Cinétique et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus Études expérimentales de verres nucléaires simplifiés et d'échantillons naturels

Benjamin Cochain

▶ **To cite this version:**

Benjamin Cochain. Cinétique et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus Études expérimentales de verres nucléaires simplifiés et d'échantillons naturels. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. ⟨NNT : 2009PA066625⟩. ⟨tel-00813321⟩

HAL Id: tel-00813321

https://theses.hal.science/tel-00813321v1

Submitted on 15 Apr 2013

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.

HAL Authorization

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité
Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par

M. COCHAIN Benjamin

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Cinétique et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus
Études expérimentales de verres nucléaires simplifiés et d'échantillons naturels

soutenue le 10 décembre 2009

devant le jury composé de :

M. GUILLOT Bertrand	Examinateur
M. HENDERSON Grant	Examinateur
M. LIBOUREL Guy	Rapporteur
M. MALKI Mohammed	Rapporteur
Mme NALINE Sandrine	Invitée
M. NEUVILLE Daniel	Co-directeur
M. PINET Olivier	Examinateur
M. RICHET Pascal	Co-directeur

Université Pierre & Marie Curie - Paris 6
Bureau d'accueil, inscription des doctorants et base de données
Esc G, 2ème étage
15 rue de l'école de médecine
75270-PARIS CEDEX 06

Tél. Secrétariat : 01 42 34 68 35
Fax : 01 42 34 68 40
Tél. pour les étudiants de A à EL : 01 42 34 69 54
Tél. pour les étudiants de EM à MON : 01 42 34 68 41
Tél. pour les étudiants de MOO à Z : 01 42 34 68 51
E-mail : scolarite.doctorat@upmc.fr

Table des matières

Introduction générale

Chapitre 1 - État de l'art : le verre et les phénomènes d'oxydoréduction

1.1 GÉNÉRALITÉS SUR L'ÉTAT VITREUX 1-2

1.1.1 L'ÉTAT VITREUX : DÉFINITION 1-2
1.2.2 LA TRANSITION VITREUSE 1-3
1.1.3 LA STRUCTURE DES VERRES D'OXYDES 1-5
a) Classement des oxydes 1-5
b) Le modèle du réseau aléatoire continu 1-5
c) Modèle moderne de la structure des verres 1-10
1.1.4 INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE SUR LA STRUCTURE DU VERRE 1-11
a) Les verres de borosilicates 1-11
b) Les verres d'aluminosilicates 1-15
c) Influence du fer et de son état redox 1-17

1.2 LES PHÉNOMÈNES D'OXYDORÉDUCTION DANS LES SILICATES FONDUS 1-23

1.2.1 GÉNÉRALITÉS 1-23
1.2.2 PROPRIÉTÉS ACIDO-BASIQUES 1-24
a) Comparaison solution aqueuse-silicate fondu 1-24
b) Acido-Basicité 1-26
1.2.3 ÉQUILIBRE REDOX AU SEIN DU SILICATE FONDU 1-28
a) Application des formules de Nernst aux silicates fondus 1-28
b) Paramètres influençant les réactions redox 1-29
1.2.4 EVALUATION ET MESURE DE L'ÉTAT RÉDOX D'UN SILICATE VITREUX OU FONDU 1-30
a) Méthode empirique des verriers 1-30
b) Les modèles de prédiction du rapport rédox du fer 1-31
c) Les méthodes expérimentales 1-32
1.2.6 CLASSIFICATION DES COUPLES REDOX ÉTABLIE PAR LE CEA 1-34
1.2.7 RELATION ENTRE ÉTAT RÉDOX ET PROPRIÉTÉS DU VERRE 1-36
a) La couleur 1-36
b) L'affinage 1-37
c) La viscosité 1-37
d) La nucléation et la cristallisation 1-39
e) Les propriétés magnétiques et électriques 1-39
f) Les propriétés thermiques 1-39
g) Les propriétés relatives au confinement des déchets nucléaires 1-39
h) Autres propriétés 1-41

1.3 ÉQUILIBRE RÉDOX ET MÉCANISMES RÉACTIONNELS 1-42

1.3.1 LA DIFFUSION : GÉNÉRALITÉS 1-42
a) La diffusion chimique 1-42
b) L'autodiffusion 1-44
1.3.2 DIFFUSION, PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ET VISCOSITÉ 1-44
a) Diffusion et viscosité 1-44
b) Diffusion et conductivité ionique 1-46
1.3.3 DIFFUSION DES DIFFÉRENTES ESPÈCES 1-46
a) Diffusion des formateurs de réseau 1-48
b) Diffusion des modificateurs de réseau 1-50
c) Diffusion de l'oxygène 1-54
d) Diffusion des éléments multivalents 1-58
1.3.4 LES MÉCANISMES RÉACTIONNELS, ÉTAPES LIMITANTES DE LA RÉACTION RÉDOX 1-59
a) La diffusion de l'oxygène 1-60

b) La diffusion de cations modificateurs de réseau et le mécanisme rédox associé 1-62
1.3.5 MÉCANISMES DE RÉDUCTION 1-63
1.3.6 APPORT DES ÉTUDES CINÉTIQUES À LA COMPRÉHENSION DES MÉCANISMES RÉACTIONNELS 1-64
a) Influence de la température 1-66
b) Influence de la composition 1-67

1.4 CONCLUSION DE L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE 1-69

1.4.1 CONCLUSION DE L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE 1-69
1.4.2 STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE : CHOIX DES COMPOSITIONS 1-70
a) Choix du couple Fe^{2+}/Fe^{3+} 1-71
b) Simplification du verre nucléaire R7/T7 1-71
c) Influence du bore et de l'aluminium 1-72
d) Vers des compositions plus complexes 1-71

1.5 RÉFÉRENCES 1-74

Chapitre 2 - Méthodes expérimentales

2.1 COMPOSITIONS ET CHOIX DES TECHNIQUES UTILISÉES 2-1

2.1.1 COMPOSITIONS 2-1
2.1.2 TECHNIQUES ANALYTIQUES UTILISÉES 2-3

2.2 SYNTHÈSE DES VERRES 2-3

2.2.1 COMPOSITIONS SANS FER 2-3
2.2.2 AJOUT DE FER ET ÉTAT RÉDOX 2-5
2.2.3 MICROSONDE ÉLECTRONIQUE ET MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE 2-6
a) La microsonde électronique 2-6
b) La microscopie électronique à balayage (MEB) 2-11

2.3 CARACTÉRISATION DES DES SILICATES VITREUX ET FONDUS 2-12

2.3.1 MESURE DE DENSITÉ 2-12
2.3.2 MESURE DE VISCOSITÉ : MOBILITÉ DES ESPÈCES ET POLYMÉRISATION 2-12
a) Mesure de viscosité à basse température : la machine de fluage 2-13
b) Mesure de viscosité à haute température : le dispositif de Couette 2-14
c) Mesure de la température de transition vitreuse par calorimétrie différentielle à balayage 2-16

2.4 MESURE DU RAPPORT RÉDOX 2-17

2.4.1 DÉTERMINATION DE L'ÉTAT RÉDOX DES ÉCHANTILLONS VITREUX 2-17
a) Analyse chimique par voie humide 2-17
b) La spectroscopie Mössbauer 2-19

2.5 CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES SILICATES VITREUX ET FONDUS 2-23

2.5.1 LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X 2-24
a) Interactions rayonnement-matière et absorption des rayons X 2-24
b) Dispositifs, techniques expérimentales et lignes de lumières 2-26
2.5.2 XANES AU SEUIL K DU BORE ET ENVIRONNEMENT LOCAL DU BORE 2-30
a) Généralités 2-30
b) Dispositif expérimental, protocole d'expérience et d'analyse des résultats 2-30
2.5.3 LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X AU SEUIL K DU FER 2-32
a) Généralités 2-32
b) États d'oxydation du fer 2-32
c) Coordinence du fer et symétrie de son site 2-33
d) Méthodes de détermination de l'état rédox et de la coordinence du fer 2-34
e) Fe-K edge XANES, lignes de lumières utilisées et applications 2-35
f) Traitement des spectres XANES au seuil K du fer 2-37

2.6 LA SPECTROSCOPIE RAMAN 2-45

2.6.1 PRINCIPE 2-46
2.6.2 INSTRUMENTATION ET ACQUISITION D'UN SPECTRE 2-48

a) Dispositif 2-48
b) Acquisition 2-49
c) Normalisation des spectres Raman 2-49
2.6.3 SPECTRES RAMAN DE SILICATES AMORPHES ET DÉTERMINATION DU RAPPORT RÉDOX 2-50
a) Structure des alumino-borosilicates amorphes 2-51
b) Spectroscopie Raman et fer dans les silicates vitreux 2-52
c) Déconvolution des spectres Raman 2-54

2.7 SUIVI CINÉTIQUE DE L'ÉTAT RÉDOX 2-57

2.7.1 COMPARAISON DES MÉTHODES D'ESTIMATION DE L'ÉTAT RÉDOX À TEMPÉRATURE AMBIANTE 2-57
2.7.2 SUIVI CINÉTIQUE DU RAPPORT RÉDOX $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 2-58
a) Four à fil chauffant 2-58
b) Suivi cinétique du rédox par spectroscopie XANES 2-59
c) Suivi cinétique du rédox par spectroscopie Raman 2-60
d) Comparaison des cinétiques enregistrées par spectroscopie XANES et Raman 2-60

2.8 RÉFÉRENCES 2-62

Chapitre 3 - Borosilicates de sodium et fer : propriétés, structure, cinétique et mécanismes d'oxydation du fer

3.1 PROPRIÉTÉS DES BOROSILICATES DE SODIUM ET FER 3-2

3.1.1 DENSITÉ ET VOLUME MOLAIRE 3-2
a) Effet du bore 3-2
b) Effet du fer 3-3
3.1.2 TEMPÉRATURES DE LIQUIDUS 3-4
a) Influence du bore 3-4
b) Influence du fer 3-4
3.1.3 VISCOSITÉ ET TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE 3-5
a) Viscosité des borosilicates fondus 3-5
b) Effet du bore 3-6
c) Effet du fer 3-8
d) Viscosité, température de transition vitreuse et état rédox du fer 3-9
e) Coefficient de diffusion de l'oxygène ionique 3-10
3.1.4 CONCLUSION 3-13
a) Effet du bore 3-13
b) Effet du fer 3-13

3.2 STRUCTURE DES BOROSILICATES DE SODIUM ET FER 3-14

3.2.1 RÉSUMÉ DE LA PUBLICATION 3-14
a) Quantification des unités BO_4 par spectroscopie XANES 3-14
b) Spectroscopie Raman : structure des borosilicates et quantification des unités BO_4 3-15
c) Discussion des résultats et interprétation 3-16
3.2.2 MANUSCRIT 3-17
3.2.2 APPORT DE L'ÉTUDE STRUCTURALE AU CONFINEMENT DES DÉCHETS NUCLÉAIRES 3-40

3.3 CINÉTIQUE D'OXYDATION DU FER DANS LES BOROSILICATES DE SODIUM FONDUS 3-41

3.3.1 VARIATION THÉORIQUE DU RAPPORT RÉDOX 3-41
3.3.2 CINÉTIQUE DES RÉACTIONS D'OXYDATION 3-43
a) Expériences cinétiques à haute température 3-43
b) Expériences cinétiques près de Tg 3-47
3.3.3 INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS CINÉTIQUES 3-55
a) Mise en évidence de lois paraboliques 3-55
b) Variations des temps caractéristiques 3-56
c) Coefficient de diffusivités rédox 3-59
3.3.4) INFLUENCE DE LA COMPOSITION SUR LES CINÉTIQUES D'OXYDATION DU FER 3-61
a) Effet du bore 3-60
b) Effet du fer 3-70
3.3.5 ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE LOCALE DU FER AVEC LES CINÉTIQUES D'OXYDATION 3-73

a) Conditions initiales 3-73
b) Evolution de la coordinence du fer au cours des cinétiques 3-74
3.3.6 Conclusion sur les cinétiques d'oxydation du fer dans les borosilicates de sodium fondus . 3-76
3.4 CONCLUSION DU CHAPITRE 3-77
3.5 RÉFÉRENCES 3-78

Chapitre 4 - Aluminosilicates de sodium et fer : cinétique et mécanismes d'oxydoréduction du fer

4.1 CARACTÉRISATION DES ALUMINOSILICATES DE SODIUM ET FER 4-2
4.1.1 Températures de liquidus 4-2
4.1.2 Viscosité et température de transition vitreuse 4-3
a) Viscosité des aluminosilicates de sodium et fer fondus 4-3
b) Influence de l'aluminium 4-5
c) Influence du fer 4-7
d) Coefficient de diffusion de l'oxygène ionique 4-8
4.1.3 Conclusion 4-11
4.2 CINÉTIQUE D'OXYDORÉDUCTION DU FER DANS LES ALUMINOSILICATES FONDUS 4-12
4.2.1 Variation théorique du rapport rédox 4-12
4.2.2 Cinétiques et mécanismes des réactions d'oxydoréduction 4-13
a) Evolution des spectres en fonction de la température 4-13
b) Expériences cinétiques près de Tg et cristallisation 4-14
c) Expériences cinétiques à haute température 4-17
4.2.3 Interprétation des résultats cinétiques des réactions rédox à haute température 4-19
a) Lois paraboliques 4-19
b) Diffusivité rédox 4-19
4.3 ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE LOCALE DU FER EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA TEMPÉRATURE 4-25
4.3.1 Conditions initiales 4-25
a) Spectroscopie XANES 4-25
b) Spectroscopie Mössbauer 4-26
4.3.2 Évolution de la coordinence du fer en température 4-27
a) Pour la composition NS2F5 sans aluminium 4-27
b) Pour la composition NAF67.10.5 4-27
c) Pour la composition NAF67.18.5 4-28
d) Conclusion sur l'évolution de la coordinence du fer en température dans les aluminosilicates de sodium et fer 4-29
4.4 CONCLUSION DU CHAPITRE 4-30
4.5 RÉFÉRENCES 4-31

Chapitre 5 - Réflexions et conclusions sur les mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus

5.1 VERS LES SILICATES FONDUS D'INTÉRÊT NUCLÉAIRE 5-2
5.1.1 Comparaison des diffusivités rédox à haute température : borosilicates vs aluminosilicates 5-2
5.1.2 Rôle du sodium 5-4
5.1.3 Composition d'aluminoborosilicate de sodium 5-5
5.1.4 Diffusivité rédox et Tg: comparaison avec l'étude de Magnien et al. [2008] 5-7
a) À haute température 5-10

b) À basse température....5-11

5.2 VERS DES SYSTÈMES NATURELS PLUS COMPLEXES 5-12

5.2.1 DESCRIPTION DES COMPOSITIONS....5-13
5.2.2 CARACTÉRISTIQUES DES COMPOSITIONS....5-14
5.2.3 SUIVI CINÉTIQUE DE L'ÉTAT RÉDOX....5-15
5.2.4 DIFFUSIVITÉS RÉDOX....5-16
a) Comparaison avec les données de la littérature....5-16
b) Comparaison des diffusivités rédox en fonction de la composition à haute température....5-18
c) Comparaison des diffusivités rédox avec les diffusivités des différentes espèces dans le silicate fondu....5-19
5.2.6 PERSPECTIVES GÉOCHIMIQUES....5-21

5.3 CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES 5-22

5.4 RÉFÉRENCES....5-25

Annexes

Introduction générale

Introduction

Les verres et les silicates fondus constituent un ensemble extrêmement diversifié à la fois d'un point de vue industriel et géologique. Parmi les systèmes industriels, les verres de confinement des déchets nucléaires sont d'une importance considérable. En effet, la France a choisi, dans le cadre de la loi de 1991, de stocker les déchets radioactifs à vie longue dans un verre de type borosilicaté. L'étude du stockage et de l'inertage des produits de fission dans une matrice de verre constitue alors un enjeu majeur de ce siècle. Du point de vue des Sciences de la Terre, l'étude des silicates fondus naturels que sont les magmas est indispensable à la compréhension de l'histoire et de l'évolution géodynamique de la Terre. Il est donc nécessaire d'analyser précisément les facteurs influant sur les propriétés et la structure des silicates fondus parmi lesquelles la composition joue un rôle primordial [Mysen et Richet, 2005].

En particulier, la présence des éléments de transition dans les silicates fondus soulève des questions essentielles car leur position structurale dépend de leur valence qui varie elle-même selon les paramètres intensifs imposés (température, pression, composition et fugacité d'oxygène). Dans les silicates fondus industriels ou naturels, le fer est l'élément de transition le plus répandu. Une bonne connaissance de ses équilibres est donc importante aussi bien pour optimiser industriellement les procédés de fabrication et les propriétés des verres comportant des éléments multivalents que pour comprendre l'évolution chimique et structurale des magmas (formation et cristallisation). C'est dans cette double perspective industrielle et géochimique que s'inscrit notre travail de recherche.

Contexte industriel et nucléaire

Les phénomènes d'oxydoréduction concernent aussi bien l'élaboration du verre que ses propriétés, ce dont les verriers se soucient depuis longtemps. La maîtrise de l'état rédox permet, par exemple, de contrôler la couleur des verres et leur affinage, opération qui consiste à faire disparaître les bulles issues de la décomposition des matières premières. Réciproquement, la coloration du verre par les éléments multivalents qu'il contient est influencée par le procédé de vitrification [Chopinet et al., 2002]. Suivant l'état d'oxydation du fer dans le verre, la couleur de ce dernier évolue du bleu vers le jaune en passant par le vert. Une bonne connaissance des mécanismes rédox est donc indispensable au contrôle des propriétés et des procédés de fabrication du verre.

En particulier, la maîtrise de l'état rédox des verres est une voie d'optimisation importante en ce qui concerne l'élaboration de matrices de confinement des déchets nucléaires, les verres présentant des propriétés structurales intéressantes de ce point de vue. Le traitement des combustibles usés consiste d'abord en une séparation des éléments valorisables, tels que l'uranium ou le plutonium, des déchets ultimes (produits de fission, actinides mineurs). Les

déchets de haute activité sont ensuite incorporés dans une matrice vitreuse en vue d'un stockage ultérieur.

Le choix du verre pour confiner durablement les déchets nucléaires vient de la capacité du réseau vitreux à incorporer une très large variété d'espèces chimiques. Sa structure désordonnée permet non seulement l'incorporation à l'échelle atomique de la quasi-totalité des éléments contenus dans la solution de produits de fission, mais elle est capable de s'adapter aux différences de composition de cette dernière (fluctuation selon le combustible usagé). Les verres de stockage présentent aussi une bonne homogénéité, une bonne stabilité chimique, et une bonne stabilité thermique afin de se prémunir en particulier des risques de formation de cristaux au cours du refroidissement du verre fondu dans les conteneurs après coulée.

Lorsque les études sur l'oxydoréduction débutent au CEA, la vitrification des produits de fission est déjà réalisée à l'échelle industrielle depuis une quinzaine d'années. Les compositions de verre privilégiées pour atteindre les qualités requises de confinement sont les verres d'oxyde, plus particulièrement les verres de borosilicates. Parmi les éléments chimiques à confiner, certains, tels que fer, cérium, ruthénium, manganèse, chrome et nickel [Pinet et Di Nardo, 2000; Pinet, 2005], pourraient être stabilisés dans le verre sous divers états d'oxydation suivant les conditions d'élaborations oxydantes ou réductrices. Or, l'état rédox des éléments multivalents peut modifier significativement les propriétés rhéologiques du liquide, le taux d'incorporation des éléments à confiner et les propriétés de durabilité chimique du verre final qui sont des paramètres dont la maîtrise est indispensable pour la vitrification des déchets nucléaires.

Les études menées sur la vitrification des déchets au CEA Marcoule ont permis de montrer l'intérêt que pouvait constituer l'optimisation et le contrôle de l'état rédox des verres vis à vis de la durabilité chimique et de la solubilité de certains déchets dans le verre. En effet, une corrélation peut être établie entre l'état d'oxydation des éléments à confiner et des phénomènes de séparation de phases, de cristallisation ou de volatilisation observés au cours de l'élaboration [Lopez, 2002; Pinet, 2005].

L'influence de l'état rédox sur les propriétés des verres de confinement des déchets nucléaires illustrent l'intérêt d'une meilleure connaissance des phénomènes rédox pour optimiser à la fois le procédé de vitrification et le conditionnement des déchets.

Contexte géochimique

Les propriétés physiques des magmas ont joué un rôle essentiel lors de la plupart des étapes de formation de la Terre et soulèvent encore aujourd'hui de nombreuses questions. A-t-il existé un océan magmatique peu après l'accrétion de la Terre ? Comment les déplacements de magmas contrôlent-ils les transferts de matières ? Pour répondre à ces questions, il est nécessaire de bien connaître la manière dont les propriétés et la structure des magmas dépendent de leur température, de leur pression et de leur compositions chimique. L'étude des cinétiques et des mécanismes rédox est une des multiples approches pour tenter de répondre à ces questions.

En particulier, de nombreux éléments de transition sont présents en plus ou moins grande quantité, dans les magmas (Mn, Co, Ni, Cu, Fe....). Le fer est un élément important car son abondance dans les silicates fondus lui fait jouer un rôle non négligeable tant au niveau des propriétés que de la structure des systèmes magmatiques et des minéraux.

De manière générale, la viscosité des liquides de silicates diminue quand la teneur en fer augmente. Élément de transition, le fer est présent sous forme réduite Fe^{2+} ou oxydée Fe^{3+}. On considère généralement que Fe^{3+} est un formateur de réseau, comme Al^{3+} et Si^{4+}, tandis que Fe^{2+} est un modificateur de réseau analogue à d'autres cations divalents tels que Ca^{2+}. Le fer possède alors une influence sur les propriétés rhéologiques et thermodynamiques des magmas en fonction de sa teneur mais aussi de son état rédox. En outre, les phénomènes de cristallisation dépendent aussi de la position structurale du fer, donc de son état rédox.

Démarche scientifique

Les phénomènes rédox en général, et plus particulièrement ceux liés au fer, ont ainsi depuis longtemps retenu l'attention des verriers et des géochimistes. Les verriers ont développé des techniques empiriques de maîtrise du rédox sur une mesure du pouvoir oxydant ou réducteur de chacune des matières premières [Simpson et Myers, 1978]. En Sciences de la Terre, des modèles thermodynamiques empiriques ont été établis afin de prédire les variations du rapport rédox en fonction de la fugacité en oxygène, la température et la composition chimique du silicate [Fudali et al., 1965; Sack et al., 1980 ; Kilinc et al., 1983; Kress et Carmichael, 1988; 1991]. De nombreuses études recensent les paramètres influençant les équilibres rédox ainsi que les propriétés physiques et structurales dépendantes du rédox [Mysen et al., 1984; Schreiber et al., 1986 ; Dingwell et Virgo 1987; Pinet et Di Nardo, 2000; Galoisy et al., 2001; Wilke et al., 2001 ; Magnien et al., 2008].

Malgré la mise en évidence des paramètres les plus influents et la détermination des méthodes permettant le contrôle de l'état rédox, les mécanismes réactionnels des réactions d'oxydoréduction restent encore méconnus. Trois théories ont été proposées. Selon Goldman et Gupta [1983] et Schreiber [1986], les diffusions de l'oxygène, sous forme moléculaire ou ionique, sont considérées comme les mécanismes gérant les processus d'oxydoréduction. Un troisième mécanisme impliquant la migration des cations modificateurs de réseau a également été mis en évidence [Barton et al., 1992; Cooper et al, 1996]. Des travaux plus récents sur le rédox du fer [Magnien et al, 2008] ont permis de confirmer l'existence de ce dernier mécanisme mais également de définir les domaines de prédominance des différents mécanismes en fonction de la température.

Les études cinétiques de l'évolution du rapport rédox menées jusqu'à présent [Magnien et al. 2008] ont surtout concerné des compositions de silicates de fer présentant des taux importants en cations divalents et peu d'alcalins. De plus, ces compositions ne contiennent ni bore ni aluminium, éléments chimiques pourtant présents dans de nombreux systèmes silicatés

industriels et naturels. L'objet de cette étude est donc de remédier à ce manque en étudiant des compositions de borosilicate et aluminosilicate de sodium. Le bore et l'aluminium peuvent être présents dans le silicate vitreux ou fondu sous différentes coordinences et influer sur les cinétiques rédox, voire sur les mécanismes rédox. Outre l'effet d'un autre formateur de réseau sur la polymérisation ou sur le comportement diffusif général du silicate fondu, il existe une compétition, entre Fe^{3+} et B^{3+} et/ou Al^{3+} dans l'établissement des liens avec les alcalins ou alcalino-terreux afin d'assurer la compensation de charge en coordinence tétraédrique. Pour répondre à cette problématique, nous avons observé les effets du taux d'alcalins et de fer sur les cinétiques rédox dans des borosilicates et des aluminosilicates fondus.

La comparaison des résultats obtenus avec ceux des études précédentes de cinétiques rédox nous a ensuite permis de décrire les mécanismes d'oxydoréduction dans des compositions naturelles ou s'approchant des compositions nucléaires d'aluminoborosilicates. Cet ensemble de résultats, outre son apport à la compréhension fondamentale des cinétiques et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus, est également utile pour définir les paramètres à contrôler afin d'optimiser les procédés de vitrification des verres de stockage.

Le manuscrit compte cinq chapitres.

Le contexte de cette étude est présenté en détail dans un chapitre introductif. Une description de l'état vitreux et de la structure générale des verres est suivie par un état de l'art sur les phénomènes d'oxydoréduction dans les silicates fondus ainsi que sur les paramètres qui les affectent et les propriétés qui en dépendent. Ensuite, une étude bibliographique de la diffusion des différentes espèces dans les silicates fondus introduit la description des mécanismes diffusionels gouvernant les équilibres rédox. À la lumière de cette étude bibliographique, la stratégie expérimentale adoptée pour répondre au mieux aux objectifs fixés est expliquée. Elle décrit notamment le choix des systèmes de verre étudiés.

Les techniques expérimentales utilisées dans cette thèse sont décrites dans un second chapitre. Ces techniques concernent la synthèse des verres et leurs caractérisations (densité, viscosité, état rédox). Les spectroscopies Raman et XANES au seuil K du fer, qui permettent le suivi des cinétiques d'oxydoréduction y sont aussi présentées. Une partie importante de ce chapitre est notamment consacrée à l'explication des protocoles de calibration développés pour déterminer l'état rédox et la coordinence du fer à partir de ces techniques spectroscopiques.

Le troisième chapitre est consacré à une étude des borosilicates de sodium et fer. Leurs propriétés physiques pertinentes à notre étude y sont décrites. Nous présentons ensuite une analyse détaillée de la structure des verres de borosilicates de sodium et fer sous forme d'un article en anglais avant de décrire l'influence de la substitution bore-sodium et de l'effet du taux de fer sur les cinétiques d'oxydation du fer dans ces compositions.

Au cours du quatrième chapitre, nous présentons l'influence de la substitution aluminium-sodium sur les cinétiques d'oxydoréduction du fer.

Enfin, le cinquième chapitre constitue une synthèse des études cinétiques de l'état rédox des silicates fondus sous forme d'une réflexion basée sur la comparaison entre d'une part les résultats obtenus dans cette étude avec ceux des études précédentes [Magnien et al., 2008] mais aussi avec ceux de systèmes plus complexes. Cette comparaison est établie dans le but de se rapprocher de compositions d'intérêt industriel ou géochimique. C'est dans ce chapitre que la conclusion de nos travaux sera tirée, offrant ensuite quelques perspectives sur l'étude des réactions rédox dans les silicates fondus.

Plusieurs annexes figurent en toute fin du manuscrit et détaillent des techniques expérimentales ou bien des résultats qui n'ont pas été jugés primordiaux pour le déroulement et la compréhension ce de mémoire.

Références

Barton J.L., Banner D., Caurant D. et Pincemin F. [1992] The oxidation of ferrous iron in glass at high temperatures II. Fundamentals of Glass Science and Technology, Bul. Soc. Esp. Ceram., 31, 6, 215-220.

Chopinet M.H., Lizarazu D. et Rocaniere C. [2002] Redox dans le verre. C.R. Chimie, 5, 939-949.

Cooper, R.F., Fanselow, J.B. et Poker, D.B. [1996]. The mechanism of oxidation of a basaltic glass: chemical diffusion of network-modifying cations. Geochim. Cosmochim. Acta, 60, 17, 3253-3265.

Dingwell D.B. et Virgo D. [1987] The effect of oxidation state on the viscosities of melts in the system Na_2O-FeO-Fe_2O_3-SiO_2. Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 195-205.

Fudali F. [1965] Oxygen fugacity of basaltic and andesitic magmas. Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 1063-1075.

Galoisy L., Calas G et Arrio M.A. [2001] High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses: structural information from the pre-edge region. Chem. Geol. 174, 307-319.

Goldman, D.S. et Gupta, P.K. [1983] Diffusion-controlled redox kinetics in a glassmelt. J. Amer. Ceram. Soc., 66, 188-190.

Kilinc A., Carmichael I.S.E., Rivers M.L. et Sack R.O. [1983] Ferric-Ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. Contrib. Mineral. Petrol., 83, 136-141.

Kress V.C. et Carmichael I.S.E. [1988] The lime-iron-silicate melt system: Redox and volume systematics. Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 2883-2892.

Kress V.C et Carmichael I.S.E. [1991] The compressibility of silicate liquids containing Fe_2O_3 and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. Contrib. Mineral. Petrol., 108, 82-92.

Lopez C. [2002] Solubilité des actinides et de leurs simulants dans les verres nucléaires. Limites d'incorporation et compréhension des mécanismes. Thèse de doctorat de l'Université Paris XI – 2002.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Roux J., Hazemann J.-L., De Ligny D., Pascarelli S., Pinet O. et Richet P. [2008] Kinetics of iron redox reactions in silicate melts : the effect of temperature and alkali cations. Geochim. Cosmochim. Acta., 72, 2157-2168.

Mysen B.O., Virgo D. et 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. Amer. Mineral., 69, 834-848.

Mysen B.O. et Richet P. [2005] Silicate glasses and melts: Properties and structure. Elsevier, Amsterdam.

Pinet O. et Di Nardo C. [2000] Characteristic oxygen fugacity of redox couples in glass applied to the analysis of the redox state of glass melts, Processing and Characterization of Electrochemical Materials and Devices, Ceramic Transactions, 109, 357–376.

Pinet O., Cachia J.N., Schuller S. et Deschanels X. [2005] Optimizing the redox state of nuclear containment glass to enhance the process and material performance. Global 2005, Tsukuba, Japon.

Sack R.O., Carmichael I.S.E., Rivers M. et Ghiorso M.S. [1980] Ferric-Ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar. Contrib. Mineral. Petrol., 75, 369-377.

Schreiber H.D., Kozak S.J., Merkel R.C., Balazs G.B. et Jones Jr P.W. [1986] redox equilibria and kinetics of iron in a borosilicate glass-forming melt. J. Non-Cryst. Solids, 84, 186-195.

Simpson, W. et Myers, D. D. [1978] The Redox Number Concept and its use by the Glass Technologist. Glass Technol., 19, 82-85.

Wilke M., Farges F., Petit P.E., Brown Jr G. E., et Martin F. [2001] Oxidation state and coordinence of Fe minerals: an Fe K-XANES spectroscopic study. Amer. Mineral., 86, 714 –730.

Chapitre 1
État de l'art : le verre et les phénomènes d'oxydoréduction

Ce chapitre a pour but de définir ce qu'est un verre, de décrire le rôle structural des différents oxydes et l'influence de la composition sur la structure des verres et silicates fondus. Ensuite nous décrirons les phénomènes d'oxydoréduction dans les silicates fondus, les paramètres les influençant ainsi que le rôle joué par l'état rédox sur les propriétés des verres. Nous décrirons ensuite les différents mécanismes de diffusion limitant les réactions d'oxydoréduction dans les silicates fondus. Enfin, à la lumière de l'étude bibliographique nous définirons les axes d'étude et en particulier le choix des compositions étudiées dans ce mémoire.

1.1 Généralités sur l'état vitreux

1.1.1 L'état vitreux : définition

Bien que le verre soit un des plus anciens matériaux de l'humanité, sa structure n'est toujours pas connue dans tous ses détails. Ceci est attribué au caractère désordonné de la structure du verre, dépourvue de la périodicité spatiale des cristaux. Les verres sont alors essentiellement des solides non cristallins obtenus par figeage de liquides surfondus [Zarzycki, 1982]. Le verre est ainsi un solide amorphe, sans ordre à grande distance. Le passage de l'état liquide à l'état vitreux est progressif et continu : il est alors attendu que la structure de ces deux états soit voisine.

Dans un solide amorphe, l'arrangement des atomes observé par diffraction des rayons X, est aussi désordonné que dans un liquide (**Fig. 1.1**) L'ordre à longue distance (LRO, Long Range Order) qu'on trouve dans les cristaux n'existe plus. Par exemple, la structure de la silice cristalline (sous sa forme cristobalite) et celle de la silice vitreuse différent par l'arrangement atomique. Dans les deux cas, chaque atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène, formant ainsi des tétraèdres SiO_4. La cristobalite peut être définie comme une succession régulière des motifs SiO_4 caractérisée par 3 vecteurs de translation et un groupe de symétrie alors que la silice vitreuse peut être vue comme un assemblage de ces mêmes motifs SiO_2 sans relation de symétrie particulière.

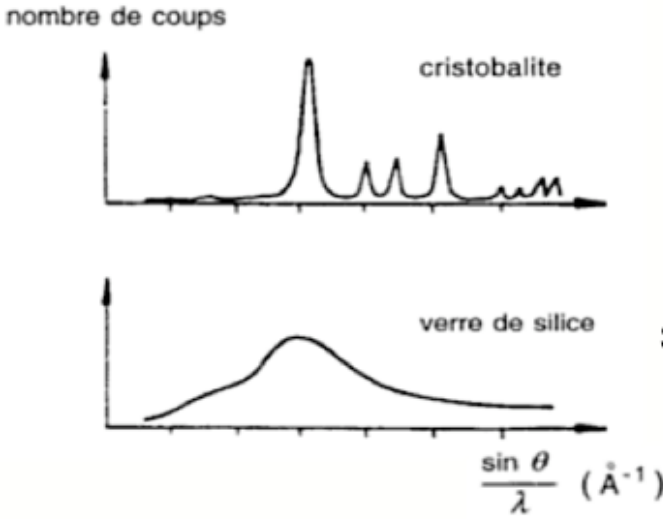


***Figure 1.1** : à gauche, spectre de diffraction X de la cristobalite et d'un verre de silice [Barton et Guillemet, 2005].*

La transition entre le liquide et le solide amorphe ne peut se produire que si la vitesse de refroidissement est suffisamment rapide pour « figer » le liquide sans laisser au matériau le temps de cristalliser. La structure d'un verre peut donc être regardée en première approximation comme celle d'un liquide figé où les unités constitutives ont perdu la faculté de modifier leur configurations respectives.

Le passage de l'état liquide à l'état solide se produit à la température de transition vitreuse ,Tg [i.e. Scholze, 1980], qui représente donc la perte irréversible d'équilibre thermodynamique interne lors du refroidissement d'un liquide. Les verres possèdent alors un excédent d'énergie par rapport aux phases cristallines parentes et correspondent de ce point de vue à des états thermodynamiques métastables. Tg est liée à la composition chimique du verre et dépend à la fois de la vitesse de refroidissement et de l'échelle temporelle d'observation. La définition suivante d'un verre est alors couramment employée : « le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse » [Zarzicky, 1982].

1.2.2 La transition vitreuse

Le passage progressif entre les états liquide et verre est marqué par une continuité des propriétés thermodynamiques du premier ordre (volume, enthalpie, viscosité…) et des variations rapides des propriétés du second ordre (capacité calorifique, coefficient de dilatation) (**Fig. 1.2**).

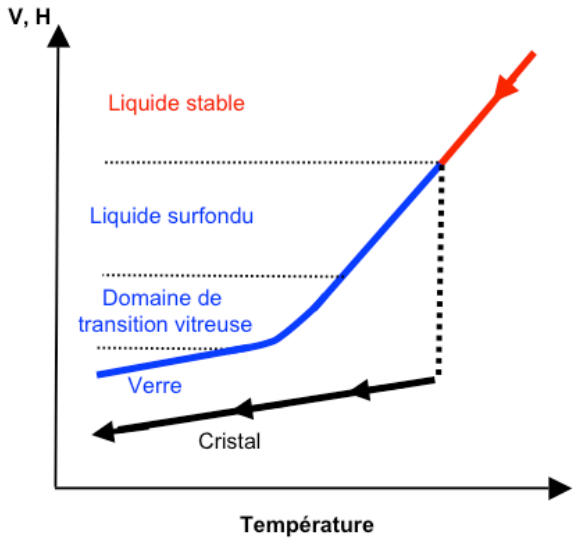


Figure 1.2 *: Variations du volume molaire (ou de l'enthalpie) en fonction de la température. Mise en évidence du phénomène de transition vitreuse.*

Lors du refroidissement d'un liquide, l'abaissement de la température provoque tout d'abord une diminution du volume (état stable, au-dessus de la température de liquidus). Le nombre d'états accessibles diminue, dû à la diminution de l'énergie potentielle, et les atomes formant le liquide sont alors piégés dans des puits de potentiels [Goldstein, 1969]. Au liquidus, deux évolutions sont possibles :

- Le refroidissement conduit à la cristallisation du matériau. Ce phénomène est généralement, accompagné d'une variation rapide du volume spécifique.
- Le liquide passe par un état métastable, nommé liquide surfondu, avec une variation progressive du volume spécifique. Une diminution prolongée de la

température amène le liquide surfondu à franchir le domaine de transition vitreuse qui le conduit à se figer et à former un verre.

Du point de vue du liquide, la transition vitreuse correspond à la perte de capacité à se relaxer : lorsque la température diminue, le liquide devient progressivement incapable d'acquérir une nouvelle configuration structurale. Le concept de transition vitreuse est donc indissociable de celui de relaxation structurale du liquide. Ces notions sont définies de façon beaucoup plus complète dans Moynihan [1995], Dingwell et Webb [1990] et Dingwell [1995].

Il apparaît préférable d'utiliser la notion d'intervalle de transition vitreuse plutôt que de température de transition vitreuse Tg. En effet, la position de Tg varie avec la vitesse de refroidissement du liquide (**Fig. 1.3**) ainsi qu'avec l'échelle de temps de l'observation [Askarpour et al., 1993], conduisant les propriétés du verre à dépendre de son histoire thermique.

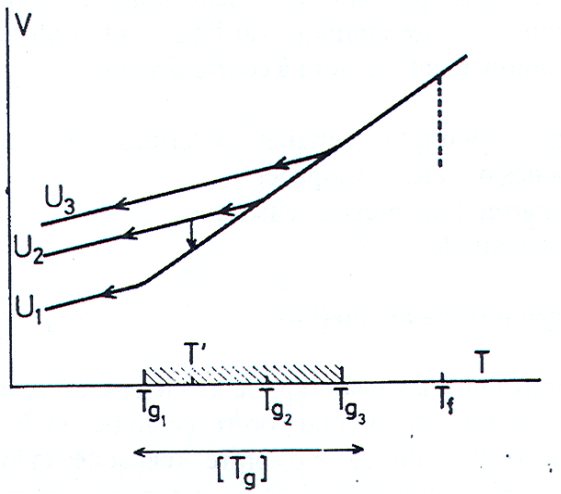


Figure 1.3 *: Influence de la vitesse de refroidissement sur la position de la température de transition vitreuse ; Vitesse de refroidissement* $U_1<U_2<U_3$ *[Zarzycki, 1982].*

Le Tg d'un échantillon est communément considéré comme la température à laquelle sa viscosité est de 10^{12} Pa.s alors que le liquide est refroidit à quelques °C par minutes. Un refroidissement rapide ou une échelle de temps expérimentale plus courte déplace Tg vers des températures plus élevées alors qu'un refroidissement lent conduit à l'abaissement de Tg.

De ce fait, le paramètre qui contraint l'obtention d'un verre ou d'un cristal à partir d'un mélange d'oxydes en fusion est la vitesse de refroidissement. Un refroidissement rapide (trempe) a tendance à favoriser l'état vitreux, la structure n'ayant pas le temps de s'ordonner alors qu'un refroidissement lent favorise l'état cristallin.

Le phénomène de transition vitreuse et sa théorie ont été détaillés dans divers ouvrages généraux [i.e. Scholze, 1980; Zarzicky, 1982; Mysen et Richet, 2005].

1.1.3 La structure des verres d'oxydes

L'approche précédente fournit des indications sur la structure du verre à savoir une absence d'ordre à longue distance. De nombreux modèles relatifs au réseau vitreux ont été établis en se basant sur des critères cristallographiques ou des considérations sur la nature des liaisons.

Constituant principal des silicates vitreux, l'oxygène occupe par ses dimensions (rayon ionique important : 0,14 nm, [Whittaker et Muntus, 1970]) et son abondance l'essentiel du volume dans le réseau. Il s'avère alors nécessaire d'introduire la notion de coordinence, qui représente le nombre de ligands (nombre d'atomes d'oxygène) autour d'un cation. Les polyèdres de coordinence de l'oxygène résultent d'une compensation complexe des interactions électrostatiques entre l'oxygène et les cations constituants le verre.

a) Classement des oxydes

Les oxydes A_mO_n susceptibles de vitrifier peuvent être définis de la manière suivante [Zachariasen, 1932]:

- Les atomes A forment un polyèdre grâce à un faible nombre de liaisons avec des atomes d'oxygène (coordinence faible : 3 ou 4).
- Un atome d'oxygène doit être relié au maximum par deux liaisons au cation A.
- Les polyèdres d'oxygènes centrés sur les atomes A sont reliés entre eux uniquement par leurs sommets et non par des faces ou des arêtes.
- Afin d'établir un réseau tridimensionnel, trois sommets d'un polyèdre au moins doivent être reliés à d'autres polyèdres environnants.

Ces règles sont reliées à la condition d'obtenir un réseau 3D désordonné par des modifications faibles des angles et des longueurs de liaison.

b) Le modèle du réseau aléatoire continu

Zachariasen [1932] et Warren [1933] ont proposé un modèle pour la structure des verres appelé modèle du réseau aléatoire continu. La théorie du réseau aléatoire continu a été fondée à partir de la similitude dans les liaisons et les motifs structuraux entre le verre et le cristal qui lui est proche [Zachariasen, 1932]. Ce modèle, confirmé expérimentalement par diffraction de rayon X par Warren [1933], décrit les verres comme un enchaînement de polyèdres (cation entouré d'atomes d'oxygène) liés par leurs sommets en formant un réseau tridimensionnel. L'ajout de modificateurs de réseau dans la silice provoque la rupture des chaines Si-O-Si et l'oxygène supplémentaire vient saturer la liaison non satisfaite d'un des siliciums avec la formation d'une paire $Si\text{-}O^-$. Les deux charges négatives des oxygènes sont compensées par la présence au voisinage, d'une paire de cations Na^+ assurant la neutralité électrostatique de l'ensemble. La **figure 1.4** représente de façon plane cet arrangement pour un verre de silicate de sodium où les motifs de base sont des tétraèdres SiO_4. Le réseau continu doit son absence d'ordre, à longue

distance, à l'établissement d'enchaînements irréguliers dus aux variations d'angles et de longueurs de liaisons possibles.

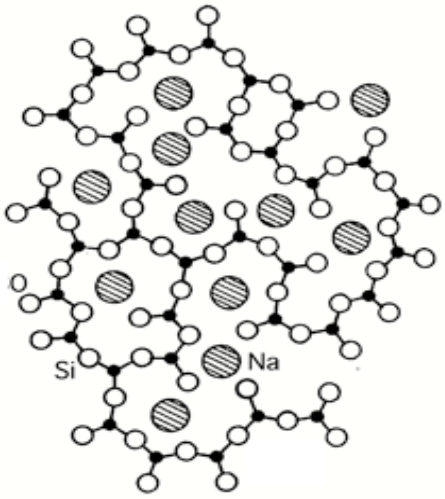


Figure 1.4 *: Représentation schématique plane d'un réseau désordonné [Warren et Biscoe, 1938].*

b1) Rôle des différents cations

Suivant le type de cations liés à l'oxygène dans les verres, la liaison peut être covalente ou ionique. Plus rigoureusement, les liaisons ne sont ni totalement covalentes, ni totalement ioniques mais possèdent une fraction de caractère ionique dépendant de la nature des cations impliqués [i.e., Mysen et Richet, 2005]. Le caractère ionique et donc la force de la liaison peuvent être reliés à la différence d'électronégativité entre les deux atomes [Pauling, 1960]. Mysen et Richet [2005] ont résumé de nombreuses études menées sur les liaisons et les énergies de liaison. Plus la liaison est courte, plus la force de liaison est grande [Pauling, 1960]. La coordinence étant positivement reliée à la force de liaison, une coordinence faible entraînera une liaison courte, et donc forte. Or, la coordinence et la longueur de liaison dépendent de la charge et du rayon ionique, plus les cations sont petits et fortement chargés, plus ils forment des liaisons fortes et stables avec l'oxygène.

Ainsi, les différents cations constituant le verre présentent des rôles différents ayant des conséquences sur sa structure et ses propriétés et peuvent êtres classés en trois catégories selon leur rôle structural: les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau et les intermédiaires. Différents critères ont été définis pour classer les éléments selon ses catégories. On peut ainsi citer Smekal [1951] qui a estimé que la présence de liaisons mixtes, iono-covalentes, était indispensable à la formation d'édifices désordonnés, ou bien Stanworth [1946] qui a indiqué pour les oxydes une corrélation quantitative entre le degré de covalence de la liaison cations-oxygène et l'aptitude à vitrifier, rejoignant le critère d'électronégativité de Pauling [1960]. Sun [1947] a tenté d'établir une corrélation entre la force des liaisons d'un atome M (calculée en divisant l'énergie de dissociation de l'oxyde cristallin en ses éléments à l'état de vapeur par la coordinence de l'atome M) et l'aptitude des oxydes à vitrifier. Aujourd'hui le critère le plus utilisé est le critère de Dietzel [1942] se basant sur la « force de champ ionique », égale à Z/r^2

(où Z est la charge formelle du cation et r sa distance à l'oxygène). Les formateurs ont une grande force de champ ionique (1,3 à 2,1 $Å^{-2}$) alors que les modificateurs ont une force de champ faible (<0,4 $Å^{-2}$). S'il est relativement aisé de classer les formateurs et les modificateurs de cette façon, ce critère est plus délicat à utiliser dans le cas des cations intermédiaires, dont la force de champ est comprise entre 0,4 et 1,3 $Å^{-2}$.

b2) Les formateurs de réseaux

Les éléments formateurs les plus courants sont Si^{4+}, Ge^{4+}, B^{3+} qui peuvent former un réseau vitreux à eux seuls (par exemple les verres de SiO_2, GeO_2, B_2O_3) Ces éléments formateurs possèdent un faible rayon ionique et une forte charge. Ils donnent des polyèdres de faible coordinence (3 ou 4), comme SiO_4, GeO_4 ; BO_4 ou BO_3. Ces polyèdres sont liés par leurs sommets et forment le réseau vitreux. Les formateurs de réseaux sont des éléments de valence élevée (généralement 3 ou 4), qui forment des liaisons iono-covalentes avec les atomes d'oxygène. Nous allons voir dans les lignes suivantes, que les cations tétraédriques Al^{3+} et Fe^{3+} peuvent selon la composition être des cations formateurs de réseaux lorsqu'ils sont en coordinence tétraèdrique.

b3) Le silicium et les espèces Q^n

De par son faible rayon ionique (0,34 Å, [Whittaker et Muntus, 1970]) et sa grande charge (+IV), le silicium est l'élément le plus apte à former un verre et ses tétraèdres [SiO_4] constituent l'unité structurale de base du réseau vitreux. Il existe cinq types de tétraèdres silicatés, chacun caractérisé par le nombre d'oxygènes par lesquels il est lié à d'autres tétraèdres. Les oxygènes permettant de relier des tétraèdres entre eux sont nommés Oxygènes Pontants (BO, Bridging Oxygens) et les oxygènes liant un tétraèdre à un cation de coordinence différente (octaèdre par exemple) sont désignés Oxygènes Non-Pontants (NBO, Non Bridging Oxygens). Les cinq types de tétraèdres, représentés sur la **figure 1.5**, sont nommés Q^n, où n est le nombre d'oxygène pontant par tétraèdre et varie de 0 à 4.

b4) Le phénomène de compensation de charge des formateurs de réseau

Le concept de compensation de charge pour certains cations tétraèdriques illustre le double rôle structural des alcalins et alcalinos terreux. Le réseau vitreux silicaté est principalement constitué de tétraèdres SiO_4 avec Si^{4+} qui peut être substitué par des cations possédant un rayon ionique relativement similaire (B^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}). La substitution la plus courante est celle du silicium par l'aluminium. Dans des conditions ordinaires de pression et température, l'aluminium possède un rayon ionique comparable à celui du silicium (0,47 Å pour Al^{3+} contre 0,34 Å pour Si^{3+} d'après Whittaker et Muntus [1970]). Toutefois, lors de la substitution du silicium Si par de l'aluminium Al, la charge formelle de l'aluminium est inférieure à celle du silicium (3+ contre 4+). L'aluminium peut accomplir son rôle de formateur de réseau par association avec un cation voisin alcalin et/ou un « demi » alcalino-terreux qui vient compenser ce déficit de charge. Ce cation est alors dénommé compensateur de charge.

