suffisante, ils s'organisent pour former des canaux traversant le réseau de cations formateurs (figure V.21). Cette affinité plus forte pour les NBO est confirmée par les travaux de Lee et Stebbins (2003) qui ont montré que la distance Na-NBO est plus faible que la distance Na-BO. Cependant, ces donnés sont en désaccord avec les travaux récents de Lee et Stebbins (2009) qui suggèrent au contraire que le Na se distribuait soit autour des NBO ou des BO, plaçant ainsi des limites à un modèle à deux sous–réseaux, mais leur étude n'a porté que sur le système NAS. La forte affinité du Na pour les sites fortement polymérisés d'où découlent les fortes interactions Na-NBO pourrait être à titre d'hypothèse expliquer la très forte non idéalité du comportement du sodium dans les liquides silicatés déterminés au cours de cette étude. De même, l'existence de sous-réseaux riches en Na-O-

Si est également cohérent avec la forte diffusivité du Na dans les liquides silicatés et les régimes de viscosité des liquides sodiques par rapport à leur équivalent non-sodiques. Il serait d'ailleurs intéressant de pousser plus loin les comparaisons entre nos mesures de solubilité du sodium et les mesures de viscosité, puisque d'une certaine façon c'est dans les deux cas la rupture des liaisons Si-O-Si qui est mis en cause.

Par ailleurs, cette étude a montré que la solubilité du sodium pouvait suivre des lois de Henry, y compris pour les compositions les plus polymérisés. Il existe donc un changement de régime qui peut être expliqué en allant plus en avant dans le modèle MRN. Comme il est possible e modéliser la solubilité suivant un modèle binaire, avec deux pôles, dont l'un riche en espèces Q^4, et connaissant la très forte affinité du sodium pour ces espèces ; alors dans notre hypothèse (figure V.22), le réseau de cations formateurs serai essentiellement composé d'espèces Q^4, associé avec un sous-réseau plus riche en espèces Q^3, Q^2, Q^1 et Q^0.

Les modifications structurales suite à l'ajout de sodium, vont se faire par dépolymérisation du sous-réseau riche en Q^4, pour former le sous-réseau riche en espèces Q^3, Q^2,.. et ainsi former un réseau de canaux (RMN model). Le passage à un sous-reseau organisé en canaux correspondra au changement de régime pour le comportement de Henry. Néanmoins cette hypothèse nécessite des travaux complémentaires, notamment en RMN (travaux en cours).

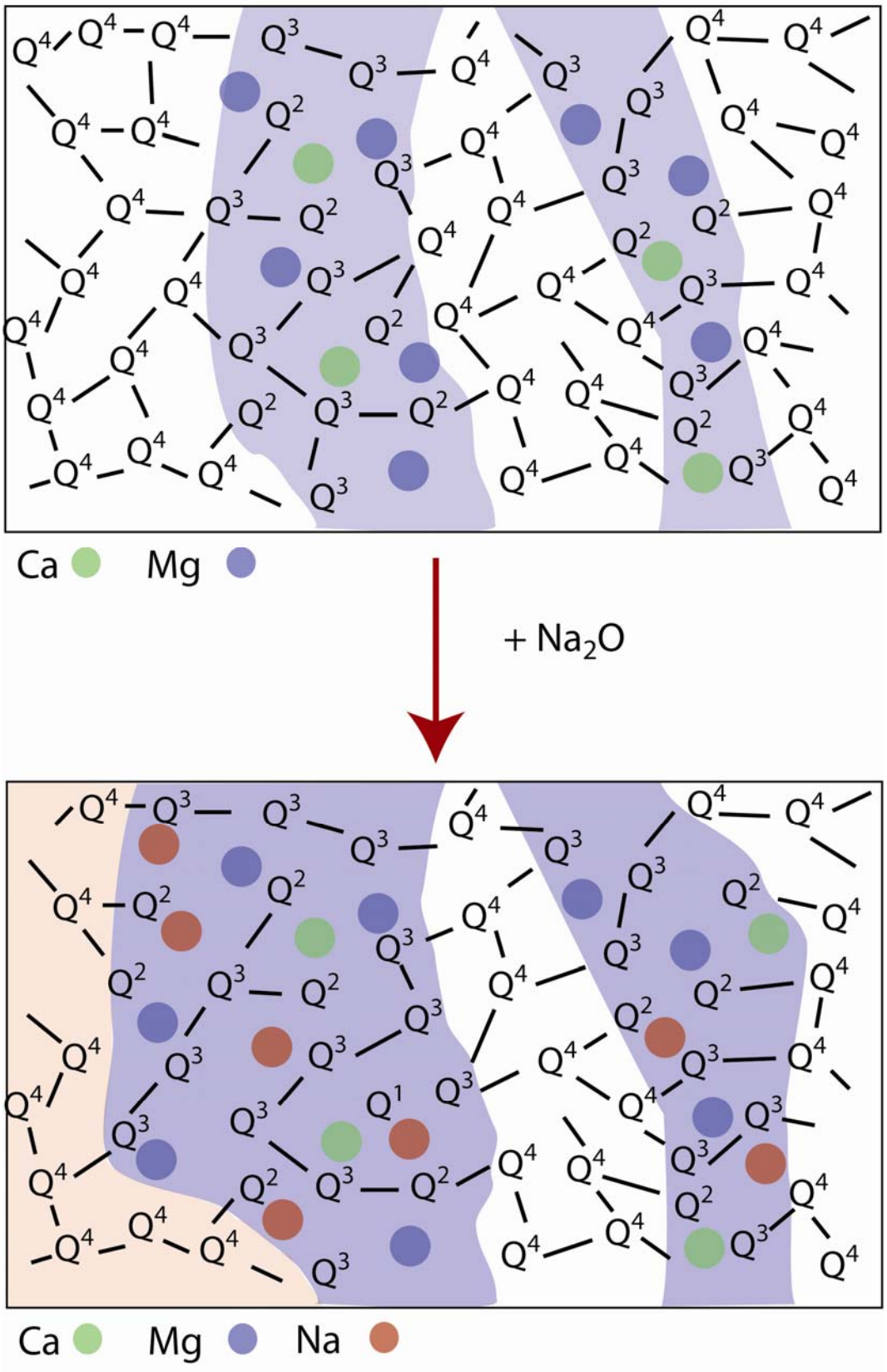


Figure V.20 : Schéma bi-dimensionnel d'un réseau silicaté ; modèle MRN-modifié. La zone blanche correspond au sous-reseau « polymérisé », essentiellement constitué d'espèces Q^4. La zone bleue correspond au sous-reseau « dépolymérisé », constitué d'espèces Q^3, Q^2, Q^1, Q^0 ; et organisé sous forme de canaux.

Références bibliographiques

Allwardt, J. R. and Stebbins, J. F., 2004. Ca-Mg and K-Mg mixing around non-bridging O atoms in silicate glasses: An investigation using 17O MAS and 3QMAS NMR. *Amer. Mineral.* 89, 777-784.

Allwardt J. R., Poe B. T., and Stebbins J. F. , 2005, The effect of fictive temperature on Al coordination in high-pressure (10 GPa) sodium aluminosilicate glasses. American Mineralogist 90(8-9), 1453-1457.

Amatatsu, M., Stuts, V., and Gudenau, H. W., 1985. Evaporation and absorption rate of potassium through blast-furnace slag. *Transactions ISIJ* 25, 949-952.

Bergman, A., 1989. New model on K_2O solubility in blast-furnace slags. *Steel Research* 60, 383-386.

Borisov, A. A., 2008. Experimental investigation of K and Na partitioning between miscible liquids. *Petrology* 16, 552-564.

Bottinga, Y. and Weill, D. F., 1972. The viscosity of magmatic silicate liquids : a model for calculation. *American Journal of Sciences* 272, 438-475.

Cormier, L., Ghaleb, D., Neuville, D. R., Delaye, J.-M., and Calas, G., 2003. Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses: A computer simulation study. *J.Non-Cryst.Solids* 332, 255-270.

Cormier, L. and Neuville, D. R., 2004. Ca and Na environments in Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2 glasses: Influence of cation mixing and cation-network interactions. *Chem. Geol.* 213, 103-113.

Domine, F. and Piriou, B., 1986. Raman spectroscopic study of the SiO_2-Al_2O_3-K_2O vitreous system : Distribution of silicon second neighbors. *Am. Mineral.* 71, 38-50.

Duffy, J. A. and Ingram, M. D., 1971. Establishment of an optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses. *Journal of the American Chemical Society* 93, 6448-6454.

Duffy, J. A., 2004. Relationship between optical basicity and thermochemistry of silicates. *Journal of physical chemestry B* 108, 7641-7645.

Engelhardt, G., Nofz, M., Forkel, K., Wihsmann, F. G., Magi, M., Samoson, A., and Lippmaa, E., 1985. Structural study of calcium aluminosilicate glasses by high resolution solid state ^{29}Si and ^{27}Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance. *Phys. Chem. Glasses* 26, 157-165.

Gaskell, D. R., 1989. Optical Basicity and the Thermodynamic Properties of Slags. *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy* 20, 113-118.

Gaskell, P. H., Eckersley, M. C., Barnes, A. C., and Chieux, P., 1991. Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass. *Nature* 350, 675-677.

Ghiorso, M. S. and Carmichael, I. S. E., 1985. Chemical mass transfer in magmatic processes - II. Applications in equilibrium crystallization, fractionation and assimilation. *Contrib. Mineral. Petrol.* 90, 121-141.

Giordano, D., Russell, J. K., and Dingwell, D. B., 2008. Viscosity of magmatic liquids: A model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 271, 123-134.

Greaves, G. N., 1985. EXAFS and the structure of glasses. *J. non-Cryst. Solids* 71, 203-217.

Greaves, G. N., Fontaine, A., Lagarde, P., Raoux, D., and Gurman, S. J., 1981. Local structure of silicate glasses. *Nature* 293, 611-616.

Greaves G. N. and Ngai K. L. , 1995, Relating the Atomic-Structure of Aluminosilicate Glasses to Their Ionic Transport-Properties. Journal of Non-Crystalline Solids 193, 405-410.

Guignard, M. and Cormier, L., 2008. Environments of Mg and Al in MgO-Al_2O_3-SiO_2 glasses: A 7-903.

Hess, P. C. and Wood, M. I., 1980. Aluminum coordination in metaaluminous and peralkaline silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* 81, 103-112.

Hess P.C., 1995. Thermodynamic mixing properties and the structure of silicates melts. *Structure, dynamics ans Properties of Silicate Melts; Mineralogical Society of America.*, 121-143.

Hui, H. and Zhang, Y., 2007. Toward a general viscosity equation for natural anhydrous and hydrous silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 403-416.

Kelsey, K. E., Allwardt, J. R., and Stebbins, J. F., 2008. Ca-Mg mixing in aluminosilicate glasses: An investigation using ^{17}O MAS and 3QMAS and ^{27}Al MAS NMR. *J.Non-Cryst.Solids* 354, 4644-4653.

Lee, S. K. , 2005. Microscopic origins of macroscopic properties of silicates melts and glasses at ambient and high pressure: Implication for melt generation and dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3695-3710.

Lee, S. K. and Stebbins, J. F., 2003. The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses: A high-field Na-23 MAS and 3Q MAS NMR study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1699-1709.

Lee, S. K. and Stebbins, J. F., 2003. Nature of cation mixing and ordering in Na-Ca silicate glasses and melts. *J Phys Chem B* 107, 3141-3148.

Lee, S. K., Cody, G. D., and Mysen, B. O., 2005. Structure and the extent of disorder in quaternary (Ca-Mg and Ca-Na) aluminosilicate glasses and melts. *Amer. Mineral.* 90, 1393-1401.

Lee, S. K. and Sung, S., 2008. The effect of network-modifying cations on the structure and disorder in peralkaline Ca-Na aluminosilicate glasses: O-17 3QMAS NMR study. *Chem. Geol.* 256, 325-332.

Lee, S. K. and Stebbins, J. F., 2009. Effects of the degree of polymerization on the structure of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts: An 17O NMR study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1109-1119.

Libourel, G., Geiger, C. A., Merwin, L., and Sebald, A., 1992. ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR spectroscopy of glasses in the system $CaSiO_3$-$MgSiO_3$-Al_2O_3. *Chem. Geol.* 96, 387-397.

McMillan P., Piriou B., and Navrotsky A., 1982, A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46(11), 2021-2037.

Merzbacher, C. I., Sherriff, B. L., Hartman, J. S., and White, W. B., 1990. A high resolution 29Si and ^{27}Al NMR study of alkaline earth aluminosilicate glasses. *J.Non-Cryst.Solids* 194-206.

Mueller, M., Willenborg, W., Hilpert, K., and Singheiser, L., 2004. Structural dependence of alkali oxide activity in coal ash slags*VII International Conference on Molten slags, fluxes & salts*. The South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, South Africa.

Murdoch, J. B., Stebbins, J. F., and Carmichael, I. S. E., 1985. High resolution ^{29}Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses : the effect of network modifying cations. *Amer. Mineral.* 70, 332-343.

Mysen, B. O., D.Virgo, and Seifert, F. A., 1982. The structure of silicate melts : Implications for chemical and physical properties of natural magma. *Reviews of Geophysics and Space Physics* 20, 353-383.

Mysen, B. and Richet, P., 2005. Properties and Structure Development in Geochemestry. *Elsevier*.

Mysen, B. O. and Toplis, M. J., 2007. Structural behavior of Al3+ in peralkaline, metaluminous, and peraluminous silicate melts and glasses at ambient pressure. *Amer. Mineral.* 92, 933-946.

Navrotsky, A., 1995. Energetics of silicate melts. *Structure, dynamics ans Properties of Siliacte Melts; Mineralogical Society of America.*, 121-143.

Navrotsky, A., Geisinger, K. L., McMillan, P., and Gibbs, G. V., 1985. The tetrahedral framework in glasses and melts-Inferences from molecular orbital calculations and implications for structur, thermodynamics and physical properties. *Phys. Chem. Minerals* 11, 284-298.

Neuville, D. R., Cormier, L., and Massiot, D., 2006. Al coordination and speciation in calcium

aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. *Chem. Geol.* 229, 173-185.

Neuville, D. R., Cormier, L., Montouillout, V., Florian, P., Millot, F., Rifflet, J. C., and Massiot, D., 2008. Structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses: ^{27}Al NMR and Raman spectroscopy investigations. *Am. Min.* 93, 1721-1731.

Oestrike, R. and Kirkpatrick, R. J., 1988. ^{27}Al and ^{29}Si MASS NMR spectroscopy of glasses in the system anorthite-diopside-forsterite. *Am. Min.* 73, 534-546.

O'Neill, H. S. C., 2005. A method for controlling alkali-metal oxide activities in one-atmosphere experiments and its application to measuring the relative activity coefficients of $NaO_{0.5}$ in silicate melts. *Amer. Mineral.* 90, 497-501.

Pak, J. J., Ito, K., and Fruehan, F. J., 1989. Activities of Na_2O in CaO-based slags used for dephosphorization of steel. *ISIJ International* 29, 318-323.

Poe B. T., McMillan P. F., Coté B., Massiot D., and Coutures J.-P. , 1992, SiO_2-Al_2O_3 liquids: In-situ study by high-temperature 27Al NMR spectroscopy and molecular dynamics simulation. Journal of Physical Chemistry 96(21), 8220-8224.

Rego, D. N., Sigworth, G. K., and Philbrook, W. O., 1988. Thermodynamic activity of Na_2O in Na_2O-CaO-SiO_2, Na_2O-MgO-SiO_2 and Na_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3 melts at 1400°C. *Metallurgical Transactions* 19B, 655-661.

Richet, P. and Bottinga, Y., 1995. Rheology and configurational entropy of silicate melts. In: Stebbins, J. F., MacMillan, P. F., and Dingwell, D. B. Eds.), *Structure, dynamics and properties of silicate melts*. Mineralogical Society of America.

Roy B. N. and Navrotsky A. 1984 Thermochemistry of charge-coupled substitutions in silicate glasses: the systems Mn+/n AlO_2-SiO_2 (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb). Journal of the American Ceramic Society 67(9), 606-610.

Sato, R. K., McMillan, P. F., Dennison, P., and Dupree, R., 1991. High-Resolution Al-27 and Si-29 Mas Nmr Investigation of SiO_2-Al_2O_3 Glasses. *Journal of Physical Chemistry* 95, 4483-4489.

Sato, R. K., McMillan, P. F., Dennison, P., and Dupree, R., 1991. A Structural Investigation of High Alumina Glasses in the Cao-Al2o3-Sio2 System Via Raman and Magic Angle Spinning Nuclear-Magnetic-Resonance Spectroscopy. *Phys. Chem. Glasses* 32, 149-156.

Sen S. and Youngman R. E., 2004, High-resolution multinuclear NMR structural study of binary aluminosilicate and other related glasses. *Journal of Physical Chemistry B* 108(23), 7557-7564.

Solvang, M., Yue, Y., and Jensen, S. L., 2004. The effects of Mg-Ca and Fe-Mg substitution on rheological and thermodynamic properties of aluminosilicate melts. *J.Non-Cryst.Solids* 345-346, 782-786.

Stebbins, J. F., 1995. Dynamics and structure of silicate and oxide melts: nuclear magnetic resonance study. *Structure, dynamics ans Properties of Siliacte Melts; Mineralogical Society of America.*, 191-246.

Sun, K 1948, A scale of acidity and basicity in glass, *Glass industry,* pp. 73-74

Taylor M. & G.E.Brown-Jr (1979a). Structure of mineral glasses -I.The feldpar glasses $NaAlSi_3O_8$, $KAlSi_3O_8$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 43, p. 61-75.

Taylor M. & G.E.Brown-Jr (1979b). Structure of mineral glasses -II.The SiO_2-$NaAlSiO_4$ join. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 43, p. 1467-1473.

Toplis M. J., Kohn S. C., Smith M. E., and Poplett I. J. F. ; 2000, Fivefold-coordinated aluminum in tectosilicate glasses observed by triple quantum MAS NMR. *American Mineralogist* 85(10), 1556-1560.

Toplis, M. J., Dingwell, D. B., Hess, K.-U., and Lenci, T., 1997. Viscosity, fragility and configurational entropy of melts along the join SiO2-NaAlSiO4. *Amer. Mineral.* 82, 979-990.

Toplis, M. J., Dingwell, D. B., and Lenci, T., 1997. Peraluminous viscosity maxima in Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 liquids : the role of triclusters in tectosilicate melts. *Geochim. et Cosmochim.*

Acta 61, 2605-2612.

Willenborg, W., 2003. Untersuchungen zur Alkalireinigung von Heißgasen für Anlagen mit Kohlenstaub-druckfeuerung, Forschungszentrum Jülich.

Willenborg, W., Muller, M., and Hilpert, K., 2006. Alkali removal at about 1400 °C for the pressurized pulverized coal combustion combined cycle. 1. Thermodynamics and concept. *Energy Fuels* 20, 2593-2598.

Witthohn, A., 1999. Freisetzung von Alkalien aus Kohlen und Kohlenaschen, Forschungszentrum Jülich.

Witthohn, A., Oeltjen, L., and Hilpert, K., 1998. Release and sorption of alkali metals in coal conversion. *ASME Fuels Combust Technol Div Publ FACT* 22, 161-168.

Wood, M. I. and Hess, P. C., 1980. The structural role of Al_2O_3 and TiO_2 in immiscible silicate liquids in the system SiO_2-MgO-CaO-FeO-TiO_2-Al_2O_3. *Contrib. Mineral. Petrol.* 72, 319-328.

CHAPITRE VI : APPLICATIONS COSMOCHIMIQUES, MAGMATIQUES ET SIDERURGIQUES

Le protocole expérimental développé au cours de cette thèse nous a permis d'établir une base de données cohérente sur le comportement du sodium dans le système silicate liquide - gaz, principalement sa solubilité dans les silicates du système CMAS, et la dépendance de cette solubilité à la composition du liquide silicaté et à la pression partielle en sodium. Ceci a permis l'élaboration de "modèles" pour la solubilité en sodium. Ces résultats ont des applications dans de nombreux domaines de recherche, et nous présentons dans ce chapitre quelques applications concernant la cosmochimie, la sidérurgie et la magmatologie.

VI.1. Exemple d'applications en cosmochimie et sidérurgie

VI.1.1 Distribution du sodium dans les objets primitifs du système solaire (chondres)

L'étude des météorites nous apporte des indications sur l'histoire précoce de la nébuleuse protosolaire. En effet, certains objets ont été formés dans les tous premiers stades de cette histoire. Les chondrites font partie des roches les plus primitives de notre système solaire. Elles contiennent du métal, des sulfures, des inclusions réfractaires (CAI), une matrice silicatée et des chondres. Les chondres sont des billes de silicates ferromagnésiens présentant une origine ignée. Ils sont composés majoritairement d'olivines et/ou de pyroxènes, d'une mésostase vitreuse qui peut contenir des cristaux de trempe, et parfois du fer métal. Ces objets ont été formés à haute température dans la nébuleuse protosolaire avant leur incorporation dans le corps-parent des chondrites, il y a 4.56 Ga. L'environnement nébulaire est une atmosphère riche en H_2 ; mais des variations locales de fugacité en oxygène semblent exister. Les chondres témoignent des évènements qui les ont affectés pendant ou après leur formation. Il peut s'agir de processus primaires lors de leur formation dans la nébuleuse protosolaire (condensation, volatilisation, cristallisation, oxydoréduction etc) ; ou de processus secondaires tels que l'altération aqueuse ou le métamorphisme dans leur corps-parents. Ainsi, l'étude des chondres des chondrites les plus primitives (Grossman et *al.*, 2002) et les moins affectées par l'évolution dans les corps-parents, permet de mieux comprendre les conditions dans lesquels les chondres se sont formés au sein de la nébuleuse. Ici nous avons travaillé sur la météorite de Semarkona qui est, dans la classification des météorites, une chondrite de type LL3.0 indiquant son faible taux d'altération et de métamorphisme. Il n'est donc pas étonnant qu'il s'agisse d'une des météorites les plus utilisées dans la littérature pour appréhender les processus nébulaires.

Les chondres sont classés d'ordinaire par rapport à leur teneur en FeO (McSween, 1977). On distingue deux types de chondres exprimant des conditions d'oxydo-réduction de formation très différentes:

-Type I : à olivines forstéritiques, avec des billes de fer métal et une mésostase pauvre en fer, où le fer est principalement exprimé sous la forme fer métal.

-Type II : à olivines plus fayalitiques, avec une phase vitreuse plus riche en oxyde de fer (Fe^{2+}).

Chacun de ces groupes est divisé suivant la proportion d'olivine et de pyroxène (tableau VI.1). Les textures des chondres sont définies en fonction de la forme et de la nature des cristaux (olivine et orthopyroxène) et de leur taille.

TYPE	SOUS-TYPE
I : pauvre en FeO, olivine Fa<10	IA : olivine>80% IAB : intermédiaire IB : pyroxène >80%
II : riche en FeO, olivine Fa>10	IIA : olivine>80% IIAB : intermédiaire IIB: pyroxène>80%

Tableau VI.1 : classification type des chondres

Pour les chondres porphyriques, les chondres sont définis suivant la teneur en olivine et pyroxène : chondre de type PO (porphyric olivine), chondre de type PP (porphyric pyroxène), chondre de type POP (porphyric olivine and pyroxène). Le tableau VI.2 synthétise les analyses globales effectuées sur chaque type de chondres par Jones et al. (1989, 1990, 1994, 1996) sur la météorite primitive Semarkona (LL3.0) et présente les variations chimiques observées entre les différents types de chondres. Les éléments comme le silicium et le magnésium montrent une grande variabilité dans leur concentration totale, en revanche le sodium par exemple présente des concentrations relativement faibles.

	I PO		I POP		I PP		II PO		II PP	
	pds%	σ	pds%	σ	pds%	σ	pds%	σ	pds%	σ
SiO_2	44.81	*3.21*	56.4	*1.56*	57.87	*1.07*	45.08	*2.13*	54.37	*4.27*
TiO_2	0.19	*0.08*	0.11	*0.03*	0.11	*0.03*	<0.11	*0.02*	0.13	*0.07*
Al_2O_3	3.9	*1.17*	2.38	*0.83*	2.37	*0.67*	2.68	*0.57*	3.5	*1.76*
Cr_2O_3	0.44	*0.3*	0.58	*0.07*	0.59	*0.05*	0.51	*0.07*	0.53	*0.08*
FeO	1.3	*0.85*	3.37	*1.69*	2.77	*1.44*	14.85	*1.76*	10.08	*3*
MnO	0.12	*0.08*	0.36	*0.1*	0.28	*0.03*	0.39	*0.05*	0.45	*0.12*
MgO	40.68	*3.64*	33.88	*2.67*	33.37	*2.78*	31.26	*2.88*	26.52	*8.49*
CaO	3.5	*1.24*	1.73	*0.68*	1.73	*0.84*	1.89	*0.31*	2.15	*1.2*
Na_2O	0.52	*0.59*	0.56	*0.25*	0.46	*0.23*	1.65	*0.37*	1.32	*0.92*
K_2O	0.07	*0.06*	0.06	*0.03*	0.05	*0.02*	0.17	*0.07*	0.19	*0.11*
P_2O_5							0.34	*0.3*	0.18	

Tableau VI.2 : Compositions moyennes des différents types de chondres dans la météorite de Semarkona ; d'après Jones et *al.* : Jones, 1990, 1994, 1996 ; Jones et Scott, 1989)

La mésostase des chondres est le plus souvent enrichies en alcalins, avec des concentrations allant jusqu'à 13wt% Na_2O (Grossman et *al.,* 2002; Libourel et *al.*, 2003 ; Borisov et *al*., 2008 ; Kropf, 2009). Matsunami et al. (1993), Nagahara et al. (1999), Libourel et al. (2002, 2006), puis Nagahara et al. (2008) ont montré la présence dans la mésostase de plusieurs chondres, de gradients chimiques concernant particulièrement les éléments les plus volatils (Na, Fe, Si). Par ailleurs, Libourel et *al.* (2003) ont montré le lien fort entre teneur en SiO_2 et teneur en Na_2O (figure VI.1). Cette figure montre d'une part une très grande hétérogénéité de chondres à chondres, mais également dans un même chondre (CH7-Semarkona).

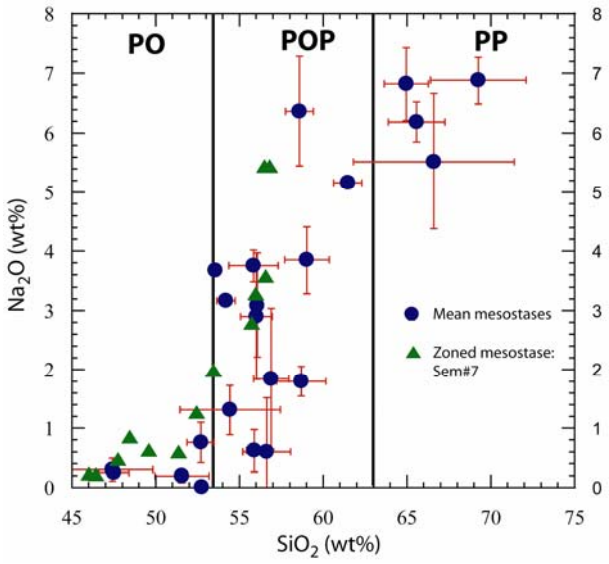
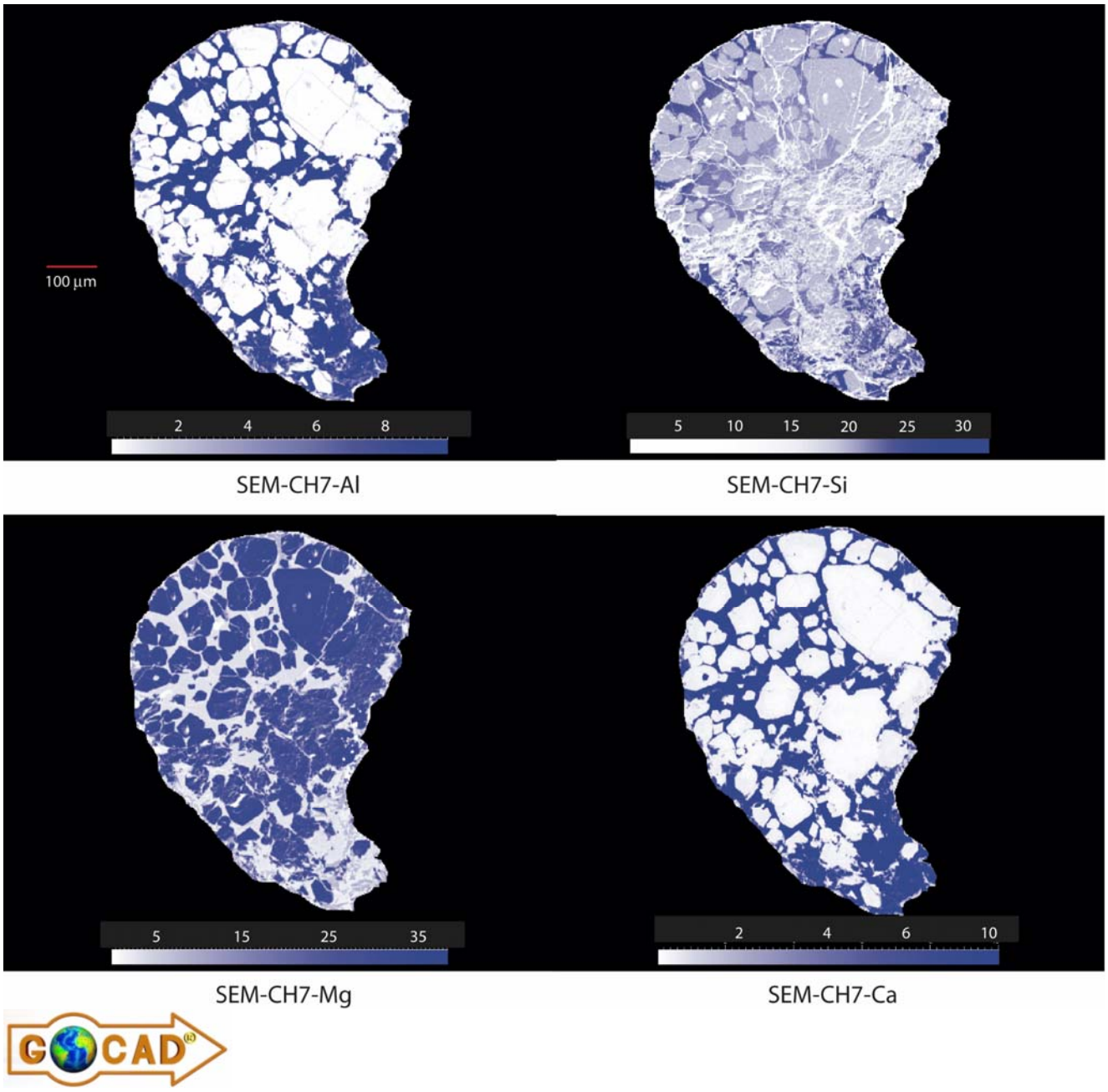


Figure VI.1 : Composition du verre de la mésostase de chondres de Semarkona (d'après Libourel et *al.*, 2003)

Au cours de cette étude, nous avons réalisé avec J. Villeneuve (thèse en cours, CRPG) une cartographie des éléments majeurs et des alcalins présents dans un chondre (Ch7) de Semarkona, à l'aide du logiciel Gocad[@]. Les résultats sont présentés dans la figure VI.2. Dans cette figure, il est important de noter le fort gradient en Na_2O et en K_2O, essentiellement présent en périphérie, associé avec un gradient plus faible en SiO_2. La rétention des alcalins et leur hétérogénéité dans la mésostase reste un problème majeur pour comprendre la formation des chondres.



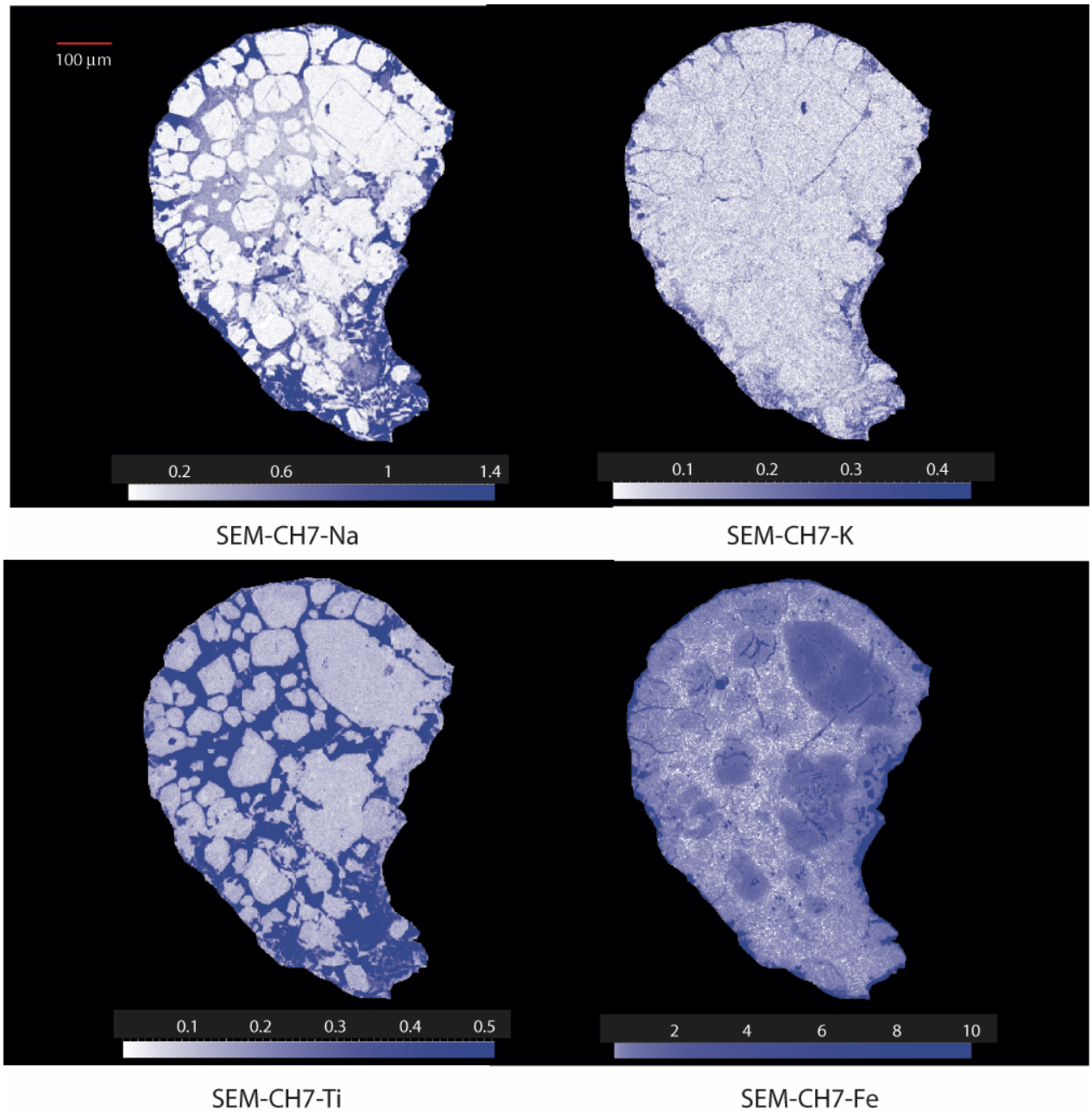


Figure VI.2 : Distribution des éléments Al, Si, Mg, Ca, Ti, Fe, Na, et K du chondre CH7 de la météorite Semarkona. Les concentrations croissantes (données en wt%) des éléments sont représentées par les dégradés de bleu. Certains éléments (Ca, Mg, Ti) ne présentent pas de gradient. D'autres (Fe, K, Al) sont essentiellement enrichis en périphérie. Enfin Si et Na présentent un gradient fort depuis la bordure vers le coeur du chondre.

À cause du caractère volatil des alcalins, contraindre les teneurs en alcalins dans les chondres peut permettre de mieux comprendre les processus de hautes températures s'étant déroulés dans la nébuleuse protosolaire. Or, lors de la fusion, les alcalins auraient dû s'évaporer, alors que les chondres sont relativement riches en Na et K (Grossman et Wasson, 1983; Hewins, 1991). Un chauffage très rapide proche du liquidus (flash-heating), avec un refroidissement tout aussi rapide permet d'expliquer ces teneurs (Wood, 1988; Hewins, 1991; Yu et al., 1998) ainsi que l'absence de

fractionnements isotopiques pour les éléments tels que le Fe ou le K observés dans les chondres (Alexander et *al.,* 2000, 2005 ; Jones et *al., 2005).* Cependant ce modèle est très discuté (Yu et *al.*, 1995; Hewins et *al.*, 2005 ; Libourel et *al.*, 2002, 2006). Les compositions des chondres de type II, riches en volatils, sont impossibles à expliquer par une fusion dans une nébuleuse canonique (Hewins, 1998). Même avec un épisode de chauffe bref, les teneurs en alcalins ne pourraient êtres préservées que sous de hautes pressions totales et des pressions partielles d'oxygène et/ou d'alcalins élevées (Lewis et *al.*, 1993; Ebel et Grossman, 1998; Hewins et *al.*, 2005 ; Jones et *al.*, 2005 ; Alexander et *al.*, 2008; Borisov et al, 2008). L'interaction des chondres avec le gaz environnant peut également expliquer ces concentrations en alcalins (Lewis et *al.*, 1993; Nagahara et *al.*, 1999; Georges et *al.*, 1999 et 2000, Libourel et *al.*, 2006) avec un temps de chauffage plus long dans des atmosphères riches en gaz. Ebel et Grossman (1998), Ebel (2000) ont montré qu'un enrichissement local en poussières 500 fois supérieur à celui de la nébuleuse canonique, voir 10000 fois (Alexander et al., 08) , est nécessaire pour stabiliser Na aux teneurs observées dans les chondres.

Ebel et Grossman (2000) , Alexander et Grossman (2005) propose que le Na se soit évaporé à haute température puis condensé. Libourel et *al.* (2003) proposent que le sodium soit entré lors de la formation des chondres à partir du gaz de la nébuleuse, comme l'atteste les teneurs en Na des clinopyroxènes de trempe présent dans la mésostase des chondres. Enfin Grossman et *al.* (2002) proposent une répartition du sodium due à une hydratation durant l'altération aqueuse dans le corps parent. Nagahara et *al.* (2008) se sont quant à eux, intéressés à l'étude de la répartition du sodium dans des chondres alumineux. Pour ces auteurs, l'ajout tardif de SiO_2 et de Na_2O a provoqué la cristallisation des olivines, et les profils en SiO_2 s'expliquent par l'ajout par phase vapeur de SiO_2, suggérant ainsi l'existence d'une évolution en système ouvert. Le Na se condense uniquement en surface et le long de fractures, sans modifier les distributions à l'intérieur du chondre. On le voit avec ce bref aperçu bibliographique, il n'y a pas de consensus à l'heure actuelle sur l'origine des alcalins dans les chondres, ni d'ailleurs sur la formation de ces objets ignés. Le modèle classique, en système fermé, invoque une formation des chondres à partir de poussières agglomérées qui auraient été chauffées et (partiellement) fondues par une élévation soudaine de la température dans la nébuleuse (onde de choc?) suivi par un refroidissement plus ou moins rapide donnant la minéralogie et la texture observée dans les chondres. Une alternative (système ouvert) consiste à invoquer une interaction à haute température de la mésostase liquide du chondre avec le gaz de la nébuleuse protosolaire. Dans ce modèle, la composition des chondres serait héritée de l'interaction avec le gaz, et non dictée exclusivement par la nature des précurseurs comme dans le modèle en système fermé.

Au vu des données sur les chondres, et par analogie avec les résultats obtenus au cours de ce travail, on peut se demander s'il est possible de déterminer la PNa dans la nébuleuse protosolaire. Malgré l'abondance des travaux sur les chondres, aucun consensus ne permet d'expliquer correctement distribution du sodium dans les chondres, ni pourquoi la quantité de sodium est la plus importante pour des teneurs en SiO_2 plus élevées (Libourel et *al.*, 2003, 2006). Or, au cours de cette étude, nous avons montré que la solubilité du sodium était fortement dépendante de la composition du liquide et de son état de polymérisation, et modélisé cette solubilité en fonction de la basicité optique du liquide.

Dès lors, nous avons donc déterminé la basicité optique de la mésostase de quelques chondres de type I (figure VI.1), connaissant la composition (annexe 11), à laquelle, on a soustrait les volatils, puis le liquide est pondéré a 100% pour le calcul de la basicité optique (figure VI.3).

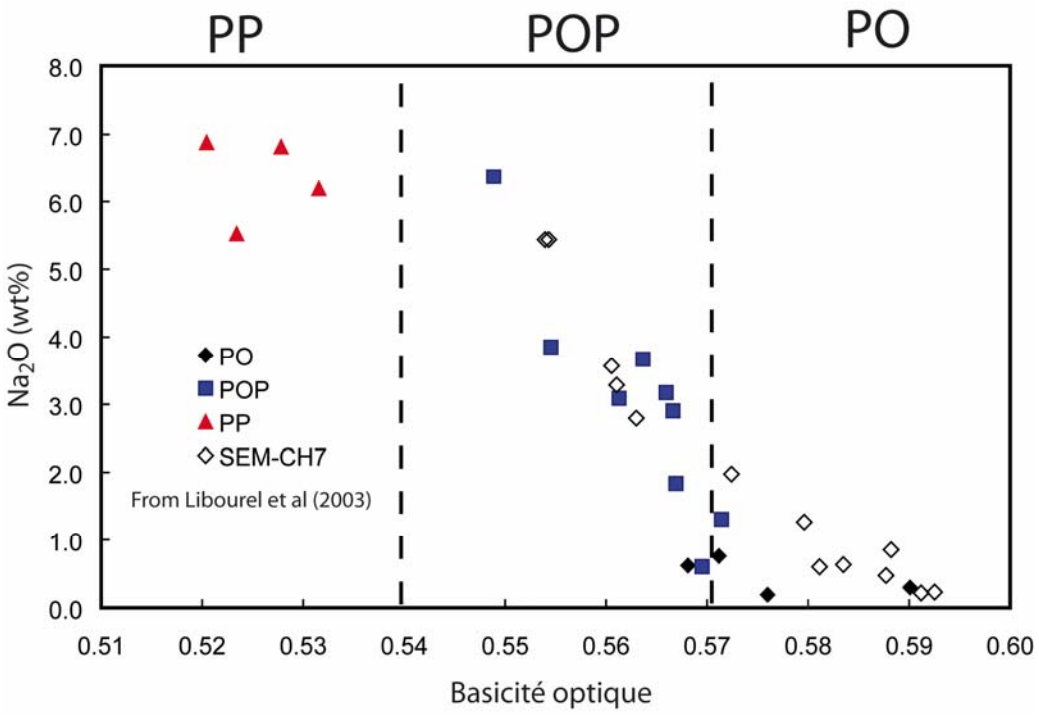


Figure VI.3 : Teneur en Na_2O (wt%) de la mésostase de différents types de chondres de Semarkona, en fonction de la basicité optique de leur mésostase sans Na.

Dans cette figure, on observe que la teneur en sodium diminue lorsque la basicité optique du liquide augmente, comme pour nos expériences, avec une relation de type linéaire. Les différentes familles de chondres sont bien visibles, en particulier les PP qui ont des teneurs en sodium importantes, et les chondres PO avec des teneurs faibles. Comme pour les résultats des chapitres précédents, la teneur en alcalins est plus importante dans les liquides riches en SiO_2: ici les chondres de type PP. La composition du liquide influence donc la répartition du Na dans la

mésostase des chondres. Une mésostase plus riche en SiO_2 aura une concentration en alcalins plus importante et les zonations en sodium, ou en K et Rb (Grossman et *al.*, 2002), peuvent simplement s'expliquer par un contrôle par l'état de polymérisation du liquide.

Si l'on considère un équilibre entre les chondres et le milieu environnant (Sears et *al.*, 1996, Nagahara et *al.*, 1999, 2008, Libourel et *al.*, 2003, 2006), il doit être possible de déterminer la PNa nécessaire pour expliquer les teneurs en sodium mesurées. À partir des mesures dans des chondres de type I de Semarkona (Libourel et *al.*, 2003, 2006), J. Villeneuve (thèse en cours, CRPG), cette étude et de données de la littérature (Grossman et *al*. 2002 ; Nagahara et *al*., 2008) (voir annexe 11 et 12)), nous avons reporté dans la figure VI.4 la teneur en Na_2O mesurée en fonction de la basicité optique de la mésostase sans volatils. Cette basicité optique est calculable pour des liquides complexes, y compris pour les liquides riches en fer (annexe 1).

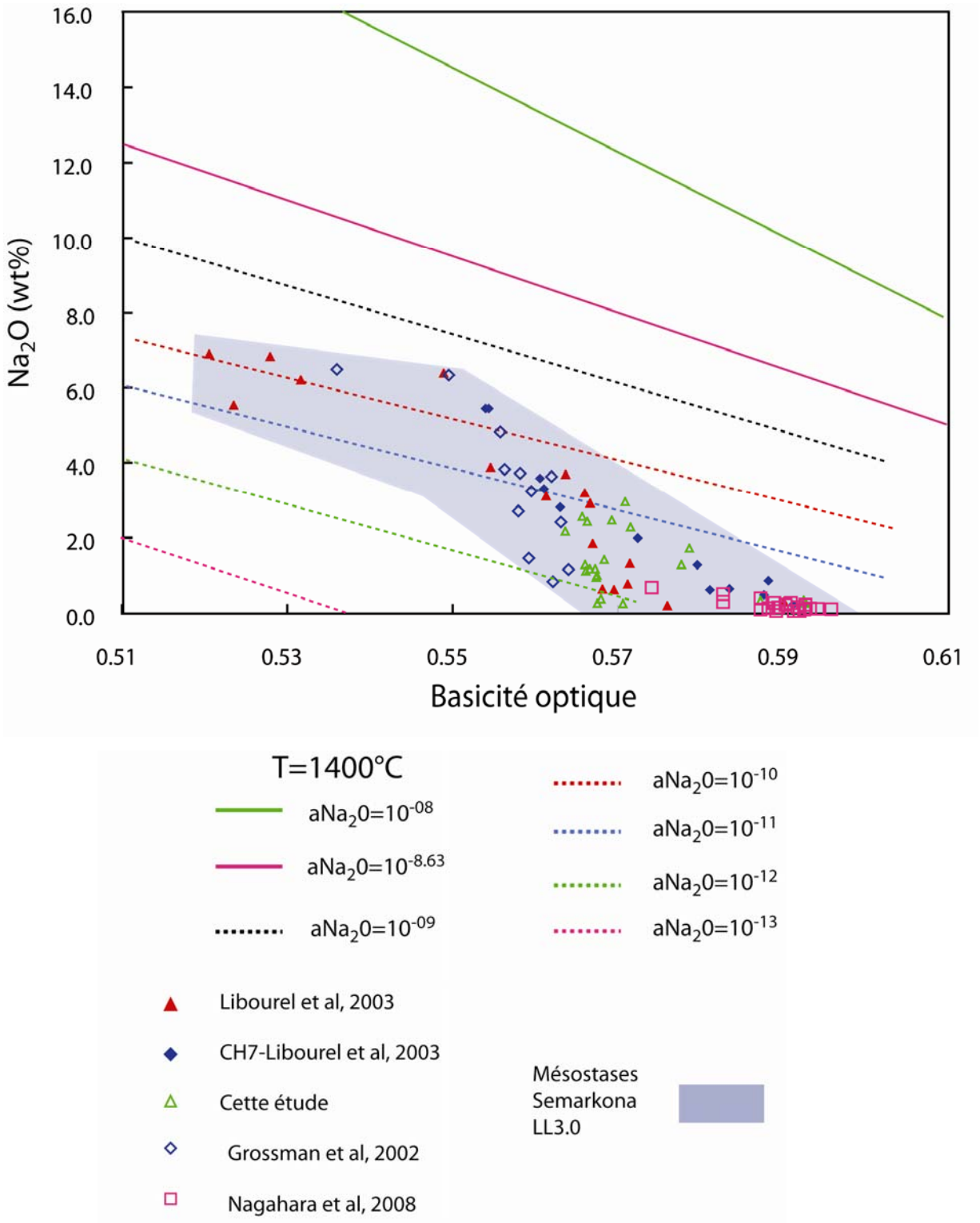


Figure VI.4 : Teneurs en Na_2O (wt%) de la mésostase de chondres de type I de Semarkona (provenant de cette étude, Grossman et *al*, 2002 ; Libourel et *al*, 2003 ; Nagahara et *al*, 2008), reportées dans les abaques teneur en Na_2O-basicité optique des liquides sans volatils.

Dans cette figure, on observe que globalement la teneur en sodium diminue lorsque la basicité optique du liquide augmente. Néanmoins on observe une certaine hétérogénéité. En effet, par exemple, pour une basicité optique de 0,57, la teneur en Na_2O varie entre 0,2 et 4 wt%. Si l'on

considère que l'entrée de Na à haute température par condensation depuis la phase vapeur est un processus plausible, par analogie avec nos expériences, il est possible de déterminer l'activité en Na_2O, à 1400°C, de la mésostase des chondres. Pour représenter les données obtenues, nous avons reporté une zone bleue dans la figure VI.4, qui couvre une activité variant entre 10^{-12} et 5.10^{-10} atm. Ainsi, si l'on suppose un équilibre à 1400°C, pour expliquer les hétérogénéités de la teneur en sodium, nous pouvons proposer des hétérogénéités de la PNa en équilibre avec les chondres de Semarkona.

Plusieurs études ont porté sur la gamme de fO_2 possible dans la nébuleuse protosolaire. A titre d'exemple pour cette thèse, nous garderons les données de Sears et *al* (1996), reprises par Georges et *al* (2000). Ces auteurs proposent une fO_2 pour les chondres de type I comprise entre 10^{-16} et 10^{-13} et pour les chondres de type II, une fO_2 comprise entre 10^{-11} et 10^{-8} atm. En accord avec les travaux de la littérature, nous considérons que l'échange du sodium est contrôlé par la réaction:

$$Na_2O\ (\text{mesostase}) \leftrightarrow 2Na\ (\text{gaz}) + 1/2\ O_2\ (\text{gaz}) \qquad \text{(VI.1)}$$

et sa constante d'équilibre :

$$K_{eq} = PNa^2_{(gaz)}.PO_2^{1/2}{}_{(gaz)} / aNa_2O_{(mesostase)} \qquad \text{(VI.2)}$$

Ainsi, comme pour nos expériences, nous somme en mesure de déterminer la PNa en équilibre avec la mésostase des chondres de Sermarkona, si l'on considère un équilibre à 1400°C, avec une constante de réaction de $1{,}12.10^{-4}$ (voir chapitre IV). Alors la gamme de PNa proposée pour un équilibre avec les chondres de type I de Semarkona est de : $10^{-5} < PNa\ (atm) < 10^{-3}$, à 1 atm. Sachant que pour la nébuleuse protosolaire, la pression totale (Ptot) est de 10^{-3} atm (nebuleuse dominé par H_2), alors la gamme proposée est : 10^{-8} atm < PNa < 10^{-6} atm.

La répartition du sodium dans la mésostase, va se faire simplement et rapidement par diffusion (Cable, 1975; Crank, 1975 ; Tsuchiyama et *al*, 1981; Jambon, 1982 ; Terry & Asjadi, 1994 ; Pedone et *al.*, 2008) et suivant la composition du liquide. Or comme nous avons pu le voir dans la figure VI.2, il peut exister des gradients importants en sodium dans la mésostase des chondres. Il semble donc qu'il existe un autre processus contrôlant l'entrée de sodium.

Plusieurs études suggèrent l'entrée de SiO_2 par phase vapeur dans les chondres (Tissandier, 2002, Tissandier et *al.*, 2002, Libourel et *al.*, 2006), suivant l'équation:

$$SiO_{(gaz)} + 0.5\ O_{2(gas)} = SiO_{2(liquide)} \qquad \text{(VI.3)}$$

Cette entrée va induire une augmentation de l'activité en SiO_2, et donc une hausse des liaisons Si-O-Si. Par ailleurs, contrairement à Na_2O, SiO_2 diffuse à une vitesse très limitée dans un liquide silicaté ($D \approx 10^{-13}$-10^{-14} $m.s^{-2}$, Crank, 1975 ; Tissandier, 2002 ; Tissandier et *al.*, 2002), ce

qui induit un gradient depuis le bord vers le cœur du chondres (figure VI.2), i.e. une polymérisation plus importante de la mésostase en bordure. En considérant l'entrée synchrone de SiO et de Na_2O depuis la phase vapeur, nous pouvons proposer que la distribution du sodium est contrôlée par la diffusion du SiO_2. Ainsi les hétérogénéités de teneur en Na_2O peuvent également s'expliquer par une PNa constante, de l'ordre de 10^{-7} atm et une PSiO variable (Tissandier et *al*, 2002), et à $P_{tot}=10^{-3}$ et T=1400°C.

Par ailleurs, comme pour la météorite Semarkona, nous avons déterminé la basicité optique de la mésostase sans volatils de chondres de type I provenant de chondrites carbonées:

i) chondrites carbonées de type CR (El Djouf 001 ; GRA95229, QUE94411, PCA91082) décrites par Krot et *al.* (2002), Libourel et *al.* (2006) et communication de Guy Libourel;

ii) chondrites à enstatites de type EH3 (SAH97096 et SAH97123, communication personnel de G. Libourel).

Toutes ces données sont récapitulées dans l'annexe 11. Dans la figure VI.5, les teneurs en Na sont données en fonction de la basicité optique de la mésostase sans éléments volatils. Nous avons également représenté le " domaine de Semarkona" dans cette figure.

Pour ces chondrites, la gamme de fO_2 proposée dans la littérature est la même que pour les chondres de type I de la météorite Semarkona (Jones et al, 2005). Pour les chondrites carbonées type CR, la basicité optique ne varie qu'entre 0,49 et 0,55, et nous n'observons pas d'évolution de la teneur en Na_2O en fonction de cette basicité. Enfin il est possible d'évaluer la PNa, le domaine couvert varie entre 10^{-8} et 10^{-6} atm, à 1400°C, à Ptot=10^{-3} atm, comme pour la météorite Semarkona. Pour les chondrites à enstatite de type EH3, la basicité optique ne varie qu'entre 0,51 et 0,55, et nous n'observons pas non plus d'évolution de la teneur en Na_2O en fonction de cette basicité. Néanmoins, le domaine de PNa couvert est très important avec une PNa qui varie entre 10^{-8} et 10^{-5} atm, à 1400°C, à Ptot=10^{-3} atm.

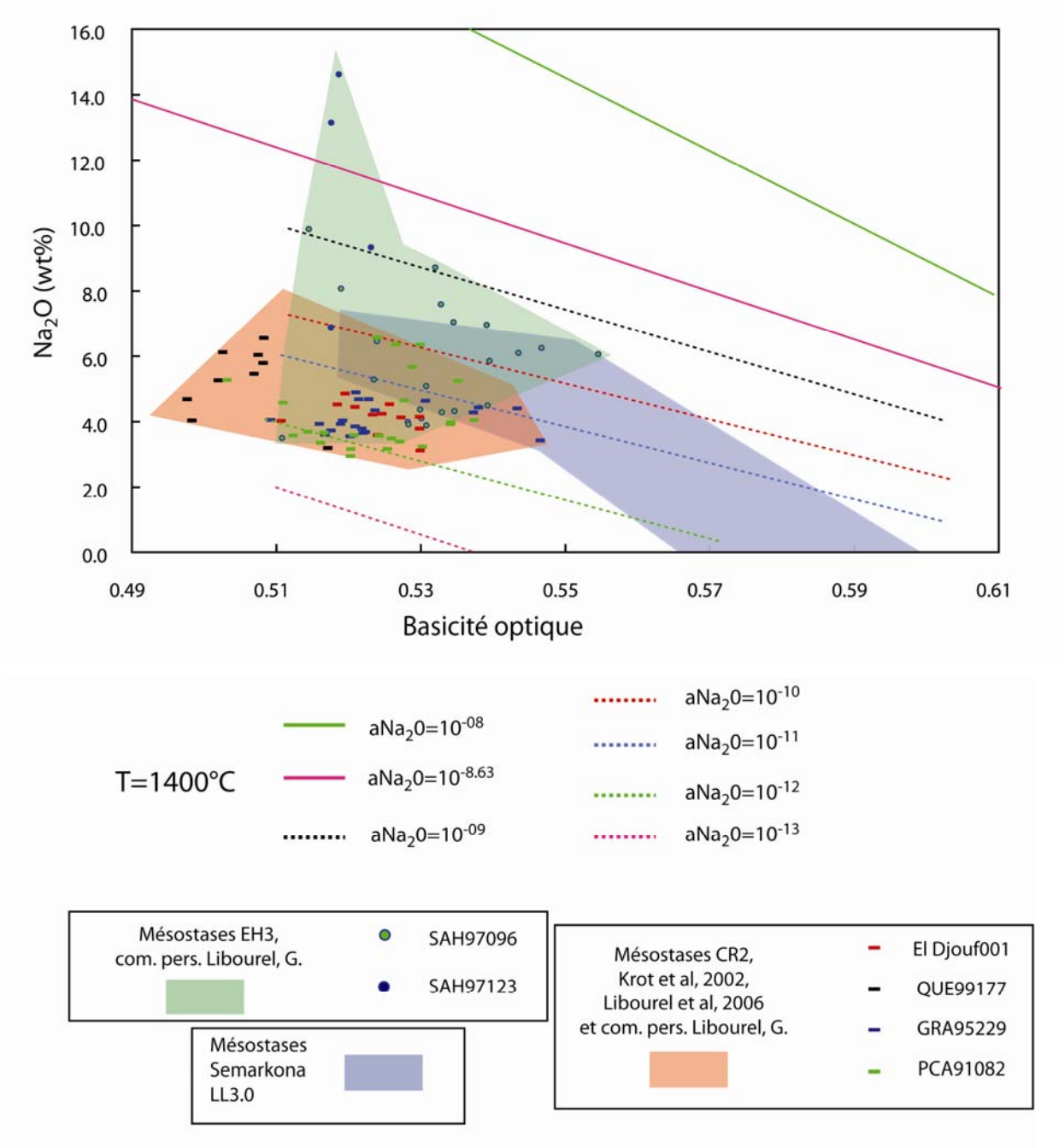


Figure VI.5 : Teneurs en Na_2O (wt%) de la mésostase de chondres de type I de Semarkona, de chondres de différentes météorites CR, et de différentes météorites EH3, reportées dans les abaques teneur en Na_2O-basicité optique des liquides sans volatils; données provenant de cette étude, Krot et *al*, 2002 ; Grossman et *al*, 2002 ; Libourel et *al*, 2003 ; Nagahara et *al*, 2008.

Si l'on considère que la teneur en Na est uniquement contrôlée par la PNa, on peut en déduire que les chondres des météorites de type CR et Semarkona se sont formés dans des environnements similaires en terme de PNa, ceux des EH3 à des PNa plus importantes. Ces chondres semblent donc avoir vu un environnement dense en vapeur alcaline, au moins dans les derniers stades de formations. Ces chondres se sont donc formés dans des environnements très riches en sodium avec des PNa variant 10^{-8} et 10^{-5} atm. Par ailleurs, si l'on considère une PNa

constante, la forte teneur en Na_2O des chondres des chondrites à enstatite peut s'expliquer par une plus forte PSiO au moment de leurs formations, d'où un enrichissement plus important en SiO_2 et une entrée plus forte de Na dans la mésostase.

Plusieurs études ont cherché à modéliser les séquences de condensation des éléments à partir de gaz cosmiques, suivant une vaporisation totale d'un système riche en poussière, afin d'étudier les états d'oxydations des condensats résultants (Ebel et Grossman, 2000; Ebel, 2000). Enfin, suivant les mêmes principes de calcul, Alexander et al. (2008) ont déterminé, en considérant un modèle de système fermé, les densités nécessaires pour retenir le Na, à partir de compositions représentatives de chondre de type IA et IIA, pour différentes conditions de pH_2. Ces études ont montré qu'un enrichissement local en poussières de 500 à 1000 fois supérieur à celui de la nébuleuse canonique est nécessaire pour stabiliser Na aux teneurs observées dans les chondres. La PNa estimée varie entre $4{,}8.10^{-7}$ à $2{,}7.10^{-6}$ bars suivant Ebel et Grossman (2000) pour des températures inférieures à 1400 K. Alexander et al. (2008) discutent pour leur part en termes d'enrichissement local, et de PNa nécessaire pour maintenir celui-ci, mais ne donnent pas de valeurs numériques.

Pour conclure, la prise en compte de la dépendance de la solubilité de Na dans les silicates à leur composition permet d'expliquer sa distribution dans les chondres. Ces résultats semblent confirmer l'hypothèse d'interactions gaz-liquide, et donc le modèle de système ouvert. Nos résultats confirment la nécessité de PNa élevés dans la nébuleuse pour expliquer les teneurs observées dans les chondres. Néanmoins, pour mieux comprendre ce processus, il serait important de mieux caractériser les conditions redox, et d'étudier cette solubilité sous vide.

VI.1.2 Comportement des alcalins dans les laitiers de hauts fourneaux

La présence d'alcalins dans la matière première traitée dans les hauts fourneaux est la cause de différents dommages subis par les réfractaires ((Yang et *al.*, 2000 ; Terry et Asjadi, 1994a,b ; Allendorf et Spear, 2001; Ivanov et *al.*, 2004a,b). Diverses observations montrent que l'on atteint des concentrations élevées en alcalins dans certaines zones du haut-fourneau. Lors du fonctionnement du haut-fourneaux, les oxydes de fer sont réduits en fonte et la gangue, formés d'oxyde de calcium, d'aluminium, de silicium et de magnésium et transformés en laitier (silico-aluminates de calcium). Le choix du laitier, et son amendement par différents ajouts permettent aux sidérurgistes d'épurer au maximum la fonte, notamment en soufre. L'optimisation de la composition chimique du laitier permet à ce dernier de retenir les alcalins (Georges, 2000; Steiler et *al.* , 1976, 1979).

À travers cette étude, nous avons vu que la solubilité (ou la capacité) du liquide en Na_2O diminue avec l'augmentation de Λ (figure VI.7). Georges (2000), Yang et *al.* (2000) avaient déjà

obtenu des résultats similaires. La capacité en Na_2O du liquide est donc d'autant plus forte que celui-ci est polymérisé (faible valeur de Λ). Il apparaît clairement sur la figure VI.7 que, sur le domaine de composition correspondant aux laitiers de haut-fourneau, la capacité de ces liquides à capter du sodium est très faible. Cette observation est généralisable au potassium (Georges, 2000). L'utilisation de laitiers plus polymérisés permettrait de solubiliser des quantités plus importantes de sodium et de potassium. Connaissant la PNa ou la PK dans le haut-fourneau l'utilisation des abaques de la figure VI.7 permettrait de déterminer la quantité d'alcalins et donc d'optimiser la capacité en alcalins des laitiers.

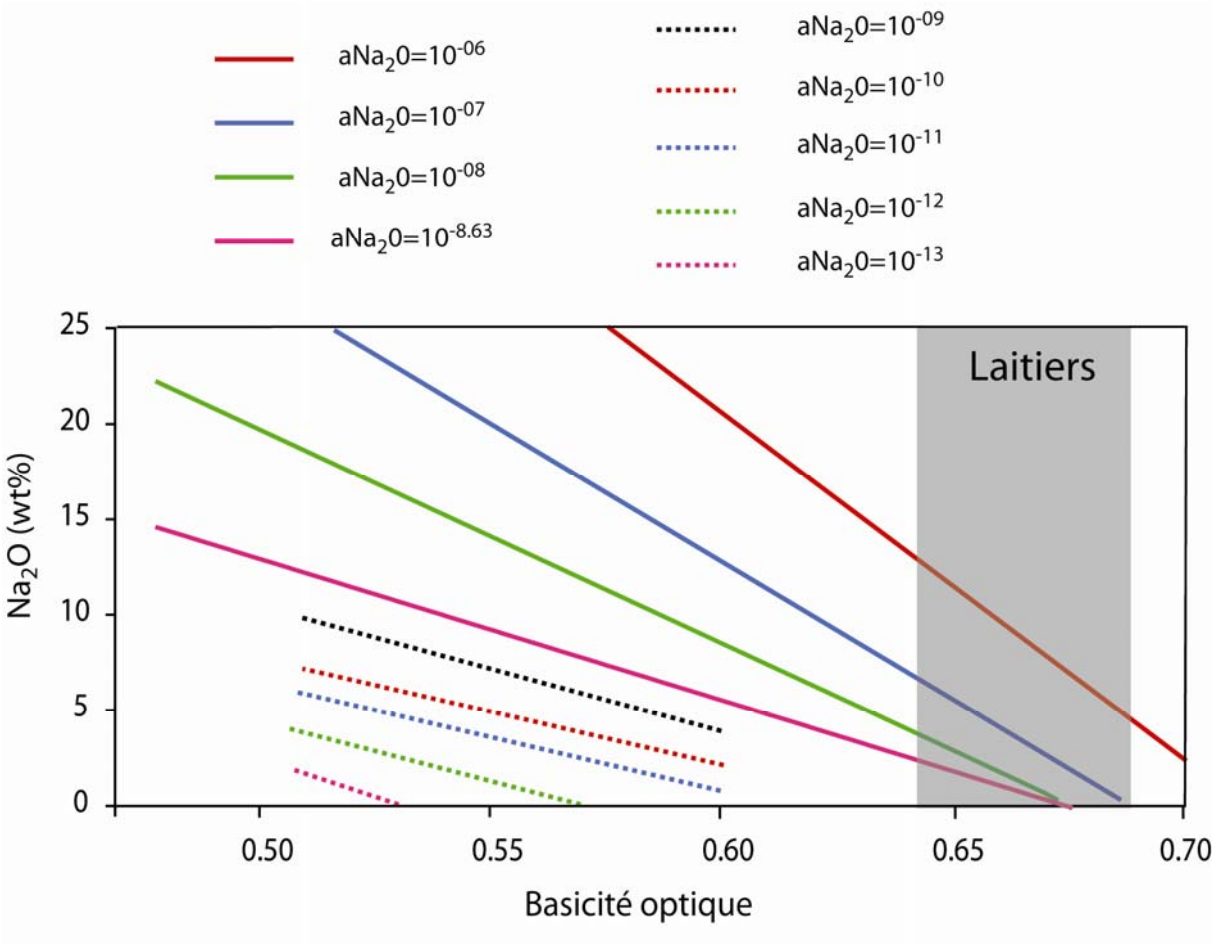


Figure VI.7 : Teneurs en Na_2O (wt%) moyenne des laitiers de hauts-fourneaux et basicité optique caractéristiques des laitiers, reportées dans les abaques teneur en Na_2O-basicité optique des liquides sans Na.

VI.2 Solubilité du Na et implications sur les relations de phases dans le système Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2

Comme nous l'avons vu, l'ajout de sodium implique des changements importants pour le liquidus ou pour les relations de phases. Cet effet a d'importantes implications en magmatologie

pour la compréhension des systèmes magmatiques naturels (Yoder, 1979, Pan et Longhi, 1989 et 1990; Soulard et *al*, 1992). Nous montrerons comment notre approche expérimentale permet la construction de nouveaux diagrammes de phases (NCMS, NMAS, NCAS) à isoPNa et isoactivité en Na_2O afin de comprendre certains processus ignés. Nous en présenterons quelques exemples (chondres, haut fourneaux, incinérateur).

VI.2.1 Relations de phases et solubilité du Na dans le système Na_2O-CaO-MgO-SiO_2

Les sections isothermes à 1400°C du système CaO-MgO-SiO_2 en absence et en présence de Na sont reportées dans les figures VI.8 et VI.9. L'ensemble des phases majeures du système CMS est représenté dans cette section, excepté le diopside, qui a un liquidus inférieur à 1400°C. L'ajout de sodium entraîne des changements très importants. Ces sections démontrent d'une part, l'extension importante du domaine liquide de façon asymétrique, entre les pôles CaO et MgO, démontrant à nouveau la différence entre ces deux alcalino-terreux. D'autre part, le domaine liquide est moins étendu pour des PNa plus faibles. Enfin certaines phases disparaissent complètement, avec l'ajout de Na (Qz, et Wo pour une PNa plus élevée).

Dans la figure VI.8, les points représentatifs des chondres de type I, PO, POP et PP ont été également reportés. En effet, ces compositions étant pauvres en Al_2O_3, il est possible de les reporter dans le diagramme CMS. Des analogues de ces chondres ont été soumis à une PNa de $1.25*10^{-4}$ atm (figure VI.9). A la fin des expériences, la composition PP est vitreuse, et les compositions POP et PO ont un équilibre Fo+liq. La composition POP présente au départ un équilibre En+Fo+liq. L'enstatite a disparu, déstabilisée par le sodium.

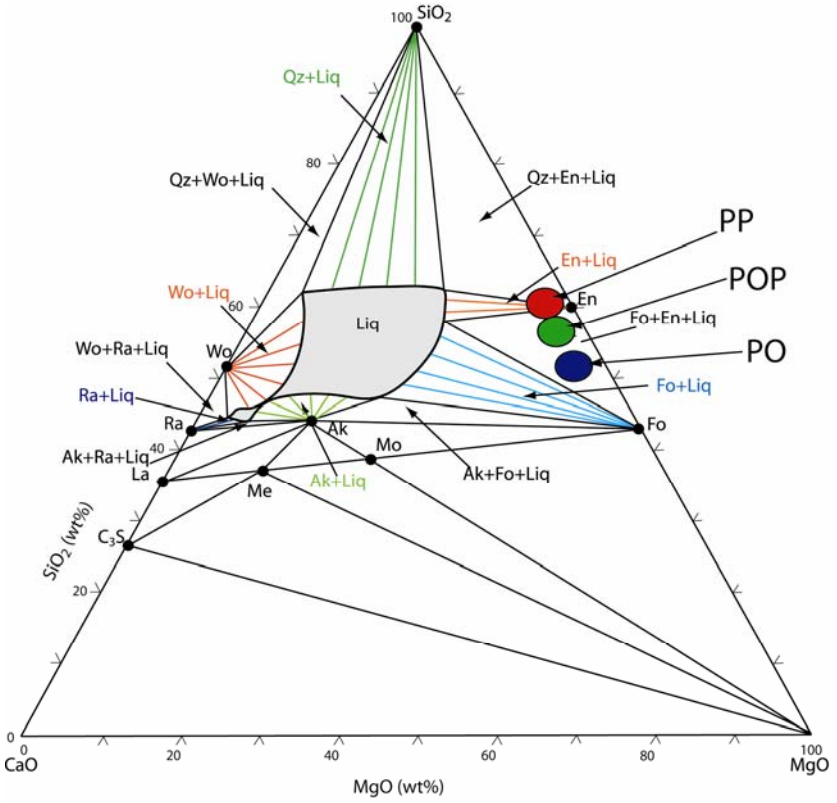


Figure VI.8 : Section isotherme à 1400°C, dans le système CaO-MgO-SiO_2, à P=1atm, avec surimposés les équivalents dans ce système des chondres de Semarkona de type I (après Tissandier, 2002)

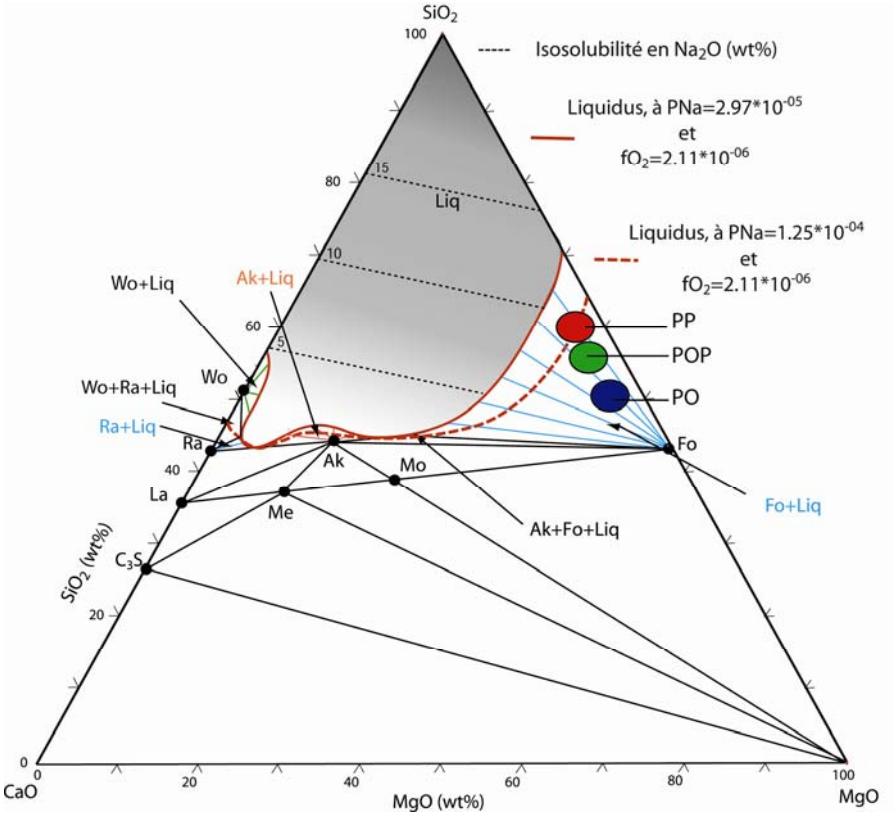


Figure VI.9 : Sections isothermes à 1400°C, dans le pseudo système Na_2O-CaO-MgO-SiO_2, à P=1atm, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm] ; et sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=2.97*10^{-05}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm] ; avec surimposés les équivalents dans ce système des chondres de Semarkona de type I.

En revanche, le domaine de stabilité de la forsterite s'est agrandi. Ainsi un chondre de type I-PP soumis à une PNa de $1.25*10^{-4}$ atm (Ni/NiO) ne devrait pas présenter d'équilibre Px-liq. Une limite supérieure de PNa peut donc être proposée pour la nébuleuse protosolaire, sauf si l'on suppose une entré synchrone de SiO (voir infra). Dans la figure VI.10, nous proposons un diagramme de phase partiel évalué à partir des trois analogues soumis à une PNa de $1.32*10^{-5}$ atm (figure VI.10). Les trois analogues présentent un équilibre Fo+liq, montrant de nouveau l'extension du domaine de stabilité de la Fo et l'absence de pyroxène. Ceci permet de donner une nouvelle valeur de PNa. Ces résultats sont à affiner, mais ouvrent une nouvelle perspective sur le rôle des alcalins dans les équilibres de phases des chondres.

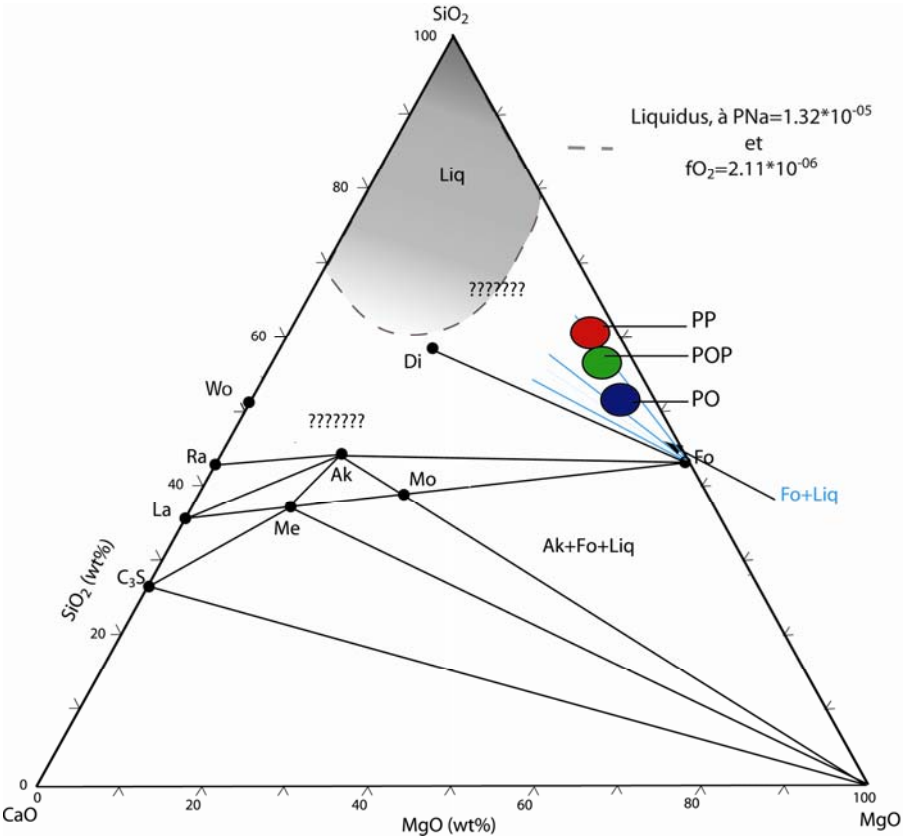


Figure VI.10 : Section isotherme à 1400°C, dans le pseudo système Na_2O-CaO-MgO-SiO_2, à P=1atm, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.32*10^{-05}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm] , avec surimposés les équivalents dans ce système des chondres de Semarkona de type I

En sidérurgie, la capacité des laitiers acides à piéger les alcalins a été démontrée par Crespin et Steiler (1977), Karsrud (1984), Terry et Asjadi (1994), Georges (2000), Ivanov et *al.* (2004). L'ajout de SiO_2 dans le système CMS va augmenter le liquidus et la viscosité en même tant que sa capacité en Na. Mais comme le montre la figure VI.8b, en présence de sodium, le domaine de liquide augmente sensiblement. D'autre part, l'augmentation de la quantité de cations modificateurs de réseau diminue la solubilité de Na dans un liquide. Dans cette étude, nous avons montré l'effet

important de la substitution de Ca par Mg qui favorise la solubilité du sodium. Ces résultats proposent une explication rationnelle à l'augmentation de la solubilité en alcalins liée à l'ajout de dunites (roches riches en olivine magnésienne) aux laitiers (Slag Atlas, 1995; Formoso et *al.*, 1997; Ivanov, 2004a, b). Néanmoins, une diminution trop forte de la basicité du laitier nuirait à la désulfurisation de la fonte.

VI.2.2 Relations de phases et solubilité du Na dans le système Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2

La section isotherme à 1400°C du système CaO-Al_2O_3-SiO_2 a été reportée dans la figure VI.11. L'ensemble des phases majeures du système CAS est représenté dans cette section ; et le domaine liquide est réparti en deux domaines. L'ajout de sodium va impliquer des changements encore plus importants que pour le système CMS (figure VI.12). Les deux domaines liquides se rejoignent, et s'étendent dans le domaine peralumineux. L'extension plus importante s'explique tout simplement par l'effet polymérisant de l'Al_2O_3. Enfin certaines phases disparaissent complètement, avec l'ajout de Na : Mu, Wo, mais surtout An.

L'ajout de Na dans le système CAS permet donc un abaissement de la température. Cette caractéristique est utilisée lors de la vitrification des REFIOM, qui sont les déchets ultimes à la sortie des incinérateurs de déchets ménagers (Barbey et Libourel, 2003). Pour appréhender leur température de fusion, on peut se référer au système CAS. Dans ce système, les teneurs en CaO discriminent les différents types de résidus alors que le rapport Al_2O_3/SiO_2 est peu variable. La fusion totale des cendres (CE, figure VI.11) est obtenue pour des températures d'environ 1400°C, tandis que pour les résidus de procédé humide (RP, figure VI.11), celle-ci est bien plus élevée, allant jusqu'à 1800°C. Pour les gâteaux de filtration (GAT), la température est intermédiaire. Ces températures favorisent l'évaporation des éléments polluants, que l'on souhaite stabiliser. Pour pouvoir abaisser la température de fusion, l'ajout de SiO_2 ou d'Al_2O_3 est possible. L'ajout d'alcalin peut lui avoir cet effet fondant. A l'échelle industrielle, l'abaissement de la température de fusion est obtenue par addition de quartz et de plagioclase (contenant du Na et du Si).

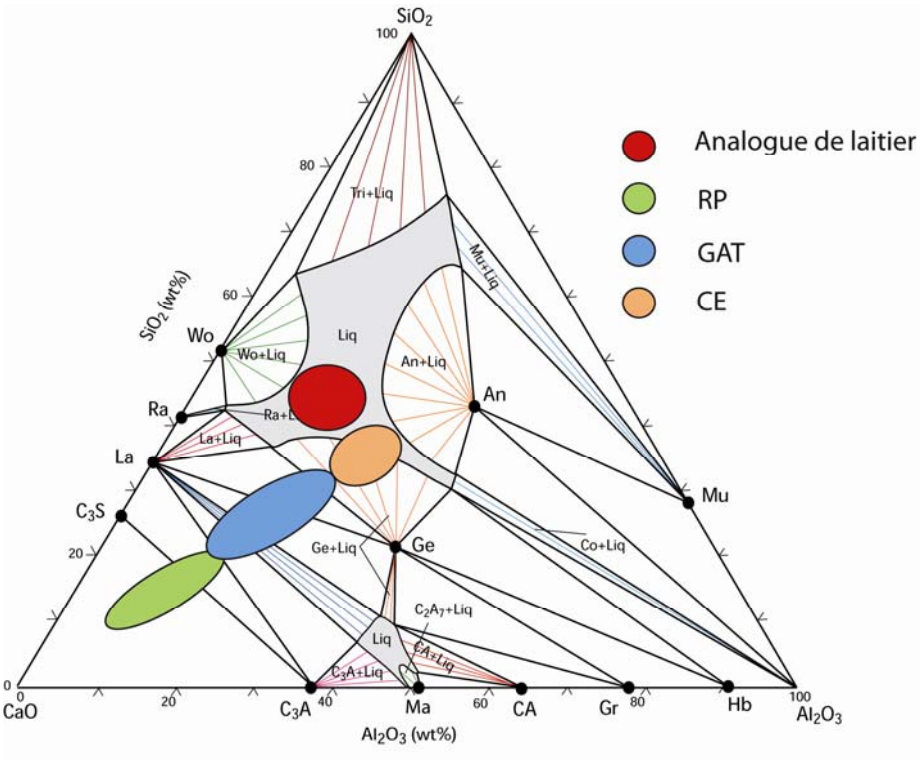


Figure VI.11: Section isotherme à 1400°C; dans le système CaO-Al_2O_3-SiO_2, à P=1atm, avec surimposés les équivalents dans ce système des analogues de laitiers, de résidus de procédés humides (RP), de gâteaux de filtration (GAT), de cendres (CE)

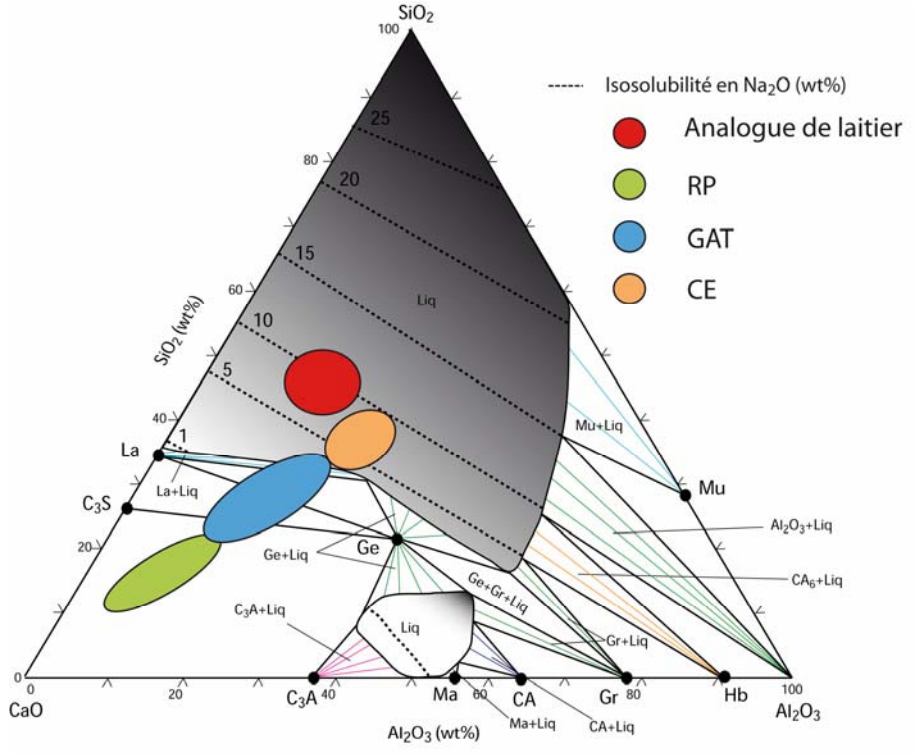


Figure VI.12: Sections isothermes à 1400°C, dans le pseudo système Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2, à P=1atm, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm; $fO_2=2.11*10^{-06}$ atm] ; avec surimposés les équivalents dans ce système des analogues de laitiers, de résidus de procédés humides (RP), de gâteaux de filtration (GAT), de cendres (CE).

En sidérurgie, Crespin et Steiler (1977), Witthohn (1999), puis Willenborg (2003) ont montré que l'augmentation d'Al_2O_3 n'exerce aucune influence notable sur l'activité de K_2O ou Na_2O. Dans la figure V.12, nous avons reporté la gamme de composition des laitiers couramment utilisés en sidérurgie (d'après Slag Atlas, 1995). En effet l'ajout d'Al_2O_3 n'a aucune influence sur la solubilité et l'activité en Na_2O. Ces résultats sont également confirmés par les études d'évaporation d'alcalins depuis un laitier (Terry et Asjadi, 1994 ; Ivanov et *al.*, 2004a, b) qui ne montrent pas d'effet prépondérant de l'alumine.

VI.2.3 Relations de phases dans le système Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2

La section isotherme à 1400°C du système MgO-Al_2O_3-SiO_2 a été reportée dans la figure VI.13. En absence de Na, (Fig VI, 13) le domaine liquide est limité. L'ajout de sodium (figure VI.14) implique des changements majeurs, en particulier avec une extension du domaine liquide et la disparition de la cordiérite. Les changements dans ce système sont bien moindres que pour le système CAS. Tout d'abord le domaine liquide du système CAS est plus étendu, le Mg étant plus réfractaire que le Ca. Ainsi deux compositions équivalentes dans les systèmes CAS et MAS, avec par exemple 40 mol% de SiO_2, 20 mol% d'Al_2O_3, et 40 mol% de MgO ou CaO, soumises à la même PNa, ne présenteront pas le même état final : la composition calcique sera liquide, la composition magnésienne cristallisée. Ainsi dans certains cas, la présence de sodium en phase vapeur n'abaisse pas le liquidus. Ce résultat est paradoxal, car nous avons vu que le Mg favorise l'entrée de Na par rapport au Ca. Mais cela n'est vrai que lorsque que le silicate est liquide.

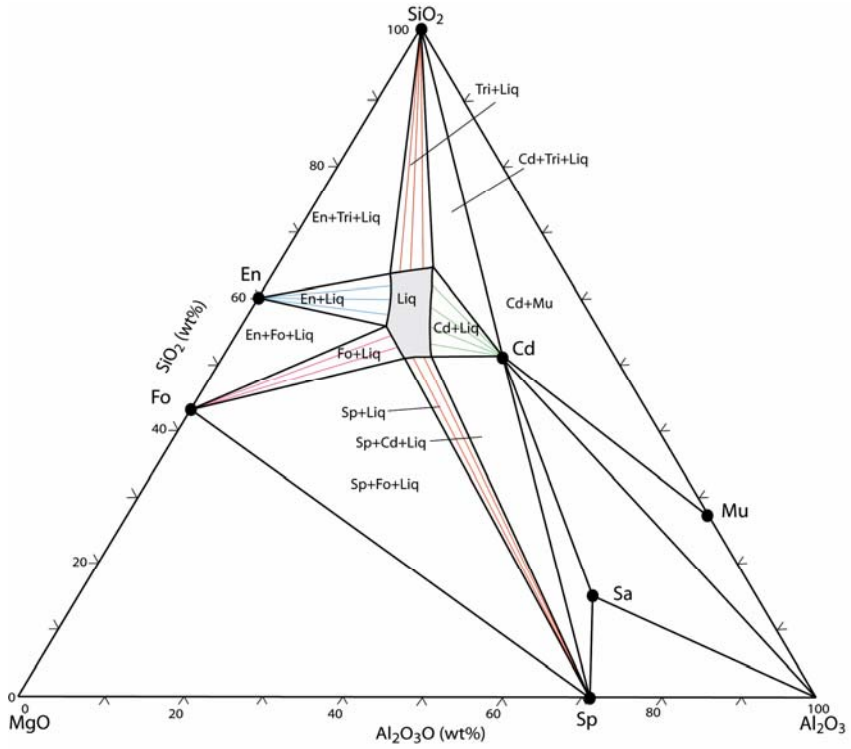


Figure VI.13: Section isotherme à 1400°C, a) dans le système MgO-Al_2O_3-SiO_2, à P=1atm.

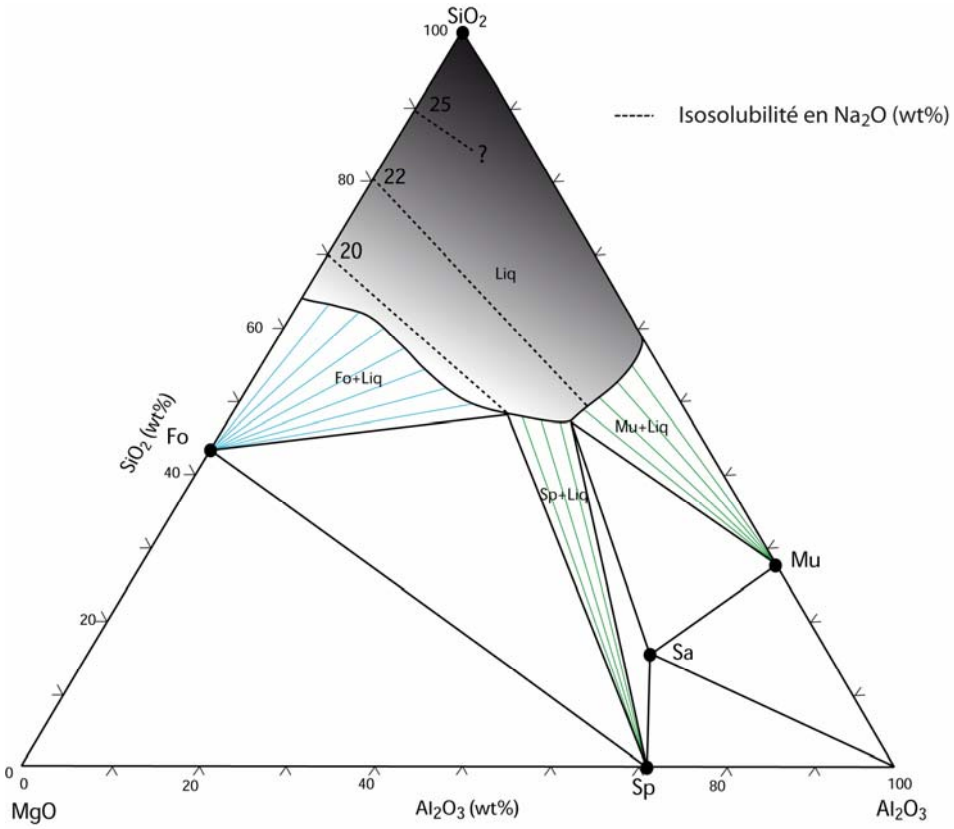


Figure VI.14 Sections isothermes à 1400°C, dans le pseudo système Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2, à P=1atm, sous une $aNa_2O=2.11*10^{-07}$ ou [$PNa=1.25*10^{-04}$ atm ; $fO_2 = 2.11*10^{-06}$ atm].

VI.3 Applications en magmatologie, le partage du sodium entre olivine et liquide

La mesure de la distribution des éléments trace dans les roches et les minéraux est un outil géochimique majeur pour comprendre les processus magmatiques. Si un liquide et un minéral sont en contact à haute température, les éléments vont se répartir entre les deux suivant les potentiels chimiques. On définit le coefficient de partage minéral-liquide d'un élément comme le rapport de sa concentration dans le minéral et dans le liquide. L'incompatibilité ou la compatibilité de certains éléments dans les phases minérales a fait l'objet de nombreuses études. Nous citerons les études de Agee et Walker (1990) pour l'Al dans les olivines, de Blundy et *al.* (1995) pour le Na dans les clinopyoxènes, Libourel (1999) pour le Ca dans les olivines. Nous nous intéresserons ici au partage du Na entre olivine et liquide. Le sodium étant un élément volatil à haute température et sous atmosphère réductrice, notre protocole est, comme nous le verrons, particulièrement bien adapté pour ce type d'expérience puisqu'il minimise au maximum les pertes en sodium du liquide.

Plusieurs études ont déjà porté sur les coefficients de partage du sodium (DNa) dans les olivines. Le développement des protocoles analytiques a permis de mesurer de façon précise les concentrations en Na dans les olivines à des teneurs allant de 50 à 300 ppm. Leeman et Schneidegger (1977) avaient étudié les DNa par analyses à la sonde à neutrons. Taura et *al.* (1998, 2001), Zanetti et *al.* (2004) ont réalisé des mesures par sonde ionique pour déterminer la dépendance des DNa à la pression. Alexander et *al.* (2008) ont mesuré par sonde éléctronique les DNa dans les olivines des chondres de la météorite Semarkona. Par la suite Borivov et *al.* (2008) puis Kropf et *al.* (2008, 2009) ont fait des mesures similaires, accompagnées d'expériences de cristallisation d'olivine dans des liquides sodiques et des mesures par sondes ionique et électronique.

Pour ce travail, nous avons déterminé les teneurs en Na des olivines de diverses provenances expérimentales, et de la chondrite de Semarkona, de lave basaltique (Océanite, Welsch et *al.* , 2009, soumis, et thèse en cours) et de Boninite (Ohnenstetter et *al.*, 1996) pour acquérir une base de données suffisante pour mieux quantifier le comportement du sodium entre liquide et olivine. Les faibles concentrations en Na_2O dans les olivines sont déterminées par sonde électronique. Alexander et *al.* (2008), Borisov et *al.* (2008), puis Kropf et *al.* (2008, 2009) ont montré que des analyses à hautes intensités permettent de mesurer ces concentrations. De bonnes conditions analytiques doivent: i) éviter une vaporisation trop importante du sodium ; ii) avoir des temps de comptage suffisamment long pour obtenir des mesures précises. Alexander et *al.* (2008) proposent

les premiers ces mesures avec pour conditions : I=100nA, 15kV, 800s sur le pic Na, 800s sur le bruit de fond et une limite de détection à 3σ d'environ 26ppm. Borisov et *al.* (2008) proposent : I=500nA, 15kV, 600s sur le pic Na, 2*300s sur les bruits de fond et une limite de détection à 3σ d'environ 10ppm. Enfin Kropf (2009) utilise I variant de 300 à 600nA, 15kV, 600s sur le pic Na, 300s sur le bruit de fond et une limite de détection à 3σ d'environ 15ppm. Les valeurs mesurées par ce protocole, ont été comparées avec des mesures effectuées par sonde ionique (Kropf, 2009 ; Kropf et *al.*, 2009), et montrent une bonne corrélation 1:1. Pour notre étude, le choix des conditions s'est porté sur : I= 300nA, 15kV, 600s sur le pic Na, 2*300s sur les bruits de fond et une limite de détection à 3σ d'environ 15ppm. Quelques charges expérimentales ont été analysées suivant le protocole d'Alexander et *al.* (2008), et les valeurs obtenues sont comparables avec celles de notre protocole analytique. Les autres éléments sont analysés classiquement à 15kv et 10nA.

Les échantillons analysés proviennent d'expériences réalisées pour l'étude de la solubilité du sodium. Plusieurs charges expérimentales ont été réanalysées au cours de la même session pour le Na dans le liquide et dans les olivines. Les charges étudiées sont:

- ACMAS7-POP; ACMAS7-MS4, source NS2, 1400°C
- ACMAS13-PO, source NS2, 1400°C
- ACMAS38-MAS7, source NS2, 1400°C
- ACMAS52-PO; ACMAS52-POP; ACMAS52-PP, source NS8, 1400°C

Les photographies des charges sont reportées en annexes. Les analyses sur les verres et sur les olivines, réalisées en même temps pour chaque charge expérimentale, sont données dans l'annexe 12. Les points d'analyse des olivines ont été réalisés en bordure de celles-ci. Les profils réalisés sur certaines olivines ne montrent pas de gradient en Na_2O. Les points aberrants (non stœchiométrie, enrichissement anormal en Na_2O) ont été éliminés. Le tableau VI.3 récapitule les valeurs de Na_2O (wt%) mesurées.

	Na_2O ol	Erreur 1σ	Na_2O verre	Erreur 1σ	DNa ($*10^{-3}$)	Erreur 1σ ($*10^{-5}$)
ACMAS13-PO	0.0174 (14)	0.0005	17.50 (2)	0.15	0.99	3.67
ACMAS38-MAS7-Fo	0.0074 (10)	0.0003	5.53 (2)	0.07	1.34	6.50
ACMAS7-POP	0.0139 (3)	0.0013	17.25 (13)	0.15	0.81	8.15
ACMAS7-MS4	0.0130 (11)	0.0002	11.71 (10)	0.26	1.11	4.41
ACMAS52-PO	0.0126 (7)	0.0007	9.62 (4)	0.13	1.31	9.24
ACMAS52-POP	0.0180 (7)	0.0019	11.18 (6)	0.17	1.61	19.40
ACMAS52-PP	0.0083 (6)	0.0005	10.95 (6)	0.21	0.76	5.96

Tableau VI.3: Moyenne des concentrations en Na_2O déterminée dans les olivines et le liquide des charges expérimentales

Les valeurs obtenues montrent des teneurs en Na_2O extrêmement faibles, en comparaison de celles du liquide. En utilisant ces données, les DNa ont été déterminés et sont reportés dans la figure VI.15. En utilisant nos résultats et le logiciel Isoplot@, nous proposons un coefficient de partage moyen:

$$DNa=0.0011 +/- 0.0003 \qquad (VI.4)$$

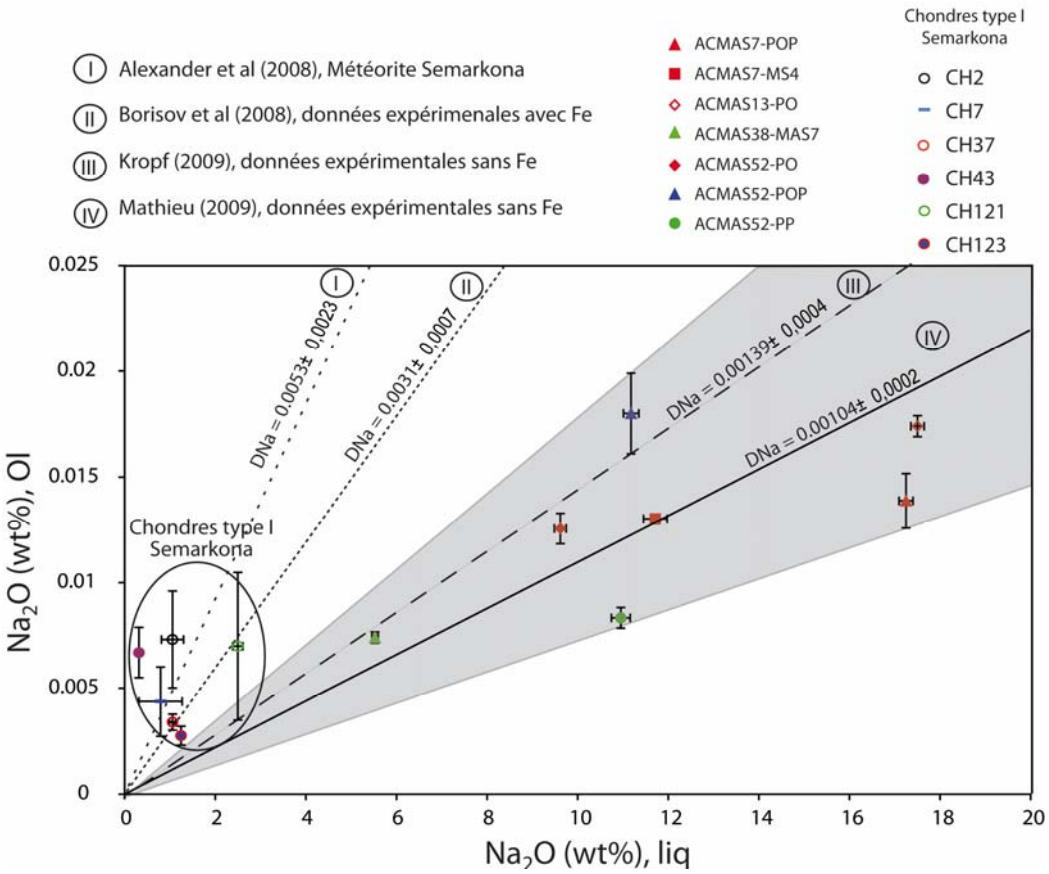


Figure VI.15 : Na_2O (wt%) dans les olivines en fonction de Na_2O (wt%) du liquide pour: i) des charges expérimentales; ii) des chondres de type I de Semarkona

Les valeurs présentent une certaine hétérogénéité, néanmoins globalement la teneur en sodium dans l'olivine augmente avec la concentration en oxyde de sodium du liquideDans cette même figure ont été reportés les DNa déterminés par Alexander et *al.* (2008), Borisov et *al.* (2008) et Kropf (2009). Pour les données de Alexander et *al.* (2008) et Borisov et *al.* (2008), les valeurs sont plus élevées, mais il est important de noter que leurs olivines contiennent du fer, et la valeur du Na dans l'olivine est plus importante. De plus pour Borisov et *al.* (2008), la méthode utilisée est une équilibration par phase vapeur, mais en système ouvert. Pour ce protocole, la source utilisée va perdre progressivement son Na (par exemple en 15h, la teneur passe de 30wt% à 15wt% de Na_2O), et dès lors les échantillons ne sont plus tamponnés efficacement en PNa, et la teneur finale en Na_2O du liquide sera sous-evalué, d'ou des coefficients de partage sur-évalués. En revanche, Kropf (2009)

utilise des capsules de platines, ce qui induit aucune perte de Na. Le DNa déterminé par cet auteur est reporté dans la figure VI.15, et on observe une bonne correspondance avec nos résultats.

Par ailleurs, des mesures ont également été réalisées dans des chondres de Semarkona en bordure des olivines, et dans des échantillons naturels terrestres d'océanites, et de boninites. Les analyses et les photographies sont données en annexe 12. Bien que les boninites soient très hydratées (Ohnenstetter et *al.*, 1996), les valeurs mesurées à la sonde électronique, pour les verres, peuvent être considérées comme bonnes.

Pour les chondres de type I, les DNa obtenus ont été reportés dans la figure VI.15. Les valeurs sont en dehors de la zone des données expérimentales. Cet écart peut s'expliquer par le fait que les olivines des chondres peuvent contenir du fer, jusqu'à 3-4wt% et que ces chondres ont subi une histoire complexe, avec des phénomènes d'évaporation et de condensation, à leurs surfaces. Dans le cas d'une évolution en système ouvert, la composition du liquide aurait pu évoluer, y compris dans les derniers instants avant la solidification.

Pour les chondres de type II, des mesures ont également été réalisées dans des olivines riches en fer. Les données obtenues sont données dans l'annexe 12, et récapitulées dans le tableau VI.4.

	FeO ol	Erreur 1σ	DNa ($*10^{-3}$)	Erreur 1σ ($*10^{-4}$)
CH83	12 (4)	0.34	1.04	2.00
CH62	14.8 (4)	0.37	3.32	1.10
CH19	13.18 (4)	0.45	1.78	2.65
CH92	11.41 (3)	1.41	1.88	1.60
CH121	4.9 (6)	0.17	2.62	0.94
Boninite	10.14 (4)	0.34	1.43	2.13
Océanite	16.2 (9)	0.57	2.19	6.45

Tableau VI.4 Moyenne des concentrations en Na_2O déterminée dans les olivines des chondres de type II de Semarkona, des boninites, des océanites et le liquide, et DNa calculé

Les coefficients de partage du sodium ont été reportés en fonction de la quantité de FeO dans l'olivine dans la figure VI.16, mettant en évidence une corrélation entre le DNa et la teneur en FeO, en effet plus l'olivine est riche en FeO, plus la teneur en Na est élevée.

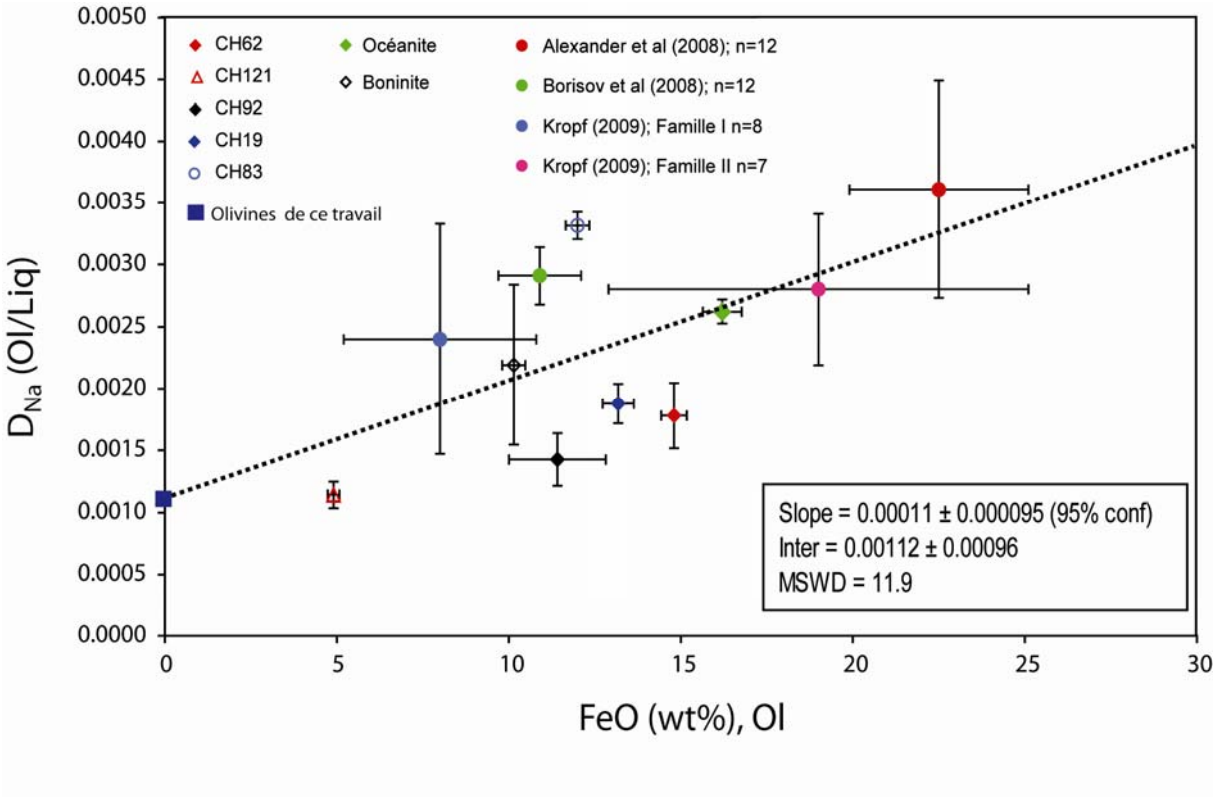


Figure VI.16: Coefficient de partage du Na (DNa) en fonction de la teneur en FeO (wt%) des olivines

Enfin, en utilisant le DNa déterminé pour les olivines sans FeO (équation VI.4), il est possible de déterminer la relation:

$$DNa = 0.0011\ (+/-\ 0.0002) + 0.00011 * FeO\ (wt\%)\ (+/-\ 0.00096) \qquad (VI.5)$$

L'intérêt particulier de nos mesures est d'apporter des données obtenues sur des laves terrestres. Dans les laves, les résultats sont comparables, suggérant que les processus magmatiques se déroulant dans la nébuleuse protosolaire, et ceux se déroulant dans une chambre magmatique terrestre suivant un même comportement. Les coefficients de cette équation sont très comparables à ceux obtenus par Kropf (2009). Notre étude apporte donc, par une méthode originale, des données supplémentaires afin de comprendre le comportement du sodium dans les systèmes naturels. Néanmoins, cette étude est une première approche et elle nécessité des expériences supplémentaires pour faire du DNa un outil géochimique. Par ailleurs, il est possible d'apporter une limite au travail d'Alexander et *al.* (2008). En effet, ces auteurs utilisent les DNa, déterminés dans les chondres de Semarkona, pour évaluer l'enrichissement nécessaire autour des chondres pour maintenir le Na dans les chondres. Notre étude montre que le Na semble avoir un comportement encore plus incompatible qu'ils ne le suggèrent; ce qui implique, en supposant leur modèle vrai, que l'enrichissement autour des chondres doit être encore plus important qu'ils le supposent.

Ces études ont démontré le caractère très incompatible du sodium, notamment pour les forstérites. Par ailleurs, actuellement, aucune étude n'a déterminé dans quel site de la structure des olivines s'accommodent les Na^{+}. Taura el al (1998), et Borisov et *al.* (2008) proposent des substitutions couplées de type Na-Cr ou Na-Al. La substitution du Si^{4+} des sites T par l'Al^{3+} étant connue à hautes pressions. À cause de l'existence d'une solution solide complète entre les pôles forsterite et fayalite dans l'olivine, Libourel (1999) propose que l'enrichissement en Ca s'explique par des changements importants du cristal. Ainsi comme l'affirment Warner et Luth (1973), Adams et Bishop (1985), la substitution Ca-Fe dans les olivines est plus extensive que la substitution Ca-Mg, à cause de la différence des rayons ioniques des cations. Dès lors, une augmentation de la teneur en fer va impliquer une distorsion des sites M2 qui peuvent accommoder un plus gros cation ; et cela est applicable au Na. Pour le sodium se pose le problème de la compensation de la charge. L'effet du fer sur les coefficients de partage est connu pour le calcium, et est démontré pour le sodium à travers cette étude et celles de la littérature. Cette étude est préliminaire, et nécessite donc d'aller plus en avant.

Références bibliographiques

Adams, G. E. and Bishop, F. C., 1985. An experimental investigation of thermodynamic mixing properties and unit-cell parameters of forsterite-monticellite solid solution. *Amer. Mineral.* 70, 714-722.

Agee, C. B. and Walker, D., 1990. Aluminum partitioning between olivine and ultrabasic silicate liquid to 6 GPa. *Contrib. Mineral. Petrol.* 105, 243-254.

Alexander, C. M. O. D., Grossman, J. N., Wang, J., Zanda, B., Bourot-Denise, M., and Hewins, R. H., 2000. The lack of potassium-isotopic fractionation in Bishunpur chondrules. *Meteoritics and Planetary Science* 35, 859-868.

Alexander, C. M. O. D. and Grossman, J. N., 2005. Alkali elemental and potassium isotopic compositions of Semarkona chondrules. *Meteoritics and Planetary Science* 40, 541-556.

Alexander, C. M. O. D., Grossman, J. N., and Ebel, D. S., 2007. Do we need to reassess the formation conditions of chondrules *Lunar and Planetary Science Conference*, Houston.

Alexander, C. M. O. D., Grossman, J. N., Ebel, D. S., and Ciesla, F. J., 2008. The formation conditions of chondrules and chondrites. *Science* 320, 1617-1619.

Allendorf, M. D. and Spear, K. E., 2001. Thermodynamic Analysis of Silica Refractory Corrosion in Glass-Melting Furnaces. *Journal of the Electrochemical Society* 148.

Barbey, P., Libourel, G. 2003, Les relations de phases et leurs applications ; des sciences de la Terre aux matériaux ; SGF, CollectionGéosciences. Editions Scientifiques GB.

Blundy, J. D., Falloon, T. J., Wood, B. J., and Dalton, J. A., 1995. Sodium partitioning between clinopyroxene and silicate melts. *J. Geophys. Res.* 100.

Borisov, A., Pack, A., Kropf, A., and Palme, H., 2008. Partitioning of Na between olivine and melt: An experimental study with application to the formation of meteoritic Na_2O-rich chondrule glass and refractory forsterite grains. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 5558-5573.

Cable, M., Apak, C., and Chaudhry, M. A., 1975. Kinetics of volatilization of soda from sodium silicate melts. *Glastech Ber* 48, 127-134.

Crank, J., 1975. *The mathematics of diffusion -2nd ed.* Oxford University Press, New York.

Clemente, B., 1998; Etude expérimentale et modélisation de la solubilité du souffre dans les liquides magmatiques, Thèse de dotorat, Université d'Orléans.

Crespin, P. and Steiler, J. M., 1977. Influence du zinc et des metaux alcalins sur la marche du haut-fourneau. IRSID.

Ebel, D. S. and Grossman, L., 1998. Effect of dust enrichment on solid and liquid compositions en equilibrium with cosmic gases*Lunar Planet. Sci.*, Houston.

Ebel, D. S. and Grossman, L., 2000. Condensation in dust-enriched system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 339-366.

Formoso, A., Lopez, F. A., Fierro, J. L. G., Larrea, M. T., and Cores, A., 1997. Potassium retention by basic mineral (dunite) in blast furnace process. *Ironmaking and Steelmaking* 24, 288-292.

Georges, P., 2000. Volatilisation et Condensation du Potassium dans les Silicates Fondus: Approches Expérimentales et Thermodynamique; Applications Cosmochomique et Sidérurgique. Thèse de doctorat, U. Nancy

Georges, P., Libourel, G., and Deloule, E., 1999. Potassium condensation experiments and their bearing on chondrules formation. In: Institute, L. a. P. (Ed.),*30th Lunar and Planetary Science Conference*, Houston.

Georges, P., Libourel, G., and Deloule, E., 2000. Experimental constraints on alkali condensation in chondrule formation. *Meteoritics and Planetary Science* 35, 1183-1188. *the early solar system*. Univ. of Arizona.

Grossman, J. N., 1988. Formation of chondrules. In: Kerridge, J. F. and Matthews, M. S. Eds.), *Meteorites and the early solar system*. Univ.of Arizona, Tucson.

Grossman J. N. et Wasson J. T. , 1983. The compositions of Chondrules in Unequilibrated Chondrites: an Evaluation of Models for the Formation of Chondrules and their Precursor Materials. In : *Chondrules and their Origins* (ed. E. A. King). Houston. p. 88-121.

Grossman J. N., Alexander C. M. O., Wang J. H., and Brearley A. J. , 2002, Zoned chondrules in Semarkona: Evidence for high- and low-temperature processing. *Meteoritics & Planetary Science* 37(1), 49-73.

Hewins, R. H., 1991. Retention of sodium during chondrule melting. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 935-942.

Hewins, R. H., Zanda, B., Yu, Y., and Bourot-Denise, M., 1998. Toward a new model for chondrules*Paul Pellas Symposium*, Paris.

Hewins, R. H., Connolly Jr., H. C., Logfren, G. E., and Libourel, G., 2005. Experimental Constraints on Chondrule Formation. In: Krot, A. N., Scott, D., and Reipurth, B. Eds.), *Chondrites and the Ptrotoplanetary Disk*. ASP Conference Series.

Ivanov, O., Savov, L., and Janke, D., 2004a. Alkali capacity and physical properties of blast furnace type slags. *Steel Res. Int.* 75, 433-441.

Ivanov, O., Savov, L., and Janke, D., 2004b. Experimental studies of the alkali behaviour in blast furnace type slags. *Steel Res. Int.* 75, 442-448.

Jambon . A, 1982, Tracer diffusion in grnitic melts, *J. of Geophysical Research*, 87, 10, 787

Jones, R. H. et Scott,. R. D., 1989, Petrology and thermal history of type IA chondrules in the Semarkona (LL3.0) chondrite. *19th Lunar and Planetary Science Conference* , 523-536, Houston, TX

Jones, R. H., 1990. Petrology and mineralogy of typeII, FeO-rich chondrules in Semarkona(LL3.0): Origin by closed-system fractional crystallization, with evidence for supercooling. *Geochimi. Cosmochim. Acta* 54, 1785-1802.

Jones, R. H., 1994. Petrology of FeO-poor, porphyritic pyroxene chondrules in the Semarkona chondrite. *Geochim. et Cosmochim. Acat* 58, 5325-5340.

Jones, R. H., 1996. FeO-rich, porphyritic pyroxene chondrules in unequilibrated ordinary chondrites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 60, 315-3138.

Jones, R. H., Grossman, J. N., and Rubin, A. E., 2005. *Chemical, Mineralgical and Isotopic Properties of Chondrules: Clues to Their Origin*. ASP conferences Series.

Karsrud, K., 1984. Alkali capacities of synthetic blast furnace slags at 1500 °C. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 13, 98-106.

Kropf, A., 2009. Alkalien in chondren-ffenes oder geschlossenes system, PhD-thesis-U. Göttingen.

Kropf, A. and Pack, A., 2007. Primordial alkalis in chondrules. *Geochim. et Comoschim. Acta* 71, A526.

Kropf, A. and Pack, A., 2008. Closed system behavior of chondrule-new constraints for the chondrule forming process, *Lunar. Planet. Sci. Conf.*, Houston.

Krot, A.N., Meibom, A., Weisberg, M., Keil, K., 2002 Invited Review: The CR chondrite clan: Implications for early solar system processes, Meteoritics & Planetary Science, vol. 37, no. 11, pp. 1451-1490,

Lewis, R. D., Lofgren, G. E., Franzen, H. F., and Windom, K. E., 1993. The effect of Na vapor on the Na content of chondrules. *Meteoritics* 28, 622-628.

Leeman W. P. and Scheidegger K. F. (1977) Olivine-Liquid Distribution Coefficients and a Test for Crystal-Liquid Equilibrium. Earth and Planetary Science Letters 35(2), 247-257.

Libourel, G., 1999. Systematics of calcium partitioning between olivine and silicate melt : implications for melt structure and calcium content of magmatic olivines. *Contrib. Mineral. Petrol.* 136, 63-80.

Libourel G., Krot A. N., Tissandier L.,2003, Evidence for High temperature condensation of moderately volatile elements during chondrule formation, LPSC 2003, #1558, Houston, USA

Libourel, G., Krot, A. N., and Tissandier, L., 2006. Role of gas-melt interaction during chondrule

formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 251, 232-240.

MacSweenJr, H. Y., 1977. Chemical and petrological constraints on the origin of chondrules and inclusions in carbonaceous chondrites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 41, 1843-1860.

Matsunami, S., 1993. Thermoluminescence and compositional zoning in the mesostasis of a Semarkona group A1 chondrule and new insights into the chondrule-forming process. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2101-2110.

Nagahara, H., Kita, N. T., Ozawa, K., and Morishita, Y., 1999. Condensation during chondrule formation: elemental and Mg isotopic evidence*LPSC XXX*, Houston.

Nagahara, H., Kita, N. T., Ozawa, K., and Morishita, Y., 2008. Condensation of major elements during chondrule formation and its implication to the origin of chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 1442-1465.

Ohnenstetter, D. and Brown, W. L., 1996. Compositional variation and primary water contents of differentiated interstitial and included glasses in boninites. *Contrib. Mineral. Petrol.* 123, 117-137.

Pan, V. and Longhi, J., 1989. Low pressure liquidus relations in the system Mg_2SiO_4-Ca_2SiO_4-$NaAlSiO_4$-SiO_2. *Amer. J. Sci.* 289, 116.

Pan, V. and Longhi, J., 1990. The system Mg_2SiO_4-Ca_2SiO_4-$CaAl_2O_4$-$NaAlSiO_4$-SiO_2: 1 atmosphere liquidus equilibria of analogs of alkaline mafic lavas. *Contrib. Mineral. Petrol.* 105, 569-584.

Pedone, A., Malavasi, G., Cristina Menziani, M., Segre, U., and Cormack, A. N., 2008. Role of magnesium in soda-lime glasses: Insight into structural, transport, and mechanical properties through computer simulations. *J. Phys. Chem. C* 112, 11034-11041.

Sears D. W. G. , 1996. Open-system behavior during chondrules formation. In : *Chondrules and the protoplanetary disk* (ed. R. H. Hewins, R. H. Jones and E. R. D. Scott). Cambridge University Press, Piscataway.

Slag Atlas, 1995, 2nd Edition, Verlag stahleisen GmBH

Soulard, H., Provost, A., and Boivin, P., 1992. CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-Na_2O (CMASN) at 1 bar from low to high Na_2O contents: Topology of an analogue for alkaline basic rocks. *Chem. Geol.* 96, 459-477.K_2O-SiO_2. IRSID.

Steiler, J. M., 1979. Etude thermodynamique des laitiers des systemes K_2O-SiO_2 et K_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO. IRSID.

Taura, H., Yurimoto, H., Kato, T., and Sueno, S., 2001. Trace element partitioning between silicate perovskites and ultracalcic melt. *Phys. Earth Planet. Interiors* 124, 25-32.

Taura, H., Yurimoto, H., Kurita, K., and Sueno, S., 1998. Pressure dependence on partition coefficients for trace elements between olivine and the coexisting melts. *Physics and Chemistry of Minerals* 25, 469-484.

Tissandier, L., 2002. Etude expérimenatle des interactions gaz-liquide dans les systèmes silicatés: Implications sur la formation des objets primitifs du système solaire., Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.

Villeneuve, J. Pétrologie et géochimie des chondres: reconstitution de l'histoire du Système Solaire jeune, thèse en cours, INPL-Nancy

Warner R. D. and Luth W. C. 1973 2-Phase Data for Join Monticellite ($CaMgSiO_4$)-Forsterite (Mg_2SiO_4) - Experimental Results and Numerical-Analysis. American Mineralogist 58(11-1), 998-1008.

Welsch, B., Faure, F., Bachelery, P., and Famin, V., 2009. Microcrysts record transient convection at Piton de la Fournaise volcano (La Reunion hotspot). *submitted*.

Welsch, B., Signification of Picrites at Piton de la Fournaise volcano, Thèse de doctorat, en prépration, Université de la Réunion

Willenborg, W., 2003. Untersuchungen zur Alkalireinigung von Heißgasen für Anlagen mit Kohlenstaub-druckfeuerung, Forschungszentrum Jülich.

Witthohn, A., 1999. Freisetzung von Alkalien aus Kohlen und Kohlenaschen, Forschungszentrum

Jülich.

Wood, J. A., 1988. Chondritic meteorites and the solar nebula. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci* 16, 53-72.

Yang, Y. D., McLean, A., Sommerville, I. D., and Poveromo, J. J., 2000. The correlation of alkali capacity with optical basicity of blast furnace slags. *Iron Steelmaker I and SM* 27, 103-111.

Yoder, H. S., 1979. *The evolution of igneous rocks*. Rinceton University Press New Jersey.

Yu, Y., Hewins, R. H., Clayton, R. N., and Mayeda, T. K., 1995. Experimental study of high temperature oxygen isotope exchange during chondrule formation. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 59, 2095-2104.

Yu, Y. and Hewins, R. H., 1998. Transient heating and chondrule formation: Evidence frome sodium loss in flash heating simulation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 159-172.

Zanetti, A., Tiepolo, M., Oberti, R., and Vannucci, R., 2004. Trace-element partitioning in olivine: Modelling of a complete data set from a synthetic hydrous basanite melt. *Lithos* 75, 39-54.

CHAPITRE VII : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette étude avait pour but de mieux comprendre l'incorporation et le rôle du sodium dans les silicates fondus Dans cette optique, nous avons développé un système expérimental permettant d'imposer et de contrôler, à haute température, une pression partielle de sodium sous des conditions d'oxydoréduction fixées. Une cellule thermochimique originale, simple de mise en œuvre et efficace a été conçue pour contraindre l'ensemble de ces paramètres thermodynamiques ; basée sur la mise en équilibre des échantillons par phase vapeur en système fermé avec une source d'activé connue.

Nous avons tout d'abord montré que cette méthode permet d'imposer de façon efficace, une activité en oxyde de sodium dans des liquides silicatés et de déterminer la solubilité de cet oxyde jusqu'à des températures de 1400°C. Son fonctionnement en système fermé limite les dérives de compositions de la source par évaporation, à haute température, pour des durées longues (plus de 100h) et pour une grande gamme de composition de liquides silicatés.

Nous avons ainsi construit une base de données sur les relations activité-composition du sodium dans les silicates fondus, comprenant plus de 150 compositions différentes, équilibrés avec des sources N1S, N2S, N3.5S. A l'équilibre, la teneur en Na_2O du liquide est fonction de la PNa, et le domaine de Henry, limité à de faibles PNa ($<10^{-5}$ atm), varie selon la composition du liquide et son l'état de polymérisation du liquide. Vérifié pour quelques milliers de ppm de sodium dans les liquides sous saturés en silice, ce comportement en loi de Henry semble cependant s'étendre jusqu'à des concentrations de 10-15 pds% pour des liquides très siliceux. Cette étude a montré que la solubilité du sodium augmente avec la teneur en SiO_2. Par ailleurs, la substitution du calcium par le magnésium favorise la solubilité du sodium. Enfin, l'ajout d'Al_2O_3 peut favoriser ou non la solubilité du sodium, démontrant ainsi que les interactions Al-Na ne semblent pas être prépondérantes dans les liquides alumino-silicatés, par rapport aux intéractions Na-NBO. Par ailleurs la solubilité du sodium est fortement non-idéale, en effet l'affinité est forte pour les liaisons Si-O-Si. Comprendre les coefficients d'activité et les solubilités s'avère être un excellent moyen pour comprendre indirectement la structure du liquide. Ainsi, par cette étude, un modèle avec un liquide composé de deux sous réseaux, un riche en formateur de réseau, essentiellement constitué d'espèces Q^4 ; l'un riche en modificateur de réseau permettrait semble-t-il d'expliquer l'ensemble des données obtenus. La compréhension des relations activité-composition/structure, nous a permis de proposer une approche originale pour la structure des liquides silicatés sodiques, en considérant le Na comme un soluté dans un liquide sans sodium: le solvant, ici le réseau alumino-silicaté.

L'ensemble de ces données acquises sous différentes PNa ou aNa_2O dans des liquides silicatés de compositions variables nous permette de proposer un modèle prédisant par une loi linéaire la solubilité du sodium en fonction de la basicité optique du liquide sans sodium. Ces expériences nous

ont également permis d'établir un nouveau type de diagramme de phase, à isoPNa, pour les systèmes CAS, MAS et CMAS.

Nous avons montré que ces multiples résultats peuvent être appliqués à différents domaines de recherche, notamment la cosmochimie, la magmatologie et la sidérurgie. Ils ouvrent de nouvelles perspectives sur le rôle des volatils dans les équilibres des phases dans les chondres, et sur les processus géochimiques lors de l'évolution du liquide durant la cristallisation, pour l'étude des coefficients de partage du sodium. Une des applications intéressantes de cette étude réside dans la démonstration que la répartition du sodium, et plus généralement des alcalins, dans la mésostase des chondres, peut être simplement expliqué par les changements de composition du liquide pour une PNa de la nébuleuse protosolaire. Enfin les résultats peuvent être appliqués à l'amélioration des procédés de fabrication de l'acier, avec l'affinage de la composition des laitiers de hauts-fourneaux. Une perspective de recherche est l'étude de la solubilité du sodium dans des liquides en fer. Néanmoins même en l'absence d'expériences sur ces liquides, nos résultats peuvent déjà donner une bonne approximation des solubilités en sodium dans les systèmes avec fer. De nouvelles expériences seraient donc intéressantes pour proposer des nouveaux modèles, connaissant la basicité optique du fer dans la littérature.

Il est clair cependant que la détermination précise de l'activité du sodium (aNa_2O (échantillon)) reste tributaire de notre plus ou moins bonne connaissance de l'activité de la source aNa_2O(source). Pour aller plus avant, nous proposons de nous affranchir de cette limitation par la mesure directe in situ de la pression partielle du sodium gazeux PNa(gaz) dans l'enceinte du réacteur par spectrométrie d'absorption atomique (AAS). Nous aurions alors à disposition un dispositif relativement simple qui permettrait de déterminer plus précisément et sur une gamme plus large les activités de l'oxyde de sodium dans les bains silicatés. Enfin, l'ensemble des expériences ont été réalisées à une pression totale de 1 atm. Il serait intéressant de développer ce protocole sous vide, afin de reproduire, par exemple, les mêmes conditions que la nébuleuse protosolaire, en particulier en présence d'H_2.

Enfin, en l'état, ce protocole expérimental pourrait être appliqué à l'étude du comportement d'autres éléments volatils ou modérément volatils (K, Rb, Cs, Li, S, Pb etc…), la principale difficulté étant de trouver un générateur d'espèce gazeuse fonctionnant dans les gammes de température imposées par la méthode des ampoules.