Lorsqu'il y a un excès d'alcalins ou d'alcalino-terreux pour compenser la charge formelle 4+ de l'aluminium en coordinence tétraèdrique, le système est appelé « peralcalin ». Lorsque la proportion d'alcalin ou d'alcalino-terreux est exactement égale à celle requise pour compenser toutes les charges formelles de l'aluminium en coordinence tétraédrique, le système est appelé « méta-alumineux ». Lorsque la proportion d'aluminium excède celle des cations disponibles pour assurer la compensation de charge, le système est appelé « per-alumineux ».

b5) Le paramètre NBO/T

La polymérisation du réseau est caractérisée par la proportion de NBO présent. Elle possède une grande influence sur de nombreuses propriétés comme la viscosité [Mysen, 1987a] mais aussi l'état rédox [Mysen et al., 1980; Di Nardo, 2003]. La polymérisation qui dépend de l'agencement des polyèdres peut être estimée en calculant le rapport NBO/T (nombre d'oxygène non pontant par tétraèdre, [i.e. Mysen et Richet, 2005]).

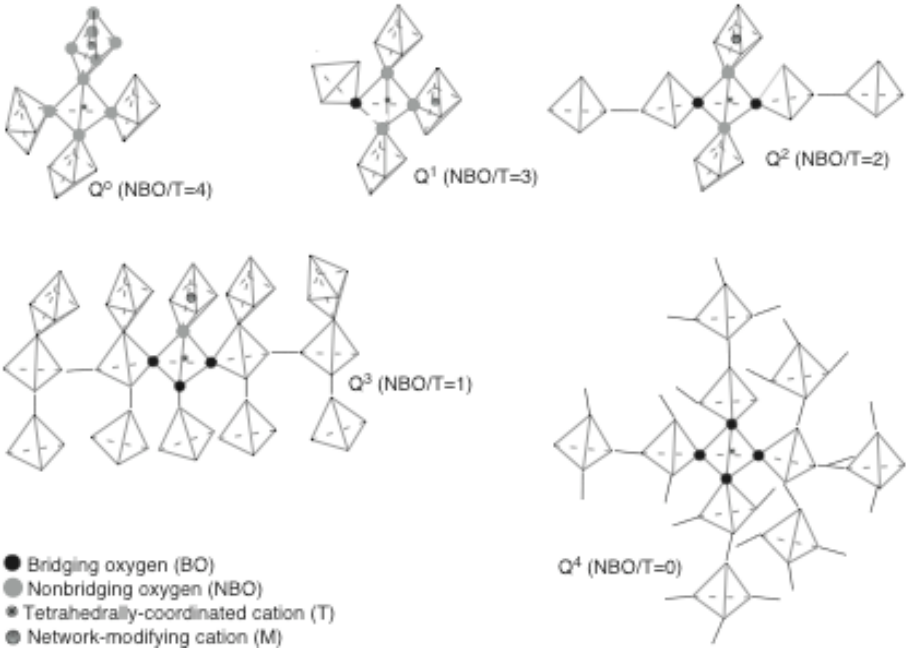


***Figure 1.5**: Représentation schématique des différents types de tétraèdres silicatés Q^n [Mysen et Richet, 2005].*

Un silicate vitreux ou fondu dépolymérisé présentera un fort rapport NBO/T alors qu'il présentera un faible rapport NBO/T si celui-ci est fortement polymérisé. En effet le rapport NBO/T est compris entre 0 et 4, correspondant respectivement à un réseau où tous les tétraèdres sont interconnectés, formant ainsi une structure 3D et un réseau constitué de monomères.

b6) Les modificateurs de réseau

Les modificateurs de réseau sont essentiellement les alcalins et les alcalino-terreux. Ils possèdent un rayon ionique important, sont faiblement chargés et donnent des polyèdres de coordinence variable (entre 5 et 12 pour les alcalins). Leurs liaisons avec les atomes d'oxygène sont alors plus ioniques que celles établies par les formateurs. Ces liaisons sont donc plus faibles

et plus faciles à rompre : les modificateurs de réseau ont une action dépolymérisante qui casse le réseau. En s'insérant dans la structure, ils vont rompre des liaisons Si-O-Si et introduire des oxygènes non-pontants (**Fig. 1.6**).

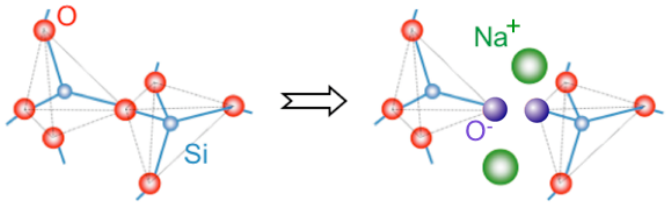


***Figure 1.6** : Rupture d'une liaison Si-O par introduction d'une molécule Na_2O dans le réseau de silice*

Par exemple, un verre de silice, constitué uniquement de tétraèdre SiO_4 est dit totalement polymérisé. Tous ses oxygènes sont pontants et sa viscosité est élevée (**Fig. 1.7**). L'introduction de cations modificateurs de réseau entraîne la dépolymérisation du réseau et donc une diminution importante de la viscosité comme pour le disilicate de sodium fondu (NS2, **Fig. 1.7**). Le taux de modificateur a donc une influence notable sur de nombreuses propriétés, en particulier celles liées au rapport NBO/T, comme la viscosité ou encore la température de liquidus [Bockris et al., 1955].

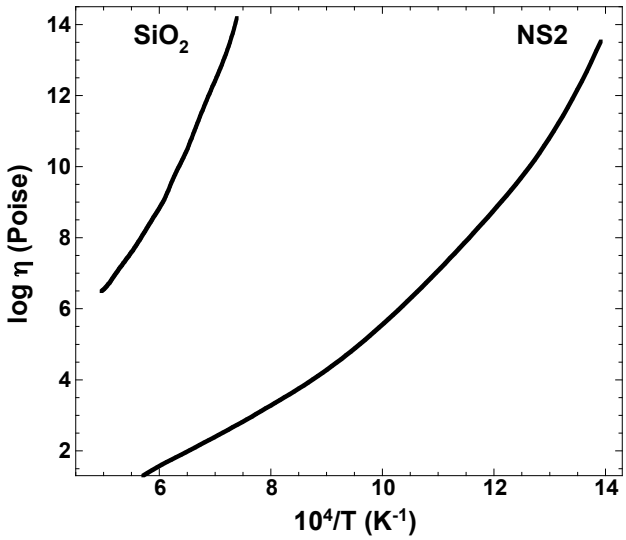


***Figure 1.7** : Viscosités η de la silice vitreuse SiO_2 (données d'Urbain et al., [1982]) et d'un disilicate de sodium NS2 [Neuville, 2006] représentés dans un diagramme d'Arrhenius.*

Par ailleurs, les alcalins et les alcalino-terreux peuvent jouer un double rôle dans la structure du silicate vitreux ou fondu : être modificateur de réseau ou compensateur de charge.

Aussi, la force de liaison dépendant du rayon ionique et de la charge, les alcalins et les alcalino-terreux ne présentent pas la même efficacité. Grâce à leurs rayons ioniques plus faibles et leurs charges plus élevées les alcalino-terreux établissent des liaisons plus fortes avec l'oxygène par rapport aux alcalins. C'est pourquoi les alcalins sont plus efficaces dans leur double rôle de compensateur de charge et de modificateur de réseau. Un alcalin M^+ est

nécessaire pour jouer ce double rôle, contre un « demi alcalino-terreux » M^{2+}. [Bottinga et Weil, 1972].

b7) Les cations intermédiaires

Les propriétés des verres et silicates fondus varient de façon notable en fonction du rôle particulier joué par les cations intermédiaires parmi lesquels on retrouve Al^{3+} et Fe^{3+}. Selon la composition, ces cations adoptent soit le rôle de formateurs, soit celui de modificateur de réseau; ce changement de rôle étant associé à un changement de coordinence. Ils seront formateurs si leur charge est compensée. En revanche, si leur charge n'est pas compensée, les cations intermédiaires peuvent être modificateurs. Ils brisent alors les liaisons pontantes Si-O-Si pour former leurs propres polyèdres de coordinence.

Le modèle du réseau aléatoire continu, bien que couramment utilisé dans l'interprétation des propriétés des verres, présente des exceptions. Il a fait par conséquent l'objet de nombreuses remises en causes et de divers développements.

c) Modèle moderne de la structure des verres

Dans le modèle proposé par Zachariasen [1932], les cations modificateurs sont répartis de façon aléatoire dans la matrice vitreuse, avec une grande variabilité d'environnements, tant au niveau des distances cation-oxygène que des coordinences. Cependant, cet aspect a été remis en cause par des études expérimentales en EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) au seuil K de Na [Greaves, 1985] et par des études de diffraction des neutrons avec substitution isotopique sur Ca, Ti, Li [Gaskell et al., 1991]. Ces techniques, chimiquement sélectives, permettent de déterminer les distances cations-oxygène et les coordinences, ainsi que les distances cations-cations. Elles ont permis de montrer que ces cations modificateurs possèdent une coordinence bien définie, que les distances cations-oxygène ne sont que très peu distribuées et que leur distribution dans le réseau vitreux n'était pas aléatoire. D'autres techniques, comme la RMN, permettent aussi d'obtenir une information sur l'environnement des modificateurs (comme Na^{+} [Lee et Stebbins, 2003] et sur l'organisation du réseau à moyenne distance. Cette technique a aussi permis de mettre en évidence une distribution non aléatoire des modificateurs. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) combinée avec des simulations de dynamique moléculaire [Greaves et al., 1997] a aussi permis de mettre en évidence la ségrégation des alcalins comme Cs et Rb dans des verres silicatés et Li, Na et K dans des verres boratés. De plus, Neuville [2006] confirme, d'un point de vue thermodynamique par des mesures de viscosité, la distribution non aléatoire de Na et Ca dans le réseau silicaté.

Ces observations ont amené Greaves [1985] à proposer un nouveau modèle pour décrire la structure du réseau vitreux : le réseau aléatoire modifié (Modified Random Network). Dans ce modèle, les cations modificateurs ne sont pas répartis aléatoirement dans le réseau : des domaines enrichis en cations formateurs sont séparés par d'autres domaines plus riches en modificateurs. Le lien structural entre ces deux domaines est assuré par des oxygènes non-

pontants. Dans ce modèle, l'ordre à courte distance obéit aux principes énoncés par Zachariasen [1932].

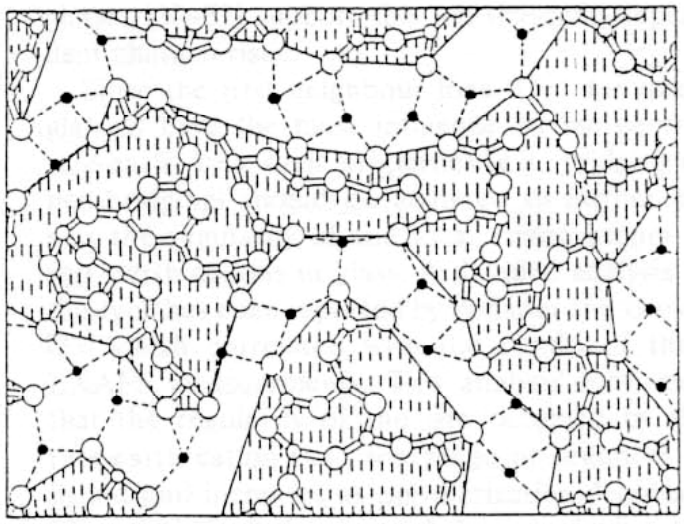


***Figure 1.8**: Schéma du réseau vitreux SiO_2-Na_2O proposé par Greaves [1985] (Modified random network). Les atomes de Si sont représentés par des petits cercles, les atomes d'oxygène par de grands cercles et les modificateurs de réseau (Na) sont représentés par des cercles pleins. Les oxygène pontants (BO) sont localisés à l'intérieur du réseau alors que les oxygènes non-pontants se situent le long des canaux de modificateurs.*

D'après Greaves et Ngai [1985], ce modèle permet d'expliquer certaines propriétés des verres de silicates comme la diffusion plus aisée des modificateurs de réseau. À partir d'une certaine concentration en modificateurs, les zones de ségrégation des modificateurs vont percoler et ainsi former des chemins préferentiels permettant la diffusion de ces ions.

De plus, les simulations de dynamique moléculaire suggèrent que les alcalins et les alcalino-terreux soient nano-ségrégés dans les verres silicatés [Abramo et al., 1992; Huang and Cormack, 1990] et borosilicatés [Soules, 1979]. La **figure 1.8** présente une représentation schématique du modèle.

1.1.4 Influence de la composition chimique sur la structure du verre

a) Les verres de borosilicates

La substitution du silicium par du bore présente un cas particulier. Ici aussi la charge formelle du bore est légèrement inférieure à celle du silicium, 3+ contre 4+. Le bore peut accomplir son rôle de formateur de réseau par association avec un cation voisin. Alors que la structure du verre de B_2O_3 est composée de triangles plans BO_3, le bore peut être intégré à la structure du silicate vitreux sous deux entités différentes : sous forme de triangles plans BO_3 ou sous forme de tétraèdres BO_4 [Dell et al. ; 1983; Yun et Bray, 1978; Fleet et Muthupari, 1999, 2000]. Les proportions de BO_3 et BO_4 dépendent de la composition et notamment du taux d'alcalins/alcalino-terreux [Dell et al., 1983].

La dépendance des espèces structurales BO_3 et BO_4 avec la composition du borosilicate et notamment la teneur en alcalin [Dell et al., 1983] explique les minima et maxima observés

pour certaines propriétés, comme la viscosité ou la densité qui font la spécificité des verres de borosilicates [Shibata et al., 1986; Shiraishi et al., 1987; Roderick et al., 2001]. Afin de mieux comprendre les variations des espèces BO_3 et BO_4, une description structurale du système Na_2O-B_2O_3-SiO_2 «NBS » s'impose.

Description structurale du système ternaire Na_2O-B_2O_3-SiO_2 (NBS)

Ce système a été énormément étudié au moyen d'un éventail de techniques de caractérisation structurale (Spectroscopie Raman, RMN, XANES…) et de nombreux modèles structuraux ont été élaborés. Ces descriptions structurales montrent que l'ajout d'ions alcalins conduit à des effets différents sur les verres de silice, de borate ou encore de borosilicates. Dans le premier cas, la présence d'alcalins aboutit à la formation d'oxygènes non-pontants alors que dans les deux suivants, des oxygènes non-pontants ne sont pas forcément formés. L'ajout d'alcalins entraîne la formation d'atomes de bore coordonnés de manière tétrahédrique créant alors un motif (4 atomes d'oxygène qui entourent l'atome de bore) possédant une charge négative. La charge négative n'est pas localisée sur un oxygène particulier mais elle est compensée par un ion alcalin dans l'environnement proche. À partir de leurs analyses spectroscopiques RMN du ^{11}B, Bray et ses collaborateurs [Dell et al, 1983; Yun et Bray, 1978] ont développé un modèle détaillé de la structure atomique des verres borosilicatés sodiques.

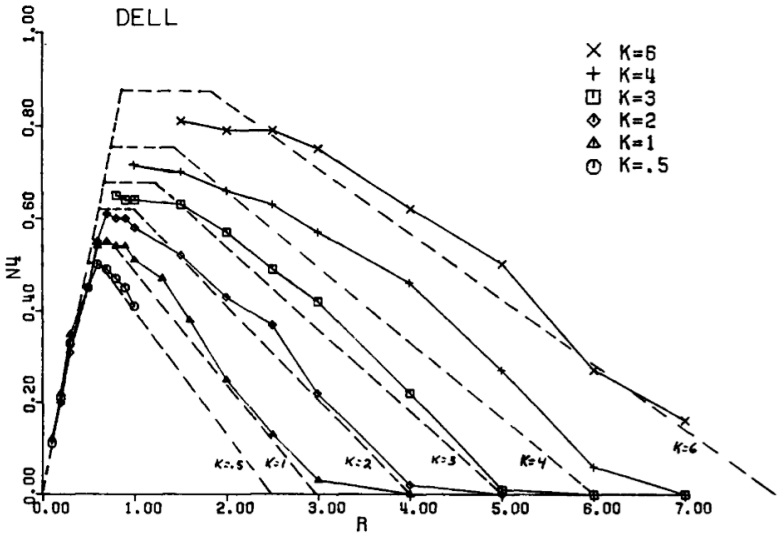


***Figure 1.9** : Evolution de la fraction molaire N4 (N4 = BO4/(BO3+BO4)) en fonction de R=[Na_2O]/[B_2O_3] et K =[SiO_2/B_2O_3] pour des borosilicates de sodium. [Dell et al., 1983].*

Ce modèle donne les fractions molaires du bore présent dans les sites tétraèdriques N4 (**Fig. 1.9**), symétriques trigonaux N3s (BO_3 avec trois oxygène pontants), et assymétriques trigonaux N3a (BO_3 avec un ou plus oxygènes non-pontants). Les fractions molaires N4, N3s, N3a dépendent des rapports molaires Na_2O/B_2O_3 (R) et SiO_2/B_2O_3 (K).

Faisons ici un résumé du modèle de Dell et al. [1983] décrivant la dépendance de la spéciation du bore avec la composition:

-R< 0.5. Dans ce domaine de composition à faible teneur en sodium, tout le bore est soit en site trigonal symétrique soit en site tétragonal. La quantité de bore tétracoordonné est directement proportionnelle à la teneur en sodium. Tout le sodium dans le verre compense la charge négative des sites tétraèdriques du bore contenus dans une matrice purement boratée. La teneur maximale de sodium que le sous-réseau boraté peut intégrer est supposée correspondre à la composition diborate (Na_2O-$2B_20_3$) pour laquelle R=0.5. Les sous-réseaux boratés sodique et silicaté sont supposés ne pas se mélanger à une échelle locale, ce qui s'accorde avec la tendance de ces verres à présenter des séparations de phase.

-0.5<R<Rmax = 0.5 + K/ 16. Dans ce domaine, la proportion totale de bore tétracoordonné est encore égale à la teneur en sodium du verre. Cependant, il est supposé que le sodium en excès par rapport à la composition diborate est capable d'entrer dans le réseau silicaté avec un bore tétracoordonné pour former des unités Reedmergnerite. Ces unités $[BSi_4O_{10}]^-$ sont formées d'un tétraèdre BO_4, chaque oxygène participant également à la construction d'un tétraèdre autour d'un atome de silicium. Tout le sodium supplémentaire (par rapport à la composition diborate) vient donc compenser la charge négative de ces unités jusqu'à ce que la teneur en bore qui s'intègre au réseau silicaté soit tellement importante que tous les oxygènes pontants formant les sites tétraèdriques du bore ne puissent plus être liés à des tétraèdres de silice.

-Rmax< R< Rd1 = 0.5 + K/ 4. Dans ce domaine, N4 est constant. Le sodium en excès par rapport à Rmax est supposé s'associer avec des oxygènes non-pontants sur les tétraèdres de silice. Il est de plus supposé que le nombre maximum de tétraèdres SiO_4 à oxygènes non-pontants que le réseau peut accommoder est de trois pour une paire d'unités Reedmergnerite.

- Rd1<R<Rd3 = 2+K. Une fois que le réseau est saturé en oxygènes non-pontants dans les unités Reedmergnerite et en bore tétracoordonné, le sodium supplémentaire est supposé compenser la charge négative créée par la formation de site trigonal asymétrique du bore contenant un ou deux oxygènes non-pontants. La formation de ces nouvelles unités résulte de l'élimination des bores tétracoordonnés jusqu'à ce que la teneur en sodium excède Rd3, point où tous les sites tétraédriques ont disparu.

Le modèle structural des verres borosilicatés sodiques ci-dessus est basé entièrement sur les résultats de résonance magnétique nucléaire du ^{11}B. Bien que le modèle apparaisse qualitativement en accord avec les spectres de vibrations obtenus par spectroscopie Raman [Furukawa and White, 1981], la plupart des détails quantitatifs du modèle n'ont pas été vérifiés par d'autres techniques spectroscopiques. Des études plus récentes de RMN du ^{11}B, ^{17}O, ^{23}Na et ^{29}Si et de spectroscopie Raman sur des verres de borosilicates d'alcalins [Bunker et al., 1990; El-Damrawi et al. 1993; Wang et Stebbins, 1998; Martens et Müller-Warmuth, 2000] ont montré

qu'en général, les cations alcalins étaient répartis de façon plus aléatoire dans les réseaux borates et silicatés que proposé initialement par Yun et Bray [1978] et Dell et al. [1983].
En particulier :

- Le mélange des unités boratées et silicatées commence pour des valeurs de R inférieures à celle prédite par Dell et al. [1983].
- La présence d'un groupement structural supplémentaire, nommé groupe danburite $[BSiO_4]^-$,qui se compose d'un atome de bore tétracoordonné lié à un tétraèdre SiO_4 implique par sa présence dans les domaines de composition R>0.5 une augmentation de la fraction de bore tétracoordonné par rapport aux valeurs du modèle de Dell [Bunker et al. 1990; Manara et al., 2009].
- En désaccord avec les travaux de Dell et al., l'étude de Wang et Stebbins [1998] par spectrométrie RMN ^{17}O des verres borosilicatés sodiques a par ailleurs montré qu'un mélange entre les atomes de bore en coordinence 3 dans le réseau silicaté était possible. Ces résultats ont été confirmés par l'étude de Zhao et al. [2000] par spectroscopie RMN ^{17}O de borosilicates de sodium où les liaisons impliquant l'oxygène Si-O-B, Si-O-Si, B-O-B ou impliquant des oxygènes non-pontants ont clairement été mises en évidence.
- La spectroscopie Raman a permis à Manara et al. [2009] de proposer une révision du modèle de Dell et al. en s'appuyant sur le calcul d'une nouvelle valeur Rmax à partir de laquelle les cations alcalins ajoutés au réseau induise la dépolymérisation du réseau en s'associant avec des oxygènes non-pontants des tétraèdres de silicium.

L'étude des cinétiques des réactions d'oxydoréduction nécessite de travailler *in situ* en température, il est donc utile d'avoir également quelques idées sur la structure des borosilicates liquides. Les travaux par spectroscopie RMN du ^{11}B et ^{29}Si de Stebbins et ses collaborateurs [Stebbins et Ellsworth, 1996; Sen et al., 1998; Sen, 1999 ; Stebbins, 2008] permettent de suivre les variations de la teneur en oxygène non-pontant et a posteriori l'évolution des rapports BO_3/BO_4. Ils ont ainsi pu observer avec l'augmentation de température, la diminution de la teneur en bore tétracoordonné et l'augmentation d'oxygène non-pontants (**Fig. 1.10**) tout en laissant inchangée la coordinence du silicium. Les expériences *in situ* à haute température de diffraction des neutrons et de spectroscopie Raman ont permis à Majerus et al. [2003] et Cormier et al. [2006] d'observer avec l'augmentation de la température, la diminution du bore en coordinence tétraèdrique (N4) dans des verres et liquides de borosilicates alcalins. Ce changement de coordinence est accompagné de la formation d'oxygène non-pontants (NBO) et d'une modification du rôle structural des alcalins. La diffraction des neutrons associée à la substitution isotopique de Li a montré que Li assure la compensation de charge de BO_4 dans les verres alors que Li est associé aux NBOs dans le liquide [Cormier et al., 2006].

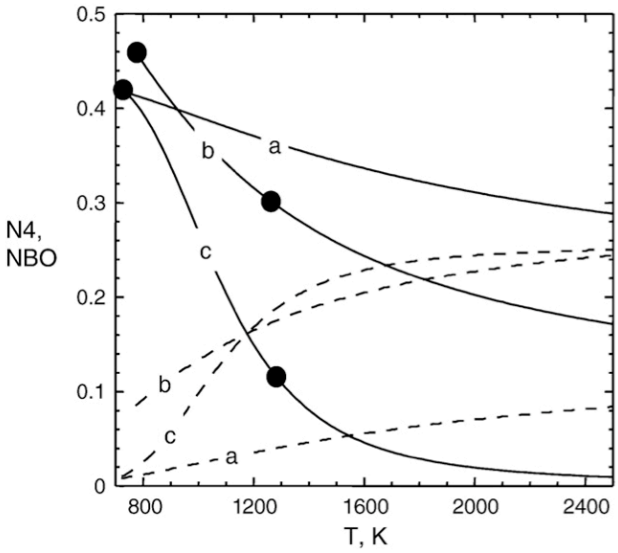


***Figure 1.10** : Taux d'oxygène non-pontants (NBO, courbes pointillées) par rapport à tous les atomes d'oxygènes et taux de BO_4 (N_4, courbes pleines) par rapport à tous les atomes de bore, calculés depuis les constantes d'équilibre de la réaction $^{[4]}B \Leftrightarrow {}^{[3]}B + NBO$, pour un borosilicate de sodium (a) et contraintes par les données spectroscopiques in situ de Cormier et al. [2006] pour un borate de lithium (points sur la courbe b), et de Sen [1999] pour un borate de sodium (points sur la courbe c). [Stebbins, 2008].*

b) Les verres d'aluminosilicates

Dans les aluminosilicates, c'est la proportion et le type de modificateurs M qui détermine la coordinence de l'aluminium. Les ions Al^{3+} sont intégrés dans le réseau silicate en coordinence 4 pour $M^{+}/Al>1$ ou $M^{2+}/Al > 0.5$. Ce phénomène a largement été étudié par spectroscopie Raman [Brawer et White, 1977, McKeown et al., 1984], EXAFS [McKeown et al., 1985] et RMN [Stebbins et al., 2000, Neuville et al., 2006]. Lorsque le nombre d'atomes d'aluminium excède le nombre de cations pouvant compenser sa charge, il apparaît dans des environnements pentaédriques (^{V}Al) ou octaédriques (^{VI}Al). En 2000 Stebbins et al. [2000] ont mis en évidence par RMN de faibles concentrations d'aluminium en coordinence cinq dans le verres $CaAl_2Si_2O_8$. Les récents travaux de Neuville et al. [2004, 2006, 2008] sur les systèmes $CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$(CMAS) et $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ (CAS) ont mis en évidence jusqu'à 7% de ^{V}Al sur le joint 1 (Al/Ca=1) dans le système CAS. Pour les compositions peralumineuses, ils observent une augmentation de la quantité de ^{V}Al avec une faible proportion de ^{IV}Al (2%).

Le système ternaire $Na_2O\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$, NAS

Par l'abondance des aluminosilicates d'alcalins (en particulier les feldspaths alcalins), le système NAS a été très largement étudié d'un point de vue pétrologique [Schairer et Bowen, 1956]. Son diagramme de phase est maintenant bien connu [Schairer et Bowen, 1956]. De plus ce système comporte un nombre important de minéraux géologiques comme la cristobalite, l'albite, la jadeite ou la nepheline.

Le système NAS a été étudié d'un point de vue :

- de ses propriétés (densité : [Day et Rindone, 1962], thermodynamiques : [Riebling, 1966; Taylor et Rindone, 1970 ;Navrotsky et al., 1982; Richet et Bottinga , 1984; Richet et al., 1990; Lange, 1996; Toplis et al., 1997a, 1997b]),
- structural par spectroscopie Raman [Seifert et al., 1982; McKeown et al., 1984; Neuville et Mysen, 1996; Mysen et Toplis, 2007], par spectroscopie RMN [Maekawa

et al., 1991; Lee et Stebbins, 2003], par spectroscopie XANES au seuil K de l'aluminium [McKeown et al., 1985],

Nous retiendrons de ces multiples études que :

- L'effet de l'association Na-Al possède une grande influence sur la viscosité des aluminosilicates liquides (**Fig. 1.11**). Il existe notamment à haute température un extremum de la viscosité lorsque le rapport Na/Al est proche de 1 à teneur en silice constante[Riebling, 1966]. À basse température, il n'y a pas d'extremum mais un plateau une fois le joint 1 (Al/Na=1) franchi [Taylor et Rindone, 1970]. Dans ces deux études, ces caractéristiques de l'évolution de la viscosité sont liées à un changement de l'aluminium de formateur de réseau en coordinence tétraèdrique à modificateur de réseau en coordinence octaédrique.

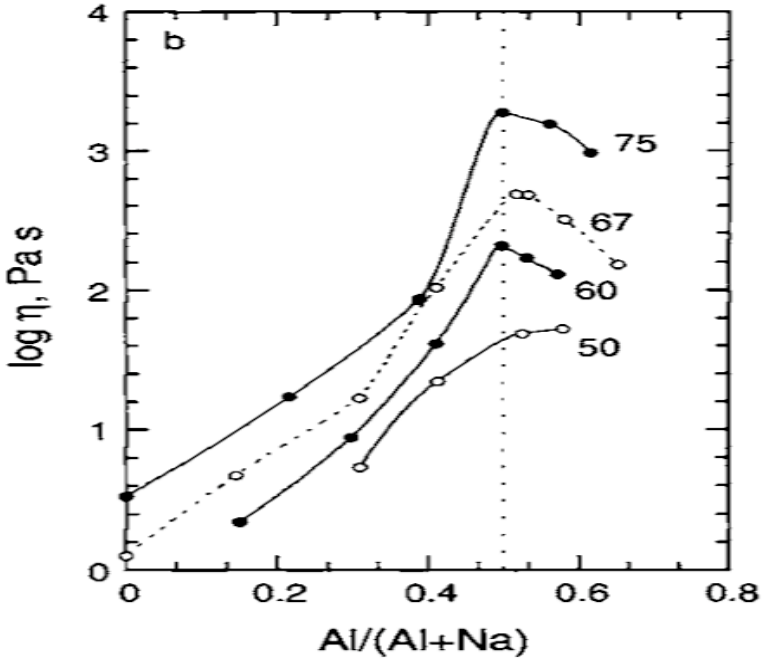


Figure 1.11*: Viscosité à 1800 K en fonction du rapport (Al/Al+Na) de 4 aluminosilicates de sodium avec différents % molaires de SiO_2 indiqués (Mysen et Richet, [2005] avec les données de Riebling [1966], et Bockris et al. [1955] pour les compositions dépourvues d'aluminium).*

- La structure des verres et liquides d'aluminosilicates de sodium est sensible à la composition. En première approximation, si une composition contient autant d'atomes de sodium que d'aluminium, il n'y a pas d'oxygène non pontant (NBO). En revanche, en cas d'excès de sodium ($Na_2O>Al_2O_3$), les cations alcalins supplémentaires sont modificateurs de réseau. Lorsque ce sont les atomes d'aluminium qui sont en excès, nous pouvons envisager que soit les atomes d'oxygène se retrouvent en coordinence supérieure (5 ou 6) soit il existe des atomes d'oxygène tri-pontants, dits « triclusters », (ils relient trois tétraèdres par leur sommet). Pour les compositions proches du joint 1 (Al/Na =1) du

système NAS, les triclusters apparaissent comme étant la principale forme structurale. Cependant, les études par spectroscopie Raman et d'absorption des rayons X au seuil K de l'Al de McKeown et al. [1985] montrent que les changements de propriétés physiques des aluminosilicates de sodium ne sont pas dues à des changements de coordinence de l'aluminium. Ce dernier reste en coordinence 4 dans le système NAS mais les auteurs évoquent la présence de triclusters. Une théorie reprise par Toplis et al. [1997a] pour expliquer les mesures de viscosités de compositions per-alumineuses dans le système NAS.

- Pour les compositions peralcalines, Al^{3+} existe préférentiellement sous la forme d'unités structurales Q^4.
- Alors que pour les verres et liquides d'aluminosilicates d'alcalino-terreux, aucune différence de coordinence n'existe entre les cations alcalino-terreux modificateurs de réseau ou compensateurs de charge, celle des cations alcalins augmente considérablement quand ces cations passent de modificateurs de réseau à compensateur de charges.

c) Influence du fer et de son état redox

Le fer est l'élément de transition le plus répandu dans les silicates (fondus et vitreux), naturels et industriels, et par conséquent un des éléments multivalents les plus étudiés. Dans les verres industriels, le fer pourra être introduit pour apporter des propriétés originales (propriétés optiques, magnétiques, mécaniques, ou encore de transport, notamment de conduction ionique), mais il pourra aussi se trouver en tant qu'impureté venant des matières premières. Par exemple, dans le cas des verres de confinement des déchets nucléaires R7/T7, le fer est un produit de corrosion des installations. Dans le contexte nucléaire, l'ajout de fer dans les verres peut alternativement être volontaire, en tant qu'analogue des produits de fissions multivalents (Ce, Sb, Pu…), dans le but d'étudier les réactions d'oxydoréduction dans les verres de confinement de déchets.

Il est donc important de comprendre comment le fer s'insère dans le réseau silicaté pour mieux contrôler les propriétés qu'il influence mais aussi pour comprendre les équilibres rédox plus généralement.

Malgré son importance et son abondance, le comportement structural du fer reste moins connu que celui des autres composants majoritaires des verres et silicates fondus, comme l'aluminium par exemple. L'étude du rôle structural du fer est rendue difficile par l'existence de plusieurs valences. Le fer métal Fe^0 peut coexister avec le fer ferreux Fe^{2+} et le fer ferrique Fe^{3+}. Ces deux dernières valences affectent les propriétés et la structure des silicates fondus et vitreux d'une façon complexe puisque leurs proportions dépendent de la température, de la pression et de la fugacité en oxygène.

Selon la teneur totale en fer et selon l'abondance relative ses différentes valences, les coordinences et donc le rôle structural des deux cations Fe^{2+} et Fe^{3+} sont modifiés. Dans cette partie, nous allons exposer l'état des connaissances actuelles à la fois sur l'environnement du fer dans les verres d'oxyde et sur sa répartition dans la matrice vitreuse.

c1) Le fer ferreux

Bien que les études portant sur l'environnement du fer ferreux, ont été nombreuses depuis une trentaine d'années, l'environnement du fer ferreux est toujours sujet à débat. Selon des études de spectroscopie Mössbauer [Virgo et Mysen, 1985; Mysen et al., 1985a; Mysen et Virgo, 1989; Partzsch et al., 2004; Mysen, 2006], vibrationnelles [Mysen et al., 1982], d'absorption optique [Fox et al., 1982] et d'absorption X [Calas et Petiau, 1983] Fe^{2+} est principalement (i.e. >90 %) en coordinence octaédrique dans les verres silicatés. Dans ce cas, Fe^{2+} jouerait le rôle de modificateur de réseau ou de compensateur de charge.

D'autres études révèlent la présence de Fe^{2+} en coordinence tétraédrique. Waychunas et al. [1983] ont montré par spectroscopie d'absorption des rayons X la présence d'un unique site tétracoordonné dans des silicates d'alcalins $M_2Fe^{2+}Si_3O_8$ (M=K et Na). Aussi, par diffraction des rayons X, Henderson et al. [1984], ou des neutrons Holland et al. [1999] et Johnson et al. [1999] ont mis en évidence un Fe^{2+} tétracoordonné quel que soit le rapport rédox.

Des études récentes ont aussi montré par spectroscopie d'absorption des rayons X la présence de Fe^{2+} en coordinence 5 dans des verres silicatés [Rossano et al., 2000; Galoisy et al., 2001; Wilke et al., 2007; Weigel et al., 2008].

Il faut aussi souligner, que plusieurs coordinences peuvent coexister, notamment 4 et 6. C'est le cas dans des verres de silicate de calcium où la spectroscopie Mössbauer indique deux populations de fer ferreux dans un verre réduit, en coordinence 4 et 6 [Alberto et al., 1996; Sipowska et al., 2009]. Des études récentes ont, de plus, montré la présence de Fe^{2+} en coordinence 4 et 5 dans des tectites (verres naturels issus d'impact de météorites) par spectroscopie Mössbauer [Rossano et al., 1999] et par spectroscopie d'absorption des rayons X dans d'autres verres silicatés [Galoisy et al., 2001 ; Rossano et al., 2000 ; Wilke et al., 2007]. Les résultats combinés de différentes spectroscopies suggèrent aussi la présence du mélange de coordinences 4 et 5 dans divers verres ferrosilicatés ; la proportion des deux populations variant selon la composition [Jackson et al., 2005].

En réalité, les différentes coordinences du fer ferreux (4, 5 et 6) doivent coexister d'après l'équilibre chimique des potentiels chimiques $\mu^4_{Fe^{2+}} = \mu^5_{Fe^{2+}} = \mu^6_{Fe^{2+}}$, leurs abondances relatives dépendant de la composition. L'espèce majoritaire sera celle qui assure au système (le silicate fondu) une enthalpie libre minimum à l'équilibre. Ce critère d'équilibre chimique suppose que toutes les coordinences du fer ferrique sont présentes dans le verre même si aujourd'hui, les techniques analytiques ne permettent pas de mesurer les quantités les plus sensibles.

La coordinence, et donc le rôle structural de Fe^{2+} varient avec la composition, la teneur en fer et le rapport rédox. D'une part, quand la teneur en fer augmente, le fer ferreux passe de la

coordinence 6 à la coordinence 4 [Bingham et al., 1999]. D'autre part, la spectroscopie Mössbauer a permis à Mysen [1987; 2006] d'étudier l'influence du rapport rédox sur la coordinence de Fe^{2+}. Il a ainsi montré que plus les verres sont oxydés, plus le rapport $^{[4]}Fe^{2+}/^{[6]}Fe^{2+}$ augmente.

Nous retiendrons que la connaissance de la coordinence du Fe^{2+} dans les verres de silicates est loin d'être claire. Cependant les différentes études accordent majoritairement à Fe^{2+} un rôle de modificateur de réseau, mais son rôle structural peut varier suivant la composition.

c2) Le fer ferrique

La similarité entre les charges et les rayons ioniques de Al^{3+} (0.47 Å) et de Fe^{3+} (0.57 Å) [Whittaker et Muntus, 1970] a mené à l'hypothèse que le fer ferrique et l'aluminium devaient avoir un rôle structural similaire dans les silicates vitreux et fondus [Waff, 1977; Mysen et Virgo 1978]. Comme nous l'avons vu, lorsque la charge de Al^{3+} est compensée par la présence d'alcalins ou d'alcalino-terreux, l'aluminium est en majorité tétracoordiné dans les verres silicatés. Cependant, tout comme l'aluminium, le fer ferrique peut se trouver aussi bien en coordinence 4, 5 et/ou 6 ; l'abondance relative des différentes coordinences dépendant de la composition à travers les rapports Al/(Al+Si), du taux de fer, du taux et/ou du type de cations modificateurs de réseau et de l'état redox du silicate.

Les données expérimentales disponibles semblent suggérer que la coordinence 4 est majoritaire par rapport aux coordinences 5 et/ou 6. Les études de Kurkjian et Sigety [1968] et Henderson et al. [1984] ont montré que le fer ferrique n'existait qu'en coordinence 4 dans des silicates d'alcalins. D'après une étude de spectroscopie d'absorption optique, Raman et de luminescence, Fox et al. [1982] montrent que Fe^{3+} se substitue à Si^{4+} dans des verres sodosilicatés et que le nombre d'oxygènes non-pontants diminue avec l'introduction de Fe^{3+} dans le réseau. Des expériences de spectroscopie Mössbauer et de diffraction des neutrons réalisées sur des verres de silicate de sodium et fer, ont permis à Holland et al. [1999] de conclure à une coordinence tétraédrique pour le fer ferrique, indépendante de la teneur en fer et du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$. La coordinence 4 du fer ferrique est souvent associée à un rôle de formateur de réseau [Fox et al., 1982; Sipowska et al., 2009]. Toutefois la revue du comportement du fer ferrique par Mysen et Richet [2005] montre que le fer ferrique est un faible analogue de l'aluminium en tant que formateur de réseau.

De nombreuses études ont aussi montré que les coordinences 4 et 6 pour le fer ferrique coexistaient dans un même verre [Calas et Petiau, 1983; Greaves, 1985]. Ici encore, comme pour Fe^{2+}, il existe un équilibre chimique entre les potentiels chimiques $\mu^4_{Fe^{3+}} = \mu^5_{Fe^{3+}} = \mu^6_{Fe^{3+}}$. De nombreux auteurs ont montré que la coordinence 4 est majoritaire dans les verres oxydés et plus

le verre est réduit, plus le rapport $^{[4]}Fe^{3+}/^{[6]}Fe^{3+}$ diminue [Virgo et Mysen, 1985; Mysen et Virgo, 1989; Partzsch et al., 2004; Mysen, 2006].

Aussi, quand la teneur en alcalin ou en alcalino-terreux augmente, on a une stabilisation de Fe^{3+} en coordinence tétraédrique par rapport à la coordinence octaédrique [Iwamoto et al., 1978]. Enfin, le fer ferrique tétraédrique étant mieux stabilisé par les alcalins que par les alcalino-terreux [Paul et Douglas, 1965; Galoisy et al., 2001; Mysen, 2006], la présence d'alcalins va faire augmenter le rapport $^{[4]}Fe^{3+}/^{[6]}Fe^{3+}$ par rapport à la présence d'alcalino-terreux [Antoni et al., 2004].

Lorsque le fer ferrique se trouve en coordinence 6, il est souvent considéré comme un modificateur de réseau [Bottinga et Weil, 1972 ; Dingwell et Virgo,1987].

Plus récemment, une étude combinant spectroscopie XANES et calculs de dynamique moléculaire [Farges et al., 2004] a permis de mettre en évidence la présence de Fe^{3+} en coordinence 5 dans un verre sodo-calcique silicaté contenant 0,2 pds% de Fe^{3+}. Par diffraction des neutrons et simulation numérique, Weigel et al. [2006] arrivent à une conclusion similaire où dans une composition $NaFeSi_2O_6$, Fe^{3+} représente 80% du fer total avec une répartition 95 % $^{[4]}Fe^{3+}$ et 5 % $^{[5]}Fe^{3+}$, Fe^{2+} étant en coordinence 5.

Ainsi, nous retiendrons que le fer ferrique dans les silicates vitreux est principalement en coordinence tétraédrique avec un rôle de formateur de réseau avec, cependant, le rapport rédox qui influe sur sa coordinence et son rôle structural ; de faibles rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ favorisant la coordinence octaédrique et un rôle de modificateurs de réseau.

c3) La compensation de charge

Pour une composition donnée de silicates ou d'aluminosilicates vitreux, le rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ augmente lorsque la force de champ ionique (Z/r^2) des cations modificateurs/compensateurs de charge diminue (**Fig. 1.12**) [Paul and Douglas, 1965; Mysen et al., 1984; Mysen, 2006]. Les cations possédant la plus faible force de champ ionique tendent à favoriser l'état ferrique du fer.

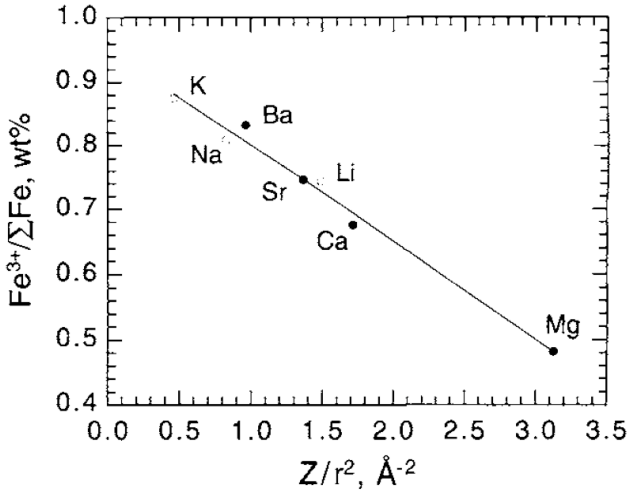


***Figure 1.12** : Rapport rédox du fer représenté en fonction de la force de champ ionique du cation pour des liquides de trisilicates d'alcalins à 1673 K [Paul et Douglas, 1965] et metasilicates d'alcalino-terreux à 1823 K [Mysen et al., 1984], [Mysen and Richet, 2005].*

Ces effets déterminés pour des compositions simples sont aussi observés pour des systèmes plus complexes. Par exemple, dans des basaltes, la stabilisation des formes oxydées est favorisée par la présence de cations modificateurs dans l'ordre Ca, Na, K [Dickenson et Hess, 1986].

La substitution de Si^{4+} par Al^{3+} peut affecter l'environnement structural du fer, en particulier dans les aluminosilicates d'alcalins oxydés [Mysen et Virgo, 1989]. Ces effets pourraient en partie refléter la compétition pour la compensation de charge entre Fe^{3+} et Al^{3+} en sites tétraédriques.

En outre, les travaux de conductivité ionique de l'équipe du professeur Rüssel caractérisant la mobilité des différentes espèces au sein du silicate fondu, [Wiedenroth et Rüssel, 2002; 2003; Rüssel et Wiedenroth, 2004] montrent que la présence d'un autre cation intermédiaire comme Al^{3+} perturbe la stabilisation du fer ferrique en coordinence tétraédrique. Plus le taux d'alumine augmente, moins il y a d'alcalins disponibles pour la stabilisation du fer ferrique en coordinence 4. Les ions du fer sont donc plus mobiles [Von der Gönna et Rüssel, 2002], jusqu'à une valeur maximale d'alumine à partir de laquelle les diffusivités du fer n'évoluent plus [Wiedenroth et Rüssel, 2002 ; 2003]. Ces travaux confirment le fait que les associations des compensateurs de charge sont plus fortes avec l'aluminium qu'avec le fer.

Aussi, les travaux de Bowen et al. [1930] sur le système ternaire Na_2O-SiO_3-Fe_2O_3-SiO_2 suggèrent que l'association entre Na^+ et Fe^{3+} ne présente pas une force comparable à celle de Na^+ et Al^{3+}. D'autres indications conduisent à penser que Al^{3+} sera plus facilement compensé que Fe^{3+}:

- Le rayon ionique plus grand pour Fe^{3+} (0.57 Å) que pour Al^{3+} (0.47 Å) [Whitakker et Muntus, 1970]
- Les distances T-O (T=Si, Al) dans les verres d'aluminosilicates plus courtes que les distances T-O (Fe^{3+},Si) dans les verres de ferrisilicates [Henderson et al.; 1984].

Le concept de la compensation de charge et le rôle des alcalins et alcalino-terreux sont également déterminants dans le cas du bore. La spéciation entre BO_3 et BO_4 et la présence de BO_4 nécessitant une compensation de charge par un cation alcalin ou alcalino-terreux devraient posséder ainsi une influence similaire sur la coordinence du fer ferrique. Mais dans ce cas, un manque de données bibliographique ne permet pas de conclure. C'est pourquoi lors de la caractérisation des compositions, nous avons réalisé une étude des propriétés des borosilicates de sodium et fer (viscosité, densité) et de leur structure (spéciation du bore par XANES au seuil K du bore, coordinence du fer par spectroscopie Mössbauer et structure du réseau vitreux par spectroscopie Raman) plus approfonie que celle faite pour les aluminosilicates de sodium et fer.

c5) Conclusion sur l'influence du fer et de son état redox sur la structure des silicates vitreux et fondus

En résumé, nous retiendrons que le rôle structural du fer est complexe et pas encore suffisamment compris. Cependant, d'après les considérations précédentes, il semble que la différence de comportement structural entre le fer ferrique et le fer ferreux possède une influence sur la polymérisation du réseau. L'augmentation du taux de Fe^{3+} polymériserait le réseau, alors que celle de Fe^{2+} aurait l'effet inverse. Toutes les propriétés dépendantes du degré de polymérisation sont alors affectées par l'état redox du mélange. Il faut donc maintenant connaître les paramètres influençant les réactions redox dans les silicates vitreux ou fondus. Pour cela une description de la théorie des réactions d'oxydoréduction dans les silicates vitreux et fondus est nécessaire.

1.2 Les phénomènes d'oxydoréduction dans les silicates fondus

1.2.1 Généralités

Quand il y a oxydation d'une espèce, il y a simultanément réduction d'une autre. Ces réactions résultent de l'échange d'électrons entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple. Les équilibres rédox s'expriment par deux demi-équations rédox auxquelles sont associés des potentiels rédox caractérisant les couples impliqués.

Dans le cas de silicates contenant du fer, les réactions rédox mettent en jeu le couple du fer et le couple de l'oxygène. Nous avons alors les demi-équations redox suivantes:

$$Fe^{3+} + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+}, \quad (\mathbf{1.1})$$

$$O_2 + 4\,e^- \Leftrightarrow 2O^{2-}., \quad (\mathbf{1.2})$$

À ces demi-équations sont associés des potentiels redox, donnés par la formule de Nernst :

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a(Fe^{3+})}{a(Fe^{2+})}, \quad (\mathbf{1.3})$$

et

$$E = E^0_{O_2/O^{2-}} + \frac{RT}{4F}\ln\frac{fO_2}{a(O^{2-})^2}, \quad (\mathbf{1.4})$$

où E est le potentiel rédox du couple, E^0, le potentiel standard du couple rédox considéré, R la constante des gaz parfaits, F la constante de Faraday, et $a(i)$ l'activité du composé i dans le système, , fO_2 la fugacité en oxygène et $a(i)$ l'activité du composé i dans le système. La fugacité est la pression qu'aurait un gaz à pression et température donnée, s'il était parfait.

Les potentiels des couples rédox s'équilibrent avec celui de l'oxygène dont le potentiel standard est prix comme référence avec $E^0_{O_2/O^{2-}} = 0$ V.

L'oxygène, inséré dans le réseau silicaté à l'état d'ions sous les formes BO, NBO O^{2-} et O_2, forme des liaisons chimiques avec les cations multivalents présents dans le silicate fondu comme le fer par exemple. Ces ions oxygènes peuvent être transformés en oxygène moléculaire en suivant la réaction d'oxydoréduction :

$$Fe_2O_3 <=> 2FeO + ½O_2 \quad (\mathbf{1.5})$$

Dans les silicates fondus, les équilibres redox faisant intervenir l'oxygène sont relativement lents à s'établir [Schreiber, 1986]. Lorsque de l'oxygène moléculaire se forme à

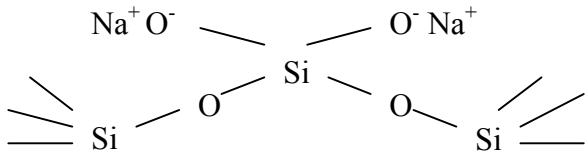
l'intérieur du liquide, son transfert vers une phase gazeuse (l'atmosphère par exemple) peut se faire selon un processus diffusif ou sous forme de bulles. Le transfert inverse, du gaz vers le liquide, ne peut se faire que par diffusion. L'établissement de l'équilibre redox demande alors des délais considérables caractéristiques de la diffusion des différentes espèces au sein du silicate fondu. Les réactions du couple de l'oxygène (O_2/O^{2-}) qui sont généralement lentes à température ambiante sont plus rapides à des températures supérieures à 1273 K.