Ces conclusions et perspectives montrent que les domaines d'application des expériences réalisées avec cette méthode sont vastes et encore loin d'être totalement explorés. Cette méthode est un outil intéressant, certes pour la physico-chimie des liquides silicatés sodiques, mais également pour la compréhension de divers processus de haute température impliquant des matériaux naturels ou anthropiques contenant des alcalins ou des éléments modérément volatils. Il est cependant

essentiel de coupler ce type d'approche avec des mesures directes sur la structure des liquides, notamment pour connaitre quels types d'interactions entre le sodium et les autres atomes (O, Si, Al, Ca, Mg, ..) prépondèrent dans des liquides silicatés complexes, afin d'appréhender plus finement la structure locale du sodium. Pour ce faire, des mesures de RMN ont débutés au sein du CEMHTI-Orléans avec D.Massiot.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abbou-Kébir, K., 2005. Etude expérimentale sur la volatilisation du Na, K, Li, Be et B dans les liquides silicatés. DEA, INPL.

Abdelouhab, S., 2005, Détermination de grandeurs physico-chimiques dns les verres fondues, Reltion avec le comportement en corrosion du chrome et d'alliages chromine-formeurs, Thèse de doctorat, Nancy-Université.

Abdelouhab, S., Podor, R., Rapin, C., Toplis, M. J., Berthod, P., and Vilasi, M., 2008. Determination of Na_2O activities in silicate melts by EMF measurements. *J.Non-Cryst.Solids* 354, 3001-3011.

Adam, G. and Gibbs, J. H., 1965. On the temperatue dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *Journal of chemical physic* 43, 139-146.

Adams, G. E. and Bishop, F. C., 1985. An experimental investigation of thermodynamic mixing properties and unit-cell parameters of forsterite-monticellite solid solution. *Amer. Mineral.* 70, 714-722.

Agathopoulos, S., Tulyaganov, D. U., Ventura, J. M. G., Kannan, S., Saranti, A., Karakassides, M. A., and Ferreira, J. M. F., 2006. Structural analysis and devitrification of glasses based on the CaO-MgO-SiO_2 system with B_2O_3, Na_2O, CaF_2 and P_2O_5 additives. *J.Non-Cryst.Solids* 352, 322-328.

Agee, C. B. and Walker, D., 1990. Aluminum partitioning between olivine and ultrabasic silicate liquid to 6 GPa. *Contrib. Mineral. Petrol.* 105, 243-254.

Aguiar, H., Solla, E. L., Serra, J., Gonzalez, P., Leon, B., Malz, F., and Jager, C., 2008. Raman and NMR study of bioactive Na_2O-MgO-CaO-P_2O_5-SiO_2 glasses. *J.Non-Cryst.Solids* 354, 5004-5008.

Alexander, C. M. O., Hutchinson, R., and Barber, D. J., 1989. Origin of chondrule rims and interchondrule matrices in unequilibrated ordinary chondrites. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 95, 187-207.

Alexander, C. M. O., Krot, N., and Rubin, A. E., 1994. Glass-rich chondrules in ordinary chondrites. *Meteoritics* 29, 697-707.

Alexander, C. M. O. D., 1996. Recycling and volatile loss in chondrule formation. In: Hewins, R. H., Jones, R. H., and Scott, E. R. D. Eds.), *Chondrules and the protoplanetary disk*. Cambridge Univ. Press, Piscataway.

Alexander, C. M. O. D. and Wang, J., 1998. Recycling, evaporation and recondensation during chondrule formation: alternative to nebula condensate precursors; *Paul Pellas Symposium*, Paris.

Alexander, C. M. O. D., Grossman, J. N., Wang, J., Zanda, B., Bourot-Denise, M., and Hewins, R. H., 2000. The lack of potassium-isotopic fractionation in Bishunpur chondrules. *Meteoritics and Planetary Science* 35, 859-868.

Alexander, C. M. O. D. and Grossman, J. N., 2005. Alkali elemental and potassium isotopic compositions of Semarkona chondrules. *Meteoritics and Planetary Science* 40, 541-556.

Alexander, C. M. O. D., Grossman, J. N., and Ebel, D. S., 2007. Do we need to reassess the formation conditions of chondrules *Lunar and Planetary Science Conference*, Houston.

Alexander, C. M. O. D., Ebel, D. S., Ciesla, F., and Grossman, J. N., 2008. Reassesing the conditions of chondrule formation *XXXIX Lunar and Planetary Science Conference*. NASA, Houston.

Alexander, C. M. O. D., Grossman, J. N., Ebel, D. S., and Ciesla, F. J., 2008. The formation conditions of chondrules and chondrites. *Science* 320, 1617-1619.

Allègre C., Manhès G., Lewin E. , 2001, Chemical composition of the Earth and the volatility controlon planetary genetics. *Earth and Planetary Science Letters* 185(1-2), 49-69.

Allendorf, M. D. and Spear, K. E., 2001. Thermodynamic Analysis of Silica Refractory Corrosion in Glass-Melting Furnaces. *Journal of the Electrochemical Society* 148.

Allwardt, J. R. and Stebbins, J. F., 2004. Ca-Mg and K-Mg mixing around non-bridging O atoms in silicate glasses: An investigation using 17O MAS and 3QMAS NMR. *Amer. Mineral.* 89, 777-784.

Allwardt J. R., Poe B. T., and Stebbins J. F. , 2005, The effect of fictive temperature on Al coordination in high-pressure (10 GPa) sodium aluminosilicate glasses. American Mineralogist 90(8-9), 1453-1457.

`**Altemose, V. O. and Tong, S. S. C.,** 1980. Evaporation from binary glasses by high temperature mass spectrometry. *J.Non-Cryst.Solids* 38 and 39, 587-592.

Amatatsu, M., Stuts, V., and Gudenau, H. W., 1985. Evaporation and absorption rate of potassium through blast-furnace slag. *Transactions ISIJ* 25, 949-952.

Anders, E. and Grevesse, N., 1989. Abundance of the elements: meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 197-214.

Argent, B. B., Jones, K., and Kirkbride, J., 1980. Vapours in equilibrium with Glass Melts. *The Industrial*

Use of Thermichemical Data: the proceedings of a conference organized by the National Physical Laboratory and the Industrial Division of the Chemical Society.

Ash, R. D., Young, E. D., Alexander, C. M. O. D., Grossmn, A.D.and MacPherson, G. J., 1999. Oxygen isotope systematics in Allende chondrules *LPSC XXX*, Houston.

Autefage, F. and Couderc, J. J., 1980. Study of Sodium and Potassium Migration Mechanism During Analysis by Electron Micro-Probe. *Bulletin De Mineralogie* 103, 623-629.

Avramov, I., 1998. Viscosity of glassforming melts. *J. non-Cryst. Solids* 238, 6-10.

Baird, A. K. and Zenger, D. H., 1966. Use of the soft X-ray spectrograph and the elctron-probe microanalyzer for determination of elements carbon through iron in minerals and rocks. *Adv. X-Ray Anal.* 9, 487-503.

Barbey, P., Libourel, G. 2003, Les relations de phases et leurs applications ; des sciences de la Terre aux matériaux ; SGF, CollectionGéosciences. Editions Scientifiques GB.

Barbieri, L., Ferrari, A.M., Lancellotti, I., Leonelli, C., Rincon, J.M., Romero, M., 2000. Crystallization of (Na_2O-MgO)-CaO-Al_2O_3-SiO_2. *J. Am. Ceram. Soc*. 83, 2515-2520

Bass, J. D., Arhens, T. J., Abelson, J. R., and Hua, T., 1990. Shock temperature measurements in metals: new results for an Fe alloy. *J. Geophys. Res.* 95, 21,767-21,776.

Beckett, J. R., Simon, S. B., and Stolper, E., 2000. The partitioning of Na between melilite and liquid: Part II. Applications to Type B inclusions from carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2519-2534.

Beckett, J. R. and Stolper, E., 2000. The partitioning of Na between melilite and liquid: Part I. The role of crystal chemistry and liquid composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2509-2517.

Beckett, J. R., 2002. Role of basicity and tetrahedral speciation in controlling the thermodynamic properties of silicate liquids, part 1: The system CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 93-107.

Bennour, F., Chastel, R., Mathieu, J. C., Coutures, J. P., and Bergman, C., 1996. Determination of the excess thermodynamic functions in ternary Cs_2O-SiO_2-Na_2O melts by Knudsen effusion mass spectrometry. *Phys. Chem. Liq.* 33, 229-248.

Bergman, A., 1989. New model on K_2O solubility in blast-furnace slags. *Steel Research* 60, 383-386.

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.

Blundy, J. D., Falloon, T. J., Wood, B. J., and Dalton, J. A., 1995. Sodium partitioning between clinopyroxene and silicate melts. *J. Geophys. Res.* 100.

Bockris, J.O.M.; Kitchener, J.A., and Davies, A.E., 1952, Electric transport in liquid silicates; *Trans. Farad. Soc*. 48. 75-91.

Borisov, A., 2001. Loop technique: Dynamics of metal/melt equilibration. *Miner. Petrol.* 71, 87-94.

Borisov, A., Lahaye, Y., and Palme, H., 2006. The effect of sodium on the solubilities of metals in silicate melts. *Amer. Mineral.* 91, 762-771.

Borisov, A., Pack, A., Kropf, A., and Palme, H., 2008. Partitioning of Na between olivine and melt: An experimental study with application to the formation of meteoritic Na2O-rich chondrule glass and refractory forsterite grains. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 5558-5573.

Borisov, A. A., 2008. Experimental investigation of K and Na partitioning between miscible liquids. *Petrology* 16, 552-564.

Borom, M. P. and Hanneman, R. E., 1967. Local Compositional Changes in Alkali Silicate Glasses During Electron Microprobe Analysis. *J Appl Phys* 38, 2406-&.

Bottinga, Y. and Richet, P., 1996. Silicate melt structural relaxation : hrheology, kinetics and Adam-Gibbs theory. *Chem. Geol.* 128, 129-141.

Bottinga, Y., Richet, P., and Sipp, A., 1995. Viscosity regimes of homogeneous silicate melts. *American minarlogist* 80, 305-318.

Bottinga, Y. and Weill, D. F., 1972. The viscosity of magmatic silicate liquids : a model for calculation. *American Journal of Sciences* 272, 438-475.

Bowen, N. L., 1945. Phase equilibria bearing on the origin and differenciation of alkalin rocks. *Amer. J. Sci.* 243, 75-89.

Bowen, N. L., 1928. *The evolution of igneous rocks*. Princeton University press, Princeton, New Jersey.

Brady, J.B., 1995. Diffusion Data for silicate minerals , glasses, and liquids; *Mineral Physics and Cristallography, a Handbook of Physical Constants*, AGU Reference Shelf 2, 269-290

Brearley, A. J. and Jones, R. H., 1998. Chondritic meteorites. In: Papike, J. J. (Ed.), *Planetary Materials*. Mineralogical Society of America.

Bronson, A. and Pierre, G. R. S., 1979. Determination of sulfide capacities of $CaO\text{-}SiO_2$ slags containing CaF2 and B2O3 by an encapsulation method. *MTB* 10, 375-380.

Bronson, A. and Pierre, G. R. S., 1981. The sulfide capacities of $CaO\text{-}SiO_2$ melts containing MgO, FeO, TiO_2, and Al_2O_3. *MTB* 12, 729-731.

Brown, J. G. E., Farges, F., and Calas, G., 1995. X-ray scattering and X-ray spectroscopy studies of silicate melts. In: Stebbins, J. F., MacMillan, P. F., and Dingwell, D. B. Eds.), *Structure, dynamics and properties of silicate melts*. Mineralogical Society of America.

Bukowinski, M. S. T., 1976. The effect of pressure on the physics and chemistry of Potassium. *Geophys. Res. Lett.* 3, 491-494.

Cable, M., Apak, C., and Chaudhry, M. A., 1975. Kinetics of volatilization of soda from sodium silicate melts. *Glastech Ber* 48, 127-134.

Carroll, M. R. and Stolper, E. M., 1991. Argon solubility and diffusion in silica glass: Implications for the solution behavior of molecular gases. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 211-225.

Carroll, M. R. and Stolper, E. M., 1993. Noble gas solubilities in silicate melts and glasses: New experimental results for argon and the relationship between solubility and ionic porosity. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 5039-5051.

Castaing, R., 1951. Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique, Université de Paris.

Cazaux, J., 1986. Some Considerations on the Electric-Field Induced in Insulators by Electron-Bombardment. *J Appl Phys* 59, 1418-1430.

Charles, R. J., 1967. Activities in Li_2O-, Na_2O-, $K_2O\text{-}SiO_2$ solutions. *J. Amer. Chem. Soc.* 50, 631-641.

Chastel, R., Bergman, C., Rogez, J., and Mathieu, J.-C., 1987. Excess thermodynamic functions in ternary $Na_2O\text{-}K_2O\text{-}SiO_2$ melts by Knudsen cell mass spectrometry. *Chem. Geol.* 62, 19-29.

Chatillon, C., Malheiros, L.-F., Rocabois, P., and Jeymond, M., 2002. High-temperature mass spectrometry with the Knudsen cell: II. Technical constraints in the multiple-cell method for activity determinations. *High Temperatures - High Pressures* 34, 213-233.

Choudhury, P., Pal, S. K., and Ray, H. S., 2006. On the prediction of viscosity of glasses from optical basicity. *J Appl Phys* 100.

Chrissanthopoulos, A., Bouropoulos, N., and Yannopoulos, S. N., 2008. Vibrational spectroscopic and computational studies of sol-gel derived $CaO\text{-}MgO\text{-}SiO_2$ binary and ternary bioactive glasses. *Vib. Spectrosc.* 48, 118-125.

Chromcikova, M. and Liska, M., 2007. Viscosity and structural relaxation of $15Na_2O\text{-}xMgO\text{-}(10\text{-}x)CaO\text{-}75SiO_2$ glasses. *J Therm Anal Calor* 90, 421-429.

Choudhury, P., Pal, S.K., Ray, H.S., 2006, On the prediction of viscosity of glasses from optical basicity. *J. App. Phys.*, 113502-1/1135, 02-5

Clayton, R. N., Onuma, N., and Mayeda, T. K., 1976. A classification of meteorites based on oxygen isotopes. *Earth and Planet. Sci. Letters* 30, 10-18.

Clemente, B., 1998; Etude expérimentale et modélisation de la solubilité du souffre dans les liquides magmatiques, Thèse de dotorat, Université d'Orléans.

Cohen, B. A., Hewins, R. H., and Alexander, C. M. O. D., 2004. The formation of chondrules by open-system melting of nebular condensates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1661-1675.

Connolly Jr., H. C., Jones, B. D., and Hewins, R. H., 1998. The flash melting of chondrules: An experimental investigation into the melting history and physical nature of chondrule precursors. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2725-2735.

Connoly.jr, H. C. and Hewins, R. H., 1991. The influence of bulk composition and dynamic melting conditions on olivine chondrule textures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2943-2950.

Cooney, T. F., 1990. Structure of glasses in the systems $Mg_2SiO_4\text{-}Fe_2SiO_4$, $Mn_2SiO_4\text{-}Fe_2SiO_4$, $Mg_2SiO_4\text{-}CaMgSiO_4$ and $Mn_2SiO_4\text{-}CaMnSiO_4$. *J.Non-Cryst.Solids* 122, 10-32.

Cormack, A. N. and Du, J., 2001. Molecular dynamics simulations of soda-lime-silicate glasses. *J.Non-Cryst.Solids* 293-295, 283-289.

Cormier, L., Ghaleb, D., Neuville, D. R., Delaye, J. M., and Calas, G., 2003. Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses: a computer simulation study. *J.Non-Cryst.Solids* 332, 255-270.

Cormier, L., Ghaleb, D., Neuville, D. R., Delaye, J.-M., and Calas, G., 2003. Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses: A computer simulation study. *J.Non-Cryst.Solids* 332, 255-270.

Cormier, L. and Neuville, D. R., 2004. Ca and Na environments in Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2 glasses: Influence of cation mixing and cation-network interactions. *Chem. Geol.* 213, 103-113.

Corrigan, G. and Gibb, F. G. F., 1979. The loss of Fe and Na from a basaltic melt during experiments using the wire-loop method. *Mineral. Mag.* 43, 121-126.

Courtial, P. and Dingwell, D. B., 1999. Densities of melts in the CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 system. *Amer. Mineral.* 84, 465-476.

Crank, J., 1975. *The mathematics of diffusion -2nd ed.* Oxford University Press, New York.

Crespin, P. and Steiler, J. M., 1977. Influence du zinc et des metaux alcalins sur la marche du haut-fourneau. IRSID.

Daniel, I., Gillet, P., Poe, B. T., and McMillan, P. F., 1995. In-Situ High-Temperature Raman-Spectroscopic Studies of Aluminosilicate Liquids. *Physics and Chemistry of Minerals* 22, 74-86.

Darken, L. S., 1967. Thermodynamics of Binary Metallic Solutions. *Transactions of the Metallurgical Society of Aime* 239, 80-&.

Darken, L. S., 1967. Thermodynamics of Ternary Metallic Solutions. *Transactions of the Metallurgical Society of Aime* 239, 90-&.

DeHart, J. M., Sears, D. W. G., and Lofgren, G. E., 1988. Sodium enriched luminescent chondrule mesostasis rims in the Unequilibrated Ordinary Chondrites. *Meteoritics* 23, 265.

DeJong, B. H. W. S. and BrownJr, G. E., 1980. Polymerization of silicate and aluminate tetrahedra in glasses, melts and aqueous solutions_ II. The network modifying effects of Mg^{2+}, K^+, Na^+, Li^+, H^+, OH^-, f^-, Cl^-, H_2O, CO_2 and H_3O^+ on silicate polymers. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 44, 1627-1642.

DeJong, B. H. W. S. and Schramm, C. M., 1981. Comparison of silica species distribution in vtreous and partially devitrified Li_2O-$2SiO_2$ glass by magic angle spinning ^{29}Si NMR. *Transaction of the American Geophysical Union (EOS)* 45, 1070.

DeMaria, G., Balducci, G., Guido, M., and Piacente, V., 1971. Mass spectrometric investigation of the vaporization process of Apollo 12 lunar samples. In: press, T. M. (Ed.),*Lunar and Planet. Sci. Conf.*, Houston.

Dingwell, D. B., O'Neill, H. S. C., Ertel, W., and Spettel, B., 1994. The solubility and oxidation state of nickel in silicate melt at low oxygen fugacities: Results using a mechanically assisted equilibration technique. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1967-1974.

Domine, F. and Piriou, B., 1986. Raman spectroscopic study of the SiO_2-Al_2O_3-K_2O vitreous system : Distribution of silicon second neighbors. *Am. Mineral.* 71, 38-50.

Donaldson, C. H., 1975. A sample holding technique for study crystal growth in silicate melts. *Amer. Mineral.* 60, 324-326.

Donaldson, C. H., 1979. Composition changes in basalt melt contained in a wire loop of Pt80Rh20 : effects of temperature, time, and oxygen fugacity. *Mineral. Mag.* 43, 115-119.

Donaldson, C. H. and Gibb, F. G. F., 1979. Changes in sample composition during experiments using the "wire-loop" technique. *Mineral. Mag.* 43, 115-119.

Drowart, J., Chatillon, C., Hastie, J., and Bonnell, D., 2005. High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data - (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* 77, 683-737.

Duffy, J. A. and Ingram, M. D., 1971. Establishment of an optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses. *Journal of the American Chemical Society* 93, 6448-6454.

Duffy, J. A. and Ingram, M. D., 1976. An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. *J.Non-Cryst.Solids* 21, 373-410.

Duffy, J. A., 1993. A review of optical basicity and its applications to oxidic systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3961-3970.

Duffy, J. A., 2004. Relationship between optical basicity and thermochemestry of silicates. *Journal of physical chemestry B* 108, 7641-7645.

Dupree, R., Holland, D., MacMillan, P. W., and Pettifer, R. F., 1984. The structure of soda-silica glasses : a MAS NMR study. *Journal of non crystallin solids* 68, 399-410.

Ebel, D. S. and Grossman, L., 1998. Effect of dust enrichment on solid and liquid compositions en equilibrium with cosmic gases*Lunar Planet. Sci.*, Houston.

Ebel, D. S. and Grossman, L., 2000. Condensation in dust-enriched system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 339-366.

Eckersley, M. C., Gaskell, P. H., Barnes, A. C., and Chieux, P., 1988. Structural ordering in a calcium silicate glass. *Nature* 335, 525-527.

Eliezer, I., Eliezer, N., Howald, R. A., and Verwolf, M. C., 1978. Calculation of activities in the system $KO_{0.5}$-$AlO_{1.5}$-SiO_2. *Journal of Physical Chemistry* 82, 2688-2693.

Eliezer, N., Howald, R. A., Marinkovic, M., and Eliezer, I., 1978. Vapor pressure measurements, thermodynamic parameters, and phase diagram for the system potassium oxide-silicon oxide at high temperatures. *Journal of Physical Chemistry* 82, 1021-1026.

Engelhardt, G., Nofz, M., Forkel, K., Wihsmann, F. G., Magi, M., Samoson, A., and Lippmaa, E., 1985. Structural study of calcium aluminosilicate glasses by high resolution solid state ^{29}Si and ^{27}Al magic anlge spinning nuclear magnetic resonance. *Phys. Chem. Glasses* 26, 157-165.

Esat, T. M., 1996. Comment on " Potassium isotope cosmochemistry: genetic implication of volatile element depletion" by M. Humayun and R.N. Clayton. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3755-3758.

Esat, T. M., 1996. Volatile depletion in the inner solar system: Rayleigh distillation and potassium isotopes*Lunar Planet. Sci.*, Houston.

Esat, T. M., Spear, R. H., and Taylor, S. R., 1986. Isotope anomalies induced in laboratory distillation. *Nature* 319, 576-578.

Estour, H.., 1981, Observation sur l modifiction de verres par le faisceau électronique d'une microsonde, *Verres Réfract.*, 25, 11-17.

Farnan, I., Grandinetti, P. J., Baltisberger, J. H., Stebbins, J. F., Werner, U., Eastman, M. A., and Pines, A., 1992. Quantification of the disorder in network-modified silicate glasses. *Nature* 358, 31-35.

Fedkin, A. V., Grossman, L., and Ghiorso, M. S., 2006. Vapor pressures and evaporation coefficients for melts of ferromagnesian chondrule-like compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 206-223.

Fiske, P. S. and Stebbins, J. F., 1994. The structural role of Mg in silicate liquids: a high-temperature ^{25}Mg, ^{23}Na, and ^{29}Si NMR study. *Amer. Mineral.* 79, 848-861.

Fincham C. J. B. and Richardson F. D., (1954) The behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts, *Proc. Roy. Soc. London,* A223 pp. 40-63

Formoso, A., Lopez, F. A., Fierro, J. L. G., Larrea, M. T., and Cores, A., 1997. Potassium retention by basic mineral (dunite) in blast furnace process. *Ironmaking and Steelmaking* 24, 288-292.

Fox, G. E., Yu, Y., and Hewins, R. H., 1998. Chondrule formation from ultra-fine-grained precursors*Lunar Planet. Sci.*

Fraser, D. G. and Clayden, N. J., 1987. A high resolution ^{29}Si nuclear magntic resonance study of ordering in silicate glasses on the join $CaMgSi_2O_6$-$NaAlSi_3O_8$. *Chem. Geol.* 62, 43-47.

Fraser, D. G. and Rammensee, W., 1987. Determination of the mixing properties of granitic and other aluminosilicate melts by Knudsen cell mass spectrometry. In: Mysen, B. O. (Ed.), *Mgamatic processes : Physicochemical principles*. The Geochemical Society.

Fraser, D. G., Rammensee, W., and Hardwick, A., 1985. Determination of the mixing properties of molten silicates by Knudsen cell mass spectrometry-II. The systems $(NaK)AlSi_4O_{10}$, and $(Na-K)AlSi_5O_{12}$. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 349-359.

Fraser, D. G., Rammensee, W., and Jones, R. H., 1983. The mixing properties of melts in the system $NaAlSi_2O_6$ - $KAlSi_2O_6$ determined by Knudsen cell mass spectrometry. *Bulletin de Mineralogie* 106, 111-117.

Fraser D. G., 2005, Acid-base properties and structons: Towards a structural model for predicting the thermodynamic properties of silicate melts. *Annals of Geophysics* 48(4-5), 549-559.

Gaskell, D. R., 1989. Optical Basicity and the Thermodynamic Properties of Slags. *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy* 20, 113-118.

Gaskell, P. H., Eckersley, M. C., Barnes, A. C., and Chieux, P., 1991. Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass. *Nature* 350, 675-677.

Gedeon, O., Liska, M., and Machacek, J., 2008. Connectivity of Q-species in binary sodium-silicate glasses. *J.Non-Cryst.Solids* 354, 1133-1136.

Gedeon, O., Liska, M., and Machacek, J., 2007. Molecular dynamics and silicate glass - Mutual challenges. *Phys. Chem. Glasses Euro. J. Glass Sci. Technol. Part B* 48, 388-393.

Geisinger, K. L., Gibbs, G. V., and Navrotsky, A., 1985. A molecular orbital study of bond length and

angle variations in framework structures. *Physics and Chemistry of Minerals* 11, 266-283.

George, A. M. and Stebbins, J. F., 1996. Dynamics of Na in sodium aluminosilicate glasses and liquids. *Physics and Chemistry of Minerals* 23, 526-534.

George, A. M. and Stebbins, J. F., 1998. Structure and dynamics of magnesium in silicate melts: A high-temperature Mg-25 NMR study. *Amer. Mineral.* 83, 1022-1029.

Georges, P., 2000. Volatilisation et Condensation du Potassium dans les Silicates Fondus: Approches Expérimentales et Thermodynamique; Applications Cosmochomique et Sidérurgique. Thèse de doctorat, U. Nancy

Georges, P., Libourel, G., and Deloule, E., 1999. Potassium condensation experiments and their bearing on chondrules formation. In: Institute, L. a. P. (Ed.),*30th Lunar and Planetary Science Conference*, Houston.

Georges, P., Libourel, G., and Deloule, E., 2000. Experimental constraints on alkali condensation in chondrule formation. *Meteoritics and Planetary Science* 35, 1183-1188.

Giordano, D., Russell, J.K., Dingwell, D.B., 2008. Viscosity of magmatic liquids: a model. *Earth and Planet. Sci. Letters* 271, 123-134.

Ghiorso, M. S., 1985. Chemical mass transfer in magmatic processes - I. Thermodynamic relations and numerical algorithms. *Contrib. Mineral. Petrol.* 90, 107-120.

Ghiorso, M. S., 1987. Chemical mass transfer in magmatic processes - III. Crystal growth, chemical diffusion and thermal diffusion in multicomponent silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* 96, 291-313.

Ghiorso, M. S. and Carmichael, I. S. E., 1980. A regular solution model for Met-Aluminous silicate liquids : applications to geothermometry, Immiscibility, and the source regions of basic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.* 71, 323-342.

Ghiorso, M. S. and Carmichael, I. S. E., 1985. Chemical mass transfer in magmatic processes - II. Applications in equilibrium crystallization, fractionation and assimilation. *Contrib. Mineral. Petrol.* 90, 121-141.

Ghiorso, M. S. and Sack, R. O., 1995. Chemical Mass-Transfer in Magmatic Processes .4. A Revised and Internally Consistent Thermodynamic Model for the Interpolation and Extrapolation of Liquid-Solid Equilibria in Magmatic Systems at Elevated-Temperatures and Pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* 119, 197-212.

Gibson.Jr, E. K. and Hubbard, N. J., 1972. Thermal volatilization studies on lunar samples*Third Lunar Science Conference*. Geochimica et Cosmochimica acta.

Giordano, D., Russell, J. K., and Dingwell, D. B., 2008. Viscosity of magmatic liquids: A model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 271, 123-134.

Graham, J., Butt, C. R. M., and Vigers, R. B. W., 1984. Sub-Surface Charging, a Source of Error in Microprobe Analysis. *X-Ray Spectrom.* 13, 126-133.

Greaves, G. N., 1985. EXAFS and the structure of glasses. *J. non-Cryst. Solids* 71, 203-217.

Greaves, G. N., Fontaine, A., Lagarde, P., Raoux, D., and Gurman, S. J., 1981. Local structure of silicate glasses. *Nature* 293, 611-616.

Greaves G. N. and Ngai K. L. , 1995, Relating the Atomic-Structure of Aluminosilicate Glasses to Their Ionic Transport-Properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* 193, 405-410.

Greenwood, J. P. and Hess, P. C., 1996. Congruent melting Kinetics: Constraints on chondrule formation. In: Hewins, R. H., Jones, R. H., and Scott, E. R. D. Eds.), *Chondrules and the Protoplanetary disk*. Cambridge Univ. Press, Piscataway.

Grossman, J. G., Rubin, A. E., Nagahara, N., and King, E. A., 1988. Properties of chondrules. In: Kerridge, J. F. and Marrhews, M. S. Eds.), *Meteorites and the early solar system*. Univ. of Arizona.

Grossman, J. N., 1988. Formation of chondrules. In: Kerridge, J. F. and Matthews, M. S. Eds.), *Meteorites and the early solar system*. Univ.of Arizona, Tucson.

Grossman, J. N., 1996. Chemical fractionations of chondrites : signature of events before chondrule. In: Hewins, R. H., Jones, R. H., and Scott, E. R. D. Eds.), *Chondrules and the protoplanetary disk*. Cambridge Univ. Press, Piscataway.

Grossman J. N. et Wasson J. T. , 1983. The compositions of Chondrules in Unequilibrated Chondrites: an Evaluation of Models for the Formation of Chondrules and their Precursor Materials. In : *Chondrules and their Origins* (ed. E. A. King). Houston. p. 88-121.

Grossman J. N., Alexander C. M. O., Wang J. H., and Brearley A. J. , 2002, Zoned chondrules in

Semarkona: Evidence for high- and low-temperature processing. *Meteoritics & Planetary Science* 37(1), 49-73.

Grossman, J. N. and Alexander, C. M. O. D., 2004. Entry of alkalis into type-I chondrules at both high and low temperatures. *Meteoritics and Planetary Science* 39.

Grossman, J. N., Alexander, C. M. O. D., Wang, J., Zanda, B., Bourot-Denise, M., Hewins, R. H., and Yu, Y., 1998. The lack of potassium isotopic fractionation in Bishunpur chondrules *Meteoritical Society*. Meteoritics, Dublin.

Grossman, L. N., 1979. Iinteractions in the system Cs(g,l)-SiO_2-Al_2O_3. *Revue internationale des hautes temperatures et des refractaires* 16, 255-261.

Grundy, A.N., Jung, I.H., Pelton, A.D.; Decterov, S.A. , 2008, A model to calculate the viscosity of silicates melts, part II, the $NaO_{0.5}$-MgO-CaO-$AlO_{1.5}$-SiO_2 system. *Int. J. Mat. Res.* 99, 1195-1209.

Guignard, M. and Cormier, L., 2008. Environments of Mg and Al in MgO-Al_2O_3-SiO_2 glasses: A 7-903.

Halter, W. E. and Mysen, B. O., 2004. Melt speciation in the system Na2O-SiO2. *Chem. Geol.* 213, 115-123.

Hastie, J. W., Horton, W. S., Plante, E. R., and Bonnell, D. W., 1982. Thermodynamic models of alkali-metal vapor transport in silicate system. *High Temperatures - High Pressures* 14, 669-679.

Hastie, J. W., Plante, E. R., and Bonnell, D. W., 1982. Alkali vapor transport in coal convertion and combustion systems*ACS Symposium Series*. ACS, Atlanta, Ga, USA.

Hatano, M., Miyazaki, T., Iwanaga, Y., and Kirino, T., 1981. Alkali circulation in the Blast furnace and its influence on the blast furnace operation. *The Sumitomo Search* 26.

Henderson, G. S., Neuville, D. R., and Cormier, L., 2007. An O K-edge XANES study of calcium aluminates. *Can. J. Chem.* 85, 801-805.

Hervig, R. L., Scott, D., and Navrotsky, A., 1985. Thermochemistry of glasses along joins of pyroxene stoichiometry in the system $Ca_2Si_2O_6$-$Mg_2Si_2O_6$-Al_4O_6. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1497-1501.

Hess, P. C. and Wood, M. I., 1980. Aluminum coordination in metaaluminous and peralkaline silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* 81, 103-112.

Hess P.C., 1995. Thermodynamic mixing properties and the structure of silicates melts. *Structure, dynamics ans Properties of Silicate Melts; Mineralogical Society of America.*, 121-143.

Hetherington, G., Jack, K. H., and Kennedy, J. C., 1964. The viscosity of vitreous silica. *Phys. Chem. Glasses* 5, 130-136.

Hewins, R. H., 1988. Experimental studies of chondrules. In: Kerridge, J. F. and Matthews, M. S. Eds.), *Meteorites and the early solar system*. Univ. of Arizona Press, Tucson.

Hewins, R. H., 1989. The evolution of chondrules*Proceedings of th NIPR Symposium on Antarctic Meteorites*, Tokyo.

Hewins, R. H. and Radomski, P. M., 1990. Temperature conditions for chondrules formation. *Meteoritics* 25, 309-318.

Hewins, R. H., 1991. Retention of sodium during chondrule melting. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 935-942.

Hewins, R. H., 1996. Chondrules and the protoplanetary disk: an overview. In: Hewins, R. H., Jones, R. H., and Scott, E. R. D. Eds.), *Chondrules and the protoplanetary disk*. Cambridge Univ. Press, Piscataway.

Hewins, R. H. and H.C. Connoly, j., 1996. Peak temperature of flash-melted chondrules. In: Hewins, R. H., Jones, R. H., and Scott, E. R. D. Eds.), *Chondrules and the protoplanetary disk*. Cambridge Univ. Press, Piscataway.

Hewins, R. H. and Herzberg, C. T., 1996. Nebular turbulence, chondrule formation, and the composition of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 144, 1-7.

Hewins, R. H., Zanda, B., Yu, Y., and Bourot-Denise, M., 1998. Toward a new model for chondrules*Paul Pellas Symposium*, Paris.

Hewins, R. H., 1999. Relict Pyroxen- constraint on chondrule melting *LPSC XXX*, Houston.

Hewins, R. H., Connolly Jr., H. C., Logfren, G. E., and Libourel, G., 2005. Experimental Constraints on Chondrule Formation. In: Krot, A. N., Scott, D., and Reipurth, B. Eds.), *Chondrites and the Ptrotoplanetary Disk*. ASP Conference Series.

Heyrman, M. and Chatillon, C., 2005. Evaporation/condensation coefficients as determined by the multiple Knudsen effusion cell method. *J Phys Chem Solids* 66, 494-497.

Heyrman, M. and Chatillon, C., 2005. Methodological improvements in the multiple Knudsen cell mass

spectrometry. *J Phys Chem Solids* 66, 376-378.

Hildenbrand, D. L. and Murad, E., 1970. Dissociation Energy of NaO(g) and the Heat of Atomization of Na_2O(g). *The Journal of Chemical Physics* 53, 3403-3408.

Hirschmann, M. M., Baker, M. B., and Sxolper, E. M., 1998. The effect of alkalis on the silica content of mantle-derived melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 883-902.

HSC software, Chemical Reaction and Equilibrium Thermodynamics. SGE International Pty. Ltd.

Hovis, G. L., Toplis, M. J., and Richet, P., 2004. Thermodynamic mixing properties of sodium silicate liquids and implications for liquid-liquid immiscibility. *Chem. Geol.* 213, 173-186.

Hui, H. and Zhang, Y., 2007. Toward a general viscosity equation for natural anhydrous and hydrous silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 403-416.

Itoh, H. and Yokokawa, T., 1984. Thermodynamic activity of Na_2O in Na_2O-SiO_2-Al_2O_3 melt. *Trans Jpn Inst Met* 25, 879-884.

Ivanov, O., Savov, L., and Janke, D., 2004a. Alkali capacity and physical properties of blast furnace type slags. *Steel Res. Int.* 75, 433-441.

Ivanov, O., Savov, L., and Janke, D., 2004b. Experimental studies of the alkali behaviour in blast furnace type slags. *Steel Res. Int.* 75, 442-448.

Jambon, A. and Carron, J. P., 1976. Diffusion of Na, K, Rb and Cs in glasses of Albite and Orthoclase composition. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 40, 89

Jambon . A, 1982, Tracer diffusion in grnitic melts, *J. of Geophysical Research*, 87, 10, 787-810

Jambon A,, Richet P, 1993, Phyique et chimie des magmas, *M. Soc. Geol. France*, 163, 25-37

Jones, A. R., Winter, R., Greaves, G. N., and Smith, I. H., 2001. MAS NMR study of soda-lime-silicate glasses with variable degree of polymerisation. *J.Non-Cryst.Solids* 293-295, 87-92.

Jones, R. H. et Scott,. R. D., 1989, Petrology and thermal history of type IA chondrules in the Semarkona (LL3.0) chondrite. *19th Lunar and Planetary Science Conference* , 523-536, Houston, TX

Jones, R. H., 1990. Petrology and mineralogy of typeII, FeO-rich chondrules in Semarkona(LL3.0): Origin by closed-system fractional crystallization, with evidence for supercooling. *Geochimi. Cosmochim. Acta* 54, 1785-1802.

Jones, R. H., 1994. Petrology of FeO-poor, porphyritic pyroxene chondrules in the Semarkona chondrite. *Geochim. et Cosmochim. Acat* 58, 5325-5340.

Jones, R. H., 1996. FeO-rich, porphyritic pyroxene chondrules in unequilibrated ordinary chondrites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 60, 315-3138.

Jones, R. H., Grossman, J. N., and Rubin, A. E., 2005. *Chemical, Mineralgical and Isotopic Properties of Chondrules: Clues to Their Origin*. ASP conferences Series.

Jung, I.-H., Decterov, S. A., and Pelton, A. D., 2005. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the CaO-MgO-SiO_2 system. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, 313-333.

Jung, S. M., Rhee, C. H., and Min, D. J., 2009. Solubility of MgO in CaO-based Slags *International Conference on Molten Slags ans Fluxes*, Chili.

Jund P., Kob W., and Jullien R. (2002) Transport properties of sodium in a silicate glass: A numerical study. *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties* 82(5), 597-606. study coupling neutron and X-ray diffraction and Reverse Monte Carlo modeling. *Chem. Geol.* 256, 110-117.

Kaibicheva, E. A., Rudnyi, E. B., Sidorov, L. N., and Stolyarova, V. L., 1991. Determination of the activity of alkali metal oxides in melts of the Na_2O-K_2O-SiO_2 system using an ion-molecular equilibrium method. *The Soviet journal of glass physics and chemistry* 16, 245-252.

Karsrud, K., 1984. Alkali capacities of synthetic blast furnace slags at 1500 °C. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 13, 98-106.

Kawahara, T., 1984. Etude expérimentale de l'activité de Na2O dans le système Na2O-SiO2. IRSID.

Kelsey, K. E., Allwardt, J. R., and Stebbins, J. F., 2008. Ca-Mg mixing in aluminosilicate glasses: An investigation using ^{17}O MAS and 3QMAS and ^{27}Al MAS NMR. *J.Non-Cryst.Solids* 354, 4644-4653.

Kesson, S. E. and Holloway, J. R., 1974. The Generation of N_2-CO_2-H_2O Fluids For Use In Hydrothermal Experimentation; II, Melting of Albite in a Multispecies Fluid. *Am. Min.* 59, 598-603.

Khedim, H., 2008. Etude de la solubilité de la chromine (Cr_2O_3) dans les silicates fondus : détermination de grandeurs thermodynamiques et physico-chimiques, Université Henry Poincaré.

Kim, W.-S., Cho, D.-H., and Lim, S.-K., 2004. The activity of sodium oxide in molten float glass by EMF measurements. *Thermochim Acta* 414, 191-195.

King, P. L., Vennemann, T. W., Holloway, J. R., Hervig, R. L., Lowenstern, J. B., and Forneris, J. F., 2002. Analytical techniques for volatiles: A case study using intermediate (andesitic) glasses. *Amer. Mineral.* 87, 1077-1089.

Kirkpatrick, R. J., Oestrike, R., and C.A.WeissJr, 1986. High resolution 27Al and 29Si nmr spectroscopy of glasses and crystals along the join $CaMgSi_2O_6$-$CaAl_2SiO_6$. *Amer. Mineral.* 71, 705-711.

Kirkpatrick, R. J., Smith, K. A., Kinsey, R. A., and Oldfield, E., 1982. High-resolution ^{29}Si NMR of glasses and crystals in the system CaO-MgO-SiO_2. *EOS* 63, 1140.

Kirkpatrick, R. J., Smith, K. A., Schramm, S., Turner, G., and Yang, W.-H., 1985. Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of minerals. *Ann. Rev. Erath Planet. Sci.* 13, 29-47.

Kropf, A., 2009. Alkalien in chondren-ffenes oder geschlossenes system, PhD-thesis-U. Göttingen.

Kropf, A. and Pack, A., 2007. Primordial alkalis in chondrules. *Geochim. et Comoschim. Acta* 71, A526.

Kropf, A. and Pack, A., 2008. Closed system behavior of chondrule-new constraints for the chondrule forming process, *Lunar. Planet. Sci. Conf.*, Houston.

Krot, A.N., Meibom, A., Weisberg, M., Keil, K., 2002 Invited Review: The CR chondrite clan: Implications for early solar system processes, Meteoritics & Planetary Science, vol. 37, no. 11, pp. 1451-1490,

Lacy, E.D., 1963, Aluminium in glasses and melts, *Phys. Chem., Glasses*, 4, 234-238.

Lange R. A. and Carmichael I. S. E. 1987 Densities of Na_2O-K_2O-MgO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2 liquids: New measurements and derived partial molar properties. Geochimica et Cosmochimica Acta 51(11), 2931-2946.

Le Bas, M. J., Le Maitre, R. W., Streckeisen, A., and Zanettin, B., 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *J. Petrol.* 27, 745-750.

Lee, S. K. , 2005. Microscopic origins of macroscopic properties of silicates melts and glasses at ambient and high pressure: Implication for melt generation and dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3695-3710.

Lee, S. K. and Stebbins, J. F., 2003. The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses: A high-field Na-23 MAS and 3Q MAS NMR study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1699-1709.

Lee, S. K. and Stebbins, J. F., 2003. Nature of cation mixing and ordering in Na-Ca silicate glasses and melts. *J Phys Chem B* 107, 3141-3148.

Lee, S. K., Cody, G. D., and Mysen, B. O., 2005. Structure and the extent of disorder in quaternary (Ca-Mg and Ca-Na) aluminosilicate glasses and melts. *Amer. Mineral.* 90, 1393-1401.

Lee, S. K., Cody, G. D., Fei, Y., and Mysen, B. O., 2006. The effect of Na/Si on the structure of sodium silicate and aluminosilicate glasses quenched from melts at high pressure: A multi-nuclear (Al-27, Na-23, O-17) 1D and 2D solid-state NMR study. *Chem. Geol.* 229, 162-172.

Lee, S. K. and Sung, S., 2008. The effect of network-modifying cations on the structure and disorder in peralkaline Ca-Na aluminosilicate glasses: O-17 3QMAS NMR study. *Chem. Geol.* 256, 325-332.

Lee, S. K. and Stebbins, J. F., 2009. Effects of the degree of polymerization on the structure of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts: An 17O NMR study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1109-1119.

Lee, S. K. and Stebbins, J. F., 2009, Effects of the degree of polymerization on the structure of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts: An ^{17}O NMR study. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 73, 1109-1119

Lewis, R. D., Lofgren, G. E., Franzen, H. F., and Windom, K. E., 1993. The effect of Na vapor on the Na content of chondrules. *Meteoritics* 28, 622-628.

Leeman W. P. and Scheidegger K. F. (1977) Olivine-Liquid Distribution Coefficients and a Test for Crystal-Liquid Equilibrium. Earth and Planetary Science Letters 35(2), 247-257.

Libourel, G., 1999. Systematics of calcium partitioning between olivine and silicate melt : implications for melt structure and calcium content of magmatic olivines. *Contrib. Mineral. Petrol.* 136, 63-80.

Libourel, G., Geiger, C. A., Merwin, L., and Sebald, A., 1992. ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR spectroscopy of glasses in the system $CaSiO_3$-$MgSiO_3$-Al_2O_3. *Chem. Geol.* 96, 387-397.

Libourel G., Krot A. N., Tissandier L., and Robert F. , 2002, Open-system behavior of common and moderately volatile elements during chondrule formation. *Meteoritics & Planetary Science* 37(7), A87-A87.

Libourel G., Krot A. N., Tissandier L.,2003, Evidence for High temperature condensation of moderately volatile elements during chondrule formation, LPSC 2003, #1558, Houston, USA

Libourel, G., Krot, A. N., and Tissandier, L., 2006. Role of gas-melt interaction during chondrule formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 251, 232-240.

Libourel, G., Marty, B., and Humbert, F., 2003. Nitrogen solubility in basaltic melt. Part I. Effect of oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 4123-4135.

Lin C. C., Chen S. F., Liu L. G., and Li C. C., 2007 Anionic structure and elasticity of Na_2O-MgO-SiO_2 glasses. Journal of Non-Crystalline Solids 353(4), 413-425.

Lineweaver, J. L., 1963. Oxygen Outgassing Caused by Electron Bombardment of Glass. *J Appl Phys* 34, 1786-&.

Liska, M., Klement, R., Machacek, J., and Gedeon, O., 2005. Inverse thermodynamic modelling of glass from Raman spectroscopical and molecular dynamics results. *Phys. Chem. Glasses* 46, 108-111.

Lofgren, G., 1989. Dynamic crystallization of chondrule melts of porphyric olivine composition: Textures experimental and natural. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 461-470.

Lofgren, G., 1996. A dynamic crystallization model for chondrule melts. In: Hewins, R. H., Jones, R. H., and Scott, E. R. D. Eds.), *Chondrules and the Protoplanetary Disk*. Cambrisge Univ. Press, Piscataway.

Lupis, C. H. P., 1983. *Chemical Thermodynamics of Materials*. North-Holland, Elsevier.

Lux, H. « Säuren und Basen im Schmelzfluβ: Die Bestimmung der Sauerstoffionenkonzentration », *Elektrochem*, 45 (1939) pp303-309.

Lux, G., 1987. The behavior of noble gases in silicate liquids: Solution, diffusion, bubbles and surface effects, with applications to natural samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1549-1560.

Machacek, J.; 2005. Simulace molekulové dynamiky křemičitých skel; PhD-thesis

Machacek, J., Charvatova, S., Gedeon, O., and Liska, M., 2008. First principles molecular simulations of soda-lime-silica glass*Advanced Materials Research*, Trencin.

Machacek, J. and Gedeon, O., 2003. Q-species in alkali-disilicate glasses. *Ceram Silikaty* 47, 45-49.

McMillan P., Piriou B., and Navrotsky A., 1982, A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46(11), 2021-2037.

McMillan P. F., Wolf G. H., and Poe B. T. (1992) Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses. *Chemical Geology* 96(3-4), 351-366.

MacPherson, G. J., Davis, A. M., and Zinner, E. K., 1995. The distribution of aluminium-26 in the early solar system- A reappraisal. *Meteoritics* 30, 365-386.

MacSweenJr, H. Y., 1977. Chemical and petrological constraints on the origin of chondrules and inclusions in carbonaceous chondrites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 41, 1843-1860.

MacSweenJr, H. Y. and Labotka, T. C., 1993. Oxidation during metamorphism of ordinary chondrites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 57, 1105-1114.

Maekawa, H., Florian, P., Massiot, D., Kiyono, H., and Nakamura, M., 1996. Effect of alkali metal oxide on ^{17}O NMR parameters and Si-O-Si angles of alkali metal disilicate glasses. *Journal of Physical Chemistry* 100, 5525-5532.

Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K., and Yokokawa, T., 1991. The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR. *Journal of non crystalline solids* 127, 53-64.

Maekawa, H., Nakao, T., Shimokawa, S., and Yokokawa, T., 1997. Coordination of sodium ions in NaAlO2-SiO2 melts: A high temperature 23Na NMR study. *Physics and Chemistry of Minerals* 24, 53-65.

Magaritz, M. and Hofmann, A. W., 1978. Diffusion of Sr, Ba and Na in obsidian. *Geochim. and Cosmochim. Acta* 42, 595-605.

Malfait, W. J., Halter, W. E., Morizet, Y., Meier, B. H., and Verel, R., 2007. Structural control on bulk melt properties: Single and double quantum ^{29}Si NMR spectroscopy on alkali-silicate glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 6002-6018.

Malfait, W. J., Halter, W. E., and Verel, R., 2008. ^{29}Si NMR spectroscopy of silica glass: T1 relaxation and constraints on the Si-O-Si bond angle distribution. *Chem. Geol.* 256, 268-276.

Malfait, W. J., Zakamova-Herzog, V. P., and Halter, W. E., 2007. Quantitative Raman spectroscopy: High-temperature speciation of potassium silicate melts. *J.Non-Cryst.Solids* 353, 4029-4042.

Malfait, W. J., Zakaznova-Herzog, V. P., and Halter, W. E., 2008. Quantitative Raman spectroscopy: Speciation of Na-silicate glasses and melts. *Amer. Mineral.* 93, 1505-1518.

Mao, H., Fabrichnaya, O., Selleby, M., and Sundman, B., 2005. Thermodynamic assessment of the MgO-

Al_2O_3-SiO_2 system. *J Mater Res* 20, 975-986.

Mao, H., Hillert, M., Selleby, M., and Sundman, B., 2006. Thermodynamic assessment of the CaO-Al_2O_3-SiO_2 system. *Journal of the American Ceramic Society* 89, 298-308.

Mao, H., Selleby, M., and Sundman, B., 2005. Phase equilibria and thermodynamics in the $A_{l2}O_3$-SiO_2 system - Modeling of mullite and liquid. *Journal of the American Ceramic Society* 88, 2544-2551.

Marrocchi, Y. and Toplis, M. J., 2005. Experimental determination of argon solubility in silicate melts: An assessment of the effects of liquid composition and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 5765-5776.

Massiot, D., Fayon, F., Montouillout, V., Pellerin, N., Hiet, J., Roiland, C., Florian, P., Coutures, J.-P., Cormier, L., and Neuville, D. R., 2008. Structure and dynamics of oxide melts and glasses: A view from multinuclear and high temperature NMR. *J.Non-Cryst.Solids* 354, 249-254.

Mathieu, R., Khedim, H., Libourel, G., Podor, R., Tissandier, L., Deloule, E., Faure, F., Rapin, C., and Vilasi, M., 2008. Control of alkali-metal oxide activity in molten silicates. *J.Non-Cryst.Solids* 354, 5079-5083.

Mathieu, R., Libourel, G., and Deloule, E., 2008. Sodium solubility in molten synthetic chondrules. In: Society, M. (Ed.),*Meteoritical Society*, Matsue (Japan).

Matousek, J., 1998. Chemical reactions taking place during vaporization from silicate melts. *Ceram.-Silik.* 42, 74-80.

Matsuda, J., Sudo, M., Ozima, M., Ohtaka, O., and Ito, E., 1993. Noble gas partitioning between metal and silicate under high pressures. *Science* 259, 788-790.

Matsunami, S., 1993. Thermoluminescence and compositional zoning in the mesostasis of a Semarkona group A1 chondrule and new insights into the chondrule-forming process. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2101-2110.

McMillan, P. and Wolf, G. H., 1995. Vibrationnal spectroscopy of silicates liquids. In: Stebbins, J. F., MacMillan, P. F., and Dingwell, D. B. Eds.), *Structure, dynamics and properties of silicate melts*. Mineralogical Society of America.

McMillan, P. F. and Kirkpatrick, R. J., 1992. Al coordination in magnesium aluminosilicate. *Amer. Mineral.* 77, 898-900.

Merzbacher, C. I., Sherriff, B. L., Hartman, J. S., and White, W. B., 1990. A high resolution 29Si and ^{27}Al NMR study of alkaline earth aluminosilicate glasses. *J.Non-Cryst.Solids* 194-206.

Mills, K. C., 1993. Influence of structure on the physico-chemical properties of slags. *ISIJ International* 33, 148-155.

Moretti, R., 2005, Polymerisation, basicity, oxidation state, and their role in ionic modelling of silicates melts. *Annals of Geophysics* 48(4-5), 586-5607.

Morgan VI, G. B. and London, D., 1996. Optimizing the electron microprobe analysis of hydrous alkali aluminosilicate glasses. *Amer. Mineral.* 81, 1176-1185.

Morgan VI, G. B. and London, D., 2005. Effect of current density on the electron microprobe analysis of alkali aluminosilicate glasses. *Amer. Mineral.* 90, 1131-1138.

Moynihan, C.T., 1993, Correlation between the width of the glass transition region and the temperture dependance of the viscosity of high-Tg glasses, *J. Amer. Cerm. Soc.,* 76, 1081-1087

Moynihan, C.T., Easteal, A.J., Wilder, J., Tucker, J., 1974, Dependnce of the glass transition temperature on heating and cooling rate, J. Phys. Chem, 78, 2673-2677**.**

Mueller, M., Willenborg, W., Hilpert, K., and Singheiser, L., 2004. Structural dependence of alkali oxide activity in coal ash slags*VII International Conference on Molten slags, fluxes & salts*. The South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, South Africa.

Murdoch, J. B., Stebbins, J. F., and Carmichael, I. S. E., 1985. High resolution ^{29}Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses : the effect of network modifying cations. *Amer. Mineral.* 70, 332-343.

Mysen, B. O., Virgo, D., and Scarfe, C. M., 1980. Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts - a Raman spectroscopic study. *Am. Mineral.* 65, 690-710.

Mysen, B. O., Ryerson, F. J., and Virgo, D., 1981. The structural role of phosphorus in silicate melts. *Am. Minerl.* 66, 106-117.

Mysen, B. O., D.Virgo, and Seifert, F. A., 1982. The structure of silicate melts : Implications for chemical and physical properties of natural magma. *Reviews of Geophysics and Space Physics* 20, 353-383.

Mysen, B. O. and Kushiro, I., 1988. Condensation, evaporatio, melting, and crystallization in the primitive solar nebula: Experimental data in the system MgO-SiO_2-H_2 to $1.0*10^{-9}$ bar and 1870°C with

variable oxygen fugacity. *Amer. Mineral.* 76, 1-19.

Mysen, B. O. and Frantz, J. D., 1991. Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures: Na_2O-SiO_2, K_2O-SiO_2 and Li_2O-SiO_2 binary compositions in the temperature range 25-1475°C. *Chem. Geol.* 96, 321-332.

Mysen, B. O. and Frantz, J. D., 1993. Structure and properties of alkali silicate melts at magmatic temperatures. *Eur. J. Mineral.* 5, 393-407.

Mysen, B., 1997. Aluminosilicate melts: Structure, composition and temperature. *Contrib. Mineral. Petrol.* 127, 104-118.

Mysen, B. O., Lucier, A., and Cody, G. D., 2003. The structural behavior of Al^{3+} in peralkaline melts and glasses in the system Na_2O-Al_2O_3-SiO_2. *Amer. Mineral.* 88, 1668-1678.

Mysen, B., 2003. Physics and chemistry of silicate glasses and melts. *Eur. J. Mineral.* 15, 781-802.

Mysen, B. and Richet, P., 2005. Properties and Structure Development in Geochemestry. *Elsevier*.

Mysen, B. O. and Toplis, M. J., 2007. Structural behavior of Al3+ in peralkaline, metaluminous, and peraluminous silicate melts and glasses at ambient pressure. *Amer. Mineral.* 92, 933-946.

Nagahara, H., Kita, N. T., Ozawa, K., and Morishita, Y., 1999. Condensation during chondrule formation: elemental and Mg isotopic evidence*LPSC XXX*, Houston.

Nagahara, H., Kita, N. T., Ozawa, K., and Morishita, Y., 2008. Condensation of major elements during chondrule formation and its implication to the origin of chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 1442-1465.

Naughton, J. J., Derby, J. V., and Lewis, V. A., 1971. Vaporization from heated lunar samples and the investigation of lunar erosion by volatilized alkalis*Lunar and Planet. Sci. Proc.*

Navrotsky, A., 1987. Calorimetric studies of melts, crystals, and glasses, especially in hydrous system.

Navrotsky, A., 1995. Energetics of silicate melts. *Structure, dynamics ans Properties of Siliacte Melts; Mineralogical Society of America.*, 121-143.

Navrotsky, A., Geisinger, K. L., McMillan, P., and Gibbs, G. V., 1985. The tetrahedral framework in glasses and melts-Inferences from molecular orbital calculations and implications for structur, thermodynamics and physical properties. *Phys. Chem. Minerals* 11, 284-298.

Navrotsky, A., Zimmermann, H. D., and Hervig, R. L., 1983. Thermochemical study of glasses in the system CaMgSi2O6-CaAlSiO6. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 47, 1535-1538.

Neudorf, D. A. and Elliott, J. F., 1980. Thermodynamic properties of Na_2O-SiO_2-CaO melts at 1000 To 1100°C. *Metall Trans B* 11 B, 607-614.

Neuville, D. R. and Richet, P., 1991. Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1011-1019.

Neuville, D. R., Cormier, L., Flank, A. M., Briois, V., and Massiot, D., 2004. Al speciation and Ca environment in calcium aluminosilicate glasses and crystals by Al and Ca K-edge X-ray absorption spectroscopy. *Chem. Geol.* 213, 153-163.

Neuville, D. R., 2006. Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. *Chem. Geol.* 229, 28-41.

Neuville, D. R., Cormier, L., and Massiot, D., 2004. Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: A 27Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 5071-5079.

Neuville, D. R., Cormier, L., and Massiot, D., 2006. Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. *Chem. Geol.* 229, 173-185.

Neuville, D. R., Cormier, L., De Ligny, D., Roux, J., Flank, A.-M., and Lagarde, P., 2008. Environments around Al, Si, and Ca in aluminate and aluminosilicate melts by X-ray absorption spectroscopy at high temperature. *Amer. Mineral.* 93, 228-234.

Neuville, D. R., Cormier, L., Montouillout, V., Florian, P., Millot, F., Rifflet, J. C., and Massiot, D., 2008. Structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses: ^{27}Al NMR and Raman spectroscopy investigations. *Am. Min.* 93, 1721-1731.

Nielsen, C. H. and Sigurdsson, H., 1981. Quantitative methods for electron microprobe analysis of sodium in natural and synthetic glasses. *Amer. Mineral.* 66, 547-552.

Nuccio, P. M. and Paonita, A., 2000. Investigation of the noble gas solubility in H2O-CO2 bearing silicate liquids at moderate pressure II: The extended ionic porosity (EIP) model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 183, 499-512.

Oelsen W. , 1969, Effect of Alkali Oxides on Reactions between High-Carbon Iron Melts and Ca-Mg-Al

Silicates .I. Desulphurization, Reduction of Silicic Acid, Reduction of Manganese and Evaporation of Alkalis with Slags Containing 2% Na_2O or 3%t K_2O at 1350°C to 1650°C. *Archiv Fur Das Eisenhuttenwesen* 40(10), 783-790.

Oestrike, R. and Kirkpatrick, R. J., 1988. ^{27}Al and ^{29}Si MASS NMR spectroscopy of glasses in the system anorthite-diopside-forsterite. *Am. Min.* 73, 534-546.

Ohara, M. J. and Biggar, G. M., 1969. Diopside + Spinel Equilibria Anorthite and Forsterite Reaction Relationships in Silica-Poor Liquids in System CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 at Atmospheric Pressure and Their Bearing on Genesis of Melilitites and Nephelinites. *Amer. J. Sci.* 267, 364-&.

Ohnenstetter, D. and Brown, W. L., 1996. Compositional variation and primary water contents of differentiated interstitial and included glasses in boninites. *Contrib. Mineral. Petrol.* 123, 117-137.

O'Neill, H. S. C., 2005. A method for controlling alkali-metal oxide activities in one-atmosphere experiments and its application to measuring the relative activity coefficients of $NaO_{0.5}$ in silicate melts. *Amer. Mineral.* 90, 497-501.

O'Neill, H. S. C. and Mavrogenes, J. A., 2002. The sulfide capacity and the sulfur content at sulfide saturation of silicate melts at 1400°C and 1 bar. *J. Petrol.* 43, 1049-1087.

Pak, J. J., Ito, K., and Fruehan, F. J., 1989. Activities of Na_2O in CaO-based slags used for dephosphorization of steel. *ISIJ International* 29, 318-323.

Pan, V. and Longhi, J., 1989. Low pressure liquidus relations in the system Mg_2SiO_4-Ca_2SiO_4-$NaAlSiO_4$-SiO_2. *Amer. J. Sci.* 289, 116.

Pan, V. and Longhi, J., 1990. The system Mg_2SiO_4-Ca_2SiO_4-$CaAl_2O_4$-$NaAlSiO_4$-SiO_2: 1 atmosphere liquidus equilibria of analogs of alkaline mafic lavas. *Contrib. Mineral. Petrol.* 105, 569-584.

Paonita, A., Gigli, G., Gozzi, D., Nuccio, P. M., and Trigila, R., 2000. Investigation of the He solubility in H_2O-CO_2 bearing silicate liquids at moderate pressure: A new experimental method. *Earth Planet. Sci. Lett.* 181, 595-604.

Park, J. H. and Min, D. J., 2001. Thermodynamic behavior of Na_2O-B_2O_3 melt. *Metall. Mater. Trans. B-Proc. Metall. Mater. Proc. Sci.* 32, 297-303.

Pedone, A., Malavasi, G., Cristina Menziani, M., Segre, U., and Cormack, A. N., 2008. Role of magnesium in soda-lime glasses: Insight into structural, transport, and mechanical properties through computer simulations. *J. Phys. Chem. C* 112, 11034-11041.

Pelton, A. D. and Wu, P., 1999. Thermodynamic modeling in glass-forming melts. *J.Non-Cryst.Solids* 253, 178-191.

Penzhorn, R.-D., Ihle, H. R., Schuster, P., and Zmbov, K., 1988. Evaporation process of solid lithium metasilicate. *Journal of Nuclear Materials* 155-57, 471-475.

Pettifer, R. F., Dupree, R., Farnan, I., and Sternberg, U., 1988. NMR determination of Si-O-Si bond angle distribution in silica. *J.Non-Cryst.Solids* 106, 408-412.

Piacente, V. and Matousek, J., 1973. Mass spectrometric determination of sodium partial pressures over the system N2O · 2SiO2. *Silicaty* 4, 269-281.

Piacente, V. and Matousek, J., 1983. Alkali vapor pressures over some simple silicate melts. *Collect. Czech. Chem. Commun* 48, 1528-1531.

Piriou, B. and MacMillan, P., 1983. Ordre et spectroscopie vibrationnelle de silicates. *Bull. Mineral.* 106, 23-32.

Plante, E. R., 1979. Vapor pressure measurements of potassium over K_2O-SiO_2 solutions by a Knudsen effusion mass spectrometric method. *NBS Special Publication 561/1: Characterization of High Temperature Vapors and Gases* 1, 265-281.

Poe B. T., McMillan P. F., Coté B., Massiot D., and Coutures J.-P. , 1992, SiO_2-Al_2O_3 liquids: In-situ study by high-temperature 27Al NMR spectroscopy and molecular dynamics simulation. Journal of Physical Chemistry 96(21), 8220-8224.

Preda, M. and Reimer, H. H., 1997. Bulk crystallized glazes in quaternary system Na_2O-CaO-MgO-SiO_2. *Key Eng Mat*, 2143-2146.

Radomsky, P. M. and Hewins, R. H., 1990. Formation conditions of pyroxene-olivine and magnesian olivine chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 3475-3490.

Rammensee, W. and Fraser, D. G., 1982. Determination of activities in silicate melts by Knudsen cell mass spectrometry-I. The system $NaAlSi_3O_8$-$KAlSi_3O_8$. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2269-2278.

Rego, D. N., Sigworth, G. K., and Philbrook, W. O., 1985. Thermodynamic Study of Na_2O-SiO_2 melts at 1300 et 1400°C. *Metallurgical Transactions* 16B, 313-323.

Rego, D. N., Sigworth, G. K., and Philbrook, W. O., 1988. Thermodynamic activity of Na_2O in Na_2O-CaO-SiO_2, Na_2O-MgO-SiO_2 and Na_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3 melts at 1400°C. *Metallurgical Transactions* 19B, 655-661.

Richet, P., 1984. Viscosity and configurational entropy of silicate melts. *Geochim et Cosmochim. Acta* 48, 471-483.

Richet, P. and Bottinga, Y., 1984. Glass tranistion and thermodynamic properties of amorphous SiO_2, $NaAlSiO_2$ and $KAlSi_3O_8$. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 48, 453-470.

Richet, P. and Bottinga, Y., 1995. Rheology and configurational entropy of silicate melts. In: Stebbins, J. F., MacMillan, P. F., and Dingwell, D. B. Eds.), *Structure, dynamics and properties of silicate melts*. Mineralogical Society of America.