1.2.2 Propriétés acido-basiques

a) Comparaison solution aqueuse-silicate fondu

Les silicates fondus ne sont pas sans analogie avec les solutions aqueuses (**Tab. 1.1**). Les cas des éléments de transition en constitue une illustration frappante. Dans de nombreux cas, ils donnent dans les verres des couleurs similaires à celles trouvées en milieu aqueux (les bandes d'absorption sont situées à des positions proches, avec des intensités un peu supérieures à celle rencontrées en solution aqueuse). Cependant l'analogie entre les deux milieux ne doit pas être poussée trop loin [Duffy et Ingram, 2002]. La tentative de définir une échelle de p-oxyde (par analogie au pH) n'a pas été couronnée de succès. Les ions métalliques ne forment pas dans les silicates fondus, les complexes isolés rencontrés lors de la solvatation aqueuse. Le pouvoir de l'anion O^{2-} (« oxyde ») de partager sa charge négative (ce qui permet l'insertion des cations métalliques), varie en fonction de la nature et de la quantité des alcalins et alcalino-terreux présents dans le milieu.

Tableau 1.1 *: Propriétés des solutions aqueuses et des silicates fondus*

	Solution aqueuse	**Silicate fondu**
Solvant	H_2O	
Équilibre acido-basique	$H^+ + OH^- \leftrightarrow 2\ H_2O$	$O^{2-} + \equiv Si\text{-}O\text{-}Si \equiv$ $2 \equiv Si\text{-}O^-$
Couple redox intrinsèque du solvant	$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$	$O_2 + 4\,e^- \leftrightarrow 2\ O^{2-}$
Origine de l'échelle des potentiels	$E_0\ (H^+/H_2)$ Electrode d'hydrogène (pH=0, P_{H2} = 1 atm)	$E_0\ (O_2/O^{2-})$ Électrode de Zircone
Grandeurs caractéristiques	E, pH	f_{O2}, a (O^{2-}), T

Toutefois, nous notons que les solvants se caractérisent à la fois par un couple rédox intrinsèque (H^+/H_2 en solution aqueuse et O_2/O^{2-} dans les silicates fondus) et des propriétés de

solvatation spécifiques caractérisées par des équilibres acido-basiques. A l'équilibre, les potentiels redox du couple du solvant et des espèces multivalentes dissoutes vont s'égaler.

La stabilisation d'une espèce ionique dans un solvant donné dépend :

- des conditions thermodynamiques imposées au système solvant+soluté : température, pression,
- de l'électronégativité de l'espèce ionique ou tendance que possède intrinsèquement un élément à attirer les électrons,
- des propriétés de solvatation du solvant, de l'éventuelle présence de ligands dans la solution.

L'électonégativité des espèces rédox est un paramètre indépendant du solvant dans lequel elles sont étudiées et influe directement sur la valeur des potentiels standards et l'ordre des couples rédox [Schreiber et Coolbaugh, 1995]. De ce fait des relations ont été mises en évidence expérimentalement entre les potentiels standards des couples rédox en solution aqueuse et les potentiels caractéristiques de ces mêmes couples dans des silicates fondus (**Fig. 1.13**).

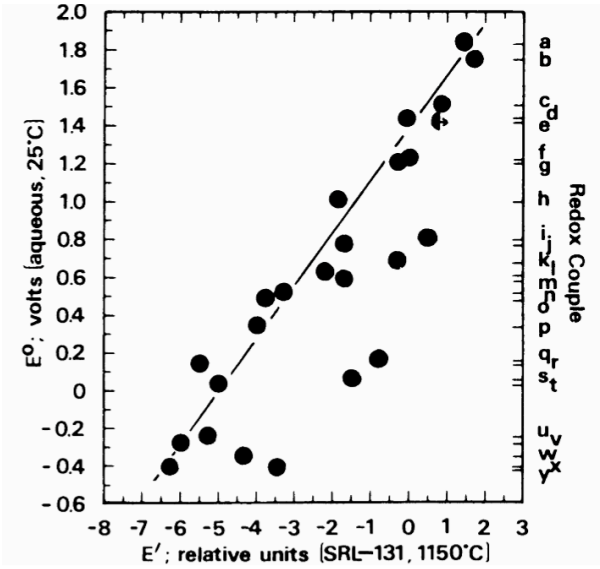


***Figure 1.13** : Potentiel en solution aqueuse/dans un silicate fondu [Schreiber et al., 1993].*

Les études des processus redox sont rendues plus complexes dans les silicates fondus à cause entre autres des écarts à l'idéalité, de la diversité des gammes de composition et de température, du nombre de paramètres qui peuvent avoir une influence. En solution aqueuse, la dilution est très importante alors que dans les silicates fondus, les fortes teneurs des constituants accroissent les interactions possibles entre eux.

Dans la structure des silicates fondus, les différentes formes ioniques de l'élément multivalent sont liées à des oxygènes du réseau dans des sphères de coordinence et ne se comportent pas comme simples ions isolés. Le solvant et les ions O^{2-} du réseau jouent un rôle

important dans ces équilibres redox. Il existe en effet un couplage entre les phénomènes acido-basiques et d'oxydoréduction dans les verres.

b) Acido-Basicité

Les réactions acido-basiques peuvent être également décrites en termes de couples acide-base, de réactions impliquant plusieurs de ces couples, de constantes de réaction et d'échelle de force des acides et des bases. De ce fait, nous nous attarderons plus particulièrement sur la définition réelle d'un acide ou d'une base.

b1) En solution aqueuse

Plusieurs définitions de l'acidité ou de la basicité en solution aqueuse peuvent être mentionnées. Brönsted [1923] définit les réactions acido-basiques comme un transfert de proton entre un donneur (acide) et un accepteur (Base) :

$$\text{Acide} \leftrightarrow \text{Base} + H^+. \qquad (\mathbf{1.6})$$

L'acidité de la solution est exprimée par la valeur du pH.

Lewis [1923], quant à lui, envisage les propriétés acido-basiques en termes de réarrangements électroniques. Les acides sont considérés comme des espèces capables d'accepter une paire d'électrons afin d'établir une liaison covalente par échange avec des donneurs d'électrons, les bases. Cette théorie, pour laquelle le rôle acido-basique est indépendant du solvant, tisse une relation étroite entre les fonctions acido-basiques et les réactions d'oxydoréduction. Les oxydes et les acides tendent tous les deux à accepter des électrons.

Un troisième concept, développé par Jander [1938], envisage ces relations acido-basiques par l'auto-ionisation des solvants en deux ions (Equation **1.7**).

$$2\,H_2O \leftrightarrow \underset{\text{Acide}}{H_3O^+} + \underset{\text{Base}}{OH^-}. \qquad (\mathbf{1.7})$$

D'après ce concept, un acide est une espèce capable d'augmenter la concentration de cation caractéristique du solvant pur alors qu'une base tend à augmenter la concentration d'anions correspondants formés par la réaction d'auto ionisation.

b2) Dans les silicates fondus

Les trois définitions applicables en solutions aqueuses possèdent des concepts équivalents dans le cas des silicates fondus.

En effet, la théorie de Lux [1939] utilise l'activité des ions oxygènes (O^{2-}) pour décrire ces réactions acido-basiques de la façon :

$$\text{Base} \leftrightarrow \text{Acide} + O^{2-}, \qquad (\mathbf{1.8})$$

où un acide est accepteur d'ion O^{2-} alors qu'une base est un donneur d'ion O^{2-}. Le niveau d'acido-basicité, appelé couramment basicité est défini par la grandeur pO^{2-} qui caractérise l'activité des ions oxygènes $a(O^{2-})$.

$$pO^{2-} = -\log (a(O^{2-})) . \quad (\mathbf{1.9})$$

Plus $a(O^{2-})$ augmente et plus la basicité augmente.

En appliquant la théorie de Lewis pour les silicates fondus, les espèces cationiques du réseau peuvent être assimilées à des acides de Lewis. En effet, elles peuvent accepter une paire d'électrons issue des atomes d'oxygène du réseau anionique, l'oxygène étant la base. De ce fait, la basicité représente la facilité des atomes d'oxygène à échanger des électrons.

Le concept de l'auto-ionisation du solvant a été adapté par Paul et Douglas [1965] aux silicates, le solvant étant le réseau de formateurs de réseau (tétraèdres de silicium, de bore…). Il existe plusieurs représentations possibles de l'auto-ionisation du solvant. En particulier, Paul [1990] interprète l'auto-ionisation d'un silicate par la présence d'oxygènes pontants et non-pontants). Ce phénomène d'auto-ionisation dans les silicates permet donc la dissociation en un cation silicaté caractéristique du réseau et un anion silicaté possédant un oxygène non pontant.

Par conséquent le caractère acido-basique d'un silicate est étroitement lié à la formation d'oxygène non pontant et à la dépolymérisation du réseau, la basicité du silicate fondu augmentant avec le taux d'oxygène non pontant créé. L'ajout de modificateurs de réseau comme les alcalins ou les alcalino-terreux est la source de cet affaiblissement du réseau. Ces réactions acido-basiques peuvent être réduites aux réactions entre la silice et un oxyde modificateur (équation 1.10) de la façon suivante :

$$2\ Si(O_{1/2})_4 + R_2O \leftrightarrow 2\ Si(O_{1/2})_3\ O^- + 2\ R^+ , \quad (\mathbf{1.10})$$

où $O_{1/2}$ représente un oxygène échangé entre deux siliciums (notation d'après Paul [1990]).

Il est ainsi communément admis que les oxydes acides sont les formateurs (faible rayon ionique et forte charge) et les oxydes bases sont les modificateurs (fort rayon ionique et faible charge). Comme le potentiel ionique, rapport entre la charge et le rayon ioniques, a une influence importante sur la force de la liaison établie par les modificateurs et l'oxygène. Pour les oxydes alcalins, la basicité des silicates fondus va croître selon :

$$Li_2O < Na_2O < K_2O < Rb_2O < Cs_2O. \quad (\mathbf{1.11})$$

De même, les silicates fondus contenant des alcalins sont plus basiques que ceux contenant des alcalino-terreux. Par conséquent, la basicité est contrôlée en premier lieu.

D'après ces théories, l'oxygène joue un rôle central dans les réactions acido-basiques dans les verres et silicates fondus. Notons qu'il n'existe pas de mesures directes des activités des ions oxygènes, pontants ou non-pontants. Une des principales méthodes de détermination de la basicité d'un silicate fondu est la basicité optique [Duffy et Ingram, 1976] (Annexe 1).

1.2.3 Équilibre Redox au sein du silicate fondu

a) Application des formules de Nernst aux silicates fondus

Afin de mettre en évidence les différents paramètres influençant le rapport entre les concentrations des formes oxydées et réduites d'un couple rédox $M^{m+}/M^{(m-n)+}$, il suffit d'égaler les potentiels correspondant aux deux demi-équations rédox relatives au couple $M^{m+}/M^{(m-n)+}$ et O_2/O^{2-} :

$$4\ M^{m+} + 4n\ e^- \leftrightarrow 4\ M^{(m-n)+}, \qquad (\mathbf{1.12})$$

$$n\ O_2 + 4n\ e^- \leftrightarrow 2n\ O^{2-}, \qquad (\mathbf{1.13})$$

où M^{m+} et $M^{(m-n)+}$ sont respectivement les formes oxydées et réduites de l'élément multivalent, n est le nombre d'électrons transférés entre les deux couples impliqués.

Pour mettre en évidence le rôle joué par le ions O^{2-} dans l'équilibre rédox, il est intéressant d'écrire la demi-équation rédox du couple $M^{m+}/M^{(m-n)+}$ de la façon suivante :

$$MO_x^{(2x-m)-} + n\ e^- \leftrightarrow MO_y^{(2y-m+n)-} + (x-y)O^{2-}\ . \qquad (\mathbf{1.14})$$

Le potentiel redox associé à l'équation (1.14) au-dessus est exprimé par la formule de Nernst de la façon suivante:

$$E = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left[\frac{MO_x^{(2x-m)-}}{MO_y^{(2y-m+n)-}}\right] + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{MO_x^{(2x-m)-}}}{\gamma_{MO_y^{(2y-m+n)-}}} - \frac{RT}{nF} \ln a(O^{2-})^{(x-y)}, \qquad (\mathbf{1.15})$$

où $\gamma_{MO_x^{(2x-m)-}}$ et $\gamma_{MO_y^{(2y-m+n)-}}$ sont les coefficients d'activité des ions $MO_x^{(2x-m)-}$ et $MO_y^{(2y-m+n)-}$ dans le silicate fondu, E_M^0 le potentiel standard, $a(O^{2-})$ l'activité des ions O^{2-}.

À l'équilibre, ce potentiel est égal à celui du couple de l'oxygène exprimé par l'équation (1.4).

La réaction bilan est la suivante :

$$MO_x^{(2x-m)-} \leftrightarrow MO_y^{(2y-m+n)-} + (x - y - \frac{n}{2})\ O^{2-} + \frac{n}{4}\ O_{2(gaz)}. \qquad (\mathbf{1.16})$$

À partir de l'égalité des potentiels des 2 équations (1.4) et (1.15), le rapport rédox $\frac{Red}{Ox} = \frac{[MO_y^{(2y-m+n)-}]}{[MO_x^{(2x-m)-}]}$ suit la relation :

$$\mathrm{Log}\left(\frac{\mathrm{Red}}{\mathrm{Ox}}\right) = \mathrm{Log}\,\frac{\mathrm{MO_y}^{(2y-m+n)-}}{\mathrm{MO_x}^{(2x-m)-}} = \frac{nF}{2.3RT}E_M^0 - \log\beta_M + (y-x+\frac{n}{2})\log a(O^{2-}) - \frac{n}{4}\log f_{O_2}, \qquad \textbf{(1.17)}$$

où β_M est le rapport des coefficients d'activité des ions du couple $\frac{\gamma_{MO_y^{2y-m+n)-}}}{\gamma_{MO_x^{(2x-m)-}}}$ et

$$E_{OM} = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{\Delta H^0}{nF} + T\frac{\Delta S^0}{nF}. \qquad \textbf{(1.18)}$$

b) Paramètres influençant les réactions redox

L'expression (**1.17**) du rapport redox met en évidence plusieurs paramètres jouant un rôle sur l'état redox du verre.

b1) La température

Le rôle de la température sur l'état redox du verre est complexe au vu des équations (**1.17**) et (**1.18**). Expérimentalement, Schreiber [1986] a noté qu'une augmentation de la température favorise la forme réduite des couples redox. D'un point de vue théorique, le potentiel standard E^0_M étant lié à l'enthalpie standard de réaction ΔH^0 (équation **1.18**), la dépendance du rapport rédox vis-à-vis de la température est fonction de cette grandeur ΔH^0. ΔH^0 est positive dans le cas de la réduction (réaction endothermique) et négative pour l'oxydation (réaction exothermique) dans les verres silicatés [Schreiber, 1986]. D'après la loi de Van't Hoff, une augmentation de température à pression constante, déplace l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique. Cette loi confirme donc les résultats expérimentaux observés, à savoir qu'une augmentation de la température décale les équilibres redox vers les espèces réduites.

b2) L'activité en ion oxygène ou basicité

La basicité du verre est définie par l'activité des ions O^{2-} dans le verre : $a(O^{2-})$. Ce terme $a(O^{2-})$, fonction de l'environnement de chacune des deux espèces rédox du couple, traduit le niveau de polarisation électronique des atomes d'oxygène dans les silicates fondus. La basicité varie avec la composition chimique, son augmentation étant couplée à celle de la teneur en modificateur de réseau. L'influence de l'activité des ions oxygènes sur l'état d'oxydation du verre dépend d'un point de vue théorique du signe du terme (y-x+n/2). Ce terme est fonction de l'environnement de chacune des deux espèces redox d'un couple. Expérimentalement Douglas et al. [1965] Baucke et Duffy [1993] ainsi que Tilquin et al. [1997], ont observé qu'une augmentation de l'activité en ions oxygène favorise la forme oxydée des espèces multivalentes.

La mesure de l'activité des ions O^{2-} est une mesure délicate. La basicité d'un verre est fonction de sa composition. Elle peut être appréhendée par la mesure de basicité optique [Duffy et Ingram, 1976] . De plus amples informations se trouvent en Annexe 1.

b3) La composition

Outre son influence sur la basicité du verre, la composition joue un rôle sur les coefficients d'activité b_M des éléments multivalents.

Aussi, les variations des proportions relatives des oxydes peuvent induire un changement d'état rédox à température, pression et fugacité en oxygène constante. D'après une étude expérimentale sur un verre à vitre (% massique : 75 SiO_2, 10 CaO, 15 Na_2O) Densem et Turner [1938] ont montré que le rapport rédox du fer était une fonction complexe du taux de fer total pour des faibles concentrations, avant d'atteindre une valeur constante pour des taux de Fe_2O_3 supérieurs à 2 % massique. Assez curieusement, cet effet n'a pas fait l'objet d'études plus approfondies sur d'autres compositions de verres.

Nous avons aussi vu (section 1.1.3) que pour une composition donnée de silicates ou d'aluminosilicates vitreux, le rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ augmente lorsque la force de champ ionique (Z/r^2) des cations modificateurs/compensateurs de charge diminue (**Fig. 1.12**) [Paul and Douglas, 1965; Mysen et al., 1984; Mysen, 2006].

b4) La fugacité en oxygène

Une augmentation de la fugacité en oxygène favorise la stabilisation des formes oxydées des éléments multivalents. Pour une température donnée, le rapport redox dépend linéairement de la fugacité d'oxygène à la puissance n/4. Cet effet de la fugacité d'oxygène a été vérifié expérimentalement par de nombreux auteurs [Johnston et al., 1965; Schreiber, 1986; Claes et al.,1992; Di Nardo, 2003].

1.2.4 Évaluation et mesure de l'état rédox d'un silicate vitreux ou fondu

Plusieurs méthodes expérimentales permettent d'évaluer ou de mesurer l'état redox global d'un verre. Les connaissances sur les réactions d'oxydoréduction et, en particulier, sur les paramètres qui peuvent avoir une influence ont conduit à l'établissement d'une classification des couples redox et de modèles empiriques d'estimation du rapport redox dans un verre ou un silicate fondu, utilisés dans les industries nucléaire et verrière ou dans le domaine universitaire en Sciences de la Terre.

a) Méthode empirique des verriers

Les verriers utilisent de nombreuses matières premières pour réaliser leurs verres : du sable, du carbonate de calcium, du carbonate de sodium, de la magnésie ainsi que des composés alumineux auxquels sont ajoutés des agents affinants qui pour certains possèdent un effet oxydo-

réducteur. Par exemple, il y a avantage à utiliser le sulfate de sodium par rapport au sulfate de calcium comme oxydant [Chopinet et al., 2002; Houdaer, 2005]. Les verriers ont besoin de connaître la contribution sur l'état redox des matières premières utilisées pour constituer le mélange vitrifiable et maîtriser l'état d'oxydation du verre. Ils ont ainsi défini un facteur d'oxydoréduction appelé « Nombre Redox ». Ce facteur permet de déterminer l'état redox théorique d'un mélange vitrifiable [Simpson et Myers, 1978]. Des coefficients, appelés « indices de Simpson » ont été determinés expérimentalement. Des valeurs négatives de -0.1 à -1.9 ont été attribuées pour les espèces réductrices comme le carbone graphite, l'anthracite ou encore le chromate de fer et des valeurs positives, de +0.19 à +1.20, ont été attribuées pour les espèces oxydantes comme le sulfate de sodium, le cérium, ou encore le nitrate de potassium. En utilisant ces valeurs, les verriers attribuent un nombre redox au mélange vitrifiable. Les verres oxydés sont alors de signe (+) et les verres réduits de signe (-).

b) Les modèles de prédiction du rapport rédox du fer

Connaître le rapport rédox des silicates fondus a motivé de nombreuses études afin de pouvoir le prédire en fonction de la température, de la composition et de la fugacité en oxygène. Les premières expériences furent menées par Fudali [1965]. Sack et al. [1980] ont ensuite suivi une approche purement empirique en faisant l'hypothèse que les effets de la fugacité en oxygène et de la température sur le rapport rédox ne dépendaient pas de la composition. Dans ce cas, à température et f_{O2} constante, le rapport rédox est une fonction additive des concentrations des différents oxides. Ils établirent leur modèle pour une large gamme de compositions d'intérêt géochimique. Kilinc et al. [1983] ont ensuite complété et affiné ce modèle par des données supplémentaires de rapport rédox.

En s'appuyant sur l'amélioration de modèles antérieurs [Sack et al., 1980; Kilinc et al., 1983] développés dans le laboratoire de Ian Carmichael de l'université de Berkeley, Californie, Kress et Carmicahel ont développé un modèle de prédiction du rapport rédox pour des compositions d'intérêt géologique [Kress et Carmichael, 1988, 1991]. À partir d'un grand nombre d'expériences menées sur des compositions d'aluminosilicates contenant des alcalins et alcalino-terreux avec des taux de fer 'FeO' variant de 1% à 15% (massiques %) ils ont établi un modèle d'estimation du rapport rédox d'équilibre dans les silicates fondus. Les expériences ont été menées à des températures situées au-dessus de la température de liquidus (1203-1873 K) et des fugacités allant de celle de l'air à 10^{-21} atm.

Ce modèle est résumé par l'équation (**1.19**), reliant le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ aux paramètres précédents (f_{O2}, T) :

$$Ln\frac{X_{liq}Fe_2O_3}{X_{liq}FeO} = a\ln f_{O_2} + \frac{b}{T} + c + \Sigma d_i X_i, \qquad (\mathbf{1.19})$$

où T est la température, f_{O2} la fugacité en oxygène ; a, b, c et d_i des constantes de régression et X_i les fractions molaires des oxydes métalliques.

Tableau 1.2: *Paramètres intervenant dans le modèle de Kress et Carmichael [1988, 1991].*

A	b	c	$dSiO_2$	dAl_20_3	dFeO	dNa_2O	dMgO	dK_2O	dCaO
0.20	12909	-5.70	-2.74	-2.24	1.55	8.42	-5.44	9.59	1.46

D'après le **tableau 1.2**, il est intéressant de noter que les paramètres associés aux oxydes SiO_2, Al_2O_3 et MgO sont négatifs. Une augmentation des pourcentages molaires de ces constituants entraîne une croissance du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (verre oxydé). Au contraire, pour des oxydes comme Na_2O, K_2O, CaO, FeO, il est préférable de diminuer leurs teneurs pour obtenir le même effet.

Partzsch et al. [2004] ont montré que le modèle de Kress et Carmichael reproduisait généralement les rapports rédox observés avec une barre d'erreur de ± 0.05. Cependant des divergences jusqu'à 0.1 peuvent être observées pour les compositions felsiques ou pour des conditions très oxydantes.

Le modèle de Kress et Carmichael est très utile et pratique d'emploi. Toutefois, ce modèle empirique n'est applicable qu'au cas du fer et n'est pas adapté aux compositions plus complexes, contenant du bore par exemple. Dans ce cas, des expériences supplémentaires sur ce type de compositions seraient nécessaires.

Il existe aussi d'autres modèles de prédiction du rapport rédox. Par exemple, le modèle d'Ottonello et al. [2001] basé sur le concept acide-base est intéressant pour prédire le rapport rédox des silicates vitreux et fondus. Ce modèle a pour point de départ celui de Toop et Samis [1962] (d'après Ottonello et al. [2001]) décrivant les réactions de spéciation de l'oxygène dont les constantes d'équilibre sont déterminées par des données de basicité optique et le caractère amphotérique de Fe_2O_3. Les activités des oxydes de fer sont alors obtenues par le modèle de Temkin [1945] (d'après Ottonello et al. [2001]) tenant compte des rôles de formateur et modificateur de réseau du fer et des autres cations avec, entre autres, comme paramètres, l'électronégativité et le caractère ionique de la liaison. Un des avantages majeur ce modèle thermodynamique est la bonne précision du rapport rédox prédit, similaire au modèle de Kilinc et al. [1983] avec cependant l'utilisation de moitié moins de paramètres ajustables.

c) Les méthodes expérimentales

Les techniques expérimentales qui permettent de caractériser l'état redox d'un verre peuvent être utilisées sur le verre directement ou sur le silicate fondu. Nous présenterons ici succinctement les différentes techniques connues à ce jour.

c1) Analyse sur le verre

Le rapport redox du fer peut être déterminé directement par spectroscopie UV, par spectroscopie Mössbauer ou encore par analyse chimique par voie humide. Ces deux dernières méthodes sont décrites dans la partie expérimentale de ce rapport. Ces techniques supposent que les concentrations de différentes espèces n'évoluent lors de la trempe, ou lors de la mise en solution pour analyse. Il est important de noter ici que l'état redox d'un liquide silicaté contenant plusieurs éléments multivalents peut être modifié lors de la trempe. Si le verre contient plusieurs couples rédox, des échanges électroniques peuvent en théorie se produire entre les couples rédox lors du refroidissement. Par exemple, Berry et al. [2003a], ont montré que pour un basalte naturel contenant du chrome et du fer, la réaction suivante se produit lors de la trempe :

$$Cr^{2+} + Fe^{3+} => Cr^{3+} + Fe^{2+} \qquad (\mathbf{1.20})$$

c2) Analyse in-situ

Récemment, en utilisant la spectroscopie d'absorption des rayons X XANES, Berry et al. [2003a, 2003b] et Magnien et al. [2004, 2006, 2008] ont montré qu'il était possible de déterminer *in-situ* le rapport redox d'un silicate porté à haute température et de suivre les cinétiques d'oxydoréduction dans le temps en fonction de la température [Magnien et al 2006, 2008]. L'utilité de la spectroscopie Raman pour déterminer le rapport rédox du fer a aussi été démontré par Magnien et al. [2006, 2008] pour des silicates d'alcalins et alcalino-terreux, Di Muro et al. [2009] pour des compositions rhyolitiques et basaltiques.

Les techniques électrochimiques [Pascova et Rüssel, 1996; Claußen et al., 1999; Wiedenroth et Rüssel, 2002; 2003] peuvent aussi être utilisées dans l'étude des silicates fondus car ces milieux sont conducteurs ioniques. Leur application permet de réaliser des mesures *in-situ* et de s'affranchir des incertitudes liées à l'état de trempe pour les liquides contenant plusieurs éléments multivalents. Ces techniques permettent de caractériser l'état redox du verre fondu et les propriétés redox des cations au sein du silicate fondu. Deux techniques sont principalement utilisées :

- À condition de connaître la relation $Fe^{3+}/\Sigma Fe=f(fO_2)$, la potentiométrie permet de mesurer la pression partielle en oxygène du bain de verre. La connaissance de cette grandeur caractérise l'état redox du bain de verre.
- La voltamétrie permet la mesure du potentiel d'oxydoréduction du ou des couples redox présents au sein du liquide.

Le rapport redox d'un couple multivalent peut être évalué par le couplage de ces deux techniques. Ces techniques ont permis d'aboutir à une classification des couples redox [Di Nardo 2003; Pinet et Di Nardo, 2000].

1.2.6 Classification des couples redox établie par le CEA

Cette classification a été établie au Commissariat à l'Energie Atomique CEA [Pinet et Di Nardo, 2000] en définissant tout d'abord une grandeur nommée $f_{O2\text{-}C}$ définie comme :

$$\log f_{O2\text{-}C} = \frac{4}{n}\left[\frac{nF}{2.3RT}E_{OM} - \log\beta_M + \left(y - x + \frac{n}{2}\right)\log a(O^{2-})\right]. \qquad (\mathbf{1.21})$$

Ce qui conduit à la relation suivante :

$$\log\frac{\mathrm{Re}\,d}{Ox} = \frac{n}{4}\left[\log f_{O2\text{-}C} - \log f_{O2}\right]. \qquad (\mathbf{1.22})$$

La grandeur $f_{O2\text{-}C}$ est donc la valeur de la fugacité en oxygène à partir de laquelle la forme oxydée devient prédominante dans le silicate fondu. Par conséquent, si

$$\mathrm{Log}\, f_{O2} > \log f_{O2\text{-}C} \text{ alors } \frac{\mathrm{Re}\,d}{Ox} < 1, \qquad (\mathbf{1.23})$$

et

$$\mathrm{Log}\, f_{O2} < \log f_{O2\text{-}C} \text{ alors } \frac{\mathrm{Re}\,d}{Ox} > 1. \qquad (\mathbf{1.24})$$

alors $f_{O2\text{-}C}$ dépend de la nature du couple redox étudié, de la température et de la composition du verre.

Ainsi à partir de résultats expérimentaux issus de la littérature (7 verres silicatés de basicité entre 0.55 et 0.65 pour des températures entre 1340 K et 1770 K) et complétés par des études réalisées au CEA, une classification de 36 couples redox a pu être mise au point (**Fig. 1.14**).

La classification des couples redox permet une estimation relativement rapide du rapport redox du fer à partir de la mesure de la fugacité en oxygène, f_{O2} du silicate fondu, en particulier, mais aussi pour plusieurs autres couples redox dans un verre. L'application de cette classification concerne les verres silicatés et borosilicatés dans une gamme de température s'étendant entre 1340 K et 1770 K. De ce fait, elle est particulièrement bien adaptée aux verres de confinement de déchets nucléaires. L'incertitude des prédictions tirée d'une telle classification provient d'abord des incertitudes sur les mesures ayant servi à déterminer les valeurs de $f_{O2\text{-}C}$ et de la seule prise en compte de la basicité optique pour décrire l'influence de la composition sur l'équilibre redox.

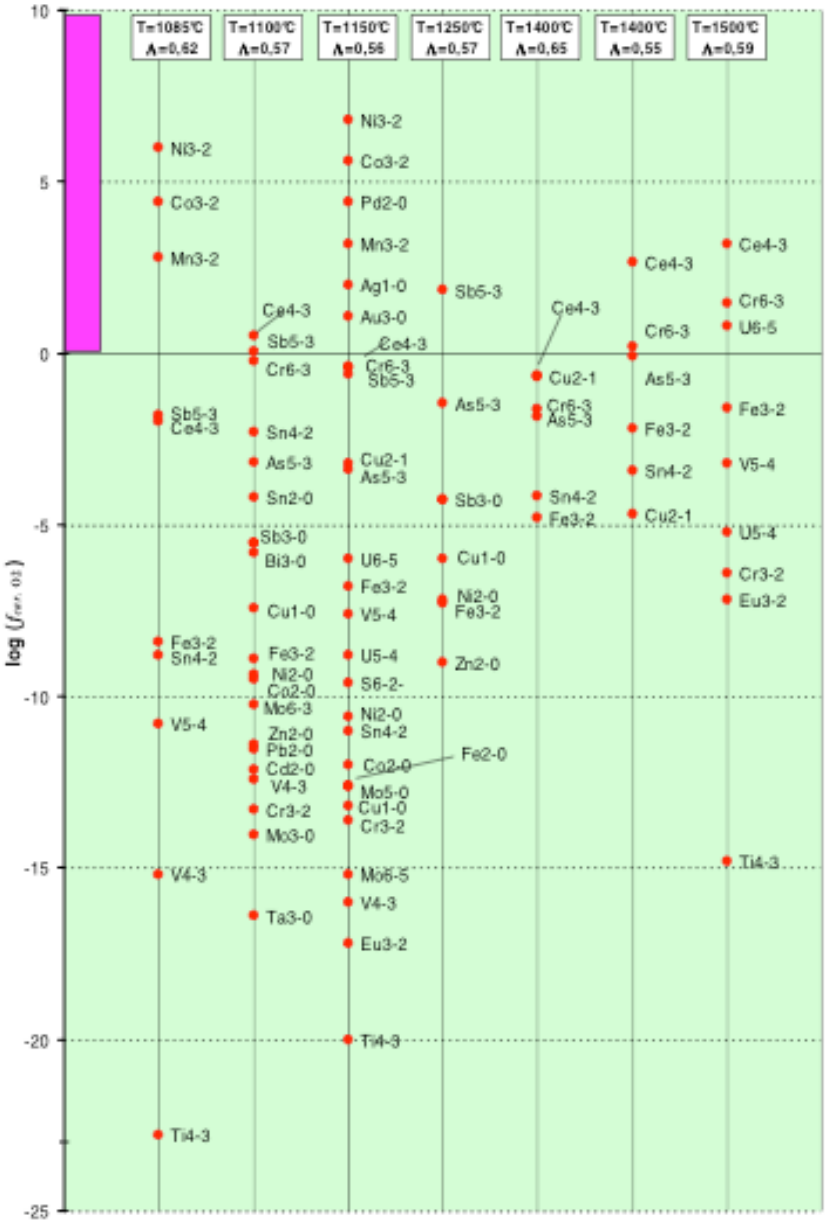


***Figure 1.14**: Classification des couples redox en fonction de leur potentiel en oxygène [Pinet, 1999].*

1.2.7 Relation entre état rédox et propriétés du verre

Nous avons vu que le fer, en tant qu'espèce multivalente possède des rôles structuraux différents selon son état d'oxydation et sa coordinence. De très nombreuses propriétés des verres et des liquides vont donc être modifiées par la présence du fer, sous ses deux degrés d'oxydation, et ces propriétés vont en général dépendre à la fois de la coordinence des cations du fer et du rédox des verres. Nous présentons ici une brève revue des propriétés des silicates vitreux et fondus affectées l'état rédox des espèces multivalentes qu'il contient et en particulier du fer.

a) La couleur

Présent dans les matières premières, le fer est la principale impureté colorante des verres technologiques, et même une faible teneur (quelques ppm) peut conduire à des colorations intenses. L'ion Fe^{2+} présente un caractère absorbant majoritairement dans le domaine infrarouge alors que le Fe^{3+} absorbe principalement dans l'ultraviolet. Ainsi, la couleur des verres contenant du fer en faible concentration pourra varier du bleu-vert au jaune-marron en fonction de la teneur relative en fer ferreux et ferrique [Mysen et Virgo, 1978]. Fe^{3+} est utilisé pour contrôler la transmission des rayons UV et les transferts d'énergie dans les vitrages automobiles ou d'habitation pour protéger les intérieurs et limiter la transmission de chaleur.

Tableau 1.3 *: Couleurs généralement associées aux éléments de transition dans les verres d'oxydes [i.e. Scholze, 1980 ; Zarzycky, 1982 ; Doremus, 1994].*

Élément	État d'oxydation	Coordinence	Couleur
Fe	+3	4 ou 6	Jaune
	+2	4 ou 6	Bleu-vert
Ni	+2	4	Bleu
		6	Violet-gris
Co	+2	4	Bleu-violet
		6	Rose-violet
	+3	4	Vert
Cr	+6	4	Jaune
	+3	6	Vert clair
Cu	+2	6	Bleu turquoise
	+1		Incolore
Mn	+3	6	Violet
	+2	4 ou 6	Incolore-brun

Cependant la couleur du verre n'est pas uniquement liée à la présence de fer. Elle peut être liée à la présence d'autres métaux de transition multivalents, comme Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Ti, Co et V qui sont caractérisés par des couches 3d incomplètes. À un moindre degré les terres rares ayant des couches 4f incomplètes peuvent aussi influencer la couleur du verre.

Sous l'effet de la lumière, il se produit pour les éléments multivalents des sauts d'électrons, c'est-à-dire des absorptions. Ce phénomène fait apparaître des colorations dans le visible. La couleur observée dépend alors de l'état d'oxydation et de la coordinence de l'ion responsable. Le **tableau 1.3** présente la couleur associée à différents éléments multivalents selon leur état redox et leur coordinence dans des silicates vitreux. À partir de mesures d'absorption spectrale, on peut avoir une information sur la coordinence et la valence de l'espèce multivalente colorante.

Aussi, un couplage des différents éléments présentés dans le **tableau 1. 3** ou avec le soufre permet d'obtenir une plus vaste gamme de couleur.

b) L'affinage

Le silicate liquide contient de nombreuses bulles de gaz issues de la décomposition des matières premières. Ces gaz (CO_2, SO_2, O_2…) peuvent être dissous physiquement ou chimiquement ou être piégés sous forme de bulle dans le liquide fondu visqueux. Pour éliminer les bulles, les verriers procèdent à l'affinage qui consiste à élever la température du silicate liquide pour diminuer la viscosité du milieu. Pour parfaire cette opération, les verriers ajoutent des agents affinants chimiques, par exemple des oxydes ou des sulfates. Les oxydes d'arsenic (As_2O_5), d'antimoine (Sb_2O_5) ou le sulfate de sodium (Na_2SO_4) sont le plus souvent utilisés. L'action de ces composés est basée sur une réaction redox avec le verre fondu. Une augmentation de température entraîne la réduction de ces agents affinants, ce qui libère de l'oxygène suivant la réaction :

$$M^{m+} + n/2\ O_2 + \Leftrightarrow M^{(m-n)+} + n/4\ O_2(gaz). \qquad (\mathbf{1.25})$$

L'oxygène gazeux libéré s'associe alors aux bulles déjà présentes et en augmente leur volume. L'ascension des bulles depuis le cœur du verre vers la surface est donc accélérée selon la loi de Stokes. Le mouvement global des bulles d'oxygène permet aussi d'homogénéiser la composition.

c) La viscosité

La viscosité est une propriété liée à la structure même du silicate fondu et à son degré de polymérisation, ce dernier étant dépendant du rédox. La **figure 1.15** montre que lorsque Fe est substitué à Si dans un sodosilicate avec un rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ supérieur à 0.80, une diminution de la viscosité est observée [Dingwell et Virgo, 1988]. Par contre si du fer est ajouté dans un liquide dépolymérisé, du type $CaO\text{-}SiO_2$, une augmentation de la viscosité est tout d'abord observée, puis vient ensuite une diminution [Mysen et al., 1985b].

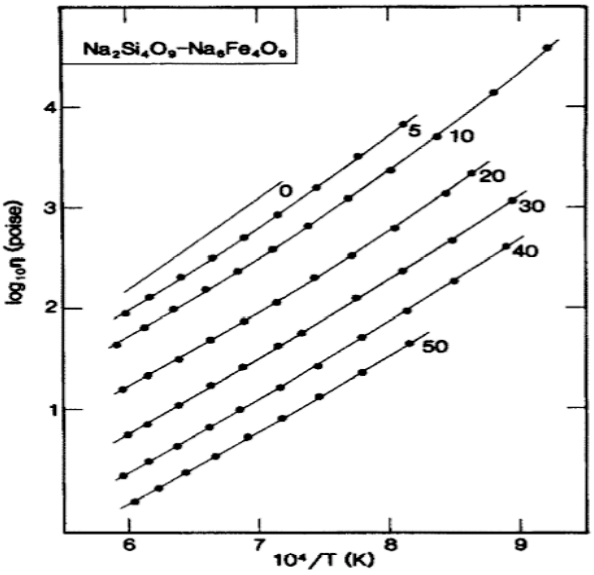


Figure 1.15 *: Viscosité des compositions $Na_2Si_4O_9$-$Na_6Fe_4O_9$ avec 0, 5, 10, 20 , 30, 40 et 50 mol % $Na_6Fe_4O_9$ représentées dans un diagramme d'Arrhenius [Dingwell et Virgo, 1888].*

De plus, à teneur en fer constante, la viscosité diminue lors de la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+}, jusqu'à une certaine valeur de $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ en dessous de laquelle la viscosité ne varie plus [Cukierman et Uhlmann, 1974; Dingwell et Virgo, 1987; Dingwell, 1991 ; Liebske et al., 2003] La relation entre la viscosité et le rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ n'est pas linéaire. Ces observations sont souvent attribuées aux différents rôles structuraux de Fe^{3+} et Fe^{2+}, à savoir respectivement formateur et modificateur de réseau.

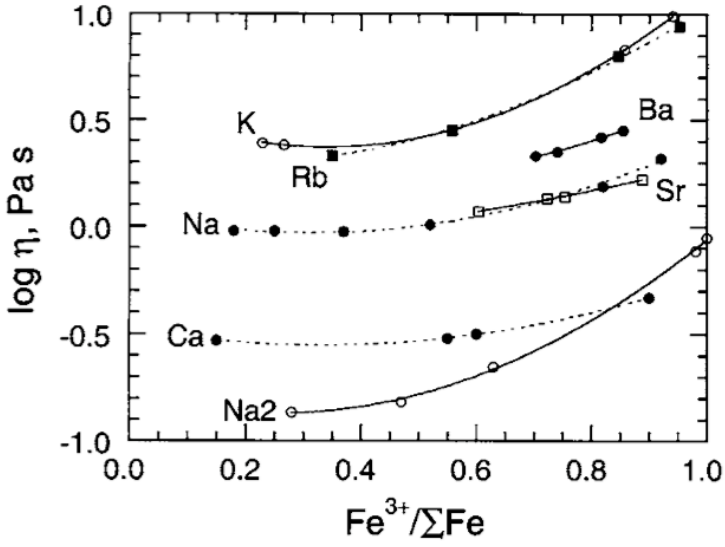


Figure 1.16 *: rapport rédox du fer et viscosité pour des compositions $M_{x/2}FeSi_2O_6$. Résultats de Dingwell et Virgo, [1987] pour Na et Na2, un autre silicate fondu avec un taux de fer plus important (1703 K) ; Dingell et Virgo [1988] pour Ca (1673 K) et Dingwell [1991] pour K (1653 K), Rb (1743 K) Ba (1618 K) et Sr (1723 K) [d'après Mysen et Richet, 2005]*

Dans leur modèle empirique de prédiction de viscosité haute température, Bottinga et Weill [1972] supposent que les effets de FeO sont monotones avec la concentration. Cependant, la littérature fournit peu de données sur l'influence de Fe^{2+} sur la viscosité et en particulier lorsque Fe^{2+} existe en tétraèdre. En revanche, les données disponibles pour différents systèmes indiquent que la viscosité augmente avec l'oxydation (**Fig. 1.16**).

Ainsi une oxydation aurait tendance à provoquer une polymérisation du réseau et à augmenter la viscosité. Par exemple, dans les aluminosilicates, l'influence de fer sera différente selon qu'on se place dans des compositions peralcalines (Na/Al>1) ou peralumineuses

(Al/Na > 1) [Webb, 2005] : dans les compositions peralumineuses, la charge de Fe^{3+} ne pourra pas être compensée, ce qui va entraîner une diminution de viscosité par rapport aux compositions peralcalines.

d) La nucléation et la cristallisation

La concentration en Fe et son état redox ont une influence importante sur la cristallisation des liquides aluminosilicatés [Sorensen et al., 2005; Bouhifd et al. 2004]. La présence de Fe^{2+} provoque une cristallisation plus rapide et plus importante que celle de Fe^{3+} [Sorensen et al., 2005]. Ceci est à mettre en relation avec le rôle de modificateur de réseau associé à Fe^{2+} qui va pouvoir diffuser pour alimenter la cristallisation. Selon Sorensen et al. [2005] c'est le redox qui contrôle les premiers stades de la cristallisation ainsi que la morphologie des cristaux formés. Lors de la cristallisation de verres contenant du fer, les cristaux produits contiennent généralement du fer. Dans la plupart des cas il y a cristallisation d'hématite (α-Fe_2O_3) ou de magnétite Fe_3O_4 [Sorensen et al., 2005].

e) Les propriétés magnétiques et électriques

Les propriétés magnétiques des verres contenant du fer dépendent en partie du rédox du verre et sont souvent associées à la présence de clusters de fer, par exemple deux tétraèdres de fer ferrique formant une bi pyramide, possédant des propriétés magnétiques au sein de ces verres [Bukrey et al., 1974; Schmidbauer et al., 1986].

Dans les verres contenant du fer, la conduction électrique se fait par sauts d'électrons entre les deux degrés d'oxydation du fer [Mogus-Milankovic et al., 2007]. Il est donc nécessaire que le fer ferrique et le fer ferreux se trouvent dans des sites adjacents pour que cette conduction électronique ait lieu. À plus haute température, la conduction est de type ionique. Aussi, moins il y a de fer, plus la conductivité ionique l'emporte sur la conductivité électronique.

f) Les propriétés thermiques

Nous retrouvons ici les propriétés d'absorption des ions du fer dans les différents domaines d'énergie. En effet, le fer ferreux, absorbant dans le domaine de l'infrarouge, permet de bloquer une partie des transferts énergétiques alors que le fer ferrique absorbe principalement dans l'ultraviolet et assure donc une protection aux rayons ultraviolets [Uchino et al., 2000].

g) Les propriétés relatives au confinement des déchets nucléaires

Les déchets nucléaires vitrifiés contiennent souvent plusieurs espèces multivalentes dont l'état redox peut modifier significativement les propriétés du liquide (propriété rhéologique, moussage) et du verre final (taux d'incorporation de certains éléments, propriétés de durabilité chimique). L'optimisation de l'état redox des verres permet d'améliorer non seulement les propriétés de confinement des verres mais aussi les performances du procédé de vitrification.

Des études menées au CEA [Pinet, 2005] ont montré l'intérêt que pourrait constituer le contrôle du redox d'un bain de verre.

g1) Le contrôle du rédox pour traiter des déchets contenant du soufre

La thèse de Marion Lenoir a permis de mieux comprendre l'incorporation du soufre dans les verres de confinement de déchets nucléaires [Lenoir, 2010]. L'incorporation est liée à l'état d'oxydoréduction du soufre. Le soufre existe, en effet, sous différents états d'oxydation et peut, de ce fait, être dissous dans le silicate fondu sous les différentes entités chimiques suivantes :

- S (+VI) (sulfate) : SO_3(gaz), SO_4^{2-}, $S_2O_7^{2-}$,
- S (+IV) (sulfite) : SO_2(gaz), SO_3^{2-},
- S(0) : S_2(gaz),
- S(-II) (sulfure) : S_2^-.

Le soufre est donc chimiquement soluble dans le verre sous forme d'anions et se trouve alors en équilibre avec des espèces gazeuses qui ne peuvent être, elles, que physiquement dissoutes dans le verre fondu sous forme de bulles emprisonnées. La solubilité du soufre dans les silicates fondus dépend, tout d'abord, des conditions dans lesquelles ceux-ci sont synthétisés : en effet, dans des conditions de synthèse réductrices l'espèce prédominante incorporée dans le verre est l'espèce S^{2-} alors que dans des conditions oxydantes (pour des f_{O2} élevées) l'espèce devenant importante est SO_4^{2-}[Schreiber et al., 1990]. Les conditions les plus favorables à l'incorporation du soufre dans une matrice vitreuse sont alors des conditions très oxydantes ou très réductrices. Pour des conditions intermédiaires le soufre se stabilisera sous forme S(IV) ou S(0) et aura donc tendance à se volatiliser.

Toutefois même avec les conditions souhaitées (très oxydantes ou très réductrices) pour solubiliser le soufre dans la matrice vitreuse, son incorporation reste limitée à quelques pour-cent massiques. En effet il se crée très facilement à la surface du silicate fondu des phases sulfatées surnageantes ainsi que des billes métalliques.

g2) Les déchets riches en cérium

Le cérium, avec le fer et le ruthénium, est l'une des espèces multivalentes les plus abondantes contenues dans les verres actuels de confinement de produits de fission (~1,3% massique). De par, son rayon ionique, sa coordinence et les degrés d'oxydation dans lesquels il est possible de le stabiliser dans le verre, le cérium est un simulant privilégié du plutonium.

Le taux d'incorporation du cérium dans le verre est limité par sa solubilité dans la matrice vitreuse. Or plusieurs études menées au CEA ont montré que le cérium au degré d'oxydation (+III) est nettement plus soluble que le cérium au degré (+IV) [Lopez, 2002]. C'est pourquoi l'équilibre du couple Ce^{3+}/Ce^{4+} fait l'objet d'études et a fait l'objet d'une modélisation à partir de mesures voltampérométriques par Di Nardo [2003], Pinet et Di Nardo [2000] et Pinet et al. [2006]. Les résultats obtenus par les techniques électrochimiques étaient en bon accord avec

ceux obtenus par d'autres méthodes comme la spectroscopie XANES au seuil K du Cérium. Ces études ont aussi montré que l'augmentation de température décalait logiquement les espèces rédox du cérium vers les plus réduites. Aussi, l'ajout d'un agent réducteur au silicate fondu permet d'obtenir plus facilement la forme réduite Ce^{3+} et donc d'augmenter sa solubilité au sein de la matrice vitreuse [Cachia et al., 2006]. Parmi les agents réducteurs nous retrouvons les hydrures : LiH, CaH_2, $LiAlH_4$; les sulfates : Na_2S, CaS, FeS, ZnS ; les nitrures : Li_3N, Ca_3N_2, AlN, BN, Si_3N_4) et les carbures Al_4C_3, CaC_2. Cachia et al. [2006] ont retenu le nitrure de silicium pour assurer la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+}.

h) Autres propriétés

L'état redox peut aussi affecter les propriétés des silicates liquides et des verres trempés comme : la séparation de surface, la volatilité de certains éléments (Cs par exemple), la diffusion des gaz et de certains éléments, la lixiviation, la corrosion de pots de fusion, les phénomènes de foisonnement, la précipitation d'espèces métalliques ainsi que les propriétés électriques, magnétiques et optiques.

À ce stade de l'étude bibliographique, nous savons que selon leur état rédox, le rôle structural des éléments multivalents au sein du silicate vitreux ou liquide, et en particulier du fer, est complexe et que les propriétés du verre ou du liquide sont affectées, d'où la nécessité de mieux comprendre les réactions d'oxydoréduction dans les silicates fondus. Aussi, nous connaissons les différentes méthodes d'évaluation et de mesure du rapport rédox du fer, ainsi que les paramètres qui influencent les réactions d'oxydoréduction du fer dans les silicates vitreux ou liquides: f_{O2}, température, basicité et composition.