Richet, P., Robie, R. A., and Hemingway, B. S., 1993. Entropy and structure of silicate glasses and melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2751-2766.

Roedder, E., 1978. Silicate liquid immiscibility in magmas and in the system K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2 : an example of serendipity. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 42, 1597-1617.

Roeder, P. L. and Emslie, R. F., 1970. Olivine-liquid equilibrium. *Contrib. Mineral. Petrol.* 29, 275-289.

Rogez, J., Chastel, R., Bergman, C., Brousse, C., Castanet, R., and Mathieu, J. C., 1983. Etude thermodynamique du système albite-othose par calorimétrie de dissolution et effusion de Knudsen couplée à un spectromètre de masse. *Bulletin de Minéralogie* 106, 119-128.

Rogez, J. and Mathieu, J. C., 1985. Enthalpie de formation dans le système Na_2O-K_2O-SiO_2. *Phys. Chem. Liq.* 14, 259-272.

Romero-Serrano, A., Gomez-Yanez, C., Hallen-Lopez, M., and Araujo-Osorio, J., 2005. Thermodynamic modeling of alkali metal oxide-silica binary melts. *Journal of the American Ceramic Society* 88, 141-145.

Roskosz, M., 2004. Nucléation et croissance cristalline dans les silicates liquides, PhD-thesis ; Institut Polytechnique De Lorraine.

Roy B. N. and Navrotsky A. 1984 Thermochemistry of charge-coupled substitutions in silicate glasses: the systems 031Mn+1/n AlO2-SiO2 (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb). Journal of the American Ceramic Society 67(9), 606-610.

Ryerson, F. J., 1985. Oxide solution mechanisms in silicate melts : Systematic variations in the activity coefficient of SiO2. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 49, 637-649.

Ryerson, F. J. and Hess, P. C., 1978. Implications of liquid-liquid distribution coefficients to mineral-liquid partitioning. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 42, 921-932.

Ryerson, F. J. and Hess, P. C., 1980. The role of P_2O_5 in silicate melts. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 44, 611-624.

Sanderson, R.T. Electronegativities in inorganic chemistry », *Journal of Chemical Education,* (I) **29** (1952) pp. 539-544; (II) **31** (1954) pp.2-7; (III) **31** (1954) pp. 238-245

Sato, R. K., McMillan, P. F., Dennison, P., and Dupree, R., 1991. High-Resolution Al-27 and Si-29 Mas Nmr Investigation of SiO_2-Al_2O_3 Glasses. *Journal of Physical Chemistry* 95, 4483-4489.

Sato, R. K., McMillan, P. F., Dennison, P., and Dupree, R., 1991. A Structural Investigation of High Alumina Glasses in the Cao-Al2o3-Sio2 System Via Raman and Magic Angle Spinning Nuclear-Magnetic-Resonance Spectroscopy. *Phys. Chem. Glasses* 32, 149-156.

Schaider, J. F. and Yoder, H. S., 1964. *Crystal and liquid trends in simplified alkali basalts.*

Sears, D. W. G., 1996. Open-system behavior during chondrules formation. In: Hewins, R. H., Jones, R. H., and Scott, E. R. D. Eds.), *Chondrules and the protoplanetary disk*. Cambridge Univ. Press, Piscataway.

Sen S. and Youngman R. E., 2004, High-resolution multinuclear NMR structural study of binary aluminosilicate and other related glasses. *Journal of Physical Chemistry B* 108(23), 7557-7564.

Shannon, R. D., 1976. Revised efective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* A32, 751.

Shannon, R. D. and Prewitt, C. T., 1969. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst.* B25, 925.

Shi, P., 1993. Low-Pressure Phase-Relationships in the System Na_2O-CaO-FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 at 1100°C, with Implications for the Differentiation of Basaltic Magmas. *J. Petrol.* 34, 743-762.

Shimaoka, T., Miyano, N., Baba, T., Yamamoto, K., and Nakamura, N., 1994. Volatilization of alkali metals from the heated Murchison (CM2) meteorite*NIPR Symp. Antarct. Meteorites*.

Shimaoka, T. K. and Nakamura, N., 1989. Vaporization of sodium from partially molten chonditric material*NIPR Symp. Antarct. Meteorites*.

Schramm C. M., De Jong B. H. W. S., and Parziale V. E. (1984) ^{29}Si magic angle spinning NMR study on local silicon environments in amorphous and crystalline lithium silicates. *Journal of the American Chemical Society* 106(16), 4396-4402.

Shimizu, N., Semet, M. P., and Allegre, C. J., 1978. Geochemical applications of quantitative ion-microprobe analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 1209-1214.

Shul'ts, M. M., Stolyarova, V. L., and Ivanov, G. G., 1987. Mass spectrometry study of the thermodynamic properties of melts and glasses in the Na_2O-SiO_2 system. *The Soviet journal of glass physics and chemistry* 13, 78-82.

Slag Atlas, 1995, 2nd Edition, Verlag stahleisen GmBH

Solvang, M., Yue, Y., and Jensen, S. L., 2004. The effects of Mg-Ca and Fe-Mg substitution on rheological and thermodynamic properties of aluminosilicate melts. *J.Non-Cryst.Solids* 345-346, 782-786.

Schneider J., Mastelaro V. R., Zanotto E. D., Shakhmatkin B. A., Vedishcheva N. M., Wright A. C., and Panepucci H., 2003, Q(n) distribution in stoichiometric silicate glasses: thermodynamic calculations and Si-29 high resolution NMR measurements. *Journal of Non-Crystalline Solids* 325(1-3), 164-178.

Solvang, M., Yue, Y. Z., Jensen, S. L., and Dingwell, D. B., 2004. Rheological and thermodynamic behaviors of different calcium aluminosilicate melts with the same non-bridging oxygen content. *J.Non-Cryst.Solids* 336, 179-188.

Soulard, H.,, 1992, Evolution des laves basixues alcalines; etude expérimentale à 1 atm du système nalogue synthtique CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-Na_2O (CMASN), these de doctort, Université B. Pascal, Clermont-Fd.

Soulard, H., Boivin, P., and Libourel, G., 1994. Liquid-forsterite-anorthite-spinel assemblage at 1 bar in the CMAS system: implications for low-pressure evolution of high-Al and high- Mg magmas. *Eur. J. Mineral.* 6, 633-646.

Soulard, H., Provost, A., and Boivin, P., 1992. CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-Na_2O (CMASN) at 1 bar from low to high Na_2O contents: Topology of an analogue for alkaline basic rocks. *Chem. Geol.* 96, 459-477.

Sosinsky, D.J., Sommerville, I.D., 1986. The composition and temperature dependence of sulphide capacity of metallurgical slags. *Metal. Trans*. 17B, 331-337.

Spear, K.E., Besmanni, T.M., Beahm, B.C., 1998, Thermochemical modelling of nuclear waste glass, reprint of paper to be published in the proceedings of the symposium on high temperature Corrosion and Materials Chemistry, The Electrochemical Society, 10 South Main St., Pennington, NJ (Fall 1998).

Spray, J. G. and Rae, D. A., 1995. Quantitative electron-microprobe analysis of alkali silicate glasses: a review and user guide. *Can. Mineralog.* 33, 323-332.

Stebbins, J. F., 1987. Identification of multiple structural species in silicate glasses by ^{29}Si NMR. *Nature* 330, 465-467.

Stebbins, J. F., 1995. Dynamics and structure of silicate and oxide melts: nuclear magnetic resonance study. *Structure, dynamics ans Properties of Siliacte Melts; Mineralogical Society of America.*, 191-246.

Stebbins, J. F., 2008. Temperature effects on the network structure of oxide melts and their consequences for configurational heat capacity. *Chem. Geol.* 256, 79-90.

Stebbins, J. F., Carmichael, I. S. E., and Moret, L. K., 1984. Heat capacities and entropies of silicate liquids and glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.* 86, 131-148.

Stebbins J. F. and McMillan P. , 1989, 5-Coordinated and 6-Coordinated Si in K2Si4O9 Glass Quenched from 1 9 Gpa and 1200°C. *American Mineralogist* 74(7-8), 965-968.

Stebbins, J. F., Farnan, I., and Xue, X., 1992. The structure and dynamics of alkali silicate liquids: A view from NMR spectroscopy. *Chem. Geol.* 96, 371-385.

Steiler, J. M., 1976. Etude thermodynamique des laitiers liquides du système K_2O-SiO_2. IRSID.

Steiler, J. M., 1979. Etude thermodynamique des laitiers des systemes K_2O-SiO_2 et K_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO. IRSID.

Stein, D. J., Stebbins, J. F., and Carmichael, I. S. E., 1986. Density of molten sodium aluminosilicates. *Journal of the American Ceramic Society* 69, 396-399.

Steinberg, M. and Schofield, K., 1991. A reevaluation of the vaporization behavior of sodium oxide and the bond strengths of NaO and Na_2O: Implications for the mass spectrometric analyses of alkali/oxygen

systems. *The Journal of Chemical Physics* 94, 3901-3907.

Sun, K 1948, A scale of acidity and basicity in glass, *Glass industry,* pp. 73-74

Taylor M. & G.E.Brown-Jr (1979a). Structure of mineral glasses -I.The feldpar glasses $NaAlSi_3O_8$, $KAlSi_3O_8$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 43, p. 61-75.

Taylor M. & G.E.Brown-Jr (1979b). Structure of mineral glasses -II.The SiO_2-$NaAlSiO_4$ join. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 43, p. 1467-1473.

Taura, H., Yurimoto, H., Kato, T., and Sueno, S., 2001. Trace element partitioning between silicate perovskites and ultracalcic melt. *Phys. Earth Planet. Interiors* 124, 25-32.

Taura, H., Yurimoto, H., Kurita, K., and Sueno, S., 1998. Pressure dependence on partition coefficients for trace elements between olivine and the coexisting melts. *Physics and Chemistry of Minerals* 25, 469-484.

Terry, B. S. and Asjadi, G. R., 1994. Effect of presence of carbon, iron and sulphur on rate of alkali release from CaO-Al_2O_3-SiO_2 slags. *Ironmaking and Steelmaking* 21, 140-144.

Terry, B. S. and Asjadi, G. R., 1994. Kinetics of alkali release from CaO-Al_2O_3-SiO_2 slags. *Ironmaking and Steelmaking* 21, 131-139.

Tilquin, J.-Y., Duveiller, P., Gilbert, J., and Claes, P., 1997. Effect of basicity on redox equilibria in sodium silicate melts: An in situ electrochemical investigation. *J.Non-Cryst.Solids* 211, 95-104.

Tinker, D., Lesher, E., 2001. Self diffusion of Si and O in dacitic liquid at high pressures. Am. Min.., 86, 1-13.

Tissandier, L., 1995. Etude expérimentale de la volatilisation à haute température du Na, Li et B dans les liquides silicatés. DEA, INPL.

Tissandier, L., 2002. Etude expérimenatle des interactions gaz-liquide dans les systèmes silicatés: Implications sur la formation des objets primitifs du système solaire., Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.

Tissandier, L., Libourel, G., and Robert, F., 2002. Gas-melt interactions and their bearing on chondrule formation. *Meteoritics and Planetary Science* 37, 1377-1389.

Tissandier, L., Libourel, G., Toplis, M., and Chaussidon, M., 1998. Alkali volatilization at high temperature in silicate melts. *Meteorit. Planet. Sci.* 33, A154-A155.

Tissandier, L. and Toplis, M. J., 2003. Etude Experimentale de la cristallisation à basses températures; systèmes CAS-CMAS-CMAS+(Na,K). CRPG-CNRS; St Gobain, Nancy.

Tissandier, L. and Toplis, M. J., 2004. Etude expèrimentale de la cristallisation à basses températures; système CMAS-CMAS+(Na,K)-CMAS+(Na,K)+Fe. CRPG-CNRS; St Gobain, Nancy.

Toop G. W. and Samis C. S., « Some new ionic concepts of silicate slags », *Can. Met. Quart.*, 1 (1962) pp. 129-152

Toplis M. J., Kohn S. C., Smith M. E., and Poplett I. J. F. ; 2000, Fivefold-coordinated aluminum in tectosilicate glasses observed by triple quantum MAS NMR. *American Mineralogist* 85(10), 1556-1560.

Toplis, M., 2004. Les silicates liquides: de l'immiscibilité dans le système Na_2O-SiO_2 à la pétrogenèse des basaltes medio-océaniques. HDR, Université Henri Poincaré.

Toplis, M. J., 2005. The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: Criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* 149, 22-39.

Toplis, M. J., Dingwell, D. B., Hess, K.-U., and Lenci, T., 1997. Viscosity, fragility and configurational entropy of melts along the join SiO2-NaAlSiO4. *Amer. Mineral.* 82, 979-990.

Toplis, M. J., Dingwell, D. B., and Lenci, T., 1997. Peraluminous viscosity maxima in Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 liquids : the role of triclusters in tectosilicate melts. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 61, 2605-2612.

Tsuchiyama, A., Nagahara, H., and Kushiro, I., 1980. Experimental reproduction of textures of chondrules. *Earth and Planetary Sciences Letters* 48, 155-165.

Tsuchiyama, A., Nagahara, H., and Kushiro, I., 1981. Volatilisation of sodium from silicate melt spheres and its application to the formation of chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1357-1367.

Tsuchiyama, A. and Tachibana, S., 1999. Evaporation rates of elements, such as Sodium, from melts under solar nebula conditions, *LPSC XXX*, Houston.

Tsukihashi, F. and Sano, N., 1985. Measurement of the activity of Na_2O in Na_2O-SiO_2 melts by chemical equilibration method. *Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan* 71, 815-822.

Tulyaganov, D. U., Agathopoulos, S., Ventura, J. M., Karakassides, M. A., Fabrichnaya, O., and Ferreira, J. M. F., 2006. Synthesis of glass-ceramics in the CaO-MgO-SiO2 system with B_2O_3, P_2O_5, Na_2O and CaF_2 additives. *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, 1463-1471.

Volksch, G., 1996. Electron probe microanalysis of heterogeneous glasses. *Chem. Erde* 56, 404-413.

Van Limpt, H., Beerkens, R., and Verheijen, O., 2006. Models and experiments for sodium evaporation from sodium containing silicate melts. *Journal of the American Ceramic Society* 89, 3446-3455.

Vieillard, P., 2000. A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of hydrated clay minerals based on the electronegativity scale. *Clays Clay Miner.* 48, 459-473.

Vieillard, P. and Mathieu, R., 2009, A predictive model for the enthalpies of hydration of zeolites. *Am. Min* .94. 4, 565-577.

Villeneuve, J. Pétrologie et géochimie des chondres: reconstitution de l'histoire du Système Solaire jeune, thèse en cours, INPL-Nancy

Warner R. D. and Luth W. C. 1973 2-Phase Data for Join Monticellite ($CaMgSiO_4$)-Forsterite (Mg_2SiO_4) - Experimental Results and Numerical-Analysis. American Mineralogist 58(11-1), 998-1008.

Wang, J., Yu, Y., Alexander, C. M. O. D., and Hewins, R. H., 1999. The influence of oxygen and hydrogen on the evaporation of K*LPSC XXX*, Houston.

Wasson, J. T., 1996. Chondrules formation : energetics and lenght scales. In: Hewins, R. H., Jones, R. H., and Scott, E. R. D. Eds.), *Chondrules and the Protoplanetary disk*. Cambridge Univ. Press, Piscataway.

Webb, S. L., 2008. Configurational heat capacity of Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2 melts. *Chem. Geol.* 256, 91-100.

Welsch, B., Faure, F., Bachelery, P., and Famin, V., 2009. Microcrysts record transient convection at Piton de la Fournaise volcano (La Reunion hotspot). *submitted*.

Welsch, B., Signification of Picrites at Piton de la Fournaise volcano, Thèse de doctorat, en prépration, Université de la Réunion

Whittaker, E. J. W. and Muntus, R., 1970. Ionic radii for use in geochemestry. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 34, 945-956.

Wilding, M. C. and Benmore, C. J., 2006. Structure of glasses and melts, *Neutron Scattering in Earth Sciences*. Mineralogical Soc America, Chantilly.

Willenborg, W., 2003. Untersuchungen zur Alkalireinigung von Heißgasen für Anlagen mit Kohlenstaub-druckfeuerung, Forschungszentrum Jülich.

Willenborg, W., Muller, M., and Hilpert, K., 2006. Alkali removal at about 1400 °C for the pressurized pulverized coal combustion combined cycle. 1. Thermodynamics and concept. *Energy Fuels* 20, 2593-2598.

Witthohn, A., 1999. Freisetzung von Alkalien aus Kohlen und Kohlenaschen, Forschungszentrum Jülich.

Witthohn, A., Oeltjen, L., and Hilpert, K., 1998. Release and sorption of alkali metals in coal conversion. *ASME Fuels Combust Technol Div Publ FACT* 22, 161-168.

Wood, J. A., 1988. Chondritic meteorites and the solar nebula. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci* 16, 53-72.

Wood, J. A., 1996. Unresolved issues in the formation of chondrules and chondrites. In: Hewins, R. H., Jones, R. H., and Scott, E. R. D. Eds.), *Chondrules and the Protoplanetary Disk*. Cambridge Univ. Press, Piscataway.

Wood, J. A. and Morfill, G. E., 1988. A review of solar nebula models. In: Kerridge, J. F. and Marrhews, M. S. Eds.), *Meteorites and the early solar system*. Univ. of Arizona.

Wood, M. I. and Hess, P. C., 1980. The structural role of Al_2O_3 and TiO_2 in immiscible silicate liquids in the system SiO_2-MgO-CaO-FeO-TiO_2-Al_2O_3. *Contrib. Mineral. Petrol.* 72, 319-328.

Xue, X., Stebbins, J.F., 1993, 23Na NMR Chmemical shifts and local Na coordination environments in silicate crystals, melts and glasses, *Phys. Chem. Minerals*, 20, 297-307.

Yamaguchi, S., Imai, A., and Goto, K. S., 1982. Activity measurement of Na_2O in Na_2O-SiO_2 malts using the Beta-Alumine as the solid electrolyte. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 11, 263-264.

Yamaguchi, S., Imai, A., and Goto, K. S., 1983. Measurment of activity of Na_2O in Na_2O-SiO_2 binary melt using beta-alumina as a solid electrolyte. *J. Japan Inst. Metals* 47, 736-742.

Yang, Y. D., McLean, A., Sommerville, I. D., and Poveromo, J. J., 2000. The correlation of alkali capacity with optical basicity of blast furnace slags. *Iron Steelmaker I and SM* 27, 103-111.

Yoder, H. S., 1979. *The evolution of igneous rocks*. Rinceton University Press New Jersey.

Yoder, H. S. and Tilley, C. E., 1962. Origin of basaltic magmas: an experimental study of natural and synthetic rock systems. *J. Petrol.* 3, 342-532.

Young R.W., Duffy, J.A., Hassal, G.J., Xu, Z., 1992. Use of optical basicity concept for determining phophorous ans sulphur slag-metal partitions. *Ironmaking Steelmaking* 19, 201-219.

Yu, Y., Hewins, R. H., Clayton, R. N., and Mayeda, T. K., 1995. Experimental study of high temperature

oxygen isotope exchange during chondrule formation. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 59, 2095-2104.

Yu, Y. and Hewins, R. H., 1998. Transient heating and chondrule formation: Evidence frome sodium loss in flash heating simulation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 159-172.

Yu, Y., Wang, J., Zanda, B., Alexander, C. M. O. D., Bourot-Denise, M., and Hewins, R. H., 1998. Mass fractionation of K isotopes in chondrule evaporation experiments*Lunar Planet. Sci.*

Yu, Y., Hewins, R. H., Alexander, C. M. O. D., and Wang, J., 2003. Experimental study of evaporation and isotopic mass fractionation of potassium in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 773-786.

Zachariasen, W. H., 1932. The atomic arrangement in glass. *J. Amer. Chem. Soc.* 54, 3841-3851.

Zaitsev, A. I., Litvina, A. D., Mogutnov, B. M., Fridlyander, I. N., and Shelkova, N. E., 2001. An investigation of evaporation of lithium. *High Temp.* 39, 507-510.

Zaitsev, A. I., Shelkova, N. E., Lyakishev, N. P., and Mogutnov, B. M., 1999. Thermodynamic properties and phase equilibria in the Na_2O-SiO_2 system. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1, 1899-1907.

Zaitsev, A. I., Shelkova, N. E., Lyakishev, N. P., and Mogutnov, B. M., 2000. The thermodynamic properties of K2O-SiO2 melts. *Russian Journal of Physical Chemistry* 74, 907-913.

Zaitsev, A. I., Shelkova, N. E., and Mogutnov, B. M., 2000. Thermodynamics of Na_2O-SiO_2 melts. *Inorganic Materials* 36, 529-543.

Zakaznova-Herzog, V. P., Malfait, W. J., Herzog, F., and Halter, W. E., 2007. Quantitative Raman spectroscopy: Principles and application to potassium silicate glasses. *J.Non-Cryst.Solids* 353, 4015-4028.

Zanetti, A., Tiepolo, M., Oberti, R., and Vannucci, R., 2004. Trace-element partitioning in olivine: Modelling of a complete data set from a synthetic hydrous basanite melt. *Lithos* 75, 39-54.

Zotov, N., Delaplane, R. G., and Keppler, H., 1998. Structural changes in sodium tetrasilicate glass around the liquid-glass transition: A neutron diffraction study. *Physics and Chemistry of Minerals* 26, 107-110.

ANNEXES

ANNEXE 1 :

Calcul de NBO/T ;

Calculs des basicités suivant les modèles de Sun et de Sanderson

Calcul de la basicité optique suivant le modèle de Duffy et Ingram

ANNEXE 2 :

Activités et Coefficients d'activité de la littérature

ANNEXE 3 :

Récapitulatifs des compositions du sytème CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 étudiées au cours de cette étude

ANNEXE 4 :

Données expérimentales sur la validation du réacteur

ANNEXE 5 :

Glossaire des phases observées

ANNEXE 6 :

Récapitulatif des expériences réalisées à 1400°C,

avec le tampon Na_2O-$2SiO_2$, Tampon Ni/NiO

- résultats expérimentaux sur la composition EDiAn
- résultats expérimentaux bruts sur les autres compositions
- assemblage minéralogique, image MEB et MSE
- données corrigées par rapport à la PNa

ANNEXE 7 :

Récapitulatif des expériences réalisées à 1400°C,

avec le tampon Na_2O-$3.5SiO_2$, Tampon Ni/NiO

- résultats expérimentaux sur la composition EDiAn
- résultats expérimentaux bruts sur les autres compositions
- assemblage minéralogique, image MEB et MSE

- données corrigées par rapport à la PNa

ANNEXE 8 :

Récapitulatif des expériences réalisées à 1250°C,

avec le tampon Na_2O-2SiO_2, Tampon Ni/NiO

- résultats expérimentaux sur la composition EDiAn
- résultats expérimentaux bruts sur les autres compositions
- assemblage minéralogique, image MEB et MSE
- données corrigées par rapport à la PNa

ANNEXE 9 :

Récapitulatif des expériences réalisées à 1400°C,

avec le tampon Na_2O-1SiO_2, Tampon Ni/NiO

- résultats expérimentaux sur la composition EDiAn
- résultats expérimentaux bruts sur les autres compositions
- assemblage minéralogique, image MEB et MSE
- données corrigées par rapport à la PNa

ANNEXE 10 :

Récapitulatif des expériences réalisées à 1400°C,

avec le tampon Na_2O-8SiO_2, Tampon Ni/NiO

- résultats expérimentaux sur la composition EDiAn
- résultats expérimentaux sur les autres compositions
- assemblage minéralogique, image MEB et MSE

ANNEXE 11 :

Récapitulatif des données de la littérature sur les chondres de type I de Semarkona des chondrites de type CR2 et EH3

ANNEXE 12 :

Récapitulatif des mesures réalisées sur les coefficients de partage du sodium boninite, océanite,et chondres de type I et II de la Semarkona (type LL3.0)

ANNEXE 1 :

Calcul de NBO/T ;
Calculs des basicités suivant les modèles de Sun et de Sanderson
Calcul de la basicité optique suivant le modèle de Duffy et Ingram

Calcul de NBO / T

Le paramètre NBO / T traduit le nombre d'oxygènes non pontants par tétraèdre. Cette valeur est calculable à partir de la composition molaire du verre à condition de connaître les rôles structuraux des éléments présents. Par exemple, pour des verres de silicates alcalins ou alcalino-terreux :

$$\frac{NBO}{T} = \frac{2(\sum_{alcalins} M_2O + \sum_{alcalino-terreux} MO)}{SiO_2} \qquad \text{(A1.1)}$$

Où M_2O, MO et SiO_2 représentent les pourcentages molaires respectifs de ces oxydes.

Dans le cas des verres d'aluminosilicates alcalins ou alcalino-terreux, lorsque l'aluminium est formateur, le calcul devient :

$$\frac{NBO}{T} = \frac{2(\sum_{alcalins} M_2O + \sum_{alcalino-terreux} MO) - 2Al_2O_3}{SiO_2 + 2Al_2O_3} \qquad \text{(A1.2)}$$

Basicité suivant le modèle de Sun

Sun (1947 et 1948) a estimé pour les oxydes, MO_x, l'énergie de dissociation, qui est une mesure de la force de la liaison cation-oxygène. Les mesures des enthalpies de formation des verres permettent de déterminer ces forces. De plus ce modèle prend en compte les facteurs géometriques et la distribution des charges dans l'oxyde. Ainsi ce modèle considère, les composants acides comme les formateurs de réseau, qui ont une très grande affinité pour les paires électroniques. Ainsi une échelle d'acidité et de basicité dans les verres est obtenue avec comme pôle le plus acide : B_2O_3. A partir de ces résultats Cameron (1965) propose un calcul avec B_2O_3, origine arbitraire de cette échelle. Ainsi la basicité du verre est proportionnelle au nombre basique « B » :

$$a(O^{2-}) = \text{Constante} * \text{Nombre basique B} \qquad \text{(A1.3)}$$

avec

$$B = 119 - \left(\frac{ASun_{oxydeA} \times \%mol}{100} + \frac{ASun_{oxydeB} \times \%mol}{100} + ...\right) \qquad \text{(A1.4)}$$

Oxydes	**Na_2O**	**CaO**	**MgO**	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**K_2O**
A_{Sun}	20	32	37	106	79-101	13

Tableau A.I.1 : Valeurs de A_{Sun} permettant le calcul de l'acidobasicité suivant le modèle de Sun

Basicité suivant le modèle de Sanderson

Suite au travaux de Pauling, un engouement certains se produit pour la notion d'électronégativité ; Sanderson en 1951, 1953 puis en 1955 propose une théorie qui permet d'appliquer ce concept d'électronégativité en chimie inorganique. Pour cela il propose une nouvel méthode de calcul des électronégativité, et propose ainsi une nouvelle échelle et l'utilise notamment pour le calcul de l'acidobasicité des verres. Ainsi, dans ce modèle, l'électronégativité pour un oxyde M_mO_n est :

$$xM_mO_n = [(x_M)^m (x_O)^n]^{\frac{1}{m+n}} \qquad \text{(A1.5)}$$

Avec xi, l'électronégativité de Sanderson.

Pour les verres, qui sont un mélange d'oxydes, le calcul de l'acidobasicité utilise la grandeur N_i qui représente le nombre total des oxygènes neutralisés par le système. Par exemple, pour une composition dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2, de composition donné dans le tableau I.3;

Oxydes	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**CaO**	**MgO**
	37.88	37.51	16.89	7.39

Tableau A.I.2 : Exemple de composition pour le calcul de l'électronégativité de Sanderson

$$N_t = N_{Si} + N_{Al} + N_{Ca} + N_{Mg} = 2*37.88+0.5*(16.89+7.39)+0.75*37.51 \qquad \text{(A1.6)}$$

Finalement, l'équation générale permettant le calcul de l'acidité idéale d'un verre A est :

$$A = \left[x_O . \sum x_i^{Ni}\right]^{\frac{1}{1+\sum Ni}} \qquad \text{(A1.7)}$$

x_i : électronégativité de Sanderson de l'élément i

N_i : fraction de Huggins de chaque élément

Les différentes valeurs de x_i permettant d'aboutir à A_{verre} sont reportées dans le tableau I.4.

Eléments	Si	Al	Ca	Mg	K	Na	O
Oxydes	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	/
x_i	2.62	1.94	1.22	1.56	0.56	0.70	5.21

Tableau A.I.3 : Valeurs de x_i permettant le calcul de l'acidobasicité suivant le modèle de Sanderson

La basicité optique : Modèle de Duffy-Ingram

La notion de basicité optique a été proposée par Duffy et Ingram (1971). Ces 2 auteurs ont observé qu'il existe des similarités entre les spectres optiques des ions dans les liquides silicatés et ceux dans les solutions aqueuses (Duffy et Ingram, 1971, 2002). A cause de ces similarités, ils ont proposé que des mesures spectroscopiques peuvent permettre une mesure de la capacité d'un oxygène à donner un électron, en fonction de la nature du cation de l'oxyde. Ainsi la méthode est basée sur la mesure de l'état de polarisation moyen de l'ion O^{2-}. Une échelle de basicité optique est obtenue par spectroscopie ultraviolet sur des ions sondes dissous comme Pb^{2+} ou Bi^{3+} ou Tl^{+}. En effet la densité électronique de ces ions est très sensible à la disponibilité électronique des oxygènes proche. Dans ce cas les atomes d'oxygènes vont agir comme des bases de Lewis (et les ions métalliques comme des acides de Lewis). Duffy et Ingram (1971) ont defini la basicité optique comme :

$$\Lambda = (\nu_{\text{ion sonde}} - \nu_{\text{verre}}) / (\nu_{\text{ion sonde}} - \nu_{\text{CaO}}) \qquad \text{(A1.8)}$$

ou ν est la fréquence du pic d'absorption de la transition s $\rightarrow$ p et CaO est utilisé comme valeur de référence. La basicité optique va donc correspondre aux déplacements de la bande d'absorption associé a la transition s/p dans la région ultraviolet du spectre optique. A partir de ces mesures, Duffy et Ingram (1971) ont développé une échelle de basicité optique ; dont le calcul s'effectue suivant :

$$\Lambda = \frac{\sum x_i.n_i.\Lambda_i}{\sum x_i.n_i} \qquad \text{(A.9)}$$

Avec

x_i : fraction molaire de l'oxyde i

Λ_i: basicité optique de l'oxyde i

n_i: nombre d'atomes d'oxygènes de l'oxyde

Les valeurs de la basicité optique des différents oxydes des liquides silicatés étudiés sont reportés dans le tableau A.I.4.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	FeO	TiO_2	MnO	P_2O_5
Λ_{oxyde}	0.48	0.6	1.0	0.78	1.4	1,. 5	1.0	0.61	1.0	0.40

Tableau A.I.4 : Valeur de la basicité optique selon Duffy (2004)

ANNEXE 2 :

Activités et Coefficients d'activité de la littérature

Tableau A.2.1 Récapitulatifs des données de Rego et al (1988), T=1400°C

Nom (pour chap V	Na_2O (mol%)	MgO (mol%)	CaO (mol%)	SiO_2 (mol%)	Al_2O_{3*} (mol%)	NBO/T, (composition sans Na)	Λ (composition sans Na)	aNa_2O ($*10^{-8}$)	γNa_2O ($*10^{-8}$)	log (aNa_2O)	log (γNa_2O)
	10		41	49		1,673	0,633	9,55	9,55	-7,02	-6,02
	12,5		34,5	53		1,395	0,614	9,55	7,64	-7,02	-6,12
	19,3		23,5	57,2		0,88	0,574	9,55	4,95	-7,02	-6,31
	22,9		16,7	60,4		0,593	0,547	9,55	4,17	-7,02	-6,38
	26,4		11,1	62,5		0,381	0,525	9,55	3,62	-7,02	-6,44
	30,4		4,6	65		0,152	0,499	9,55	3,14	-7,02	-6,5
	32		0	68		0	0,48	9,55	2,98	-7,02	-6,53
	5,4		45	49,6		1,944	0,65	2,95	5,47	-7,53	-6,26
	10,4		33,4	56,2		1,274	0,606	2,95	2,84	-7,53	-6,55
	14,3		25	60,7		0,883	0,574	2,95	2,06	-7,53	-6,69
	19,3		16,4	64,3		0,547	0,543	2,95	1,53	-7,53	-6,82
	21,4		11,8	66,8		0,379	0,525	2,95	1,38	-7,53	-6,86
	25,4		4,2	70,4		0,128	0,496	2,95	1,16	-7,53	-6,93
	26,4		0,4	73,2		0,012	0,482	2,95	1,12	-7,53	-6,95
	3,6		44,6	51,8		1,845	0,644	2,75	7,65	-7,56	-6,12
	8,2		34,6	57,2		1,296	0,607	2,75	3,36	-7,56	-6,47
	12,9		25	62,1		0,863	0,572	2,75	2,14	-7,56	-6,67
	16,8		17,1	66,1		0,554	0,543	2,75	1,64	-7,56	-6,79
	18,9		12,2	68,9		0,379	0,525	2,75	1,46	-7,56	-6,84
	23,2		5,4	71,4		0,162	0,5	2,75	1,19	-7,56	-6,93
	24,6		1,8	73,6		0,052	0,487	2,75	1,12	-7,56	-6,95
Rego1	3,6		22,5	73,9		0,652	0,553	1,91	5,29	-7,72	-6,28
Rego2	7,1		20	72,9		0,588	0,547	1,91	2,68	-7,72	-6,57
Rego3	11,8		17,8	70,4		0,542	0,542	1,91	1,61	-7,72	-6,79
	15,4		17,8	66,8		0,571	0,545	1,91	1,24	-7,72	-6,91
	17,1		19,7	63,2		0,668	0,554	1,91	1,11	-7,72	-6,95
	21,4		20,4	58,2		0,751	0,562	1,91	0,89	-7,72	-7,05
	25		22,1	52,9		0,895	0,575	1,91	0,76	-7,72	-7,12
	2,5		43,6	53,9		1,733	0,637	1,07	4,29	-7,97	-6,37
	5,7		34,3	60		1,225	0,602	1,07	1,88	-7,97	-6,73
	9,6		25,4	65		0,837	0,57	1,07	1,12	-7,97	-6,95
	12,9		17,5	69,6		0,539	0,542	1,07	0,83	-7,97	-7,08
	15,4		6,3	78,3		0,172	0,501	1,07	0,70	-7,97	-7,16
	18,6		6	75,4		0,171	0,501	1,07	0,58	-7,97	-7,24
	21		0	79		0	0,48	1,07	0,51	-7,97	-7,29
	20	27,1		52,9		0	0,48	9,55	4,77	-7,02	-6,32
	20	25		55		0	0,48	9,55	4,77	-7,02	-6,32
	24,3	16,1		59,6		0	0,48	9,55	3,93	-7,02	-6,41

	27,1	7,9	65		0	0,48	9,55	3,52	-7,02	-6,45
	30	2,9	67,1		0	0,48	9,55	3,18	-7,02	-6,5
	31,1	0,7	68,2		0	0,48	9,55	3,07	-7,02	-6,51
	32	0	68		0	0,48	9,55	2,98	-7,02	-6,53
	13,2	12,9	73,9		0	0,48	2,95	2,24	-7,53	-6,65
	15,7	13,8	70,5		0	0,48	2,95	1,88	-7,53	-6,73
	20	12,5	67,5		0	0,48	2,95	1,48	-7,53	-6,83
	21,8	14,6	63,6		0	0,48	2,95	1,35	-7,53	-6,87
	24,3	18,6	57,1		0	0,48	2,95	1,21	-7,53	-6,92
	25,7	0	74,3		0	0,48	2,95	1,15	-7,53	-6,94
	12,9	31,7	55,4		0	0,48	2,75	2,14	-7,56	-6,67
	15,4	26	58,6		0	0,48	2,75	1,79	-7,56	-6,75
	17,5	17,4	65,1		0	0,48	2,75	1,57	-7,56	-6,8
	19,6	30,4	50		0	0,48	2,75	1,41	-7,56	-6,85
	22,5	7,9	69,6		0	0,48	2,75	1,22	-7,56	-6,91
	24,6	3,3	72,1		0	0,48	2,75	1,12	-7,56	-6,95
	26,8	0	73,2		0	0,48	2,75	1,03	-7,56	-6,99
	12,1	32,5	55,4		0	0,48	1,91	1,57	-7,72	-6,8
	14,6	26,1	59,3		0	0,48	1,91	1,31	-7,72	-6,88
	16,1	21	62,9		0	0,48	1,91	1,18	-7,72	-6,93
	17,9	16,4	65,7		0	0,48	1,91	1,06	-7,72	-6,97
	20,4	8,9	70,7		0	0,48	1,91	0,93	-7,72	-7,03
	21,4	0	78,6		0	0,48	1,91	0,89	-7,72	-7,05
	11,8	28,9	59,3		0	0,48	1,07	0,91	-7,97	-7,04
	13,6	24,6	61,8		0	0,48	1,07	0,79	-7,97	-7,1
	14,6	21,1	64,3		0	0,48	1,07	0,73	-7,97	-7,13
	16,1	16	67,9		0	0,48	1,07	0,67	-7,97	-7,18
	18,2	10,4	71,4		0	0,48	1,07	0,59	-7,97	-7,23
	19,3	4,6	76,1		0	0,48	1,07	0,56	-7,97	-7,26
	21,4	0	78,6		0	0,48	1,07	0,50	-7,97	-7,3
	2,19		39,08	48,73	10	1,189	0,632	1,07	4,89	-7,97	-6,31
	1,16		43,53	45,31	10	1,427	0,65	1,07	9,22	-7,97	-6,04
Rego4	2		43,56	44,44	10	1,451	0,652	1,91	9,54	-7,72	-6,02
Rego5	3		40,02	46,98	10	1,259	0,638	1,91	6,35	-7,72	-6,2
Rego6	4,85		34,91	50,24	10	1,016	0,619	1,91	3,93	-7,72	-6,41
Rego7	6,58		31,28	52,14	10	0,864	0,606	1,91	2,90	-7,72	-6,54
	2,26		44,75	42,99	10	1,535	0,658	2,75	12,20	-7,56	-5,91
	3,71		40,56	45,73	10	1,306	0,642	2,75	7,43	-7,56	-6,13
	5,45		35,51	49,04	10	1,057	0,622	2,75	5,05	-7,56	-6,3
	7,74		30,43	51,82	10	0,84	0,604	2,75	3,56	-7,56	-6,45
	2,96		44,39	42,65	10	1,531	0,658	2,95	9,95	-7,53	-6
	4,96		40,39	44,65	10	1,325	0,644	2,95	5,95	-7,53	-6,23
	6,24		34,76	49	10	1,032	0,621	2,95	4,73	-7,53	-6,33

	9	29,97	51,03	10	0,835	0,604	2,95	3,28	-7,53	-6,48
Rego8	2,05	38,97	38,97	20	0,958	0,647	1,91	9,29	-7,72	-6,03
Rego9	2,59	36,77	40,64	20	0,86	0,638	1,91	7,35	-7,72	-6,13
Rego10	4,88	31,17	43,94	20	0,64	0,618	1,91	3,90	-7,72	-6,41
Rego11	6,65	26,77	46,57	20	0,482	0,602	1,91	2,86	-7,72	-6,54
	7,33	27,61	45,05	20	0,519	0,607	2,75	3,76	-7,56	-6,43
	5,77	31,92	42,31	20	0,68	0,623	2,75	4,77	-7,56	-6,32
	3,6	36,67	39,73	20	0,869	0,64	2,75	7,66	-7,56	-6,12
	2,5	40,3	37,2	20	1,033	0,655	2,75	11,00	-7,56	-5,96
	8,21	28,72	43,08	20	0,57	0,613	2,95	3,60	-7,53	-6,44
	6,12	31,03	42,85	20	0,646	0,62	2,95	4,82	-7,53	-6,32
	3	40,04	36,96	20	1,028	0,654	2,95	9,85	-7,53	-6,01
	2,73	40,95	36,32	20	1,072	0,658	2,95	10,80	-7,53	-5,97

Tableau A.2.2 Récapitulatifs des données de Pak et al (1989), T=1400°C

Na_2O (mol%)	CaO (mol%)	SiO_2 (mol%)	NBO/T, (composition sans Na)	Λ (composition sans Na)	T (°C)	aNa_2O ($*10^{-5}$)	γNa_2O ($*10^{-5}$)	log (aNa_2O)	log (γNa_2O)
60	0	40	0	0,48	1400	57,4000	95,7000	-3,24	-3,02
50	0	50	0	0,48	1400	1,6900	3,3900	-4,77	-4,47
33,3	0	66,7	0	0,48	1400	0,0325	0,0976	-6,49	-6,01
20	0	80	0	0,48	1400	0,0016	0,0082	-7,78	-7,09
52,03	13,29	34,68	0,766	0,564	1400	348,0000	669,0000	-2,46	-2,17
54,79	8,68	36,53	0,475	0,535	1400	230,0000	419,0000	-2,64	-2,38
39,3	21,4	39,3	1,089	0,591	1400	18,2000	46,3000	-3,74	-3,33
41,94	16,12	41,94	0,769	0,564	1400	8,4700	20,2000	-4,07	-3,69
44,6	10,8	44,6	0,484	0,536	1400	4,0600	9,1100	-4,39	-4,04
22,76	31,71	45,53	1,393	0,614	1400	0,2140	0,9420	-5,67	-5,03
24,49	26,53	48,98	1,083	0,591	1400	0,1260	0,5160	-5,9	-5,29
26,58	20,26	53,16	0,762	0,563	1400	0,0759	0,2850	-6,12	-5,54
28,69	13,93	57,38	0,486	0,536	1400	0,0479	0,1670	-6,32	-5,78
30,96	7,11	61,93	0,23	0,508	1400	0,0384	0,1240	-6,42	-5,91
11,63	41,83	46,54	1,798	0,641	1400	0,0166	0,1420	-6,78	-5,85
13,93	30,38	55,69	1,091	0,591	1400	0,0059	0,0426	-7,23	-6,37
15,3	23,72	60,98	0,778	0,565	1400	0,0036	0,0235	-7,45	-6,63
16,76	16,2	67,04	0,483	0,536	1400	0,0023	0,0134	-7,65	-6,87
60	0	40	0	0,48	1500	109,0000	181,0000	-2,96	-2,74
50	0	50	0	0,48	1500	3,5200	7,0300	-4,45	-4,15
33,3	0	66,7	0	0,48	1500	0,0665	0,2000	-6,18	-5,7
20	0	80	0	0,48	1500	0,0030	0,0148	-7,53	-6,83

Tableau A.2.3 Récapitulatifs des données de Witthohn (1999), à ≈ 1400°C

nom de la composition	Na_2O (mol%)	SiO_2 (mol%)	Al_2O_3 (mol%)	CaO (mol%)	Fe_2O_3 (mol%)	NBO/T, (composition sans Na)	Λ (composition sans Na)
MS1	7,79	65,13	27,08			-0,454	0,526
MS2	4,69	65,37	19,36		10,58	-0,478	0,558
MS3	4,35	55,97	18,42	21,26		0,061	0,574

nom de la composition	T(°C)	aNa_2O ($*10^{-13}$)	γNa_2O ($*10^{-11}$)	log (aNa_2O)	log (γNa_2O)
MS1	1441	47,30	6,07	-11,33	-10,22
MS2	1398	8,03	1,71	-12,10	-10,77
MS3	1364	589,00	135,00	-10,23	-8,87

N.B : Thèse en langue allemande

Tableau A.2.4 Récapitulatifs des compositions de Willenborg (2003), à T ≈ 1400°C

nom de la composition, Willenborg, 2003	Na_2O (mol%)	CaO (mol%)	SiO_2 mol%)	Al_2O_3 (mol%)	NBO/T, (composition sans Na)	Λ (composition sans Na)
18Ca10Na0.3	0.37	8.55	75.23	15.82	-0.169	0.53
18Ca10Na1	0.82	8.6	74.61	15.91	-0.17	0.534
18Ca10Na5	3.51	8.77	70.2	17.52	-0.166	0.534

nom de la composition, Willenborg, 2003	nom de la composition, Willenborg et al, 2006	Na_2O (mol%)	MgO (mol%)	SiO_2 mol%)	Al_2O_3 (mol%)	NBO/T (composition sans Na)	Λ (composition sans Na)
18Mg5Na0.3	AlSi8Mg4Na03	0.29	4.93	78.5	17.7	-0.26	0.52
18Mg5Na5	AlSi8Mg4Na5	4.39	3.82	75.9	15.5	-0.224	0.519
18Mg10Na1	AlSi8Mg4Na1	0.93	10.42	69.7	19.0	-0.159	0.528
18Mg10Na5	AlSi8Mg4Na5	4.05	11.63	66.7	17.6	-0.117	0.53
18Mg10Na10	AlSi8Mg4Na7	6.76	10.23	64.4	18.6	-0.165	0.53

nom de la composition, Willenborg, 2003	nom de la composition, Mueller et al, 2004	Na_2O (mol%)	CaO (mol%)	SiO_2 mol%)	Al_2O_3 (mol%)	NBO/T (composition sans Na	Λ (composition sans Na)
R1	M1	4.34	15.46	48.8400	31.4	-0.285	0.573
R2	M2	4.64	22.98	59.9700	12.4	0.249	0.571
R3	M3	4.37	15.34	53.4100	26.9	-0.166	0.567
R4	M4	4.24	10.00	52.9400	32.8	-0.166	0.559
R5		4.22	9.54	41.0500	45.9	-0.166	0.584

nom de la composition, Willenborg, 2003	nom de la composition, Mueller et al, 2004	Na_2O (mol%)	SiO_2 (mol%)	Al_2O_3 (mol%)	NBO/T (composition sans Na	Λ (composition sans Na)
18Na0.5	AlSi8Na05	0.46	74.55	25.00	-0.401	0.520
18Na1	AlSi8Na1	1.14	78.67	20.20	-0.339	0.513
18Na5	AlSi8Na4	3.89	76.47	19.64	-0.339	0.513
18Na10	AlSi8Na9	8.66	71.19	20.15	-0.362	0.516

N.B : Willenborg (2003) est une thèse en langue allemande. Mueller et al (2004) et Willenborg et al (2006) sont les articles reprenant pour partie les données de Willenborg (2003), et ils sont en langue anglaise.

Tableau A.2.5 Récapitulatifs des données de Willenborg (2003), à T ≈ 1400°C

Willenborg, 2003	Na_2O (mol%)	T(°C)	aNa_2O ($*10^{-13}$)	γNa_2O ($*10^{-11}$)	PNa (atm) ($*10^{-7}$)	log (aNa_2O)	log (γNa_2O)
18Ca10Na0,3	0,37	1398,8	3,01	8,14	3,35	-12,52	-10,09
18Ca10Na0,3	0,37	1398,8	3,09	8,35	3,39	-12,51	-10,08
18Ca10Na0,3	0,37	1398,8	2,63	7,11	3,18	-12,58	-10,15
18Ca10Na0,3	0,37	1398,8	2,89	7,81	3,30	-12,54	-10,11
18Ca10Na1	0,82	1397,6	5,97	7,28	4,37	-12,22	-10,14
18Ca10Na1	0,82	1397,6	0,57	0,70	1,71	-13,24	-11,16
18Ca10Na1	0,82	1397,6	6,31	7,70	4,47	-12,2	-10,11
18Ca10Na1	0,82	1397,6	6,16	7,52	4,42	-12,21	-10,12
18Ca10Na5	3,51	1396,4	1180,00	337,00	35,80	-9,93	-8,47
18Ca10Na5	3,51	1396,4	1160,00	331,00	35,60	-9,93	-8,48
18Mg5Na0,3	0,29	1397,6	0,42	1,46	1,52	-13,37	-10,84
18Mg5Na0,3	0,29	1397,6	0,41	1,42	1,50	-13,38	-10,85
18Mg5Na5	4,39	1400	12,90	2,94	6,07	-11,89	-10,53
18Mg5Na5	4,39	1401,2	12,40	2,82	6,03	-11,91	-10,55
18Mg10Na1	0,93	1391,6	1,67	1,80	2,48	-12,78	-10,75
18Mg10Na1	0,93	1391,6	1,66	1,78	2,47	-12,78	-10,75
18Mg10Na1	0,93	1391,6	1,59	1,71	2,44	-12,8	-10,77
18Mg10Na1	0,93	1391,6	1,54	1,66	2,41	-12,81	-10,78
18Mg10Na1	0,93	1404,8	1,95	2,10	2,98	-12,71	-10,68
18Mg10Na1	0,93	1404,8	1,94	2,09	2,97	-12,71	-10,68
18Mg10Na5	4,05	1392,8	29,10	7,19	7,88	-11,54	-10,14
18Mg10Na5	4,05	1392,8	29,20	7,21	7,89	-11,53	-10,14
18Mg10Na5	4,05	1412	44,40	11,00	11,10	-11,35	-9,96
18Mg10Na5	4,05	1412	45,70	11,30	11,20	-11,34	-9,95
18Mg10Na10	6,76	1404,8	9420,00	1390,00	88,60	-9,03	-7,86
18Mg10Na10	6,76	1404,8	9330,00	1380,00	88,30	-9,03	-7,86
R1	4,34	1403,6	5270,00	1210,00	69,50	-9,28	-7,92

R1	4,34	1403,6	5390,00	1240,00	70,10	-9,27	-7,91
R2	4,64	1397,6	7360,00	1590,00	75,20	-9,13	-7,8
R2	4,64	1397,6	7500,00	1620,00	75,80	-9,12	-7,79
R3	4,37	1384,4	2460,00	563,00	43,00	-9,61	-8,25
R3	4,37	1406	3110,00	711,00	57,50	-9,51	-8,15
R3	4,37	1407,2	3200,00	733,00	58,80	-9,49	-8,13
R4	4,24	1390,4	619,00	146,00	26,10	-10,21	-8,84
R4	4,24	1390,4	617,00	145,00	26,10	-10,21	-8,84
R4	4,24	1416,8	928,00	219,00	39,00	-10,03	-8,66
R4	4,24	1416,8	952,00	225,00	39,40	-10,02	-8,65
R5	4,22	1398,8	3860,00	914,00	58,80	-9,41	-8,04
R5	4,22	1400	3820,00	906,00	59,20	-9,42	-8,04
18Na0,5	0,46	1404,8	2,15	4,67	3,10	-12,67	-10,33
18Na0,5	0,46	1404,8	2,24	4,87	3,15	-12,65	-10,31
18Na1	1,14	1389,2	0,43	0,38	1,41	-13,37	-11,43
18Na1	1,14	1389,2	0,49	0,43	1,49	-13,31	-11,37
18Na1	1,14	1414,4	0,59	0,51	2,00	-13,23	-11,29
18Na1	1,14	1415,6	0,52	0,45	1,92	-13,29	-11,34
18Na5	3,89	1402,4	2,87	0,74	3,40	-12,54	-11,13
18Na5	3,89	1402,4	2,76	0,71	3,34	-12,56	-11,15
18Na10	8,66	1392,8	1100,00	127,00	33,70	-9,96	-8,9
18Na10	8,66	1392,8	1070,00	124,00	33,30	-9,97	-8,91
18Na10	8,66	1413,2	1220,00	141,00	47,90	-9,91	-8,85
18Na10	8,66	1413,2	1710,00	197,00	48,30	-9,77	-8,7

N.B : Willenborg (2003) est une thèse en langue allemande. Mueller et al (2004) et Willenborg et al (2006) sont les articles reprenant pour partie les données de Willenborg (2003), et ils sont en langue anglaise.

ANNEXE 3 :

Récapitulatifs des compositions du sytème CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 éudiées au cours de cette étude

Système	Composition	Type d'analyse	Na_2O (wt%)	MgO (wt%)	SiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	CaO (wt%)
Na_2O-CaO-SiO_2							
	NCS3	S.E. Abdelouhab (2005)	20,23	0,00	60,81	0,00	18,96
			0,43		0,24		0,44
	NCS4	S.E. Abdelouhab (2005)	17,54	0,00	67,09	0,00	15,37
			0,51		0,39		0,30
	NCS7	S.E. Abdelouhab (2005)	12,92	0,00	74,25	0,00	12,83
			0,38		0,60		0,38
	CMS35	S.E.	0,25	0,00	68,71	0,00	30,95
			0,02		0,69		0,31
	CMS27	A.A.S.	0,40	0,00	50,04	0,00	49,51
			0,03		0,50		0,50
	CMS22	A.A.S.	0,22	0,00	70,93	0,00	28,80
			0,02		0,71		0,29
	CMS1	S.E.	0,00	0,15	54,63	0,08	45,13
				0,02	0,27	0,03	0,13
MgO-SiO_2	CMS28	A.A.S.	0,00	37,10	62,39	0,26	0,26
				0,37	0,62	0,02	0,00
	CMSP4	A.A.S	0,00	35,21	64,38	0,05	0,06
				0,35	0,50	0,01	0,01
(Na_2O)-CaO-MgO-SiO_2	CMS3	A.A.S.	0,07	27,00	67,17	0,00	5,60
			0,01	0,27	0,67		0,06
	CMS5	A.A.S.	0,04	23,26	43,83	0,06	32,81
			0,00	0,23	0,44	0,00	0,33
	CMS8	S.E.	0,04	4,54	52,74	0,25	42,43
			0,02	0,18	0,37	0,17	0,18
	CMS9	S.E.	0,06	9,57	57,94	0,14	32,29
			0,02	0,33	0,66	0,01	0,49
	CMS10	A.A.S.	0,03	10,27	67,58	0,00	22,08
			0,00	0,10	0,68		0,22
	CMS11	S.E.	0,04	14,03	47,90	0,36	37,66
			0,02	0,08	0,24	0,22	0,31
	CMS12	S.E.	0,07	13,05	55,85	0,20	30,84
			0,02	0,24	0,31	0,07	0,03
	CMS13	S.E.	0,03	10,13	67,96	0,06	21,82
			0,02	0,10	0,39	0,04	0,17
	CMS15	S.E.	0,06	18,40	46,25	0,12	35,16
			0,01	0,11	0,14	0,04	0,19
	CMS16	S.E.	0,10	20,32	51,33	0,11	28,13

			0,02	0,11	0,35	0,04	0,20
	CMS17	S.E.	0,08	22,15	56,11	0,12	21,55
			0,03	0,27	0,25	0,01	0,20
	CMS18	S.E.	0,10	24,43	62,23	0,15	13,08
			0,03	0,16	0,30	0,03	0,05
	CMS19	S.E.	0,09	25,44	48,26	0,13	26,08
			0,02	0,27	0,11	0,05	0,03
	CMS20	S.E.	0,10	27,95	52,15	0,13	19,66
			0,02	0,13	0,13	0,05	0,15
	CMS21	S.E.	0,10	30,69	57,01	0,11	12,10
			0,01	0,09	0,14	0,03	0,07
	CMS23	A.A.S.	0,30	3,90	59,74	0,00	36,04
			0,02	0,04	0,60		0,36
	CMS24	A.A.S.	0,25	4,43	67,26	0,00	28,02
			0,02	0,04	0,67		0,28
	CMS25	A.A.S.	0,17	8,76	64,66	0,00	26,37
			0,01	0,09	0,65		0,26
	CMS26	A.A.S.	0,11	17,68	67,89	0,00	14,29
			0,01	0,18	0,68		0,14
	CMS30	S.E.	0,00	9,61	44,76	0,00	45,63
				0,10	0,41		0,30
	CMS31	S.E.	0,00	9,98	50,04	0,00	39,98
				0,16	0,27		0,34
	CMS32	S.E.	0,00	10,03	54,58	0,00	35,39
				0,14	0,33		0,10
	CMS33	S.E.	0,00	9,56	61,01	0,00	29,44
				0,04	0,37		0,28
	CMS34	S.E.	0,21	9,78	46,88	0,00	43,11
			0,02	0,08	0,18		0,09
	CMS36	S.E.	0,27	12,10	60,61	0,00	26,98
			0,02	0,18	0,12		0,10
(Na_2O)-Al_2O_3-SiO_2							
	AS1	S.E.	0,00	0,06	70,94	28,61	0,39
	AS2	S.E.	0,00	0,02	60,95	38,98	0,05
	NAS1	A.A.S.	14,62	0,00	33,90	30,39	0,00
			0,15		0,34	0,30	
	NAS3	A.A.S.	19,41	0,00	55,43	25,16	0,00
			0,19		0,55	0,25	0,00
	NAS4	A.A.S.	12,03	0,00	52,97	18,40	0,00
			0,12		0,53	0,18	0,00
	N2AS4,5	S.E. Abdelouhab (2005)	22,41	0,00	57,05	21,95	0,00
			0,31		0,47	0,32	
	N2AS6	S.E. Abdelouhab (2005)	19,67	0,00	62,47	17,06	0,00
			0,28		0,56	0,50	
	N2AS10	S.E. Abdelouhab (2005)	14,37	0,00	72,80	12,09	0,00
			0,45		0,98	0,84	

(Na_2O)-CaO-Al_2O_3	CA	A.A.S.	0,00			64,33	35,48
			0			0,28	0,12
	CA1	A.A.S.	0,32			54,81	44,73
			0,03			0,55	0,45
	CA2	A.A.S.	0,23			40,49	59,28
			0,03			0,40	0,59
(Na_2O)-CaO-Al_2O_3-SiO_2	ACS	S.E.	0,00	0,00	7,05	42,08	50,87
			0,03	0,12	0,18	0,11	0,19
	NCAS1	S.E.	11,01	0,03	35,57	44,90	8,48
			0,14	0,02	0,23	0,25	0,08
	NCAS3	S.E.	1,15	0,03	22,47	40,00	36,35
			0,05	0,02	0,13	0,10	0,14
	NCAS4	S.E.	27,60	0,01	48,54	18,96	4,90
			0,48	0,01	0,72	0,44	0,38
	NCAS5	S.E.	19,41	0,01	47,98	25,96	6,64
			0,15	0,01	0,56	0,29	0,34
	NCAS6	S.E.	28,52	0,01	51,90	15,34	4,22
			0,24	0,01	0,30	0,14	0,19
	NCAS7	S.E.	2,03	0,00	31,31	21,32	45,33
			0,06	0,01	0,31	0,14	0,13
	NCAS8	S.E.	1,27	0,02	24,57	23,31	50,82
			0,16	0,01	0,37	0,62	0,48
	NCAS20	S.E.	1,27	0,02	24,57	23,31	50,82
			0,16	0,01	0,37	0,62	0,48
	CAS1	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	0,00	0,00	59,89	22,94	17,17
	CAS2	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	0,00	0,00	55,31	27,96	16,73
	CAS3	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	0,00	0,00	50,73	32,98	16,30
	CAS4	S.E.	0,29	0,02	24,36	48,63	26,70
			0,03	0,02	0,49	0,20	0,12
	CAS5	S.E.	0,32	0,03	16,88	53,30	29,48
			0,08	0,01	0,31	0,33	0,10
	CAS7	S.E.	0,32	0,01	38,66	26,42	34,59
			0,05	0,02	0,11	0,17	0,12
	CAS8	A.A.S.	0,35	0,00	10,43	61,09	28,13
			0,03	0,00	0,10	0,61	0,28
	CAS9	A.A.S.	0,36	0,00	18,33	55,30	26,02
			0,06	0,00	0,08	0,37	0,30
	CAS13	A.A.S.	0,26	0,01	37,28	39,91	22,55
			0,02	0,00	0,37	0,40	0,23
	CAS14	S.E.	0,30	0,02	11,11	56,97	31,59
			0,04	0,03	0,15	0,61	0,54
	CAS15	S.E.	0,27	0,02	41,79	37,15	20,76
			0,05	0,02	0,88	1,19	0,14
	CAS16	S.E.	0,24	0,05	76,01	13,99	9,71
			0,02	0,02	0,91	0,20	0,08
	CAS19	S.E.	4,98	0,01	26,33	25,72	42,96
			0,11	0,01	0,12	0,12	0,09
	CAS25	S.E.	0,28	0,01	57,96	27,02	14,73

			0,04	0,01	0,59	0,33	0,17
	CAS26	S.E.	0,31	0,01	52,21	30,60	16,87
			0,03	0,01	0,33	0,27	0,07
	CM1-0	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	0,00	0,00	52,85	20,24	26,92
	CM2-0	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	0,00	0,00	48,94	24,74	26,33
	CM3-0	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	0,00	0,00	45,01	29,26	25,73
	CMAS19	S.E.	0,28	0,04	63,34	7,88	28,47
			0,03	0,01	0,41	0,13	0,25
	CMAS20	S.E.	0,31	0,07	58,53	15,00	26,10
			0,02	0,02	0,19	0,10	0,12
	CMAS21	S.E.	0,30	0,05	50,19	26,84	22,62
			0,02	0,01	0,24	0,15	0,14
	CMAS22	S.E.	0,30	0,05	43,69	36,12	19,84
			0,02	0,02	0,33	0,31	0,09
	CMA5S2	A.A.S.	0,03	0,16	55,28	8,59	35,94
			0,00	0,01	0,55	0,09	0,36
	CMA5S7	A.A.S.	0,05	3,38	52,76	8,62	35,19
			0,04	0,08	0,13	0,08	0,09
	CMA25S3	A.A.S.	0,27	0,05	49,18	22,68	27,81
			0,02	0,00	0,49	0,23	0,28
	CMA25S6	A.A.S.	0,38	0,05	31,90	22,98	44,69
			0,03	0,00	0,32	0,23	0,45
(Na_2O)-MgO-Al_2O_3-SiO_2	NMAS3	S.E.	26,11	3,78	51,29	18,80	0,02
			0,34	0,50	0,01	0,29	0,20
	NMAS4	S.E.	21,43	6,60	46,57	25,33	0,08
			0,35	0,19	0,32	0,20	0,01
	MAS1	S.E.	0,29	14,27	48,83	36,57	0,04
			0,05	0,11	0,43	0,39	0,00
	MAS2	S.E.	0,19	11,65	57,91	30,21	0,04
			0,01	0,14	0,81	0,32	0,01
	MAS3	S.E.	0,27	9,03	67,50	23,16	0,04
			0,08	0,20	0,84	0,74	0,01
	MAS5	S.E.	0,21	16,64	39,41	43,69	0,05
			0,04	0,17	1,19	1,21	0,01
	MAS6	S.E.	0,12	14,06	71,34	14,43	0,06
			0,01	0,22	0,79	0,37	0,02
	MAS8	S.E.	0,15	17,40	63,36	19,05	0,05
			0,01	0,54	1,20	0,61	0,01
	MAS10	S.E.	0,16	25,89	47,45	26,44	0,07
			0,04	0,14	0,82	0,11	0,02
	MAS11	S.E.	0,15	31,98	45,82	21,96	0,08
			0,05	0,83	0,53	0,43	0,02
	MAS12	S.E.	0,15	23,41	43,75	32,61	0,08
			0,02	0,21	0,42	0,09	0,01
	MAS13	S.E.	0,09	22,73	69,83	7,30	0,04
			0,06	0,20	0,82	0,10	0,02
	CMA25S1	A.A.S.	0,11	15,70	58,66	25,53	0,00

			0,01	0,16	0,59	0,26	0,00
	CMA25S2	A.A.S.	0,12	19,15	54,61	26,12	0,00
			0,01	0,19	0,55	0,26	0,00
CaO-MgO-Al_2O_3	CAM1	A.A.S.	0,40	9,07	0,05	43,07	47,40
			0,03	0,09	0,00	0,43	0,47
(Na_2O)-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2	CMA9S1	S.E.	0,02	0,23	47,18	8,02	44,53
			0,04	0,07	0,25	0,12	0,56
	CMA9S2	A.A.S.	0,03	0,16	55,28	8,59	35,94
			0,00	0,01	0,55	0,09	0,36
	CMA9S6	S.E.	0,04	2,93	45,76	8,58	42,69
			0,03	0,04	0,30	0,04	0,09
	CMA9S7	S.E.	0,05	3,38	52,76	8,62	35,19
			0,04	0,08	0,13	0,08	0,09
	CMA9S8	S.E.	0,03	6,81	43,66	8,76	40,84
			0,03	0,14	0,25	0,07	0,02
	CMA9S9	A.A.S.	0,00	7,73	50,71	8,89	32,67
			0,00	0,08	0,51	0,09	0,33
	CMA9S10	S.E.	0,03	9,48	57,74	9,51	23,27
			0,03	0,37	1,13	0,58	0,40
	CMA9S11	A.A.S.	0,00	11,36	40,57	9,22	38,85
			0,00	0,11	0,41	0,09	0,39
	CMA9S12	A.A.S.	0,00	12,89	47,14	9,19	30,78
			0,00	0,13	0,47	0,09	0,31
	CMA9S13	A.A.S.	0,00	14,40	53,67	9,27	22,66
			0,00	0,14	0,54	0,09	0,23
	CMA9S14	A.A.S.	0,00	12,89	47,14	9,19	30,78
			0,00	0,13	0,47	0,09	0,31
	CMA9S15	S.E.	0,21	16,77	40,25	8,68	34,30
			0,25	0,26	0,26	0,14	0,49
	CMA9S16	S.E.	0,04	18,77	44,07	9,02	28,09
			0,04	0,29	0,36	0,17	0,25
	CMA9S27	S.E.	0,00	0,10	63,96	8,15	27,79
			0,01	0,04	0,54	0,64	0,99
	CMA9S31	A.A.S.	0,00	3,89	61,03	8,92	26,16
			0,00	0,04	0,61	0,09	0,26
	CMA9S33	A.A.S.	0,00	10,18	65,39	8,89	15,53
			0,00	0,10	0,65	0,09	0,16
	EDiAn	S.E.	0,11	10,62	51,59	16,11	21,57
			0,18	26,36	85,85	15,80	38,46
	EDiAn25	S.E.	12,51	9,36	44,98	14,36	18,78
			0,20	0,31	0,21	0,18	0,14
	CMA17S1	S.E.	0,02	14,41	62,98	16,43	6,16
			0,04	0,04	0,96	0,45	0,14
	CMA17S2	S.E.	0,09	8,71	40,16	15,81	35,22
			0,06	0,06	0,60	0,13	0,31
	CMAS25S4	A.A.S.	0,25	10,43	41,99	24,15	23,17
			0,02	0,10	0,42	0,24	0,23
	CMAS25S5	A.A.S.	0,25	16,50	36,80	25,58	20,86

		0,02	0,16	0,37	0,26	0,21
CMAS25S7	A.A.S.	0,34	7,19	28,68	24,18	39,60
		0,03	0,07	0,29	0,24	0,40
CMAS25S8	A.A.S.	0,34	11,49	26,56	25,02	36,59
		0,03	0,11	0,27	0,25	0,37
NCMAS6	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	11,04	1,23	52,54	20,12	15,06
NCMAS7	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	10,82	1,20	48,66	24,60	14,72
NCMAS8	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	10,60	1,17	44,76	29,10	14,38
CMAS3	A.A.S.	0,09	12,98	55,98	12,99	17,96
		0,01	0,13	0,56	0,13	0,18
CMAS4	A.A.S.	0,39	8,60	5,58	40,62	44,81
		0,03	0,09	0,06	0,41	0,45
CMAS5	A.A.S.	0,08	5,38	55,14	22,50	16,89
		0,01	0,05	0,55	0,23	0,17
CMAS6	A.A.S.	0,05	5,21	73,67	12,71	8,35
		0,00	0,05	0,74	0,13	0,08
CMAS7	S.E.	0,26	10,86	56,55	8,13	24,20
		0,03	0,10	0,14	0,05	0,15
CMAS8	S.E.	0,25	10,16	51,22	15,52	22,84
		0,03	0,12	0,28	0,08	0,11
CMAS9	S.E.	0,26	8,52	43,94	27,60	19,68
		0,02	0,06	0,37	0,09	0,07
CMAS10	S.E.	0,33	7,39	37,88	37,51	16,89
		0,03	0,06	0,19	0,25	0,15
CMAS15	S.E.	0,35	9,07	43,33	7,97	39,28
		0,02	0,11	0,14	0,08	0,17
CMAS16	S.E.	0,32	8,19	39,88	15,47	36,13
		0,04	0,09	0,19	0,12	0,24
CMAS17	S.E.	0,30	7,03	34,20	27,63	30,84
		0,02	0,04	0,20	0,15	0,13
CMAS18	S.E.	0,29	5,81	29,75	37,25	26,90
		0,03	0,25	0,40	0,17	0,32
CMAS19	S.E.	0,28	0,04	63,34	7,88	28,47
		0,03	0,01	0,41	0,13	0,25
CMAS20	S.E.	0,31	0,07	58,53	15,00	26,10
		0,02	0,02	0,19	0,10	0,12
CMAS21	S.E.	0,30	0,05	50,19	26,84	22,62
		0,02	0,01	0,24	0,15	0,14
CMAS22	S.E.	0,30	0,05	43,69	36,12	19,84
		0,02	0,02	0,33	0,31	0,09
CMAS23	S.E.	0,06	11,24	58,71	5,15	24,87
		0,02	0,18	0,27	0,17	0,25
CMAS24	S.E.	0,05	11,15	55,18	10,18	23,43
		0,02	0,16	0,16	0,22	0,10
CMAS25	S.E.	0,07	9,62	48,70	20,59	21,02
		0,06	0,11	0,43	0,58	0,18
CMAS26	S.E.	0,05	15,18	51,77	16,37	16,62
		0,03	0,16	0,53	0,30	0,17

CMAS27	S.E.	0,06	5,13	51,62	16,27	26,92
		0,03	0,11	0,16	0,30	0,01
KHC1	A.A.S.	1,14	4,35	8,75	42,15	36,42
		0,01	0,04	0,09	0,42	0,36
KHC2	A.A.S.	1,17	3,67	30,13	34,88	30,15
		0,01	0,04	0,30	0,35	0,30
KHC3	A.A.S.	1,11	2,70	49,61	24,93	21,64
		0,01	0,03	0,50	0,25	0,22
KHC4	A.A.S.	1,12	1,60	69,04	15,12	13,11
		0,01	0,02	0,69	0,15	0,13
MPF	S.E.	0,00	14,22	43,88	14,99	26,91
		0,03	0,23	0,13	0,18	0,11
CAI-MS2	A.A.S.	0,08	5,80	32,97	29,64	31,50
		0,01	0,06	0,33	0,30	0,32
MS3	S.E.	0,00	25,33	52,45	5,51	16,72
		0,00	0,25	0,52	0,06	0,17
MS4	A.A.S.	0,13	26,44	45,68	17,33	10,42
		0,01	0,26	0,46	0,17	0,10
PO	A.A.S.	0,13	43,23	48,65	4,11	3,88
		0,01	0,43	0,49	0,04	0,04
POP	A.A.S.	0,11	34,99	60,19	2,50	2,21
		0,01	0,35	0,60	0,03	0,02
PP	A.A.S.	0,09	30,39	64,91	2,43	2,19
		0,01	0,30	0,65	0,02	0,02
CAM1	A.A.S.	0,40	9,07	0,05	43,07	47,40
		0,03	0,09	0,00	0,43	0,47
SPM	S.E.	0,02	9,36	13,85	34,51	42,25
		0,02	0,09	0,24	0,20	0,17
CM3-1	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	0,00	1,86	45,34	29,47	23,33
CM3-2	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	0,00	3,75	45,67	29,69	20,89
CM3-4	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	0,00	8,37	46,48	30,22	14,93
CM3-5	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	0,00	9,59	46,70	30,36	13,35
CM1-1	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	0,00	1,95	53,25	20,39	24,41
CM1-2	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	0,00	3,93	53,66	20,55	21,86
CM1-4	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	0,00	8,75	54,65	20,93	15,67
CM1-5	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	0,00	10,05	54,93	21,03	13,99
CM2-1	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	0,00	1,91	49,30	24,92	23,87
CM2-2	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	0,00	3,84	49,67	25,11	21,38
CM2-4	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	0,00	8,56	50,58	25,56	15,30
CM2-5	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	0,00	9,82	50,82	25,69	13,67
Na1	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	11,04	1,23	52,54	20,12	15,06
Na2	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	10,82	1,20	48,66	24,60	14,72
Na3	S.E. Tissandier et Toplis (2003)	10,60	1,17	44,76	29,10	14,38

ANNEXE 4 :

Données expérimentales sur la validation du réacteur

Tableau A.4.1 Résultats expérimentaux sur la composition EDiAn, 1350°C, avec le tampon Na_2O-2SiO_2; Expériences de condensation, Tampon Ni/NiO

Expériences	Temps (h)	T (°C)	Source	Bille	Na_2O (wt%)	MgO (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	SiO_2 (wt%)	CaO (wt%)	Ca/Al	Mg/Si
AEDiAn12	15,00	1350,00	33,98	a	10,61	9,61	46,08	13,78	19,91	1,31	0,31
			0,4		0,22	0,22	0,27	0,02	0,14		
				b	10,51	9,73	46,16	13,77	19,82	1,31	0,31
					0,29	0,15	0,47	0,15	0,02		
AEDiAn13	15,00	1350,00	33,83	a	11,28	9,95	45,23	13,54	19,99	1,34	0,33
			0,22		0,21	0,15	0,34	0,18	0,08		
				b	11,05	9,82	45,52	13,67	19,95	1,33	0,32
					0,36	0,18	0,33	0,28	0,08		
AEDiAn14	48,00	1350,00	32,95	a	12,25	9,61	44,98	13,49	19,67	1,32	0,31
			0,61		0,26	0,12	0,25	0,14	0,10		
				b	12,20	9,54	45,10	13,55	19,61	1,32	0,31
					0,23	0,21	0,51	0,12	0,11		
AEDiAn15	48,00	1350,00	34,07	a	12,82	9,50	44,68	13,52	19,47	1,31	0,32
			0,45		0,32	0,19	0,59	0,12	0,11		
				b	12,59	9,53	44,91	13,55	19,42	1,29	0,31
					0,27	0,07	0,48	0,15	0,11		
AEDiAn16	5,00	1350,00	N.A.	a	8,08	10,18	46,85	14,18	20,69	1,35	0,33
					0,32	0,21	0,57	0,24	0,08		
				b	6,71	10,20	47,90	14,45	20,73	1,33	0,32
					0,11	0,07	0,66	0,25	0,10		
AEDiAn17	5,00	1350,00	34,04	a	9,00	9,81	46,80	14,05	20,32	1,32	0,31
			0,75		0,18	0,05	0,56	0,12	0,10		
				b	7,69	10,15	47,30	14,36	20,48	1,31	0,32
					0,11	0,09	0,45	0,07	0,09		
AEDiAn18	24,00	1350,00	34,05	a	11,80	9,39	45,13	13,81	19,85	1,29	0,30
			0,26		0,16	0,14	0,79	0,19	0,11		
				b	11,16	9,56	45,08	13,99	20,20	1,32	0,33
					0,33	0,22	0,73	0,32	0,13		

AEDiAn19	72,00	1350,00	34,4	a	13,41	9,63	43,97	13,59	19,39	1,30	0,33
			0,51		0,42	0,29	0,54	0,17	0,19		
				b	13,38	9,68	43,27	14,14	19,53	1,26	0,33
					0,27	0,33	1,03	0,11	0,12		
AEDiAn20	72,00	1350,00	34,09	a	12,90	9,64	44,15	13,87	19,45	1,27	0,33
			0,55		0,14	0,11	0,60	0,12	0,19		
				b	12,71	9,63	44,37	13,98	19,31	1,26	0,32
					0,14	0,19	0,76	0,13	0,15		
AEDiAn21	97,00	1350,00	33,45	a	13,09	9,58	43,91	13,89	19,52	1,28	0,33
			0,75		0,23	0,17	0,55	0,08	0,04		
				b	13,53	9,70	43,39	13,84	19,51	1,28	0,33
					0,40	0,21	0,44	0,06	0,16		
AEDiAn22	97,00	1350,00	33,36	a	13,09	9,58	43,91	13,89	19,52	1,26	0,32
			0,27		0,23	0,17	0,55	0,08	0,04		
				b	13,53	9,70	43,39	13,84	19,51	1,29	0,33
					0,40	0,21	0,44	0,06	0,16		
AEDiAn23	2,00	1350,00	35,44	a	3,12	11,03	48,45	15,34	22,04	1,31	0,34
			0,32		0,14	0,22	1,38	0,25	0,17		
				b	5,28	10,73	47,42	15,16	21,40	1,28	0,34
					0,22	0,32	0,77	0,28	0,20		

N.B : N.A. signifie non analysé

Tableau A.4.2 Résultats expérimentaux sur la composition EDiAn, 1350°C, avec le tampon Na_2O-2SiO_2; Expériences d'évaporation, Tampon Ni/NiO

Expériences	Temps (h)	T (°C)	Source	Bille	Na_2O (wt%)	MgO (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	SiO_2 (wt%)	CaO (wt%)	Ca/Al	Mg/Si
AEDiAn26	1,00	1350,00	33,4	a	19,16	9,10	40,91	12,68	18,15	1,30	0,33
			0,37		0,61	0,39	1,20	0,09	0,74		
				b	17,12	9,43	41,40	13,31	18,72	1,28	0,34
					0,36	0,36	1,24	0,27	0,56		
AEDiAn27	1,00	1350,00	35,49	a	15,86	9,52	42,21	13,41	19,01	1,29	0,34
			0,2		0,33	0,09	0,59	0,25	0,24		
AEDiAn28	44,00	1350,00	35,47	a	13,64	9,68	43,62	13,63	19,44	1,30	0,33
			0,33		0,20	0,06	0,26	0,25	0,12		
				b	13,39	9,99	43,32	13,71	19,57	1,30	0,34
					0,27	0,20	0,51	0,16	0,15		
AEDiAn30	3,00	1350,00	N.A.	a	16,32	9,35	42,36	13,15	18,81	1,30	0,33
					0,25	0,17	1,04	0,21	0,45		
				b	15,59	9,51	42,53	13,43	18,93	1,28	0,33

					0,27	0,25	0,91	0,18	0,33		
AEDiAn31	10,00	1350,00	35,77	a	14,77	9,75	42,55	13,50	19,42	1,30	0,33
			0,44		0,18	0,16	0,35	0,21	0,22		
				b	14,59	9,67	43,13	13,40	19,19	1,31	0,34
					0,33	0,11	0,74	0,17	0,12		
AEDiAn32	73,00	1350,00	33,82	a	12,86	9,59	44,16	13,98	19,40	1,26	0,32
			0,36		0,38	0,11	0,36	0,06	0,08		
				b	12,94	9,58	44,14	13,92	19,41	1,27	0,32
					0,12	0,08	0,74	0,16	0,31		
AEDiAn33	100,00	1350,00	33,63	a	12,84	9,38	44,61	13,94	19,23	1,25	0,31
			0,6		0,51	0,13	0,49	0,17	0,13		
				b	12,94	9,63	44,03	14,03	19,34	1,25	0,31
					0,24	0,08	0,80	0,17	0,15		
AEDiAn35	20,00	20,00	33,91	a	13,24	9,52	43,91	13,87	19,47	1,28	0,32
			0,23		0,21	0,25	0,69	0,09	0,17		
				b	13,22	9,44	44,50	13,66	19,17	1,28	0,32
					0,18	0,11	0,38	0,15	0,07		

N.B : N.A. signifie non analysé

Tableau A.4.3 Résultats expérimentaux sur la composition EDiAn, 1350°C, avec le tampon Na_2O-2SiO_2; Expériences de condensation, Tampons Fe/FeO ; Co/CoO

Expériences	Temps (h)	T (°C)	Tampon	Source	Bille	Na_20 (wt%)	MgO (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	SiO_2 (wt%)	CaO (wt%)
AEDiAn40	23,00	1350,00	Fe/FeO	33,57	a	12,35	9,76	13,98	43,72	20,18
				0,38		0,06	0,01	0,21	0,64	0,10
					b	12,51	9,70	13,97	43,77	20,05
						0,24	0,13	0,11	0,74	0,15
AEDiAn73	40,00	1350,00	Fe/FeO	32,17	a	12,43	9,55	43,52	14,57	19,94
				0,50		0,20	0,24	0,53	0,16	0,13
					b	12,57	9,58	43,43	14,47	19,95
						0,28	0,24	0,98	0,20	0,22
AEDiAn75	0,50	1350,00	Co/CoO	33,64	a	10,45	9,73	44,84	14,75	20,23
				1,28		0,31	0,20	0,31	0,14	0,23
					b	10,38	9,75	44,88	14,86	20,12
						0,18	0,18	0,17	0,11	0,14
AEDiAn76	5,00	1350,00	Co/CoO	32,51	a	12,75	9,55	43,49	14,55	19,66

				1,32		0,24	0,10	0,16	0,13	0,10
					b	12,56	9,42	43,75	14,51	19,76
						0,15	0,27	0,23	0,14	0,14
AEDiAn77	15,00	1350,00	Co/CoO	32,30	a	12,90	9,39	43,79	14,34	19,57
				0,50		0,24	0,18	0,22	0,10	0,17
					b	12,49	9,53	43,70	14,58	19,70
						0,14	0,13	0,36	0,08	0,18
AEDiAn81	2,00	1350,00	Co/CoO	34,26	a	11,82	9,62	44,11	14,63	19,82
				0,07		0,13	0,15	0,14	0,23	0,13
					b	11,73	9,69	44,09	14,56	19,93
						0,29	0,22	0,63	0,11	0,18
AEDiAn84	25,50	1350,00	Co/CoO	34,00	a	12,53	9,80	13,95	44,00	19,71
				0,34		0,25	0,08	0,16	0,27	0,12
					b	12,56	9,95	14,01	44,00	19,49
						0,16	0,18	0,09	0,39	0,04

N.B : N.A. signifie non analysé

ANNEXE 5 :

Glossaire des phases observées

Les phases reconnues au cours de ce travail sont au nombre de 16, dont voici le détail de description :

- Le liquide : noté Liq ;
- La forstérite : notée Fo ;
- Le diopside : noté Di ;
- Le spinelle : noté Sp ;
- La grossite : notée Gr ;
- L'ankermanite : notée Ak ;
- Le monticelite : notée Mo ;
- La wollatonite : notée Wo ;
- La gehlénite : notée Ge ;
- La phase $CaO\text{-}Al_2O_3$: notée CA ;
- La phase $3CaO\text{-}SiO_2$: notée C_3S ;
- La néphéline : notée Ne ;
- Le périclase : noté Pe ;
- La solution solide Carnégite : notée Car ;
- La mayénité : notée Ma ;
- L'hibonite : notée Hb ;

ANNEXE 6 :

Récapitulatif des expériences réalisées à 1400°C, avec le tampon Na_2O-$2SiO_2$

Tableau A.6.1 Résultats expérimentaux sur la composition EDiAn, 1400°C, avec le tampon Na_2O-2SiO_2, Tampon Ni/NiO

Expériences	durée (h)	T(°C)	EDiAn					Source final
			Na_2O (wt%)	MgO (wt%)	SiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	CaO (wt%)	Na_2O (wt%)
AEDiAn45	67	1400	13,23	8,95	44,17	14,26	19,39	33,33
			0,21	0,16	0,25	0,13	0,1	0,5
AEDiAn68	71	1400	12,95	9,43	43,21	14,7	19,72	33,85
			0,2	0,16	0,17	0,09	0,18	0,42
AEDiAn67	111	1400	13,21	9,39	43,07	14,62	19,71	33,63
			0,16	0,14	0,13	0,1	0,08	0,44
ACMS9	96	1400	11,22	9,49	45,94	13,52	19,82	32,75
			0,22	0,16	0,16	0,22	0,09	0,63
ACMS10	120	1400	11,69	9,38	45,65	13,64	19,63	32,28
			0,1	0,24	0,3	0,13	0,11	0,43
ACMS11	96	1400	11,94	9,34	45,38	13,62	19,73	32,67
			0,25	0,15	0,3	0,19	0,17	0,52
ACMS21	120	1400	12,29	9	44,63	14,46	19,62	32,6
			0,21	0,09	0,37	0,21	0,16	0,5
ACMAS5	89	1400	12,06	9,5	43,98	14,71	19,75	N.A.
			0,26	0,13	0,3	0,1	0,17	
ACMAS6	89	1400	13,06	9,43	43,4	14,48	19,63	33,93
			0,49	0,21	0,49	0,16	0,14	0,29
ACMAS7	89	1400	11,62	9,59	43,76	14,96	20,06	N.A.
			0,26	0,13	0,54	0,07	0,21	
ACMAS8	116	1400	11,81	9,19	45,11	14,19	19,69	31,22
			0,16	0,06	0,09	0,07	0,13	0,37
ACMAS9	116	1400	12,49	9,15	14,03	44,68	19,62	32,47
			0,19	0,12	0,2	0,19	0,07	0,36
ACMAS10	116	1400	12,3	9,11	14,21	44,7	19,65	32,36
			0,28	0,02	0,09	0,37	0,07	0,14
ACMAS11	116	1400	12,27	9,48	45,17	13,93	19,13	30,97
			0,26	0,05	0,54	0,24	0,22	0,47
ACMAS12	116	1400	11,78	9,32	44,58	14,12	20,18	32,48
			0,4	0,15	0,19	0,14	0,07	0,37

ACMAS13	116	1400	12,51	8,97	44,87	14,22	19,4	31,6
			0,48	0,2	0,18	0,16	0,14	0,15
ACMAS14	73	1400	12,25	9,29	44,28	13,91	20,27	32,34
			0,24	0,23	0,4	0,13	0,2	0,32
ACMAS15	72	1400	11,54	9,45	44,74	13,94	20,33	31,38
			0,25	0,12	0,43	0,14	0,16	0,12
ACMAS16	72	1400	12,64	9,41	43,58	13,85	20,53	33,11
			0,09	0,07	0,28	0,16	0,09	0,14
ACMAS17	72	1400	12,94	9,31	43,59	13,99	20,18	33
			0,18	0,11	0,29	0,18	0,16	0,12
ACMAS18	73	1400	12,61	9,48	43,35	14,15	20,42	32,71
			0,24	0,22	0,3	0,05	0,17	0,25
ACMAS19	73	1400	11,71	9,53	43,81	14,16	20,78	32,02
			0,19	0,1	0,24	0,13	0,15	0,47
ACMAS20	73	1400	12,78	9,39	43,43	14,19	20,21	32,98
			0,23	0,08	0,23	0,07	0,18	0,25
ACMAS29	97	1400	11,45	9,15	44,92	14,35	20,03	N.A.
			0,14	0,16	0,21	0,06	0,24	
ACMAS30	97	1400	11,41	9,44	44,88	14,23	20,1	29,02
			0,17	0,15	0,1	0,08	0,12	0,63
ACMAS32	97	1400	11,89	9,26	44,66	14,34	20,01	30,43
			0,12	0,14	0,33	0,09	0,13	0,15
ACMAS34	97	1400	11,91	9,08	44,5	14,41	20,05	30,88
			0,22	0,07	0,18	0,13	0,05	0,2
ACMAS35	97	1400	12,1	9,19	44,47	14,28	20	30,36
			0,11	0,13	0,21	0,13	0,09	0,35
ACMAS36	94	1400	11,91	9,2	44,68	14,24	20,04	30,38
			0,07	0,05	0,39	0,16	0,14	0,42
ACMAS37	69	1400	12,41	8,71	45,06	14,21	19,61	31,67
			0,26	0,07	0,45	0,13	0,1	0,26
ACMAS38	69	1400	12,23	8,84	45,42	13,98	19,53	32,12
			0,3	0,15	0,26	0,17	0,21	0,26
ACMAS39	69	1400	12,02	8,83	45,35	14,17	19,63	31,1
			0,09	0,11	0,11	0,07	0,13	0,15
ACMAS40	110	1400	12,4	9,66	43,54	14,66	19,75	32,34
			0,16	0,16	0,07	0,06	0,1	0,42
ACMAS41	110	1400	12,43	9,77	43,2	14,41	20,19	32,3
			0,14	0,15	0,17	0,12	0,1	0,4
ACMAS43	110	1400	11,98	9,98	43,59	14,77	19,68	31,05
			0,16	0,13	0,12	0,18	0,11	0,25
ACMAS44	96	1400	12,75	9,5	13,62	44,65	19,49	33,48
			0,07	0,17	0,09	0,36	0,16	0,79
ACMAS45	96	1400	12,79	9,55	13,54	44,93	19,2	33,14

			0,28	0,15	0,19	0,97	0,19	0,44
ACMA5S22	96	1400	13,01	9,72	43,9	14,12	19,25	N.A.
			0,33	0,17	0,43	0,21	0,11	
ACMA5S24	96	1400	12,63	13,11	46,91	7,89	19,46	33,66
			0,23	0,04	1,43	0,1	0,14	0,5
ACMA5S26	72	1400	12,06	9,42	45,18	13,39	19,95	N.A.
			0,32	0,11	0,42	0,2	0,24	
ACMA5S29	72	1400	11,97	9,47	45,31	13,67	19,58	N.A.
			0,29	0,13	0,1	0,13	0,12	
ACMAS16S24	72	1400	12,31	9,2	13,99	44,89	19,61	33,3
			0,19	0,13	0,18	0,43	0,04	0,2
ACMA16S-27	48	1400	12,27	9,15	44,7	14,27	19,62	31,61
			0,24	0,12	0,28	0,23	0,03	0,42

N.B : N.A. signifie non analysé

Tableau A.6.2 Résultats expérimentaux sur les autres compositions, 1400°C, avec le tampon Na_2O-$2SiO_2$, Tampon Ni/NiO

Expériences	Composition	Phases associées	Na_2O (wt%)	MgO (wt%)	SiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	CaO (wt%)
ACMS9	CMS8		7,25	4,67	49,44		
			0,14	0,08	0,30		0,20
ACMS10	CMS9		10,98	8,81	52,18		28,00
			0,19	0,11	0,21		0,10
ACMS10	CMS10		16,10	8,87	56,78		18,20
			0,25	0,13	0,17		0,07
ACMS10	CMS12		10,25	11,96	50,70		27,08
			0,09	0,10	0,27		0,18
ACMS10	CMS13		14,07	14,68	53,82		17,39
			0,15	0,09	0,26		0,09
ACMS11	CMS3		17,33	21,93	56,07		4,63
			0,12	0,17	0,21		0,05
ACMS11	CMS17		10,79	19,79	50,74		18,64
			0,18	0,22	0,25		0,03
ACMS11	CMS18		14,53	20,92	53,17		11,33
			0,25	0,20	0,18		0,07
ACMS11	CMS19		6,79	20,54	46,81		26,32
			0,37	0,82	0,77		0,40
ACMS11	CMS 20		9,80	22,67	48,77		18,73
			0,24	0,57	0,36		0,45
ACMS21	CMS23		11,61	3,46	52,98		31,92
			0,20	0,05	0,17		0,05

ACMS21	CMS24		15,37	3,83	57,24		23,53
			0,11	0,06	0,23		0,06
ACMS21	CMS25		13,83	5,96	57,23		22,97
			0,08	0,14	0,17		0,07
ACMS21	CMS26		17,39	14,42	56,78		11,39
			0,20	0,08	0,24		0,09
ACMAS5	Na1		16,61	1,23	48,32	19,11	14,73
			0,36	0,05	0,38	0,23	0,11
ACMAS5	Na2		16,09	1,37	44,40	23,26	14,88
			0,21	0,05	0,47	0,25	0,10
ACMAS5	Na3		15,33	1,56	40,98	27,43	14,70
			0,15	0,05	0,21	0,19	0,10
ACMAS5	AS1		21,07	0,04	55,96	22,63	0,30
			0,57	0,02	0,36	0,21	0,02
ACMAS5	AS2		21,13	0,01	48,07	30,75	0,04
			0,23	0,01	0,46	0,43	0,03
ACMAS6	CMS11		7,11	13,35	44,22		35,23
			0,14	0,27	0,78		0,29
ACMAS6	CMS15		5,77	17,68	43,10		33,41
			0,09	0,17	0,31		0,14
ACMAS6	CMS27		7,10	-	46,14		46,72
			0,20		0,22		0,17
ACMAS7	MS4	Fo + liq	11,27	18,87	41,62	17,62	11,12
			0,37	1,07	0,46	0,35	0,79
ACMAS7	MS3		11,54	22,59	47,90	4,60	13,37
			0,26	0,28	0,27	0,13	0,07
ACMAS7	POP		17,82	22,01	55,61	2,79	2,64
			0,10	0,78	0,53	0,24	0,05
ACMAS7	CMAS5		15,05	4,73	45,47	20,18	14,56
			0,29	0,16	0,11	0,26	0,09
ACMAS7	CMAS6		20,08	4,35	57,71	11,08	6,77
			0,30	0,05	0,66	0,12	0,04
ACMAS7	PP		N,A,				
ACMAS8	CMS1		8,96	0,18	50,40		40,40
			0,30	0,02	0,16		0,15
ACMAS8	CAS1		15,47	0,01	51,16	18,61	14,68
			0,23	0,01	0,22	0,27	0,16
ACMAS8	CAS2		15,64	0,02	47,37	22,59	14,34
			0,22	0,02	0,31	0,15	0,10
ACMAS8	CAS3		15,85	0,01	43,41	26,58	14,12
			0,44	0,01	0,03	0,12	0,12
ACMAS9	CM1-0		13,17	0,12	17,15	45,49	24,04
			0,21	0,04	0,30	0,40	0,15

ACMAS9	CM1-1		13,91	1,72	17,10	45,57	21,67
			0,19	0,08	0,10	0,48	0,08
ACMAS9	CM1-2		14,36	3,32	17,20	45,58	19,50
			0,31	0,05	0,12	0,19	0,18
ACMAS9	CM1-4		15,21	7,03	17,49	46,22	14,02
			0,06	0,09	0,28	0,44	0,11
ACMAS9	CM1-5		15,67	8,22	17,61	46,01	12,45
			0,29	0,25	0,08	0,53	0,09
ACMAS10	CM2-0		12,05	0,39	21,05	42,45	24,04
			0,24	0,03	0,17	0,22	0,14
ACMAS10	CM2-1		12,79	1,97	21,06	42,19	21,97
			0,25	0,05	0,11	0,20	0,12
ACMAS10	CM2-2		13,25	3,52	21,10	42,31	19,81
			0,25	0,06	0,18	0,20	0,15
ACMAS10	CM2-4		14,31	7,15	20,36	42,95	15,19
			0,21	0,12	0,36	0,43	0,06
ACMAS10	CM2-5		14,50	8,15	21,24	42,71	13,35
			0,30	0,04	0,21	0,27	0,10
ACMAS11	CM3-0		11,78	0,10	39,84	25,56	22,71
			0,24	0,01	0,36	0,41	0,50
ACMAS11	CM3-1		12,19	1,75	40,08	25,55	20,42
			0,25	0,03	0,54	0,34	0,17
ACMAS11	CM3-2		12,89	3,30	39,82	25,66	18,30
			0,47	0,10	0,53	0,20	0,10
ACMAS11	CM3-4		14,13	7,29	40,00	25,69	12,87
			0,15	0,09	0,16	0,26	0,13
ACMAS11	CM3-5		14,42	8,27	40,01	25,77	11,52
			0,26	0,20	0,34	0,18	0,14
ACMAS12	CMAS3		13,44	11,36	48,51	11,17	15,49
			0,05	0,10	0,45	0,12	0,11
ACMAS12	KHC1		1,53	4,48	9,50	45,10	39,38
			0,11	0,08	0,13	0,57	0,17
ACMAS12	KHC2		7,19	3,55	28,68	32,81	27,75
			0,07	0,10	0,30	0,37	0,23
ACMAS12	KHC3		13,44	2,22	43,82	21,83	18,66
			0,33	0,05	0,30	0,26	0,12
ACMAS12	KHC4	Fo + liq	18,61	1,29	57,13	12,25	10,67
			0,08	0,10	0,89	0,18	0,14
ACMAS13	PO	Fo + liq	15,24	15,36	51,12	9,14	9,11
			0,33	0,09	0,18	0,26	0,42
ACMAS13	SPM	Pe + liq	1,02	8,20	13,96	34,51	42,31
			0,08	0,19	0,37	0,53	0,22
ACMAS13	MPF		8,99	12,46	41,34	13,48	23,72

			0,35	0,16	0,28	0,13	0,11
ACMAS13	CAI-MS2		6,72	5,34	31,12	27,62	29,19
			0,20	0,11	0,36	0,37	0,17
ACMAS13	ACS		0,79	0,03	7,45	42,62	49,09
			0,04	0,02	0,14	0,17	0,23
ACMAS14	CMS5	Mo + liq	6,95	14,63	47,19		31,15
			0,62	0,50	0,45		0,20
ACMAS14	CMS31		6,71	9,33	46,13		37,79
			0,03	0,26	1,14		0,83
ACMAS14	CMS32		9,80	8,98	48,80		32,40
			0,20	0,20	0,39		0,13
ACMAS14	CMS33		12,54	8,72	51,76		26,95
			0,28	0,22	0,25		0,17
ACMAS15	CMS16		7,58	19,04	46,83		26,54
			0,15	0,22	0,38		0,18
ACMAS16	CMS21		13,56	24,65	50,06		11,71
			0,25	0,12	0,30	0,00	0,04
ACMAS16	CMS22		18,06	-	57,80		24,08
			0,21		0,10		0,12
ACMAS16	CMS28	Fo + liq	19,23	25,18	54,90		0,42
			0,14	0,26	0,20		0,02
ACMAS16	N2AS10		25,61	0,01	64,01	10,36	0,01
			0,27	0,01	0,81	0,27	0,01
ACMAS16	CMS29		19,16	25,36	54,84	0,31	0,34
			0,25	0,21	0,10	0,05	0,04
ACMAS17	NCS3		21,12	0,16	59,64		18,99
			0,14	0,03	0,30		0,11
ACMAS17	NCS4		23,53	-	61,35		14,98
			0,42		1,28		0,08
ACMAS17	NCS7		25,58	-	65,24		8,96
			0,25		0,34		0,19
ACMAS17	N2AS4,5		22,39	0,02	55,60	21,93	0,05
			0,34	0,02	0,20	0,22	0,02
ACMAS17	N2AS6		23,58	0,03	60,18	16,20	0,00
			0,34	0,04	0,92	0,22	0,01
ACMAS18	CMA25S1		20,40	13,06	44,84	21,52	0,18
			0,32	0,20	0,43	0,35	0,03
ACMAS18	CMA25S2		19,48	15,32	44,10	20,96	0,14
			0,16	0,09	0,24	0,23	0,02
ACMAS18	CMA25S3		12,82	0,05	41,51	19,93	25,68
			0,34	0,03	0,74	0,32	0,21
ACMAS18	CMA25S4		10,34	9,54	36,91	21,68	21,53
			0,16	0,10	0,16	0,23	0,16

ACMAS18	CMA25S5	Sp + liq	8,74	14,45	35,20	20,27	21,35
			0,25	0,12	0,33	0,24	0,14
ACMAS18	CMA25S6	Ge+La + liq	N,A,				
ACMAS19	CMA25S7	Ge + liq	2,59	9,48	28,16	19,62	40,15
			0,13	0,16	0,56	0,28	0,20
ACMAS19	CMA25S8	Sp + liq	1,99	10,26	26,89	20,71	40,15
			0,11	0,07	0,31	0,21	0,20
ACMAS19	CMA25S10	Ge+La+Pe + liq	0,30	6,04	9,24	30,53	53,89
			0,07	0,08	0,19	0,45	0,18
ACMAS19	CMAS4		0,41	7,09	5,52	39,83	47,15
			0,06	0,14	0,08	0,27	0,29
ACMAS20	CAM1		0,26	6,42	0,26	43,96	49,10
			0,05	0,09	0,03	0,15	0,25
ACMAS20	NAS1	N.A.					
ACMAS20	NAS4		23,40	0,02	58,05	18,48	0,04
			0,46	0,01	0,29	0,04	0,02
ACMAS20	NAS3		22,32	0,03	52,07	25,57	0,01
			0,26	0,02	0,45	0,17	0,02
ACMAS29	MAS11	Fo + liq	17,27	14,65	43,58	24,41	0,10
			0,26	0,63	0,28	0,45	0,01
ACMAS29	NMAS4		19,86	6,55	47,37	26,15	0,07
			0,14	0,12	0,38	0,14	0,02
ACMAS29	MAS6		20,89	10,68	57,18	11,20	0,05
			0,23	0,08	0,37	0,12	0,02
ACMAS29	MAS1		18,71	10,57	42,47	28,21	0,04
			0,20	0,18	0,23	0,13	0,02
ACMAS30	MAS5	Sp + liq	18,52	10,57	43,61	27,23	0,08
			0,29	0,44	0,92	0,26	0,01
ACMAS30	MAS8		18,85	13,72	51,77	15,63	0,04
			0,44	0,16	0,22	0,25	0,01
ACMAS30	MAS2		19,34	9,21	47,61	23,80	0,04
			0,38	0,17	0,55	0,13	0,03
ACMAS32	CAS28		12,04	0,00	42,32	22,16	23,47
			0,09	0,01	0,18	0,18	0,15
ACMAS32	CAS13		12,08	0,03	32,52	35,59	19,78
			0,21	0,02	0,20	0,20	0,18
ACMAS32	MAS13		20,13	16,83	57,38	5,60	0,05
			0,18	0,24	0,51	0,06	0,01
ACMAS32	CAS29		0,91	0,05	34,42	1,57	63,05
			0,13	0,02	0,15	0,14	0,35

ACMAS34	CAS16		20,90	0,02	59,84	11,30	7,93
			0,21	0,01	0,48	0,09	0,09
ACMAS34	NCAS4		19,66	0,02	54,20	20,84	5,29
			0,76	0,02	0,42	0,17	0,13
ACMAS34	CA	CA	Pas de liquide				
ACMAS34	CA1	CA+Ma + liq	1,87	0,01	0,00	52,03	46,09
			0,04	0,01	0,00	0,30	0,24
ACMAS35	NCAS5		19,03	0,02	47,27	26,92	6,76
			0,15	0,01	0,20	0,19	0,06
ACMAS35	CAS26		15,37	0,01	44,86	25,54	14,22
			0,11	0,01	0,67	0,16	0,07
ACMAS35	NCAS3	Ge + liq	12,63	0,11	23,98	46,58	16,71
			0,20	0,02	0,41	0,35	0,47
ACMAS35	NCAS1	solution solide Carnegite + liq	15,16	0,06	31,57	40,20	13,01
			0,65	0,04	0,88	0,59	0,75
ACMAS35	CA2	CA + liq	0,49	0,05	0,20	51,12	48,14
			0,01	0,00	0,16	0,11	0,58
ACMAS36	MAS17*		19,46	12,64	48,29	19,56	0,06
			0,17	0,13	0,20	0,11	0,02
ACMAS36	MAS12	Sp+Fo + liq	16,77	16,05	43,15	23,95	0,08
			0,14	0,12	0,27	0,07	0,04
ACMAS36	NMAS3		21,19	3,89	55,21	19,69	0,03
			0,14	0,12	0,26	0,10	0,02
ACMAS37	CAS25		17,49	0,02	48,79	21,81	11,90
			0,15	0,01	0,21	0,08	0,08
ACMAS37	CAS4		8,87	0,01	23,47	43,83	23,81
			0,33	0,01	0,24	0,26	0,13
ACMAS37	CAS8	Ge+Gr	6,58	0,07	20,11	45,87	27,37
			0,48	0,03	1,02	2,29	1,71
ACMAS37	NMAS1		23,82	3,15	65,17	7,84	0,02
			0,08	0,05	0,24	0,04	0,01
ACMAS38	NCAS6		21,10	0,02	58,23	16,41	4,24
			0,11	0,02	0,26	0,12	0,07
ACMAS38	CAS7		8,41	0,02	36,43	23,89	31,25
			0,10	0,02	0,18	0,09	0,14
ACMAS38	CMAS28		9,48	4,76	30,71	32,61	22,44
			0,14	0,03	0,22	0,20	0,11
ACMAS39	MAS3		20,70	6,91	54,35	17,99	0,04
			0,13	0,09	0,38	0,18	0,02
ACMAS39	NMAS2		22,54	4,07	63,16	10,21	0,02
			0,10	0,05	0,33	0,16	0,02
ACMAS39	MAS10	Fo + liq	17,52	15,52	43,25	23,60	0,11
			0,15	0,31	0,15	0,17	0,02

ACMAS39	CAS9	Ge+Gr + liq	8,70	0,02	21,10	46,37	23,82
			0,45	0,02	0,23	0,68	0,24
ACMAS39	NCAS7	Ge+La + liq	4,30	0,02	37,11	14,64	43,94
			0,17	0,01	0,48	0,72	0,71
ACMAS40	CMS35		16,62	-	56,62		26,69
			0,09		0,27		0,11
ACMAS40	CMAS19		15,82	0,03	52,23	6,79	25,13
			0,23	0,04	0,17	0,12	0,22
ACMAS40	CMAS20		14,80	0,05	48,92	13,18	23,04
			0,27	0,03	0,53	0,16	0,14
ACMAS40	CMAS21		14,38	0,05	42,15	23,62	19,81
			0,11	0,04	0,23	0,10	0,23
ACMAS40	CMAS22		14,50	0,03	36,47	31,66	17,34
			0,12	0,04	0,19	0,18	0,03
ACMAS41	CMS36		13,20	11,10	51,94		23,73
			0,12	0,19	0,11		0,22
ACMAS41	CMAS7		13,12	10,19	48,05	7,16	21,49
			0,11	0,26	0,24	0,07	0,06
ACMAS41	CMAS8		12,35	9,42	44,06	13,98	20,18
			0,15	0,16	0,05	0,05	0,07
ACMAS41	CMAS9		12,47	8,06	37,59	24,62	17,26
			0,22	0,16	0,36	0,24	0,20
ACMAS41	CMAS10		13,30	6,04	33,26	32,03	15,36
			0,09	0,06	0,24	0,29	0,13
ACMAS43	CMS34		4,51	9,93	43,92		41,61
			0,12	0,13	0,22	0,00	0,17
ACMAS43	CMAS15		4,79	9,03	40,46	7,84	37,87
			0,10	0,14	0,11	0,10	0,25
ACMAS43	CMAS16		4,95	8,15	36,31	15,21	35,39
			0,05	0,15	0,14	0,33	0,24
ACMAS43	CMAS17		6,04	6,96	31,18	26,71	29,11
			0,05	0,20	0,10	0,18	0,23
ACMAS43	CMAS18		7,32	4,66	27,91	33,91	26,20
			0,15	0,05	0,31	0,22	0,25
ACMAS44	CMS38		13,73	11,04	51,83	0,08	23,32
			0,21	0,24	0,79	0,03	0,20
ACMAS44	CMAS23		13,72	10,18	50,34	4,36	21,39
			0,16	0,11	0,59	0,08	0,11
ACMAS44	CMAS24		13,11	10,31	47,69	8,73	20,16
			0,21	0,13	0,41	0,20	0,24
ACMAS44	CMAS25		13,06	8,72	43,08	17,11	18,03

		0,12	0,13	0,93	0,23	0,07
ACMAS44	CMAS26	13,82	13,32	45,17	13,76	13,92
		0,18	0,32	0,66	0,18	0,14
ACMAS44	CMAS27	12,84	4,67	45,30	13,84	23,36
		0,12	0,04	0,42	0,07	0,15
ACMA5S22	CMA5S2	12,42	0,17	48,35	7,64	31,41
		0,20	0,04	0,52	0,13	0,19
ACMA5S22	CMA5S6	7,11	2,94	42,85	8,02	39,09
		0,29	0,06	0,42	0,11	0,18
ACMA5S22	CMA5S7	10,09	3,48	46,45	7,18	32,80
		0,37	0,03	0,28	0,09	0,21
ACMA5S22	CMA5S10	15,42	8,22	49,87	7,83	18,66
		0,38	0,19	0,42	0,11	0,14
ACMA5S22	CMA5S12	8,86	12,45	42,06	8,47	28,15
		0,24	0,21	0,33	0,11	0,20
ACMA5S22	CMA5S27	17,16	0,08	52,89	6,93	22,94
		0,19	0,01	0,57	0,06	0,26
ACMA5S22	CMA5S33	18,48	8,83	53,08	7,34	12,26
		0,24	0,25	0,52	0,13	0,14
ACMA5S24	CMA5S13	8,27	12,33	43,30	8,26	27,83
		0,27	0,10	0,65	0,06	0,16
ACMA5S26	CMA5S1	6,91	0,15	45,30	7,50	40,14
		0,13	0,07	0,34	0,08	0,28
ACMA5S26	CMA5S8	5,35	6,44	42,48	7,92	37,80
		0,22	0,12	0,43	0,13	0,12
ACMA5S26	CMA5S9	9,38	7,23	46,59	7,67	29,12
		0,24	0,17	0,26	0,07	0,17
ACMA5S26	CMA5S11	4,27	10,99	39,83	8,27	36,65
		0,21	0,19	0,25	0,11	0,21
ACMA5S29	CMA5S14	15,13	14,06	51,43	7,57	11,80
		0,30	0,26	0,59	0,13	0,09
ACMA5S29	CMA5S15	3,42	15,73	38,78	8,59	33,49
		0,16	0,21	0,59	0,13	0,16
ACMA5S29	CMA5S16	6,10	17,42	42,47	8,54	25,48
		0,16	0,16	0,24	0,10	0,23
ACMA5S29	CMA5S31	14,64	3,44	52,65	7,44	21,83
		0,24	0,06	0,10	0,10	0,16
ACMA16S24	CMA16S1	19,15	10,76	52,05	13,08	4,97
		0,21	0,12	0,21	0,18	0,04
ACMA16S24	CMA16S2	5,19	7,74	37,10	15,89	34,09
		0,02	0,06	0,57	1,32	0,31
Test1	pole	30,12			69,80	

					0,80				0,50		

Tableau A.6.3 Données corrigées à PNa=1.25*10^{-4} atm, 1400°C, avec le tampon Na_2O-2SiO_2 , Tampon Ni/NiO

Expériences	Composition	PNa expérience (*10^{-4})	Na_2O (wt%), analysée	Na_2O (wt%)	Na_2O (mol%)	γNa_2O (*10^{-6})	log(γNa_2O)	NBO/T	Λ	Basicité de Sun	Basicité de Sanderson
	EDiAn			12.35	12	1.76	-5.76	0.84	0.6	42.67	3.48
				0.32	0.31	5.70	0.01				
Test1	pôle	1.21	30.12	30.09	30	0.70	-6.14	0	0.48	13	3.69
		0.05	0.55	0.5	0.5	0.02	0.01				
ACMS9	CMS8	0.81	7.25	8.64	8.02	2.63	-5.58	1.96	0.64	49.47	3.44
		0.03	0.14	0.18	0.17	7.00	0.01				
ACMS10	CMS9	0.91	10.98	12.45	11.42	1.85	-5.73	1.68	0.62	46.17	3.48
		0.04	0.19	0.36	0.33	0.06	0.02				
ACMS10	CMS10	0.91	16.1	18.36	16.88	1.25	-5.9	1.15	0.58	39.35	3.54
		0.04	0.25	0.88	0.81	0.07	0.02				
ACMS10	CMS12	0.91	11.96	11.61	10.5	2.01	-5.7	1.87	0.62	47.94	3.47
		0.04	0.1	0.55	0.49	0.11	0.02.				
ACMS10	CMS13	0.91	14.68	15.96	14.37	1.47	-5.83	1.49	0.59	43.49	3.51
		0.04	0.09	0.72	0.65	0.08	0.02				
ACMS11	CMS3	0.98	17.33	19.15	16.81	1.25	-5.9	1.38	0.56	41.4	3.55
		0.04	0.12	1.04	0.92	0.08	0.03				
ACMS11	CMS17	0.98	10.79	11.93	10.46	2.02	-5.7	1.99	0.61	48.52	3.47
		0.04	0.18	0.37	0.34	0.07	0.02				
ACMS11	CMS18	0.98	14.53	16.06	14.11	1.49	-5.83	1.61	0.58	44.5	3.52
		0.04	0.25	0.47	0.41	0.05	0.02				
ACMS11	CMS19	0.98	6.79	7.5	6.44	3.28	-5.48	2.72	0.64	54.03	3.41
		0.04	0.37	0.47	0.4	0.22	0.03				
ACMS11	CMS 20	0.98	9.8	10.83	9.28	2.27	-5.64	2.4	0.62	51.58	3.45
		0.04	0.24	0.12	0.11	0.04	0.01				
ACMS21	CMS23	1.06	11.61	12.39	11.6	1.82	-5.74	1.49	0.61	44.28	3.49
		0.04	0.2	0.37	0.35	0.07	0.02				
ACMS21	CMS24	1.06	15.37	16.4	15.44	1.37	-5.86	1.09	0.58	38.77	3.54
		0.04	0.11	0.9	0.84	0.08	0.03				
ACMS21	CMS25	1.06	13.83	14.76	13.65	1.55	-5.81	1.28	0.59	41.23	3.52

		0.04	0.08	0.86	0.79	0.10	0.03				
ACMS21	CMS26	1.06	17.39	18.56	16.76	1.26	-5.9	1.23	0.57	39.94	3.55
		0.04	0.2	0.82	0.4	0.04	0.01				
ACMAS5	Na1	1.01	16.61	18.14	18.83	1.12	-5.95	0.16	0.56	31.34	3.56
		0.04	0.36	0.44	0.46	0.03	0.01				
ACMAS5	Na2	1.01	16.09	17.57	18.06	1.17	-5.93	0.08	0.57	31.86	3.54
		0.04	0.21	0.78	0.89	0.07	0.02				
ACMAS5	Na3	1.01	15.33	16.74	17.29	1.22	-5.91	0	0.57	32.41	3.53
		0.04	0.15	0.83	0.27	0.03	0.01				
ACMAS5	AS1	1.01	21.07	23.18	24.89	0.85	-6.07	-0.31	0.51	16.48	3.65
		0.04	0.57	0.75	0.81	0.03	0.02				
ACMAS5	AS2	1.01	21.13	23.07	25.71	0.82	-6.09	-0.43	0.52	17.44	3.63
		0.04	0.23	0.8	0.82	0.04	0.02				
ACMAS6	CMS11	1.28	7.11	6.99	6.11	3.45	-5.46	2.53	0.65	53.53	3.4
		0.05	0.14	0.27	0.19	0.13	0.02				
ACMAS6	CMS15	1.28	5.77	5.72	5.01	4.21	-5.38	2.8	0.66	55.01	3.39
		0.05	0.14	0.2	0.17	0.17	0.02				
ACMAS6	CMS27	1.28	7.1	7.04	6.62	3.19	-5.5	2.12	0.66	51.08	3.41
		0.05	0.2	0.05	0.05	0.04	0.01				
ACMAS7	MS4	0.90	11.27	12.8	12.12	1.74	-5.76	0.95	0.6	46.16	3.47
		0.03	0.37	0.13	0.12	0.03	0.01				
ACMAS7	MS3	0.90	11.54	13.18	11.68	1.81	-5.74	1.78	0.61	48.76	3.46
		0.03	0.26	0.29	0.26	0.05	0.01				
ACMAS7	POP	0.90	17.82	20.36	18.14	1.16	-5.93	1.15	0.56	0	0
		0.03	0.1	1.17	1.01	0.07	0.03				
ACMAS7	PP	N.A									
ACMAS7	CMAS6	0.90	20.08	22.94	22.82	0.92	-6.03	0.2	0.53	26.96	3.61
		0.03	0.3	0.87	0.87	0.04	0.02				
ACMAS8	CMS1	0.92	8.96	10.13	9.57	2.20	-5.66	1.77	0.64	47.81	3.45
		0.04	0.3	0.11	0.1	0.04	0.01				
ACMAS8	CAS1	0.92	15.47	17.49	18.29	1.15	-5.94	0.11	0.56	30.19	3.56
		0.04	0.23	0.66	0.69	0.05	0.02				
ACMAS8	CAS2	0.92	15.64	17.68	18.84	1.12	-5.95	0.03	0.57	30.73	3.55
		0.04	0.22	0.7	0.75	0.05	0.02				
ACMAS8	CAS3	0.92	15.85	17.92	19.46	1.08	-5.96	-0.04	0.57	31.29	3.53
		0.04	0.44	0.17	0.18	0.02	0.01				
ACMAS9	CM1-0	6.64	13.17	13.78	14.2	1.49	-5.83	0.44	0.59	37.84	3.5
		0.04	0.21	0.51	0.53	0.06	0.02				
ACMAS9	CM1-1	1.12	13.91	14.56	14.9	1.42	-5.85	0.44	0.59	37.68	3.51
		0.04	0.19	0.62	0.63	0.07	0.01				
ACMAS9	CM1-2	1.12	14.36	15.03	15.28	1.38	-5.86	0.44	0.59	37.53	3.51
		0.04	0.31	0.4	0.4	0.05	0.01				
ACMAS9	CM1-4	1.12	15.21	15.92	15.93	1.32	-5.88	0.44	0.58	37.16	3.52
		0.04	0.06	0.8	0.8	0.09	0.03				
ACMAS9	CM1-5	1.12	15.67	16.4	16.35	1.29	-5.89	0.44	0.57	37.07	3.53

		0.04	0.29	0.52	0.52	0.05	0.02				
ACMAS10	CM2-0	1.07	12.05	12.85	13.48	1.56	-5.81	0.35	0.6	38.3	3.49
		0.04	0.24	0.38	0.4	0.06	0.02				
ACMAS10	CM2-1	1.07	12.79	13.64	14.21	1.48	-5.83	0.35	0.59	38.15	3.49
		0.04	0.25	0.38	0.4	0.05	0.02				
ACMAS10	CM2-2	1.07	13.25	14.13	14.62	1.44	-5.84	0.35	0.59	37.99	3.5
		0.04	0.25	0.37	0.38	0.05	0.01				
ACMAS10	CM2-4	1.07	14.31	15.26	15.55	1.36	-5.87	0.35	0.58	37.63	3.51
		0.04	0.21	0.63	0.64	0.06	0.02				
ACMAS10	CM2-5	1.07	14.5	15.46	15.69	1.34	-5.87	0.35	0.58	37.53	3.51
		0.04	0.3	0.41	0.42	0.04	0.01				
ACMAS11	CM3-0	1.06	11.78	12.6	13.46	1.57	-5.8	0.26	0.6	38.79	3.47
		0.04	0.24	0.36	0.38	0.05	0.02				
ACMAS11	CM3-1	1.06	12.19	13.03	13.84	1.52	-5.82	0.26	0.6	38.63	3.48
		0.04	0.25	0.34	0.36	0.05	0.01				
ACMAS11	CM3-2	1.06	12.89	13.78	14.53	1.45	-5.84	0.26	0.59	38.48	3.48
		0.04	0.47	0.24	0.25	0.03	0.01				
ACMAS11	CM3-4	1.06	14.13	15.11	15.68	1.34	-5.87	0.26	0.59	38.11	3.5
		0.04	0.15	0.72	0.75	0.07	0.02				
ACMAS11	CM3-5	1.06	14.42	15.42	15.94	1.32	-5.88	0.26	0.58	38.02	3.5
		0.04	0.26	0.48	0.5	0.06	0.02				
ACMAS12	CMAS3	0.94	13.44	15.1	14.42	1.46	-5.83	0.88	0.59	41.51	3.51
		0.04	0.05	0.8	0.76	0.09	0.03				
ACMAS12	KHC1	0.94	1.53	1.72	1.93	10.94	-4.96	0.69	0.71	59.95	3.07
		0.04	0.11	0.18	0.2	1.22	0.05				
ACMAS12	KHC2	0.94	7.19	8.08	8.69	2.43	-5.61	0.47	0.64	47.55	3.36
		0.04	0.07	0.3	0.32	0.11	0.02				
ACMAS12	KHC3	0.94	13.44	15.1	15.7	1.34	-5.87	0.3	0.59	36.68	3.51
		0.04	0.33	0.28	0.29	0.03	0.01				
ACMAS12	KHC4	0.94	18.61	20.91	21.16	1.00	-6	0.16	0.54	26.62	3.6
		0.04	0.08	0.8	0.8	0.03	0.03				
ACMAS13	PO	1.12	15.24	15.92	14.92	1.41	-5.85	0.84	0.58	41.47	3.54
		0.04	0.33	0.31	0.29	0.04	0.01				
ACMAS13	SPM	1.12	1.02	1.07	1.1	19.09	-4.72	1.43	0.72	62.65	3.1
		0.04	0.08	0.18	0.19	3.32	0.08				
ACMAS13	MPF	1.12	8.99	9.39	8.91	2.37	-5.63	1.34	0.63	49.38	3.42
		0.04	0.35	0.11	0.11	0.04	0.01				
ACMAS13	CAI-MS2	1.12	6.72	7.02	7.32	2.88	-5.54	0.74	0.65	49.63	3.35
		0.04	0.2	0.1	0.1	0.02	0.01				
ACMAS13	ACS	1.12	0.79	0.8	0.93	22.79	-4.64	1.05	0.74	64.3	2.96
		0.04	0.04	0.24	0.22	5.56	0.11				
ACMAS14	CMS5	1.05	6.95	7.08	6.41	3.29	-5.48	2.38	0.65	52.56	3.41
		0.04	0.62	0.25	0.22	0.14	0.02				
ACMAS14	CMS31	1.05	6.71	7.19	6.51	3.24	-5.49	2.31	0.65	51.95	3.42
		0.04	0.03	0.05	0.05	0.04	0.01				

ACMAS14	CMS32	1.05	9.8	10.5	9.57	2.20	-5.66	1.94	0.63	48.72	3.45
		0.04	0.2	0.23	0.21	0.06	0.01				
ACMAS14	CMS33	1.05	12.54	12.91	12.35	1.71	-5.77	1.5	0.6	44.06	3.5
		0.04	0.28	0.23	0.21	0.04	0.01				
ACMAS15	CMS16	0.88	7.58	8.73	7.65	2.76	-5.56	2.35	0.63	51.65	3.43
		0.04	0.15	0.25	0.22	0.10	0.02				
ACMAS16	CMS21	1.16	13.56	13.98	11.97	1.76	-5.75	2.05	0.6	48.56	3.48
		0.05	0.25	0.47	0.4	0.07	0.02				
ACMAS16	CMS22	1.16	18.06	18.63	17.86	1.18	-5.93	0.87	0.57	35.44	3.56
		0.05	0.21	0.83	0.4	0.06	0.02				
ACMAS16	CMS28	1.16	19.23	19.83	17.23	1.22	-5.91	1.37	0.56	41.22	3.55
		0.05	0.14	0.8	0.81	0.08	0.03				
ACMAS16	N2AS10	1.16	25.61	26.39	26.96	0.78	-6.09	-0.16	0.5	14.43	3.68
		0.05	0.27	0.8	0.8	0.05	0.03				
ACMAS17	NCS3	1.25	21.12	21.17	20.38	1.03	-5.99	0.67	0.55	31.53	3.59
		0.06	0.14	0.8	0.8	0.10	0.04				
ACMAS17	NCS4	1.25	23.53	23.58	22.8	0.93	-6.03	0.49	0.54	27.58	3.61
		0.06	0.42	0.7	0.7	0.06	0.03				
ACMAS17	NCS7	1.25	25.58	25.64	24.86	0.85	-6.07	0.37	0.52	24.56	3.63
		0.06	0.25	1.01	0.56	0.07	0.04				
ACMAS17	N2AS4,5	1.25	22.39	22.44	24.05	0.88	-6.06	-0.31	0.51	15.96	3.65
		0.06	0.34	0.96	0.8	0.04	0.02				
ACMAS17	N2AS6	1.25	23.58	23.63	24.79	0.85	-6.07	-0.24	0.5	15.22	3.66
		0.06	0.34	0.76	0.7	0.04	0.02				
ACMAS18	CMA25S1	1.25	20.4	21.1	21.14	1.00	-6	0.2	0.55	33.64	3.56
		0.06	0.32	0.8	0.8	0.04	0.02				
ACMAS18	CMA25S2	1.25	19.48	20.15	19.93	1.06	-5.98	0.29	0.56	35.54	3.55
		0.06	17.27	0.8	0.7	0.07	0.03				
ACMAS18	CMA25S3	1.25	0.26	13.26	13.84	1.52	-5.82	0.43	0.6	39.68	3.48
		0.06	19.86	0.21	0.21	0.03	0.01				
ACMAS18	CMA25S4	1.25	10.34	10.69	10.74	1.96	-5.71	0.76	0.62	46.48	3.42
		0.06	0.16	0.42	0.43	0.09	0.02				
ACMAS18	CMA25S5	1.25	8.74	9.04	8.76	2.41	-5.62	1.1	0.63	49.81	3.4
		0.06	0.25	0.25	0.25	0.08	0.01				
ACMAS18	CMA25S6	1.25		N.A							
		0.06									
ACMAS19	CMA25S7	1.25	2.59	2.93	2.86	7.38	-5.13	1.78	0.69	57.84	3.27
		0.06	0.13	0.12	0.12	0.36	0.02				
ACMAS19	CMA25S8	1.25	1.99	2.25	2.2	9.59	-5.02	1.8	0.69	58.52	3.26
		0.06	0.11	0.12	0.11	0.56	0.03				
ACMAS19	CMA25S10	1.25	0.3	0.34	0.35	60.40	-4.22	2.16	0.76	68.14	2.97
		0.06	0.07	0.31	0.32	55.30	0.4				
ACMAS19	CMAS4	1.25	0.41	0.46	0.5	42.42	-4.37	1.43	0.75	66.77	2.93
		0.06	0.06	0.24	0.26	22.61	0.23				
ACMAS20	CAM1	1.20	0.26	0.26	0.29	60.70	-4.41	1.39	0.76	69.24	2.8