1.3 Equilibre rédox et mécanismes réactionnels

Pour que la connaissance des réactions d'oxydo-réduction soit complète, il convient maintenant de décrire les règles cinétiques qui conduisent à l'équilibre et de mieux comprendre les mécanismes gouvernant les équilibres redox du fer dans les silicates fondus.

Les réactions d'oxydoréduction ont été jusqu'à présent étudiées en termes de mécanismes réactionnels, pour lesquels nous avons décrit les facteurs influents. Le changement de l'état redox d'un silicate vitreux ou fondu (changement de $Fe^{3+}/\Sigma Fe$) par exposition sous des conditions différentes de f_{O2} ou de température est provoqué par une série de mécanismes parallèles impliquant au moins deux processus physico-chimiques :

- une étape de diffusion ionique ou moléculaire,
- une étape d'échange d'électrons,

Le processus le plus lent va limiter la réponse dynamique du système à ce changement d'environnement. Quel que soit le type d'expérience réalisé et le mécanisme mis en jeu, les cinétiques impliquées sont décrites par des lois paraboliques [Cook et Cooper, 1990, 2000; Cooper et al., 1996; Magnien et al., 2008]. Cette loi parabolique est caractéristique d'un mécanisme redox limité par un processus de diffusion. L'avancée de la réaction dépend du coefficient de diffusion des espèces diffusantes limitantes. Pour expliquer les réactions rédox, il convient alors de décrire les comportements diffusifs au sein d'un silicate fondu.

1.3.1 La diffusion : généralités

De nombreuses propriétés sont liées à la diffusion des atomes au sein du silicate fondu comme la cristallisation, la relaxation des contraintes, la conductivité électrique ou encore les réactions d'oxydoréduction. La diffusion peut être définie comme le mouvement relatif des espèces du matériau d'un point à un autre. Un coefficient D, nommé aussi diffusivité décrit la diffusion. Dans le cadre des verres, le transfert de masse généré par la diffusion peut être schématisé par un saut des atomes au sein du réseau. En revanche dans le liquide, il existe un mouvement collectif des éléments, y compris les atomes formateurs de réseau, beaucoup moins mobiles à basse température. Deux types de diffusion sont à distinguer : la diffusion chimique et l'autodiffusion.

a) La diffusion chimique

La diffusion chimique mesure la migration des espèces en réponse à un gradient de potentiel chimique. Les coefficients de diffusion chimique sont mesurés lors d'expériences d'interdiffusion, dans lesquelles deux matériaux présentant des compositions différentes sont mis en contact.

La théorie présentée ci-après, n'est valide que dans les cas où un seul composant présente un gradient de potentiel chimique ou lorsque les diffusivités de toutes les espèces diffusantes

sont découplées. Cette diffusion d'un seul constituant est décrite par les lois de Fick, inspirées de la théorie du transfert de chaleur. La première loi de Fick énonce que le flux de particules diffusantes (J en $mol.m^{-2}.s^{-1}$) à travers une surface plane est proportionnel au gradient de concentration normal à cette surface.

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x}, \qquad \textbf{(1.26)}$$

où D est le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$), (-) le signe conventionnel pour indiquer un flux positif dans la direction de la concentration décroissante, C la concentration de l'élément diffusant (mol). Cette équation liant la concentration au flux est la base des études de diffusion. Ce principe s'explique simplement : en introduisant un déséquilibre dans le système sous la forme d'une variation locale de concentration, il s'établit un flux de matière tendant à rétablir l'équilibre.

En appliquant l'équation de continuité de la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial(-J)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right), \qquad \textbf{(1.27)}$$

nous obtenons, lorsque D est une constante, indépendante de la concentration la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial^2 x^2}. \qquad \textbf{(1.28)}$$

Les lois de Fick supposent que le coefficient de diffusion est indépendant de la composition, du temps et de la direction de diffusion. Des considérations sur la géométrie du système et les conditions initiales aident à la résolution des équations de diffusion. Dans un contexte général, les auteurs comme Jost [1960] et Crank [1975] ont fournit des solutions mathématiques pour les cas de figures les plus courants.

Dans un système où plusieurs espèces diffusent, plusieurs flux simultanés interfèrent. La diffusion de chaque élément est donc influencée par celle des autres. Les comportements diffusifs dans un système multi-composants sont donc plus complexes. Le flux d'un composant dépend linéairement de son propre gradient mais aussi de ceux des autres éléments. Ceci conduit donc à une formulation du flux à partir de combinaisons linéaires.

$$J_1 = -D_{11}\frac{\partial C_1}{\partial x} - D_{12}\frac{\partial C_2}{\partial x} - \ldots - D_{1n}\frac{\partial C_n}{\partial x}, \qquad \textbf{(1.29)}$$

où J_1 est le flux de l'élément 1, C_i sont les concentrations des différents constituants et D_{1i} les coefficients de diffusion, traduisant l'influence des (n-1) autres constituants sur le flux de l'élément 1 dans un système à n constituants.

Les données de diffusion sont généralement représentées par des droites, dites d'Arrhenius, où l'on représente *log D* en fonction de l'inverse de la température *1/T*. Plus la température est élevée, plus les coefficients de diffusion augmentent indiquant que la diffusion devient alors plus facile.On observe une décroissance exponentielle en fonction de l'inverse de la température :

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \qquad (\mathbf{1.30})$$

où *D(T)* est le coefficient de diffusion à la température absolue *T* en $m^2.s^{-1}$, E_a l'énergie d'activation d'Arrhenius en kJ, *R* la constante des gaz parfaits (8.314 J. $mol^{-1}.K^{-1}$) et D_0 est le facteur pré-exponentiel ou facteur de puissance.

En règle générale, dans une loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation représente l'énergie nécessaire à la réalisation des sauts diffusifs. Ceci peut impliquer la rupture des liaisons, la rotation des unités silicatées et/ou les mouvements ioniques. D_0 quant à lui représente généralement le nombre de chemins disponibles pour le mécanisme diffusionnel. Des comparaisons entre coefficients de diffusion, énergies d'activation et D_0 pour diverses compositions peuvent permettre d'en déduire des informations relatives aux mécanismes responsables de la diffusion.

b) L'autodiffusion

L'autodiffusion représente un mouvement aléatoire des espèces au sein du verre. Le traçage isotopique, ou diffusion de traceur est une des techniques utilisées pour mesurer les coefficients d'autodiffusion. Le matériau est mis en équilibre avec une source enrichie en un isotope de l'espèce dont on cherche à caractériser la diffusivité. La diffusion de traceur suit donc le mouvement d'espèces marquées isotopiquement. La diffusion de traceur est principalement liée aux propriétés intrinsèques du silicate vitreux ou liquide. Le traçage isotopique est aussi un moyen d'obtenir des informations structurales.

1.3.2 Diffusion, propriétés de transport et viscosité

a) Diffusion et viscosité

Quelle que soit la complexité du système, le type de mesure ou l'espèce mobile, les phénomènes diffusifs s'illustrent par la dépendance vis à vis de la température ou le lien diffusion-viscosité. De nombreuses observations permettent de confirmer ce dernier lien :

- Les changements configurationnels dans un silicate liquide sont affectés par les changements d'oxygènes non-pontants en oxygènes pontants et inversement (polymérisation ou dépolymérisation) (section 1.1.3),

- La création et la rupture d'une liaison Si-O sont parmi les processus demandant le plus d'énergie (section 1.1.3),
- Les coefficients de diffusion des formateurs (Si, Al, …) sont toujours plus faibles que ceux des modificateurs de réseau. (section 1.3.3),
- L'addition de très faibles quantités de certains composants comme le bore diminue la viscosité (section 1.3.3).

Cependant, le flux visqueux et la diffusion sont deux processus différents, le flux visqueux étant le mouvement en masse de portions d'un matériau alors que la diffusion est un mouvement relatif des différents constituants. Plusieurs théories se sont attachées à relier la diffusion des espèces à la viscosité du silicate fondu. Nous parlerons de celle de Stokes Einstein et celle d'Eyring.

a1) Le modèle de Stokes-Einstein

Einstein [1905] a conçu ce modèle afin de décrire le mouvement brownien des particules, c'est-à-dire le mouvement qui anime les particules en suspension sous l'effet de la température. L'approche des coefficients de friction, déduite de l'équation de mobilité d'Einstein, est basée sur l'équation de Stokes-Einstein reliant diffusion et viscosité:

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta}, \qquad (\mathbf{1.31})$$

où r est le rayon de la particule diffusante en supposant que cette particule est sphérique (m), η la viscosité du silicate fondu (Pa.s), k la constante de Boltzmann ($1.38.10^{-23}$ $J.K^{-1}$), T la température absolue (K).

Le modèle de Stokes-Einstein [Einstein, 1905] est applicable à de grandes sphères, mobiles et non chargées, qui se déplacent dans un fluide de faible viscosité. Il ne peut donc s'appliquer que pour des silicates liquides pour des températures proches ou supérieures du liquidus. Cette équation de Stokes-Einstein n'est donc pas applicable aux cas des compositions silicatées polymérisées [Hofmann, 1980].

a2) Le modèle d'Eyring

Le modèle d'Eyring [1936] est basé sur le fait que les sauts thermiquement activés des particules et la viscosité contrôlent la diffusion ainsi que la viscosité. Le modèle d'Eyring s'applique pour un grand nombre de compositions dans le cas de la diffusion d'éléments formateurs, comme par exemple le silicium, et de l'oxygène ionique [Oishi et al., 1975; Terai et Oishi, 1977; Yinnon et Cooper, 1980]. L'approche de la théorie du taux absolu, basée sur l'équation d'Eyring, se trouve dans sa forme simplifiée :

$$D = \frac{k_B T}{\lambda \eta}, \qquad (\mathbf{1.32})$$

où η est la viscosité du silicate fondu (Pa.s), k_B la constante de Boltzmann ($1.38.10^{-23}$ $J.K^{-1}$), T la température absolue (K) et λ la distance de saut diffusif moyenne (en m), distance entre deux positions d'équilibre dans la direction du mouvement. Ce paramètre est difficilement mesurable.

Toutefois, en prenant λ comme étant la distance entre deux atomes d'oxygène (0.28 nm) pour des compositions comme $NaAlSi_2O_6$ et $CaMgSi_2O_6$, cette équation a fourni une bonne approximation pour relier la viscosité à la diffusion de l'oxygène ou du silicium [Oishi et al., 1975; Terai et Oishi 1977; Yinnon et Cooper, 1980]. L'autodiffusion de Si dans des liquides riches en SiO_2 semble suivre l'équation d'Eyring [Watson, 1982]. Cependant le modèle n'est pas adapté pour décrire la diffusion des cations modificateurs [Magaritz et Hofmann, 1978].

Le modèle d'Eyring permet de relier les phénomènes de diffusion et de viscosité. Néanmoins le problème majeur du modèle d'Eyring réside dans le manque de connaissance concernant le paramètre λ.

b) Diffusion et conductivité ionique

Si la conductivité électrique du liquide résulte de la diffusion d'une seule espèce ionique alors la conductivité électrique σ peut être reliée au coefficient de diffusion D de l'espèce ionique par la loi de Nernst-Einstein :

$$\sigma = \frac{DZ^2e^2C}{k_BT}, \qquad (\mathbf{1.33})$$

où D est le coefficient de diffusion de l'espèce chargée considérée, Z, le nombre de charges portées par l'espèce, e, la charge élémentaire, C, la concentration de l'espèce, k_B, la constante de Boltzmann ($1.380\ 10^{-23}$ $J{\cdot}K^{-1}$); T, la température (K).

La conductivité est donc directement reliée la proportion d'espèce mobile dans le réseau et à la diffusion.

1.3.3 Diffusion des différentes espèces

Parce que les phénomènes de transport, et notamment la diffusion, contrôlent de nombreux processus pétrologiques (comme la cristallisation), les diffusivités des différents éléments constituants le silicate fondu ont été mesurées pour des compositions variées de silicates (albite, obsidiennes, plagioclases, basalte…). Des règles générales sur la diffusion peuvent être établies en se basant sur des compilations de données diffusionnelles [Freer, 1981; Dunn, 1986 ; Chakraborty 1995]. Nous remarquons que la composition joue un rôle important

sur les diffusivités des différentes espèces. La mobilité des formateurs de réseau contrôle la viscosité. Les silicates contenant peu ou pas de modificateurs de réseaux et ayant des viscosités identiques possèdent alors un comportement diffusif identique. Aussi, les paramètres qui tendent à augmenter la viscosité tendent également à diminuer la diffusivité de la plupart des espèces. Par exemple, des faibles taux de silice, des fortes quantités d'alcalins et des hautes températures conduisent à accroître les coefficients de diffusion.

Des expériences de traçage isotopique ou d'interdiffusion réalisées sur des compositions variées ont montré que la diffusivité d'un cation dépend de sa charge et de son rayon ionique ainsi que de la composition du mélange [Hofmann et Magaritz, 1977; Jambon, 1982; Lowry et al., 1982; Cunnigham et al., 1983 ; Behrens, 1992; Alibert et Carron, 1980 ; Baker, 1990].
De manière générale :

- plus le réseau est dépolymérisé, plus la diffusivité est élevée,
- plus la charge du cation est faible, plus sa diffusivité est élevée,
- plus le rayon ionique du cation est faible, plus ce dernier est mobile.

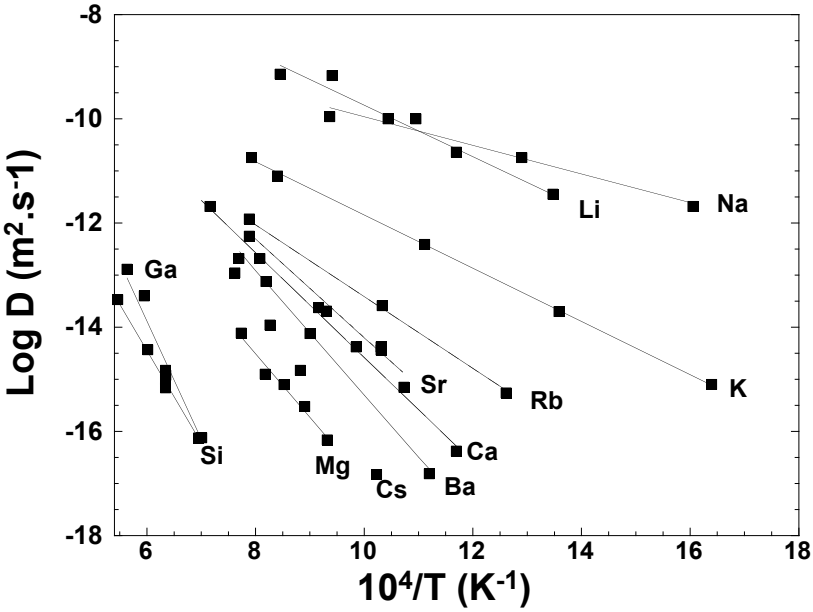


***Figure 1.17**: Coefficients de diffusion de traceurs pour différents éléments dans une composition d'Albite ($NaAlSi_3O_8$) [Magnien, 2005] .Les mesures pour Na, K, Rb, Cs ont été réalisées par Jambon et Carron [1976] ; pour Si et Ga par Baker [1995], le gallium a été utilisé pour simuler l'aluminium en raison du coup extrêmement élevé de l'isotope ^{26}Al et de la difficulté de mesurer sa diffusion [Baker, 1995] ; Mg par Roselieb et Jambon [2002] ; Ca par Jambon et Delbove [1977] ; pour Sr et Ba par Jambon [1982], pour Li par Jambon et Semet [1978].*

La compilation de données diffusionnelles (**Fig. 1.17**) dans le cas de l'albite permet d'observer les distinctions relativement nettes entre les diffusivités et les énergies d'activation de la diffusion des alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs), des alcalino-terreux (Sr, Ca, Ba, Mg) et des formateurs (Si, Ga).
Nous observons :

$$D_{alcalins} > D_{alcalino\text{-}terreux} > D_{formateurs} \qquad (\mathbf{1.34})$$

Les formateurs (silicium et gallium) sont moins mobiles que les modificateurs. Ce qui peut se généraliser à une très large gamme de compositions de silicate vitreux ou liquide.

Nous observons aussi :

$$Ea_{alcalins} < Ea_{alcalino\text{-}terreux} < Ea_{formateurs} \quad (\mathbf{1.35})$$

L'énergie d'activation est plus faible pour les alcalins notamment le sodium. Nous remarquons aussi que les énergies d'activation de la diffusion augmentent lorsque les diffusivités diminuent. Les diffusivités tendent alors à converger à très haute température.

a) Diffusion des formateurs de réseau

En raison de leur liaison forte avec l'oxygène (section 1.1.3), les formateurs de réseau possèdent une mobilité réduite à basse température. Cependant ils possèdent un comportement diffusif complexe qui dépend de la composition. Dans les aluminosilicates, un paramètre important mis en évidence par Baker [1990] est la compensation de charge : les diffusivités passent par un minimum pour un rapport de modificateur/Al de 1. Au-dessous de 1, l'aluminium est compensé et joue un rôle de formateur de réseau, le silicate vitreux ou fondu est alors polymérisé. La mobilité des formateurs est ainsi réduite. Au-dessus de 1, la rupture des liaisons M-O (avec M=Al, Si) causée par l'ajout de modificateur de réseau entraîne un affaiblissement du réseau. La mobilité des formateurs est ainsi plus forte.

Le type de mécanisme diffusionel évoqué par Baker [1990] par des expériences d'interdiffusion montre que les tétraèdres de (Si, Al) O_4 vont former un complexe activé en s'approchant les uns des autres, entraînant un changement de coordinence des deux éléments (**Fig. 1.18**).

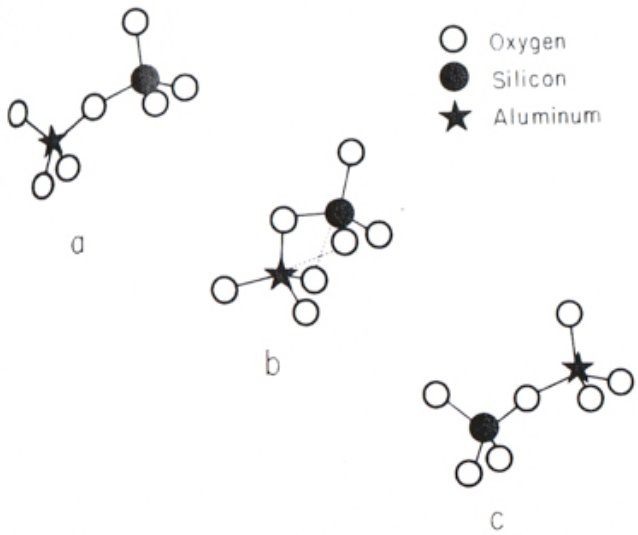


Figure 1.18 *: Changement de coordinence de Si et Al, formation-destruction d'un complexe activé [Baker, 1990] . a) Deux tétraèdres de Si et Al (en coordinence 4) liés par un oxygène. b) Les tétraèdres ont bougé légèrement et formé un complexe dans lequel Si et Al ont une coordinence 5. c) Rupture des liaisons et retour à deux tétraèdres avec échange de place pour Si et Al, entraînant la diffusion.*

Ce complexe présentant un temps de vie extrêmement court, les nouvelles liaisons se cassent pour reformer des tétraèdres (Si, Al) O_4. Ainsi par formation et destruction de ce complexe, Si et Al sont échangés entre les tétraèdres et peuvent diffuser à travers la structure.

Farnan et Stebbins [1990] et Stebbins [1991] ont mis en évidence ce mécanisme d'écoulement visqueux par des études RMN à haute température et pression ambiante. Ils ont

montré l'existence de silicium en coordinence 5 dans des verres de $K_2Si_4O_9$ et ont noté une augmentation de leur présence avec une augmentation de température. Les atomes de silicium en coordinence 5 possèdent un temps de vie très court et contribuent à 'affaiblir' le réseau du silicate fondu, supportant ainsi l'idée que ce complexe activé joue un rôle clef dans les mécanismes de transport et notamment la viscosité ou la diffusion.

Dans le cas de la diffusion du bore au sein d'un liquide de borosilicate, le paramètre de compensation de charge doit être tout aussi important que dans le cadre de liquides d'aluminosilicates ; voire même plus complexe à cause du rôle particulier joué par le bore (Section 1.1.3). Cependant, comparativement aux études de diffusion dans des liquides d'aluminosilicate, peu d'auteurs se sont attachés à décrire celle du bore dans les liquides de borosilicate. Chakraborty et al. [1993] ont montré en mesurant la diffusivité d'échange entre B et Si dans un liquide d'haplogranite (% massiques ~75 SiO_2, 15 Al_2O_3 + 5 K_2O + 5 Na_2O), que l'ajout de seulement 1 % massiques de B_2O_3 entraîne une augmentation de la diffusivité.

Aussi, le bore diffuse plus rapidement dans les silicates fondus que les autres formateurs de réseau. Sur la **figure 1.19**, il est clairement visible que B diffuse plus rapidement que Si dans le réseau du silicate fortement polymérisé étudié [Baker et al, 1992].

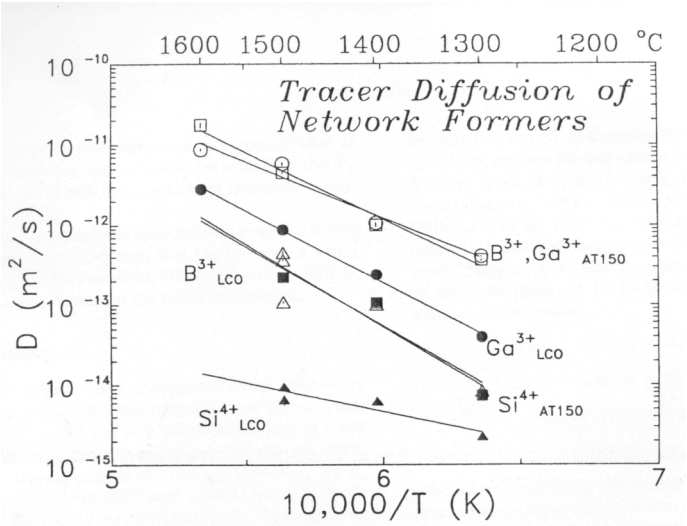


***Figure 1.19** : Diffusivité des formateurs de réseaux Si (triangles), B (carrés) et Ga (cercles) dans des liquides rhyolitique denommés LCO (symboles noirs) et dacitique dénommés AT150 (symboles blancs) [Baker et al., 1992].*

Aussi, Baker et al. [1992] attribuent l'augmentation de l'énergie d'activation de la diffusion du bore par rapport à celles du gallium et du silicium au fait que le bore peut se trouver dans deux coordinence (3 et 4). L'énergie nécessaire à la réalisation des sauts diffusifs est donc plus grande car le bore peut alors diffuser entre des sites trigonaux et tétraédriques.

b) Diffusion des modificateurs de réseau

Comme nous l'avons mentionné, la diffusivité d'un cation dépend de sa charge et de son rayon ionique. Plus la charge électrique et le rayon ionique sont faibles, plus l'élément sera mobile [Magaritz et Hofmann, 1978].

b1) Diffusion des alcalins dans les silicates fondus

D'après Jambon [1982], la diffusivité des alcalins dépend très peu de la composition, voire pas du tout.

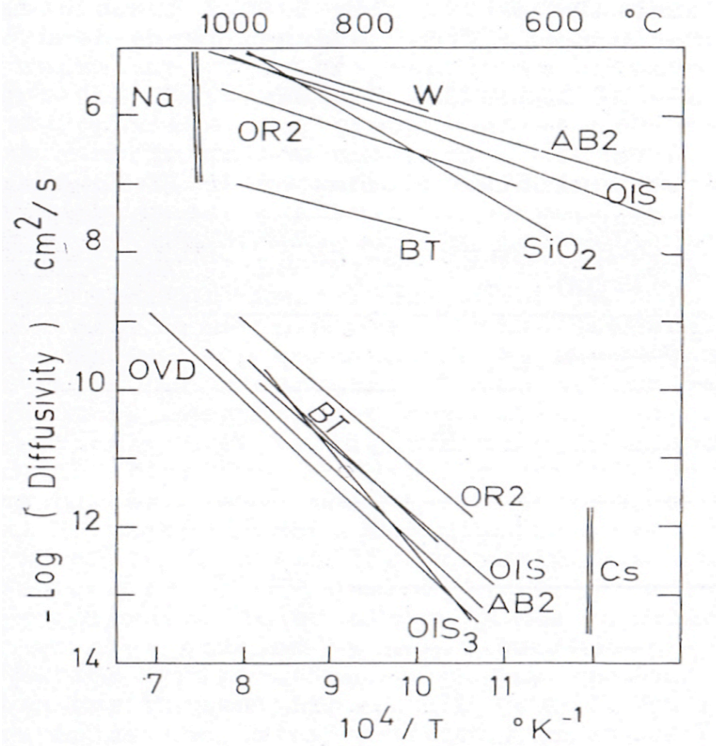


***Figure 1.20**: Comparaison des diffusivités du sodium et du césium dans plusieurs compositions entre 873 et 1273 K [Jambon, 1982]. OIS : 73.01SiO_2 12.57Al_2O_3 1.32Fe_2O_3 1.39FeO 0.54MgO 0.41CaO 5.05Na_2O 4.6K_2O; OVD : 76.87SiO_2 12.20Al_2O_3 0.94FeO 4.38Na_2O 4.40 K_2O; W :* SiO_2 Al_2O_3 CaO [Winchell, 1969] ; AB2 : albite 68.4SiO_2 19.5Al_2O_3-11.9Na_2O : OR2 : orthoclase 65.17SiO_2 18.2Al_2O_3 5Na_2O 11.81K_2O [Jambon et Carron, 1976] ; BT : basalte [Jambon et Carron, 1978] ; SiO_2 : [Frischat, 1975].

Sur la **figure 1.20**, la similitude des pentes des droites d'Arrhénius pour les diverses compositions et les faibles variations dues aux changements de composition par rapport à celles dues à l'élévation de température montrent un effet relativement peu important de la composition. Néanmoins les silicates fondus principalement étudiés contiennent entre 60 et 100 % de SiO_2 + Al_2O_3, par conséquent aucune composition sans aluminium ou moins polymérisée n'a fait l'objet d'étude diffusionnelle. Précisons alors que l'effet de la composition chimique est faible sur la diffusion des alcalins dans une large gamme de composition à haute teneur en formateur de réseau. Toutefois, il faut nuancer cette conclusion par l'existence de l'effet alcalin-mixte que nous allons décrire dans la suite de ce mémoire.

Aussi, l'effet de la charge et du rayon ionique des cations provoque des écarts de plusieurs ordres des grandeurs entre les diffusivités des différents alcalins (**Fig. 1.17** et **Fig 1.20**). Plus la taille du cation est faible, plus sa diffusion est facilitée.

Les alcalins sont en général très mobiles et possèdent le comportement diffusif le plus simple car ils sont peu liés au réseau. Enfin, les études de Jambon [1982] et Henderson et al.

[1985] montrent que les diffusivités des alcalins dans les silicates fondus augmentent avec le taux d'alcalins.

b2) Diffusion des alcalins dans les borosilicates fondus

Grandjean et al. [2006, 2007, 2008] ont montré par des études de conductivité électrique que le transport du Na^+ dans les verres de borosilicates était décrit par un mécanisme de type échange avec des ions de la même espèce.

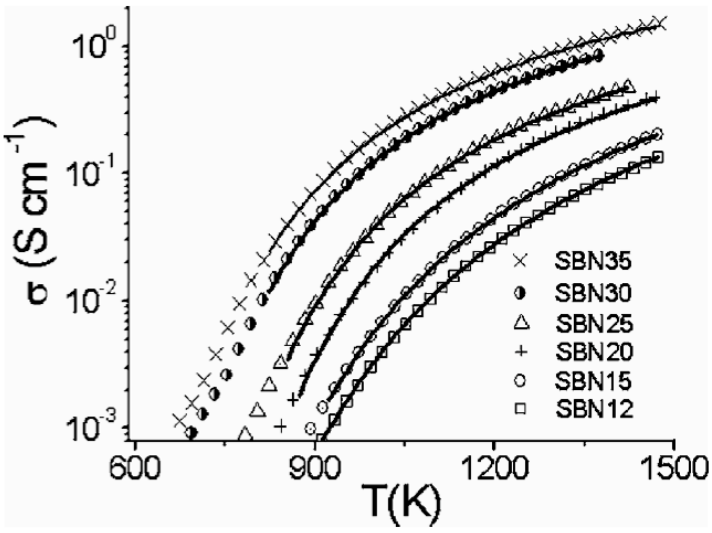


***Figure 1.21** : Diagramme d'Arrhenius de la conductivité électrique pour des verres de borosilicate SBN(x) où x est le pourcentage massique de Na_2O [Grandjean et al., 2007].*

Sur la **figure 1.21**, nous constatons que plus le borosilicate est riche en alcalin plus la conductivité augmente. Grandjean et al. [2007, 2008] ont aussi montré que l'énergie d'activation de la conductivité était reliée à la coordinence du bore. Ils ont alors proposé un modèle permettant de calculer les énergies d'activation partielles $E_a^{BO_4}$ et E_a^{NBO}, correspondant à la dissociation lors de la diffusion des liaisons Na-BO_4 où le sodium joue le rôle de compensateur de charge et Na-NBO où le sodium est lié aux oxygènes non-pontants. Ces énergies d'activation partielles $E_a^{BO_4}$ et E_a^{NBO} sont en bon accord avec respectivement les énergies d'activation de la conductivité des systèmes binaires Na_2O-B_2O_3 et Na_2O-SiO_2. La diffusion des alcalins dans les borosilicates est ainsi complexe et dépend directement de la composition et du taux de bore tétracoordonné. Une augmentation du taux de bore en coordinence 4 réduit fortement la mobilité des alcalins.

b3) Diffusion des alcalino-terreux dans les silicates fondus

La double charge des alcalino-terreux les rends plus liés au réseau. Leur diffusivités sont alors plus faibles que celles des alcalins (**Fig 1.17** dans l'albite fondue). La composition du silicate exerce sur eux un effet plus prononcé [Henderson et al, 1985]. Ils sont plus mobiles dans un réseau dépolymérisé. Les coefficients de diffusion des différents cations alcalino-terreux sont

relativement similaires notamment à haute température où un écart inférieur à un ordre de grandeur peut être observé entre les droites d'Arrhenius des différents cations [Henderson et al., 1985].

b4) Mécanismes de diffusion des modificateurs de réseaux

La compilation de données de Freer [1981] indique que les énergies d'activation de la diffusion des alcalins dans différents silicates fondus (albite, orthoclase, basalte, obsidienne…) sont généralement inférieures à celles des alcalino-terreux. En effet, il recense que l'énergie d'activation de la diffusion des alcalins (Na, Li, K) est généralement comprise entre 35 et 100 $kJ.mol^{-1}$, alors que celle des alcalino-terreux (Ca , Ba, Sr) est toujours supérieure à 150 kJ/mol^{-1}. Ceci illustre que la diffusion des alcalins et alcalino-terreux est régie par des mécanismes distincts.

Les différences de plusieurs ordres de grandeurs entre les diffusivités des alcalins ou des alcalino-terreux s'expliquent par des mécanismes distincts. Dans le cas des alcalins, les coefficient de diffusion varient avec le taux total d'alcalins dans le silicate vitreux ou liquide et non avec le taux total de modificateur de réseau. Cela tend à favoriser un mécanisme de type échange avec des ions de la même espèce (alcalins) [pour les silicates : Henderson et al., 1985 ; pour les borosilicates : Grandjean et al. 2006, 2007, 2008]. Aussi, Henderson et al. [1985] proposent que les relativement faibles énergies d'activation de la diffusion des alcalins soient le résultat d'une diffusion par un mécanisme impliquant des lacunes, plutôt qu'un mécanisme d'échange (qui demanderait des énergies d'activation plus élevées). Toutefois, ils ne concluent pas sur lequel des deux mécanismes gouverne la diffusion des alcalins.

En revanche, les alcalino-terreux, dont la diffusivité dépend plus du taux total de modificateurs de réseau que du taux de cations de leur propre espèce, semblent diffuser par un mécanisme d'échange avec des ions alcalino-terreux et également des alcalins [Henderson et al., 1985]. Selon le modèle du réseau aléatoire modifié [Greaves, 1985], la diffusion des cations se produit principalement par des canaux interconnectés dans la structure. Plus le taux de modificateurs de réseau est faible, plus les compositions sont polymérisées, et donc les canaux de percolation ne sont pas effectifs.

La forme de l'espèce diffusante est également sujette à débat. La majorité des auteurs proposent une migration sous forme d'ions libres à travers la structure en particulier dans le cas des alcalins [Magaritz et Hofmann, 1978 ; Henderson et al., 1985]. Henderson et al. [1985] postulent que les alcalinoterreux se déplacent principalement sous forme d'entités moléculaires et/ou des complexes plus volumineux, ce qui peut justifier la diffusion plus facile des alcalins.

b5) L'effet mixte des alcalins et/ou des alcalino-terreux

Lors du remplacement d'un alcalin ou d'un alcalino-terreux par un autre modificateur, les propriétés du silicate fondus, et notamment la diffusion, ne varient pas de manière linéaire [Hendrickson et Bray, 1972; Day, 1976]. Cela s'appelle l'effet alcalin mixte.

La première étude assez complète de l'effet alcalin-mixte a été réalisée par des travaux de conductivité électrique [Tickle, 1967] (d'après [Mysen et Richet, 2005]) où la résistivité électrique varie de façon non linéaire et présente un maximum lorsque deux cations alcalins différents (Na et K par exemple dans la **figure 1.22a**) sont mélangés dans un silicate fondu de rapport MgO/SiO_2 constant. De plus, cet effet est plus important à basse température.

Un effet similaire a été observé lorsque des cations alcalino-terreux sont mélangés. Les mesures de viscosité réalisées par Neuville et Richet [1991] mettent en évidence un minimum de viscosité lors du mélange de Ca et Mg dans des silicates vitreux et fondus basés sur des compositions de pyroxène (**Fig. 1.22b**).

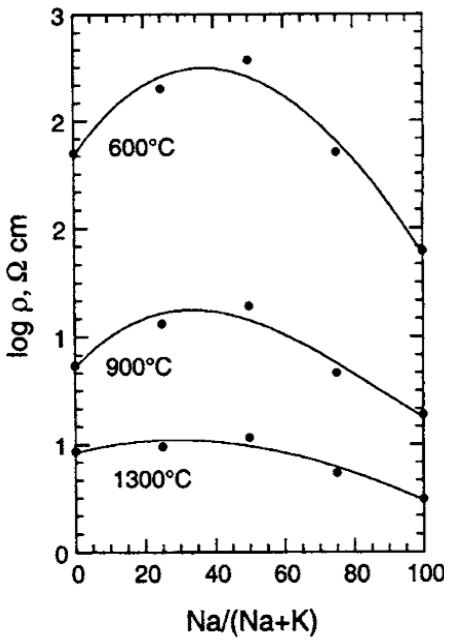


***Figure 1.22a** : Effet alcalins mixte sur la résistivité électrique ; Données pour $(Na,K)_2Si_4O_9$ liquides aux températures indiquées. [Mysen et Richet, 2005 ; données de Tickle, 1967].*

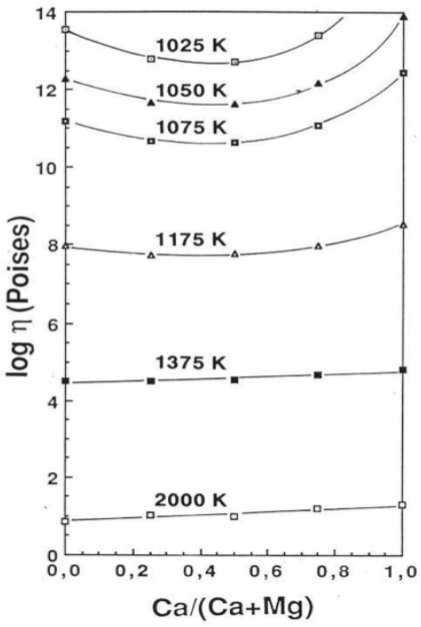


***Figure 1.22b** : Effet alcalins mixte sur la viscosité dans le système $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$- $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ aux températures indiquées (données de [Neuville et Richet, 1991]).*

Dans le cas de la diffusion, le remplacement d'un ion par un autre a pour effet de modifier la mobilité (charge et rayon ioniques différents) et donc la diffusivité des deux types d'alcalin. La probabilité pour un atome de sauter vers un site occupé par un atome différent de son espèce est plus faible que celle de sauter vers un site occupé par un élément de son espèce. En effet, le site occupé par un atome d'une autre espèce ne sera pas tout à fait adapté à son rayon ou à sa charge. Quand un alcalin est dilué dans un autre, il est entouré d'alcalins étrangers, la diffusion est réduite à l'alcalin minoritaire. Dans des compositions intermédiaires, les deux types

d'alcalin vont êtres désavantagés similairement et la diffusion moyenne des alcalins va être réduite.

Nous retiendrons que la diffusion des alcalins dépend de la concentration totale en alcalins dans le silicate fondu et non de celle en modificateurs de réseau. En revanche pour les alcalino-terreux, la diffusion dépend plus du taux total de modificateurs de réseau que du taux de cations de leur propre espèce.

c) Diffusion de l'oxygène

La diffusion de l'oxygène peut s'envisager sous plusieurs formes en fonction du rôle structural joué par l'anion [Dunn, 1982]. L'oxygène peut être présent sous forme moléculaire, mais aussi en tant qu'oxygène pontant et non-pontant. Ces trois formes n'établissent pas le même type de liaison avec le réseau et par conséquent présentent des comportements diffusifs distincts. Cependant, la plupart des études ont utilisé le traçage isotopique ne mettant qu'en évidence la diffusion de l'oxygène ionique O^{2-} (oxygène pontant ou non-pontant).

La composition joue fortement un rôle sur la diffusivité de l'oxygène. La diffusion de l'oxygène a été étudiée sur une large gamme de compositions : des basaltes, des aluminosilicates, des systèmes contenant des alcalins…(voir **Tab. 1.4** et **Fig. 1.23**).

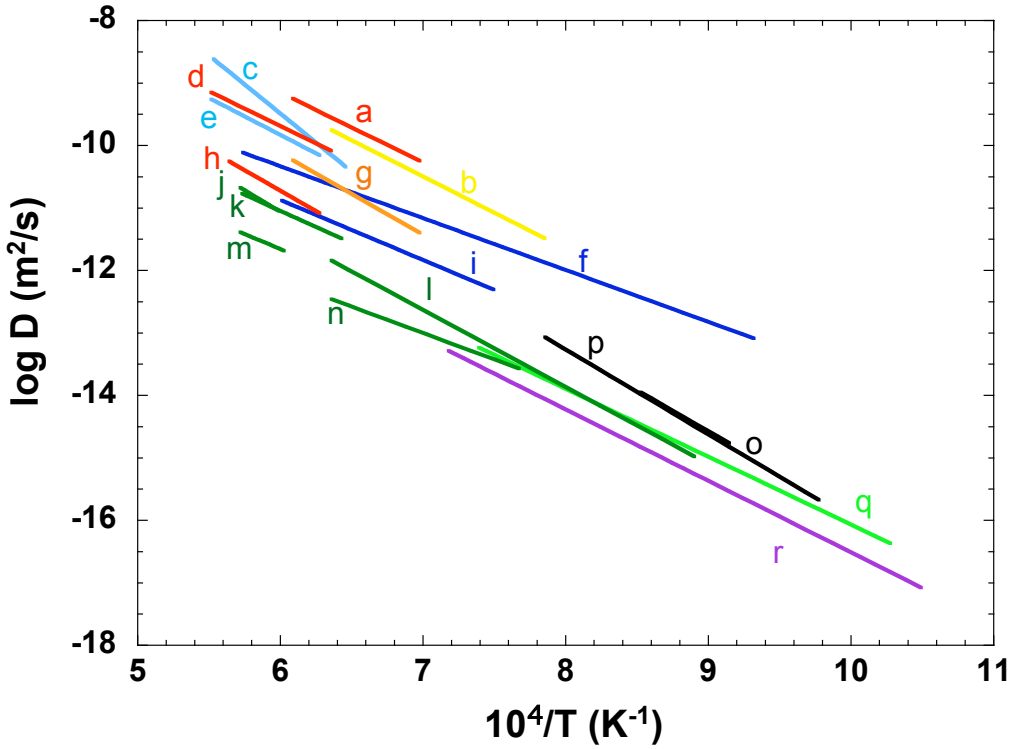


Figure 1.23 *: Droites d'Arrhenius pour la diffusion de l'oxygène pour une grande variété de composition. Les compositions sont répertoriées dans le* ***tableau 1.4****.*

La **figure 1.23** montre une grande dispersion des diffusivités de l'oxygène sur la large gamme de compositions étudiées. Cela rend l'établissement d'une relation entre les coefficients de diffusion et les compositions difficile [Dunn, 1982].

Tableau 1.4 : *Terme de la loi d'Arrhenius pour la diffusion de l'oxygène pour diverses compositions de silicate vitreux, liquides et cristallins reprsentés dans la* ***figure 1.23*** *par une lettre (première colonne du tableau). D_0, facteur pré-exponentiel en m^2/s, Ea, énergie d'activation d'Arrhenius en kJoules.*

	Compositions	**T (K)**	**D_0 (m^2/s)**	**Ea ($kJ.mol^{-1}$)**	**Références**
Compositions synthétiques					
b	$Na_2OCaOSiO_2$	1273-1573	$4{,}20\ 10^3$	222	Doremus [1960]
c	$40CaO\text{-}20Al_2O_3\text{-}40SiO_2$	1548-1808	$4{,}70\ 10^1$	356	Koros et King [1962]
e	$40CaO\text{-}20Al_2O_3\text{-}40SiO_2$	1593-1813	$1{,}80\ 10^3$	226	Oishi et al. [1975]
f	$16Na_2O\text{-}12CaO\text{-}72SiO_2$	1073-1743	$4{,}50\ 10^6$	159	Terai et Oishi [1977]
i	$20Na_2O\text{-}80SiO_2$	1334-1668	$7{,}90\ 10^6$	184	Oishi et al. [1975]
q	$37K_2O\text{-}63\ SiO_2$	1093-1175	$1{,}70\ 10^3$	251	de Berg et Lauder [1980]
p	$25K_2O\text{-}75SiO_2$	1023-1273	$4{,}00\ 10^3$	260	May et al. [1974]
o	$Na_2OCaOMgOSiO_2$	973-1356	$6{,}30\ 10^6$	208	Yinnon et Cooper [1980]
r	$20K_2O\text{-}20SrO\text{-}60SiO_2$	953-1394	$8{,}50\ 10^6$	219	Yinnon et Cooper [1980]
j	$26CaO\text{-}19MgO\text{-}55SiO_2$	1669-1746	$1{,}64\ 10^3$	264	Dunn [1982]
k	$24CaO\text{-}11MgO\text{-}15Al_20_3\text{-}50SiO_2$	1555-1748	$1{,}35\ 10^5$	197	Dunn [1982]
m	$23CaO\text{-}7MgO\text{-}22Al_20_3\text{-}48SiO_2$	1659-1747	$1{,}29\ 10^6$	184	Dunn [1982]
	$36K_2064SiO_2$	973-1273	$2{,}40\ 10^5$	193	May et al. [1974]
	$25CaO\text{-}10Al_2O_3\text{-}65SiO_2$	1273-1723	$4{,}50\ 10^4$	142	Sasabe et Goto [1974]
Compositions naturelles					
	Adularia	623-973	$4{,}51\ 10^{12}$	107	Giletti et al. [1978]
l	Anorthite	1123-1573	$1{,}00\ 10^4$	236	Elphick et al. [1988]
n	Anorthite	373-1573	$8{,}39\ 10^8$	162	Ryerson et McGiggan [1994]
	Anorthite	623-1123	$1{,}39\ 10^{11}$	109,6	Giletti et al. [1978]
g	Andesite	1533-1633	$5.25\ 10^3$	250	Wendlandt [1991]
a	Basalte Goose Island	1433-1633	$3{,}64\ 10^3$	215,9	Wendlandt [1991]
d	Basalte (Tholeiite) Kilauea	1573-1823	$9{,}77\ 10^4$	213	Dunn [1983]
h	Basalte (FeTi) Galapagos	1593-1773	$1{,}40\ 10^3$	251	Canil et Muhlenbachs [1990]
	Basalte	1433-1633	$5{,}90\ 10^3$	226	Wendlandt [1980]
	Biotite	773-1023	$9{,}10\ 10^{10}$	142	Fortier et Giletti [1991]
	Diopside	1273-1523	$4{,}30\ 10^4$	457	Ryerson et McGiggan [1994]
	Diopside	1273-1523	$2{,}80\ 10^{12}$	226	Farver [1989]
	Diopside	1273-1523	$1{,}50\ 10^{10}$	226	Farver [1989]
	Gehlenite syn $Ca_2Al_2SiO_7$	1073-1573	$4{,}36\ 10^{12}$	186	Yurimoto et al. [1989]
	Gehlenite syn $Ca_2Al_2SiO_7$	1073-1573	$6{,}97\ 10^{54}$	300	Yurimoto et al. [1989]
	Nepheline	1273-1573	$5{,}90\ 10^{13}$	104,6	Connolly et Muehlenbachs [1988]
	Olivine	1473-1673	$2{,}60\ 10^{10}$	266	Ryerson et al. [1989]
	Olivine	1363-1773	$6{,}70\ 10^6$	318	Ryerson et al. [1989]
	Phlogopite	873-1173	$1{,}40\ 10^8$	176	Fortier et Giletti [1991]

<u>Remarque :</u> Bien que le ***tableau 1.4*** *et la* ***figure 1.23*** *ne se veulent pas exhaustifs et ne compilent pas toutes les données disponibles dans la littérature, nous avons noté au cours de notre recherche bibliographique l'absence de données de diffusion de l'oxygène dans des compositions proches des compositions industrielles, comme les borosilicates par exemple.*

Il est observé que la diffusion de l'oxygène dépend de l'état de polymérisation de la structure. Nous observons sur la **figure 1.23** que plus le taux de formateurs augmente au détriment de celui des modificateurs (polymérisation plus grande), plus le coefficient de diffusion de l'oxygène diminue [Oishi et al. 1975; Dunn, 1982]. La diffusivité de l'oxygène des compositions 'j', 'k' et 'm' de la **figure 1.23** témoigne de cette observation. Ces compositions situées sur le joint diopside ($CaMgSi_2O_6$)-anorthite ($CaAlSi_2O_8$) voient leur diffusivité d'oxygène diminuer quand le rapport Al_2O_3/MgO augmente.

Aussi, Wendlandt [1991] a montré que la diffusion de l'oxygène dans un basalte de rapport NBO/T = 0.9 était plus grande d'un ordre de grandeur que la diffusion de l'oxygène dans une andésite de rapport NBO/T = 0.3 (composition 'a' et 'g' respectivement dans la **figure 1.23** et le **tableau 1.4**).

La diffusion de l'oxygène varie également en fonction du type de cations modificateurs présents : un silicate fondu riche en sodium permet à l'oxygène de migrer plus vite qu'un silicate riche en potassium, ce qui est attribué à une dépolymérisation plus importante dans le cas du sodium [May et al, 1974].

Aussi, il est généralement admis que les valeurs de diffusivités de l'oxygène se situent entre celles des modificateurs et celles des formateurs de réseau [Yinnon et Cooper, 1980] avec toutefois des écarts qui se réduisent à haute température [Winchell, 1969].

Comme précédemment mentionné, les formes sous lesquelles l'oxygène se trouve dans la structure du silicate n'établissent pas le même type de liaison avec le réseau et par conséquent, présentent des comportements diffusifs distincts. Dunn [1982] a proposé plusieurs mécanismes :

- la diffusion d'anions O^{2-} libres,
- la diffusion de ces anions accompagnée de rupture de liaison Si-O,
- la diffusion d'oxygène impliquant des réactions avec des unités structurales plus larges. Pour des compositions de silicates fondus synthétiques, il a montré que les diffusivités de l'oxygène étaient du même ordre de grandeur que celles des cations divalents. Il conjectura alors que la diffusion de l'oxygène puisse impliquer une contribution d'un mécanisme de diffusion de type cation divalent. Autrement dit, que certains des oxygènes pouvaient former des complexes moléculaires avec des éléments modificateurs de réseau [Dunn , 1982; Henderson et al., 1985],
- ou encore la diffusion sans rupture de liaison grâce à la rotation et la translation des grandes unités silicatées, liée à l'écoulement visqueux.

Le **tableau 1.4** recense les termes de la loi d'Arrhenius pour la diffusivité de l'oxygène pour une très large gamme de composition de silicate vitreux, fondus ou cristallins. Ces différents termes (coefficient pré-exponentiel D_0 et énergie d'activation Ea de la loi d'Arrhenius) peuvent fournir des informations quant aux mécanismes impliqués dans le transport de l'oxygène. Bien qu'incertaine au vue des valeurs des différentes diffusivités obtenues pour une

même composition par différents auteurs comme Koros et King [1962] et Oishi et al. [1975] dans le cas d'un aluminosilicate de calcium (compositions 'c' et 'e' de la **figure 1.23** et du **tableau 1.4**) la comparaison des énergies d'activation peut renseigner sur le type de mécanisme impliqué. Lorsque l'énergie d'activation est importante, le mécanisme doit impliquer des ruptures de liaison (Si, Al, B) ou des mouvements d'unités plus grandes (translations, rotation) qui demandent beaucoup d'énergie [Koros et King, 1962; Muehlenbachs et Kushiro, 1974]. Des énergies d'activation faibles auraient tendance à être associées au mouvement d'anions libres O^{2-} correspondant au mouvement d'un anion d'un site à l'autre [Sasabe et Goto, 1974 ; Wendlandt, 1980]. Lorsque E_a atteint des valeurs intermédiaires, la diffusion de l'oxygène se produit par la combinaison des deux mécanismes [Doremus, 1960; May et al., 1974; Oishi et al., 1975; de Berg et lauder, 1980; Yinnon et Cooper, 1980].