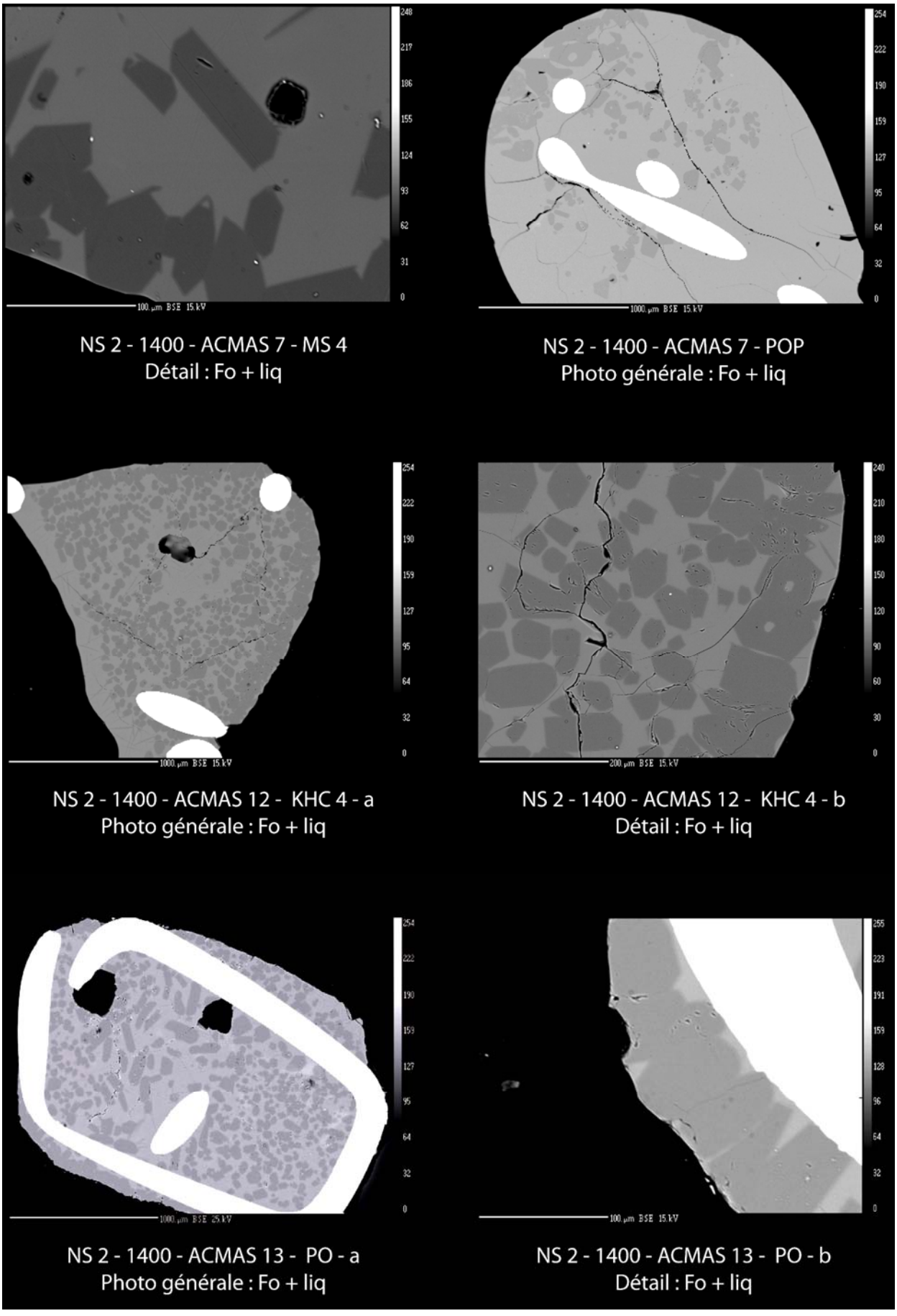
		0.05	0.05	0.08	0.09	72.82	0.13				
ACMAS20	NAS1	1.20	pas de liquide								
		0.05									
ACMAS20	NAS4	1.20	23.4	23.81	25.16	0.84	-6.08	-0.27	0.51	15.6	3.66
		0.05	0.46	0.62	0.66	0.03	0.01				
ACMAS20	NAS3	1.20	22.32	22.71	27.78	0.85	-6.07	-0.37	0.52	16.65	3.64
		0.05	0.26	0.8	0.7	0.04	0.02				
ACMAS29	MAS11	0.86	17.27	20.09	20.15	1.05	-5.98	0.21	0.56	34.83	3.55
		0.03	0.26	0.68	0.68	0.04	0.02				
ACMAS29	NMAS4	0.86	19.86	23.1	24.26	0.87	-6.06	-0.13	0.54	25.94	3.6
		0.03	0.14	0.8	0.8	0.06	0.03				
ACMAS29	MAS6	0.86	20.89	24.3	23.55	0.90	-6.05	0.28	0.53	28.73	3.61
		0.03	0.23	0.8	0.8	0.05	0.02				
ACMAS29	MAS1	0.86	18.71	21.76	22.67	0.93	-6.03	-0.01	0.56	32.8	3.54
		0.03	0.2	0.8	0.85	0.06	0.03				
ACMAS30	MAS5	0.85	18.52	21.65	22.44	0.94	-6.03	-0.01	0.55	30.82	3.56
		0.03	0.29	0.69	0.72	0.04	0.02				
ACMAS30	MAS8	0.85	18.85	22.07	21.39	0.99	-6.01	0.34	0.54	32.62	3.58
		0.03	0.44	0.75	0.73	0.04	0.02				
ACMAS30	MAS2	0.85	19.34	22.61	23.29	0.91	-6.04	-0.01	0.54	28.97	3.58
		0.03	0.38	0.9	0.93	0.04	0.02				
ACMAS32	CAS28*	0.96	12.04	13.38	14.05	1.50	-5.82	0.35	0.6	38.71	3.48
		0.04	0.09	0.68	0.72	0.09	0.02				
ACMAS32	MAS13	0.96	20.13	22.36	20.62	1.02	-5.99	0.68	0.54	33.84	3.59
		0.04	0.18	0.4	0.32	0.06	0.02				
ACMAS32	CAS13	0.96	12.08	13.42	15.01	1.41	-5.85	0.02	0.61	38.76	3.44
		0.04	0.21	0.44	0.49	0.06	0.02				
ACMAS32	CAS29*	0.96	0.91	1.01	0.94	22.35	-4.65	3.68	0.73	61.74	3.26
		0.04	0.13	0.28	0.26	6.37	0.12				
ACMAS34	CAS16	0.97	20.9	23.17	23.54	0.90	-6.05	0.05	0.52	22.58	3.63
		0.04	0.21	0.21	0.22	0.06	0.03				
ACMAS34	NCAS4	0.97	19.66	21.8	23.14	0.90	-6.05	-0.17	0.53	21.74	3.62
		0.04	1.1	0.17	0.18	0.06	0.03				
ACMAS34	CA1	0.97	1.87	2.07	2.45	8.59	-5.07	0.61	0.74	64.79	2.82
		0.04	0.04	0.12	0.15	0.57	0.03				
ACMAS34	CA	0.97	pas deliquide								
		0.04									
ACMAS35	NCAS5	1.02	19.03	20.7	22.46	0.94	-6.03	-0.21	0.54	23.96	3.59
		0.04	0.15	0.12	0.13	0.06	0.03				
ACMAS35	CAS26	1.02	15.37	16.72	17.97	1.17	-5.93	0.01	0.57	31.22	3.54
		0.04	0.11	0.15	0.16	0.07	0.03				
ACMAS35	NCAS3	1.02	12.63	13.74	16.25	1.30	-5.89	-0.24	0.61	38.54	3.4
		0.04	0.2	0.42	0.54	0.05	0.02				
ACMAS35	NCAS1	1.02	15.16	16.49	18.99	1.11	-5.95	-0.24	0.59	33.44	3.48
		0.04	0.65	0.36	0.42	0.03	0.01				

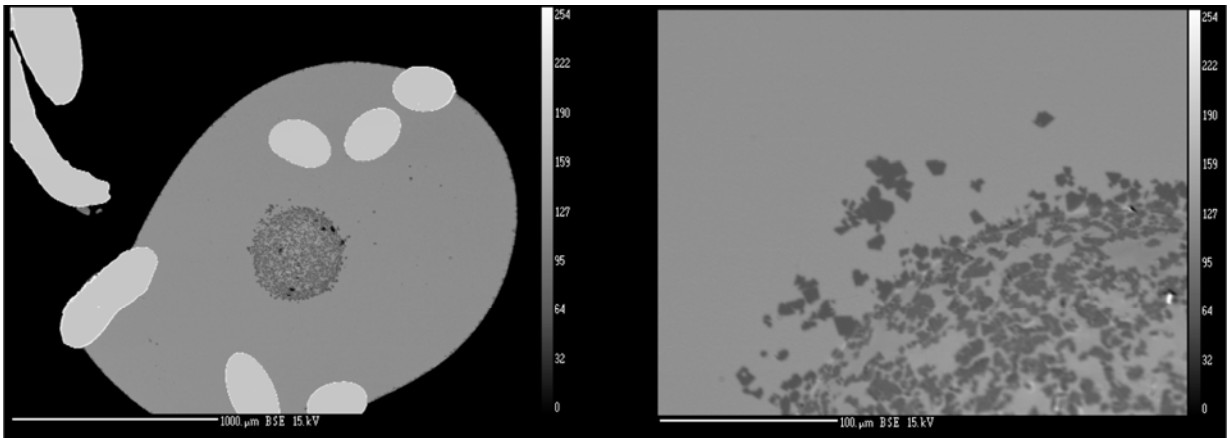
ACMAS35	CA2	1.02	0.49	0.53	0.63	33.66	-4.47	0.71	0.74	65.5	2.82
		0.04	0.01	0.01	0.01	0.95	0.01				
ACMAS36	MAS17	0.97	19.46	21.57	21.44	0.98	-6.01	0.21	0.55	31.91	3.58
		0.04	0.17	0.15	0.15	0.03	0.03				
ACMAS36	MAS12	0.97	16.77	18.59	18.48	1.14	-5.94	0.28	0.56	36.17	3.54
		0.04	0.14	0.19	0.19	0.07	0.03				
ACMAS36	NMAS3	0.97	21.19	23.49	24.43	0.86	-6.06	-0.15	0.52	21.35	3.63
		0.04	0.14	0.4	0.56	0.06	0.03				
ACMAS37	CAS25	1.10	17.49	18.44	19.6	1.08	-5.97	0	0.56	28.88	3.57
		0.04	0.15	0.25	0.27	0.06	0.03				
ACMAS37	CAS4	1.10	8.87	9.35	10.89	1.94	-5.71	0	0.63	44.56	3.33
		0.04	0.33	0.18	0.2	0.05	0.01				
ACMAS37	CAS8	1.10	6.58	7.59	8.94	2.36	-5.63	0	0.64	46.48	3.29
		0.04	0.48	0.8	0.94	0.26	0.05				
ACMAS37	NMAS1	1.10	23.82	25.12	24.93	0.85	-6.07	0	0.5	18.1	3.67
		0.04	0.08	0.23	0.26	0.06	0.03				
ACMAS38	NCAS6	1.05	21.1	22.65	23.66	0.89	-6.05	-0.13	0.52	20.34	3.63
		0.04	0.11	0.13	0.14	0.06	0.03				
ACMAS38	CAS7	1.05	8.41	9.03	9.51	2.22	-5.65	0.62	0.63	45.78	3.4
		0.04	0.1	0.39	0.41	0.11	0.02				
ACMAS39	MAS3	1.00	20.7	22.69	23.07	0.91	-6.04	0	0.53	25.16	3.62
		0.04	0.13	0.19	0.19	0.06	0.03				
ACMAS39	NMAS2	1.00	22.54	24.71	24.82	0.85	-6.07	-0.03	0.51	19.75	3.65
		0.04	0.1	0.4	0.5	0.06	0.03				
ACMAS39	MAS10	1.00	17.52	19.21	19.12	1.10	-5.96	0.26	0.56	35.73	3.54
		0.04	0.15	0.26	0.27	0.06	0.02				
ACMAS39	CAS9	1.00	8.7	9.54	11.2	1.88	-5.73	-0.05	0.63	44.47	3.32
		0.04	0.45	0.53	0.62	0.12	0.03				
ACMAS39	NCAS7	1.00	4.3	4.71	4.71	4.48	-5.35	1.42	0.67	52.03	3.36
		0.04	0.17	0.12	0.12	0.14	0.01				
ACMAS40	CMS35	1.09	16.62	17.54	16.79	1.26	-5.9	0.97	0.58	37.11	3.55
		0.04	0.09	0.13	0.4	0.08	0.01				
ACMAS40	CMAS19	1.09	15.82	16.7	16.44	1.28	-5.89	0.71	0.58	36.7	3.54
		0.04	0.23	0.39	0.68	0.06	0.02				
ACMAS40	CMAS20	1.09	14.8	15.62	15.79	1.34	-5.87	0.5	0.58	36.24	3.53
		0.04	0.27	0.5	0.52	0.05	0.02				
ACMAS40	CMAS21	1.09	14.38	15.18	0.52	1.31	-5.88	0.21	0.59	35.71	3.51
		0.04	0.11	0.15	0.89	0.08	0.03				
ACMAS40	CMAS22	1.09	14.5	15.31	16.83	1.25	-5.9	0	0.59	35.23	3.49
		0.04	0.12	0.17	0.22	0.08	0.03				
ACMAS41	CMS36	1.10	13.2	13.89	12.66	1.67	-5.78	1.55	0.6	44.46	3.5
		0.04	0.12	0.7	0.64	0.09	0.02				
ACMAS41	CMAS7	1.10	13.12	13.81	13.02	1.62	-5.79	1.13	0.6	43.08	3.5
		0.04	0.11	0.16	0.15	0.10	0.03				
ACMAS41	CMAS8	1.10	12.35	13	12.62	1.67	-5.78	0.88	0.6	43.03	3.48

		0.04	0.15	0.15	0.23	0.09	0.02				
ACMAS41	CMAS9	1.10	12.47	13.13	13.45	1.57	-5.8	0.46	0.6	41.69	3.46
		0.04	0.22	0.46	0.47	0.07	0.02				
ACMAS41	CMAS10	1.10	13.3	14	15	1.41	-5.85	0.17	0.6	40.53	3.45
		0.04	0.09	0.76	0.81	0.09	0.03				
ACMAS43	CMS34	0.99	4.51	4.96	4.48	4.70	-5.33	2.59	0.66	54.1	3.39
		0.04	0.12	0.28	0.03	0.06	0.01				
ACMAS43	CMAS15	0.99	4.79	5.27	4.93	4.28	-5.37	1.93	0.66	52.78	3.39
		0.04	0.1	0.13	0.13	0.14	0.01				
ACMAS43	CMAS16	0.99	4.95	5.45	5.28	4.00	-5.4	1.44	0.65	51.56	3.38
		0.04	0.05	0.28	0.27	0.23	0.03				
ACMAS43	CMAS17	0.99	6.04	6.65	6.82	3.09	-5.51	0.82	0.64	49.48	3.37
		0.04	0.05	0.34	0.35	0.18	0.03				
ACMAS43	CMAS18	0.99	7.32	8.06	8.67	2.43	-5.61	0.42	0.64	47.55	3.36
		0.04	0.15	0.2	0.21	0.08	0.01				
ACMAS44	CMAS23	1.19	13.72	14.04	13.09	1.61	-5.79	1.25	0.6	43.22	3.5
		0.05	0.16	0.64	0.6	0.08	0.02				
ACMAS44	CMAS24	1.19	13.11	13.38	12.7	0.66	-5.78	1.06	0.6	43.19	3.49
		0.05	0.21	0.37	0.49	0.07	0.02				
ACMAS44	CMAS25	1.19	13.06	13.33	13.22	1.60	-5.8	0.68	0.6	42.03	3.48
		0.05	0.12	0.18	0.2	0.10	0.03				
ACMAS44	CMAS26	1.19	13.82	13.1	13.01	1.62	-5.79	0.77	0.6	42.1	3.48
		0.05	0.18	0.18	0.23	0.10	0.03				
ACMAS44	CMAS27	1.19	12.84	14.1	13.53	1.56	-5.81	0.85	0.59	42.55	3.49
		0.05	0.12	0.29	0.3	0.08	0.02				
ACMA5S22	CMA5S2	1.27	12.42	12.37	12.13	1.74	-5.76	1.03	0.61	42.74	3.48
		0.05	0.2	0.5	0.49	0.08	0.02				
ACMA5S22	CMA5S6	1.27	7.11	7.08	6.82	3.09	-5.51	1.61	0.65	50.33	3.4
		0.05	0.29	0.09	0.09	0.06	0.01				
ACMA5S22	CMA5S7	1.27	10.09	10.84	10.49	2.01	-5.7	1.2	0.62	45.01	3.46
		0.05	0.37	0.08	0.07	0.03	0.01				
ACMA5S22	CMA5S10	1.27	15.42	15.35	14.75	1.43	-5.84	0.82	0.58	38.61	3.53
		0.05	0.38	0.24	0.23	0.03	0.01				
ACMA5S22	CMA5S12	1.27	8.86	8.82	8.21	2.57	-5.59	1.87	0.62	47.94	3.47
		0.05	0.24	0.16	0.15	0.06	0.01				
ACMA5S22	CMA5S27	1.27	17.16	17.2	16.47	1.28	-5.89	0.68	0.58	36.21	3.54
		0.05	0.19	0.33	0.33	0.03	0.01				
ACMA5S22	CMA5S33	1.27	18.48	18.4	17.59	1.20	-5.92	0.7	0.56	36.06	3.56
		0.05	0.24	0.39	0.38	0.06	0.02				
ACMA5S24	CMA5S13	1.20	8.27	12.86	12.01	1.76	-5.76	1.49	0.59	43.49	3.51
		0.05	0.27	0.38	0.35	0.06	0.02				
ACMA5S26	CMA5S1	1.01	6.91	7.55	7.33	2.88	-5.54	1.53	0.65	49.32	3.41
		0.04	0.13	0.19	0.19	0.09	0.01				
ACMA5S26	CMA5S8	1.01	5.35	5.84	5.53	3.81	-5.42	1.81	0.66	52.14	3.39
		0.04	0.22	0.17	0.16	0.14	0.02				

ACMA5S26	CMA5S9	1.01	9.38	10.21	9.74	2.16	-5.66	1.35	0.62	46.86	3.45
		0.04	0.24	0.09	0.09	0.03	0.01				
ACMA5S26	CMA5S11	1.01	4.27	4.66	4.34	4.86	-5.31	2.53	0.65	53.53	3.4
		0.04	0.21	0.23	0.21	0.27	0.02				
ACMA5S29	CMA5S14	0.98	15.13	16.67	15.5	1.36	-5.87	1.03	0.58	41.57	3.52
		0.04	0.3	0.38	0.36	0.04	0.01				
ACMA5S29	CMA5S15	0.98	3.42	3.77	3.42	6.16	-5.21	2.24	0.66	55.26	3.36
		0.04	0.16	0.16	0.15	0.31	0.02				
ACMA5S29	CMA5S16	0.98	6.1	6.72	6.1	3.46	-5.46	1.93	0.64	52.48	3.4
		0.04	0.16	0.05	0.04	0.05	0.01				
ACMA5S29	CMA5S31	0.98	14.64	16.13	15.7	1.34	-5.87	0.8	0.59	38.56	3.53
		0.04	0.24	0.03	0.03	0.01	0.01				
ACMA16S24	CMA16S1	1.07	19.15	20.4	19.77	1.07	-5.97	0.84	0.55	34.1	3.57
		0.04	0.21	0.39	0.38	0.06	0.02				
ACMA16S24	CMA16S2	1.07	5.19	5.53	5.35	3.97	-5.4	0.45	0.65	51.3	3.38
		0.04	0.02	0.14	0.13	0.12	0.01				

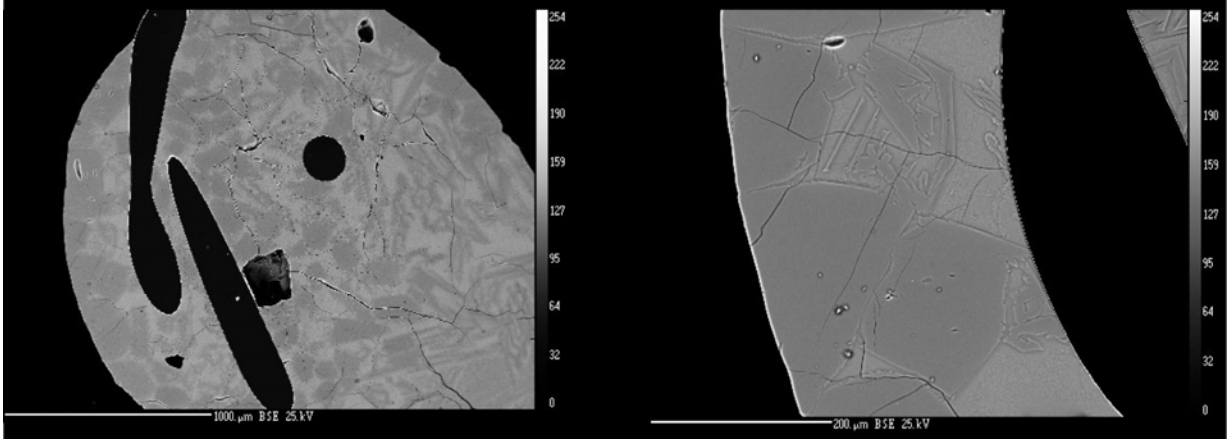
Planches photographiques des expériences réalisées à 1400°C, avec le tampon Na_2O-$2SiO_2$


NS 2 - 1400 - ACMAS 7 - MS 4
Détail : Fo + liq
NS 2 - 1400 - ACMAS 7 - POP
Photo générale : Fo + liq
NS 2 - 1400 - ACMAS 12 - KHC 4 - a
Photo générale : Fo + liq
NS 2 - 1400 - ACMAS 12 - KHC 4 - b
Détail : Fo + liq
NS 2 - 1400 - ACMAS 13 - PO - a
Photo générale : Fo + liq
NS 2 - 1400 - ACMAS 13 - PO - b
Détail : Fo + liq



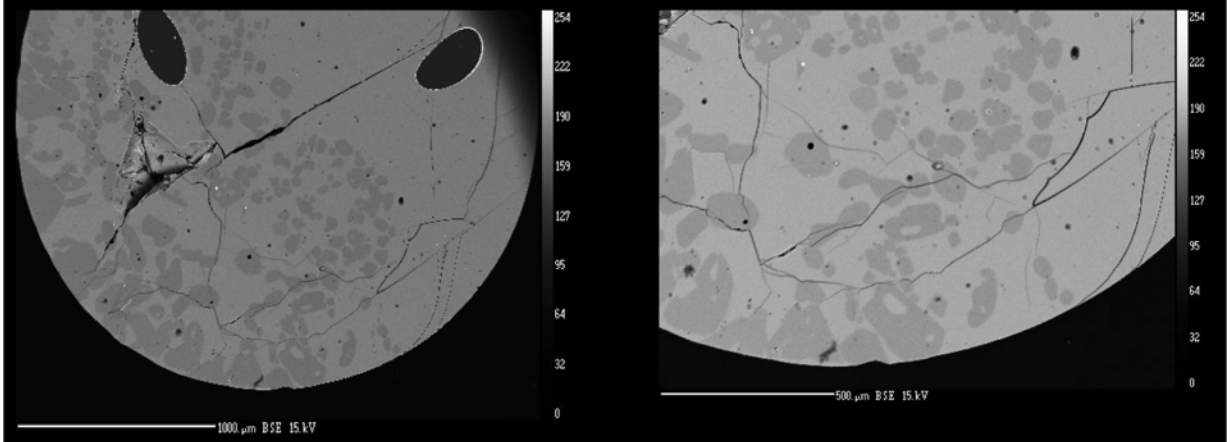
NS 2 - 1400 - ACMAS13 - SPM - a
Photo générale : Pe + Liq
au centre et en périphérie

NS 2 - 1400 - ACMAS13 - SPM - b
Détail : Pe + liq



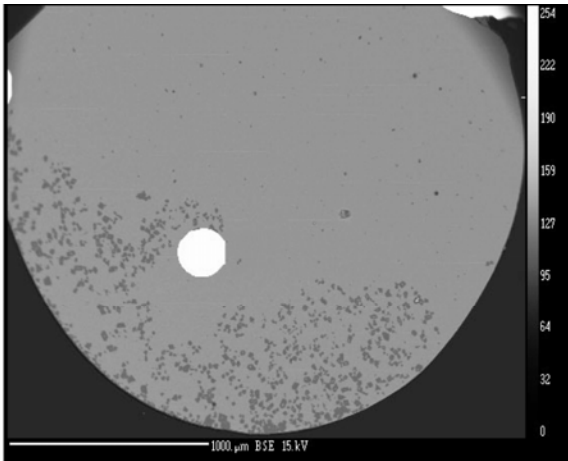
NS 2 - 1400 - ACMAS 14 - CMS 5 - a
Photo générale

NS 2 - 1400 - ACMAS 14 - CMS 5 - b
Détail : Mo + liq

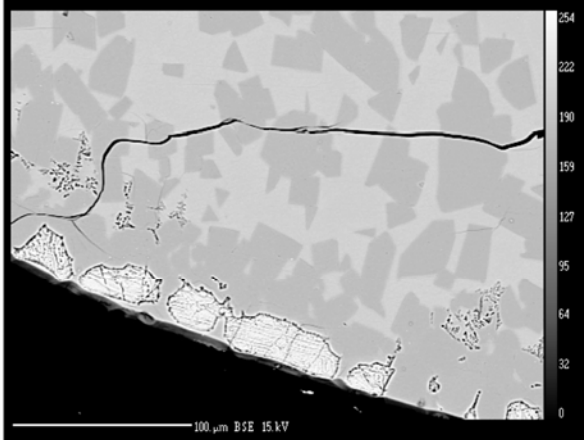


NS 2 - 1400 - ACMAS 16 - CMS 28 - a
Photo générale

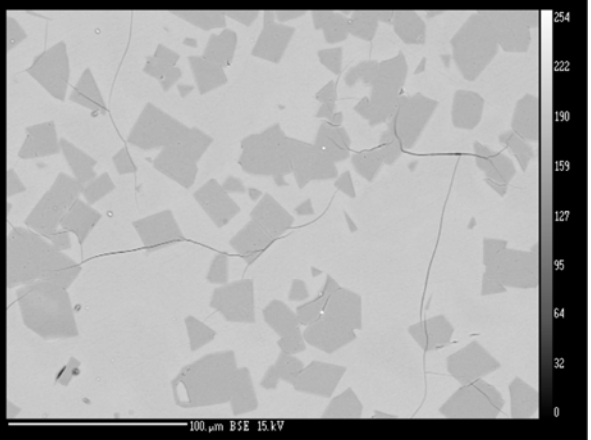
NS 2 - 1400 - ACMAS 16 - CMS 28 - b
Détail : Fo + liq



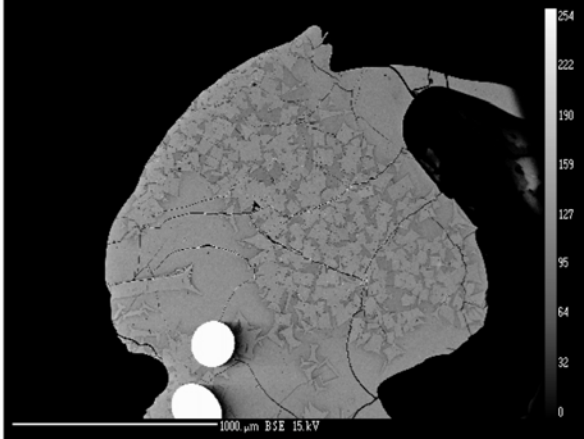
NS 2 - 1400 - ACMAS 18 - CMA 25S5
Photo générale : Sp + liq en périphérie



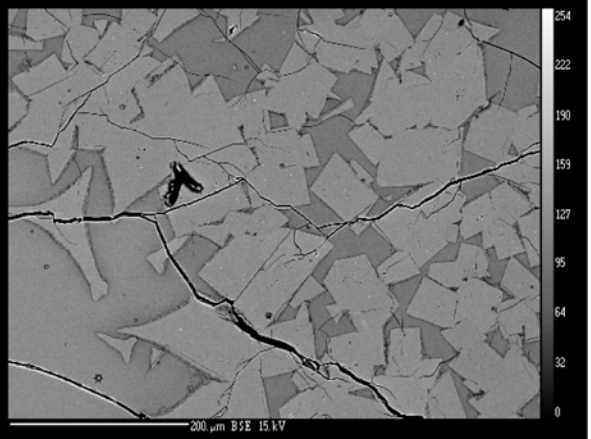
NS 2 - 1400 - ACMAS 18 - CMA 25S6 - a
étail de bordure : La (clair) + Ge (gris foncé) + liq



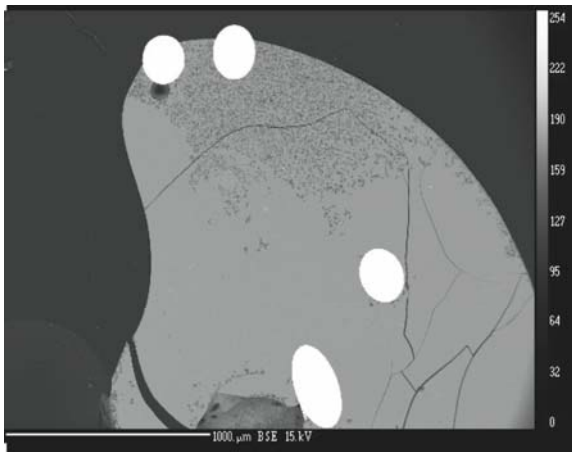
NS 2 - 1400 - ACMAS 18 - CMA 25S6 - b
Détail au centre : Ge + liq



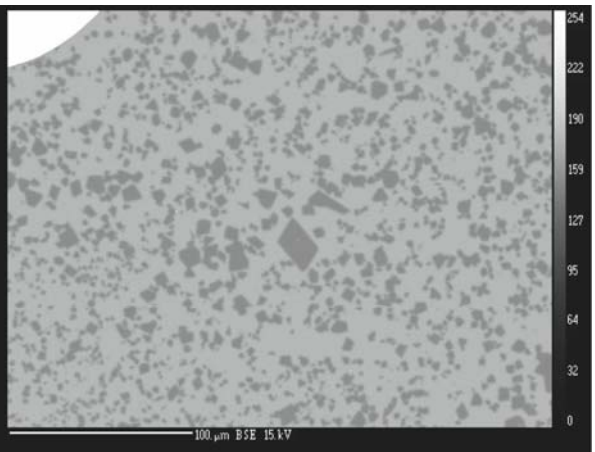
NS 2 - 1400 - ACMAS 19 - CMA 25S7 - a
Photo générale



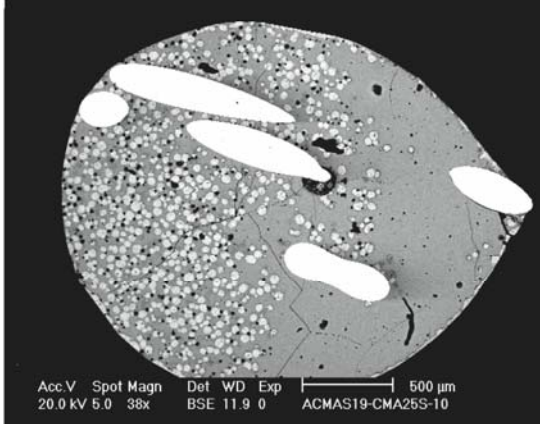
NS 2 - 1400 - ACMAS 19 - CMA 25S7 - b
Détail : Ge + liq



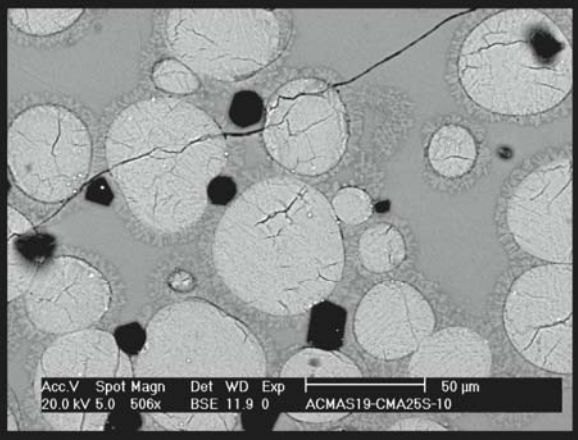
NS 2 - 1400 - ACMAS 19 - CMAS 25S8 - a
Photo générale



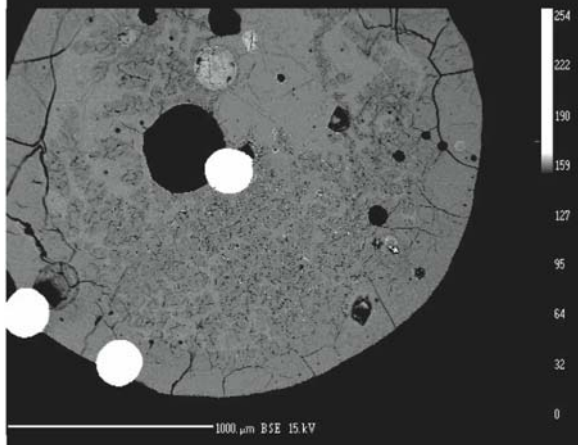
NS 2 - 1400 - ACMAS 19 - CMAS 25S8 - b
Détail : Sp + liq



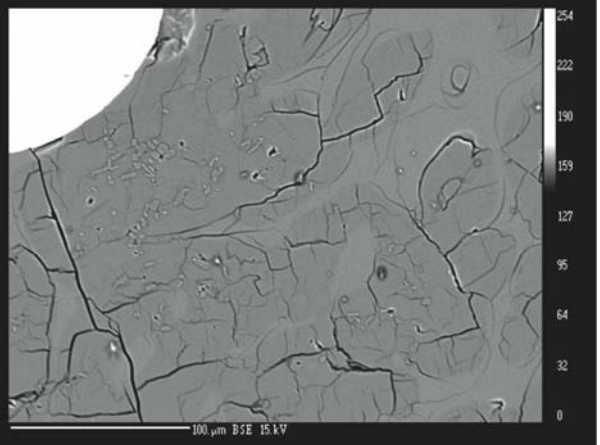
NS 2 - 1400 - ACMAS 19 - CMAS 25S10 - a
Photo générale



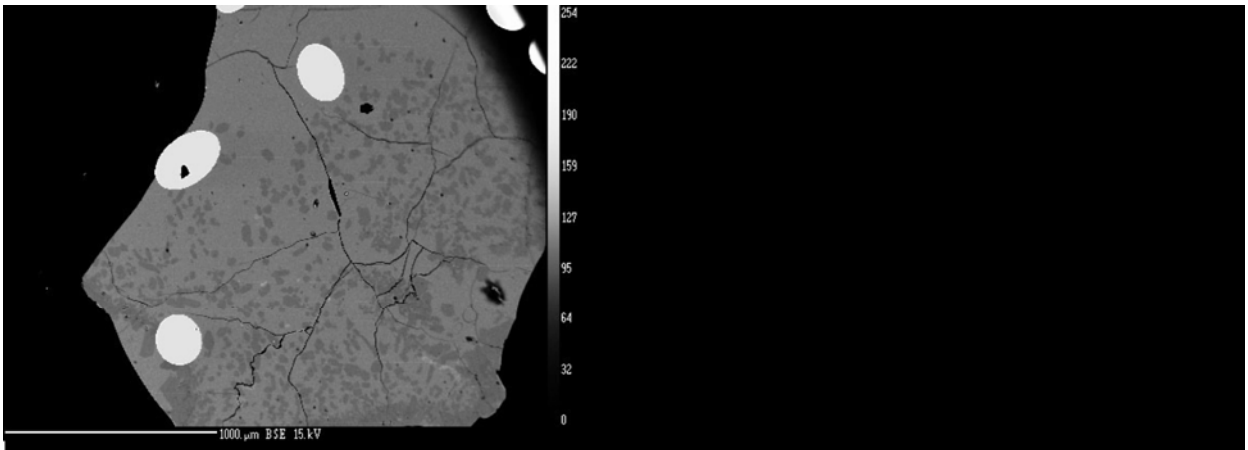
NS 2 - 1400 - ACMAS 19 - CMAS 25S10 - b
Détail : Ge autour de La (clair)
+ Pe (noir) + liq



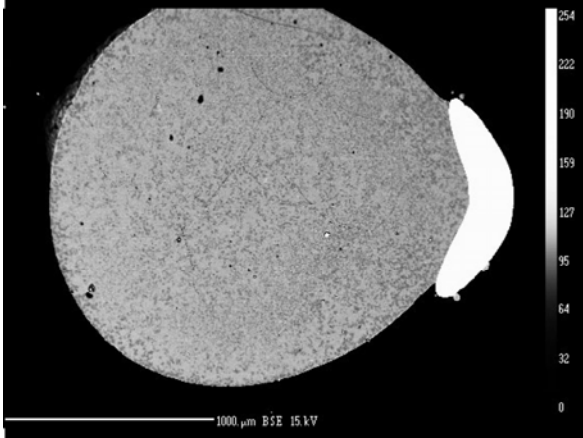
NS 2 - 1400 - ACMAS 20 - NAS1 - a
Photo générale



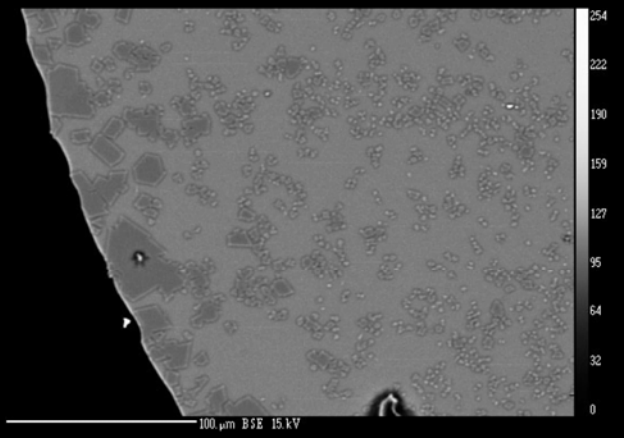
NS 2 - 1400 - ACMAS 20 - NAS1 - b



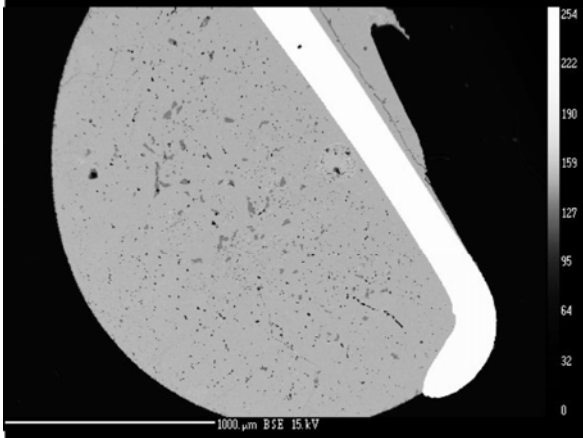
NS 2 - 1400 - ACMAS 29 - MAS11
Photo génrale : Fo + liq



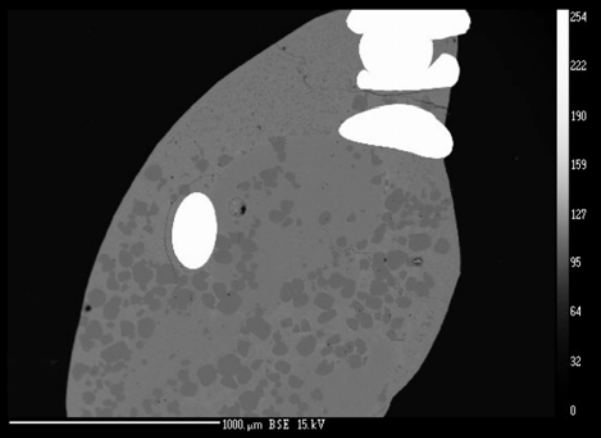
NS 2 - 1400 - ACMAS 30 - MAS5 - a
Photo générale



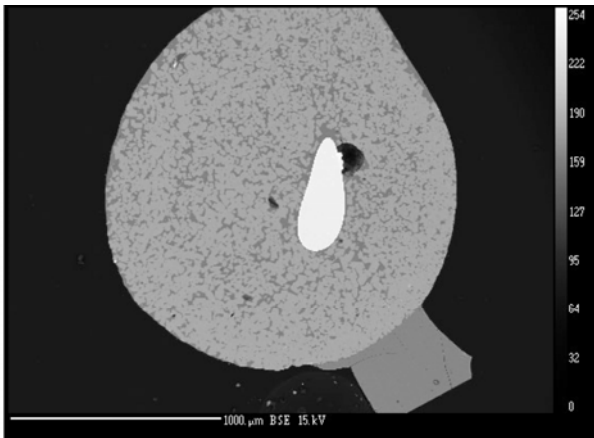
NS 2 - 1400 - ACMAS 30 - MAS5 - b
Détail : Sp + liq



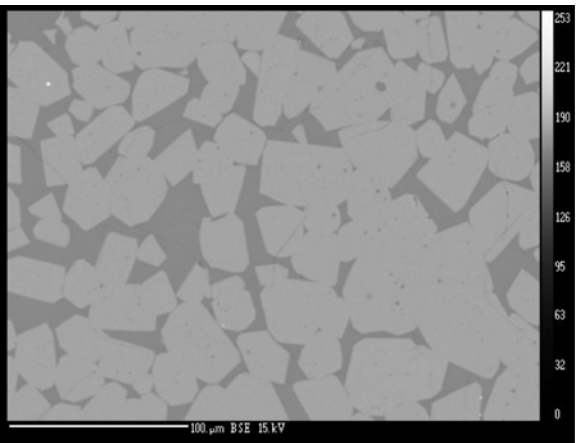
NS 2 - 1400 - ACMAS 34 - CA
Photo générale - CA



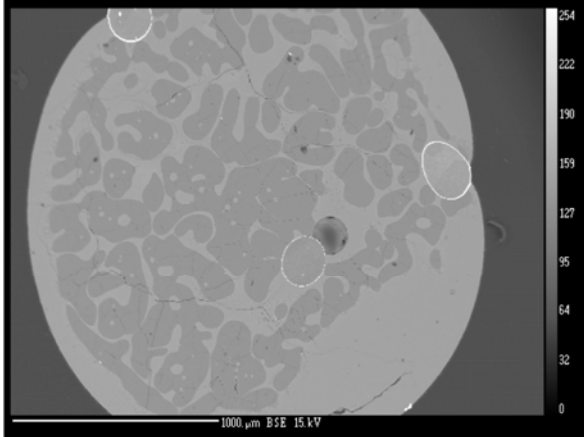
NS 2 - 1400 - ACMAS 34 - CA1
Photo générale : C3A + liq



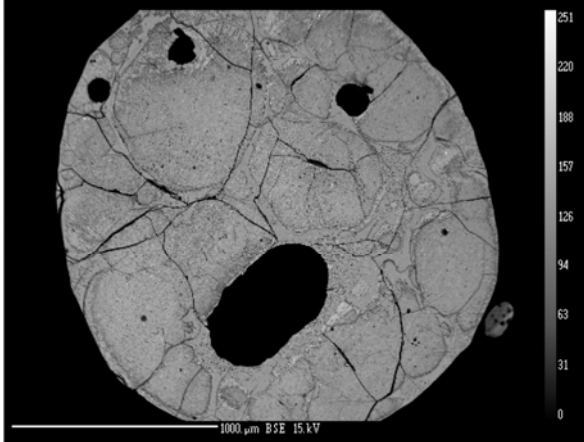
NS 2 - 1400 - ACMAS 35 - NCAS 3 - a
Photo générale



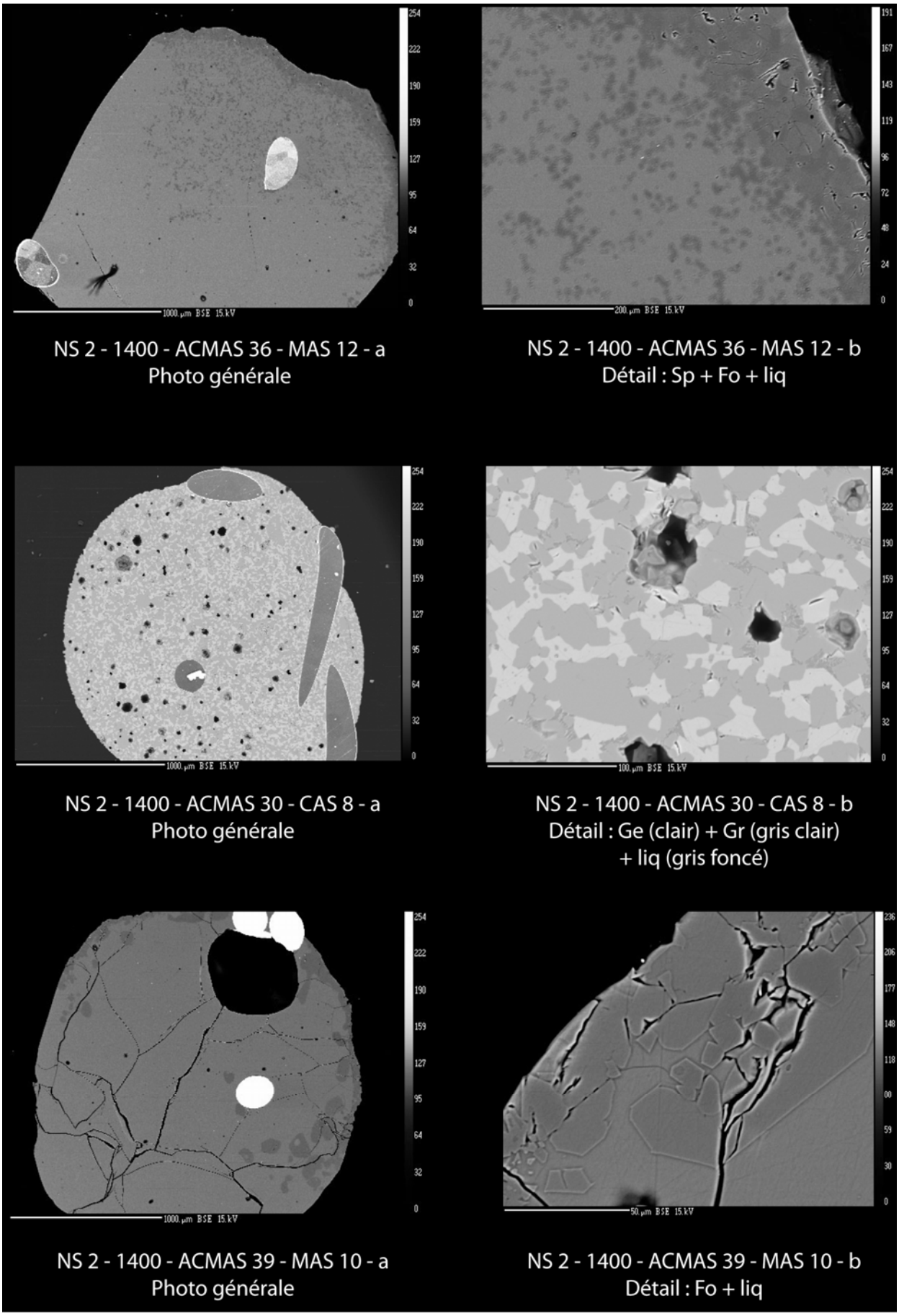
NS 2 - 1400 - ACMAS 35 - NCAS 3 - b
Détail : Ge + liq



NS 2 - 1400 - ACMAS 35 - NCAS 1
Photo générale : Solution solide Carnegite + liq



NS 2 - 1400 - ACMAS 35 - CA 2
Photo générale : CA + liq



NS 2 - 1400 - ACMAS 36 - MAS 12 - a
Photo générale

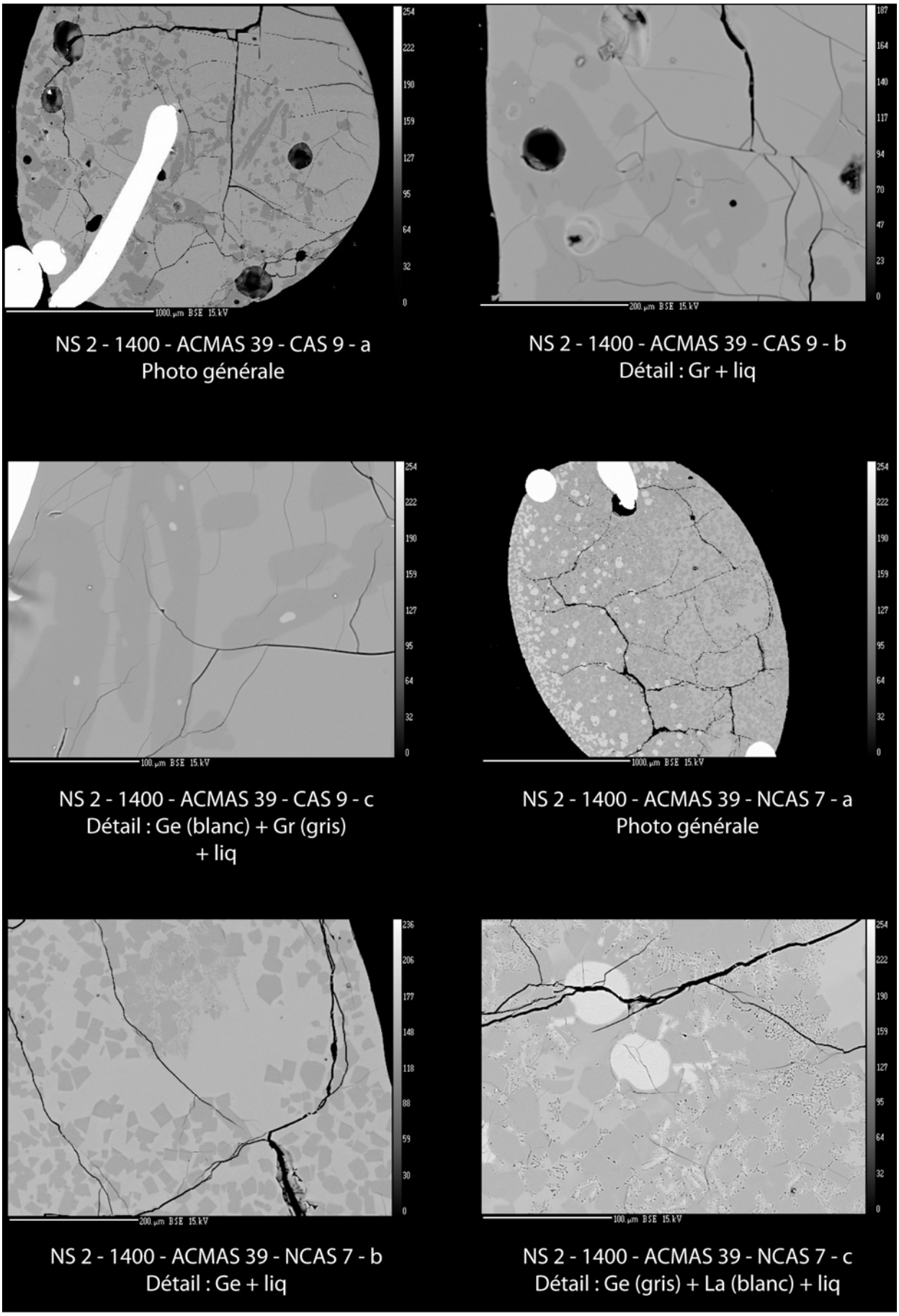
NS 2 - 1400 - ACMAS 36 - MAS 12 - b
Détail : Sp + Fo + liq

NS 2 - 1400 - ACMAS 30 - CAS 8 - a
Photo générale

NS 2 - 1400 - ACMAS 30 - CAS 8 - b
Détail : Ge (clair) + Gr (gris clair)
+ liq (gris foncé)

NS 2 - 1400 - ACMAS 39 - MAS 10 - a
Photo générale

NS 2 - 1400 - ACMAS 39 - MAS 10 - b
Détail : Fo + liq


1000.µm BSE 15.kV
NS 2 - 1400 - ACMAS 39 - CAS 9 - a
Photo générale
200.µm BSE 15.kV
NS 2 - 1400 - ACMAS 39 - CAS 9 - b
Détail : Gr + liq
100.µm BSE 15.kV
NS 2 - 1400 - ACMAS 39 - CAS 9 - c
Détail : Ge (blanc) + Gr (gris)
+ liq
1000.µm BSE 15.kV
NS 2 - 1400 - ACMAS 39 - NCAS 7 - a
Photo générale
200.µm BSE 15.kV
NS 2 - 1400 - ACMAS 39 - NCAS 7 - b
Détail : Ge + liq
100.µm BSE 15.kV
NS 2 - 1400 - ACMAS 39 - NCAS 7 - c
Détail : Ge (gris) + La (blanc) + liq

ANNEXE 7 :

Récapitulatif des expériences réalisées à 1400°C, avec le tampon Na_2O-3.5SiO_2

Tableau A.7.1 Résultats expérimentaux sur la composition EDiAn, 1400°C, avec le tampon Na_2O-3.5SiO_2, Tampon Ni/NiO

Expériences	Durée (h)	T(°C)	EDiAn					Source final
			Na_2O (wt%)	MgO (wt%)	SiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	CaO (wt%)	Na_2O (wt%)
ACMS13	100	1400	8,07	10,11	45,68	14,96	21,16	23,37
			0,16	0,23	0,27	0,12	0,12	0,33
ACMS14	100	1400	8,35	10,24	45,61	14,78	21,02	22,73
			0,28	0,16	0,40	0,11	0,17	0,26
ACMS15	110	1400	8,83	10,04	45,83	14,67	20,62	24,23
			0,24	0,22	0,63	0,18	0,11	0,84
ACMS20	97	1400	7,58	9,61	47,01	15,22	20,58	N.A.
			0,11	0,12	0,18	0,27	0,08	
ACMS22	48	1400	7,70	9,66	46,81	15,30	20,54	N.A.
			0,17	0,11	0,34	0,19	0,16	
ACMA5S31	91	1400	8,96	9,45	46,12	15,01	20,46	N.A.
			0,06	0,17	0,22	0,07	0,14	
ACMA5S32	91	1400	7,92	9,55	46,76	15,10	20,64	21,84
			0,13	0,18	0,76	0,16	0,13	0,29
ACMA16S48	96	1400	7,89	10,37	45,78	14,74	21,22	21,46
			0,23	0,14	0,54	0,12	0,03	0,68

N.B : N.A. signifie non analysé

Tableau A.7.2 Résultats expérimentaux sur les autres compositions, 1400°C, avec le tampon Na_2O-3.5SiO_2, Tampon Ni/NiO

Expériences	Composition	Phase associée	Na_2O (wt%)	MgO (wt%)	SiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	CaO (wt%)
ACMS13	CMS8		4,50	5,06	49,10	0,05	41,29
			0,05	0,21	1,21	0,03	0,51
ACMS14	CMS11		3,10	14,10	46,25	0,06	36,47
			0,12	0,18	0,27	0,02	0,20
ACMS14	CMS12		6,52	12,94	51,47	0,03	29,03
			0,11	0,14	0,35	0,02	0,24
ACMS14	CMS13		9,94	15,91	55,47	0,01	18,65
			0,26	0,09	0,85	0,01	0,11
ACMS14	CMS15		2,48	18,65	44,46	0,04	34,37
			0,15	0,27	0,40	0,03	0,22
ACMS14	CMS16		5,00	19,92	48,38	0,07	26,62
			0,09	0,21	0,83	0,04	0,13
ACMS15	CMS17		8,12	21,00	50,86	0,01	19,99
			0,17	0,10	0,47	0,01	0,11
ACMS15	CMS20		6,56	23,47	49,79	0,03	20,15
			0,36	1,00	0,45	0,02	0,75

ACMS15	CMS21		9,88	24,92	52,44	0,02	12,72
			0,09	0,26	0,48	0,02	0,10
ACMS20	ACMS23		7,08	3,65	55,80	0,02	33,45
			0,12	0,07	0,19	0,01	0,15
ACMS20	ACMS24		10,16	4,07	60,74	0,03	25,01
			0,19	0,13	0,36	0,03	0,19
ACMS20	ACMS26		11,78	15,46	60,61	0,04	12,10
			0,11	0,11	0,38	0,00	0,05
ACMS20	CMS10		10,85	9,11	60,54	0,03	19,47
			0,20	0,12	0,31	0,02	0,06
ACMS20	CMS27	Wo+Rk + liq	N.A.				
ACMS22	CMSP2		8,52	0,13	58,91	0,04	32,40
			0,09	0,04	0,18	0,02	0,06
ACMS22	CMSP3		12,16	23,30	59,52	0,02	4,99
			0,20	0,22	0,36	0,02	0,06
ACMS22	CMS9		6,93	9,00	54,56	0,04	29,47
			0,16	0,09	0,13	0,04	0,09
ACMS22	CMS22		11,04	0,01	63,33	0,01	25,61
			0,21	0,01	0,27	0,02	0,08
ACMS22	CMSP4	Fo+ liq	14,42	24,13	61,40	0,04	0,02
			0,12	0,19	0,32	0,03	0,01
ACMS22	CMSP1	Wo+ liq					
ACMAS31	CMA9S2		8,05	0,13	50,71	8,02	33,07
			0,22	0,02	0,49	0,25	0,11
ACMAS31	CMA9S6		3,86	2,77	44,45	8,42	40,50
			0,15	0,07	0,36	0,18	0,12
ACMAS31	CMA9S7		7,35	3,08	49,18	8,10	32,29
			0,05	0,03	0,11	0,09	0,01
ACMAS31	CMA9S8		3,39	6,42	42,14	8,79	39,26
			0,07	0,09	0,08	0,14	0,10
ACMAS32	CMA9S10		10,18	8,20	53,12	8,38	20,10
			0,26	0,12	0,66	0,07	0,08
ACMAS32	CMA9S11		2,04	11,01	40,04	9,11	37,79
			0,04	0,17	0,31	0,20	0,17
ACMAS32	CMA9S12		4,73	12,08	45,02	9,01	29,14
			0,21	0,12	0,18	0,14	0,13
ACMAS32	CMA9S13		7,84	13,10	49,78	8,72	20,56
			0,17	0,18	0,15	0,11	0,09
ACMAS32	CMA9S14		11,16	14,86	53,04	8,33	12,61
			0,35	0,09	2,42	0,57	0,18

N.B : N.A. signifie non analysé

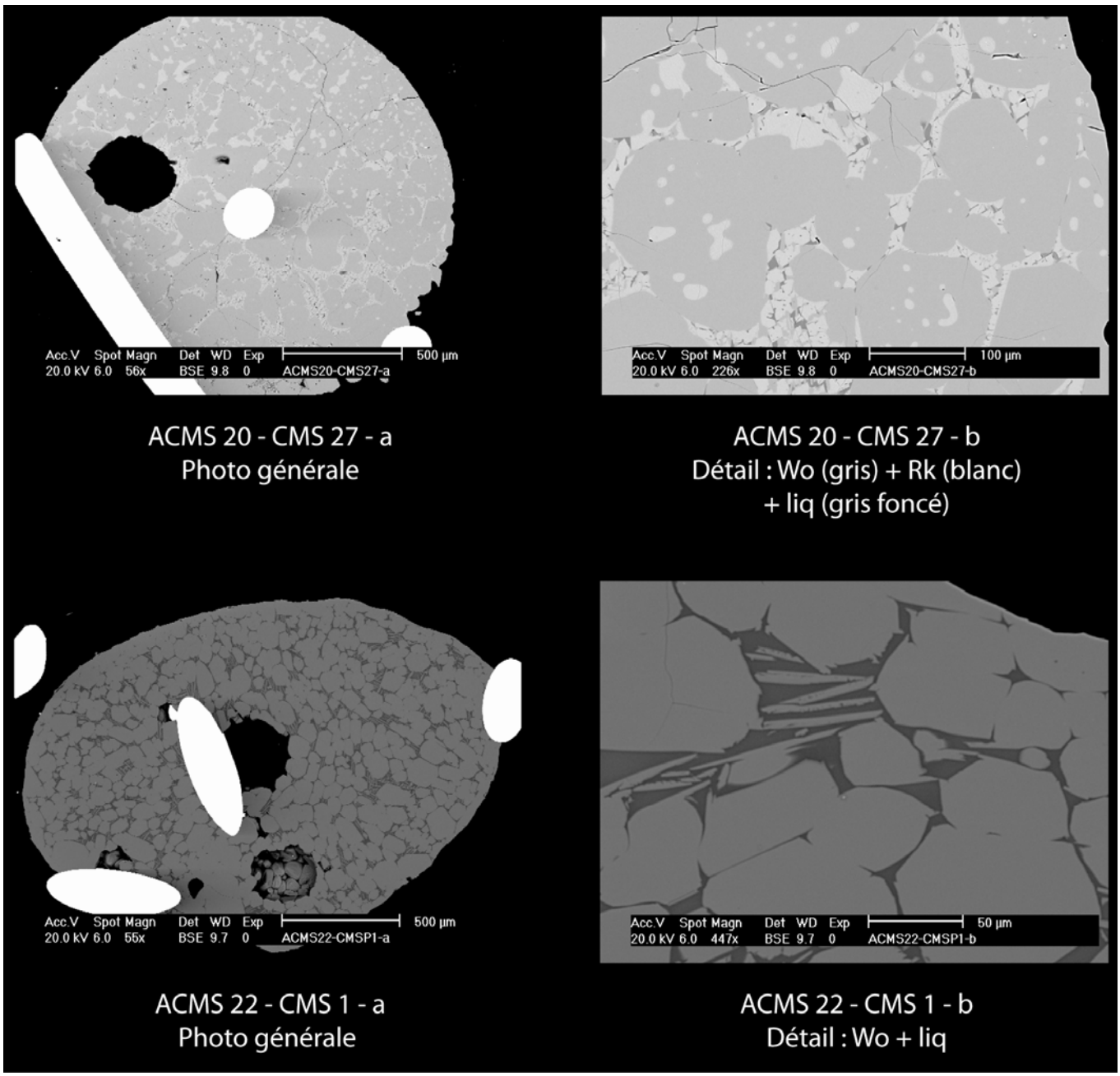
Tableau A.7.3 Données corrigées à PNa=2.97*10^{-5} atm, 1400°C, avec le tampon Na_2O-3.5SiO_2 , Tampon Ni/NiO

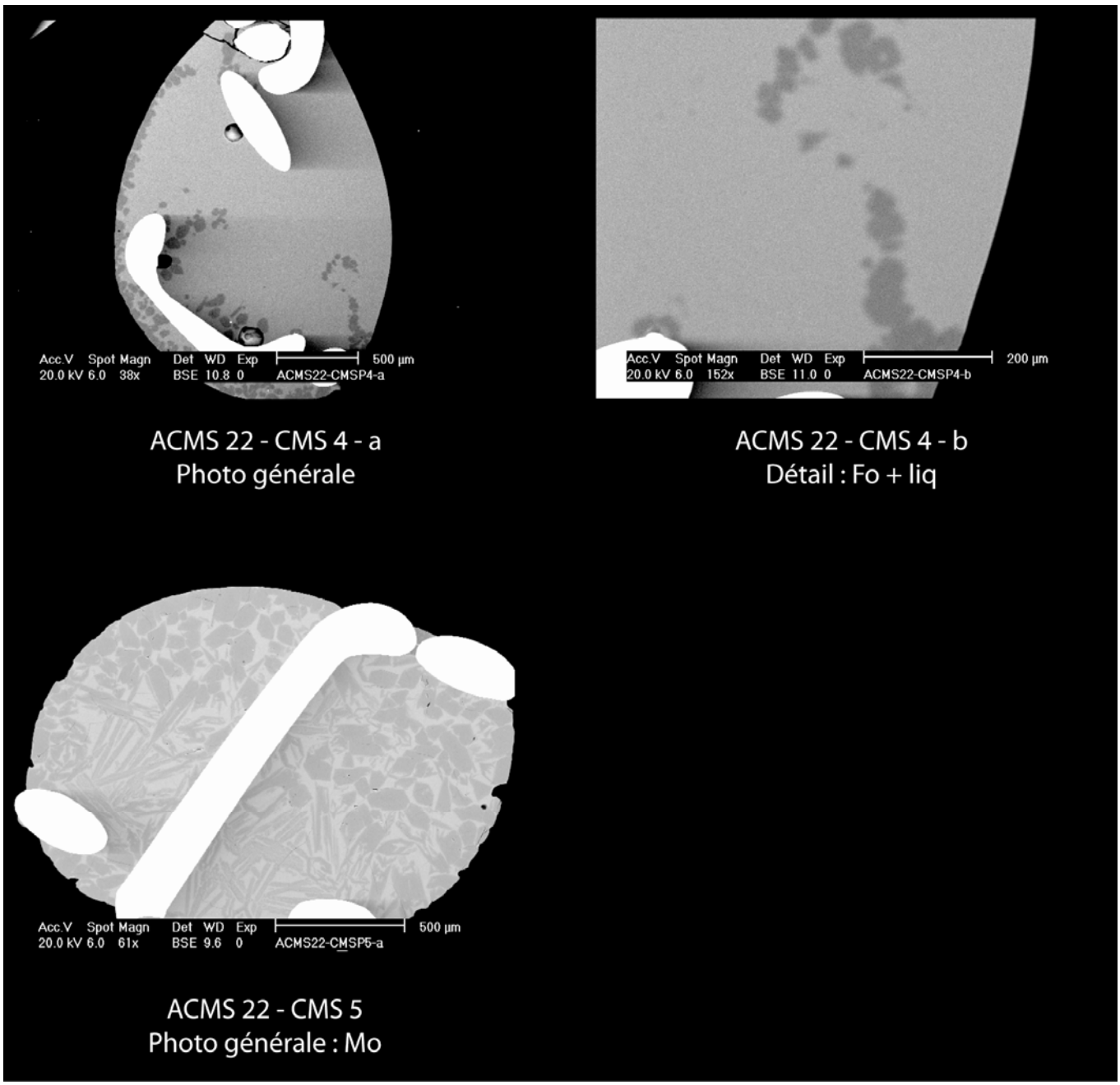
Expériences	Composition	PNa, expérience (*10^{-5})	Na_2O (wt%), analysée	Na_2O (wt%)	Na_2O (mol%)	γNa_2O (*10^{-7})	log(γNa_2O)	NBO/T	Λ	Basicité de Sun	Basicité de Sanderson
	pôle			22.22	21.69		-7.26	0	0.48	13	3.69
				0.5	0.5		0.01				
	EDiAn			8.07	8.05	1.53	-6.81	0.84	0.6	43.4	3.48
				0.61	0.59	0.08	0.02				
ACMS13	CMS8	4.07	4.5	4.51	4.17	2.87	-6.54	1.96	0.64	49.47	3.44
		0.15	0.05	0.24	0.19	0.15	0.02				
ACMS14	CMS11	2.80	3.1	2.98	2.65	4.53	-6.34	2.53	0.65	53.53	3.4
		0.10	0.12	0.04	0.03	0.09	0.01				
ACMS14	CMS12	2.80	6.52	6.26	5.63	2.13	-6.67	1.87	0.62	47.94	3.47
		0.10	0.11	0.23	0.21	0.09	0.02				
ACMS14	CMS13	2.80	9.94	9.55	8.54	1.40	-6.85	1.49	0.59	43.49	3.51
		0.10	0.26	0.16	0.14	0.03	0.01				
ACMS14	CMS15	2.80	2.48	2.38	2.08	5.77	-6.24	2.8	0.66	55.01	3.39
		0.10	0.15	0.17	0.15	0.44	0.03				
ACMS14	CMS16	2.80	5	4.81	4.19	2.86	-6.54	2.35	0.63	51.65	3.43
		0.10	0.09	0.17	0.15	0.12	0.02				
ACMS15	CMS17	3.90	8.12	7.28	6.35	1.89	-6.72	1.99	0.61	48.52	3.47
		0.14	0.17	0.17	0.14	0.05	0.01				
ACMS15	CMS20	3.90	6.56	5.89	5.01	2.39	-6.62	2.4	0.62	51.58	3.45
		0.14	0.36	0.11	0.09	0.06	0.01				
ACMS15	CMS21	3.90	9.88	8.87	7.53	1.59	-6.8	2.05	0.6	48.56	3.48
		0.14	0.09	0.49	0.42	0.10	0.03				
ACMS20	ACMS23	2.45	7.08	7.65	7.14	1.68	-6.77	1.49	0.61	44.28	3.49
		0.09	0.12	0.23	0.22	0.06	0.02				
ACMS20	ACMS24	2.45	10.16	10.98	10.3	1.16	-6.92	1.09	0.58	38.77	3.54
		0.09	0.19	0.29	0.27	0.04	0.01				
ACMS20	ACMS26	2.45	11.78	12.73	11.42	1.05	-6.98	1.23	0.57	39.94	3.55
		0.09	0.11	0.63	0.56	0.06	0.02				
ACMS20	CMS10	2.45	10.85	11.73	10.78	1.11	-6.95	1.15	0.58	39.35	3.54
		0.09	0.2	0.32	0.29	0.04	0.01				
ACMS20	CMS27	2.45	N.A								
		0.09									
ACMS22	CMSP2	2.57	8.52	9.03	8.85	1.35	-6.87	1.03	0.61	42.74	3.48
		0.09	0.09	0.42	0.41	0.07	0.02				
ACMS22	CMSP3	2.57	12.16	12.89	11.21	1.07	-6.97	1.38	0.56	41.4	3.55
		0.09	0.2	0.42	0.36	0.04	0.02				
ACMS22	CMS9	2.57	6.93	7.35	6.71	1.79	-6.75	1.68	0.62	46.17	3.48
		0.09	0.16	0.12	0.11	0.04	0.01				
ACMS22	CMS22	2.57	11.04	11.7	11.18	1.07	-6.97	0.87	0.57	35.44	3.56
		0.09	0.21	0.3	0.29	0.03	0.01				
ACMS22	CMSP4	2.57	14.42	15.29	13.32	0.90	-7.03	0.84	0.6	42.67	3.48
		0.09	0.12	0.8	0.69	0.05	0.03				

ACMS22	CMSP1	2.57	N.A								
		0.09									
ACMS22	CMSP5	2.57	pas de liquide								
		0.09									
ACMAS31	CMA9S15	4.07	2.06	1.82	1.65	7.28	-6.14	2.24	0.66	55.26	3.36
		0.02	0.1	0.08	0.07	0.36	0.02				
	CMA9S2	4.07	8.05	7.1	6.95	1.72	-6.76	1.03	0.61	42.74	3.48
		0.02	0.22	0.06	0.06	0.03	0.01				
	CMA9S6	4.07	3.86	3.4	3.27	3.66	-6.44	1.61	0.65	50.33	3.4
		0.02	0.15	0.07	0.06	0.09	0.01				
	CMA9S7	4.07	7.35	6.48	6.26	1.92	-6.72	1.2	0.62	45.01	3.46
		0.02	0.05	0.38	0.37	0.12	0.03				
	CMA9S8	4.07	3.39	2.99	2.83	4.24	-6.37	1.81	0.66	52.14	3.39
		0.02	0.07	0.07	0.07	0.13	0.01				
ACMAS32	CMA9S10	2.80	10.18	10.43	9.99	1.20	-6.92	0.82	0.58	38.61	3.53
		0.10	0.26	0.11	0.1	0.02	0.01				
	CMA9S11	2.80	2.04	2.09	1.94	6.17	-6.21	1.95	0.66	53.2	3.38
		0.10	0.04	0.05	0.05	0.19	0.01				
	CMA9S12	2.80	4.73	4.85	4.5	2.67	-6.57	1.66	0.63	50.1	3.42
		0.10	0.21	0.17	0.16	0.11	0.02				
	CMA9S13	2.80	7.84	8.03	7.47	1.60	-6.79	1.17	0.6	43.69	3.49
		0.10	0.17	0.16	0.15	0.04	0.01				
	CMA9S14	2.80	11.16	11.43	10.6	1.13	-6.94	1	0.58	41.01	3.52
		0.10	0.35	0.04	0.04	0.01	0.01				
ACMA16S48	CMA16S1	2.77	13.95	14.36	13.89	0.86	-7.06	0.45	0.55	34.1	3.57
		0.10	0.26	0.39	0.38	0.03	0.01				
ACMA16S48	CMA16S2	2.77	2.55	2.62	2.54	4.72	-6.33	1.41	0.65	51.3	3.38
		0.10	0.13	0.14	0.13	0.27	0.03				

N.B : N.A. signifie non analysé

Planches photographiques des expériences réalisées à 1400°C, avec le tampon Na_2O-3.5SiO_2


Acc.V Spot Magn Det WD Exp 500 µm
20.0 kV 6.0 56x BSE 9.8 0 ACMS20-CMS27-a
ACMS 20 - CMS 27 - a
Photo générale
Acc.V Spot Magn Det WD Exp 100 µm
20.0 kV 6.0 226x BSE 9.8 0 ACMS20-CMS27-b
ACMS 20 - CMS 27 - b
Détail : Wo (gris) + Rk (blanc)
+ liq (gris foncé)
Acc.V Spot Magn Det WD Exp 500 µm
20.0 kV 6.0 55x BSE 9.7 0 ACMS22-CMSP1-a
ACMS 22 - CMS 1 - a
Photo générale
Acc.V Spot Magn Det WD Exp 50 µm
20.0 kV 6.0 447x BSE 9.7 0 ACMS22-CMSP1-b
ACMS 22 - CMS 1 - b
Détail : Wo + liq


Acc.V Spot Magn Det WD Exp
20.0 kV 6.0 38x BSE 10.8 0 ACMS22-CMSP4-a
500 µm
ACMS 22 - CMS 4 - a
Photo générale
Acc.V Spot Magn Det WD Exp
20.0 kV 6.0 152x BSE 11.0 0 ACMS22-CMSP4-b
200 µm
ACMS 22 - CMS 4 - b
Détail : Fo + liq
Acc.V Spot Magn Det WD Exp
20.0 kV 6.0 61x BSE 9.6 0 ACMS22-CMSP5-a
500 µm
ACMS 22 - CMS 5
Photo générale : Mo

ANNEXE 8 :

Récapitulatif des expériences réalisées à 1250°C, avec le tampon Na_2O-$2SiO_2$

Tableau A.8.1 Résultats expérimentaux sur la composition EDiAn, 1250°C, avec le tampon Na_2O-2SiO_2, Tampon Ni/NiO

Expériences	Durée (h)	T(°C)	EDiAn					Source final
			Na_2O (wt%)	MgO (wt%)	SiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	CaO (wt%)	Na_2O (wt%)
AEDiAn58	72	1250	11,40	10,06	14,45	44,86	19,23	30,93
			0,20	0,17	0,17	0,42	0,14	0,25
AEDiAn60	120	1250	12,25	9,11	45,05	14,11	19,49	33,50
			0,47	0,19	0,21	0,13	0,35	0,17
AEDiAn61	120	1250	11,82	9,15	45,05	14,15	19,82	33,71
			0,22	0,13	0,26	0,14	0,15	0,37
ACMS29-E	120	1250	11,98	9,10	44,84	14,21	19,87	33,68
			0,36	0,12	0,35	0,27	0,13	0,22
ACMS30-E	120	1250	11,75	9,12	45,06	14,13	19,93	34,28
			0,26	0,06	0,14	0,10	0,08	0,24
ACMS31-E	120	1250	11,39	9,13	45,35	14,20	19,93	33,21
			0,19	0,10	0,24	0,11	0,21	0,29
ACMS32-E	120	1250	11,35	9,14	45,29	14,24	19,98	33,29
			0,21	0,12	0,26	0,12	0,15	0,24
ACMS33-E	120	1250	11,38	9,18	45,37	14,10	19,97	32,80
			0,19	0,15	0,25	0,16	0,21	0,36
ACMS34-E	120	1250	11,76	9,19	45,02	14,21	19,82	32,96
			0,25	0,13	0,09	0,14	0,10	0,31

Tableau A.8.2 Résultats expérimentaux sur les autres compositions, 1250°C, avec le tampon Na_2O-2SiO_2, Tampon Ni/NiO

Experiences	Composition	Phase associée	Na_2O (wt%)	MgO (wt%)	SiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	CaO (wt%)
ACMS29	CMS1	Wo + liq	6,01	1,46	75,56	0,35	16,62
			0,14	0,01	0,93	0,03	1,16
ACMS29	CMS2	Wo+ liq	7,28	0,43	72,29	0,05	19,63
ACMS29	CM3		18,50	19,71	56,86	0,03	4,90
			0,22	0,14	0,29	0,03	0,07
ACMS29	CMS4	Fo+ liq	21,12	19,96	58,89	0,00	0,03
			0,35	0,46	0,63	0,01	0,01
ACMS29	CMS5	Mo + Ak+ liq					
ACMS30	CMS8		8,50	6,14	49,19	0,09	36,08
			0,28	0,11	0,19	0,10	0,36
ACMS30	CMS9		11,39	8,53	52,01	0,02	28,05
			0,26	0,10	0,14	0,03	0,11
ACMS30	CMS10		16,29	8,46	56,90	0,05	18,30
			0,22	0,16	0,22	0,04	0,15

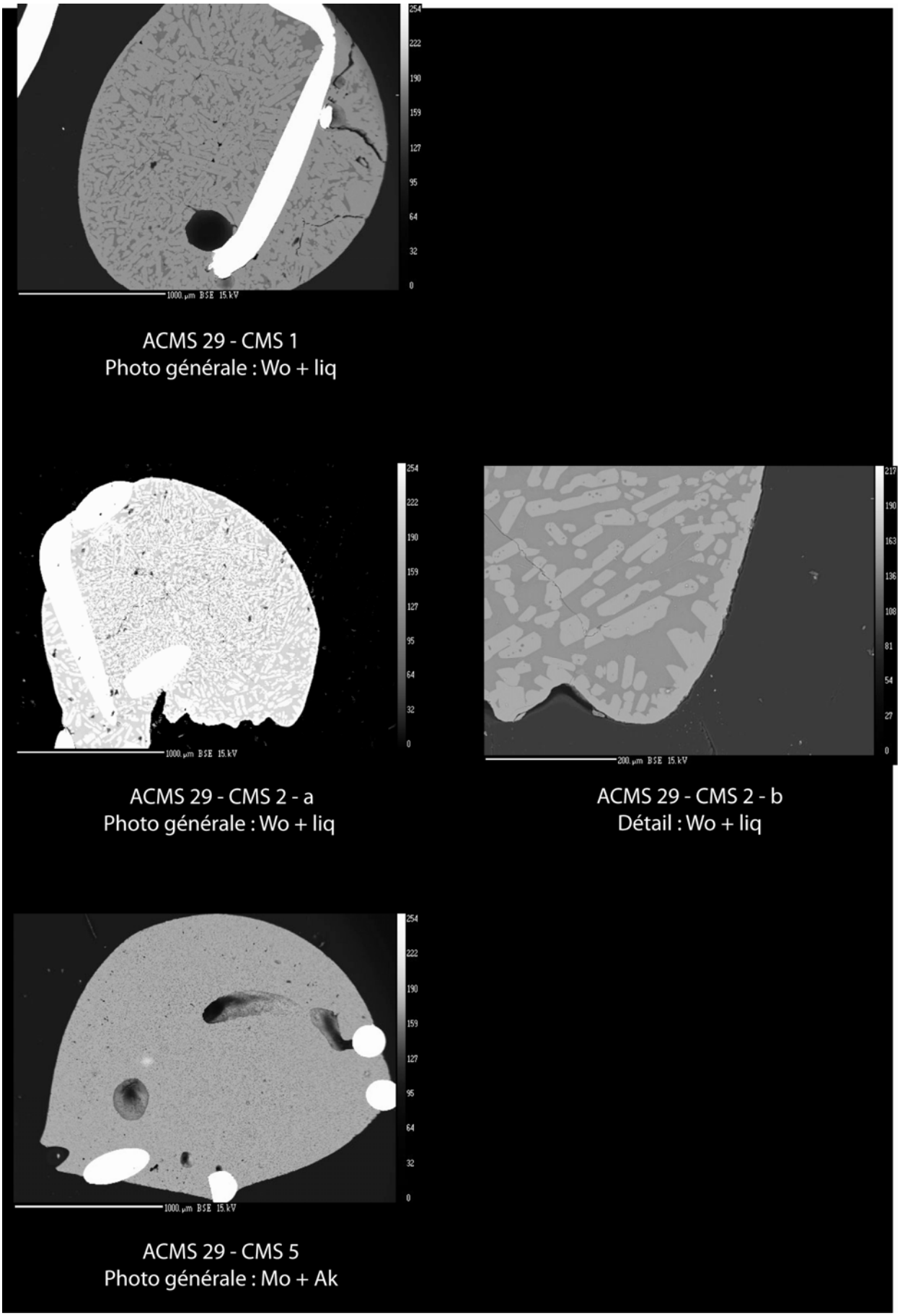
ACMS30	CMS11	Di+Ak+ liq	12,13	8,45	56,53	0,02	22,88
			0,85	0,74	0,75	0,01	0,55
ACMS30	CMS12		10,27	11,56	50,91	0,05	27,21
			0,14	0,13	0,18	0,01	0,08
ACMS31	CMS13		13,94	14,24	54,32	0,04	17,46
			0,16	0,15	0,69	0,03	0,17
ACMS31	CMS15	Fo+Ak+ liq	12,54	18,45	51,32	0,03	17,66
			0,56	0,80	0,72	0,04	0,81
ACMS31	CMS16	Fo+Ak+ liq	11,17	18,39	50,91	0,03	19,50
			0,80	1,09	0,49	0,03	0,86
ACMS31	CMS17	Fo+ liq	10,93	18,22	51,03	0,02	19,80
			0,45	0,28	0,22	0,02	0,06
ACMS31	CMS18		14,75	18,88	54,50	0,03	11,84
			0,41	0,12	0,19	0,02	0,14
ACMS32	CMS19	Fo+Ak+ liq	13,03	16,31	51,20	0,02	19,43
			0,66	0,75	0,50	0,03	0,56
ACMS32	CMS20	Fo+ liq	10,10	17,29	51,34	0,02	22,25
			0,40	0,25	0,12	0,01	0,36
ACMS32	CMS21	Fo+ liq	14,40	15,77	54,30	0,07	15,20
			0,28	0,36	0,25	0,00	0,15
ACMS32	CMS22	Wo+ liq	6,97	0,01	72,57	0,01	20,44
			0,38	0,01	0,15	0,01	0,20
ACMS32	CMS23		14,10	2,81	57,27	0,03	25,78
			0,15	0,08	0,47	0,06	0,12
ACMS33	CMS24		14,77	3,74	57,81	0,01	23,67
			0,25	0,14	0,23	0,01	0,08
ACMS33	CMS25		13,87	7,32	56,36	0,04	22,41
			0,36	0,11	0,28	0,03	0,07
ACMS33	CMS26		16,38	14,58	57,58	0,03	11,43
			0,32	0,06	0,32	0,03	0,09
ACMS33	CMS27	Wo+ liq					
ACMS33	CMS30	Ak + Wo+ liq					
ACMS34	CMS31	Wo+Ak+(Mel+SiO_2+ liq)	11,94	14,03	58,74	0,06	15,24
			1,00	1,39	0,83	0,04	1,76
ACMS34	CMS32		9,04	9,03	50,08	0,01	31,84
			0,07	0,19	0,13	0,02	0,26
ACMS34	CMS33		12,05	8,64	52,86	0,02	26,43
			0,04	0,08	0,14	0,02	0,15
ACMA16S67	CMA16S1		18,51	10,77	52,57	13,06	5,10
			0,21	0,09	0,35	0,16	0,09
ACMA16S67	CMA16S2	Mel+ liq	12,79	11,84	59,04	0,02	16,44

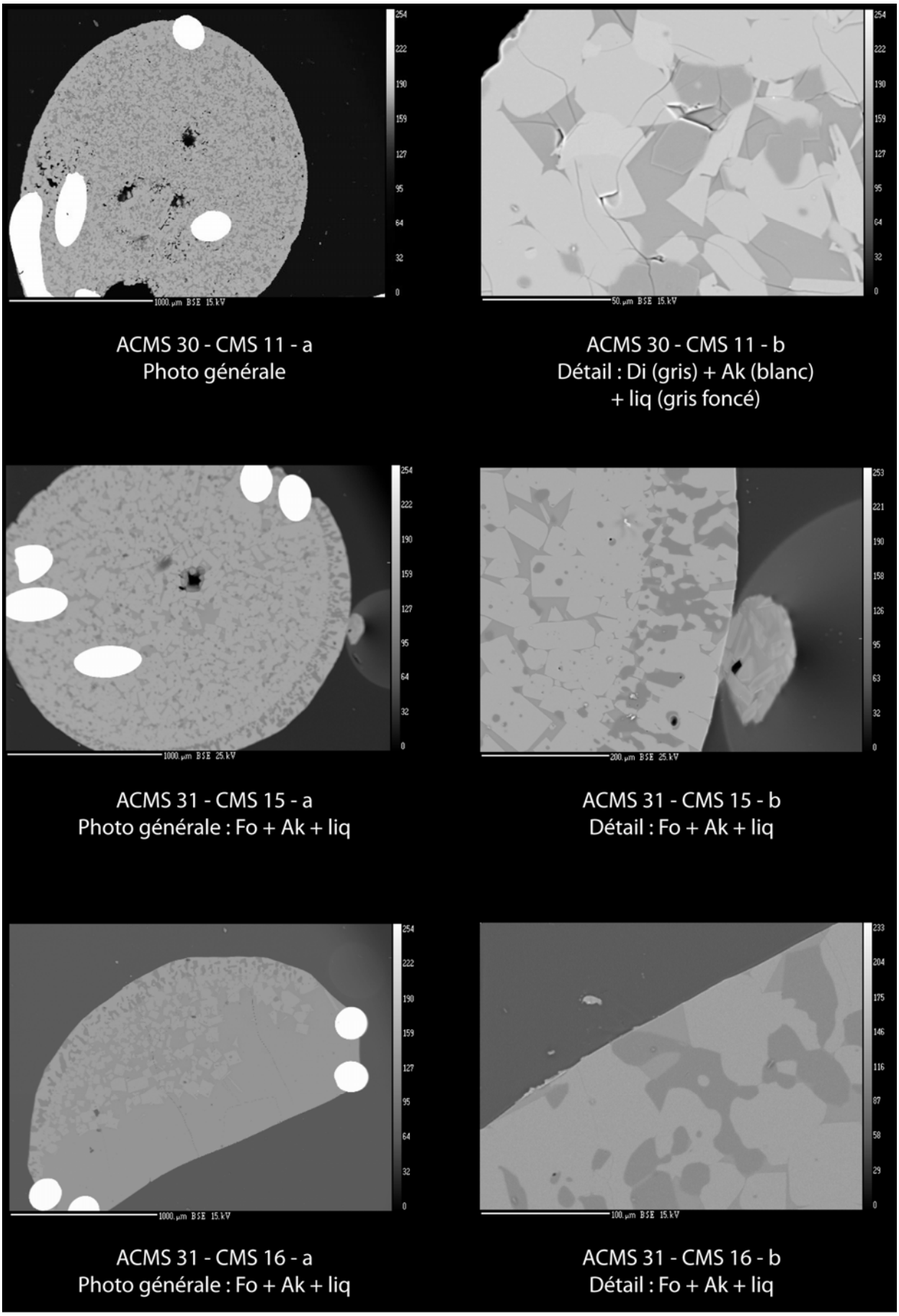
Tableau A.8.3 Données corrigées à PNa=5.50*10^{-6} atm, 1250°C, avec le tampon Na_2O-2SiO_2 , Tampon Ni/NiO

Expériences	Composition	PNa, expérience (*10^{-6})	Na_2O (wt%), analysée	Na_2O (wt%)	Na_2O (mol%)	γNa_2O (*10^{-7})	log(γNa_2O)	NBO/T	Λ	Basicité de Sun	Basicité de Sanderson
	pôle			32,65	33,33	1,22	-6,91	0	0,48	13	3,69
				0,5	0,51	0,03	0,01				
	EDiAn			11,64	11,31	3,60	-6,44	0,84	0,6	43,4	3,48
				0,19	0,18	0,08	0,01				
ACMS29	CMS1	8,86	6,01	équilibre non atteint							
		0.02	0,14								
ACMS29	CMS2	8,86	7,28	équilibre non atteint							
		0.02	0,22								
ACMS29	CM3	8,86	18,5	17,97	15,75	2,58	-6,59	1,38	0,57	42,06	3,55
		0.02	0,22	0,22	0,19	0,05	0,01				
ACMS29	CMS4	8,86	21,12	20,52	18,21	2,24	-6,65	1,01	0,54	36,18	3,59
		0.02	0,35	0,35	0,31	0,05	0,01				
ACMS29	CMS4	8,86	pas de liquide								
		0.02									
ACMS30	CMS8	8,69	8,5	8,42	7,81	5,21	-6,28	1,96	0,64	49,47	3,44
		0.02	0,28	0,28	0,26	0,20	0,02				
ACMS30	CMS9	8,69	11,39	11,28	10,33	3,94	-6,4	1,68	0,62	46,17	3,48
		0.02	0,26	0,26	0,24	0,11	0,01				
ACMS30	CMS10	8,69	16,29	16,13	14,89	2,73	-6,56	1,15	0,58	39,35	3,54
		0.02	0,22	0,22	0,2	0,05	0,01				
ACMS30	CMS11	8,69	12,13	12,01	11,05	3,68	-6,43	1,31	0,59	41,65	3,52
		0.02	0,85	1,11	1,02	0,36	0,04				
ACMS30	CMS12	8,69	10,27	10,17	9,18	4,43	-6,35	1,87	0,62	47,94	3,47
		0.02	0,14	0,14	0,13	0,09	0,01				
ACMS31	CMS13	8,43	13,94	14,25	12,82	3,18	-6,5	1,47	0,59	43,23	3,52
		0.02	0,16	0,16	0,14	0,05	0,01				
ACMS31	CMS15	8,43	12,54	12,53	11,04	3,69	-6,43	1,83	0,6	46,99	3,49
		0.02	0,56	0,45	0,4	0,15	0,02				
ACMS31	CMS16	8,43	11,17	11,41	10,06	4,05	-6,39	1,9	0,61	47,64	3,48
		0.02	0,8	0,55	0,48	0,22	0,02				
ACMS31	CMS17	8,43	10,93	11,17	9,85	4,13	-6,38	1,89	0,61	47,64	3,48
		0.02	0,45	0,45	0,4	0,19	0,02				
ACMS31	CMS18	8,43	14,75	15,07	13,23	3,08	-6,51	1,61	0,58	44,5	3,52
		0.02	0,41	0,41	0,36	0,10	0,01				
ACMS32	CMS19	8,40	13,03	13,48	11,99	3,39	-6,47	1,76	0,6	46,41	3,49
		0.02	0,66	0,63	0,56	0,18	0,02				
ACMS32	CMS20	8,40	10,1	10,74	9,5	4,28	-6,37	1,93	0,61	48,09	3,47
		0.02	0,4	0,28	0,25	0,14	0,01				
ACMS32	CMS21	8,40	14,4	14,93	13,37	3,05	-6,52	1,46	0,58	43,04	3,52
		0.02	0,28	0,21	0,19	0,06	0,01				

ACMS32	CMS21	8,40	6,97	équilibre non atteint						
		0.02	0,38							
ACMS32	CMS23	8,40	14,1	14,46	13,64	2,98	-6,53	1,11	0,59	39,19	3,53
		10.02	0,15	0,15	0,14	0,05	0,01				
ACMS33	CMS24	8,42	14,77	15,1	14,2	2,87	-6,54	1,09	0,58	38,77	3,54
		0.02	0,25	0,25	0,24	0,06	0,01				
ACMS33	CMS25	8,42	13,87	14,18	13,11	3,10	-6,51	1,28	0,59	41,23	3,52
		0.02	0,36	0,36	0,33	0,10	0,01				
ACMS33	CMS26	8,42	16,38	16,75	15,09	2,70	-6,57	1,23	0,57	39,94	3,55
		0.02	0,32	0,32	0,29	0,07	0,01				
ACMS33	CMS27	8,42	pas de liquide								
		0.02									
ACMS33	CMS30	8,42	pas de liquide								
		0.02									
ACMS34	CMS31	8,70	11,94	11,82	10,68	3,81	-6,42	1,27	0,58	40,79	3,54
		0.02	0,1	0,11	0,1	0,06	0,01				
ACMS34	CMS32	8,70	9,04	8,95	8,14	5,00	-6,3	1,94	0,63	48,72	3,45
		0.02	0,07	0,07	0,06	0,07	0,01				
ACMS34	CMS33	8,70	12,05	11,92	10,94	3,72	-6,43	1,5	0,6	44,06	3,5
		0.02	0,04	0,04	0,04	0,03	0				
ACMA16S67	CMA16S1	8,70	18,51	18,32	12,73	2,54	-6,6	1,38	0,56	41,4	3,55
		0.02	0,21	0,21	0,3	0,04	0,01				
ACMA16S67	CMA16S2	8,70	12,79	12,63	11,31	3,20	-6,5	0,49	0,59	41,08	3,48
		0.02	(une mesure)	0,3	0,18	0,09	0,01				

Planches photographiques des expériences réalisées à 1250°C, avec le tampon Na_2O-$2SiO_2$


254
222
190
159
127
95
64
32
0
1000.µm BSE 15.kV
ACMS 29 - CMS 1
Photo générale : Wo + liq
254
222
190
159
127
95
64
32
0
1000.µm BSE 15.kV
ACMS 29 - CMS 2 - a
Photo générale : Wo + liq
217
190
163
136
108
81
54
27
0
200.µm BSE 15.kV
ACMS 29 - CMS 2 - b
Détail : Wo + liq
254
222
190
159
127
95
64
32
0
1000.µm BSE 15.kV
ACMS 29 - CMS 5
Photo générale : Mo + Ak



ACMS 30 - CMS 11 - a
Photo générale

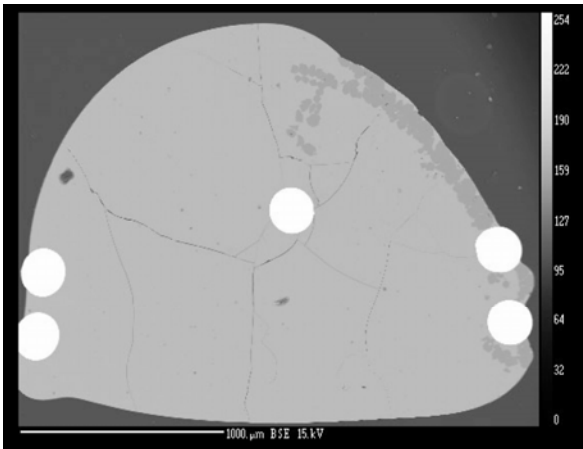
ACMS 30 - CMS 11 - b
Détail : Di (gris) + Ak (blanc)
+ liq (gris foncé)

ACMS 31 - CMS 15 - a
Photo générale : Fo + Ak + liq

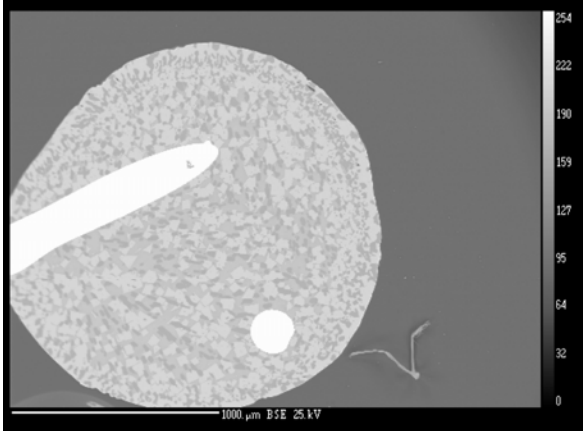
ACMS 31 - CMS 15 - b
Détail : Fo + Ak + liq

ACMS 31 - CMS 16 - a
Photo générale : Fo + Ak + liq

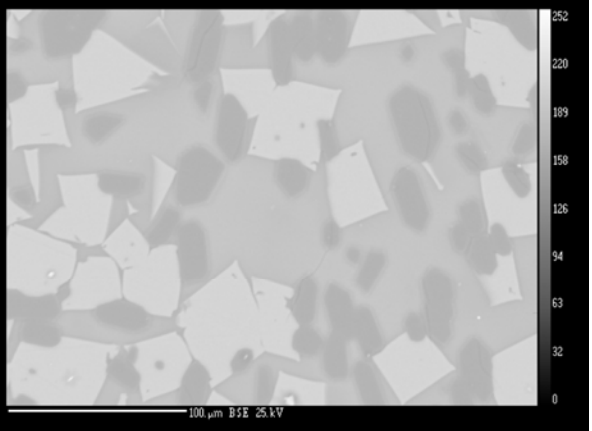
ACMS 31 - CMS 16 - b
Détail : Fo + Ak + liq



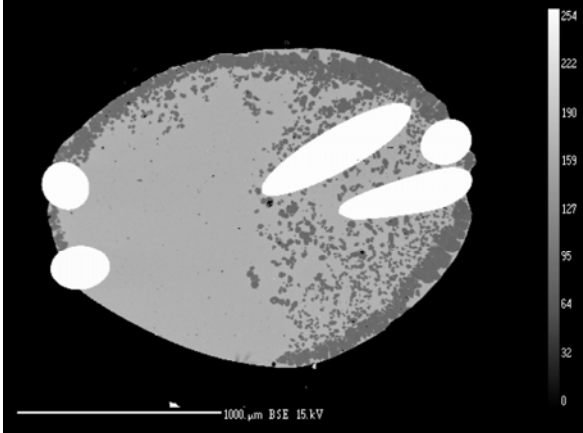
ACMS 31 - CMS 17
Photo générale : Fo + liq



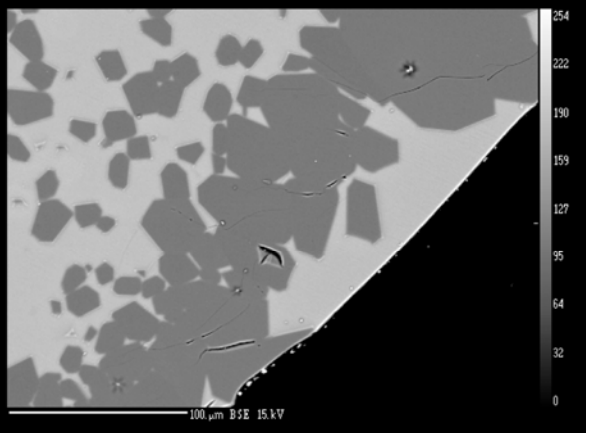
ACMS 32 - CMS 19 - a
Photo générale



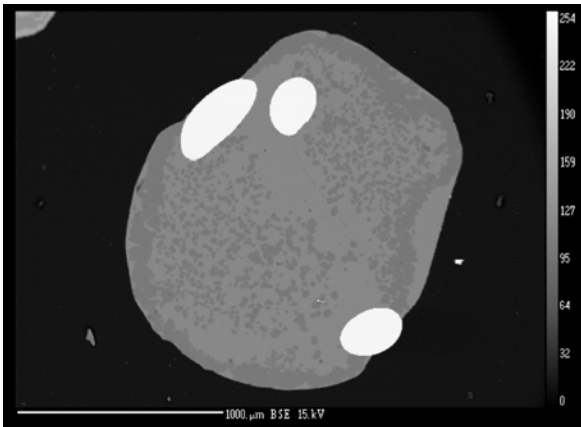
ACMS 32 - CMS 19 - b
Détail : Fo + Ak + liq



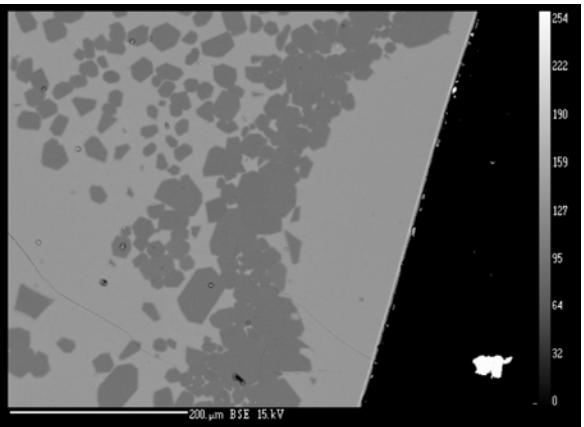
ACMS 32 - CMS 20 - a
Photo générale



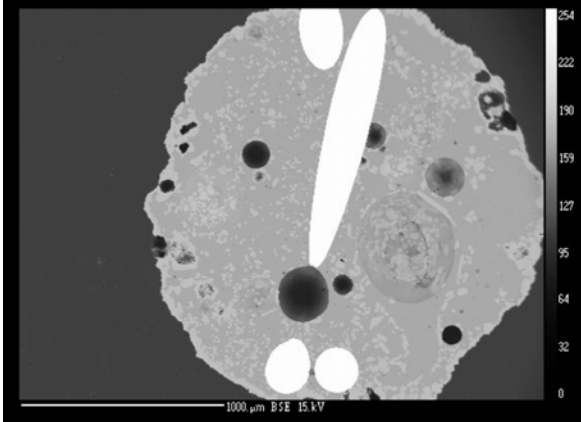
ACMS 32 - CMS 20 - b
Détail : Fo + liq



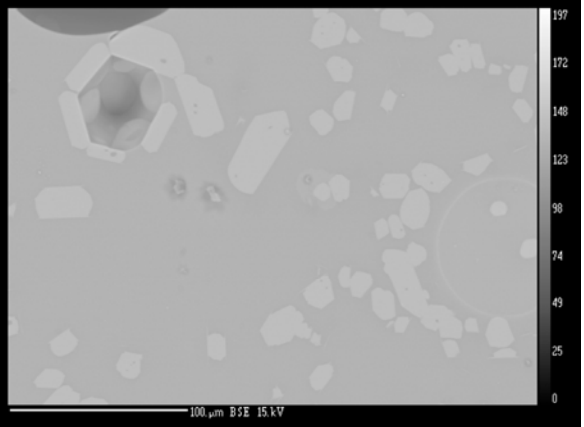
ACMS 32 - CMS 21- a
Photo générale



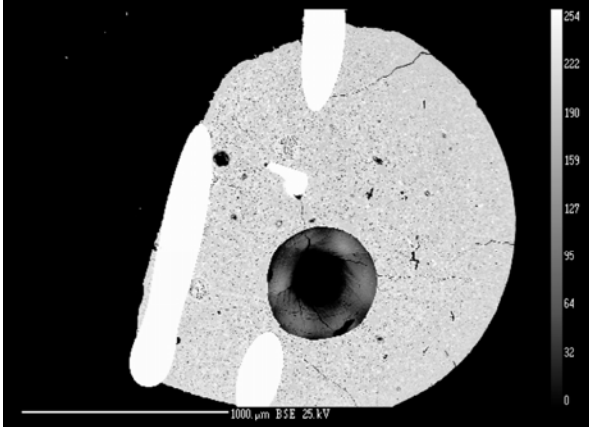
ACMS 32 - CMS 21 - b
Détail : Fo + liq



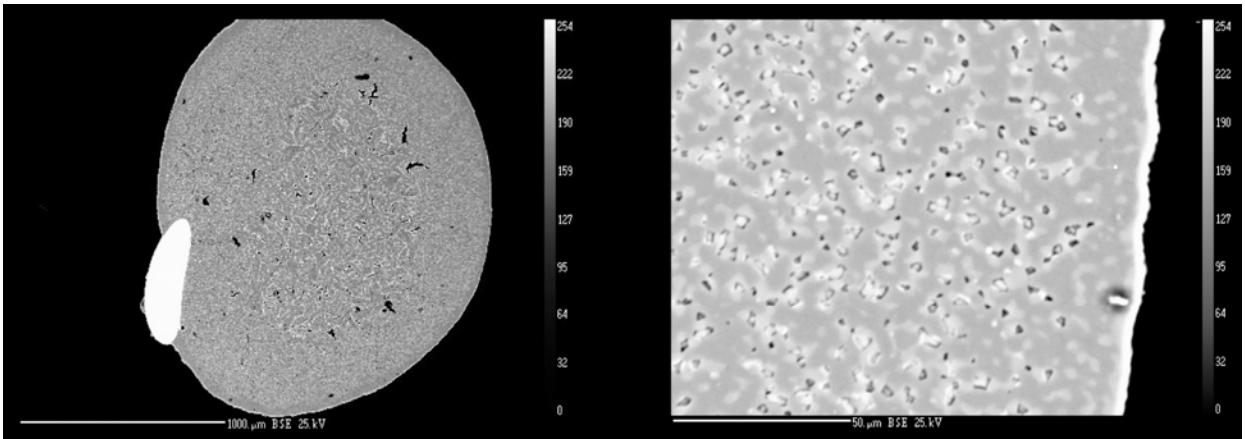
ACMS 32 - CMS 22 - a
Photo générale



ACMS 32 - CMS 22 - b
Détail : Wo + liq

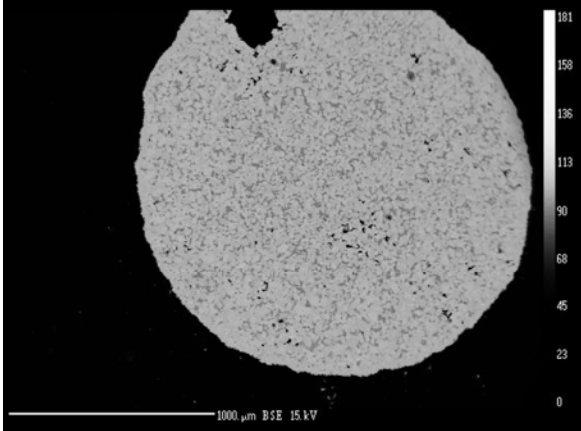


ACMS 33 - CMS 27
Photo générale

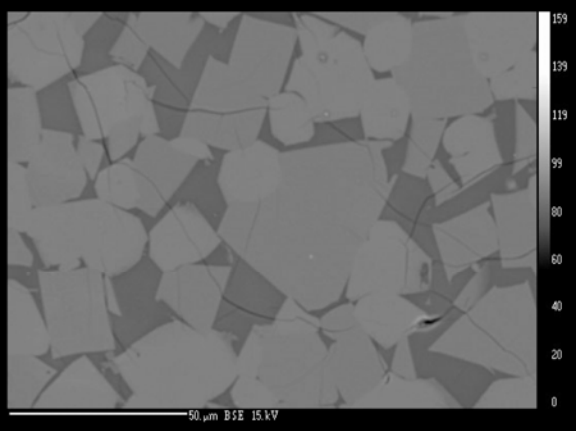


ACMS 33 - CMS 30 - a
Photo générale

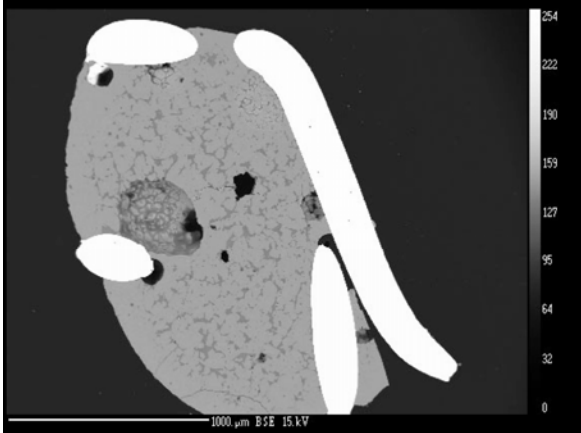
ACMS 33 - CMS 30 - b
Détail :Wo + Ak



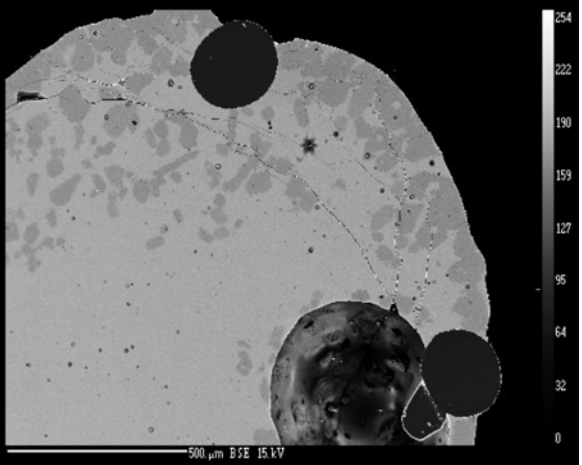
ACMS 34 - CMS 31 - a
Photo générale



ACMS 34 - CMS 31 - b
Déail : Wo + Ak + liq



ACMA16S 67 - CMA16S 2
Photo générale : Mel + liq



ACMS 29 - CMS4
Photo générale : Fo + liq

ANNEXE 9 :

Récapitulatif des expériences réalisées à 1400°C, avec le tampon Na_2O-1SiO_2

Tableau A.9.1 Résultats expérimentaux sur la composition EDiAn, 1400°C, avec le tampon Na_2O-1SiO_2, Tampon Ni/NiO

Expériences	durée (h)	T(°C)	EDiAn					Source final
			Na_2O (wt%)	MgO (wt%)	SiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	CaO (wt%)	Na_2O (wt%)
APEDiAn14	12	1400	22,83	39,39	8,01	12,41	17,35	43,25
			0,37	0,24	0,17	0,15	0,19	0,20
ACMA16S32	1	1400	23,90	8,39	38,21	12,28	17,20	N,A,
			0,33	0,18	0,09	0,03	0,14	
ACMA16S34	1	1400	22,85	8,75	38,76	12,57	17,07	44,50
			0,47	0,39	0,90	0,40	0,44	0,30
ACMA16S35	6	1400	24,86	8,72	38,40	12,56	15,46	N,A,
			0,92	0,19	1,03	0,14	0,49	
ACMA16S41	15	1400	21,20	8,81	39,73	12,79	17,61	48,75
			0,27	0,15	0,63	0,26	0,33	0,72

Tableau A.9.2 Résultats expérimentaux sur les autres compositions, 1400°C, avec le tampon Na_2O-1SiO_2, Tampon Ni/NiO

Expériences	Composition	Na_2O (wt%)	MgO (wt%)	SiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	CaO (wt%)
APEDiAn14	CMS36	25,50	46,04	8,81	0,06	19,59
		1,03	0,41	0,25	0,03	0,73
APEDiAn14	CMAS23	24,34	44,47	8,24	3,96	18,98
		0,70	0,19	0,13	0,05	0,39
APEDiAn14	CMAS24	22,32	41,93	6,90	9,71	19,12
		0,02	0,24	0,14	0,15	0,09
APEDiAn14	CMAS25	22,62	38,17	7,40	15,45	16,35
		0,25	0,36	0,15	0,22	0,27
APEDiAn14	CMAS26	23,40	41,98	6,23	10,06	18,34
		0,57	0,35	0,03	0,16	0,52
APEDiAn14	CMAS27	23,74	39,61	11,40	12,62	12,62
		0,16	0,25	0,11	0,13	0,16
ACMAS16S34	CMA16S1	28,92	9,84	45,47	11,53	4,24
		0,48	0,26	1,32	0,23	0,08
ACMA16S34	CMA16S2	15,17	7,36	33,43	13,66	30,38
		0,49	0,27	0,82	0,36	0,54

Tableau A.9.3 Données corrigées à PNa=5.99*10^{-4} atm, 1400°C, avec le tampon Na_2O-1SiO_2 , Tampon Ni/NiO

Expériences	Composition	PNa, expérience (*10^{-4})	Na_2O (wt%), analysée	Na_2O (wt%)	Na_2O (mol%)	γNa_2O (*10^{-5})	log(γNa_2O)	NBO/T	Λ	Basicité de Sun	Basicité de Sanderson

	Pôle			45,45	44,23	1,08	-4,97	0	0,48	13	3,69
				0,5	1,18	0,04	0,02				
	EDiAn			22,1	22,61	2,12	-4,67	0,84	0,6	42,67	3,48
				1,2	0,78	0,10	0,02				
APEDiAn14	CMS36	7	25,5	23.59	21.73	2.2	-4.66	1,51	0,6	43,99	3,5
		0.54	1,03	0.65	0.6	0.09	0.02				
APEDiAn14	CMAS23	7	24,34	22.88	21.47	2.23	-4.65	1,25	0,6	43,22	3,5
		0.54	0,7	0.7	0.66	0.1	0.02				
APEDiAn14	CMAS24	7	22,32	20.98	20	2.4	-4.62	1,06	0,6	43,13	3,49
		0.54	0,02	0.1	0.1	0.04	0.01				
APEDiAn14	CMAS25	7	22,62	21.26	21.12	2.27	-4.64	0,68	0,6	42,18	3,48
		0.54	0,25	0.25	0.25	0.06	0.01				
APEDiAn14	CMAS26	7	23,4	21.99	21.85	2.19	-4.66	0,76	0,6	41,81	3,48
		0.54	0,57	0.57	0.57	0.09	0.02				
APEDiAn14	CMAS27	7	23,74	22.31	21.46	2.23	-4.65	0,87	0,59	42,78	3,49
		0.54	0,16	0.16	0.15	0.05	0.01				
ACMAS16S34	CMA16S1	7.01	28,92	27.15	26.4	1.81	-4.74	0,45	0,55	34,1	3,57
		0.54	0,48	0.48	0.47	0.06	0.01				
ACMA16S34	CMA16S2	7.01	15,17	14.24	13.83	3.46	-4.46	1,41	0,65	51,3	3,38
		0.54	0,49	0,49	0.48	0.17	0.02				

ANNEXE 10 :

Récapitulatif des expériences réalisées à 1400°C, avec le tampon Na_2O-8SiO_2

Tableau A.10.1 Résultats expérimentaux sur la composition EDiAn, 1400°C, avec le tampon Na_2O-8SiO_2, Tampon Ni/NiO

Expériences	durée (h)	T(°C)	EDiAn					Source final
			Na_2O (wt%)	MgO (wt%)	SiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	CaO (wt%)	Na_2O (wt%)
ACMAS21	96	1 400	6,14	9,70	47,45	15,00	21,70	10,31
			0,15	0,08	0,43	0,21	0,15	0,30
ACMAS23	79	1 400	6,52	9,81	47,04	15,50	21,13	10,88
			0,25	0,11	0,60	0,13	0,20	0,18
ACMAS25	72	1 400	6,06	9,77	47,27	15,40	21,50	10,81
			0,19	0,18	0,43	0,09	0,07	0,21
ACMAS50	71	1 400	6,18	10,04	46,74	15,46	21,59	8,00
			0,18	0,12	0,69	0,25	0,16	0,18
ACMAS51	99	1 400	6,34	9,79	47,65	14,94	21,28	8,35
			0,10	0,08	0,90	0,15	0,09	0,46
ACMAS52	95	1 400	6,11	9,85	47,55	15,23	21,26	8,11
			0,10	0,17	0,31	0,09	0,04	0,08

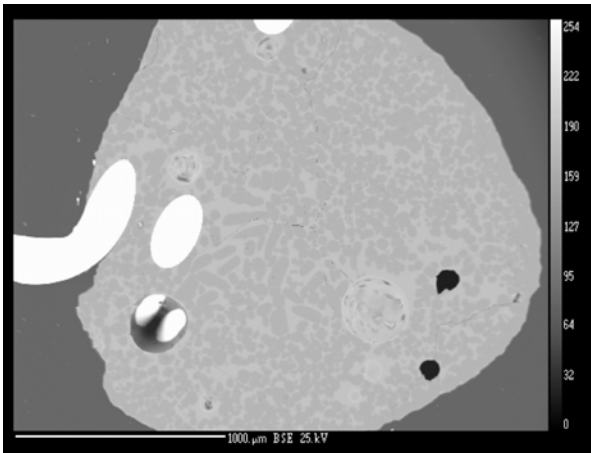
Tableau A.10.2 Résultats expérimentaux sur les autres compositions, 1400°C, avec le tampon Na_2O-8SiO_2, Tampon Ni/NiO

Expériences	Composition	Phase associée	Na_2O (wt%)	MgO (wt%)	SiO_2 (wt%)	$A_{l2}O_3$ (wt%)	CaO (wt%)
ACMAS21	CMA16S1		11,66	11,72	56,42	14,55	5,64
			0,31	0,09	0,57	0,21	0,09
ACMAS21	CMA16S2		1,69	8,00	38,70	16,07	35,55
			0,08	0,13	0,25	0,09	0,23
ACMAS21	SPM	Pe+liq	0,18	8,46	13,44	34,79	43,14
			0,06	0,17	0,17	0,29	0,17
ACMAS52	PO	Fo+liq	9,80	13,47	55,20	10,49	11,04
			0,26	1,20	0,93	0,46	0,15
ACMAS52	POP	Fo+liq	11,31	20,59	61,89	3,22	2,99
			0,34	0,89	0,56	0,08	0,09
ACMAS52	PP	Fo+liq	11,20	21,18	62,54	2,58	2,50
			0,42	1,11	0,66	0,04	0,18
ACMAS52	KHC1	Sp+Ma+liq	N,A,				
ACMAS52	CAI-MS2	Sp+Mel+liq	2,28	5,77	31,21	29,14	31,61
			0,05	0,06	0,48	0,36	0,19

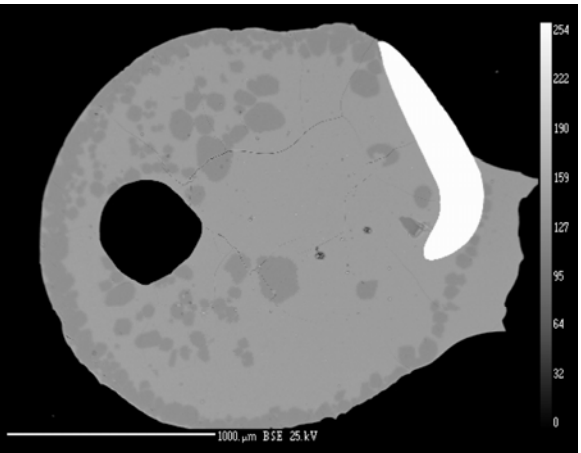
Tableau A.10.3 Données corrigées à PNa=1.32*10^{-5} atm, 1400°C, avec le tampon Na_2O-8SiO_2, Tampons Ni/NiO

Expériences	Composition	Na_2O (wt%), analysée	Na_2O (wt%)	Na_2O (mol%)	γNa_2O (*10^{-8})	log(γNa_2O)	NBO/T	Λ	Basicité de Sun	Basicité de Sanderson
	pôle		12	11,68	5,60	-7,25	0	0,48	13	3,69
			0,27	0,26	0,14	0,01				
	EDiAn		6,24	5,56	13,30	-6,87	0,84	0,6	42,67	3,48
			0,54	0,48	1,22	0,04				
ACMAS21	CMA16S1	11,66	11,66	10,38	7,14	-7,15	0,45	0,55	34,1	3,57
		0,31	0,42	0,37	0,29	0,02				
ACMAS21	CMA16S2	1,69	1,69	1,5	49,50	-6,31	1,41	0,65	51,3	3,38
		0,08	0,12	0,11	3,74	0,03				
ACMAS21	SPM	0,18	0,18	0,15	483,00	-5,32	1,43	0,72	62,65	3,1
		0,06	0,06	0,05	163,00	0,15				
ACMAS51	PO	9,8	9,8	8,72	2,69	-7,57	1,41	0,65	38,3	3,54
		0,26	0,26	0,23	0,11	0,02				
ACMAS51	POP	11,31	11,31	10,11	2,32	-7,63	0,76	0,57	37,02	3,57
		0,34	0,34	0,26	0,09	0,02				
ACMAS51	PP	11,2	11,2	9,52	2,46	-7,61	0,95	0,55	38,07	3,57
		0,42	0,42	0,2	0,09	0,02				
ACMAS51	CAI-MS2	2,28	2,28	2,01	11,70	-6,93	1,04	0,55	50,15	3,35
		0,05	0,05	0,04	0,42	0,02				
ACMAS51	KHC1									

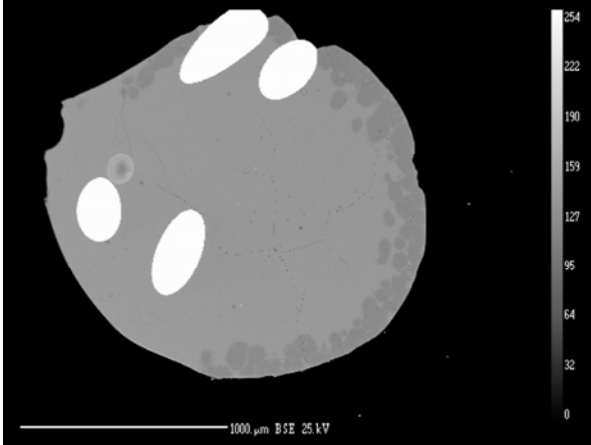
Planches photographiques des expériences réalisées à 1400°C, avec le tampon Na_2O-8SiO_2



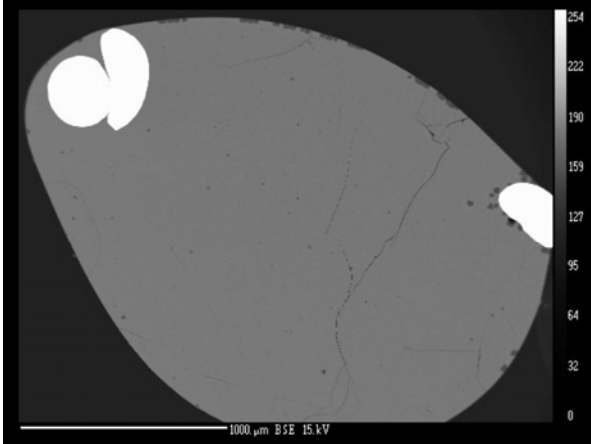
NS 8 - 1400 - ACMAS 52 - PO
Photo générale : Fo + liq



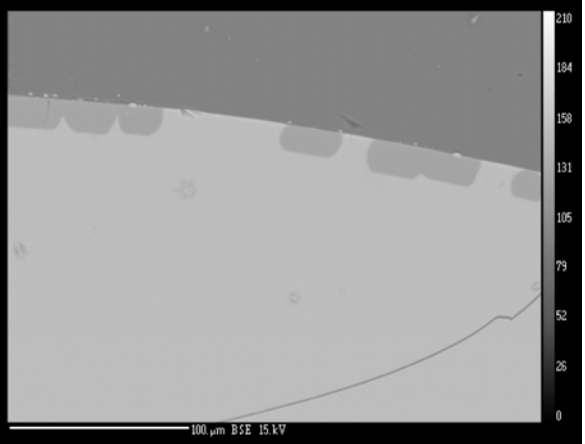
NS 8 - 1400 - ACMAS 52 - POP
Photo générale : Fo + liq



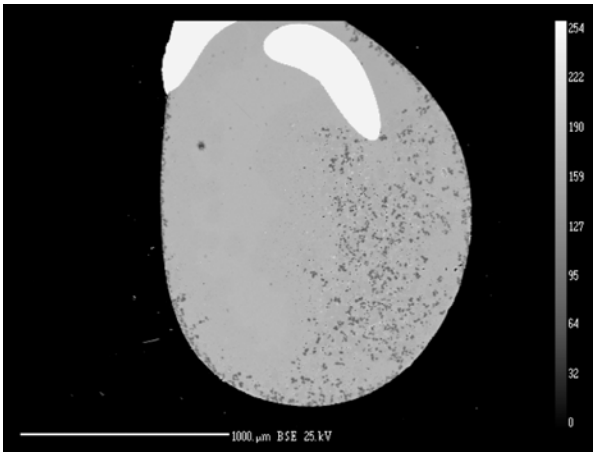
NS 8 - 1400 - ACMAS 52 - PP
Photo générale : Fo + liq



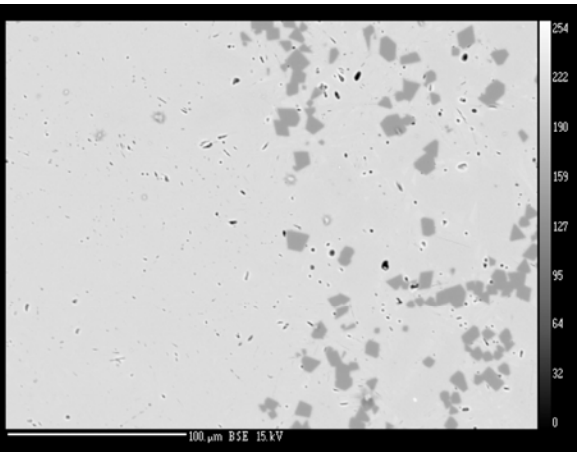
NS 8- 1400 - ACMAS 21 - SPM - a
Photo générale : Pe + liq



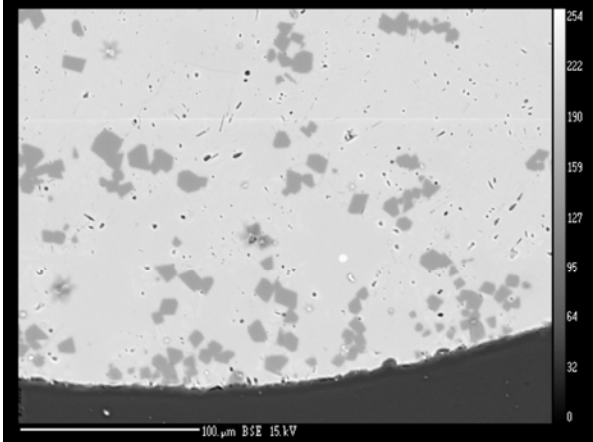
NS 8- 1400 - ACMAS 21 - SPM - b
Détail : Pe + liq



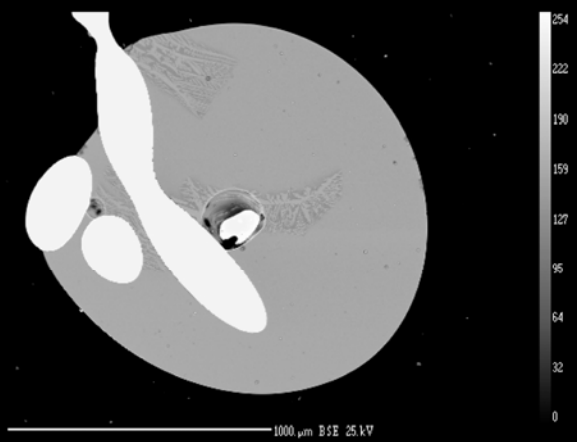
NS 8 - 1400 - ACMAS 52 - KHC 1 - a
Photo générale



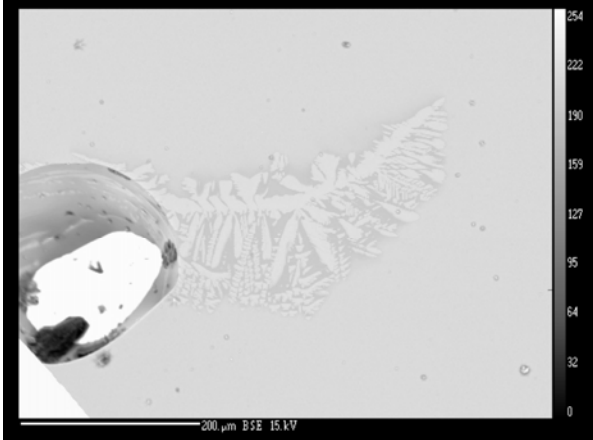
NS 8 - ACMAS 52 - KHC 1 - b
Détail : Mel + Sp



NS 8 - 1400 - ACMAS 52 - KHC 1 - c
Détail : C2A7 (blanc) +
Sp (gris) + Mel



NS 8 - 1400 - ACMAS 52 - CAIMS 2 - a
Photo générale : liq + Mel



NS 8 - 1400 - ACMAS 52 - CAIMS 2 - b
Détail : Mel

NS 8 - 1400 - ACMAS 52 - CAIMS 2 - c
Détail : Mel

ANNEXE 11 :

Récapitulatif des données de la littérature sur les chondres de type I de Semarkona, des chondrites de type CR2 et EH3

Tableau A.11.1 Récapitulatifs des analyses effectuées (en wt%) de la composition de la mésostase du chondre CH7, météorite Semarkona, et basicité optique de la mésostase sans volatils (communication personnelle de G. Libourel, et Libourel et al, 2003)

wt%	Na_2O	MgO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	TiO_2	FeO	MnO	Cr_2O_3	K_2O		Λ
SEM#7	5.44	3.51	56.81	22.08	10.91	0.32	0.39	0.26	0.18	0.27	100.16	0.55
SEM#7	5.44	2.46	56.49	23.26	11.32	0.58	0.42	0.04	0.11	0.23	100.35	0.55
SEM#7	3.29	3.50	55.98	21.15	13.25	0.54	0.27	0.27	0.12	0.06	98.45	0.56
SEM#7	1.98	3.89	53.44	21.08	16.19	0.94	0.38	0.10	0.26	0.08	98.34	0.57
SEM#7	0.60	4.77	51.36	21.22	17.95	0.94	0.30	0.18	0.24	0.04	97.60	0.58
SEM#7	0.47	4.64	47.74	24.58	18.78	1.10	0.19	0.06	0.26	0.01	97.83	0.59
SEM#7	0.63	4.53	49.59	23.42	18.00	1.12	0.35	0.16	0.32	0.00	98.12	0.58
SEM#7	0.23	5.36	46.01	25.70	19.24	1.27	0.19	0.06	0.24	0.01	98.30	0.59
SEM#7	0.22	5.00	46.42	26.16	19.32	1.15	0.03	0.00	0.24	0.00	98.54	0.59
SEM#7	2.79	3.56	55.72	22.00	13.90	0.56	0.28	0.02	0.10	0.09	99.02	0.56
SEM#7	3.57	3.26	56.57	20.44	13.49	0.76	0.36	0.21	0.21	0.25	99.12	0.56
SEM#7	1.27	4.56	52.44	20.72	17.99	0.76	0.38	0.18	0.36	0.03	98.68	0.58
SEM#7	0.85	5.10	48.46	22.36	17.99	1.10	1.69	0.02	0.34	0.05	97.96	0.59

Tableau A.11.2 Récapitulatifs des analyses effectuées (en wt%) de la composition de la mésostase de divers chondres de la météorite Semarkona, et basicité optique de la mésostase sans volatils, communication personnelle de G. Libourel et Libourel et al, 2003

		Na_2O	MgO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	TiO_2	FeO	MnO	Cr_2O_3	K_2O		Λ
SEM-CH4	PO	0.30	5.90	47.42	24.19	18.72	1.02	0.20	0.07	0.16	0.01	97.98	0.59
SEM-CH50	PO	0.62	4.73	55.89	22.36	15.08	0.26	0.27	0.01	0.13	0.01	99.35	0.57
SEM-CH20	PO	0.76	4.19	52.69	23.75	14.91	0.81	0.41	0.13	0.11	0.01	98.66	0.57
SEM-CH24	PO	0.19	5.67	51.57	23.24	15.60	0.79	0.13	0.04	0.20	0.02	97.46	0.58
SEM/25	PO	0.25	6.30	47.50	22.81	19.16	1.17	0.29	0.10	0.15	0.01	97.73	0.59
SEM-CH3	POP	2.90	3.91	56.01	18.76	13.75	0.62	2.03	0.52	0.50	0.13	99.12	0.57
SEM-CH2	PO(P)	1.31	6.30	54.44	19.36	14.58	0.50	0.68	0.13	0.37	0.07	97.73	0.57
SEM-CH1	POP	6.37	3.47	58.58	19.47	9.53	0.43	0.84	0.38	0.25	0.38	99.71	0.55
SEM-CH56	POP	3.17	4.36	54.19	20.76	12.46	0.51	1.28	1.02	0.34	0.19	98.29	0.57
SEM-CH41	POP	3.67	3.50	53.56	23.56	12.17	0.39	1.44	0.20	0.13	0.15	98.77	0.56
SEM-CH37	POP	1.84	5.34	56.89	18.45	14.21	0.66	0.82	0.49	0.48	0.05	99.23	0.57
SEM-CH43	POP	0.60	4.86	56.63	20.27	16.02	0.48	0.21	0.08	0.27	0.02	99.44	0.57
SEM-CH29	POP	3.09	4.81	56.05	19.17	11.93	0.52	1.03	0.56	0.32	0.22	97.69	0.56
SEM-CH6	POP	3.85	3.93	59.02	16.49	11.69	0.61	1.00	0.39	1.01	0.29	98.28	0.55
SEM-CH51	PP	6.88	1.87	69.26	18.23	3.75	0.35	0.43	0.42	0.08	0.83	102.10	0.52
SEM-CH48	PP	5.52	2.13	66.60	15.05	4.31	0.33	1.00	0.72	0.26	0.78	100.89	0.52
SEM-CH10	PP	6.19	2.01	65.58	15.43	6.04	0.46	1.86	0.84	0.13	0.59	99.15	0.53
SEM-CH11	PP	6.82	1.53	64.96	16.58	4.00	0.52	3.25	0.37	0.08	0.67	98.78	0.53
SEM/8	POP/PP	5.16	3.89	61.47	13.39	9.55	0.53	2.52	0.32	0.78	0.59	98.19	0.55