L'hypothèse impliquant deux mécanismes de diffusion parallèles a été confirmée par les travaux de Yinnon et Cooper [1980]. Pour des compositions contenant des alcalins et des alcalino-terreux, ils observent un changement de pente dans les droites d'Arrhenius associées à la diffusion de l'oxygène entre 573 et 1373 K. Ce changement de pente observé aux environs de la température de transition vitreuse indique deux mécanismes prédominant chacun de part et d'autre de cette zone, l'un lié à la viscosité à haute température (O^{2-} et groupements silicatés) et l'autre non lié à la viscosité à basse température.

Aussi, l'étude de Oishi et al. [1975] montre un bon accord entre la diffusivité de l'oxygène et les coefficients de diffusion calculés à partir de la relation d'Eyring pour les domaines de hautes températures. La similarité des énergies d'activation de la diffusion de l'oxygène avec celles de la diffusivité de l'oxygène calculée à partir de la relation d'Eyring (**tableau 1.5**) montre qu'à haute température la diffusion d'oxygène ionique est liée au flux visqueux.

***Tableau 1.5** : Comparaison des énergies d'activation (kJ.mol^{-1}) de la diffusion de l'oxygène E_D et du flux visqueux E_η des liquides indiqués [Oishi et al., 1975]*

Compositions	E_D	E_η
$40CaO\text{-}20Al_2O_3\text{-}40SiO_2$	226	251
$16Na_2O\text{-}12CaO\text{-}72SiO_2$	163	167
$20Na_2O\text{-}80SiO_2$	188	176

Au vu des différentes considérations présentées, nous pouvons alors conclure que la diffusion de l'oxygène anionique est gouvernée par deux mécanismes en compétition, le plus rapide dominant la diffusion :

- la diffusion en tant qu'anion libre O^{2-} à travers des canaux dans la structure,
- la diffusion d'anion O^{2-} accompagnée du mouvement des unités silicatées plus grandes (liée au flux visqueux).

Ce dernier mécanisme peut être validé, par exemple, par le bon accord obtenu entre les coefficients de diffusion expérimentaux et par viscosité [Oishi et al., 1975 ; Yinnon et Cooper 1980] ou la similitude dans la diffusion de traceur d'oxygène et de cations divalents ayant la même taille dans les mêmes systèmes [Dunn 1982].

d) Diffusion des éléments multivalents

Les principales études de diffusion des éléments multivalents ont été réalisées par voltammétrie dans des verres de silicates, borosilicates et aluminosilicates [Pascova et Rüssel, 1996; Gerlach et al., 1998; Claußen et al., 1999; Wiedenroth et Rüssel, 2002, 2003, 2004]. Claußen et al. [1999] ont montré que les coefficients d'autodiffusion de différents éléments multivalents différaient de plusieurs ordres de grandeur pour une même composition et à une même température (**Fig. 1.24**). Les éléments multivalents les plus fortement chargés, par exemple Cr^{6+}, possédant le coefficient de diffusion le plus petit et les plus faiblement chargés, comme Cu^{2+} ou Fe^{3+}, possédant les plus grands coefficients de diffusion.

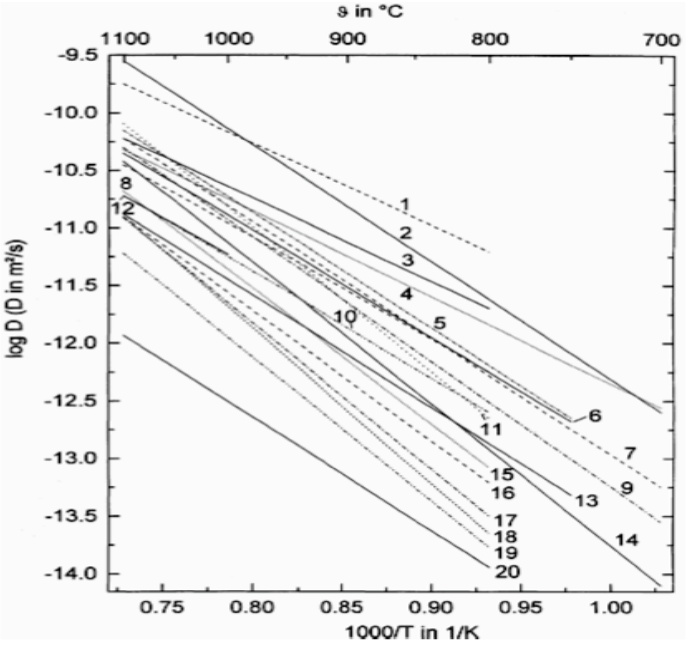


Figure 1.24 *: Coefficient d'autodiffusion de différents éléments multivalents dans une matrice de borosilicate en fonction de la température : 1 : Cu^{2+} ; 2 : Fe^{3+} ; 3 : Cu^{+} ; 4 : As^{5+} ; 5 : V^{4+} ; 6 : Ni^{2+} ; 7 : As^{3+} ; 8 : Cd^{2+} ; 9 : Pb^{2+} ; 10 : Co^{2+} ; 11 : Mn^{2+} ; 12 : Zn^{2+} ; 13 : V^{5+} ; 14 : Ce^{3+} ; 15 : Cr^{3+} ; 16 : Sn^{2+} ; 17 : Sb^{5+} ;18 : Bi^{3+}, 19 : Sb^{3+}, 20 : Cr^{6+} Clauben et al. [1999].*

Les différents auteurs mentionnent dans le cas de la diffusion du fer un contrôle compositionnel fort qui réside principalement dans le taux d'alcalins présents pour stabiliser le fer dans sa forme ferrique (**Fig. 1.25a,b**).

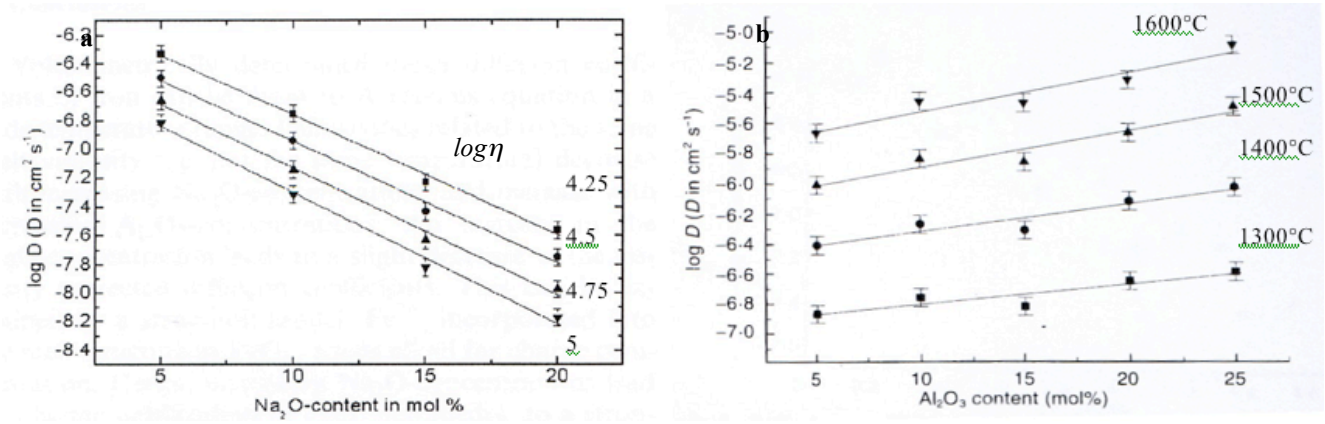


Figure 1.25 *: Coefficients de diffusion du fer dans des aluminosilicates. (a): dans un verre $xNa_2O10MgO10Al_2O_3(80\text{-}x)SiO_2$, à viscosité η constante (logη en dPas) en fonction de la concentration en sodium [Wiedenroth et Russel, 2004] ; (b): dans un verre 5 $Na_2O15CaOxAl_2O_3(80\text{-}x)SiO_2$ en fonction du taux d'alumine à température constante [Wiedenroth et Rüssel, 2002].*

En effet, le coefficient de diffusion du fer décroît avec le taux d'alcalins (**Fig. 1.25a**) et croît avec l'augmentation du taux d'alumine (**Fig. 1.25b**). Par exemple, dans des aluminosilicates de fer et sodium, Fe^{3+} et Al^{3+} sont en compétition pour être stabilisés sous forme de tétraèdres par les alcalins ; l'aluminium étant préférentiellement stabilisé en coordinence tétraédrique (section 1.1.3). Plus le taux d'alumine augmente, moins d'alcalins sont disponibles pour la stabilisation du fer ferrique en coordinence tétraédrique, et donc plus les ions du fer sont mobiles [Von der Gönna et Rüssel, 2002], jusqu'à une valeur maximale d'alumine à partir de laquelle les diffusivités du fer n'évoluent plus [Wiedenroth et Rüssel, 2002 ; 2003]. Aussi, la taille de l'alcalin joue un rôle un négligeable pour la diffusion du Fe^{3+} : à viscosité constante, plus l'alcalin est petit, plus les coefficients de diffusion du Fe^{3+} diminuent [Claußen et al., 1999], ce qui est cohérent avec le modèle structural relatif à la compensation de charge du fer ferrique [section 1.1.3].

1.3.4 Les mécanismes réactionnels, étapes limitantes de la réaction rédox

Les phénomènes d'oxydoréduction dans les silicates fondus et les verres ont été largement étudiés, en particulier avec le fer, selon de nombreux axes qu'ils soient thermodynamiques ou structuraux. Mais les cinétiques, et en particulier l'interprétation de leurs mécanismes, restent néanmoins assez mal connues. Plusieurs mécanismes de diffusion sont envisagés pour expliquer l'oxydo-réduction : les diffusions d'oxygène moléculaire ou ionique et la diffusion des cations divalents, modificateurs de réseau (**Fig. 1.26**). Les travaux de Magnien et al. [2004, 2006, 2008] que nous décrirons par la suite ont permis d'affiner les domaines de prédominance des mécanismes en fonction de la température.

Nous allons ici présenter ces mécanismes dans le cas du fer dans le cadre d'une réaction d'oxydation.

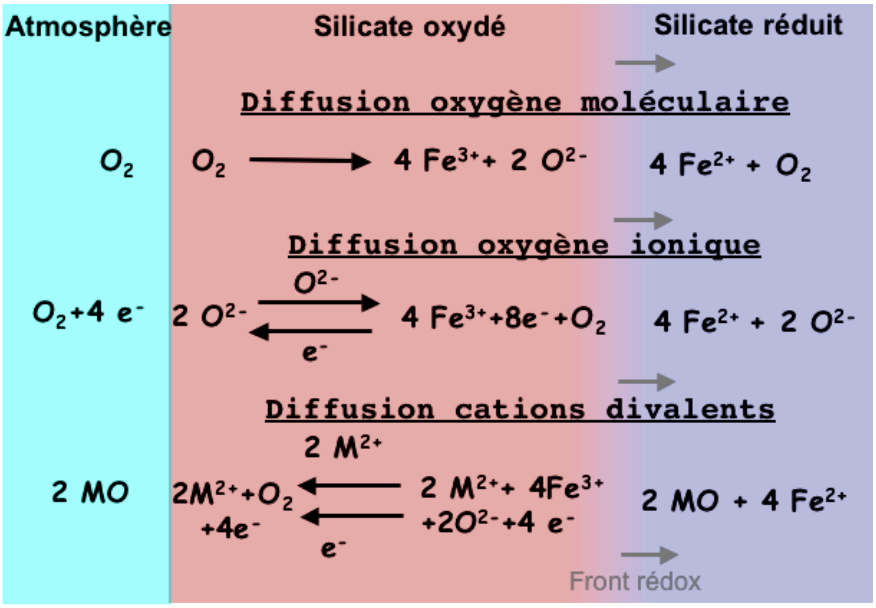


***Figure 1.26** : Représentation schématique des mécanismes diffusionnels gouvernant les cinétiques rédox du fer dans un silicate fondu : diffusion d'oxygène moléculaire et ionique, diffusion des cations divalents.*

a) La diffusion de l'oxygène

D'après la réaction, vue dans la section (1.2.1):

$$Fe_2O_3 \ <=> 2FeO + ½O_2. \qquad (\mathbf{1.5})$$

Il a été envisagé que les mécanismes réactionnels rédox peuvent impliquer la diffusion de l'oxygène. C'est lors de sa progression au sein du silicate vitreux ou fondu que l'oxygène va réagir avec le fer. Les deux demi-réactions redox localisées à l'interface du front d'oxydation sont :

$$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-, \qquad (\mathbf{1.1})$$

$$O_2 + 4\ e^- \leftrightarrow 2\ O^{2-}, \qquad (\mathbf{1.2})$$

La cinétique du phénomène rédox est contrôlée par la diffusion de l'oxygène soit sous la forme ionique soit sous la forme moléculaire. Dans le cas de la diffusion d'oxygène moléculaire dissous, les fronts des deux phénomènes (rédox et diffusion) coïncident. Il existe alors un flux diffusif d'oxygène moléculaire vers l'intérieur du silicate vitreux ou fondu (à travers des canaux ou par échange séquentiels avec les oxygènes du réseau). La propagation du front d'oxydation est limitée par la diffusion de l'oxygène moléculaire. Le mécanisme impliquant la diffusion d'O_2 a été principalement étudié par des expériences de diffusion chimique [Schreiber et al., 1986a, 1986b; Wendlandt, 1991].

Le mécanisme impliquant la diffusion d'oxygène ionique est caractérisé par le fait que les demi-réactions redox ne sont pas localisées aux mêmes endroits et s'éloignent d'autant plus que le front d'oxydation progresse. L'oxygène moléculaire atmosphérique se dissocie à la surface du silicate fondu pour donner un anion O^{2-} qui va migrer vers l'intérieur du silicate fondu. Afin de conserver l'électroneutralité du système, un contreflux d'électrons compense la migration des anions O^{2-}. La différence, par rapport au premier mécanisme, provient du comportement de conducteur électrique d'un verre contenant des éléments de transition. Cette conduction électrique est due principalement au transfert d'électron entre Fe^{2+} et Fe^{3+}. Ces espèces électroniques (électrons ou contreflux de trous électroniques) dominent ou contribuent de façon significative à ces cinétiques redox. Par conséquent ce deuxième mécanisme implique [Cook et Cooper, 2000]:

- deux flux diffusifs : celui de l'oxygène ionique O^{2-} et celui des électrons (polarons),
- deux demi-réactions redox localisées :
- à l'interface du front d'oxydation :

$$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-, \qquad (\mathbf{1.1})$$

-à l'interface atmosphère/verre la demi réactions rédox est la suivante:

$$O_2 + 4\ e\text{-} \leftrightarrow 2\ O^{2-}, \qquad (\mathbf{1.2})$$

Dans ce cas, la propagation du front d'oxydation est limitée soit par la diffusion des espèces électroniques (trous électroniques ou électrons), soit par celle d'oxygène ionique. Les espèces électroniques étant fortement mobiles, la diffusion d'O^{2-} peut être considérée comme limitante.

Mécanismes relatifs à la diffusion d'oxygène et méthodes de détermination

Deux types d'expérience de diffusion ont permis de distinguer les deux mécanismes relatifs à la diffusion d'oxygène. Les études ont été menées sur une large gamme de compositions (basalte, andésite, borosilicate, aluminosilicate…) avec comme principal élément multivalent le fer. Canil et Muehlenbachs [1990] ont mesuré la diffusion de traceur isotopique O^{18} pour caractériser la dynamique du mouvement des atomes d'oxygène dans les silicates vitreux et liquides. Comme cela a été décrit précédemment (section 1.3.3), les mesures de traçage isotopique montrent que l'oxygène se propage dans un réseau silicaté grâce à une combinaison de deux mécanismes. L'oxygène diffuse sous forme d'oxygène anionique O^{2-} et interagit avec les formateurs de réseau (Si, Al) par translation et/ou rotation. Les interactions peuvent aussi conduire à la migration des unités silicatées ou aluminosilicatées plus grandes et plus lentes sans rupture des liaisons Si-O [Schreiber et al., 1986a 1986b; Wendlandt, 1991].

Des mesures de diffusion chimique [Doremus, 1960; Dunn, 1983; Goldman et Gupta, 1983; Schreiber et al, 1986a, 1986b; Wendlandt, 1991] ont permis d'observer la variation de valence d'un cation multivalent en fonction du changement de température ou de f_{O2}. Cette méthode repose sur l'évolution de l'épaisseur du front d'oxydation avec le temps. Cette évolution est mesurée par analyse chimique [Schreiber et al., 1986a, 1986b] ou par variation de la masse due au changement d'état rédox du verre [Wendlandt 1991].

Généralement les expériences de diffusion chimique sont associées à la migration de l'oxygène moléculaire de l'atmosphère dans le silicate vitreux ou fondu, via des canaux existants à l'intérieur de la structure silicatée [Schreiber et al.,1986b]. Le coefficient de diffusion est donc dépendant de la taille, du nombre de canaux disponibles, et de l'énergie nécessaire à la rotation des unités silicatées afin que l'oxygène puisse être mobile à travers ces canaux [Schreiber et al.,1986b].

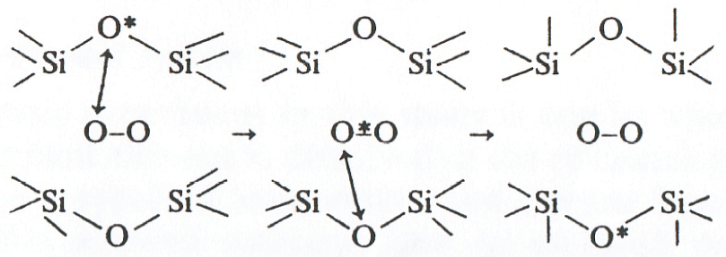


***Figure 1.27** : Echange d'oxygène avec le réseau silicaté à l'origine de la diffusion de l'oxygène moléculaire avec O^* l'oxygène échangé [Schreiber et al., 1986b].*

Un autre mécanisme peut être considéré (**Fig. 1.27**) impliquant des échanges d'oxygène avec le réseau sans rupture de liaisons [Schreiber et al.,1986b].

Plus récemment, Roskosz et al. [2008] ont comparé la propagation du front rédox (par spectroscopie Mössbauer et Raman) et le traçage isotopique de l'oxygène ionique à haute température et ont confirmé le mécanisme relatif à la diffusion d'oxygène ionique.

b) La diffusion de cations modificateurs de réseau et le mécanisme rédox associé

Ce mécanisme d'oxydoréduction des silicates fondus a été observé par Cook et al. [1990]; Cooper et al. [1996]; Cook et Cooper, [2000]; Smith et Cooper, [2000]; Burkhard [2001] dans des silicates fondus (basaltique, et du système MgO-Al_2O_3-SiO_2 dopés en fer…), préalablement réduits et placés dans une atmosphère oxydante (air). Ce mécanisme qui a lieu à des températures légèrement supérieures à la transition vitreuse implique une « rétro-diffusion » de cations modificateurs (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}) depuis le front d'oxydation vers l'interface air-liquide ; ces cations réagissant avec l'atmosphère environnante pour former une couche cristallisée. Les mesures par spectroscopie RBS du front d'oxydation donnent ainsi accès à un coefficient de diffusion des cations tout en suivant l'évolution cinétique du redox [Cook et al., 1990; Cooper et al., 1996; Cook et Cooper, 2000]. Le coefficient de diffusion des cations correspondant à la propagation du front d'oxydation, la cinétique des réactions rédox peut être atribuée à la migration des modificateurs de réseau et non à la diffusion d'espèces oxygène (O_2 ou O^{2-}) trop lente. Ce mécanisme réactionnel est possible essentiellement dans les matériaux ioniques, en particulier les silicates fondus, contenant des éléments multivalents comme les métaux de transition. Ces éléments font du matériau un semi-conducteur de type polaron, la présence d'espèces électroniques très mobiles (trous électroniques, électrons) découple les flux ioniques. Un polaron est par conséquent un électron interagissant fortement avec les ions environnants.

La rétro-diffusion des cations modificateurs de réseau va libérer des anions O^{2-} donc augmenter le rapport O/cations permettant l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+}. Un flux parallèle d'électrons (polarons) va permettre de conserver l'électroneutralité du système. Le mécanisme de déplacement des électrons implique des demi-réactions redox $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$; ce qui permet aux électrons de se propager entre les atomes de fer [Schmalzried, 1983].

Les électrons étant plus mobiles, les cinétiques redox sont alors gouvernées par la diffusion des cations modificateurs de réseau. Comparativement, la diffusion de l'oxygène est un mécanisme parallèle tellement lent qu'elle n'intervient pas dans le processus redox. Les deux réactions redox mises en jeu sont physiquement séparées (**Fig. 1.28**) et le sont d'autant plus que le front d'oxydation progresse.

À l'interface du front d'oxydation ξ :

$$2\,MO + 4\,Fe^{2+} \rightarrow 2\,M^{2+} + 4\,Fe^{3+} + 2\,O^{2-} + 4\,e^- \qquad (\mathbf{1.36})$$

À l'interface air/liquide :

$$2\,M^{2+} + O_2 + 4\,e^- \rightarrow 2\,MO \qquad (\mathbf{1.37})$$

La réaction rédox qui se produit à l'interface du front d'oxydation ξ (**Fig. 1.28**) fournit les électrons (ou polarons) qui vont migrer vers l'interface air/liquide pour entraîner la décomposition de l'oxygène gazeux. Les éléments multivalents contenus dans le verre en fond un semi-conducteur de type polaron, rendant alors possible ce mécanisme réactionnel. La présence d'espèces électroniques très mobiles (polarons) découple les flux ioniques [Cook et Cooper, 2000].

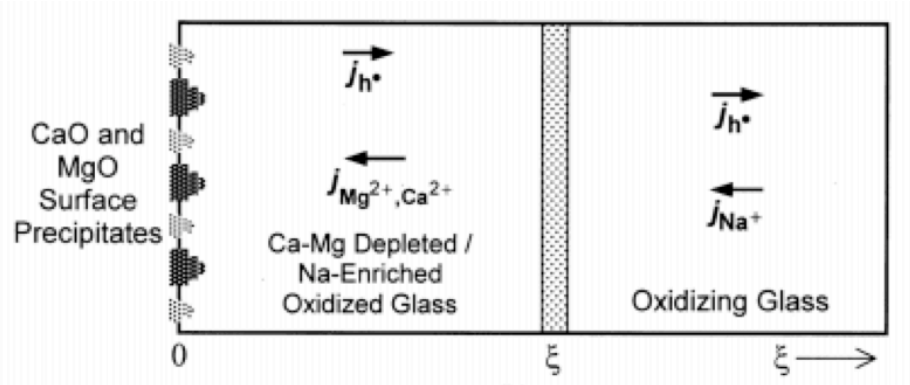


***Figure 1.28**: Oxydation d'un basalte naturel [Cooper et al., 1996]. Les cations divalents diffusent depuis le verre oxydé jusqu'à l'interface silicate –atmosphère où ils réagissent avec l'oxygène atmosphérique pour former une fine couche d'oxyde. ξ représente le front d'oxydation et J_{h+} , $J_{Mg2+,\ Ca2+}$ et J_{Na+} représentent respectivement les flux de trous électroniques, de cations divalents et du sodium nécessaire à la compensation de charge du Fe^{3+} tétra-coordonné. Ici la diffusion du sodium est tellement rapide qu'elle ne représente pas un facteur limitant de la cinétique.*

La réaction rédox qui se tient à l'interface air/liquide et entraîne la combinaison des cations modificateurs avec les ions O^{2-} libérés pour former une couche cristallisée en surface. Ces deux réactions sont donc accompagnées de deux flux diffusifs opposés : celui des cations et celui des trous électroniques. Ce mécanisme rédox des cations a été confirmé par Burkhard [2001].

En outre, dans le cadre d'expériences d'interdiffusion entre deux verres aluminosilicaté vers 1070 K, Barton et de Billy [1980], Barton et al. [1992] et Barton et Caurant [1993] ont mis en évidence un enrichissement de la surface en alcalin et un transfert du sodium à travers la jonction. Cette diffusion du sodium étant du même ordre de grandeur que la perte de FeO due à l'oxydation, Barton et al. concluent à des réactions rédox contrôlées par la diffusion de cations alcalins.

1.3.5 Mécanismes de réduction

Les mécanismes précédents ont été essentiellement décrits en termes d'oxydation. La réaction inverse de réduction a été peu étudiée, néanmoins elle peut être gouvernée par les trois types de mécanismes (inverses de ceux de l'oxydation) impliquant les mêmes espèces. Dans le cas du mécanisme de réduction impliquant l'oxygène moléculaire, Schreiber et al. [1986b] font intervenir dans leur modèle la présence de lacunes d'oxygène qui aident à la formation

d'oxygène moléculaire pour favoriser la migration d'O_2 en dehors du silicate vitreux ou fondu. Les phénomènes de réduction ont principalement été étudiés dans le cas de verres hydratés impliquant l'hydrogène [Gaillard et al., 2002, 2003a, 2003b].

Comme précédemment, le mécanisme lié aux cations divalents a été révélé dans des aluminosilicates dopés en fer [Everman et Cooper, 2003]. Lors d'une réaction sous atmosphère réductrice, le silicate perd un oxygène à l'interface atmosphère-silicate et les cations modificateurs de réseau diffusent vers l'intérieur du silicate (**Fig. 1.29**).

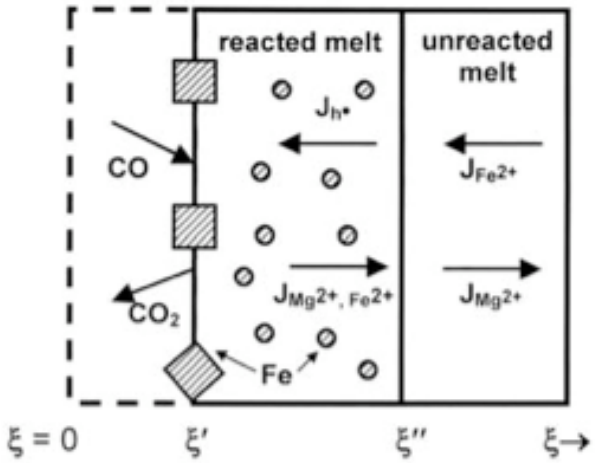


***Figure 1.29** : Réduction d'un alumino-silicate de fer et magnésium liquide [Everman et Cooper, 2003]. J_{h+} et $J_{Mg2+,\ Fe2+}$ représentent respectivement les flux de trous électroniques et de cations divalents.*

L'électro-neutralité du système étant assurée par le contreflux de trous électroniques, représenté par le flux J_{h+} dans la **figure 1.29**. Toutefois ce mécanisme implique un changement de composition du silicate avec la nucléation de bille de fer métal au front de réduction interne ξ''. La dispersion de ces billes de fer métal en forme de « collier de perles» suggère que la structure initiale du silicate fondu présente des chenaux de percolation de cations modificateurs de réseaux [Everman et Cooper, 2003], rejoignant ainsi la théorie du réseau aléatoire modifié [Greaves, 1985].

1.3.6 Apport des études cinétiques à la compréhension des mécanismes réactionnels

Si les mécanismes de base concernant les phénomènes d'oxydoréduction dans les silicates vitreux et fondus ont bien été cernés, ils ont été étudiés dans des gammes de composition et de température relativement restreintes. Les travaux récents décrits dans la thèse de V. Magnien [2005] et dans Magnien et al. [2004, 2006, 2008] avaient pour but de déterminer les effets de la température et de la composition chimique du silicate sur la cinétique et les mécanismes des réactions redox. Des compositions de type pyroxènes (SiO_2, MgO, CaO , FeO + alcalins) avec des teneurs en FeO de 1, 5 et 10% molaire, ont été sélectionnées pour suivre l'évolution de l'état redox par des mesures *in-situ* par spectroscopie Raman et XANES. Ces études montrent que la composition chimique du silicate vitreux ou fondu et la température jouent un rôle important sur les cinétiques rédox. Elle ont permis non seulement d'affiner la

connaissance des mécanismes décrits précédemment mais aussi de déterminer les coefficients de diffusion caractéristiques des mises en équilibres redox.

Au cours de ces travaux, la notion de diffusivité redox a alors été introduite. Ceci dans le but de comparer les temps caractéristiques de mise en équilibre de l'état rédox du système en s'affranchissant de la géométrie du système. De plus les diffusivités rédox permettent ainsi de déterminer les mécanismes diffusionnels limitant les réactions d'oxydoréduction en les comparant au coefficient de diffusion des différentes espèces du silicate fondu.

Les évolutions temporelles du rapport redox suivent une loi parabolique (**Fig. 1.30**) caractéristique d'un phénomène de diffusion [Cook et Cooper, 1990, 2000; Cooper et al., 1996; Magnien et al., 2008]. Par l'estimation du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, la diffusivité associée à l'évolution temporelle du rapport redox à une température donnée et en fonction de la taille caractéristique du système a été déterminée (nous reviendrons plus en détail sur sa détermination dans les chapitres relatifs aux résultats).

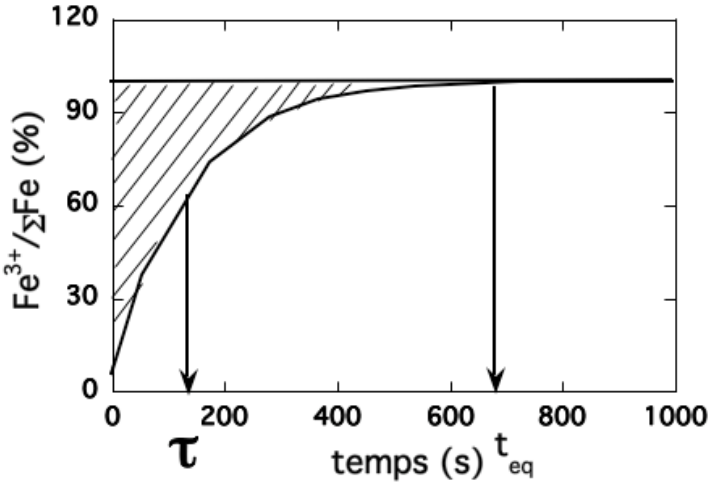


Figure 1.30 *: Evolution cinétique du rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et représentation schématique de la détermination de t_{eq}, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre rédox à partir du temps t caractéristique de la mise en équilibre rédox.*

Les évolutions cinétiques rédox (**Fig. 1.30**) ont été décrites par une fonction de type :

$$R_t - R_{eq} = (R_0 - R_{eq})\exp(\frac{-t}{\tau}) \ , \qquad (\mathbf{1.38})$$

où R_t, R_{eq}, R_0, sont les rapports rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ au temps t, à l'équilibre et au temps initial respectivement. t étant le temps caractéristique de la mise en équilibre rédox. En prenant arbitrairement

$$t_{eq} = -\tau(\ln(0.01), \qquad (\mathbf{1.39})$$

et

$$t_{eq} = r^2/4D, \qquad (\mathbf{1.40})$$

où t_{eq} est le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre rédox et r la taille de l'échantillon étudié, Magnien [2005] et Magnien et al. [2004, 2006, 2008] ont défini le coefficient de diffusion D, caractéristique de la mise en équilibre rédox du système, appélé diffusivité rédox.

a) Influence de la température

La température a également un effet important sur les mécanismes redox. Lorsque la température augmente, les diffusivités de toutes les espèces tendent à devenir semblables.

Le découplage entre les flux ioniques se réduit, les différents mécanismes peuvent alors coexister. Les diffusivités redox mesurées dans les travaux de Magnien et al. sont similaires à haute température aux diffusivités d'oxygène ionique et moléculaire et à plus basse température (près des température de transition vitreuse) aux diffusivités des cations divalents (**Fig. 1.31**).

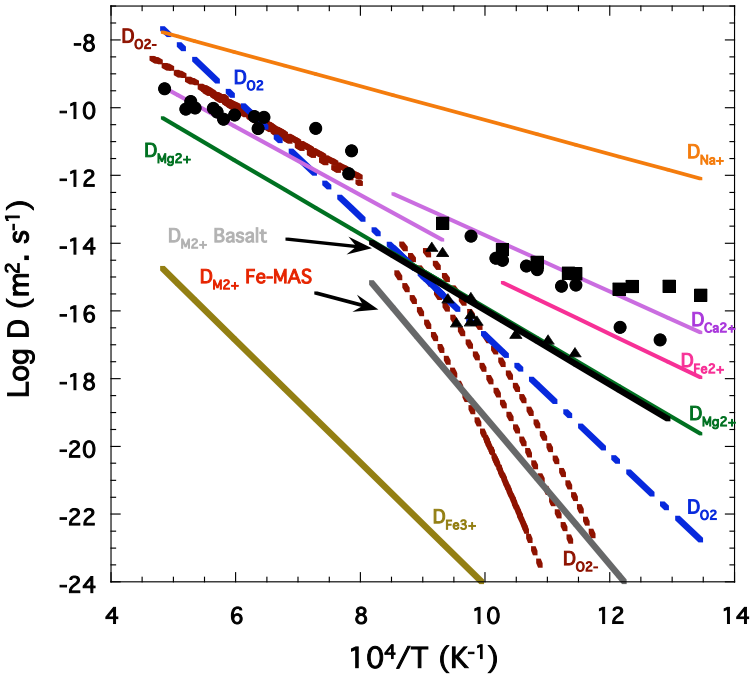


Figure 1.31 *: Comparaison des diffusivités rédox avec des coefficients de diffusion [Magnien et al., 2008], Diffusivités rédox : Pyrli (carrés), PyrNa (rond), Pyrox (triangles). Source des données de diffusion : D_{O2} from Semkow and Haskin [1985] pour une composition de diopside; D_{Ca} and D_{Mg} de Jambon et Semet [1977], Roselieb et Jambon [2002] pour des compositions d'albite, de jadeite et d'orthoclase; D_{Na} de Jambon et Carron [1976], Lowry et al. [1981] pour des compositions d'albite, d'obsidienne et de basalte; D_{Fe} de Koehler and Frischat [1978] pour une composition Na_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2 et de Henderson et al. [1985] pour des aluminosilicates; D_{M2+} Basalte et Fe-MAS (MAS=système MgO-Al_2O_3-SiO_2) de Cooper et al. [1996] et Cook et al. [1990].*

Découplage des flux ioniques

Comme nous l'avons vu, pour tout liquide comportant des cations divalents, le mécanisme contrôlant les réactions redox à des températures proches de la transition vitreuse est la diffusion de ces cations, accompagnée d'un flux de trous électroniques. Près de Tg, la diffusion de l'oxygène est inefficace car elle est couplée à la relaxation de la trame silicatée qui devient de plus en plus lente lorsque la température diminue. Au contraire, les cations divalents, peu liés au réseau, gardent une mobilité importante. Les travaux de Gruener et al. [2001] ont permis de justifier l'existence d'un tel mécanisme à basse température. L'observation à basse température dans des aluminosilicates fondus de calcium des temps caractéristiques de la relaxation structurale du réseau à partir de mesure de viscosité, du taux d'échange des liaisons Al-O par RMN de l'Al^{27} et du mouvement du calcium à partir de mesure de conductivité électrique a montré un découplage entre les temps de relaxation structurale et le temps caractéristique des sauts du calcium (**Fig. 1.32**). A Tg, Le temps attribué aux sauts du calcium est inférieur de 7 ordres de grandeur à celui attribué à la relaxation structurale du réseau (**Fig. 1.32**).

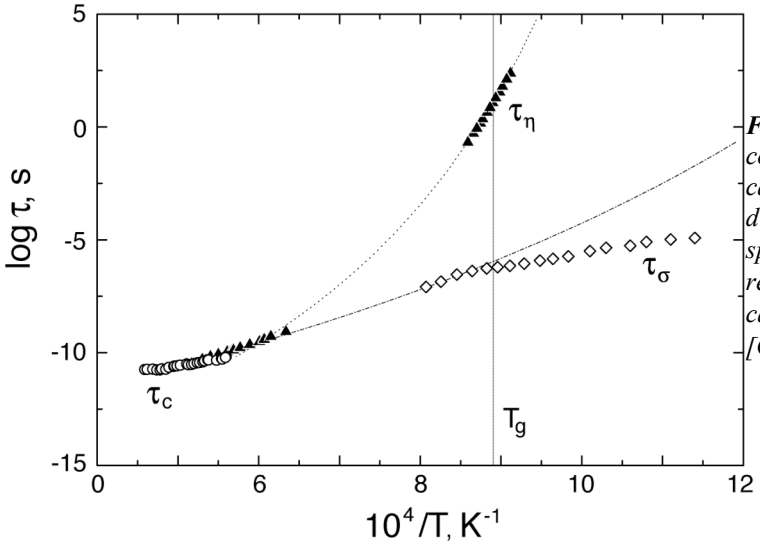


Figure 1.32: *Comparaison pour une composition d'aluminosilicate fondu de calcium, des temps caractéristiques du taux d'échange des liaisons Al-O τ_c (RMN Al_{27} spin réseau), de relaxation structurale du réseau τ_n (viscosité), du mouvement du calcium τ_s(conductivité électronique) [Gruener et al., 2001].*

Étant donné que la diffusivité de l'oxygène est fortement liée à la relaxation du réseau, les travaux de Gruener et al. [2001] mettent en évidence le découplage des flux des cations divalents et de celui de l'oxygène à basse température (ce qui, par ailleurs, confirme le fait que l'équation d'Eyring ne puisse pas prédire la diffusiosn des cations modificateurs). Les cations divalents peuvent être plus mobiles que l'oxygène et la diffusion des cations par le mécanisme décrit précédemment peut dominer les processus rédox.

b) Influence de la composition

La composition et le degré de polymérisation du silicate vitreux ou fondu influent sur les cinétiques rédox. L'influence de la composition du silicate est importante plus particulièrement près de la transition vitreuse [Magnien et al. 2004, 2006, 2008; Magnien 2005]. Aussi, tous les facteurs conduisant à la dépolymérisation du réseau accélèrent l'oxydation : une augmentation de la teneur en fer ou encore la présence d'alcalins [Magnien et al. 2004, 2006, 2008; Magnien 2005].

b1) Mécanismes des cations modificateurs et effet des alcalins

Magnien et al. [2008] ont montré que les cinétiques d'oxydation du fer à des températures proches des températures de transition vitreuse est accélérée par la présence d'alcalins. En effet, la **figure 1.33** montre que pour des températures proches des températures de transition vitreuse, les diffusivités rédox des compositions PyrNa et PyrLi sont plus grandes que celle de la composition Pyrox (les compositions PyrNa et PyrLi correspondent à la composition Pyrox : %molaires 50SiO_2 ; 20CaO ; 20MgO et 10FeO à laquelle ont été ajoutés 5 % molaires de Na_2O et de Li_2O respectivement).

La structure du réseau silicaté influe sur l'environnement des cations alcalino-terreux, ayant un effet sur la vitesse des réactions. En effet, le mécanisme rédox peut impliquer préférentiellement Mg^{2+} et Fe^{2+} pour une composition pauvre en alcalins ou Ca^{2+} et Mg^{2+} pour la même composition mais enrichie en alcalin [Magnien et al., 2008].

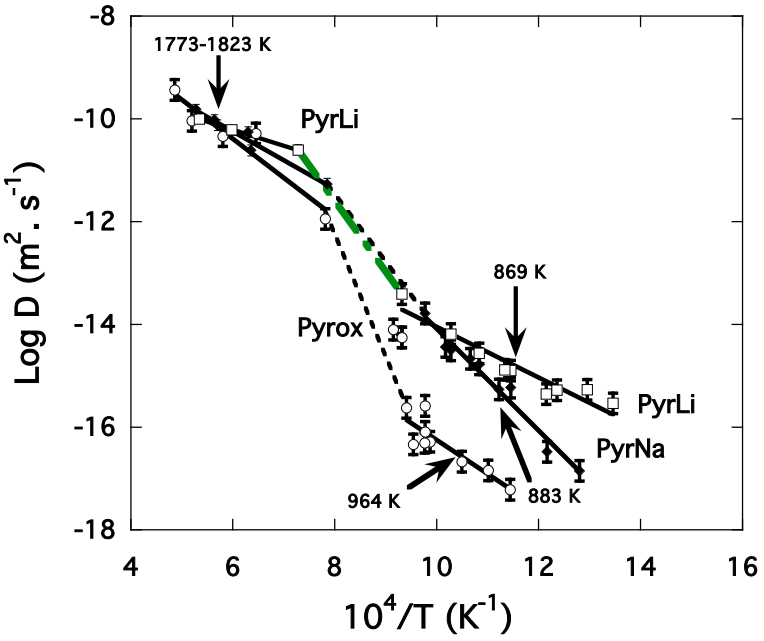


***Figure 1.33** : Diffusivités rédox en fonction de l'inverse de la température pour les compositions de silicates Pyrox, PyrNa et PyrLi ; Les flèches indiquent les températures de liquidus et les températures de transition vitreuse [Magnien et al., 2008].*

Les cinétiques plus rapides observées pour des silicates contenant des alcalins pourraient être expliquées par le fait que Li^+ et Na^+ puissent aussi participer au transport ionique lors des réactions d'oxydo-réduction [Magnien et al., 2008].

À partir de la théorie du réseau aléatoire modifié [Greaves, 1985], une autre explication, n'excluant pas la précédente, peut être avancée pour expliquer les cinétiques rédox plus rapide pour les compositions contenant des alcalins. Pour les compositions polymérisées, les canaux de percolation ne sont pas effectifs. Seuls les petits cations (Mg, Fe) arrivent à diffuser à travers la structure, le rayon ionique du calcium étant plus gros [Whittaker et Muntus, 1970]. Dans les compositions un peu plus riches en alcalins, la dépolymérisation favorise la migration de Ca^{2+} dans les canaux de percolation par rapport à Mg^{2+} et Fe^{2+}. Ce qui pourrait expliquer les cinétiques d'oxydation plus rapides [Magnien et al., 2008] dans les compositions riches en alcalins.

Aussi, en présence d'alcalin, le flux de cations divalents est accompagné d'une migration du sodium jusqu'au front rédox pour compenser en charge le fer ferrique progressivement formé [Cooper et al., 1996]. Les alcalins étant plus mobiles que les alcalino-terreux, leur diffusion rapide n'est pas le facteur limitant. Toutefois, la question du rôle joué par les alcalins dans les mécanismes d'oxydoréduction pourrait être alors approfondie.

b2) Influence de la composition sur la diffusion de l'oxygène

Nous avons vu que les diffusions d'oxygène moléculaire et ionique étaient deux des facteurs gouvernant les réactions d'oxydoréduction des silicates fondus. Nous avons aussi vu que ces diffusions peuvent être affectées par la composition du silicate (Section 1.3.2). En effet, les grandes diffusivités sont favorisées par des forts taux de cations modificateurs de réseau, des faibles viscosités et des forts rapports NBO/T [Wendlandt, 1991]. Nous noterons également que

les travaux de Schreiber et al. [1986b], Canil et Muehlenbachs [1990] et Wendlandt [1991] ont montré que la diffusivité de l'oxygène était indépendante du sens de la réaction rédox et du couple rédox présent dans le silicate vitreux ou fondu.

b3) Effet du taux de fer

Avec la diminution du taux de fer, le taux d'espèces électroniques, assurant le comportement semi-conducteur du silicate, décroît. Ce qui peut avoir pour effet de réduire le découplage entre les flux ioniques qui régit la prédominance des différents mécanismes rédox. Par exemple, [Cook et Cooper, 2000] ont montré que le comportement de type semi-conducteur d'un silicate fondu contenant des éléments de transition dépend fortement du taux de ces éléments. En effet, dans le cas de compositions MgO-Al_2O_3-SiO_2 dopées avec différents taux de fer, pour des températures inférieures à 1073 K et des concentrations faibles en fer, aucune accumulation de cations en surface n'est observée, contrairement à leurs premières expériences. Ils ont conclu que, dans ces conditions, la diffusion d'oxygène est limitante, sans pouvoir isoler quelle espèce oxygène était impliquée (moléculaire ou ionique).

Magnien [2005] a montré que le taux de fer possède une influence sur les cinétiques rédox et les mécanismes impliqués. L'influence de la concentration en fer s'exerce par l'intermédiaire de la polymérisation du réseau. Une teneur plus faible augmente la polymérisation du réseau et réduit la mobilité des différentes espèces présentes. Les cinétiques d'oxydation près de Tg sont donc plus lentes pour des teneurs en fer plus faibles. Magnien et al. [2008] ont aussi montré par spectroscopie RBS que Fe^{2+} participe au mécanisme de diffusion des cations modificateurs. Dans le cas de suivi de cinétique d'oxydation à basse température, pour lesquelles l'état rédox initial des silicates est majoritairement réduit, une augmentation du taux global de fer dans le silicate fondu implique une participation plus importante des cations Fe^{2+} au mécanisme des cations modificateurs de réseau.

1.4 Conclusion de l'étude bibliographique et stratégie expérimentale

1.4.1 Conclusion de l'étude bibliographique

- Le comportement des oxydes constituants la structure vitreuse dépend principalement du potentiel ionique. Suivant ce potentiel ionique, les cations établissent des liaisons plus ou moins fortes avec l'oxygène du réseau. Trois types de cations se distinguent alors : les formateurs et modificateurs de réseau et les intermédiaires.

- Le rôle structural des éléments multivalents au sein du silicate vitreux ou liquide, et en particulier du fer, est complexe et les propriétés du verre ou du liquide sont affectées par leur état rédox. Par exemple, l'augmentation du taux de Fe^{3+} entraînerait une polymérisation du réseau, alors que celle de Fe^{2+} entraînerait une dépolymérisation. Par conséquent l'état rédox possède

une influence significative sur les propriétés des verres et silicate fondus (densité, viscosité, cristallisation…) et donc sur le confinement des déchets.

- Plusieurs paramètres contraignent l'état rédox d'un silicate fondu, principalement, la température, la composition et la fugacité en oxygène.

-Les réactions d'oxydoréduction sont gouvernées par des mécanismes diffusionnels. Trois mécanismes sont mis en évidence : la diffusion d'oxygène ionique, la diffusion d'oxygène moléculaire et la diffusion des cations modificateurs de réseau.

- À basse température, il existe un découplage important entre les mobilités du réseau (oxygène ionique) et les cations modificateurs (alcalins et alcalino-terreux). À haute température, les diffusivités des différentes espèces tendent à devenir similaires.

- Les domaines de prédominance des différents mécanismes rédox sont compris pour des compositions simples de silicates d'alcalino-terreux. Les alcalins semblent participer aussi aux phénomènes de transport gouvernant les cinétiques rédox. Pour comprendre les cinétiques et mécanisme d'oxydoréduction dans des silicates fondus d'intérêt industriel et /ou géochimique, il est alors nécessaire d'élargir ces connaissances) d'autres compositions par des études expérimentales de cinétique (taux de modificateurs de réseau, d'aluminium, de bore, d'alcalins ou de fer variables).

1.4.2 Stratégie expérimentale : choix des compositions

Les études cinétiques de l'évolution du rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ menées jusqu'à présent ont surtout concerné des compositions de silicates ne contenant ni bore ni aluminium, éléments chimiques possédant une importance industrielle et géochimique considérable. L'objet de cette thèse est donc d'étudier des compositions contenant du bore et de l'aluminium qui peuvent être présents dans le silicate vitreux ou fondu sous différentes coordinences et influer sur les cinétiques redox, voire sur les mécanismes rédox. Outre l'effet d'un autre formateur de réseau (B, Al), sur le comportement diffusif général du silicate vitreux ou fondu, il existe une compétition, entre Fe^{3+} et B^{3+} et/ou Al^{3+} pour se lier avec les alcalins ou alcalino-terreux afin d'assurer la compensation de charge en coordinence tétraédrique.

Les questions principales de cette thèse sont donc :

- La présence d'un deuxième élément stabilisé en formateur de réseau influe t-elle sur les cinétiques rédox ?
- Les résultats des études précédentes sont-ils valables pour systèmes d'intérêt industriel ou géologique plus compliqués ?

a) Choix du couple Fe^{2+}/Fe^{3+}

Le choix du couple Fe^{2+}/Fe^{3+} pour étudier les phénomènes rédox dans les silicates fondus est motivé par plusieurs raisons :

- Dans le cadre de la vitrification des déchets nucléaires dans des matrices vitreuses, il sert de modèle pour étudier des éléments actifs multivalents issus des produits de fissions comme le cérium, l'antimoine ou le ruthénium, qui ne peuvent être étudiés aisément.
- Il fait partie des éléments multivalents dont la teneur dans les verres de confinement de déchets nucléaires est la plus élevée [Pinet, 2005].
- C'est le couple rédox le plus étudié dans les silicates vitreux et fondus. Il a donc été beaucoup étudié par de nombreuses techniques d'analyses chimiques ou spectroscopiques. En outre, il a déjà fait l'objet d'étude cinétique des réactions d'oxydoréduction.
- Le fer est classé au quatrième rang des éléments de la croûte terrestre par ordre d'abondance après l'oxygène, le silicium et l'aluminium [Allègre, 2004]. Ce qui en fait un élément d'une importance géochimique considérable et, par conséquent, un des plus étudiés en Sciences de la Terre.

L'état redox des silicates étudiés doit être contrôlé par un seul couple, afin de s'affranchir des éventuelles interactions entre éléments de transition et faciliter la caractérisation du verre.

De plus, l'influence du taux de fer peut être complexe sur son rôle structural. C'est pourquoi, afin d'observer l'influence du taux de fer sur les cinétiques et mécanismes rédox, les compositions étudiées comportent différents taux de fer FeO : 1 et/ou 5 et /ou 10 % molaires.

b) Simplification du verre nucléaire R7/T7

Le choix des verres a été orienté de manière à ce que ces derniers soient composés des oxydes majeurs formant le verre nucléaire actif R7/T7, choisi par la France comme matériau de confinement des solutions des produits de fission issu du retraitement des combustibles « eau légère ». Le nombre important d'éléments d'un tel verre, supérieur à trente (voir Annexe 2), rend difficile l'attribution des effets observés aux différents constituants. Nous avons choisi de travailler sur des verres inactifs de compositions représentatives mais simplifiées de verre de confinement. Seuls les éléments majeurs des verres R7/T7 ont été retenus : le silicium, le bore, le sodium et l'aluminium.

Notre étude s'est alors portée sur les compositions suivantes :

- Le verre NBF67.18.0, borosilicate de sodium composé de plus de 70% des éléments du verre R7/T7 et correspondant à la projection du verre R7/T7 dans le diagramme ternaire Na_2O-B_2O_3-SiO_2 (**Fig. 1.34a**). Ce verre est aussi appelé dans plusieurs études réalisées au CEA, verre CJ1.
- Un aluminosilicate de sodium, NAF67.18.0, de composition dérivée du verre précédent avec cependant un taux d'aluminium arbitrairement égal au taux de bore du verre NBF67.18.0.

L'influence du taux de fer sur les cinétiques et mécanismes rédox a été étudiée pour ces compositions de base en diluant 1, 5 et 10 % molaires de FeO.

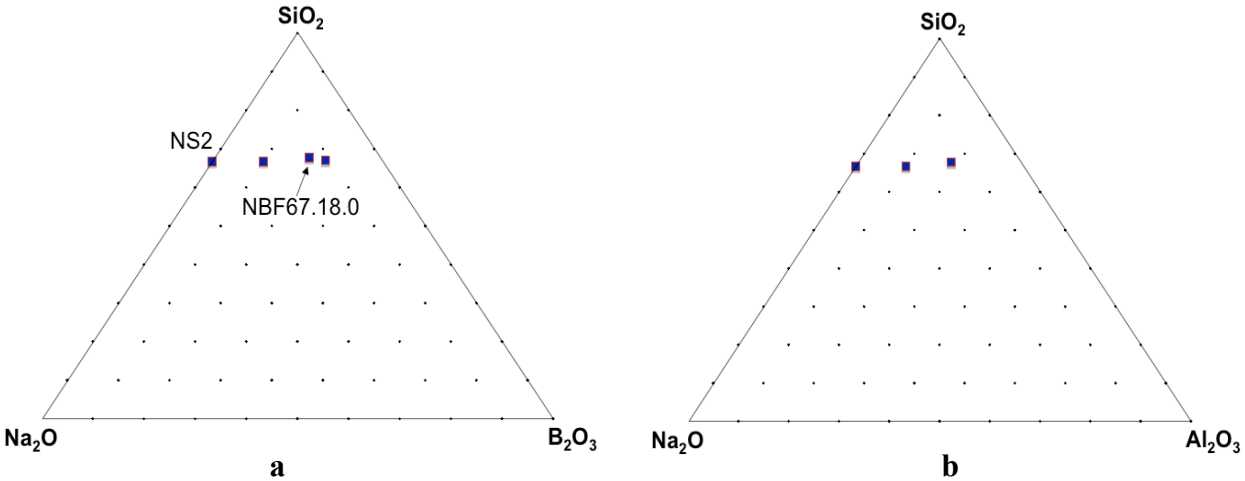


***Figure 1.34**:Diagramme ternaire (a) Na_2O-B_2O_3-SiO_2 et (b) Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 montrant les compositions sans fer étudiées.*

c) Influence du bore et de l'aluminium

Pour bien comprendre l'influence du bore (resp. de l'aluminium) sur les mécanismes rédox, nous avons étudié une série de compositions avec un taux de B_2O_3 croissant (resp. d'Al_2O_3) situées sur le joint NS2-NBF67.18.0 (resp. NAF67.18.0).

Le choix d'un disilicate de sodium NS2 comme composition de départ pour étudier les cinétiques rédox a été motivé par les multiples études dont ont fait l'objet les verres et liquides NS2 contenant du fer. Nous citerons de façon non exhaustive deux études : Park et Chen [1980] et Mysen et Virgo [1985].

Pour les borosilicates de sodium, des compositions avec 10 et 22 % molaire de B_2O_3 ont été réalisés (voir **Fig. 1.34a**). L'étude des réactions d'oxydoréduction de ces compositions fait l'objet du chapitre 3.

Une approche similaire a été suivie pour les compositions d'aluminosilicates de sodium et fer en synthétisant une composition avec 10 % molaire d'Al_2O_3 (**Fig. 1.34b**). Le chapitre 4 est consacré à l'étude des réactions d'oxydoréduction de ces compositions aluminosilicatées.

L'étude de l'influence du taux de fer sur les cinétiques et mécanismes rédox pour ces compositions a été réalisée en diluant aux compositions de base 5 et 10 % molaire de FeO, sauf pour la composition de borosilicate de sodium à 22 % molaire de B_2O_3 où seul 5 % molaire de fer ont été dilués.

d) Vers des compositions plus complexes

Afin d'obtenir une compréhension globale des mécanismes rédox dans les silicates fondus, nous avons aussi étudié une composition d'alumino-borosilicate de sodium et fer qui permettent d'analyser l'effet conjugué de l'aluminium et du bore sur les cinétiques d'oxydoréduction du fer.

Pour cette étude, nous avons mélangé les compositions NBF67.10.5 et NAF67.10.5 afin d'obtenir la composition NBAF67.10.5 (avec $B_2O_3 = Al_2O_3 = 5$ mol %).

Toujours pour comprendre les mécanismes rédox du fer dans des systèmes complexes, nous avons étudié des compositions naturelles présentant des degrés de polymérisation différents (komatiite, basalte alcalin et phonolite). La komatiite nous a été fournie par E. Dinel de l'Université de Toronto et provient de l'Abitibi Greenstone Belt, Canada. Le basalte alcalin provient de l'éruption, il y a 31000 ans avant J-C du Puy de Lemptegy dans la Chaîne des Puy, Massif Central, France. La phonolite nous a été fournie par D.B. Dingwell de l'université de Munich et provient du volcan Oldoinyo Lengai, Tanzania.

Ces compositions font l'objet du chapitre 5, synthèse sur les mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus.

Le choix des compositions ayant été realisé au vu des conclusions de l'étude bibliographique, nous allons maintenant décrire les techniques expérimentales utilisées au cours de la these pour caractériser et pour déterminer les cinétiques d'oxydoréduction du fer des verres et liquides étudiés.

1.5 Références

Abramo M.C., Caccamo C. et Pizzimenti G. [1992] Structural properties and medium-range order in calcium-metasilicate (CaSiO3) glass: a molecular dynamics study. J. Chem. Phys, 96, 9083-9091.

Alberto H.V., Pinto da Cunha J.L., Mysen B.O., Gil J. et Ayres de Campos N. [1996] Analysis of Mössbauer spectra of silicate glasses using a two-dimensional Gaussian distribution of hyperfine parameters. J. Non-Cryst. Solids, 151, 39-50.

Allègre C.J. [2004] Introduction à une histoire naturelle, Ed. Fayard.

Alibert C. et Carron J.P. [1980] Données expérimentales sur la diffusion des éléments majeurs entre verres ou liquides de compositions baslatiques, rhyolitque et phonolithique, entre 900°C et 1300°C à pression ordinaire. Earth Planet. Sc. Lett., 47, 294-306.

Antoni E., Montagne L., Daviero S. Palavit G., Bernard J.L., Wattiaux A. et Vezin H. [2004] Structural characterization of iron-alumino-silicate glasses, J. Non-Cryst. Solids, 345&346, 66-69.

Askarpour V., Manghani M. H. et Richet P. [1993] Elastic properties of diopside, anorthite, and grossular glasses and liquids: A Brillouin scattering study up to 1400K. J. Geophys. Res. 98, 17683-17689.

Baker D.R. [1990] Chemical interdiffusion of dacite and rhyolite: anhydrous measurements at 1 atm and 10 kBar, application of transition state theory, and diffusion in zoned magma chambers. Contrib. Min. Petrol., 104, 407-423.

Baker D.R. [1992] Tracer diffusion of network formers and multicomponent diffusion in dacitic and rhyolitic melts. Geochim. Cosmochim. Acta., 53, 617-631.

Baker D.R. [1995] Diffusion of silicon and gallium (as an analogue for aluminium) network-forming cations and their relationship to viscosity in albite melt. Geochim. Cosmochim. Acta, 59, 3561-3571.

Barton J.L. et de Billy M. [1980] Diffusion and oxidation of Cu^{+} in glass. J. Non-Cryst. Solids, 38-39, 523-526.

Barton J.L., Banner D., Caurant D. et Pincemin F. [1992] The oxidation of ferrous iron in glass at high temperatures II. Fundamentals of Glass Science and Technology, Bul. Soc. Esp. Ceram., 31, 6, 215-220.

Barton J.L. et Caurant D. [1993] The oxidation of ferrous iron in glass at high temperatures II. Fundamentals of Glass Science and Technology, ESG. 193-198.

Barton J. et Guillemet C. [2005] Le Verre Science et Technologie, EDP Sciences, Chimie matériaux.

Baucke F.G.K. et Duffy J.A. [1993] Redox reactions between cations of different polyvalent elements in glass melts: an optical basicity study. Phys. Chem. Glass., 34, 15-163.

Behrens H. [1992] Na and Ca tracer diffusion in plagioclase glasses and supercooled melts. Chem. Geol., 96, 267-275.

de Berg K.C. et Lauder I. [1980] Oxygen tracer diffusion in a potassium silicate glass above the transformation temperature. Phys. Chem. Glasses, 21, 106-109.

Berry A. J., Shelley J. M. G., Foran G. J., O'Neill H. S. C. et Scott D. R. [2003a] A furnace design for XANES spectroscopy of silicate melts under controlled oxygen fugacities and temperatures to 1773 K, J. Synchrotron Radiation, 10, 332-336.

Berry A.J., O'Neill H.St.C., Jayasuriya K.D., Campbell S.J. et Floran G.J. [2003b] XANES calibration for the oxidation state of iron in a silicate glass. Amer. Mineral., 88, 967-977.

Bingham P.A., Parker J.M., Searle T., Williams J.M. et Fyles K. [1999] Redox and clustering of iron in silicate glasses., J. Non-Cryst. Solids, 253, 203-209.

Bockris J.O'.M., MacKenzie J.D. et Kitchener J.A. [1955] Viscous flow in silica binary liquid silicates. Trans. Faraday Soc. 51, 1734-1748.

Bottinga Y. et Weil D. [1972] The viscosity of magmatic silicate liquids; a model calculation. Amer. J. Sci., 272, 438-475.

Bouhifd M.A., Richet, P, Besson, P., Roskosz, M. et Ingrin, J. [2004] Redox state, microstructure and viscosity of partially crystallized basalt, Earth Planet. Sc. Lett., 218, 31-44.

Bowen N.L., Schairer J.F.et Willems H.W.V. [1930] The ternary system: Na_2SiO_2-Fe_2O_3-SiO_2. Amer. J. Sci., 20, 405-455.

Brönsted J. [1923] Some remarks on the concept of acids and bases. Rec. Trav. Chim., 42, 718-728.

Bukrey R.R., Kenealy P.F., Beard G.B. et Hooper H.O. [1974] Mössbauer-effect study of the structure and magnetic properties of the Na_2O-Li_2O-B_2O_3-Fe_2O_3 glass system. Phys. Rev. B, 9, 1052.

Bunker B.C., Tallant D.R., Kirkpatrick R.J. et Turner G.L. [1990] Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structures, Phys. Chem. Glasses, 31, 30-41.

Burkhard D.J.M. [2001] Crystallization and oxidation of kilauea basalt glass : Processes during reheating experiments. J. Petrol., 42, 3, 507-527.

Brawer S. et White W.B. [1977] Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses (II). Soda-alkaline earth alumina ternary and quaternary glasses. J. Non-Cryst. Solids, 23, 261-278.

Cachia J.-N., Deschanels X., Den Auwer C., Pinet O., Phalippou J., Hennig C. et Scheinost A. [2006] Enhancing cerium and plutonium solubility by reduction in borosilicate glass. J. Nucl. Mater., 352, 182-189.

Calas G . et Petiau J. [1983] Coordinence of iron in oxide glasses through high resolution K-edge spectra : information from pre-edge. Sol. Stat. Com., 48, 625-629.

Canil D. et Muehlenbachs K. [1990] Oxygen diffusion in an Fe-rich basalt melt. Geochim. Cosmochim. Acta, 54, 2947-2951.

Chakraborty S. [1995] Diffusion in silicate melts. In Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy, 32, 411-504.

Chakraborty S., Dingwell D.B. et Chaussidon M. [1993] Chemical diffusivity of boron in haplogranitic composition. Geochim. Cosmochim. Acta, 57, 1741-1751.

Chopinet M.H., Lizarazu D. et Rocaniere C. [2002] Redox dans le verre. C.R. Chimie, 5, 939-949.

Claes P., Bacanamwo Z. et Glibert J. [1992] Influence of the partial pressure of oxygen on the redox chemistry of multivalent elements in molten sodium tetraborate. J. Appl. Electrochem., 22, 293-300.

Clauβen O., Gerlach S. et Rüssel C. [1999] Self-diffusivity of polyvalent ions in silicate liquids. J. Non Cryst. Solids, 263, 76-83.

Connolly C. et Muehlenbachs K. [1988] Contrasting oxygen diffusion in nepheline, diopside and other silicates and their relevance to isotopic systematics in meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 1585-1591.

Cook G.B., Cooper R.F. et Wu T. [1990] Chemical diffusion and crystalline nucleation during oxidation of ferrous iron-bearing magnesium aluminosilicate glass. J. Non-Cryst. Solids, 120, 207-222.

Cook G.B. et Cooper R.F. [2000] Iron concentration and the physical processes of dynamic oxidation in alkaline earth aluminosilicate glass. Amer. Mineral., 85, 397-406.

Cooper, R.F., Fanselow, J.B. et Poker, D.B. [1996]. The mechanism of oxidation of a basaltic glass: chemical diffusion of network-modifying cations. Geochim. Cosmochim. Acta, 60, 17, 3253-3265.

Cormier L., Majerus O., Neuville D.R. et Calas G. [2006] Temperature-induced structural modifications between alkali borate glasses and melts. J. Amer. Ceram. Soc., 89, 12-19.

Cunningham G.J., Henderson P., Lowry R.K., Nolan J., Reed S.J.B. et Long J.V.P. [1983] Lithium diffusion in silicate melts. Earth Planet. Sc. Lett., 65, 203-205.

Cukierman M. et Uhlmann D.R. [1974] Effects of iron oxidation state on viscosity, Lunar composition 15555. J. Geophys. Res., 79, 1594-1598.

Crank J. [1975] The Mathematics of diffusion. Oxford University Press, London.

Day D.E. [1976] Mixed alkali glasses, their properties and uses. J. Non-Cryst. Solids, 21, 343-372.

Day D.E. et Rindone G.E. [1962] Properties of soda aluminosilicate glasses: I, refractive index, density, molar refractivity, and infrared absorption spectra. J. Amer. Ceram. Soc., 45, 489-496.

Dell W.J., Bray P.J. et Xiao S.Z. [1983] ^{11}B NMR studies and structural modeling of Na_2O-B_2O_3-SiO_2 glasses of high soda content, J. Non-Cryst.Solids, 58, 1-16.

Densem N.E. et Turner W.E.S [1938] The equilibrium between ferrous and ferric oxides in glasses. J. Soc. Glass. Technol., 22, 372-389.

Dickenson M.P. et Hess P.C. [1986] The structural role of iron in alumino-silicate melts. Contrib. Mineral. Petrol., 78, 352-357.

Dietzel A. [1942] Die Kationfeldstërken und ihre Beziehungen zu entlasungs-vorgängen, zur verbindunsbildung und zu den Scmelzpunkten von Silikaten. Z Electrochemie, 48,9.

Dingwell D.B. [1995] Relaxation in silicate melts; Some applications. Structural relaxation and the glass transition. Structures, Dynamics and properties of silicate melts, Reviews in Mineralogy 32, 21-63.

Dingwell D.B. et Virgo D. [1987] The effect of oxidation state on the viscosities of melts in the system Na_2O-FeO-Fe_2O_3-SiO_2. Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 195-205.

Dingwell D.B. et Virgo D. [1988] Viscosities of melts in the Na_2O-FeO-Fe_2O_3-SiO_2 system and factors controlling relative viscosities of fully polymerized silicate melts, Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 395-403.

Dingwell D.B. [1991] Redox viscosimetry of some Fe-bearing silicate melts. Amer. Mineral., 76, 1560-1572.

Dingwell D.B. et Webb S.L. [1990] Relaxation in silicate melts. Eur. J. Mineral., 2, 427-449.

Di Nardo C. [2003] Étude et contrôle des reactions d'oxydoréduction au cours de l'élaboration des matrices vitreuses de confinement des déchets nucléaires. Thèse de l'université de Montpellier.

Di Muro A., Métrich N., Mercier M., Girodano D., Massare D. et Montagnac G. [2008] Micro-Raman determination of iron redox state in dry natural glasses: Application to peralkaline rhyolites and basalts. Chem. Geol., 259, 78-88.

Doremus R.H. [1960] Diffusion of oxygen from contracting bubbles in molten glass. J. Amer. Ceram. Soc., 43, 655-661.

Doremus R.H. [1994] Glass Science, ed John Wiley and Sons, New York.

Douglas R. W., Nath P. et Paul A. [1965] Oxygen ion activity and its influence on the redox equilibrium in glasses. Phys. Chem. Glass, 6, 216-300.

Duffy J.A. et Ingram M.D. [1976] An interpretation of glass chemistry in terms of optical basicity concept. J Non-Cryst. Solids, 21,373-410.

Duffy J.A. et Ingram M.D. [2002] Solvent properties of glass melts: resemblance to aqueous Baucke et Duffy solutions. C.R. Chimie, 5, 797-804.

Dunn T. [1982] Oxygen diffusion in three silicate melts along the join diopside-anorthite. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 2293-2299.

Dunn T. [1983] Oxygen diffusion in three basaltic liquids at elevated temperatures and pressures. Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 1923-1930.

Dunn T. [1986] Diffusion in silicate melts. in short course in silicate melt, vol 12. Mineralogical Association of Canada, 57-92.

Einstein A. [1905] Über die von der molekular-kinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. Ann. Phys., 17, 549-560.

El-Damrawi G., Müller-Warmuth W., Doweidar H. et Gohar I.A. [1993] ^{11}B, ^{29}Si and ^{27}Al nuclear magnetic resonance studies of Na_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 glasses. Phys. Chem. Glass., 34, 52-57

Eyring H. [1936] Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates. J. Chem. Phys., 4, 283, 1936.

Elphick S.C., Graham C.M. et Dennis P.F. [1988] An ion microprobe study of anhydrous oxygen diffusion in anorthite: a comparison with hydrothermal data and some geological implications. Contrib. Mineral. Petrol., 100, 490-495.

Everman R.L.A. et Cooper R.F. [2003] Internal reduction of an iron-doped magnesium aluminosilicate melt. J. Am. Ceram. Soc., 86, 487-494.

Farges F., Lefrère Y., Rossano S, Berthereau A., Calas G. et Brown Jr G.E. [2004] The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses : a combined XAFS spectroscopy, molecular dynamics and bond valence study. J. Non-Cryst. Solids, 344, issue 3, 176-188.

Farnan I. et Stebbins J.F. [1990] High-temperature ^{29}Si NMR Investigation of Solid and Molten Silicates, J. Amer. Chem. Society, 112, 32-39.

Farver J .R. [1989] Oxygen self-diffusion in diopside with application to cooling rate determinations. Earth Planet. Sc. Lett., 92, 386-396.

Fleet M.E. et Muthupari S. [1999] Coordination of boron in alkali borosilicate glasses using XANES. J. Non-Cryst. Solids, 255, 233-241.

Fleet M.E. et Muthupari S. [2000] Boron K-edge XANES of borate and borosilicate minerals. Amer. Mineral., 85, 1009-1021.

Freer R. [1981] Diffusion in silicate minerals and glasses: a data digest and guide to the literature. Contrib. Mineral. Petrol., 76, 440-454.

Fortier S.M. et Giletti B.J. [1991] Volume self-diffusion of oxygen in biotite, muscovite, and pholgopite micas. Geochim. Cosmochim. Acta, 55, 1319-1330.

Fox K.E., Furukawa Y. et White W.B. [1982] Transition metals ions in silicate melts. Part 2. Iron in sodium silicate glasses. Phys. Chem. Glasses, 23, 169-178.

Frischat G.H. [1975] Ionic diffusion in oxyde glasses. Diffusion Monogre. Ser., trans. Tech. Publications, Aedermannsdorf.

Fudali F. [1965] Oxygen fugacity of basaltic and andesitic magmas. Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 1063-1075.

Gaillard F., Scaillet B. et Pichavant M. [2002] Kinetics of iron oxidation-reduction in hydrous silicic melts. Amer. Mineral., 87, 829-837.

Gaillard F., Schmidt B., Macwell S. et McCammon C. [2003a] Rate of hydrogen-iron redox exchange in silicate melts and glasses. Geochim. Cosmochim. Acta, 67, 2427-2441.

Gaillard F., Pichavant M., Mackwell S., Champallier R., Scaillet B. et McCammon C. [2003b] Chemical transfer during redox exchanges between H_2 and Fe-bearing silicate melts. Amer. Mineral., 88, 308-315.

Galoisy L., Calas G et Arrio M.A. [2001] High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses: structural information from the pre-edge region. Chem. Geol. 174, 307-319.

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

Giletti B.J., Semet M.P. Yund R.A. [1978] Studies in diffusion- III Oxygen in feldspars : an ion microprobe determination. Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 45-57

Goldman, D.S. et Gupta, P.K. [1983] Diffusion-controlled redox kinetics in a glassmelt. J. Amer. Ceram. Soc., 66, 188-190.

Goldstein M. [1969] Viscous liquids and the glass transition: a potential energy barrier picture. J. Chem Phys., 51, 3728-3739.

Grandjean A., Mallki M. et Simmonnet C. [2006] Effect of composition on ionic transport in SiO_2-B_2O_3-Na_2O glasses. J Non-Cryst. Solids, 352, 2731-2736.

Grandjean A., Malki M., Simonnet C., Manara. et Penelon B. [2007] Correlation between conductivity, viscosity, and structure in borosilicate glass-forming melts. Phys. Rev. B, 75, 054112.

Grandjean A., Malki M., Montouillout V. Debruycker F. et Massiot D. [2008] Electrical conductivity and ^{11}B NMR studies of sodium borosilicate glasses. J. Non-Cryst. Solids, 354, 1664-1670.

Greaves, G.N. [1985] EXAFS and the structure of glass. J. Non-Cryst. Solids, 71, 203-217.

Greaves G.N. et Ngai K.L. [1995] Reconciling ionic transport with atomic structure in oxide glasses. Phys. Rev. B, 52, 6358.

Greaves G.N., Smith W. Giulotto E. et Pantos E. [1997] Local structure, microstructure and glass properties. J Non-Crsyt. Solids, 222, 13-24.

Gruener G., Odier P., De Sousa Meneses. D., Florian et P., Richet P. [2001] Bulk and local dynamics in glass-forming liquids: A viscosity, electrical conductivity and NMR study of aluminosilicate melts. Phys. Rev. B, 64, 024206-1-5.

Henderson G.S., Fleet M.E. et Bancroft G.M. [1984] An X-ray scattering study of vitreous $KFeSi_3O_8$ and $NaFeSi_3O_8$ and reinvestigation of vitreous SiO_2 using quasi-crystalline modelling. J. Non-Cryst. Solids, 68, 333-349.

Henderson P., Nolan J., Cunningham G.C. et Lowry R.K. [1985] Structural controls and mechanisms of diffusion in natural silicate melts. Contrib. Mineral. Petrol., 89, 263-272.

Hendrickson J.R. et Bray P.J. [1972] A theory for the mixed alkali effect in glass. Phys. Chem. Glasses, 13, 43-49.

Hofmann A.W. [1980] Diffusion in natural silicate melts: a critical review. Hargraves R.B., Physics of magmatic processes. Princeton University press, New Jersey.

Hofmann A.W. et Magaritz M. [1977] Diffusion of Ca, Sr, Ba and Co in a basalt melt: Implications for the geochemistry of the Mantle. J. Geophys. Res., 82, 33, 5432-5440.

Holland D., Mekki A., Gee I., McConville C.F., Johnson J.A., Johnson C.E., Appleyard P. et Thomas M. [1999] The structure of sodium iron silicate glass- a multiple technique approach. J Non-Cryst Solids, 253, 192-202.

Houdaer J.-P.[2005] La coloration des verres. Verre, 11, 1-16.

Huang C. et Cormak A.N. [1990] The structure of sodium silicate glass. J. Chem. Phys., 93, 8180-8186.

Jacskon W.E., Farges F., Yeager M., mabrouk P.A., Rossano S., Waychunas G.A., Solomon E.I. et Brown G.E.J. [2005] Multi-spectroscopic study of Fe(II) in silicate glasses: implications for the coordination environement of Fe(II) in silicate melts. Geochim. Cosmochim. Acta, 69, 4315-4332.

Jambon A. [1982] Tracer diffusion in granitic melts: experimental results for Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Ce, Eu to 1300°C and a model of calculation. J. Geophys. Res., 87, B13, 10797-10810.

Jambon A. et Carron J-P. [1976] Diffusion of Na, K, Rb, Cs in glass of albite and orthoclase compositions. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 897-903.

Jambon A. et Semet M.P. [1978] Lithium diffusion in silicate glasses of albite, orthoclase and obsidian composition: and ion-microprobe determination. Earth. Planet. Sc. Lett., 37, 445-450.

Jambon A. et Delbove F. [1977] Étude à 1 bar entre 600 et 1100°C, de la diffusion du calcium dans les verres feldspathiques; C.R. Acad. Sci. Paris Ser. D284, 2191-2194.

Jander G. [1938] Naturwissen Schaften, 26, 779.

Johnson J.A., Johnson C.E., Holland D., Mekki A., Appleyard P. et Thomas M.F. [1999] Transition metal ions in ternary sodium silicate glasses: a Mössbauer and neutron study. J Non- Cryst. Solids, 246, 104-114.

Johnston W.D. [1965] Oxidation-reduction equilibria in molten Na_2O-$2SiO_2$ glass. J. Amer. Ceram. Soc., 48, 184-190.

Jost W. [1960] Diffusion in Solids, Liquids and gasses. Academic Press, New York.

Kilinc A., Carmichael I.S.E., Rivers M.L. et Sack R.O. [1983] Ferric-Ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. Contrib. Mineral. Petrol., 83, 136-141.

Koehler W. et Frischat G.H. [1978] Iron and sodium self -iffusion in silicate glasses. Phys. Chem. Glasses, 19, 103-107.

Koros P.J. et King T.B. [1962] The self-diffusion of oxygen in a lime-silica-alumina slag. Transaction of Metallurgical Sco. AIME, 224, 299-306.

Kress V.C. et Carmichael I.S.E. [1988] The lime-iron-silicate melt system: Redox and volume systematics. Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 2883-2892.

Kress V.C et Carmichael I.S.E. [1991] The compressibility of silicate liquids containing Fe_2O_3 and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. Contrib. Mineral. Petrol., 108, 82-92.

Kurkjian C.R. et Sigety E.A. [1968] Coordination of Fe^{3+} in glass. Phys. Chem. Glasses, 9, 73-83.

Lange R.A. [1996] Temperature independent thermal expansivities of sodium aluminosilicate melts. Geochim. Cosmochim. Acta, 60, 4989-4996.

Lee S.K. et Stebbins J.F. [2003] Nature of cation mixing and ordering in Na-Ca silicate glasses and melts. J. Phys. Chem. B107, 3141-3148.

Lenoir M. [2009] Solubilité et cinétiques de diffusion des sulfates dans différents verres d'oxydes: application au conditionnement des déchets nucléaires sulfaté. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie.

Lewis G.N. [1923] Valence and structure of atoms and molecules. ACS monograph. Chemical Catalog Co., New York. 139.

Liebske C., Behrens H., Holtz F. et Lange R.A. [2003] The influence of pressure and composition on the viscosity of andesitic melts. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 473-485.

Lopez C. [2002] Solubilité des actinides et de leurs simulants dans les verres nucléaires. Limites d'incorporation et compréhension des mécanismes. Thèse de doctorat de l'Université Paris XI – 2002.

Lowry R.K., Reed S.J.B., Nolan J., Henderson P. et Long J.V.P. [1981] Lithium tracer-diffusion in an alkali-basaltic melt- an ion microprobe determination. Earth Planet. Sc. Lett., 53, 36-40.

Lux H. [1939] Säuren und Basen im Schmelzfluss: die Bestimmung des sauerstoffionen-konzentration. Z. Elektrochem., 45, 303-309.

Maekawa H., Maekawa T., Kawamura K. et Yokokawa T. [1991] ^{29}Si MAS NMR investigation of the Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 glasses. J. Phys. Chem., 95, 6822-6827.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Mysen B.O. et Richet P. [2004] Kinetics of iron oxidation in silicate melts: a preliminary XANES study. Chem. Geol., 213, 253-265.

Magnien V. [2005] Étude des cinétiques et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates. Thèse de doctorat de l'Université Paris VII-IPG.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Roux J., Hazemann J.-L., Pinet O. et Richet P. [2006] Kinetics or iron redox reactions in silicate liquids : a high-temperature X-ray absorption and Raman spectroscopy study. J Nucl. Mater., 352, 190-195.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Roux J., Hazemann J.-L., De Ligny D., Pascarelli S., Pinet O. et Richet P. [2008] Kinetics or iron redox reactions in silicate melts : the effect of temperature and alkali cations. Geochim Cosmo Acta., 72, 2157-2168.

Majerus O., Cormier L., Calas G. et Beuneu B. [2003] Temperature-induced boron coordination change in alkali-borate glasses and melts. Phys. Rev. B., 67, 24210.

Manara D., Grandjean A. et Neuville D.R. [2009] Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study. Amer. Mineral., 94, 777-794.

Magaritz M. et Hofmann A. [1978] Diffusion of Sr, Ba and Na in obsidian. Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 595-605.

Martens R. et Müller-Warmuth W. [2000] Structural groups and their mixing in borosilicate glasses of various compositions- an NMR study. J. Non-Cryst. Solids, 265, 167-175.

May H.B., Lauder I. et Wollast R. [1974] Oxygen diffusion coefficient in silicates. J. Amer Ceram. Soc., 57, 197-200.

McKeown, D. A., Galeener, F.L. et Brown G. E. Jr. [1984] Raman studies of Al coordination in silica-rich sodium aluminosilicate glasses and some related minerals. J. Non-Cryst. Solids, 68, 361-378.

McKeown D.A., Waychunas G.A. et Brown G.E.Jr. [1985] EXAFS study of the coordination environment of aluminium in a series of silica-rich glasses and selected minerals within the Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 system. J. Non-Cryst. Solids, 74, 349-371.

Mogus-Milankovic A., Licna V., Reis S. et Day D.E. [2007] Electronic relation in zinc iron phosphate glasses, J Non-Cryst Solids, 353, 2659-2666.

Moynihan C.T. [1995] Structural relaxation and the glass transition. Structures, Dynamics and properties of silicate melts, Reviews in Mineralogy 32, 1-18.

Muehlenbachs K. et Kushiro I. [1974] Oxygen isotope exchange and equilibration of silicates with CO_2 and O_2. Carnegie Institution of Washington Yearbook, 73, 232-236.

Mysen B.O. et Richet P. [2005] Silicate glasses and melts: Properties and structure. Elsevier, Amsterdam.

Mysen B.O. [1987] Magmatic silicate melts: Relations between bulk composition, structure and properties. In Magmatic Processes: Physicochemical Principles [ed. B.O. Mysen], pp. 375-400. Geochemical Society. University Park.

Mysen B.O., Seifert F.A. et Virgo D. [1980] Structure and redox equilibria of iron-bearing silicate melts. Amer. Mineral., 65, 867-884.

Mysen B.O. et Toplis M.J. [2007] Structural behabior of Al^{3+} in peralkaline, metaluminous, and peraluminous silicate melts and glasses at ambient pressure. Amer. Mineral., 92, 933-946.

Mysen B.O., Virgo D., Neumann E-R. et Seifert F.A. [1985a] Redox equilibria and the structural states of ferric and ferrous iron in melts in the system CaO-MgO-SiO_2-Fe-O : relationships between redox equilibria, melt structure and liquidus phase equilibria. Amer. Mineral., 70, 317-331.

Mysen B.O. et Virgo D. [1989] Redox equilibria, structure and properties of Fe-bearing alulminosilicate melts: relationships among temperature, composition and oxygen fugacity in system Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-Fe0. Amer. Min., 74, 58-76.

Mysen B.O. [2006] The structural behavior of ferric and ferrous iron in aluminosilicate glass near a meta-aluminate joins. Geochim. Cosmochim. Acta, 70, 2337-2353.

Mysen B.O., Virgo D. et Seifert F.A. [1982] The structure of silicate melts : implications for chemical and physical properties of natural magmas. Rev. Geophys., 20, 353-383.

Mysen, B. O. [1987] Redox equilibria and cooordination of Fe^{2+} and Fe^{3+} in silicate glasses from ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. J. of Non-Cryst. Solids 95-96, 247-254.

Mysen B.O. et Virgo D. [1978] Influence of pressure, temperature and bulk composition on melt structure in the system $NaAlSi_2O_6$-$NaFe^{3+}Si_2O_6$. Amer. J. Sci., 278, 1307-1322.

Mysen B.O., Virgo D. et 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. Amer. Mineral., 69, 834-848.

Mysen B.O., Virgo D., Scarfe C.M. et Cronin D.J. [1985b] Viscosity and structure of iron and aluminium bearing calcium silicate melts at 1 atm. Amer. Mineral., 70, 487-498.

Mysen B.O. et Virgo D. [1985] Iron-bearing silicate melts: Relations between pressure and redox equilibria. J. Phys. Chem. Miner., 12, 191-200.

Navrotsky A., Peraudeau G., McMillan P. et Coutures J.-P. [1982] A thermochemical study of glasses and crystals along the joins silica-calcium aluminate and silica-sodium aluminate. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 2039-2047.

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

Neuville D.R., Cormier L. et 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. and Massiot D. [2004] Role of aluminium in peraluminous region in the CAS system. Geochim. Cosmochim. Acta., 68, 5071-5079.

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: 27Al NMR and Raman spectroscopy investigations. Amer. Mineral., 83, 1721-1731.

Neuville D.R. et Mysen B.O. [1996] Role of aluminium in the silicate network: In situ, high-temperature study of glasses and melts on the join SiO_2-$NaAlO_2$. Geochim. Cosmochim. Acta, 60, 1727-1737.

Neuville D.R. et Richet P. [1991] Viscosity and [Ca, Mg] mixing in molten pyroxenes and garnets, Geochim. Cosmochim. Acta, 55, 1011-1021.

Oishi Y., Terai R. et Ueda H. [1975] Oxygen diffusion in liquid silicates and relation to their viscosity. In Mass Transport Phenomena in Ceramics, ed. A. Cooper and A. Heuer, Plenum Press, New York, 297-310.

Ottonello G., Moretti R., Marini L., et Zuccholini M. V. [2001] Oxidation state of iron in silicate glasses and melts: A thermochemical model. Chem. Geol., 174, 157-179.

Park J.W. et Chen H. [1980] An infrared study of crystallization in sodium-disilicate glasses containing iron oxides. J. Non-Cryst. Solids, 40, 515-525.

Partzsch G.M., Lattard D. et McCammon C. [2004] Mössbauer spectroscopic determination of Fe^{3+}/Fe^{2+} in synthetic basaltic glass: a test of empirical fO2 equations under superliquidus and subliquidus conditions. Contrib. Mineral. Petrol., 147, 565-800.

Pascova R. et Rüssel C. [1996] Thermodynamics and diffusion of iron in homogeneous and phase separated sodium borosilicate melts. J. Non-Cryst. Solids, 208, 237-246.

Pauling L. [1960] The nature of chemical bond. Cornell University Press.

Paul A. [1990] Chemistry of Glasses. Second edition, Chapman et Hall, New York.

Paul A. et Douglas R.W. [1965] Ferrous-ferric equilibrium in binary alkali silicate glasses. Phys. Chem. Glasses, 6, 207-211.

Pinet O. [1999] Synthèse sur les phénomènes d'oxydoréduction dans les verres. Note technique, CEA, NT/SCD/N°99-26.

Pinet O. et Di Nardo C. [2000] Characteristic oxygen fugacity of redox couples in glass applied to the analysis of the redox state of glass melts, Processing and Characterization of Electrochemical Materials and Devices, Ceramic Transactions, 109, 357–376.

Pinet O., Cachia J.N., Schuller S. et Deschanels X. [2005] Optimizing the redox state of nuclear containment glass to enhance the process and material performance. Global 2005, Tsukuba, Japon.

Pinet O., Phalippou J. et Di Nardo C. [2006] Modeling the redox equilibrium of the Ce^{4+}/Ce^{3+} couple in silicate glass by voltammetry. J. Non-Cryst. Solids, 352, 5382-5390.

Richet P. et Bottinga Y. [1984] Glass transitions and thermodynamics properties of amorphous SiO_2, $NaAlSi_nO_{n+2}$ and $KAlSi_3O_8$. Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 453-470.

Richet P., Robie R.A., Rogez J., Hemingway B.S., Courtial Ph. et Tequi Ch. [1990] Thermodynamics of open networks: Ordering and entropy in $NaAlSiO_4$ glass, liquid and polymorphs. Phys. Chem. Minerals, 17, 385-394.

Riebling E.F. [1966] Structure of sodium aluminosilicate melts containing at least 50 mole % SiO_2 at 1500°C. J. Chem. Phys., 44, 2857-2865.

Roderick J.M., Holland D., Howes A.P et Scales C.R. [2001] Density-structure in mixed alkali borosilicate glasses by ^{29}Si and ^{11}B MAS-MRN. J. Non-Cryst. Solids, 293-295, 746-751.

Roselieb K. et Jambon A. [2002] Tracer diffusion of Mg, Ca, Sr and Ba in aluminosilicate melts. Geohim. Cosmochim. Acta, 66, 109-123.

Roskosz M, Toplis M.J., Neuville D.R. et Mysen B.O. [2008] Quantification of the kinetics of iron oxidation in silicate melts using Raman spectroscopy and assessment of the role of oxygen diffusion. Amer. Mineral. 93, 1749-1759.

Rossano S., Balan E., Morin G., Bauer J.-P., Calas G et Brouder C. [1999] ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of tektites. Phys. Chem. Miner., 26, 530-538.

Rossano S., Ramos A. et Delaye J-M. [2000] Environment of ferrous iron in $CaFeSi_2O_6$ glass; contributions of EXAFS and molecular dynamics. J Non Cryst Solids, 273, 48-52.

Rüssel C. and Wiedenroth A. [2004] The effect of glass composition on the thermodynamics of the Fe^{2+}/Fe^{3+} equilibrium and the iron diffusivity in Na_2O-MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2-melts. Chem. Geol., 213, 125-135.

Ryerson F.J., Durham W.B., Cherniak D.J. et Landford W.A. [1989] Oxygen diffusion in olivine: effect of oxygen fugacity and implications for creep. J. Geophys. Res., 94, 410-4118.

Ryerson F.J. et McGigann K.D. [1994] Determination of oxygen self-diffusion in äkermanite, anorthite, diopside, and spinel : implications for oxygen isotopic anomalies and the thermal history of Ca-Al-rich inclusions. Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 3713-3734.

Sack R.O., Carmichael I.S.E., Rivers M. et Ghiorso M.S. [1980] Ferric-Ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar. Contrib. Mineral. Petrol., 75, 369-377.

Sasabe M et Goto K.S. [1974] Permeability, diffusivity and solubility of oxygen in liquid slag. Metallurgical transactions, 5, 2225-2233.

Sen S., Xu Z. et Stebbins J.F. [1998] Temperature dependent structural changes in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: High-resolution ^{11}B, ^{29}Si and ^{27}Al NMR studies. J. Non-Cryst. Solids, 226, 29-40.

Sen S. [1999] Temperature induced structural changes and transport mechanisms in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: high-resolution and high-temperature NMR results. J. Non-Cryst. Solids, 253, 84-94.

Semkow K.W. et Haskin L.A. [1985] Concentrations and behavior of oxygen and oxide ion in melts of composition CaO-MgO-xSiO_2. Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 1897-1904.

Schairer J.F. et Bowen N.L. [1956] The system Na_2O-Al_2O_3-SiO_2. Amer. J. Science, 254, 129-195.

Schmalzried H. [1983] Internal and external oxidation of nonmetallic compounds and solid solutions [I]. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 87, 551-558.

Schmidbauer E., Mosheim E. et Semioschkina N. [1986] Magnetization and ^{57}Fe Mössbauer study of obsidians. Phys. Chem. Minerals, 13, 256-261.

Scholze H. [1980] Le verre: nature, structure et propriétés. Deuxième édition, Institut du verre, Paris.

Schreiber H.D. [1986] Redox processes in glass-forming melts. J. Non-Cryst. Solids, 84, 129-141.

Schreiber H.D. et Coolbaugh [1995] Solvatations of redox ions in glass-forming silicate melts. J. Non-Cryst. Solids, 181, 225-230.

Schreiber H.D., Schreiber C.W. et Ward C.C. [1993] Redox systematics in model glass compositions form west valley. Mat. Res. Symp. Proc., 294, 87-94.

Schreiber H.D., Schreiber C.W., Riethmiller M.W. et Downey J.S. [1990] The effect of temperature on the redox constraints for the processing of high-level nuclear waste into a glass waste form, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 176, 419-426.

Schreiber H.D., Kozak S.J., Merkel R.C., Balazs G.B. et Jones Jr P.W. [1986a] redox equilibria and kinetics of iron in a borosilicate glass-forming melt. J. Non-Cryst. Sol., 84, 186-195.

Schreiber H.D., Kozak S.J., Fritchman A.L., Goldman D.S. et Schaeffer H.A. [1986b] Redox kinetics and oxygen diffusion in a borosilicate melt. Phys. Chem. glasses, 27, 4, 152-177.

Seifert F.A., Mysen B.O. et Virgo D. [1982] Three-dimensional network structure of quench melts (glass) in the systems SiO_2-$NaAlO_2$, SiO_2-$CaAl_2O_4$ and SiO_2-$MgAl_2O_4$. Amer. Mineral., 67, 696-717.

Shibata M., Sanchez C., Pastel H., Feller S., Stark J., Sumcad G. et Kasper J. [1986] The density of lithium borate glasses related to atomic arrangements. J. Non-Cryst Solids, 85, 29-41

Shiraishi Y., Granasy L., Waseda Y. et Matsubara E. [1987] Viscosity of glassy Na_2O-B_2O_2-SiO_2 system, J. Non-Cryst. Solids, 95-96, 1031-1038.

Simpson, W. et Myers, D. D. [1978] The Redox Number Concept and its use by the Glass Technologist. Glass Technol., 19, 82-85.

Sipowska J.T., Atake T., Mysen B.O. et Richet P. [2009] Entropy and structure of oxidized and reduced iron-bearing silicate glasses. Geochim. Cosmochim. Acta, 73, 3905-3913.

Smekal A. [1951] On the structure of glass. J. Soc. Glass. Techno., 35, 411.

Smith D.R. et Cooper R.F. [2000] Dynamic oxidation of a Fe^{2+}-bearing calcium-magnesium-aluminosilicate glass: the effect of molecular structure on chemical diffusion and reaction morphology. J. Non-Cryst. Solids, 278, 145-163.

Sorensen P.M., Pind M., Yue Y.Z., Rawlings R. D., Boccaccini A.R. et Nielsen E.R. [2005] Effect of the redox state and concentration of iron on the crystallization behavior of iron-rich aluminosilicate glasses. J. Non-Cryst Solids, 351, 1246-1253.

Soules T.F. [1979] A molecular dynamics calculation of the structure of sodium silicate glasses. J. Chem. Phys., 71, 4570-4578.

Stanworth J.E. [1948] The ionic structure of glass. J Soc. Glass. Technol., 32, 366-377.

Stebbins J.F. et Ellsworth S.E. [1996] Temperature effects on structure and dynamics in borate and borosilicate liquids: high-resolution and high-temperature NMR results, J. Amer. Ceram. Soc. 79, 2247-2256.

Stebbins J.F. [2008] Temperature effects on the network structure of oxide melts and their consequences for configurational heat capacity. Chem. Geol., 25, 80-91.

Stebbins J.F., Kroeker S., Keun Lee S. et Kiczenski T.J. [2000] Quantifiation of five- and six-coordinated alimuinium ions in aluminosilicate and fluoride-containing glasses by high-filed, high-resolution ^{27}Al NMR. J. Non-Cryst. Solids, 275, 1-6.

Stebbins J.F. [1991] NMR evidence for five-coordinated silicon in a silicate glass at atmospheric pressure, Nature, 351, 638-639.

Sun K.H. [1947] Fundamental condition of glass formation. J Amer. Ceram. Soc., 30, 277.

Taylor T.D. et Rindone G.E. [1970] Properties of soda aluminosilicate glasses: V, Low temperature viscosities. J. Amer. Ceram. Soc., 53, 692-695.

Temkin M. [1945] Mixtures of fused salts as ionic solutions. Acta Phys. Chim. URSS 20, 411-420.

Terai R. et Oishi Y. [1977] Self-diffusion of oxygen in soda-lime-silicate glass. Glastech. Ber., 50, 4, 68-73.

Tickle R.E. [1967] The electrical conductance of molten alkali silicates. Part I. experiments and results. Phys. Chem. Glasses, 8, 101-112.

Tilquin J. -Y., Duveiller P., Glibert J. et 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.

Toplis M. J., Dingwell D.B. et Lenci T. [1997a] Peraluminous viscosity maxima in Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 liquids : The role of triclusters in tectosilicate melts. Geochim. Cosmochim. Acta, 61, 2605-2612.

Toplis M.J., Dingwell D.B., Hess K.-U. et Lenci T. [1997b] Viscosity, fragility and configurational entropy of melts along the join SiO_2-$NaAlSiO_4$. Amer. Mineral., 82, 979-990.

Toops G.W. et Samis C.S. [1962] Activities of ions in silicate melts. Trans Met. Soc. AIME, 224, 878-887.

Uchino T., Nagaguchi K., Nagashima Y. et Kondo T. [2000] Prediction of optical properties of commercial soda-lime-silicate glasses containing iron. J Non-Cryst Solids, 261, 72-78.

Virgo D. et Mysen B.O. [1985] The structural state of iron in oxidized vs reduced glasses at 1 atm : A ^{57}Fe Mössbauer study. Phys. Chem. Min., 12, 65-76.

Von der Gönna G., Rüssel C. [2002] A square –wave voltammetric study on the diffusivities of polyvalent elements in $CaO/BaO/Al_2O_3/SiO_2$ glass melts. J. Non-Cryst. Solids, 306, 263-270.

Waff H.S. [1977] The structural role of ferric iron in silicate melts. Can. Mineral., 15, 198-199.

Wang S. et Stebbins J.F. [1998] On the structure of borosilicate glasses: a triple-quantum magic-angle spinning ^{17}O nuclear magnetic resonance study. J. Non-Cryst. Solids, 231, 286-290.

Warren B.E. [1933] X-ray diffraction of vitreous silica. Z. Kristallogr., 86, 349.

Warren B.E. et Biscoe J. [1938] Fourier Analysis of X-ray patterns of soda-silica glass. J. Amer. Ceram. Soc., 21, 259-265.

Watson E.B. [1982] Basalt Contamination by continental crust: Some experiments and models. Contrib. Mineral. Petrol., 80, 73-87

Waychunas G.A., Apted M.J. et Brown G.E.Jr. [1983] X-Ray K-edge absorption spectra of Fe minerals and model compounds: near edge structure. Phys. Chem. Miner., 10, 1-9.

Webb S. [2005] Structure and rheology of iron-bearing Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 melts. Europ. Jour. Miner., 17, 223-232.

Weigel C., Cormier L., Galoisy L et Calas G. [2006] Determination of Fe^{3+} sites in $NaFeSi_2O_6$ glass by neutron diffraction with isotopic substitution coupled with numerical simulation. Appl. Phys. Lett., 89, 141911.

Weigel C., Cormier L., Calas G., Galoisy L. et Bowron D.T. [2008] Intermediate-range order in the silicate network glasses $NaFe_xAl_{1-x}si_2O_6$ (x=0, 0.5, 0.8, 1): A neutron diffraction and empirical potential structure refinement modeling investigation. Phys. Rev. B, 78, 064202.

Wendlandt R.F. [1980] Oxygen diffusion in basalt and andesite melts. EOS, 61, 1142.

Wendlandt R.F. [1991] Oxygen diffusion in basalt and andesite melts: experimental results and discussion of chemical versus tracer diffusion. Contrib. Mineral. Petrol., 108, 463-471.

Wiedenroth A. et Rüssel C. [2002] Diffusivity of iron in 5 Na_2O. 15CaO.xAl_2O_3.[80-x]SiO_2 melts. Phys. Chem. Glasses, 43,7-11.

Wiedenroth A. et Rüssel C. [2003] The effect of MgO on the thermodynamics of the Fe^{2+}/Fe^{3+} redox equilibrium and the incorporation of iron in soda-magnesia-aluminosilicate melts. J. Non-Cryst. Solids, 320, 238-245.

Wiedenroth A. et Rüssel C. [2004] The effect of MgO on the diffusivity of iron and the incorporation of iron in soda-magnesia-aluminosilicate melts. J. Non-Cryst. Solids, 347, 121-127.