Tableau A.11.3 Récapitulatifs des analyses effectuées (en wt%) de la composition de la mésostase de divers chondres de la météorite Semarkona, et basicité optique de la mésostase sans volatils, d'après Grossman et al, 2002

wt%	Na_2O	MgO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	TiO_2	FeO	MnO		Λ
3-3a (PO)-1	3.81	5.47	60.27	15.37	12.23	0.73	0.6	0.21	98.69	0.55
3-3a (PO)-2	2.69	4.87	59.26	16.94	12.62	0.85	0.62	0.23	98.08	0.56
3-3a (PO)-3	1.14	7.64	60.31	15.75	13.42	0.77	0.61	0.34	99.98	0.56
1-2b (POP)-1	6.32	4.89	60.33	17.52	9.52	0.53	0.98	0.32	100.41	0.55
1-2b (POP)-2	3.62	6.73	58.11	17.02	11.65	0.54	1.59	0.26	99.52	0.56
1-2b (POP)-3	2.4	4.97	57.86	17.09	12.72	0.57	2.03	0.42	98.06	0.51
1-2b (POP)-4	1.45	6.25	60.39	15.67	12.08	0.7	1.43	0.24	98.21	0.56
1-2b (POP)-5	0.82	7.16	60.41	16.64	12.69	0.73	1.13	0.16	99.74	0.56
7-2 (PP)-1	6.47	2.57	66.47	16.38	7.22	0.41	1.66	0.93	102.11	0.53
7-2 (PP)-2	4.81	3.36	59.06	19.74	10.53	0.54	2.21	1.06	101.31	0.55
7-2 (PP)-3	3.7	3.81	59.03	20.22	11.24	0.5	2.06	0.93	101.49	0.56
7-2 (PP)-4	3.22	4.75	59.93	18.88	11.39	0.55	2.24	1	101.96	0.56

Tableau A.11.4 Récapitulatifs des analyses effectuées (en wt%) de la composition de la mésostase de divers ,chondres de la météorite Semarkona, et basicité optique de la mésostase sans volatils, d'après Nagahara et al, 2008

wt%	Na_2O	MgO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	TiO_2	FeO	MnO	K_2O		Λ
CH5	0.51	6.39	54.6	19.09	17.49	0.93	0.49	0.09	0.02	99.61	0.5827
	0.3	7.55	52.79	20.05	17.46	0.95	0.39	0.06	0.02	99.57	0.5827
	0.14	9.71	51.14	20.76	17.31	1.08	0.48	0.04	0	100.66	0.5882
	0.07	11.56	49.34	20.75	16.65	1.05	0.55	0.04	0.01	100.02	0.5919
	0.07	11.02	49.26	21.05	16.76	1.08	0.46	0.02	0.02	99.74	0.5913
	0.07	8.35	48.94	23.51	17.51	1.11	0.3	0	0.02	99.81	0.5891
	0.1	7.07	49.17	25.03	17.51	1.1	0.43	0.04	0.1	100.55	0.5872
	0.23	10.28	49.32	22.16	16.76	1.12	0.49	0.06	0	100.42	0.5902
	0.16	10.24	50.28	21.02	16.94	1.1	0.55	0.05	0	100.34	0.5894
	0.68	5.78	56.88	18.39	17.16	0.8	0.35	0.2	0.05	100.29	0.5740
CH13	1.4	8.58	49.9	20.05	18.5	0.89	0.39	0.05	0.05	99.81	0.5907
	0.23	7.56	49.8	21.96	19.89	0.92	0.33	0	0.02	100.71	0.5926
	0.13	8.1	49.68	21.61	19.74	0.98	0.26	0.05	0.05	100.6	0.5932
	0.11	9.34	48.38	21.62	19.32	1.01	0.22	0.05	0.01	100.06	0.5958
	0.12	7.42	48.18	23.03	19.81	1.06	0.17	0	0	99.79	0.5941
	0.1	8.24	48.78	27.49	18.82	1.06	0.15	0.04	0	104.68	0.5925
	0.17	7.63	50.59	21.09	19.99	0.98	0.2	0.02	0	100.67	0.5917
	0.27	7.53	51.26	20	20.11	0.94	0.23	0.01	0.03	100.38	0.5909
	0.27	7.27	52.16	19.62	19.89	0.91	0.21	0.1	0.02	100.45	0.5889
	0.4	6.73	53.04	18.96	20.02	0.85	0.3	0.06	0.05	100.41	0.5872

Tableau A.11.5 Récapitulatifs des analyses effectuées (en wt%) de la composition de la mésostase de divers chondres des météorites, SAH97096 et SAH7123, type EH3, et basicité optique du liquide sans volatils, communication personnelle de G.Libourel

wt%	Label	No	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	S	Cl	K_2O	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	MnO	FeO	NiO		Λ
SAH97096	97096-1-2	2	4.00	0.90	18.62	67.42	0.80	0.06	0.10	6.58	0.09	0.11	0.20	0.87	0.14	99.90	0.5937
SAH97096	97096-1-3	3	3.89	3.10	18.14	66.26	0.69	0.19	0.16	5.54	0.19	0.11	0.00	1.32	0.02	99.60	0.5958
SAH97096	97096-1-4	4	4.11	2.07	18.47	66.52	1.08	0.13	0.14	6.52	0.13	0.28	0.04	0.65	0.00	100.15	0.5949
SAH97096	97096-1-11	11	3.93	1.34	18.24	67.62	0.56	0.21	0.07	6.41	0.05	0.21	0.24	0.86	0.03	99.76	0.5946
SAH97096	97096-2-1	17	5.09	0.18	23.31	61.76	0.79	0.50	0.34	6.34	0.11	0.04	0.00	0.28	0.06	98.79	0.5833
SAH97096	97096-2-3	19	5.29	0.99	18.66	66.31	0.65	0.30	0.23	5.21	0.10	0.13	0.04	0.35	0.00	98.26	0.5886
SAH97096	97096-2-5	21	7.05	0.40	25.05	58.40	0.59	0.39	0.33	6.17	0.01	0.03	0.00	0.55	0.07	99.04	0.5809
SAH97096	97096-2-7	23	4.50	1.04	21.02	59.85	0.93	0.34	0.12	7.85	0.14	0.05	0.06	1.33	0.00	97.22	0.5941
SAH97096	97096-3-1	25	3.50	0.36	23.11	65.27	1.72	0.59	1.43	0.22	0.35	0.00	0.01	0.05	0.13	96.73	0.5673
SAH97096	97096-3-7	31	9.89	0.96	22.72	60.93	0.89	2.45	0.37	0.48	0.17	0.00	0.05	0.14	0.00	99.06	0.5684
SAH97096	97096-3-14	38	8.08	1.74	24.06	59.15	0.92	1.89	1.02	0.67	0.13	0.10	0.00	0.22	0.30	98.26	0.5684
SAH97096	97096-3-15	39	6.46	4.65	22.89	58.65	1.38	1.11	1.49	0.36	0.27	0.00	0.00	0.13	0.10	97.50	0.5743
SAH97096	97096-4-5	47	6.11	3.92	21.72	58.30	0.62	0.12	0.15	7.44	0.26	0.13	0.09	0.34	0.15	99.34	0.5949
SAH97096	97096-4-6	48	6.97	1.23	24.39	58.66	0.50	0.22	0.03	7.22	0.12	0.06	0.42	0.25	0.12	100.18	0.5865
SAH97096	97096-4-9	51	6.26	4.51	21.08	58.47	0.64	0.11	0.11	8.50	0.13	0.12	0.01	0.19	0.00	100.13	0.5992
SAH97096	97096-8-1	58	7.60	0.41	23.56	57.64	0.39	0.40	0.33	5.90	0.05	0.00	0.14	0.23	0.02	96.66	0.5815
SAH97096	97096-8-2	59	4.29	2.88	16.73	64.60	0.63	0.38	0.06	7.12	0.40	0.04	0.01	0.38	0.00	97.52	0.5996
SAH97096	97096-8-3	60	4.38	0.34	20.70	65.18	0.41	0.38	0.15	7.29	0.09	0.11	0.00	0.25	0.08	99.36	0.5899
SAH97096	97096-8-4	61	8.72	0.53	24.67	57.03	0.21	0.33	0.56	5.32	0.00	0.04	0.05	0.12	0.04	97.62	0.5781
SAH97096	97096-9-1	69	6.07	1.04	28.94	51.95	0.01	0.19	0.19	10.06	0.03	0.02	0.00	0.65	0.14	99.28	0.5869
SAH97096	97096-10-1	72	4.33	2.34	20.59	61.16	0.59	0.29	0.25	6.63	0.17	0.18	0.00	0.24	0.00	96.78	0.5913
SAH97096	97096-10-6	77	5.86	1.08	19.03	58.46	1.41	0.49	0.25	5.70	0.12	0.12	0.00	4.37	0.14	97.04	0.5976
SAH97123	SA97123-CH21-1	63	6.89	1.21	27.04	61.78	0.89	0.30	2.04	0.33	0.09	0.00	0.00	0.01	0.00	100.59	0.5637
SAH97123	SA97123-CH21-5	67	14.63	0.49	26.25	56.58	1.11	2.00	1.57	0.52	0.06	0.00	0.00	0.24	0.00	103.45	0.5620
SAH97123	SA97123-CH21-8	70	13.16	0.46	27.15	58.99	1.60	0.46	1.92	0.45	0.04	0.00	0.00	0.06	0.00	104.30	0.5614
SAH97123	SA97123-CH20-1	75	9.33	4.27	23.73	60.27	1.78	1.21	1.67	0.49	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	103.09	0.5731

Tableau A.11.6 Récapitulatifs des analyses effectuées (en wt%) de la composition de la mésostase de divers chondres des météorites, Gra5229, QUE99177, PCA91082, EldJouf001, type CR, et basicité optique de la mésostase sans volatils, communication personnelle de G.Libourel

wt%		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O		Λ
gra95229-21-chd1	98	69.85	0.27	15.43	0.18	0.76	1.09	1.37	4.46	4.69	1.17	99.27	0.5212
gra95229-21-chd1	99	69.52	0.21	15.00	0.15	0.66	0.97	0.86	5.58	4.68	1.33	98.96	0.5226
gra95229-21-chd1	100	67.67	0.31	18.15	0.11	0.66	0.71	1.50	6.87	4.64	0.51	101.15	0.5304
gra95229-21-chd1	101	69.35	0.39	16.02	0.17	0.57	0.93	1.36	4.34	4.89	1.25	99.29	0.5208
que99177-70chd10	185	73.91	0.37	16.00	0.06	1.18	0.28	0.88	0.72	6.04	1.59	101.04	0.5072
que99177-70chd10	186	73.89	0.35	15.22	0.04	0.99	0.29	0.91	0.89	5.47	1.83	99.88	0.5066

que99177-70chd10	187	81.87	0.23	9.49	0.04	1.08	0.24	0.82	0.57	4.04	1.17	99.55	0.4981
que99177-70chd10	192	82.12	0.28	10.08	0.05	0.95	0.19	0.67	0.41	4.68	1.34	100.76	0.4974
que99177-70chd10	193	77.31	0.45	14.06	0.05	1.07	0.18	0.58	0.36	6.12	2.00	102.18	0.5023
que99177-70chd10	194	74.70	0.48	14.64	0.02	1.20	0.32	1.11	1.21	5.79	1.81	101.27	0.5079
que99177-70chd10	195	73.75	0.34	16.09	0.09	1.06	0.26	0.80	1.13	6.56	1.65	101.73	0.5080
que99177-70chd10	209	78.46	0.32	12.09	0.03	1.97	0.15	0.55	0.28	5.26	1.64	100.74	0.5017
que99177-70chd17	210	76.28	0.19	15.41	0.15	0.51	0.13	0.24	5.77	3.19	0.02	101.89	0.5169
GRA95229	76	62.47	0.59	18.90	0.38	0.65	1.31	2.50	8.78	4.40	0.15	100.13	0.5432
GRA95229	78	64.06	0.34	19.17	0.23	0.48	0.68	1.47	8.39	4.28	0.15	99.26	0.5371
GRA95229	85	61.58	0.58	18.20	0.55	1.07	1.20	2.95	9.26	3.43	0.12	98.94	0.5464
GRA95229	86	63.66	0.36	19.12	0.37	0.52	1.16	2.00	7.77	4.43	0.16	99.53	0.5378
pca91082	100	69.11	0.33	16.28	0.05	0.64	1.35	0.64	4.32	3.60	1.40	97.72	0.5205
pca91082	102	67.10	0.29	15.17	0.04	0.92	2.18	0.90	4.78	3.17	1.29	95.83	0.5252
pca91082	109	68.99	0.30	15.10	0.13	0.63	1.65	0.85	4.07	2.95	1.45	96.12	0.5200
pca91082	110	69.48	0.21	15.64	0.03	0.47	1.04	0.54	3.62	3.67	1.67	96.38	0.5164
pca91082	124	70.72	0.31	14.29	0.08	0.24	1.97	0.50	2.90	3.69	1.79	96.48	0.5141
pca91082	125	70.29	0.31	14.08	0.02	0.34	2.30	0.52	3.13	3.35	1.82	96.17	0.5159
pca91082	130	68.81	0.30	15.61	0.15	0.65	1.15	0.90	4.26	3.16	1.38	96.37	0.5201
pca91082	131	68.08	0.39	13.33	0.17	0.63	2.40	1.08	6.96	3.24	1.31	97.60	0.5300
pca91082	153	72.12	0.15	14.33	0.01	0.92	0.75	0.18	0.09	5.28	2.19	96.02	0.5029
pca91082	155	66.90	0.27	15.51	0.32	0.57	1.90	1.70	4.74	3.49	1.47	96.87	0.5257
pca91082	156	67.72	0.24	15.51	0.31	0.58	1.57	1.64	4.62	3.57	1.43	97.18	0.5240
pca91082	185	66.50	0.38	16.31	0.22	0.69	1.10	1.67	5.60	4.65	1.09	98.21	0.5275
pca91082	186	64.87	0.44	19.02	0.36	0.43	0.93	3.25	6.37	5.24	0.72	101.62	0.5350
pca91082	189	65.90	0.25	18.74	0.09	0.30	0.87	1.15	5.39	6.36	0.56	99.62	0.5264
pca91082	190	64.58	0.28	18.25	0.06	1.63	0.97	1.03	5.36	6.35	0.57	99.08	0.5297
pca91082	212	65.93	0.25	17.57	0.26	0.48	1.24	1.51	7.63	3.99	0.07	98.93	0.5340
pca91082	217	70.21	0.22	15.21	0.01	0.52	1.16	0.05	2.20	4.59	2.46	96.65	0.5107
pca91082	246	63.45	0.37	18.78	0.29	0.44	1.25	1.63	7.83	4.06	0.66	98.76	0.5372
pca91082	247	64.85	0.32	17.23	0.29	0.39	1.37	1.78	7.20	3.92	0.82	98.19	0.5339
pca91082	248	67.35	0.27	17.31	0.16	0.43	1.21	0.86	4.96	6.57	0.57	99.68	0.5237
pca91082	251	65.94	0.31	17.12	0.13	0.35	1.34	1.10	6.20	5.67	0.70	98.86	0.5286
El Djouf 001		67.02	0.30	17.41	0.21	0.69	1.12	1.89	6.00	4.14	1.00	99.79	0.5296
El Djouf 001		66.13	0.28	17.25	0.24	0.38	1.19	2.02	5.96	3.79	0.97	98.21	0.5296
El Djouf 001		68.04	0.49	16.66	0.27	0.38	1.51	2.15	6.12	3.12	1.01	99.74	0.5297
El Djouf 001		70.09	0.45	15.99	0.17	0.70	0.98	1.23	4.36	4.45	1.25	99.67	0.5206
El Djouf 001		68.71	0.27	15.74	0.14	0.94	1.32	1.18	4.91	3.59	1.15	97.94	0.5238
El Djouf 001		74.00	0.29	15.10	0.07	0.25	0.76	0.58	2.70	4.02	1.34	99.11	0.5104
El Djouf 001		66.88	0.19	16.14	0.19	0.50	1.86	1.35	4.87	4.54	1.54	98.06	0.5255
El Djouf 001		67.98	0.31	15.64	0.25	0.73	1.76	1.59	5.42	4.13	1.30	99.11	0.5270
El Djouf 001		69.60	0.21	16.20	0.15	0.65	1.71	0.73	3.67	4.86	1.33	99.10	0.5193
El Djouf 001		70.64	0.08	16.78	0.07	0.30	1.41	0.40	4.08	4.53	1.35	99.64	0.5182
El Djouf 001		68.60	0.28	16.79	0.20	0.60	1.61	1.02	4.98	4.24	1.24	99.55	0.5244
El Djouf 001		69.08	0.43	15.99	0.14	0.87	1.46	1.35	4.44	4.22	1.21	99.19	0.5231

ANNEXE 12 :

Récapitulatif des mesures réalisées sur les coefficients de partage du sodium boninite, océanite,et chondres de type I et II de la Semarkona (type LL3.0)

Tableau A.12.1 Récapitulatifs des analyses effectuées (en wt%) sur les charges expérimentales pour les détermination des DNa

	type	wt%	Na_2O	SiO_2	MgO	Al_2O_3	CaO	Total
ACMAS52-PO	VERRE	POINT	9.645	54.589	13.202	10.130	10.977	98.542
		POINT	9.622	55.288	11.625	10.942	10.622	98.099
		POINT	9.918	53.318	13.518	10.266	10.897	97.917
		POINT	9.283	53.497	14.526	9.848	10.860	98.014
	OLIVINE	POINT	0.016	42.631	56.303	0.041	0.377	99.368
		POINT	0.013	42.092	56.834	0.034	0.386	99.360
		POINT	0.015	41.855	55.700	0.049	0.347	97.966
		POINT	0.019	41.981	55.681	0.045	0.422	98.148
		POINT	0.014	41.717	56.047	0.063	0.305	98.147
		POINT	0.016	40.790	56.021	0.042	0.429	97.297
		POINT	0.014	41.464	55.828	0.048	0.289	97.643
ACMAS52-POP	VERRE	POINT	10.644	60.487	21.811	3.089	2.830	98.861
		POINT	11.005	60.922	20.848	3.234	3.047	99.057
		POINT	11.770	61.564	19.446	3.218	3.029	99.028
		POINT	10.887	60.551	21.157	3.041	2.917	98.552
		POINT	11.288	61.215	19.810	3.195	3.053	98.561
		POINT	11.485	62.292	19.031	3.319	2.832	98.958
	OLIVINE	POINT	0.026	41.980	57.121	0.022	0.144	99.292
		POINT	0.023	42.646	56.848	0.016	0.127	99.660
		POINT	0.016	42.342	57.369	0.010	0.100	99.837
		POINT	0.024	42.089	56.900	0.009	0.107	99.129
		POINT	0.026	42.331	56.411	0.013	0.124	98.905
		POINT	0.020	42.484	56.077	0.010	0.115	98.707
		POINT	0.019	42.768	56.351	0.012	0.114	99.265
ACMAS52-PP	VERRE	POINT	11.636	62.375	18.562	2.598	2.822	97.993
		POINT	11.448	61.948	19.442	2.528	2.600	97.966
		POINT	10.662	60.649	21.671	2.504	2.335	97.821
		POINT	10.484	60.556	21.275	2.457	2.389	97.161
		POINT	10.435	60.932	21.675	2.494	2.240	97.777
		POINT	11.055	60.438	21.638	2.538	2.272	97.941
	OLIVINE	POINT	0.010	42.250	57.311	0.008	0.089	99.668
		POINT	0.010	42.472	56.602	0.008	0.084	99.175
		POINT	0.010	41.994	57.406	0.007	0.093	99.511
		POINT	0.012	42.167	56.609	0.009	0.076	98.873
		POINT	0.012	42.172	57.540	0.009	0.088	99.823
		POINT	0.011	42.134	56.633	0.009	0.085	98.872
ACMAS13-PO	VERRE	POINT	17.293	48.923	16.763	8.547	8.542	100.085
		POINT	17.710	48.246	15.430	8.887	9.376	99.667
	OLIVINE	POINT	0.016	43.278	57.465	0.026	0.301	101.086
		POINT	0.018	42.697	57.295	0.016	0.568	100.595

		POINT	0.018	42.587	57.190	0.074	0.395	100.264
		POINT	0.019	43.286	56.643	0.039	0.482	100.517
		POINT	0.018	42.235	57.902	0.024	0.499	100.678
		PROFIL 1/10	0.019	42.153	56.853	0.079	0.593	99.697
		PROFIL 2/10	0.017	42.038	57.366	0.053	0.514	99.987
		PROFIL 3/10	0.017	42.177	57.767	0.035	0.553	100.550
		PROFIL 4/10	0.017	42.260	57.326	0.034	0.608	100.246
		PROFIL 5/10	0.016	41.992	57.341	0.042	0.545	99.936
		PROFIL 6/10	0.017	42.776	57.144	0.093	0.556	100.587
		PROFIL 7/10	0.016	42.945	57.535	0.005	0.501	101.003
		PROFIL 8/10	0.017	42.755	56.927	0.027	0.551	100.277
		PROFIL 9/10	0.017	42.146	58.048	0.003	0.597	100.811
ACMAS7-POP	VERRE	POINT	17.754	55.238	22.561	2.625	2.677	100.855
		POINT	17.893	55.981	21.464	2.963	2.601	100.903
		POINT	17.312	55.707	21.560	2.977	2.409	99.965
		POINT	17.674	55.360	21.031	2.925	2.743	99.733
		POINT	18.063	56.338	18.137	4.522	3.058	100.118
		POINT	16.618	55.264	22.503	2.713	2.420	99.518
		POINT	17.090	55.192	22.484	2.748	2.680	100.193
		POINT	17.117	56.482	15.581	5.588	5.594	100.362
		POINT	17.624	56.723	20.261	2.900	2.582	100.090
		POINT	17.138	56.352	21.086	2.902	2.312	99.790
		POINT	17.216	56.098	21.953	2.605	2.541	100.414
		POINT	16.435	54.922	24.006	2.638	2.386	100.387
		POINT	16.292	54.967	23.736	2.659	2.332	99.985
	OLIVINE	POINT	0.015	43.187	56.985	0.020	0.204	100.412
		POINT	0.015	43.100	57.461	0.017	0.278	100.870
		POINT	0.011	43.528	58.023	0.006	0.199	101.767
ACMAS7-MS4	VERRE	POINT	11.882	41.603	15.619	19.231	11.773	100.108
		POINT	11.289	41.454	16.191	18.870	11.296	99.099
		POINT	11.307	41.293	17.394	18.241	11.702	99.937
		POINT	12.907	39.424	13.762	20.246	12.884	99.222
		POINT	13.003	40.222	12.951	20.601	13.118	99.895
		POINT	12.095	41.384	15.462	18.610	12.337	99.888
		POINT	10.765	42.028	19.671	17.665	10.401	100.529
		POINT	10.504	42.021	19.722	17.802	10.311	100.362
		POINT	12.028	41.461	16.499	18.569	12.453	101.018
		POINT	11.370	41.556	19.088	18.015	11.379	101.438
	OLIVINE	POINT	0.014	42.497	57.351	0.256	0.819	100.936
		POINT	0.014	42.955	57.054	0.149	0.789	100.961
		POINT	0.014	42.853	57.084	0.266	0.842	101.059
		PROFIL 2/9	0.012	42.719	57.122	0.266	0.808	100.927
		PROFIL 3/9	0.013	43.133	57.048	0.194	0.821	101.209
		PROFIL 4/9	0.014	43.533	56.931	0.241	0.839	101.557
		PROFIL 5/9	0.013	42.711	57.323	0.198	0.844	101.089
		PROFIL 6/9	0.013	42.666	57.215	0.319	0.808	101.021

		PROFIL 7/9	0.012	43.512	56.470	0.199	0.817	101.010
		PROFIL 8/9	0.013	43.762	56.435	0.326	0.834	101.370
		PROFIL 9/9	0.012	43.302	55.669	0.260	0.853	100.096
ACMAS38-MAS7	VERRE	POINT	5.596	67.773	15.018		11.596	100.177
		POINT	5.458	67.885	14.343		11.704	99.588
	OLIVINE							
		POINT	0.007	42.885	55.678	0.064	0.026	98.660
		POINT	0.009	43.457	55.491	0.009	0.022	98.989
		PROFIL 1/8	0.008	43.251	57.361	0.019	0.000	100.639
		PROFIL 2/8	0.008	43.435	56.507	0.033	0.005	99.988
		PROFIL 3/8	0.007	43.212	56.946	0.070	0.031	100.267
		PROFIL 4/8	0.006	43.552	56.624	0.025	0.000	100.207
		PROFIL 5/8	0.007	43.215	56.497	0.020	0.017	99.756
		PROFIL 6/8	0.008	43.262	56.734	0.037	0.012	100.053
		PROFIL 7/8	0.007	43.431	56.940	0.017	0.025	100.421
		PROFIL 8/8	0.007	43.397	57.058	0.044	0.025	100.532

Tableau A.12.2 Récapitulatifs des analyses effectuées (en wt%) sur certains chondres de type PO, types I et II, de Semarkona ; sur les boninites ; sur les océanites, et basicité optique du liquide et mésostases sans volatils

		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	NiO	Total	Λ
CH2	MESOSTASE	55.52	0.52	21.29	0.28	0.35	0.05	4.11	15.44	1.41	0.07	0.00	99.04	0.57
TYPE I	MESOSTASE	53.85	0.55	13.24	0.59	0.60	0.21	21.03	11.11	0.32	0.02	0.00	101.52	0.59
	MESOSTASE	54.00	0.83	16.81	0.55	0.95	0.10	7.30	16.07	1.28	0.18	0.12	98.39	0.58
	MESOSTASE	55.78	0.42	22.12	0.27	0.20	0.11	3.36	15.20	1.10	0.02	0.16	98.89	0.57
	OLIVINE	40.95		0.15		0.83		54.60		0.01			96.54	
	OLIVINE	42.00	0.01	0.14				55.38	0.34	0.02			97.89	
	OLIVINE	41.98	0.02	0.22				55.94	0.40	0.01			98.57	
	OLIVINE	41.76	0.04	0.06		0.75		55.65	0.23	0.01			98.49	
	OLIVINE	42.07		0.22				55.00	0.28	0.00			97.57	
	OLIVINE	42.50		0.17	0.34	0.80	0.05	55.22	0.29	0.00	0.05	0.01	99.43	
	OLIVINE	42.16		0.04				54.77	0.22	0.00			97.19	
	OLIVINE	41.59		0.18				55.85	0.30	0.00			97.93	
CH7	MESOSTASE	45.60	1.20	25.97	0.28	0.41	0.00	5.26	19.05	0.25	0.00	0.02	98.35	0.59
Type I	MESOSTASE	46.12	1.23	25.67	0.26	0.35	0.03	5.21	19.28	0.33	0.00	0.09	98.94	0.59
	MESOSTASE	52.52	0.90	20.28	0.28	0.54	0.15	4.87	17.38	1.71	0.04	0.00	98.93	0.58
	OLIVINE	42.59	0.03	0.00	0.12	0.52	0.00	56.85	0.38	0.00	0.00	0.00	100.54	
	OLIVINE	42.55	0.01	0.26	0.15	0.56	0.19	56.59	0.50	0.01	0.00	0.00	100.85	
	OLIVINE	41.82	0.00	0.30	0.38	1.78	0.05	54.42	0.17	0.00	0.00	0.00	98.94	
	OLIVINE	41.76	0.00	0.20	0.11	0.77	0.00	55.93	0.34	0.00	0.00	0.00	99.13	
	OLIVINE	41.74	0.05	0.30	0.06	0.48	0.00	55.46	0.56	0.00	0.00	0.02	98.73	

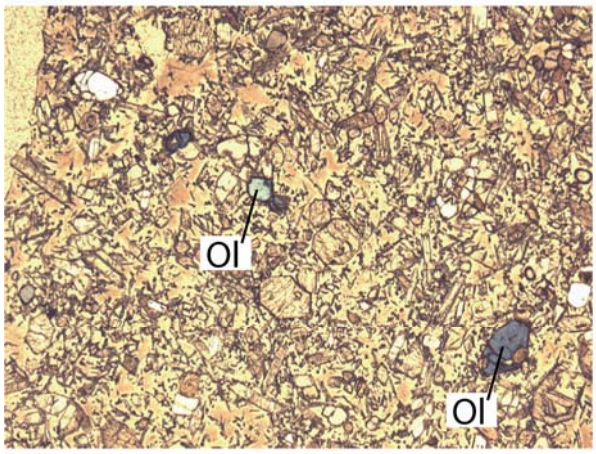
	OLIVINE	41.61	0.04	0.32	0.08	0.66	0.00	54.86	0.63	0.01	0.00	0.09	98.31	
CH37	MESOSTASE	57.55	0.82	17.79	0.45	0.66	0.66	5.63	14.51	0.99	0.04		99.42	0.57
TYPE I	MESOSTASE	57.96	0.87	16.77	0.61	0.74	0.61	4.92	15.22	0.94	0.02		98.88	0.57
	MESOSTASE	56.01	0.54	20.93	0.35	0.76	0.55	5.26	13.75	1.16	0.06		99.63	0.57
	OLIVINE	42.39	0.05	0.03	0.44	1.51	0.13	53.93	0.30	0.01	0.04	0.00	98.82	
	OLIVINE	42.46	0.00	0.11	0.41	1.76	0.02	52.92	0.30	0.01	0.00	0.00	98.00	
	OLIVINE	42.24	0.00	0.00	0.38	1.89	0.03	53.96	0.26	0.01	0.00	0.00	98.81	
	OLIVINE	42.40	0.01	0.04	0.41	1.63	0.03	53.28	0.23	0.00	0.04	0.00	98.07	
	OLIVINE	42.29	0.00	0.03	0.43	1.79	0.08	53.93	0.27	0.00	0.01	0.08	98.89	
	OLIVINE	42.45	0.00	0.02	0.42	1.63	0.09	53.54	0.32	0.00	0.00	0.03	98.50	
	OLIVINE	42.28	0.02	0.01	0.44	1.65	0.06	54.31	0.25	0.00	0.01	0.01	99.07	
	OLIVINE	42.54	0.03	0.05	0.39	1.93	0.02	53.84	0.22	0.00	0.01	0.05	99.07	
	OLIVINE	42.77	0.01	0.00	0.40	1.53	0.01	53.57	0.29	0.00	0.00	0.09	98.66	
	OLIVINE	42.21	0.02	0.03	0.40	1.54	0.00	53.19	0.30	0.00	0.00	0.09	97.78	
	OLIVINE	42.34	0.02	0.04	0.42	1.65	0.11	53.83	0.30	0.00	0.01	0.07	98.77	
	OLIVINE	42.84	0.00	0.01	0.43	1.62	0.03	53.97	0.29	0.00	0.01	0.09	99.31	
	OLIVINE	42.50	0.01	0.05	0.38	1.80	0.18	54.36	0.24	0.01	0.00	0.00	99.53	
	OLIVINE	42.71	0.04	0.00	0.47	1.69	0.17	53.75	0.25	0.00	0.00	0.00	99.10	
	OLIVINE	42.65	0.04	0.04	0.47	1.58	0.00	53.63	0.25	0.00	0.00	0.06	98.74	
	OLIVINE	42.58	0.01	0.02	0.42	1.92	0.23	53.33	0.25	0.00	0.00	0.00	98.77	
	OLIVINE	42.65	0.01	0.02	0.46	2.04	0.00	53.18	0.20	0.00	0.00	0.08	98.65	
	OLIVINE	42.37	0.00	0.02	0.41	2.40	0.06	53.23	0.14	0.01	0.01	0.00	98.65	
	OLIVINE	42.61	0.00	0.03	0.41	2.04	0.10	53.04	0.22	0.01	0.00	0.00	98.46	
	OLIVINE	42.53	0.01	0.04	0.36	1.95	0.03	53.83	0.21	0.01	0.00	0.02	98.99	
	OLIVINE	42.29	0.01	0.00	0.41	1.53	0.09	53.95	0.27	0.00	0.00	0.00	98.57	
	OLIVINE	41.58	0.02	0.00	0.51	1.92	0.20	53.93	0.23	0.00	0.01	0.00	98.39	
	OLIVINE	42.09	0.02	0.13	0.49	1.78	0.16	53.64	0.25	0.00	0.00	0.03	98.68	
	OLIVINE	42.15	0.00	0.04	0.45	1.41	0.26	53.49	0.23	0.00	0.00	0.00	98.02	
	OLIVINE	41.96	0.01	0.00	0.55	1.41	0.22	54.07	0.21	0.00	0.00	0.00	98.47	
CH43	MESOSTASE	57.50	0.53	18.67	0.24	0.13	0.04	5.38	15.51	0.25	0.01	0.01	98.51	0.57
Type I	MESOSTASE	56.44	0.52	19.14	0.31	0.08	0.00	5.59	16.13	0.25	0.00	0.05	98.77	0.57
	MESOSTASE	56.46	0.51	19.91	0.26	0.25	0.00	4.42	15.71	0.37	0.03	0.00	98.16	0.57
	OLIVINE	42.35	0.07	0.18	0.28	0.57	0.07	56.36	0.39	0.01	0.01	0.00	100.31	
	OLIVINE	42.62	0.09	0.27	0.16	0.46	0.00	56.23	0.49	0.01	0.05	0.09	100.50	
	OLIVINE	42.77	0.03	0.18	0.30	0.61	0.00	56.58	0.39	0.01	0.02	0.29	101.26	
CH121	MESOSTASE	56.45	0.58	20.30	0.26	2.93	0.88	3.65	11.80	2.16	0.13		99.37	0.56
TYPE I	MESOSTASE	56.53	0.59	18.83	0.21	3.54	0.87	4.16	11.96	2.55	0.17		99.66	0.57
	MESOSTASE	54.18	0.76	19.05	0.45	3.59	0.82	4.30	13.06	2.27	0.14	0.00	98.61	0.57
	MESOSTASE	53.94	0.66	18.87	0.38	3.68	0.91	4.44	12.53	2.94	0.21	0.00	98.55	0.57
	MESOSTASE	55.59	0.61	19.06	0.29	3.67	0.89	4.06	11.75	2.42	0.18	0.00	98.51	0.57
	MESOSTASE	54.40	0.74	19.01	0.35	3.14	0.75	3.86	13.03	2.46	0.17	0.10	97.99	0.57
	OLIVINE	41.32	0.01	0.07	0.83	4.95	0.61	53.07	0.21	0.02	0.00	0.00	101.13	
	OLIVINE	42.08	0.02	0.01	0.78	4.73	0.66	51.71	0.22	0.00	0.01	0.06	100.32	

	OLIVINE	41.91	0.00	0.07	0.93	5.08	1.14	52.04	0.23	0.00	0.02	0.02	101.42	
	OLIVINE	39.47		0.04		4.10		52.90	0.14	0.00			96.65	
	OLIVINE	39.55		0.00		4.04		53.63	0.12	0.01			97.35	
	OLIVINE	39.99		0.00		4.51		52.70	0.20	0.00			97.40	
CH123	MESOSTASE	57.09	0.58	19.41	0.42	0.38	0.34	5.64	14.09	1.27	0.07	0.02	99.54	0.57
TYPE I	MESOSTASE	56.11	0.62	19.47	0.40	0.45	0.29	5.77	13.83	1.16	0.02	0.09	98.20	0.57
	OLIVINE	42.46	0.02	0.00	0.33	0.54	0.18	55.81	0.21	0.00	0.01		99.57	0.63
	OLIVINE	42.53	0.03	0.17	0.21	0.51	0.00	56.24	0.38	0.00	0.01		100.09	
	OLIVINE	41.10	0.08	0.21		0.66		54.97	0.40	0.00			97.42	
	OLIVINE	41.06	0.05	0.17		0.63		54.66	0.41	0.00			96.98	
CH19	MESOSTASE	58.54	0.50	8.85	0.25	10.58	0.35	3.95	9.05	4.44	0.47	0.00	97.62	0.57
TYPE II	MESOSTASE	59.26	0.43	9.68	0.11	12.76	0.45	2.71	6.76	5.17	0.48	0.01	98.30	0.56
	MESOSTASE	53.04	0.36	7.62	0.08	12.98	0.57	3.88	10.00	4.81	0.46	0.00	98.77	0.58
	MESOSTASE	58.02	0.45	9.48	0.24	8.42	0.29	3.96	7.75	5.40	0.62	0.03	98.18	0.56
	OLIVINE	39.99	0.00	0.00	0.43	15.50	0.36	43.74	0.18	0.01	0.05	0.06	100.40	
	OLIVINE	39.64	0.00	0.06	0.39	14.98	0.25	44.86	0.10	0.01	0.00	0.00	100.31	
	OLIVINE	38.12	0.00	0.00	0.40	15.84	0.40	42.92	0.10	0.01	0.01	0.00	97.81	
	OLIVINE	39.31	0.00	0.01	0.43	16.24	0.36	43.90	0.13	0.01	0.00	0.10	100.53	
CH62	MESOSTASE	63.89	0.52	13.60	0.00	10.24	0.44	0.74	1.02	6.05	0.74	0.01	97.34	0.53
TYPE II	MESOSTASE	61.35	0.66	12.75	0.00	12.23	0.44	0.40	3.75	6.23	0.66	0.00	98.65	0.55
	OLIVINE	38.35	0.00	0.00	0.38	14.70	0.29	43.81	0.02	0.01	0.00	0.00	97.56	
	OLIVINE	39.04	0.00	0.00	0.32	14.75	0.27	44.70	0.07	0.01	0.01	0.00	99.24	
	OLIVINE	54.94	0.04	0.30	0.67	14.81	0.43	28.24	0.30	0.02	0.00	0.05	99.81	
	OLIVINE	54.94	0.04	0.30	0.67	14.81	0.43	28.24	0.30	0.02	0.00	0.05	99.81	
CH83	MESOSTASE	61.99	0.47	11.33	0.06	7.96	0.20	1.90	7.74	3.39	0.70	0.05	97.86	0.55
	OLIVINE	41.26	0.00	0.00	0.37	11.16	0.14	51.33	0.14	0.01	0.04	0.01	104.54	
	OLIVINE	39.86	0.01	0.04	0.31	11.46	0.13	50.92	0.11	0.01	0.00	0.04	102.94	
	OLIVINE	38.50	0.00	0.00	0.35	12.47	0.25	46.81	0.06	0.01	0.00	0.10	98.59	
	OLIVINE	39.47	0.02	0.00	0.39	13.13	0.22	47.31	0.14	0.01	0.00	0.03	100.70	
	OLIVINE	39.63	0.00	0.00	0.29	9.71	0.25	47.99	0.06	0.01	0.00	0.03	98.10	
	OLIVINE	39.09	0.00	0.02	0.27	10.50	0.21	47.60	0.05	0.01	0.00	0.00	97.83	
CH92	MESOSTASE	58.78	0.57	11.40	0.05	7.48	0.19	1.64	10.00	6.44	0.12	0.10	98.54	0.56
TYPE II	MESOSTASE	57.05	0.45	9.99	0.12	11.83	0.34	4.49	7.25	5.95	0.12	0.00	99.29	0.57
	MESOSTASE	58.76	0.54	11.98	0.15	5.96	0.05	2.50	9.60	6.45	0.14	0.00	97.92	0.55
	MESOSTASE	61.25	0.54	11.90	0.06	7.39	0.05	1.74	8.24	5.44	0.79	0.01	99.28	0.55
	MESOSTASE	56.53	0.53	11.13	0.23	10.45	0.15	1.74	7.84	6.64	0.20	0.07	97.11	0.56
	OLIVINE	39.69	0.00	0.01	0.23	11.34	0.31	47.48	0.03	0.01	0.00	0.04	99.15	
	OLIVINE	39.71	0.00	0.06	0.28	10.85	0.17	47.54	0.10	0.01	0.00	0.01	98.73	
	OLIVINE	38.47	0.02	0.00	0.34	13.43	0.20	44.93	0.10	0.01	0.02	0.00	97.53	
BONINITE	VERRE	64.39	0.37	15.69	0.00	3.81	0.07	0.54	3.58	2.37	1.42	0.00	92.36	

	VERRE	64.02	0.39	15.79	0.00	3.82	0.00	0.54	3.85	1.89	0.74	0.00	91.20
	VERRE	62.30	0.37	15.62	0.00	4.63	0.00	0.96	4.10	2.82	1.15	0.00	92.11
	VERRE	63.86	0.34	15.76	0.00	3.94	0.08	0.65	3.78	3.68	0.73	0.26	93.22
	VERRE	65.43	0.39	15.52	0.00	2.51	0.17	0.49	3.84	3.13	0.77	0.00	92.34
	VERRE	65.20	0.33	15.91	0.00	1.90	0.05	0.15	3.64	3.51	1.70	0.00	92.52
	VERRE	66.10	0.37	15.80	0.00	1.40	0.00	0.18	3.49	3.29	1.82	0.00	92.65
	OLIVINE	40.82	0.00	0.03	0.14	10.21	0.07	49.61	0.09	0.01	0.00	0.40	101.46
	OLIVINE	40.21	0.00	0.00	0.06	10.48	0.19	49.28	0.08	0.01	0.01	0.39	100.71
	OLIVINE	40.94	0.01	0.01	0.11	9.35	0.01	49.35	0.12	0.01	0.00	0.26	100.17
	OLIVINE	40.72	0.00	0.02	0.11	10.54	0.01	49.18	0.14	0.01	0.00	0.12	100.95
OCEANITE	VERRE	48.95	3.25	13.12	0.01	11.38	0.01	6.07	10.83	2.82	0.84	0.00	97.77
	OLIVINE	38.18	0.04	0.05	0.02	18.90	0.34	41.13	0.39	0.01	0.00	0.24	99.50
	OLIVINE	38.67	0.00	0.02	0.00	15.76	0.36	43.55	0.25	0.01	0.00	0.05	98.67
	OLIVINE	39.66	0.03	0.03	0.00	15.96	0.29	44.23	0.35	0.01	0.00	0.05	100.62
	OLIVINE	38.57	0.04	0.01	0.02	20.08	0.16	40.69	0.41	0.01	0.00	0.30	100.38
	OLIVINE	38.67	0.00	0.05	0.02	15.59	0.29	44.06	0.34	0.01	0.04	0.24	99.32
	OLIVINE	39.32	0.00	0.04	0.02	14.78	0.29	45.08	0.28	0.01	0.00	0.29	100.15
	OLIVINE	39.36	0.00	0.00	0.02	15.08	0.34	45.05	0.37	0.01	0.00	0.37	100.64
	OLIVINE	39.98	0.04	0.00	0.00	15.37	0.15	44.40	0.21	0.01	0.00	0.29	100.44
	OLIVINE	40.29	0.02	0.07	0.01	14.96	0.30	45.18	0.31	0.01	0.00	0.17	101.34
	OLIVINE	40.44	0.04	0.00	0.01	15.57	0.21	45.75	0.27	0.01	0.00	0.39	102.69

Planches photographiques
des
boninites, océanites,
et
chondres de type I et II de la Semarkona (type LL3.0)

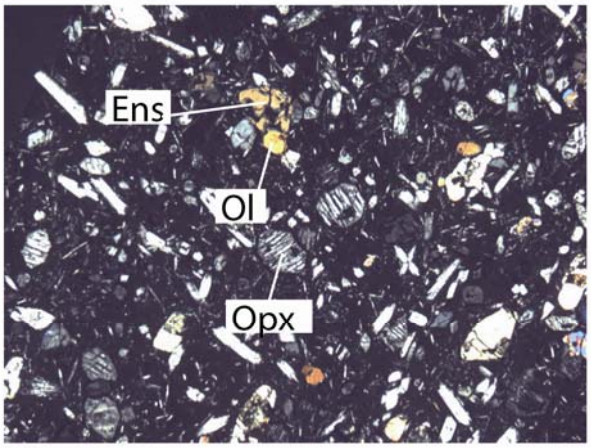
BONINITE



LN

a

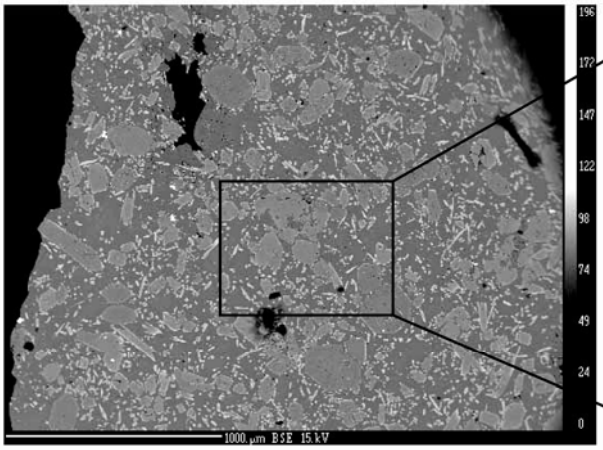
100 mm



LPA

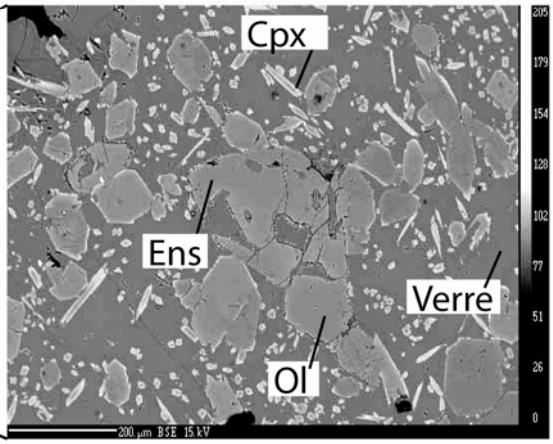
b

100 mm



MSE

c

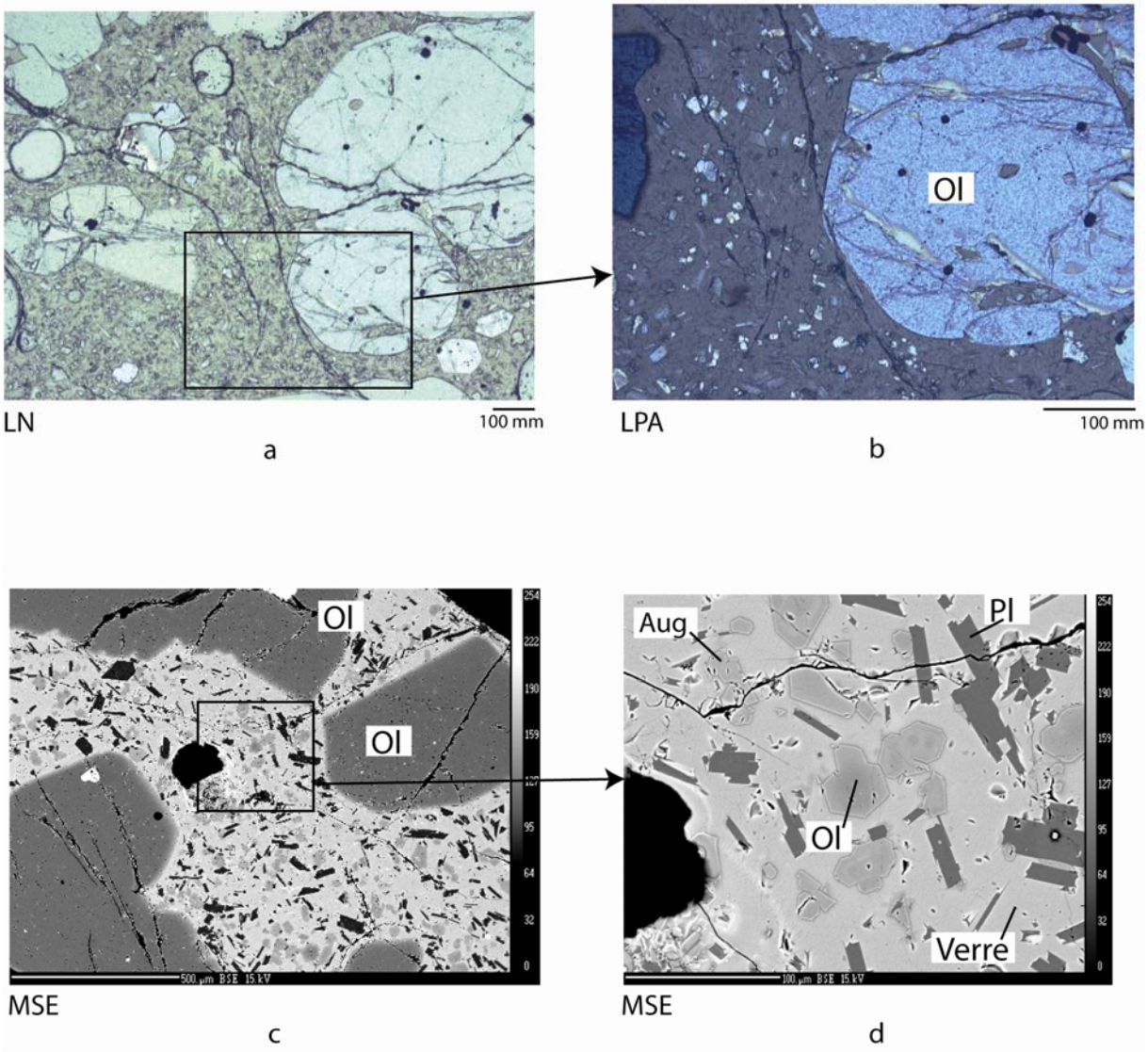


MSE

d

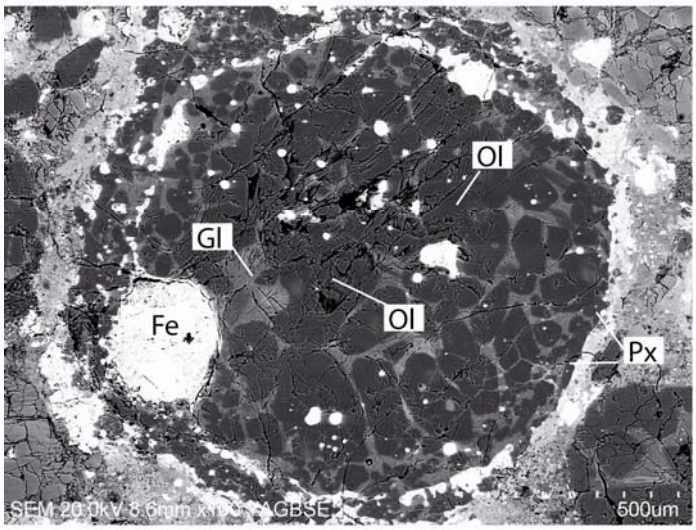
Texture microlitique, porphyrique; cristaux de taille moyenne d'olivines; de clinoenstatites, d'orthopyroxènes dans une matrice, avec des microlithes des clinopyroxènes et des spinelles chromifères, et un verre frais

OCEANITE



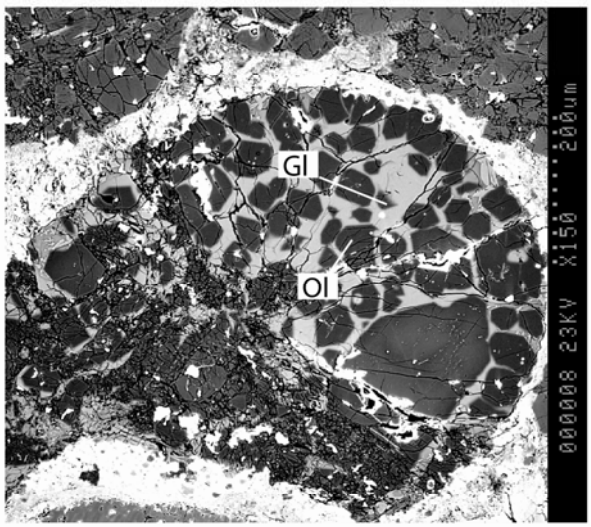
Texture microlitique porphyritique; olivines porphyriques, avec des inclusions, associées avec des mésocristaux d'olivines, de clinopyroxènes et de plagioclases dans une matrice, avec des microlithes d'olivines, des clinopyroxènes, des plagioclases, et des spinels chromifères, et une verre frais

Chondres type I, Semarkona



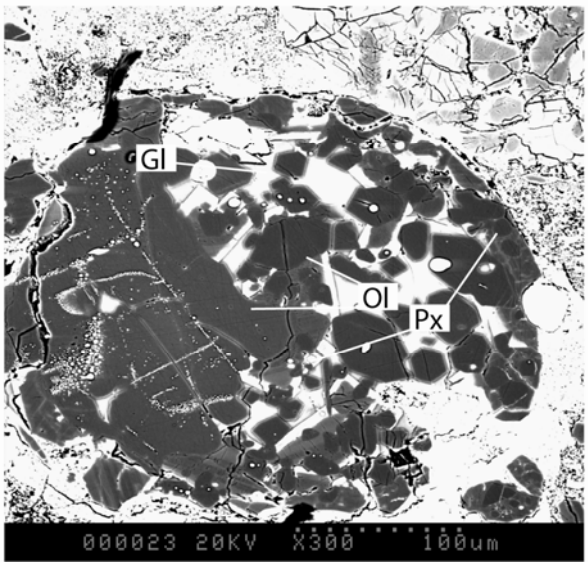
SEMARKONA - CH2

Chondre de type PO, composé essentiellement d'olivines et de verre. avec des pyroxènes en périphérie



SEMARKONA - CH7

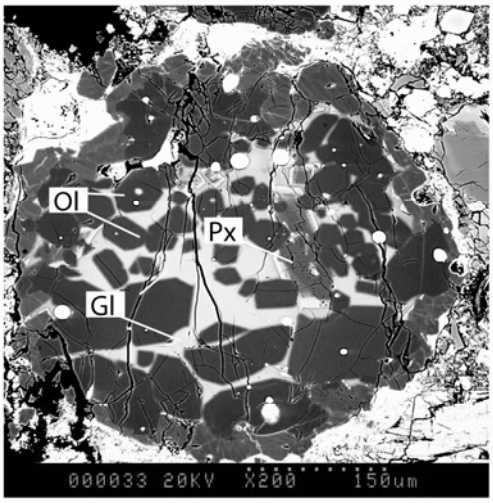
Chondre de type PO, composé essentiellement d'olivines et de verre. avec de petits pyroxènes dans la mésostase



SEMARKONA - CH37

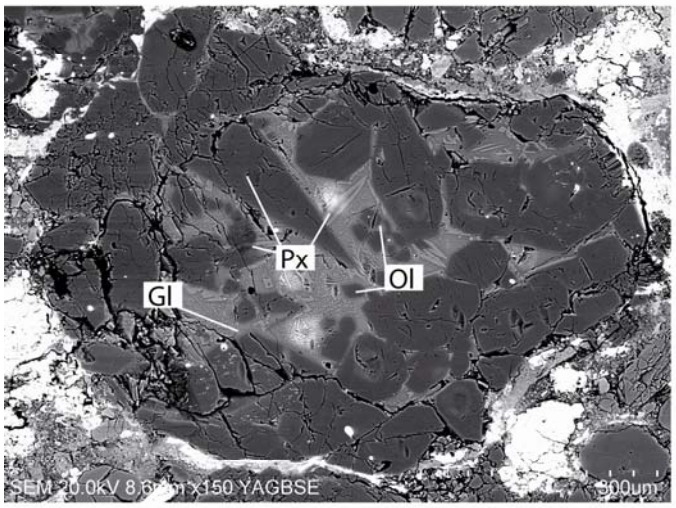
Chondre de type PO, composé essentiellement d'olivines et de verre. avec des pyroxènes en périphérie, et dans la mesostase

Chondres type I, Semarkona



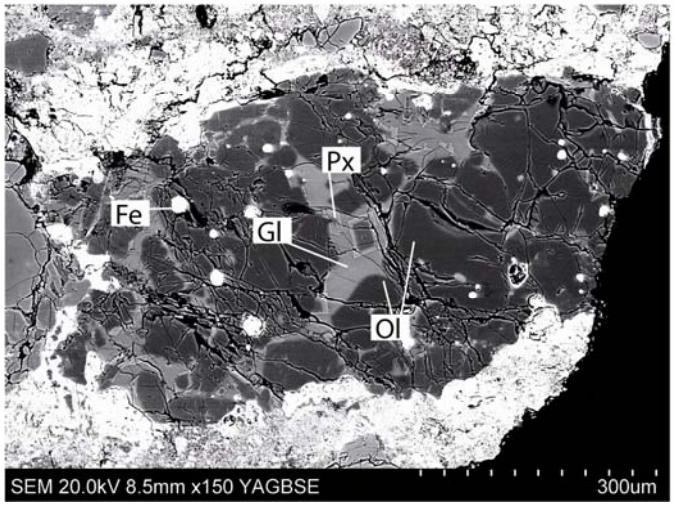
SEMARKONA - CH43

Chondre de type PO, composé essentiellement d'olivines et de verre. avec des pyroxènes en périphérie, et dans la mésostase



SEMARKONA - CH121

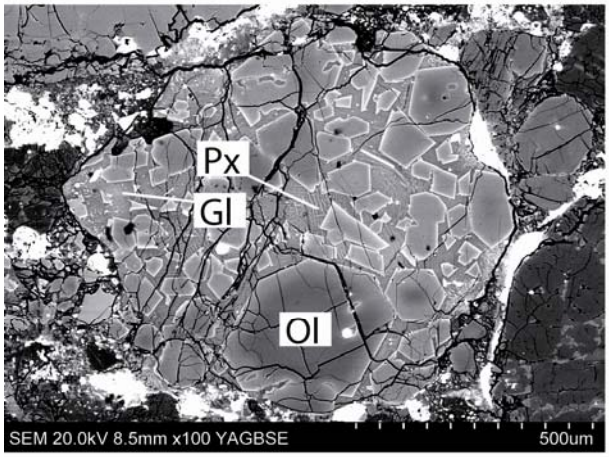
Chondre de type PP, composé essentiellement de pyroxènes et de verre. avec de petites olivines et pyroxènes et dans la mésostase



SEMARKONA - CH123

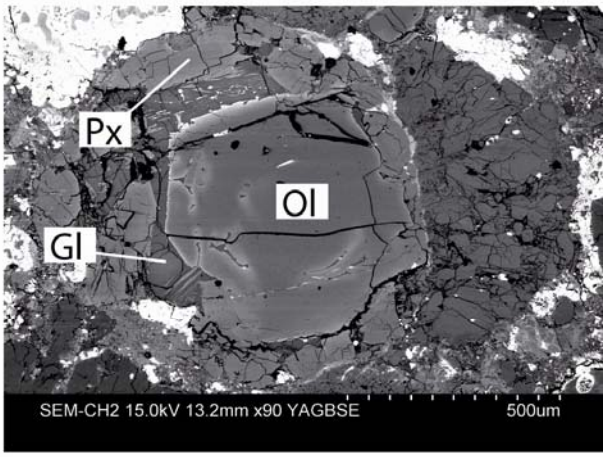
Chondre de type PO, composé essentiellement d'olivines et de verre. avec des pyroxènes en périphérie, et dans la mésostase

Chondres type II, Semarkona



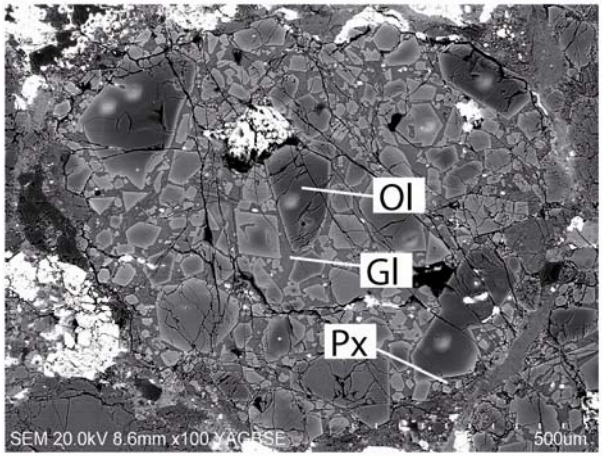
SEMARKONA - CH19

Chondre de type PO, composé essentiellement d'olivines et de verre. avec de petits pyroxènes dans la mesostase



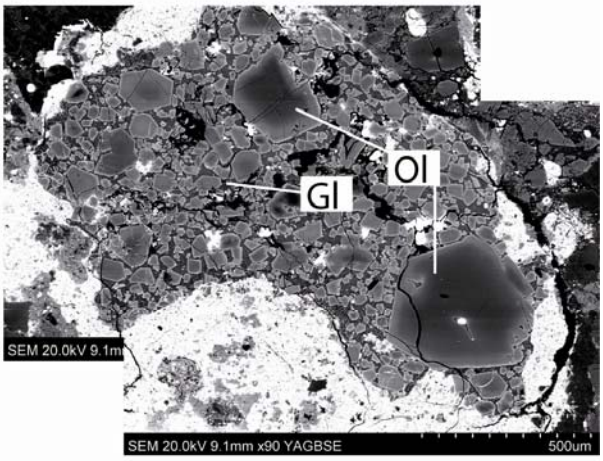
SEMARKONA - CH62

Chondre de type POP, composé essentiellement d'olivines et de verre. et de pyroxènes en périphérie



SEMARKONA - CH83

Chondre de type PO, composé essentiellement d'olivines et de verre. avec de petits pyroxènes dans la mesostase



SEMARKONA - CH92

Chondre de type PO, composé essentiellement d'olivines et de verre. avec de petits pyroxènes dans la mesostase

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Andreas PACK, Professeur, Universitat Gottingen, Germany
Monsieur Bruno SCAILLET, Directeur de Recherche, ISTO, Orléans

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur MATHIEU Romain

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Solubilité du sodium dans les silicates fondus"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Géosciences »**

Fait à Vandoeuvre, le 19 août 2009
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Les alcalins, généralement lithophiles à basse température, deviennent volatils à haute température et/ou sous des conditions réductrices. Il existe peu de données expérimentales sur les relations activité-composition dans les silicates fondus et aucun modèle thermodynamique ne permet de prédire leur comportement dans les liquides silicatés. Pour acquérir une base de données cohérente sur ces relations, nous avons développé un nouveau système expérimental permettant d'imposer et de contrôler, à haute température, une pression partielle de sodium sous des conditions d'oxydoréduction fixées. Une cellule thermochimique originale, simple de mise en œuvre et efficace a été conçue pour contraindre l'ensemble de ces paramètres thermodynamiques. Les résultats de cette étude montrent que les processus de condensation et de volatilisation du sodium dans les liquides silicatés du système $CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ peuvent être décrits par une équation simple de type : $Na_{(gaz)} + 1/2\ O_{2(gaz)} = Na_2O_{(liq)}$. Les données obtenues à l'équilibre sur des liquides de compositions différentes ont permis de dériver un modèle permettant de prédire la solubilité et les coefficients d'activité (aNa_2O et γNa_2O) dans un liquide silicaté du système $CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$, à différentes températures et différentes PNa, en fonction de la composition de ce dernier. Ce modèle est basé sur la détermination de la basicité optique du liquide sans sodium, c'est-à-dire suivant l'état de polymérisation du liquide et suivant ses interactions acide-base entre oxydes. Par ailleurs, ces travaux ont permis la détermination d'un nouveau type de diagramme de phase à isoPNa. Enfin cette étude a de nombreuses applications en cosmochimie, sidérurgie et magmatologie.

Mots clés: silicates fondus, sodium, solubilité, structure, composition, basicité optique, chondres, olivine, coefficient de partage.

Alkalis in molten silicates have a complex behaviour, changing from lithophile to volatile elements depending on temperature and/or reducing conditions. However, due to the lack of experimental data concerning activity/composition relationships, there is no thermodynamic model available to describe alkali solubility in silicate melts, and their partitioning between melts, minerals and gases. In order to tackle this issue, we have developed a new device for the determination of sodium oxide activity in silicate melts by equilibration of melts with gaseous environment of known Na partial pressure at high temperature and fixed oxygen fugacity (PO_2) following: $Na_{(gaz)} + 1/2\ O_{2(gaz)} = Na_2O_{(liq)}$. Using equilibrium data we have establish a model able to predict the sodium solubility and activity in silicate melt belonging $CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ system, at differents PNa and temperatures, as a function of optical basicity, i.e. melt composition. These results have allowed us to determine new type of phase diagram at isoPNa. Finally, this study have to many applications in cosmochemistry, steel and magmatic process.

Key words: silicate melts, sodium, solubility, structure, composition, optical basicity, chondrules, olivine, partition coefficient