Wilke M., Farges F., Partzsch G. Schmidt C . et Behrens H. [2007] Speciation of Fe in silicate glasses and melts using in-situ XANES spectroscopy. Amer. Min., 92, 44-56.

Winchell P. [1969] The compensation law for diffusion in silicates. High Temperature Science, 1, 200-215

Whittaker E.J.W et Muntus R. [1970] Ionic radii for use in geochemistry. Geochim. Cosmochim. Acta, 34, 945-956.

Yinnon H et Cooper A.R., [1980] Oxygen diffusion in multicomponent glass forming silicates. Phys. Chem. Glasses, 21, 204-211.

Yun Y.H et Bray P.J. [1978]. Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na_2O-B_2O_3-SiO_2, J. Non-Cryst. Solids, 27, 363-380.

Yurimoto H., Morioka M. et Nagasawa H. [1989] Diffusion in single crystals of melilite : I. oxygen. Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 2387-2394

Zachariasen W. [1932] The atomic arrangement in glass. J. Amer. Ceram. Soc., 54, 3841-3851.

Zhao P., Kroeker S. et Stebbins J.F. [2000] Non-bridging sites in barium borosilicate glasses: results from ^{11}B and ^{17}O NMR. J. Non-Cryst. Solids, 276, 122-131.

Zarzycki J. [1982] Les verres et l'état vitreux, Masson.

Chapitre 2
Méthodes expérimentales

Ce chapitre définit la stratégie expérimentale suivie au cours de cette thèse, et présente les techniques utilisées pour répondre aux objectifs fixés.

2.1 Compositions et choix des techniques utilisées

2.1.1 Compositions

Les compositions nominales de tous les verres synthétisés au cours de ce travail sont présentées dans la **figure 2.1**. La nomenclature des verres indique la composition chimique nominale. NS2Fx désigne un disilicate de sodium avec x % molaire de FeO dilué à la composition. Pour les borosilicates de sodium et fer, NBF67.x.y désigne un verre ayant 67 % molaire de SiO_2, x % molaire de B_2O_3, donc (100-67-x) % molaire de Na_2O et y % molaire de FeO dilué à la composition du verre de base NBF67.x. La même nomenclature s'applique aux verres d'aluminosilicate de sodium et fer en remplaçant B par A. Pour les alumino-borosilicates de sodium et fer, NBAF67x.y indique un verre avec 67 % molaire de SiO_2, x/2 % molaire de B_2O_3, x/2 % molaire de Al_2O_3 et y % molaire de FeO ajouté à la composition du verre de base.

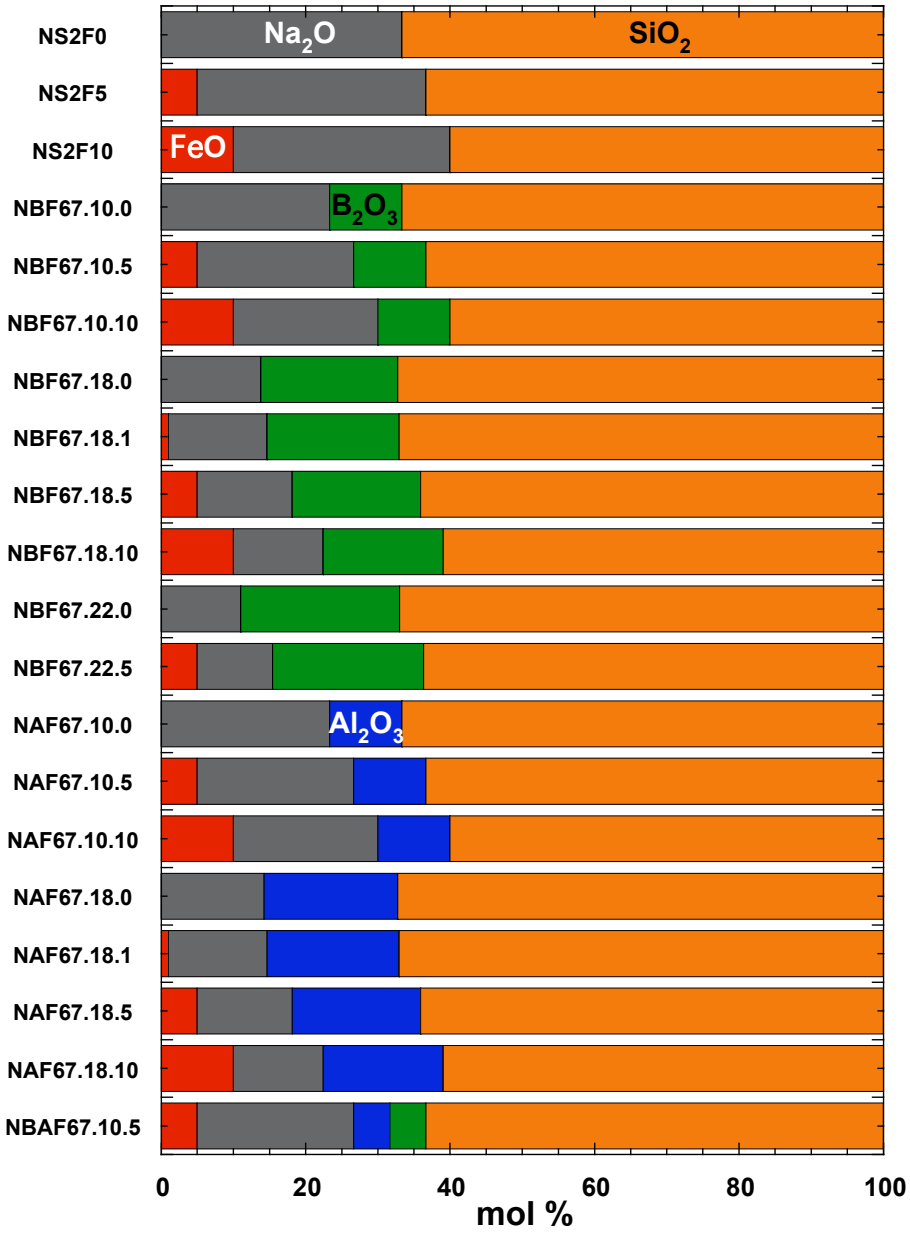


Figure 2.1 *: Compositions (mol %) des verres étudiés*

2.1.2 Techniques analytiques utilisées

Les pages suivantes de ce chapitre sont consacrées à la description du protocole de synthèse des compositions, ainsi qu'aux techniques analytiques permettant leur caractérisation.

Les mesures de densité et de viscosité donnent des informations sur la structure des silicates vitreux et fondus étudiés. De plus, les mesures de viscosité permettent de définir la plage de température d'étude des cinétiques d'oxydoréduction.

Le rapport rédox des échantillons est déterminé à température ambiante par analyse chimique par voix humide et par spectroscopie Mössbauer. Le suivi cinétique des réactions d'oxydoréduction est assuré par les spectroscopies Raman et d'absorption des rayons X (XANES) au seuil K du fer.

Pour calibrer la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer afin de déterminer son rapport rédox et son environnement local, nous avons étudié des minéraux ferreux (gillepsite, grandidierite, kirschteinite, hedenbergite) et ferriques (orthoclase, yoderite, hematite, épidote). Ils proviennent de la collection de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) et nous ont été fournis par J.-C. Bouillard, sauf l'hedenbergite, issue de la collection personnelle de D. de Ligny.

Les spectroscopies Raman, Mössbauer et XANES au seuil K du fer apportent aussi des informations sur la structure des verres et liquides étudiés. Le peu de données dans la littérature sur la structure des borosilicates de sodium et fer vitreux choisis dans ce travail nous a conduit à approfondir leur étude structurale par des expériences d'absorption des rayons X au seuil K du bore avant d'étudier les mécanismes d'oxydoréduction pour ces compositions.

2.2 Synthèse des verres

Les compositions synthétiques étudiées sont élaborées au laboratoire par un protocole classique [Schairer et Yagi, 1952]. En revanche, les compositions naturelles et le FAMA sont uniquement broyées et fondues à deux reprises, respectivement à 1600° C et 1350 °C, ceci pour les rendre chimiquement homogènes.

2.2.1 Compositions sans fer

Dans un premier temps, les compositions sans fer NS2, NBF67.10.0, NBF67.18.0, NAF67.10.0 et NAF67.18.0 ont été synthétisées par lots de 150 à 200 grammes à partir de poudres d'oxydes et de carbonates (SiO_2; Al_2O_3, $Na_2B_4O_{7,}$, Na_2CO_3) dont la pureté est supérieure à 99.9 % (Produits Rectapur). Ces poudres ont des caractères hygroscopiques assez différents, l'alumine comportant jusqu'à 10 % d'eau. Ainsi, avant toute synthèse elle sont

séchées à 1000°C pour Al_2O_3 et SiO_2, à 350°C pour Na_2CO_3 et $Na_2B_4O_7$. Le séchage des poudres permet de ne pas fausser la stoechiométrie des compositions lors de la pesée.

Après pesée des différentes poudres dans les proportions voulues et broyage, la composition, transférée dans un creuset de platine, est chauffée selon les protocoles définis dans le **tableau 2.1**. Pour les compositions à bas point de fusion (NS2 et borosilicates NBF), nous suivons le protocole 1 alors que pour les produits à plus haut point de fusion (aluminosilicates NAF), la fusion s'effectue selon le protocole 2. Tous nos verres étant synthétisés à partir de carbonate de sodium, nous observons une variation de poids liée à la décarbonatation. Pour les deux protocoles (**Tab. 2.1**), la montée en température est lente jusqu'au premier palier pour permettre une décarbonatation douce.

Tableau 2.1 *: Protocole de fusion des synthèses*

Protocole 1	Protocole 2
démarrage 300 °C	démarrage 300 °C
RT[a] 500-950°C ; 3°/min	RT[a] 500-900°C ; 5 °/min
palier 950°C 30 min	RT[a] 900-1200°C, 1°/min
RT[a] 950-1350°C ; 2°/min	palier 1200°C 60 min
palier 1350°C	RT[a] 1200-1600°C 2°/min
	Palier 1600°C

[a] Rampe en température

Pour les verres NS2 et de borosilicates, l'homogénéisation du mélange vitrifiable est assurée par l'agitation du creuset lorsque le mélange est liquide à haute température et par trois cycles de broyage-fusion successifs du verre trempé. Pour les verres d'aluminosilicates, les mélanges étant trop visqueux à 1600°C pour permettre une homogénéisation par agitation, quatre cycles de broyage-fusion successifs sont réalisés. Lors des cycles successifs de broyage-fusion suivant la première fusion-décarbonatation, la température est augmentée progressivement jusqu'à 1350°C en 1h pour les compositions NS2 et NBF et jusqu'à 1600°C en 1h30 pour les compositions NAF.

Pour obtenir un verre, nous trempons le mélange soit en le coulant sur une plaque de cuivre (**Fig. 2.2a**) pour les compositions NS2F et borosilicates NBF, soit en trempant le fond du creuset dans de l'eau pour les compositions NAF en veillant à ne pas mouiller le produit. Typiquement les vitesses de trempe obtenues par ces techniques sont de l'ordre de la centaine de degrés par minute.

2.2.2 Ajout de fer et état rédox

Le fer est ajouté sous forme Fe_2O_3 aux compositions en réalisant un cycle supplémentaire de broyage-fusion. L'oxyde de fer Fe_2O_3 utilisé est un produit Rectapur de chez Merck et à été séché au préalable à 500°C durant une nuit.

La synthèse initiale des verres sous air à 1350°C (alumino-borosilicates), 1600°C (aluminosilicates) leur confère un état rédox donné. Pour faire varier le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, une partie des compositions est refondue ou rééquilibrée sous diverses conditions de température et de fugacités d'oxygène :

- rééquilibrées à différentes températures sous air (indiquées dans les **tableaux 2.2a-d** avec les analyses des compositions) pour oxyder les échantillons. La nomenclature des compositions se trouve donc modifiée par un suffixe du type -xxx indiquant la température de recuit ou de rééquilibrage. Par exemple pour le borosilicate NBF67.18.5 recuit à 800°C nous écrirons : NBF67.18.5-800,
- refondues en creuset de graphite à leur température de synthèse durant plusieurs minutes pour réduire les échantillons. La nomenclature des compositions se trouve donc modifiée par un suffixe du type -Rxx indiquant la durée de la réduction. Par exemple pour le borosilicate NBF67.18.5 refondu 15 min en creuset graphite nous écrirons : NBF67.18.5-R15. Seules les compositions des séries NS2F et NBF ont subi ce procédé de réduction. Les compositions d'aluminosilicates étant trop visqueuses pour obtenir un état rédox homogène sur l'ensemble du verre, nous n'avons pas pu obtenir de verres de rédox différents par cette méthode.

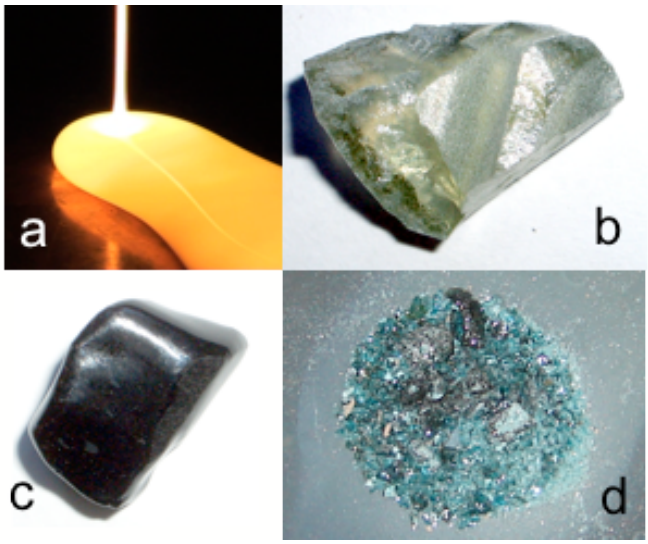


***Figure 2.2** : a) Coulée d'un verre sur plaque en cuivre, b) Verre NBF67.18.1 synthétisé à 1350 °C, c) Verre NBF67.18.5 synthétisé à 1350 °C, d) Verre concassé NBF67.18.5-R15 (réduit 15 min en creuset graphite)*

Nous notons dans les **figures 2.2b-d**, la différence de teinte des verres en fonction :

- du pourcentage de fer total FeO, les échantillons NBF67.18.1 (**Fig. 2.2b**) et NBF67.18.5 (**Fig. 2.2c**) ont été fabriqués selon le même protocole à partir du borosilicate sans fer NBF67.18.0 auquel 1 et 5 % molaires de FeO ont respectivement été ajoutés,
- du rédox des verres. L'échantillon NBF67.18.5 (**Fig. 2.2c**) a été refondu 15 min en creuset graphite pour donner l'échantillon NBF67.18.5-R15 (**Fig. 2.2d**). La teinte bleue reflète la présence majoritaire de fer ferreux [Scholze, 1980 ; Doremus, 1994].

2.2.3 Microsonde électronique et microscope électronique à balayage

a) La microsonde électronique

Les compositions ont été analysées à l'aide de la microsonde électronique SX50 du service CAMPARIS-Paris VI.

Le bombardement électronique des échantillons entraîne une excitation puis désexcitation des couches électroniques avec émission d'un rayonnement X. Les rayonnements X secondaires capturés par des spectromètres sont mesurés et représentés par des raies, dont les longueurs d'onde et les intensités sont déterminées par les éléments présents et par leurs concentrations. Les analyses chimiques nécessitent un étalonnage de l'appareil réalisé à partir de standards. Les standards utilisés lors de nos analyses sont répertoriés dans le **tableau 2.2**.

Tableau 2.2 *: Standards utilisés pour la calibration des analyses chimiques*

Élément analysé	Standard
Si	Diopside ($CaMgSi_2O_6$)
B	Nitrure de Bore (BN)
Al	Orthose ($KAlSi_3O_8$)
Na	Albite ($NaAlSi_3O_8$)
Fe	Hématite (Fe_2O_3)

Après étalonnage, les conditions analytiques doivent être optimisées en fonction des éléments et des concentrations à déterminer. L'énergie des électrons primaires joue sur le rendement d'émission mais aussi sur le volume d'interaction avec la cible. L'intensité du courant primaire influe sur celle du rayonnement recueilli. Aussi, si le faisceau primaire est trop intense, il peut entraîner des volatilisations ou des migrations de certains éléments. En effet, les alcalins peuvent migrer sous le faisceau lors de l'analyse et diminuer la précision des mesures. Un faisceau de faible courant doit alors être utilisé. Le sodium est analysé en premier afin de limiter les effets de sa migration sous le faisceau. Nous avons alors adopté les conditions de faisceau et d'expérience dans l'ordre suivant :

- un courant I=30 nA et une tension d'accélération des électrons U=30 kV avec un temps de comptage de 5 s pour tout les éléments sauf le bore.

- un courant I=60 nA et une tension d'accélération de 10kV avec un temps de comptage de 20 s pour le bore.

Lors de nos analyses, une attention particulière a été portée à la focalisation du faisceau. Un faisceau légèrement défocalisé réduit l'irradiation et l'échauffement de l'échantillon. Nous avons aussi évité au cours de nos analyses les zones présentant des défauts de surface (bulles, rayures de polissage).

La composition est moyennée sur 9-20 points analysés.

Nous avons analysé à la microsonde tous les verres synthétisés et rééquilibrés (voir **tableaux 2.3a-d**). Les compositions obtenues par analyse à la microsonde électronique sont proches des compositions théoriques avec un écart maximal de 1,5 % massiques pour le bore, qui correspond à l'erreur intrinsèque de l'appareil. Les compositions analysées (an. en % massiques) sont repertoriées avec les compositions nominales (mo en % molaire et no. en % massique), leur état rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ déterminés par chimie par voie humide et pour certains par spectroscopie Mössbauer et leur densité dans le **tableau 2.3a** pour les verres NS2F sans bore ni aluminium, **2.3b** pour les borosilicates de sodium et fer NBF, **2.3c** pour les aluminosilicates de sodium et fer NAF. Les compositions analysées des aluminoborosilicates NBAF sont reportées dans le tableau **2.3d**. Le **tableau 2.4** présente l'analyse chimique des compositions des laves naturelles et minéraux. Les compositions en gras correspondent à celles des échantillons qui ont ensuite subi les traitements thermiques destinés à modifier leurs états rédox initiaux.

Tableau 2.3a : *Compositions nominales (mo. % molaires ; no. % massiques), analysées (an. % massiques), rapport rédox déterminés par chimie par voix humide (a) et par spectroscopie Mössbauer (b) et densité à température ambiante pour les verres sans bore ni aluminium.*

		SiO_2	Na_2O	FeO	$Fe^{3+}/\Sigma Fe$		d
					a	b	
NS2F0	mo.	66.66	33.33	0.00	-	-	
	no.	65.97	34.03	0.00			
	an.	65.89(31)	33.89(14)	0.00			2.410(3)
NS2F5	mo.	66.66	31.66	5.00			
	no.	62.11	32.03	5.86			
	an.	62.10(23)	32.02(21)	5.84(19)	0.95	0.90	2.625(3)
NS2F5-R5	an.	62.08(15)	32.32(12)	5.90(34)	0.77	-	2.609(3)
NS2F5-R12	an.	62.87(28)	31.51(6)	5.62(22)	0.28	0.30	2.583(3)
NS2F10	mo.	60.00	30.00	10.00			
	no.	58.31	30.07	11.62			
	an.	59.39(17)	29.72(31)	10.99(15)	0.90	-	2.583(3)
NS2F10-R12	an.	58.99(22)	29.67(17)	11.17(21)	0.36	-	-

Tableau 2.3b : *Compositions nominales (mo. % molaires ; no. % massiques), analysées (an. % massiques), rapport rédox déterminés par chimie par voix humide (a) et par spectroscopie Mössbauer (b) et densité à température ambiante pour les verres de borosilicates.*

		SiO_2	B_2O_3	Na_2O	FeO	$Fe^{3+}/\Sigma Fe$		d
						a	b	
NBF67.10.0	mo.	66.66	10.00	23.33	0.00			
	no.	65.15	11.32	23.52	0.00			
	an.	66.27(17)	11.07(1.01)	22.54(20)	0.00			2.487(3)
NBF67.10.5	mo.	63.33	10.00	21.66	5.00			
	no.	61.34	11.22	21.64	5.79			
	an.	62.05(12)	11.04(94)	21.14(7)	5.79(23)	0.97	0.90	2.558(3)
NBF67.10.5-R12	an.	61.48(9)	11.82(53)	20.84(31)	5.94(16)	0.28	-	2.488(3)
NBF67.10.10	mo.	60.00	10.00	20.00	10.00			
	no.	57.60	11.12	19.80	11.48			
	an.	58.38(34)	10.00(81)	19.16(6)	11.01(18)	0.90	-	2.630(3)
NBF67.10.10-R10	an.	57.98(22)	10.45(35)	19.50(14)	11.26(9)	0.28	-	-
NBF67.18.0	mo.	67.74	18.45	13.81	0.00			
	no.	65.54	20.68	13.79	0.00			
	an.	66.90(7)	19.36(1.30)	13.65(14)	0.00			2.410(3)
NBF67.18.1	mo.	67.06	18.26	13.68	1.00			
	no.	64.78	20.44	13.63	1.16			
	an.	64.46(25)	19.49(1.23)	12.31(11)	1.19(8)	0.86	-	2.410(3)
NBF67.18.1-R5	an.	64.66(13)	20.01(75)	13.05(12)	1.14(14)	0.81	-	-
NBF67.18.1-R12	an.	63.87(18)	19.94(68)	12.77(16)	1.16(12)	0.71	-	-
NBF67.18.5	mo.	64.35	17.52	13.12	5.00			
	no.	61.78	19.49	12.99	5.74			
	an.	61.78(16)	19.57(1.27)	12.98(29)	5.73(4)	0.87	-	2.434(3)
NBF67.18.5-800	an.	61.82(24)	19.84(73)	12.88(19)	5.45(26)	0.97	1.00	2.445(3)
NBF67.18.5-700	an.	62.03(25)	18.93(42)	11.75(7)	5.77(11)	0.92	-	2.445(3)
NBF67.18.5-R5	an.	62.09(19)	18.73(93)	12.76(13)	5.66(19)	0.73	0.73	-
NBF67.18.5-R9	an.	61.31(33)	19.01(1.32)	12.23(28)	5.88(15)	0.71	-	-
NBF67.18.5-R15	an.	62.00(18)	18.84(45)	11.98(16)	5.74(3)	0.62	-	-
NBF67.18.5-R17	an.	62.81(35)	19.07(62)	12.83(9)	5.60(13)	0.22	0.18	2.417(3)
NBF67.18.10	mo.	60.97	16.60	12.43	10.00			
	no.	58.07	18.32	12.22	11.39			
	an.	58.17(9)	18.23(1.19)	12.00(37)	11.51(23)	0.81	0.85	2.474(3)
NBF67.18.10-800	an.	58.38(22)	18.00(22)	10.74(16)	11.44(8)	0.91	-	2.480(3)
NBF67.18.10-R5	an.	59.08(16)	17.94(62)	11.76(26)	11.02(15)	0.69	0.68	-
NBF67.18.10-R15	an.	59.12(35)	18.09(64)	11.60(41)	11.35(12)	0.15	0.15	-
NBF67.22.0	mo.	67.00	22.00	11.00	0.00			
	no.	64.52	24.55	10.93				
	an.	65.12(33)	25.13(1.47)	10.23(15)	0.00	-	-	2.343(3)
NBF67.22.5	mo.	63.65	20.90	10.45	5.00			
	no.	60.84	23.15	10.30	5.71			
	an.	60.15(23)	23.98(1.02)	10.64(8)	5.17(37)	0.94	-	2.360(3)

Tableau 2.3c : *Compositions nominales (mo. % molaires ; no. % massiques), analysées (an. % massiques), rapport rédox déterminés par chimie par voix humide (a) et par spectroscopie Mössbauer (b) et densité à température ambiante pour les verres d'aluminosilicates.*

		SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	FeO	$Fe^{3+}/\Sigma Fe$ a	b	d
NAF67.10.0	mo.	66.66	10.00	23.33	0.00			
	no.	61.90	15.76	22.35	0.00			
	an.	62.39 (7)	14.27(11)	21.23(21)	0.00			2.454(3)
NAF67.10.5	mo.	63.33	10.00	21.66	5.00			
	no.	58.30	15.62	20.57	5.50			
	an.	58.38 (23)	15.41(16)	19.16(13)	5.00(34)	0.82	-	2.520(3)
NAF67.10.10	mo.	60.00	10.00	20.00	10.00			
	no.	54.77	15.49	18.83	10.91			
	an.	55.12 (38)	15.29(9)	18.68(24)	10.78(11)	0.84	-	2.577(3)
NAF67.18.0	mo.	67.74	18.45	13.81	0.00			
	no.	59.79	27.63	12.57	0.00			
	an.	59.43 (17)	27.62(10)	13.13(5)	0.00			2.419(3)
NAF67.18.5	mo.	64.35	17.52	13.12	5.00			
	no.	56.65	26.18	11.92	5.26			
	an.	56.72 (19)	26.34(44)	12.10(27)	5.06(19)	0.70	0.70	2.498(3)
NAF67.18.10	mo.	60.97	16.60	12.43	10.00			
	no.	53.52	24.73	11.26	10.50			
	an.	53.15 (17)	24.65(17)	11.15(32)	10.26(51)	-	-	-

Tableau 2.3d : *Composition analysée (an. % massiques), rapport rédox déterminés par chimie par voix humide et densité à température ambiante pour le verre d'alumino-borosilicate NBAF67.10.5.*

		SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	FeO	$Fe^{3+}/\Sigma Fe$	d
NBAF67.10.5	an.	64.11 (23)	4.16(1.02)	7.48(16)	19.07(13)	5.00(34)	0.80	-

Tableau 2.4 : *Compositions analysées (an. % massiques) et rapport rédox déterminés par chimie par voix humide pour les laves naturelles et les minéraux.*

	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	BaO	Cr_2O_3	TiO_2	FeO	Fe_2O_3	Autres[a]	$Fe^{3+}/\Sigma Fe$
Laves naturelles														
Komatiite	46.55(32)	0.00(0)	9.17(16)	0.50(10)	0.03(21)	8.75(25)	20.62(44)	0.00(0)	0.27(8)	0.45(2)	11.90(14)	0.00(0)	1.75	0.35
Basalte	47.10(32)	0.00(0)	13.73(21)	5.59(17)	1.95(9)	9.43(51)	5.69(23)	0.00(0)	0.26(15)	2.85(12)	10.65(23)	0.00(0)	2.75	0.69
Basalte-R5	46.74(42)	0.00(0)	13.58(14)	6.07(36)	1.72(32)	9.55(22)	6.07(14)	0.00(0)	0.26(13)	2.65(20)	10.58(30)	0.00(0)	2.78	0.55
Basalte-R12	46.90(15)	0.00(0)	13.22(8)	5.99(24)	1.86(10)	9.33(13)	5.76(14)	0.00(0)	0.27(7)	2.64(20)	10.14(27)	0.00(0)	3.89	0.36
Phonolite	49.81(16)	0.00(0)	17.87(25)	9.64(15)	4.73(16)	6.32(12)	1.19(15)	0.01(2)	0.03(3)	1.32(24)	7.73(35)	0.00(0)	1.41	0.57
Minéraux ferreux														
Gillepsite	50.24(16)	0.00(0)	0.24(0)	0.05(2)	0.02(3)	0.02(1)	0.06(3)	33.01(10)	0.00(0)	0.27(4)	14.85(12)	0.00(0)	1.24	-
Grandidierite	20.95(36)	12.08(1.32)	52.84(24)	0.01(1)	0.02(1)	0.08(2)	12.87(37)	0.07(1)	0.01(1)	0.02(1)	0.99(10)	0.00(0)	0.15	-
Kirshsteinite	35.04(22)	0.00(0)	0.31(7)	0.01(0)	0.01(1)	31.64(2)	0.01(1)	0.00(0)	0.02(1)	0.02(2)	28.16(12)	0.00(0)	4.78	-
Hedenbergite	49.47(18)	0.00(0)	0.36(2)	0.26(7)	0.02(5)	21.27(12)	3.07(24)	0.00(0)	0.02(2)	0.03(1)	23.95(9)	0.00(0)	1.56	-
Minéraux ferriques														
Orthoclase	64.56(52)	0.00(0)	18.97(43)	0.09(3)	15.68(46)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(2)	0.01(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.68	-
Yoderite	36.01(28)	0.00(0)	41.87(36)	0.04(1)	0.01(3)	0.04(1)	11.81(62)	0.01(1)	0.01(1)	0.06(9)	0.00(0)	5.64(39)	-5.37[b]	-
Hematite	0.18(16)	0.00(0)	0.13(24)	0.00(0)	0.00(0)	0.08(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.15(6)	0.13(3)	0.00(0)	99.05(12)	0.40	-
Epidote	37.45(12)	0.00(0)	22.15(39)	0.03(2)	0.02(1)	22.21(65)	0.02(0)	0.03(4)	0.01(1)	0.50(12)	0.00(0)	14.99(58)	-2.59[b]	-

[a] autres = (ZnO, MnO, NiO, H)

[b] Les compositions yoderite et épidote sont des minéraux hydratés, et comportent ainsi environ 2 % massiques de H_2O.

b) La microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations au MEB ont été effectuées à l'université Paris 6 avec l'aide d'Omar Boudouma, principalement sur un appareil JEOL 840-A.

Le principe de fonctionnement de l'appareil repose sur les interactions électrons-matière (**Fig. 2.3**). Un faisceau d'électrons primaire est émis par une source et accéléré par une différence de potentiel variant de 1 à 40 kV. Lorsque le faisceau d'électron entre en collision avec le matériau de l'échantillon, il va pénétrer à l'intérieur. Il va alors se produire des phénomènes physiques comme la production d'électrons secondaires d'électrons rétrodiffusés ou de rayons X.

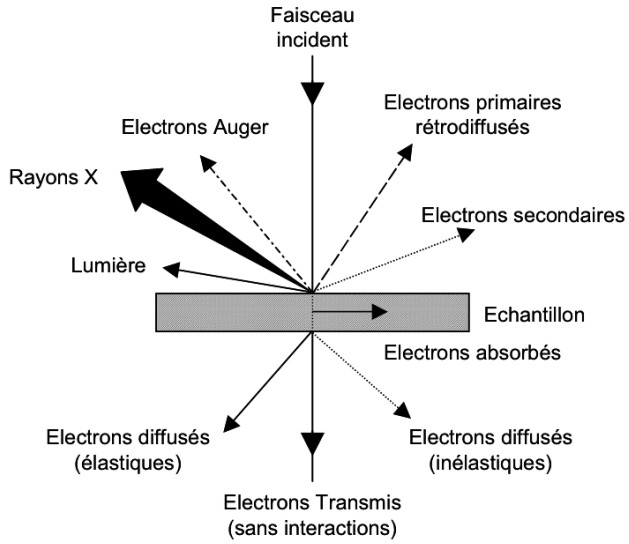


***Figure 2.3** : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon [http://www.mssmat.ecp.fr]*

Deux modes d'observations sont classiquement utilisés :

- L'imagerie en électrons secondaires utilise les électrons de faible énergie excités au-dessus du niveau de Fermi. Ils sont produits par l'interaction inélastique des électrons incidents avec les atomes composant le matériau observé. Les informations qu'ils transmettent sont avant tout d'ordre topographique et limitées aux couches atomiques superficielles.
- L'imagerie en électrons retrodiffusés donne une image à partir des électrons incidents qui ont subi un phénomène de diffusion élastique après quelques collisions avec les atomes de la cible. Les informations sont d'ordre chimique car le phénomène de rétro-diffusion est d'autant plus intense que le numéro atomique (Z) de l'atome cible est élévée.

Les objets étudiés au MEB sont les poudres de verre contenues dans les trous des fils chauffants utilisés lors des expériences *in situ* XANES au seuil K du fer. Ces échantillons ont été au préalable métallisés pour les rendre conducteurs.

2.3 Caractérisation des silicates vitreux et fondus

2.3.1 Mesure de densité

La détermination de la densité selon la méthode d'Archimède s'effectue sur un nombre statistiquement significatif de fragments vitreux afin de s'assurer de l'homogénéité chimique. Le liquide d'immersion employé est le toluène. La mesure s'effectue avec une balance précise à 0,1 mg. La densité est reliée à la masse de l'échantillon dans l'air et dans le toluène ainsi qu'à la température du bain de toluène par la relation suivante :

$$\rho = \frac{M_a \times \rho_t}{M_a - M_t} \quad , \qquad (\mathbf{2.1})$$

où M_a est la masse de l'échantillon, M_t la masse de l'échantillon dans le toluène et ρ_t la densité du toluène définie selon l'équation ρ_t =0.8845 -0.9159 *$10^{-3}T$ +0.368* $10^{-6}T^2$ où T est la température en dégré Celsius.

Les densités des produits sont reportées dans les tableaux 2.3. Pour certains échantillons, notamment les plus réduits, la densité n'a pas été mesurée car ils présentent un grand nombre de bulles dues au dégagement d'oxygène lors de la réduction.

La densité d'un verre est fonction de sa composition chimique, de son état structural et de son histoire thermique. Pour s'affranchir des effets de masse, il est parfois préférable de calculer les volumes molaires V_m (volume occupé par une mole de verre) :

$$V_M = \sum_i \frac{x_i M_i}{100 \times \rho}, \qquad (\mathbf{2.2})$$

où M_i et x_i sont respectivement les masses molaires et les compositions molaires en oxydes de l'oxyde i considéré, et ρ la densité du verre.

Le calcul des volumes molaires permet aussi d'avoir accès au volume libre caractéristique de l'état vitreux.

Ces propriétés (densité et volume molaire) reflètent les effets des rayons ioniques et des masses des éléments mais aussi, celui de la polymérisation du réseau.

2.3.2 Mesure de viscosité : mobilité des espèces et polymérisation

Expérimentalement, il n'est pas possible de mesurer les viscosités des liquides sur une gamme complète de température. Deux types d'instruments nous permettent d'effectuer des mesures de viscosité : une machine de fluage [Neuville et Richet, 1991] permettant de travailler à température relativement basse et à haute viscosité sur des éprouvettes de verre, et un dispositif

de Couette réservé à l'étude de liquides ayant une viscosité faible à température élevée [Neuville, 1992, 2006].

a) Mesure de viscosité à basse température : la machine de fluage

La machine à fluage (**figure 2.4**, Neuville et Richet, [1991]) permet de mesurer des viscosités absolues entre 10^6 et 10^{13} Pa.s dans un domaine de température compris entre 570 et 1270 K. Cela permet ainsi de déterminer la température de transition vitreuse Tg (10^{12} Pa.s). Le principe consiste à mesurer la vitesse de déformation d'un échantillon cylindrique soumis à une contrainte donnée à température constante.

La viscosité du silicate fondu en compression uniaxiale est définie par le rapport de la contrainte normale σ exercée sur l'échantillon et de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ multiplié par un facteur 1/3 [Gent, 1960] :

$$\eta = \sigma / 3\dot{\varepsilon}, \qquad (\mathbf{2.3})$$

où σ est la contrainte subie par l'échantillon, $\dot{\varepsilon}$ la vitesse de déformation en cisaillement et η la viscosité absolue en Pa.s.

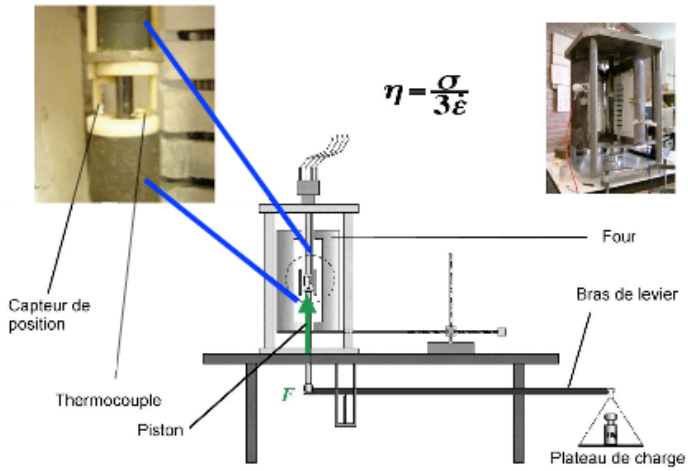


***Figure 2.4** : Schéma de la machine à fluage. Les poids sont appliqués sur le plateau de charge, qui transmet la contrainte au piston par l'intermédiaire du bras de levier.*

a1) Dispositif

L'échantillon de verre est placé entre deux pistons, l'un fixe (piston supérieur), l'autre mobile. Deux rondelles d'alumine séparent l'échantillon des pistons. Une feuille de platine est intercalée entre l'alumine et le verre pour éviter les réactions chimiques à haute température. Deux thermocouples Pt/Pt-Rh10 placés de part et d'autre de l'échantillon permettent de contrôler les gradients thermiques verticaux et horizontaux, devant être inférieurs à 1 K. L'erreur intrinsèque de mesure des thermocouples est inférieure à 0,1 K. Un barreau d'argent placé autour de l'échantillon peut être utilisé pour les mesures à basse température, permettant d'obtenir facilement un bon gradient thermique (inférieur à 0,2 K). Cependant l'utilisation de celui-ci est

limitée par la température de fusion de l'argent soit 961,8°C. Pour les verres aluminosilicatés à faible teneur en fer, nous avons travaillé sans barreau d'argent.

a2) Mesure

Lors d'une mesure à température constante, l'échantillon s'écrase lorsqu'il est soumis à une contrainte imposée par des masses placées sur le plateau de charge. Un capteur de position permet de suivre sa déformation au micromètre près. En mesurant le raccourcissement au cours du temps (au dixième de seconde près), on peut ainsi calculer la viscosité. L'erreur de mesure est inférieure à 0,03 log Pa.s, soit en température une erreur inférieure à 1 K environ.

L'équation (**2.3**) est applicable pour un fluide newtonien se déformant de façon visqueuse. La relation entre la vitesse de déformation et la contrainte est alors linéaire. Pour s'assurer du caractère newtonien de la viscosité mesurée, différentes contraintes sont appliquées à l'échantillon à une même température de mesure. Nous vérifions ainsi que la viscosité mesurée pour différentes contraintes reste constante.

Aussi, au delà de 50% d'écrasement, l'échantillon cylindrique au départ, prend la forme d'un barillet, le rapport longueur sur diamètre n'est donc plus constant, la relation (**2.3**) n'est donc plus valable [Neuville, 1992]. Les mesures sont donc restreintes à 40 % de déformation.

a3) Préparation des échantillons

Les mesures sont effectuées sur des cylindres de verre de diamètre compris entre 3 et 22 mm et de longueur comprise entre 5 et 15 mm. Les cylindres sont obtenus de la façon suivante :

- soit par coulage dans des moules en graphite lors de la dernière fusion pour les verres à faible viscosité (série NS2F et NBF),
- soit par carottage des verres lorsque la viscosité des liquides est trop importante pour permettre le coulage (série NAF).

Après la coulée dans des moules ou avant le carottage, le verre subit un recuit. Ce recuit a pour but de stabiliser le verre par relâchement des contraintes mécaniques internes emmagasinées lors de la trempe. Cela permet ensuite de scier et polir l'échantillon de verre sans que celui-ci ne casse ou n'éclate.

Les deux extrémités des éprouvettes sont polies, avec de l'eau comme liquide lubrifiant, de façon à obtenir deux faces parallèles à ± 2 µm. Pour les verres très hygroscopiques du système NS2F, les éprouvettes ont été polies avec de l'éthanol comme liquide lubrifiant.

b) Mesure de viscosité à haute température : le dispositif de Couette

Cet appareil, décrit par Neuville [1992, 2006], vient en complément de la machine de fluage afin de réaliser des mesures à faibles viscosités (10^0 -10^5 Pa.s) . Avec ce dispositif reposant sur la méthode développée par Couette, les viscosités des silicates liquides peuvent être mesurées jusqu'à 1970 K. Le dispositif de Couette permet de déterminer la viscosité dynamique d'un liquide soumis à un mouvement de rotation qui le cisaille.

b1) Dispositif

Le creuset, contenant le silicate fondu, est maintenu dans la zone chaude du four par un tube en alumine (**Fig. 2.5**). La longueur de la zone chaude a été determinée par des mesures de températures à l'intérieur du creuset. Les gradients thermiques à l'intérieur du creuset sont limités par l'utilisation d'un écran en alumine recouvert d'une feuille de platine. Ces gradients sont de moins de 2 K sur 5 cm (gradient vertical) et 1 °C sur 2,7 cm (gradient radial) à 1520 K ; un peu moins à 1800 K.

Le creuset cylindrique utilisé est de dimensions suivantes : hauteur = 50 mm, diamètre interne = 27 mm, épaisseur du creuset = 1 mm. La viscosité a été mesurée pour les liquides NS2F et NBF étudiés dans un creuset en alliage Pt-Au5%. Outre le fait que ses propriétés de « non-mouillabilité » permettent un démoulage du verre facile, cet alliage présente l'avantage de limiter les phénomènes de moussage du verre lors des réactions de réduction qui se produisent quand la température augmente. Les bulles d'oxygène ainsi formées remontent plus facilement le long de la paroi du creuset. Le diamètre du plongeur utilisé est de 14 mm, sa hauteur de 21 mm et le diamètre de la tige est de 5 mm. L'extrémité du plongeur est conique (angle de 23°) afin de réduire les effets de bords.

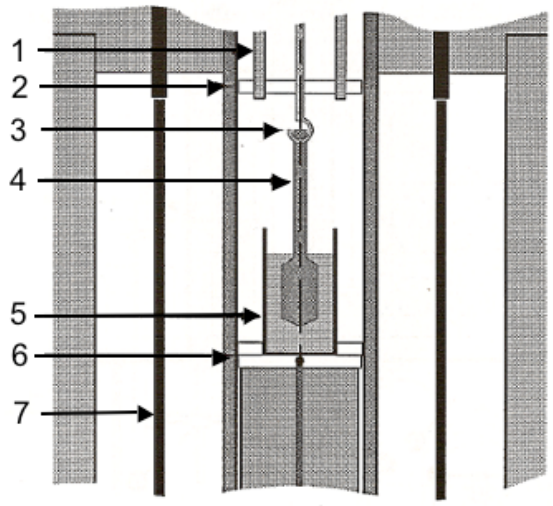


***Figure 2.5** : Schéma de l'intérieur du viscosimètre haute température. 1) tige porte écran 2) écran 3) crochet auquel est accroché le plongeur, 4) plongeur, 5) creuset, 6) rondelle de centrage du creuset reposant sur le tube d'alumine, 7) élément chauffant. [Neuville, 1992].*

b2) Mesure

Le liquide étant placé dans un creuset fixe, on impose une vitesse de rotation au plongeur (**Fig. 2.5**) et en fonction du couple appliqué on obtient la viscosité. La viscosité est mesurée avec un viscosimètre Rhéomat 115-Mettler. Le plongeur tourne à vitesse angulaire constante entre 0.05515 et 780 rotations par minute. Avec le dispositif de Couette, nous n'effectuons pas de mesure absolue de viscosité mais une mesure relative. La lecture du couple exercé sur le plongeur par l'échantillon liquide nous permet d'accéder à la viscosité. Un jeu de constante d'étalonnage a donc été établi par Neuville [1992]. Des liquides étalons ont été utilisés afin d'obtenir ce jeu de coefficients. Le dispositif a été calibré par des huiles de viscosité connues et

un échantillon du « National Bureau of Standard » NBS710a pour lequel la relation viscosité-température est connue précisément. La calibration a ensuite été vérifiée en mesurant la viscosité d'un verre standard NBS717 [Neuville, 1992]. L'incertitude des mesures se situe dans une gamme de 0.04 log Poise [Neuville, 1992].

Avec les deux techniques (machine de fluage et dispositif de Couette) il nous est possible alors de mesurer la viscosité de nos échantillons sur un large domaine de température et de connaître leur température de transition vitreuse, Tg. Une fois obtenues, une courbe est ajustée aux points expérimentaux de viscosité par la méthode des moindres carrés à l'aide de l'équation de Tamman-Vogel-Fulcher (TVF) [Tamman and Hesse, 1926] :

$$\log \eta = A + B /(T-T_1), \qquad (\mathbf{2.4})$$

où A, B et T_1 sont des paramètres ajustables et T la température.

c) Mesure de la température de transition vitreuse par calorimétrie différentielle à balayage

Les échantillons les plus réduits présentent des imperfections incompatibles avec les mesures de viscosité à basse température (grand nombre de bulles dues au dégagement d'oxygène lors de la réduction). Nous n'avons donc pas pu déterminer leur température de transition vitreuse par des mesures de viscosité à basse température. Cependant, celle-ci a pu être déterminée par la calorimétrie différentielle à balayage.

Le principe de la calorimétrie différentielle consiste à mesurer la différence de flux thermique entre un échantillon et une référence (un creuset vide généralement) sur une rampe de température. Cette technique conduit à l'enregistrement de la variation de la capacité calorifique en fonction de la température. Nous avons utilisé un calorimètre DSC Setaram 121 pour effectuer nos mesures.

Les propriétés thermodynamiques du second ordre, comme la capacité calorifique, varient brutalement aux environs de la température de transition vitreuse. Ainsi T_g est déterminée par la méthode, dite des tangentes. Les intersections des tangentes à la courbe expériementale de part et d'autre du saut (**Fig 2.6**) permettent d'estimer deux températures ; leur moyenne fournissant la valeur de Tg.

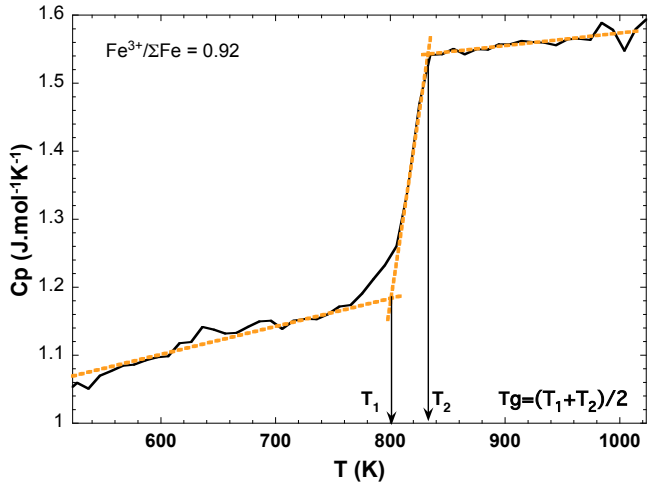


***Figure 2.6**: Variation de Cp pour l'échantillon NBF67.18.5 en fonction de la temperature avec le protocole de détermination de T_g.*

La viscosité basse température et la calorimétrie mesurant des propriétés différentes, les valeurs de Tg déterminées par ces deux techniques n'ont pas de raison à priori d'être identiques. En outre, Tg dépend fortement de la vitesse de chauffe ou de refroidissement. Néanmoins les travaux de Sipp et Richet [2002] présente une bonne corrélation dans la détermination de Tg par différentes méthodes comme la viscosimétrie, la calorimétrie et la dilatométrie. Ce qui nous permet de conclure que les valeurs Tg déterminées par les deux méthodes sont comparables dans notre travail.

2.4 Mesure du rapport rédox

Avant d'étudier les réactions d'oxydoréduction en température, il nous faut caractériser l'état rédox des échantillons initiaux. Cette caractérisation des échantillons à température ambiante T_{amb} fournit les étalons pour les méthodes qui les nécessitent.

2.4.1 Détermination de l'état rédox des échantillons vitreux

La caractérisation de l'état redox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des compositions vitreuses à température ambiante est réalisée par deux techniques : l'analyse chimique par voie humide et la spectroscopie Mössbauer.

a) Analyse chimique par voie humide

L'analyse chimique par voie humide du rapport redox du fer dans les silicates repose sur la méthode volumétrique mise au point par Wilson [1960], et modifiée à l'IPG en remplaçant la solution de titrage originelle de sulfate d'ammonium ferreux par une solution de dichromate de potassium. Cette méthode permet de mesurer l'état redox global $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des échantillons après synthèse ou équilibration sous certaines conditions. L'incertitude liée à cette méthode est relativement faible (±0.05). L'analyse chimique par voie humide est, en général, réalisable sur tout type de composition. Elle est réalisée de deux étapes.

a1) Dosage du Fe^{2+} (exprimé en FeO) par volumétrie

Le principe réside en la dissolution de l'échantillon par des acides et le dosage du FeO par une solution titrée de $K_2Cr_2O_7$:

- Dans un creuset en platine, 0.5 g de verre broyé sont dissous par 7 ml d'acide sulfurique et 3 ml d'acide fluorhydrique,
- Le creuset est placé sur un bec Bunsen et l'ébullition est maintenue durant 3 minutes,
- Le contenu du creuset et les eaux de rinçage sont versés dans un bécher renfermant 1g d'acide borique (H_3BO_3), 10 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4) dilué à 50% en volume et 5 ml d'acide orthophosphorique (H_3PO_4). L'acide borique va neutraliser l'acide fluorhydrique (HF) de la solution, l'acide sulfurique rend la solution plus acide et l'acide phosphorique va complexer le fer. Quelques gouttes d'indicateur coloré (diphénylamine sulfonate de baryum) sont ajoutées.

La solution est dosée en ajoutant progressivement une solution titrée de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) et en repérant le virage violet. Le taux de fer ferreux présent dans la solution est déduit du volume, V, de $K_2Cr_2O_7$ requis pour obtenir le virage au violet et de la masse, m, de verre dissous par la formule :

$$\%FeO = \frac{V \times 2}{m} \times \frac{M_{FeO}}{M_{Fe}} \times 100, \qquad (\mathbf{2.5})$$

$$\%FeO = \frac{V}{m} \times 257.3\ . \qquad (\mathbf{2.6})$$

a2) Dosage du fer total (exprimé en Fe_2O_3) par volumétrie

Cette étape consiste en la réduction et au dosage du fer par une solution titrée de $K_2Cr_2O_7$:

- Dans un creuset en platine sont mélangés 1 g d'échantillon, 5 ml de H_2SO_4 et 40ml de HF. La solution est chauffée sur un bec Bunsen jusqu'à évaporation totale.
- 2 g d'acide borique et 5 ml d'acide sulfurique sont ajoutés aux résidus. Puis la solution est chauffée à nouveau durant environ 30 min ;
- Le contenu du creuset et les eaux de rinçage sont versés dans un bécher. La solution est maintenue à ébullition jusqu'à éclaircissement de celle-ci ;
- Le volume de solution est ramené à 500 ml grâce à de l'eau distillée. 50 ml de solution sont prélevés (ce qui correspond à 0.1 g d'échantillon) et versés dans un bécher;
- A ces 50 ml sont ajoutés 5 ml d'acide sulfurique, 2 ou 3 gouttes d'arsénio-tungstate [$(AsO_4\ (WO_3H_3)_9)_2$], quelques gouttes de chlorure de titane $TiCl_3$ jusqu'à obtenir un virage bleu. Du dichromate de potassium est versé jusqu'à la décoloration ($TiCl_3$ est totalement oxydé). 5 ml d'acide phosphorique et quelques gouttes de diphénylamine sulfonate de baryum sont alors ajoutés. La solution est dosée par du dichromate de potassium.

Le taux de fer total présent est déduit du volume, *V*, le volume de dichromate de potassium nécessaire pour observer le virage et de la masse, *m*, de verre par :

$$Fer_{tot} = \frac{V \times 2 \times 10}{m} \times \frac{M_{Fe_2O_3}}{2 \times M_{Fe}}, \quad (\mathbf{2.7})$$

$$Fer_{tot} = \frac{V}{m} \times 2859.3, \quad (\mathbf{2.8})$$

Ainsi connaissant la teneur en fer total (exprimée en Fe_2O_3), la teneur réelle en Fe_2O_3 de l'échantillon peut être calculée :

$$\%Fe_2O_3 = Fer_{tot} - \%FeO \times \frac{M_{Fe_2O_3}}{2 \times M_{FeO}}, \quad (\mathbf{2.9})$$

$$\%Fe_2O_3 = Fer_{tot} - \%FeO \times 1.1113. \quad (\mathbf{2.10})$$

Une variante de cette méthode consiste à utiliser le taux de fer total FeO déterminé par microsonde pour calculer le rapport redox des silicates étudiés.

Les rapports rédox déterminés par chimie par voie humide sont répertoriés dans les tableaux 2.3a, b, c, d et 2.4 pour les compositions étudiées.

b) La spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est un des outils courants pour déterminer le rapport rédox et la coordinence du fer dans les verres silicatés [Mysen et al., 1980, 1984, 1985 ; Virgo and Mysen, 1985, Alberto et al., 1996; Rossano et al., 1999; Partzsch et al., 2004; Jayasuriya et al., 2004]. L'effet Mössbauer est un phénomène de résonance nucléaire qui concerne certains isotopes (^{57}Fe, ^{119}Sn, ^{121}Sb, ^{125}Eu) dans la région des rayons γ (quelques keV à 100 keV) d'un spectre électromagnétique. Nous ne parlerons ici que de l'isotope 57 du fer présent à 2,14 % dans le fer naturel et qui constitue l'atome le plus étudié par spectroscopie Mössbauer.

La technique est basée sur la découverte faite par R.L. Mössbauer que dans un solide, lors de l'émission ou de l'absorption d'un photon γ, il existe une fraction des noyaux émettant ou absorbant sans recul [Mössbauer, 1958].

Dans ce paragraphe, nous décrivons le principe de la spectroscopie Mössbauer et les paramètres importants qui nous permettrent de décrire les spectres. Les publications de McCammon [2004] et Amthauer [2004] fournissent une description plus complète de la technique, ainsi que les travaux de Lagarec et Rancourt [1997] et Alberto et al. [1996] qui apportent une description de la spectroscopie Mössbauer adaptée aux verres.

b1) Dispositif et principe de fonctionnement

Le montage usuel d'une expérience Mössbauer est constitué :

- d'une source radioactive qui contient l'isotope Mössbauer et émet un rayonnement γ suite à des mécanismes de désexcitation du noyau entre l'état excité et l'état fondamental de l'isotope.
- de l'échantillon étudié qui contient le même isotope dans son état fondamental.
- d'un compteur γ.

Les expériences Mössbauer ont été réalisées au Bayerisches Geoinstitut à l'Université de Bayreuth, Allemagne, avec Catherine McCammon. Le montage expérimental comprend une source constituée de ^{57}Co qui se transforme en ^{57}Fe* excité à la suite d'une capture électronique. Le retour spontané de l'état excité à l'état fondamental du ^{57}Fe provoque un rayonnement γ qui est alors absorbé par l'échantillon. Le noyau de la matrice absorbante passe ainsi de son état fondamental à un état excité. Grâce à la fraction des noyaux émettant ou absorbant sans recul, la spectroscopie Mössbauer peut être utilisée pour sonder l'environnement du fer dans les solides, dans notre cas les verres.

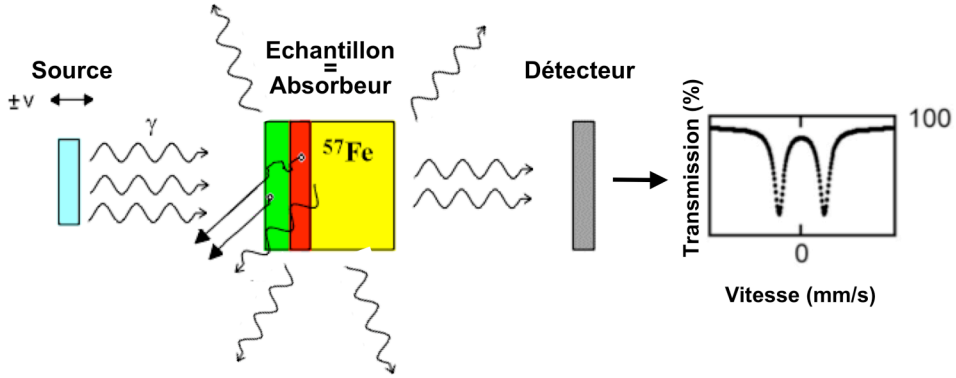


***Figure 2.7**: Représentation schématique d'un spectromètre Mössbauer. La source oscille relativement à l'absorbeur, ce qui module l'énergie émise par effet Doppler. Les rayons γ passent au travers de l'absorbeur sans être affectés et atteignent le détecteur, ou bien ils sont absorbés et réémis dans une direction différente de celle du détecteur.*

L'énergie de recul étant nulle, le phénomène de résonance peut être observé. Le rayonnement γ de la source traverse le matériau absorbant où il est partiellement absorbé. La mise en mouvement de la source par effet Doppler permet de réaliser un balayage en énergie autour de l'énergie d'émission (**Fig. 2.7**) et permet ainsi l'observation de l'absorption par des noyaux cibles d'environnement distinct.

Le nombre de photons γ transmis est alors mesuré en fonction de l'énergie du rayonnement γ. La mesure est effectuée par un compteur γ. L'absorption résonnante a lieu lorsque l'énergie des rayons γ est exactement égale à la différence entre les états d'énergie du noyau absorbeur. Le spectre Mössbauer enregistré correspond au nombre de rayons γ transmis en fonction de la vitesse de la source relativement à l'échantillon, mesurée en mm /s.

La spectroscopie Mössbauer permet l'étude des interactions hyperfines noyau-cortège électronique et noyau-atomes voisins. Elle renseigne sur l'état de charge, de spin, la symétrie locale de l'atome sondé mais également sur les champs électriques et magnétiques internes grâce à des paramètres comme le déplacement chimique, l'interaction quadripolaire ou le champ hyperfin.

b2) Exploitation des données Mössbauer

L'énergie des interactions électroniques est composée de deux termes : le déplacement central (center shift, δ ou CS) et l'écart quadripolaire (quadrupole splitting, Δ ou QS) (**Fig. 2.8**).

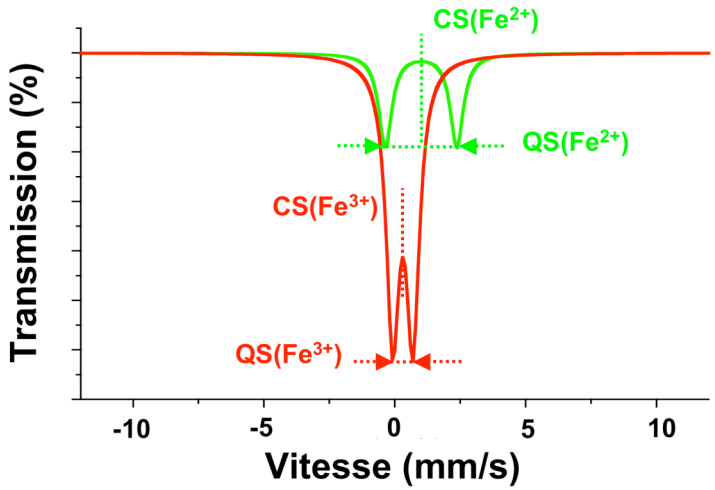


***Figure 2.8**: Exemple de spectre Mössbauer d'un composé contenant du fer et ne possédant pas de propriété magnétique, présence des doublets du fer ferreux et ferriques, δ =CS ; Δ = QS.*

Dans le cas très simple où l'atome absorbeur est situé dans un environnement cubique identique à celui de l'atome émetteur, le spectre Mössbauer est constitué d'une unique ligne d'absorption à vitesse relative nulle.

Lorsque l'échantillon est dans un environnement différent de celui de l'atome émetteur, cette ligne simple apparaît à une vitesse relative différente de zéro (**Fig. 2.8**). Ce décalage est appelé déplacement central (*CS*). *CS* est la somme de deux termes : le déplacement isomérique et le déplacement Doppler de second ordre. Ce dernier augmente avec la température. Le déplacement central *CS* dépend de la température de mesure. Il est mesuré par rapport à une référence, ici une feuille de fer métallique [Virgo et Mysen, 1985, Alberto et al., 1996].

CS est directement lié à la densité électronique du noyau. Le déplacement central dépend alors des différents états d'oxydation de l'atome mais aussi de la coordinence (**Fig. 2.9**).

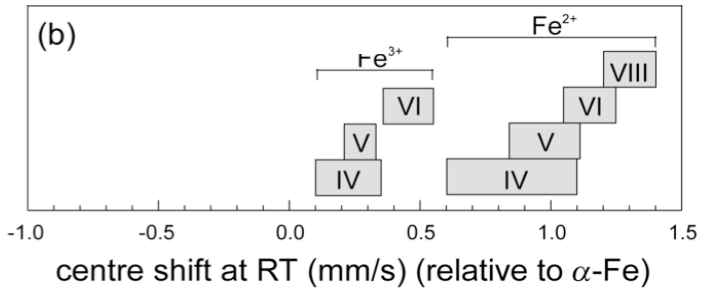


Figure 2.9 *: Variation des déplacements centraux CS (mm/s), à température ambiante dans des minéraux cristallisés [McCammon, 2004]*

D'autre part, l'interaction du moment quadripolaire du noyau avec la distribution asphérique de charges électroniques est présentée par un doublet et nommée interaction quadripolaire (Δ ou QS). La séparation entre ces deux pics est une mesure de cette interaction. Elle est associée à la dissymétrie de l'environnement du noyau de fer et renseigne par conséquent sur la coordinence du fer.

Les paramètres hyperfins (CS,QS) ne sont pas les seuls à prendre en compte lors de l'utilisation de la spectroscopie Mössbauer. D'autres paramètres décrits en détail dans les travaux de Lagarec et Rancourt [1997], McCammon [2004] et Amthauer [2004], vont avoir une grande influence sur les informations déduites des spectres Mössbauer :

- L'évaluation de l'aire des sous-spectres Mössbauer associés à chaque doublet nous permet d'évaluer le rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ de l'échantillon. Le critère d'égalité des aires des composantes des doublets de Lorentziennes est sujet à débat. Toutefois dans cette étude nous avons considéré que ce critère est vérifié [Alberto et al., 1996], diminuant ainsi le nombre de paramètres d'ajustement.
- L'épaisseur Mössbauer de l'absorbeur t_a (de l'échantillon) fait varier le rapport signal sur bruit du spectre Mössbauer. Cette épaisseur sans dimension, nommée épaisseur effective Mössbauer, dépend de la composition chimique, de la surface et de la masse de l'échantillon. Afin d'obtenir des spectres Mössbauer comparables et possédant le meilleur rapport signal sur bruit, nous avons travaillé avec une épaisseur $t_{idéal}$ calculée de façon identique pour chaque composition. Le détail du calcul de l'épaisseur idéale est présenté en Annexe 3.
- La largeur de raies donne une information complémentaire sur les sites cristallographiques occupés par le fer. Dans une expérience Mössbauer, chaque raie correspond à une lorentzienne. Si le fer existe dans plusieurs sites différents et/ou que ces sites sont distordus, chaque configuration contribue à l'absorption totale avec des paramètres CS et QS différents, ce qui résulte en une distribution de lorenziennes. Dans le cas des verres, l'élargissement des raies est une des caractéristiques de la nature amorphe du matériau vitreux. Les variations de l'environnement du fer à l'échelle de la matrice sont aléatoires, les contributions lorentziennes vont s'ajouter. L'hypothèse d'une distribution de gaussienne pour les paramètres hyperfins est alors adoptée.

Notre méthode de traitement des spectres Mössbauer est basée sur cette hypothèse de distribution en forme de gaussienne des paramètres hyperfins [Alberto et al., 1996]. Dans un premier temps, les spectres expérimentaux ont été corrigés des effets d'épaisseur avec le programme Recoil® [Lagarec et Rancourt, 1998]. Ensuite, toujours avec le logiciel Recoil®, nous avons utilisé le modèle d'analyse des spectres Mössbauer, extended Voigt-Base Fitting (xVBF). Ce modèle fait l'hypothèse d'une distribution 2D de gaussiennes pour Fe^{2+} et Fe^{3+}[Alberto et al., 1996] et apporte une approche plus réaliste de la modélisation des multiples configurations dans lesquelles les ions fer ferreux et ferriques se retrouvent au sein de la matrice vitreuse, ainsi que de la distorsion des différents sites. Cette méthode a été utilisée avec succès pour l'analyse de spectres de silicates vitreux [Alberto et al., 1996; Jayasuriya et al., 2004 ; Mysen, 2006; Rossano et al., 1999, 2008].

La spectroscopie Mössbauer nous a donné des informations structurales et le rapport redox du fer avec une très bonne précision (±0.02). Les spectres obtenus se trouvent dans les chapitres 3 et 4 et les rapports rédox sont répertoriés dans les **tableaux 2.3a-c**. En général, il existe un bon accord entre les rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ obtenus par spectroscopie Mössbauer et par analyse chimique par voie humide [Mysen et al, 1985], que nous avons vérifié.

2.5 Caractérisation structurale des silicates vitreux et fondus

2.5.1 La spectroscopie d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption X (XAS) est, à l'heure actuelle, un outil très performant pour étudier les propriétés physico-chimiques de la matière. Cette technique expérimentale, dite chimiquement sélective, permet de déterminer les distances inter-atomiques, la nature des espèces chimiques, la coordinence des éléments… Les mesures des signaux EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) et XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) permettent la caractérisation de l'ordre local et de la structure électronique d'éléments donnés, sélectionnés en fonction du seuil d'absorption choisi. Ces techniques sont détaillées dans de nombreux travaux [Briois, 2000; Hazemann, 2007; Joly, 2007].

a) Interactions rayonnement-matière et absorption des rayons X

Le principe repose sur l'effet photoélectrique par absorption d'un photon X et éjection d'un électron d'une couche profonde (K, L,…) de l'atome absorbeur vers le continuum interatomique (photo-ionisation) (**Fig. 2.10**).

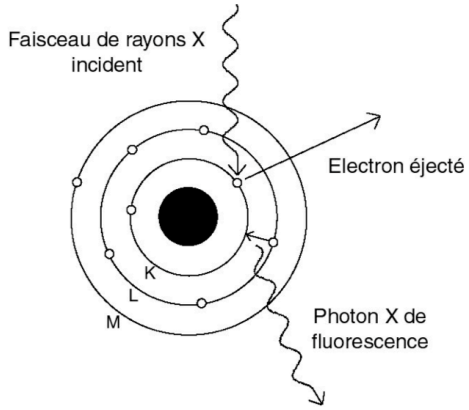


Figure 2.10 *: Réprésentation schématique de l'effet photoélectrique par absorption d'un photon X et éjection d'un électron d'une couche profonde. [Muñoz, 2003]*

L'atome absorbeur est alors excité, et différents mécanismes vont permettre de le «relaxer», comme l'émission d'un rayonnement de fluorescence X, d'électrons Auger ou encore d'électrons secondaires (**Fig 2.11**).

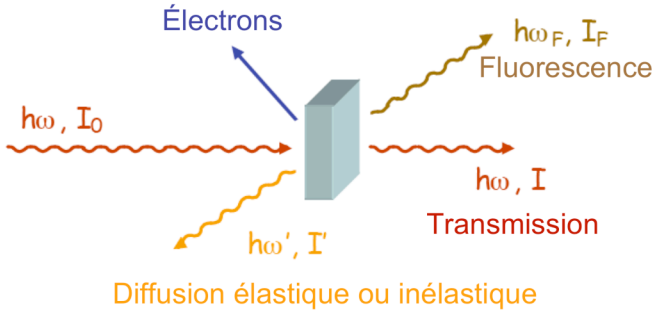


Figure 2.11 *: Quand un faisceau de rayons X d'énergie E=hw frappe une cible, de nombreux processus entrent en jeu. Il est possible de détecter les photons transmis de même énergie, les photons issus de la fluorescence, les électrons secondaires ou les photons diffusés élastiquement ou inélastiquement [Joly, 2007].*

Un spectre d'absorption représente la variation du coefficient d'absorption linéaire μ en fonction de l'énergie E. Selon le type d'expérience, ce coefficient μ est déterminé de différentes façons :

- en transmission, à partir de la loi de Beer Lambert:

$$\mu(E).d = \ln[I_0(E)/I_t(E)], \qquad (2.11)$$

où d est l'épaisseur de l'échantillon, I_0 l'intensité rayonnement incident et I_t celle du rayonnement transmis,

- en fluorescence et en détection d'électron respectivement à partir des rapport I_f/I_0 et I_e/I_0 qui sont proportionnels à μ pour un échantillon homogène infiniment épais. I_f et I_e sont respectivement les intensités des rayonnements émis par fluorescence et par détection d'électrons.

La fonction μ(E) ainsi obtenue présente de fortes discontinuités (**Fig. 2.12**) à des énergies particulières, correspondant aux énergies de liaison des électrons du solide et appelées seuils d'absorptions. La position en énergie d'un seuil (énergie notée e_0) est liée à des transitions électroniques et de ce fait caractéristique d'un élément donné. Les seuils K, L_I, L_{II}, L_{III}... correspondent aux transitions d'un niveau de coeur 1s, 2s, 2p... vers un état vide situé juste au-dessus du niveau de Fermi.

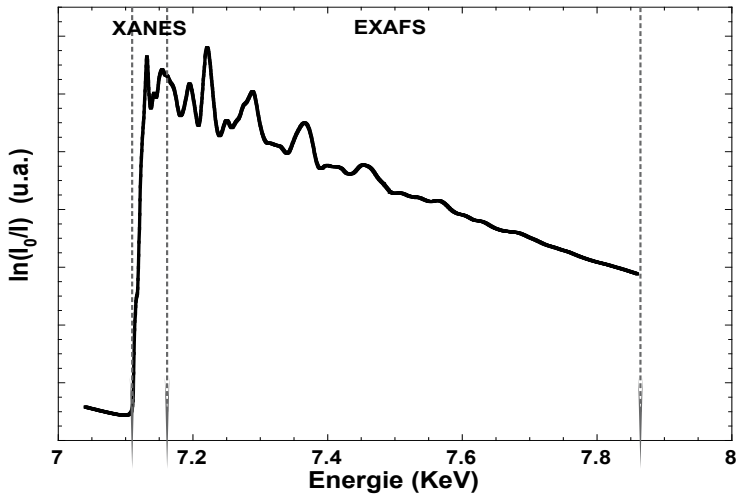


Figure 2.12 *: Spectre d'absorption X enregistré sur une feuille de fer métallique au seuil K du fer. Les parties XANES et EXAFS sont délimitées par les lignes pointillés*

.

Aux énergies plus petites que l'énergie de seuil ($E < e_0$), la transition d'un électron du niveau de coeur n'est pas possible et le coefficient d'absorption décroît de façon monotone.

À partir d'une certaine énergie, toujours inférieure à e_0 mais suffisante pour exciter un électron, le coefficient d'absorption augmente légèrement traduisant des transitions électroniques possibles vers les premiers niveaux inoccupés. Cette région juste avant le seuil, est généralement nommée préseuil ou prépic. Dans le cas de métaux de transition comme le fer, ces transitions électroniques impliquent la participation des orbitales atomiques 3d du métal. Nous verrons dans la partie dédiée à la détermination du rapport rédox par la spectoscopie XANES au seuil K du fer que cette région du spectre XANES est très intéressante.

Au delà du seuil ($E > e_0$), l'énergie d'un photon incident est suffisamment grande pour éjecter un électron (appelé photoélectron) vers les premiers états électroniques libres et ensuite vers le continuum interatomique. Le coefficient d'absorption est alors caractérisé par la présence d'oscillations, superposées au signal de décroissance, qui s'étendent typiquement sur environ 1000 eV après le seuil d'absorption.

La **figure 2.12** montre le spectre XAS obtenu pour une feuille de fer métallique au seuil K du fer. Deux zones peuvent être identifiées :

- La région XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure), qui s'étend sur une plage variable d'énergie, du seuil à environ 50-100 eV au-delà de ce seuil, et qui permet de déterminer les propriétés électroniques locales, mais aussi l'arrangement structural. Parfois, des maxima très pointus sont observés: c'est la raie blanche qui est le reflet d'une forte densité d'états vides au-dessus du niveau de Fermi.

- La zone EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), qui s'étend en général au-delà des premiers 50-100 eV après le seuil, et apporte des informations sur le nombre et la nature des atomes voisins et la distance qui les sépare de l'atome sondé.

b) Dispositifs, techniques expérimentales et lignes de lumières

b1) Le rayonnement synchrotron

La réalisation d'expériences par absorption de rayons X nécessite l'utilisation d'une source de rayonnement particulièrement intense, produite à l'aide de dispositifs expérimentaux appelés sources synchrotrons. Le rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique allant de l'infra-rouge aux rayons X, caractérisé par sa haute brillance, qui est la capacité à focaliser un faisceau intense et stable dans un très petit volume spatial (proportionnel au nombre de photons par seconde, mm^2 et $mrad^2$). Une source de rayonnement synchrotron est constituée (**Fig. 2.13**) :

- d'un pré-injecteur ou linac, qui produit et accélère un faisceau d'électrons ou de positrons à partir d'un tube cathodique. Avant d'être injecté dans le booster, le faisceau a une énergie qui peut atteindre 450 MeV,
- d'un booster, premier anneau de stockage, destiné à accélérer le faisceau jusqu'à ce que son énergie atteigne, selon les synchrotrons entre 6 à 8 GeV, ce qui correspond à une vitesse proche de celle de la lumière. Le faisceau d'électrons/positrons est alors injecté dans l'anneau de stockage,
- d'un anneau de stockage, constitué d'une trentaine de segments rectilignes, où les électrons vont tourner pendant plusieurs heures, typiquement 8 heures. La trajectoire des électrons dans l'anneau de stockage est contrôlée par différents éléments (aimants de courbure, aimants de focalisation, dispositifs d'insertion) qui vont faire perdre de l'énergie aux électrons en rayonnant des photons X vers les lignes de lumières.
- de lignes de lumière qui permettent de canaliser le rayonnement X produit et de réaliser les expériences.

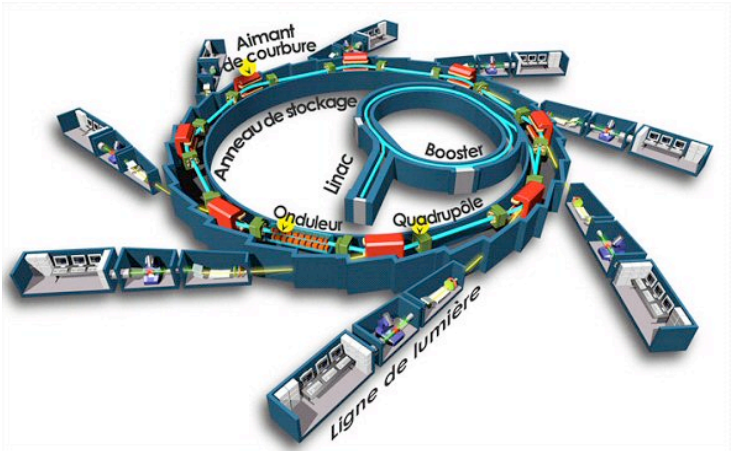


Figure 2.13 *: Représentation schématique d'un synchrotron [http:www.synchrotron-soleil.fr]*

Les différents synchrotrons sur lesquels nous avons réalisé des expériences d'absorption des rayons X au seuil K du fer sont :

- SOLEIL, Orsay, France, de caractéristiques : gamme spectrale 1 eV-50 keV ; énergie nominale 2,75 GeV, courant maximum 500 mA ; diamètre 113 m,
- ESRF, Grenoble, France, de caractéristiques : gamme spectrale 5-100 keV ; énergie nominale 6 GeV, courant maximum 200 mA ; diamètre 320 m,
- ELETTRA, Trieste, Italie, de caractéristiques : gamme spectrale 1eV-30 keV; énergie nominale, 2 GeV, courant maximum 150 mA ; diamètre 83 m.

Les expériences XANES au seuil K du bore ont été réalisées au synchrotron CLS, Saskatoon, Canada de caractéristiques : gamme spectrale 0-100 keV, énergie nominale 2.9 GeV, courant maximum 500 mA , diamètre 54 m.

Ces quatre synchrotrons sont dits de troisième génération et possèdent une brillance 10000 fois plus intense que la lumière solaire.

b2) Les lignes de lumières

Une ligne de lumière est caractérisée par des systèmes de canalisation du faisceau (monochromateur ou réseau) et de détection. Des jeux de miroirs permettent la focalisation du faisceau et l'élimination des fréquences harmoniques. Pour une meilleure focalisation du faisceau incident, des systèmes de fentes métalliques horizontales et verticales sont mis en place (**Fig. 2.14**).

Les lignes de lumière diffèrent par leur brillance, liée à l'intensité et la focalisation du faisceau, et par leur spécificité (appareillages disponibles permettant de réaliser des expériences de diffraction, d'imagerie ou d'absorption suivant les lignes).

Les monochromateurs ou réseaux, positionnés en amont de l'échantillon, permettent de sélectionner, suivant la loi de Bragg, la gamme de longueur d'onde pertinente du faisceau polychromatique. Les monochromateurs représentent généralement un assemblage de monocristaux de silicium taillés dans des plans réticulaires précis : Si (311), Si (220) ou Si (111). Ces types de monochromateurs diffèrent par leur résolution en énergie et l'intensité du flux. Si (311) présente une très bonne résolution énergétique et un flux peu intense, Si (111) les caractéristiques inverses, Si (220) représentant un compromis entre les deux.

b3) Acquisition d'un spectre EXAFS

L'EXAFS classique est le moyen le plus courant pour enregistrer un spectre d'absorption des rayons X en utilisant un faisceau monochromatique. Le mode monochromatique repose sur la combinaison de deux (parfois quatre) monocristaux plans et parallèles.

La **figure 2.14** représente un des dispositifs expérimentaux utilisé : la ligne FAME-BM30B (ESRF-Grenoble).

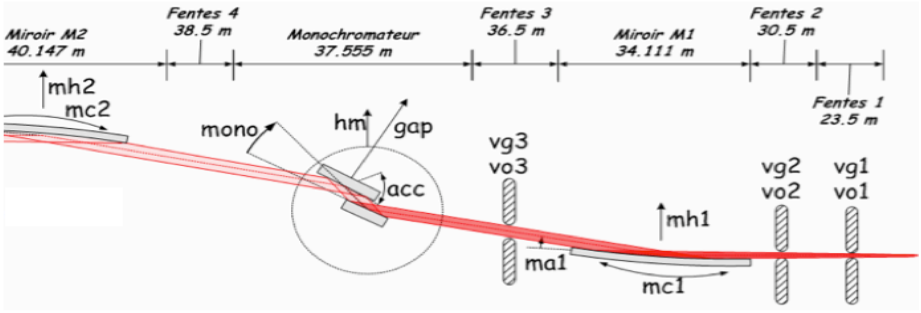


Figure 2.14 *: Représentation schématique de la ligne FAME-BM30B [www.esrf.eu]*

Une double réflexion de Bragg, assurée par le monochromateur (mono), permet d'optimiser la résolution énergétique correspondant à la longueur d'onde filtrée. Un système de motorisation est ensuite utilisé pour modifier pas à pas l'angle d'incidence, et ainsi balayer la zone en énergie voulue. Pour chacune des différentes zones du spectre EXAFS, le pas (en énergie ou en vecteur d'ondes) ainsi que le temps de comptage peuvent être choisis. Le quick EXAFS (QEXAFS) est un mode de mesure qui représente une variante du mode classique : le monochromateur bouge en continu, l'acquisition des points se faisant à la volée. La durée d'acquisition d'un spectre peut-être ainsi considérablement diminuée [Proux et al., 2005].

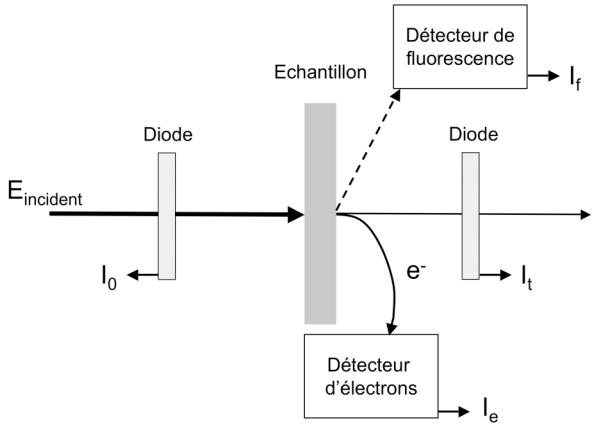


Figure 2.15 *: Schéma de principe des différents types de mesure du signal d'absorption X. I_0 I_t, I_e, et I_f sont respectivement les intensités incidentes, transmises, de fluorescence et de détection d'électrons.*

Les systèmes de détection pour ces configurations sont multiples (**Fig. 2.15**) :

- En transmission, la mesure de l'intensité du faisceau incident I_0 et transmis I_t à travers un échantillon d'épaisseur d permet d'en obtenir le coefficient d'absorption μ par la loi de Beer-Lambert (équation 2.11). Pour que la statistique de mesure soit correcte, il faut optimiser la mesure de I_t et donc de l'épaisseur d. Si l'épaisseur est trop importante, la valeur de I_t sera trop faible ; à l'inverse, si d est trop faible, les variations de I_t avec l'énergie seront minimes. Lors de nos expériences en transmission au seuil K du fer pour le passage d'échantillons de références, l'épaisseur optimale a été fixée, par convention, telle que $d = 1/\Delta\mu$, où $\Delta\mu$ est la variation d'absorption au niveau du seuil considéré.
- Les processus de relaxation consécutifs à l'absorption aboutissent à l'émission d'électrons Auger et de photons de fluorescence. La mesure de l'intensité du signal

électronique ou de fluorescence par rapport à l'intensité du faisceau incident permet, dans certaines conditions, de calculer le coefficient d'absorption de l'échantillon. Ce mode de mesure a été très rapidement utilisé pour sonder l'environnement local d'éléments dilués [Proux et al., 2005].

- La détection d'électrons peut être effectuée de deux manières, en collectant l'ensemble des charges émises ou en sélectionnant certains électrons en fonction de leur énergie. Sous vide, le signal dû majoritairement aux électrons secondaires produits par les électrons Auger est mesuré par une cathode.

Une dernière configuration existe : le mode dispersif en énergie. Le principe de ce mode repose sur l'utilisation d'un polychromateur cristal courbé. De cette façon, le faisceau polychromatique incident non-focalisé est réfléchi selon la loi de Bragg, en incluant une variation continue de l'angle sur toute la largeur du faisceau (**Fig. 2.16**).

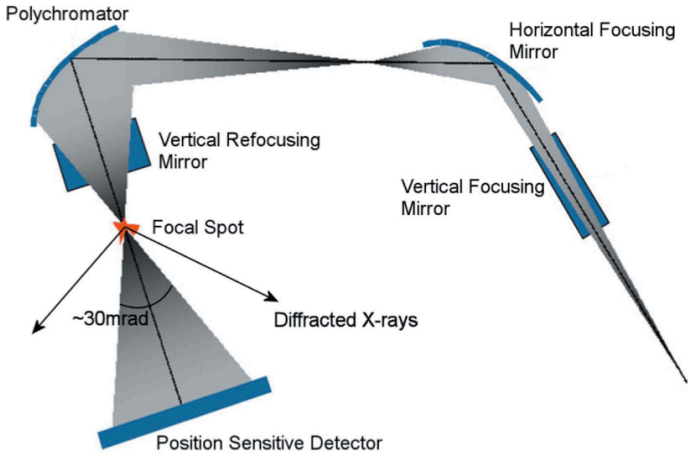


***Figure 2.16** : Schéma de la ligne ID24 (ESRF). Illustration du mode dispersif d'énergie. [Ruffoni et al., 2007].*

Le faisceau réfléchi présente alors une gamme d'énergie donnée qui varie selon sa largeur. Par ailleurs, il converge vers un point de focalisation précis où est situé l'échantillon à étudier.

L'ensemble du spectre EXAFS est obtenu en même temps grâce à l'utilisation d'un détecteur résolu spatialement (détecteur courbe, caméra CCD par exemple). Cette méthode permet alors d'effectuer des acquisitions en un temps très court (de l'ordre de 100 µs).

Au cours de nos différentes expériences d'absorption des rayons X (B K-edge, Fe K-edge), nous avons pu utiliser les différentes techniques présentées ici. Nous rappellerons brièvement les caractéristiques principales de chaque ligne utilisée et le protocole adopté en fonction du type d'expérience que nous avons réalisées.

2.5.2 XANES au seuil K du bore et environnement local du bore

a) Généralités

La spectroscopie XANES au seuil K du bore permet de déterminer la structure locale du bore dans les matériaux étudiés. En outre, elle permet de déterminer les proportions de bore sous forme trigonal BO_3 et tétraédrique BO_4 dans des minéraux ou verres de borates et borosilicates.

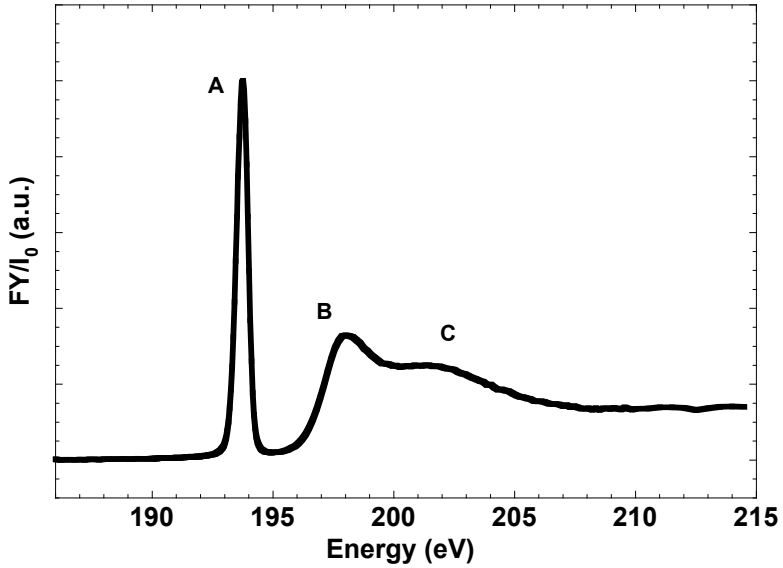


***Figure 2.17** : Spectre XANES au seuil K du bore du verre NBF67.18.0*

Les spectres d'absorption des rayons X au seuil K du bore montre trois zones (**Fig. 2.17**) correspondant à différentes transitions [Fleet et Muthupari, 1999; 2000]:

- un pic A étroit à ~193 eV correspondant à la transition des électrons de la couche 1s du B vers les états inoccupés B $2p_z(\Pi)$ des groupes BO_3. Ce pic est donc attribué au bore trigonal BO_3.
- un pic B à ~198 eV correpsondant à la transition des électrons de la couche 1s du B vers les états inoccupés σ^* des groupes BO_4. Ce pic est donc attribué au bore tétraèdrique BO_4.
- un pic C assez large (202-204 eV) correspondant aux transitions des électrons de la couche 1s du bore aux états inoccupés σ^* des groupes BO_3 avec de multiples diffusions entre les différents groupes BO_3 et BO_4. Ce pic est attribué aux contributions de BO_3 et BO_4.

b) Dispositif expérimental, protocole d'expérience et d'analyse des résultats

La ligne VLS-PGM utilise un monocrystal onduleur plan de 185 mm et trois réseaux de miroirs d'alignements pour couvrir la gamme d'énergie de 2,5 à 250 eV. Les fentes d'entrées et de sorties étaient réglées à 50 μm, donnant ainsi un flux d'environ 10^{12} photons/100 mA et une résolution en énergie $E/\Delta E$ supérieure à 10000 à 180 eV [Reiniger et al., 2002; Hu et al., 2007].

Les spectres ont été enregistrés simultanément dans les modes de détection d'électron (TEY) et fluorescence (FY) de 175 à 235 eV. Deux spectres ou plus ont été enregistrés par échantillon afin d'en effectuer la moyenne. La résolution énergétique est de 0,05 eV au seuil K du bore.

Juste avant d'être collés à un ruban adhésif conducteur en carbone, les échantillons analysés ont été cassés afin d'obtenir une surface « fraîche » pour l'enregistrement du spectre. Ceci pour éviter de mesurer le spectre à la surface des échantillons, susceptible d'avoir été altérée par l'atmosphère. Les échantillons n'ont pas été broyés pour éviter la conversion de BO_4 en BO_3 par des effets de pression mécanique [Kasrai et al., 1998; Fleet et Liu, 2001].

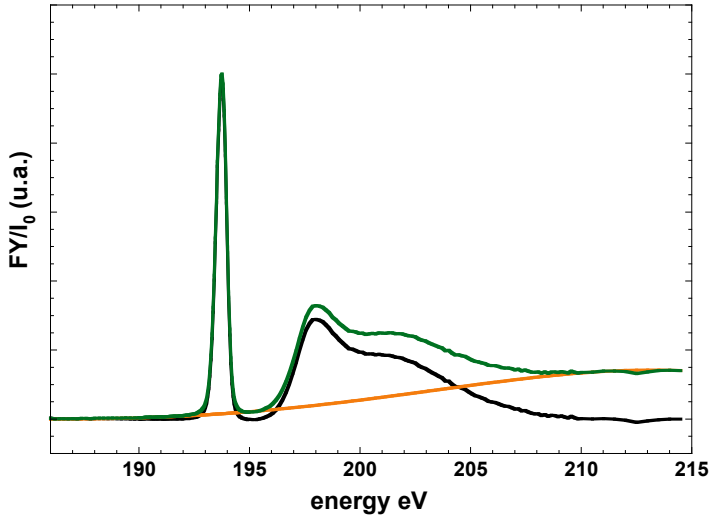


Figure 2.18 *: Spectres XANES au seuil K du bore normalisé en intensité (vert), ligne de base (jaune) et spectre normalisé (noir).*

Nous avons exploité les spectres obtenus en fluorescence et tous ont été normalisés en suivant le protocole décrit ci-après. Les spectres bruts ont été moyennés, corrigés des défauts (glitch) et nomalisés à l'intensité maximale à l'aide du logiciel ATHENA du paquet logiciel IFEFFIT [Ravel et Newville, 2005]. Une ligne de base (en jaune sur la **figure 2.18**) a été ajustée au spectre normalisé (en vert) au niveau des intensités avant seuil, entre les pics liés à BO_3 et à BO_4 et aux intensités situées après 210 eV.

La soustraction de la ligne de base au spectre normalisé dans AHTENA nous donne un spectre final (en noir) à partir duquel les proportions de BO_3 et BO_4 peuvent être déterminées. En suivant la méthode Fleet et Muthupari [1999], nous pouvons quantifier la proportion de BO_3 et BO_4 dans les verres étudiés en réalisant le rapport d'aire suivant :

$$\%BO_3 = \text{aire (pic A)} / \text{aire totale (pic B + 14.6eV).} \qquad (\mathbf{2.12})$$

2.5.3 La spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer

a) Généralités

Nous avons vu que la région XANES fournit des informations sur l'environnement local de l'atome absorbeur et sur sa structure électronique. D'après les règles de sélection atomique, au seuil K des éléments de transition, la première transition électronique autorisée est 1s→ 4p. Celle-ci fournit la grande discontinuité dans le spectre XANES, appelée raie blanche (**Fig. 2.19**).

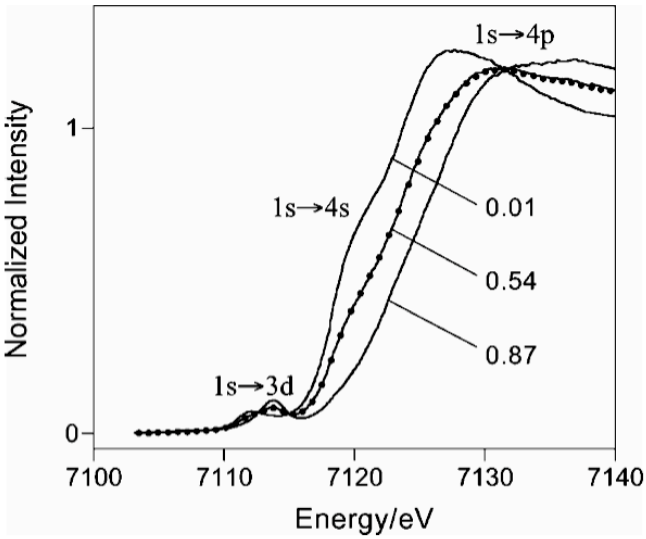


***Figure 2.19**: Spectres XANES au seuil K du fer pour un verre d'aluminosilicate de calcium, magnésium et fer de rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ suivants : 0.01, 0.54 et 0.87. [Berry et al., 2003b]*

Les transitions dipolaires 1s → 3d, responsables du prépic, sont théoriquement interdites dans l'atome isolé. Dans les oxydes ou silicates, du fait des liaisons chimiques entre l'élément de transition et l'oxygène, les orbitales atomiques de l'absorbeur construisent avec celles des atomes d'oxygène environnants des orbitales moléculaires. Ces recouvrements d'orbitales donnent naissance à des maxima avant le seuil d'absorption. L'énergie des transitions et leur intensité se trouvent modifiées par le changement de symétrie lié à la présence des atomes d'oxygènes voisins.

Dans le cas du fer, nous retrouvons les trois zones du spectre d'absorption identifiées comme représentant différentes transitions vers des états liés [Calas et Petiau, 1983; Waychunas et al. 1983; Berry et al. 2003b] (**Fig. 2.19**) :

- 1s → 3d (prépic) entre 7110 et 7115 eV;
- 1s → 4s (épaulement du seuil) entre 7118 et 7124 eV ;
- 1s → 4p (sommet du seuil) entre 7125 et 7135 eV.

b) États d'oxydation du fer

Toutes les transitions électroniques (prépic et seuil d'absorption) sont déplacées vers les plus hautes énergies par l'oxydation de l'élément absorbeur [Briois, 2000]. A géométrie constante, la position du prépic est un indicateur relativement fiable de l'état de la valence de

l'atome absorbeur. Différents auteurs ont établi ce phénomène pour caractériser le degré d'oxydation et l'environnement local des métaux de transition : titane par Farges [1997], soufre par Métrich et al. [2002, 2009] et Wilke et al. [2008], chrome par Berry et O'Neill [2004] et Berry et al. [2006].

Pour le fer, Wilke et al. [2001], ou encore Berry et al. [2003b] ont vérifié que l'augmentation du rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ entraînait un déplacement de la position du prépic et de la raie blanche vers les hautes énergies (**Fig. 2.19**). De plus, les prépics caractéristiques du Fe^{2+} et du Fe^{3+}, quelle que soit la coordinence de ces cations, sont situés à des énergies constantes, respectivement autour de 7112.5 eV et 7114 eV. Les deux pics du fer ferreux et ferrique se chevauchent de telle façon qu'un mélange des deux états de valence conduit à deux pics dont les intensités varient comme une fonction de leurs proportions relatives [Bonnin-Mosbah et al., 2001] (**Figs. 2.19 et 2.20**).

Les dispositifs expérimentaux des lignes de lumière que nous avons utilisés possèdent des résolutions en énergie supérieures à 0.5 eV (écart entre les prépics extrêmes) et nous ont permis de caractériser les changements rédox dans nos échantillons.

c) Coordinence du fer et symétrie de son site

Lorsque l'atome absorbeur est dans un environnement centrosymétrique (octaédrique), le prépic est beaucoup moins intense que dans un environnement non centrosymétrique (tétraédrique) [Calas et Petiau, 1983; Briois et al., 2000]. Dans le cas du fer, on a vérifié expérimentalement qu'une intensité plus grande du prépic traduit des sites tétraédriques et une intensité plus faible des sites octaédriques [Waychunas et al. 1983; Wilke et al. 2001; Berry et al. 2003b].

Notons également que l'effet de la symétrie se traduit sur les transitions liées au seuil d'absorption (1s → 4p). L'évolution du seuil est contraire à celle du prépic. Plus l'environnement est centrosymétrique, plus l'intensité du seuil est importante [Briois et al., 2000; Wilke et al., 2004].

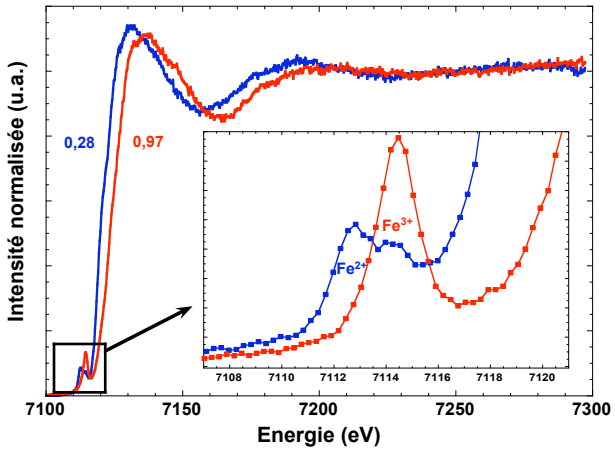


Figure 2.20 *: Variation des positions du prépic et du seuil en fonction de l'état rédox du fer pour la composition NS2F5 d'états rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 0,28 et 0,97.*

d) Méthodes de détermination de l'état rédox et de la coordinence du fer

À partir de ces observations, de nombreuses études ont montré qu'il est possible de déterminer quantitativement le rapport rédox et la coordinence du fer dans les minéraux et les verres de silicates, respectivement à partir de la position et de l'intensité des prépics XANES.

Une relation linéaire entre la position en énergie du prépic et l'état d'oxydation a été établie dans des minéraux fayalite, magnétite, hématite, olivines, micas et granites [Bajt et al., 1994 ; Dyar et al. 2001]. Cette première calibration présente le défaut de ne concerner que des minéraux où le fer, aussi bien Fe^{2+} que Fe^{3+}, se trouve dans des environnements octaédriques.

Une autre méthode, élaborée par Bonnin-Mosbah et al. [2001], consiste à calculer le rapport rédox à partir du rapport entre l'aire du pic Fe^{3+} et la somme des aires des deux pics (**Fig. 2.20**). Cette calibration a été réalisée sur des verres d'état rédox connus afin de déterminer l'état rédox du fer d'inclusions de verres volcaniques dans des cristaux d'olivines.

Une méthode simple semblable à la précédente pour déterminer l'état rédox du fer consiste en la réalisation de combinaisons linéaires de prépics extrêmes de minéraux de référence, caractéristiques des deux valences du fer [Galoisy et al., 2001].

Néanmoins la précision liée aux deux dernières méthodes citées est affectée par les différences de coordinence entre les composés de référence et l'échantillon sondé.

Berry et al. [2003b] ont établi des méthodes de détermination du rapport rédox liées aux variations de position et d'intensité des prépics, et aussi du seuil d'absorption. La comparaison des diverses calibrations faites par Berry et al. [2003b] met en évidence que les méthodes liées à la position des prépics ou des seuils sont légèrement plus précises que celles basées sur l'intensité car elles s'affranchissent des perturbations dues aux changements de coordinence.

Pour adapter l'emploi de la spectroscopie XANES au seuil K du fer à la double détermination de l'état rédox et de la coordinence pour des compositions complexes, Wilke et al. [2001] ont étudié de nombreux minéraux de silicate où cet élément se trouve dans des coordinences variées. Ils ont établi des courbes de calibration qui permettent de déterminer le rapport rédox et la coordinence du fer d'échantillons en fonction de la position du centroïde du prépic et de son intensité (**Fig. 2.21**).

Le modèle de Wilke a été établi à partir de minéraux et adapté à des verres basaltiques et sodiques par comparaison avec des résultats de spectroscopie Mössbauer [Wilke et al., 2004; 2007]. L'influence de la composition des silicates vitreux ne semble pas être trop importante.

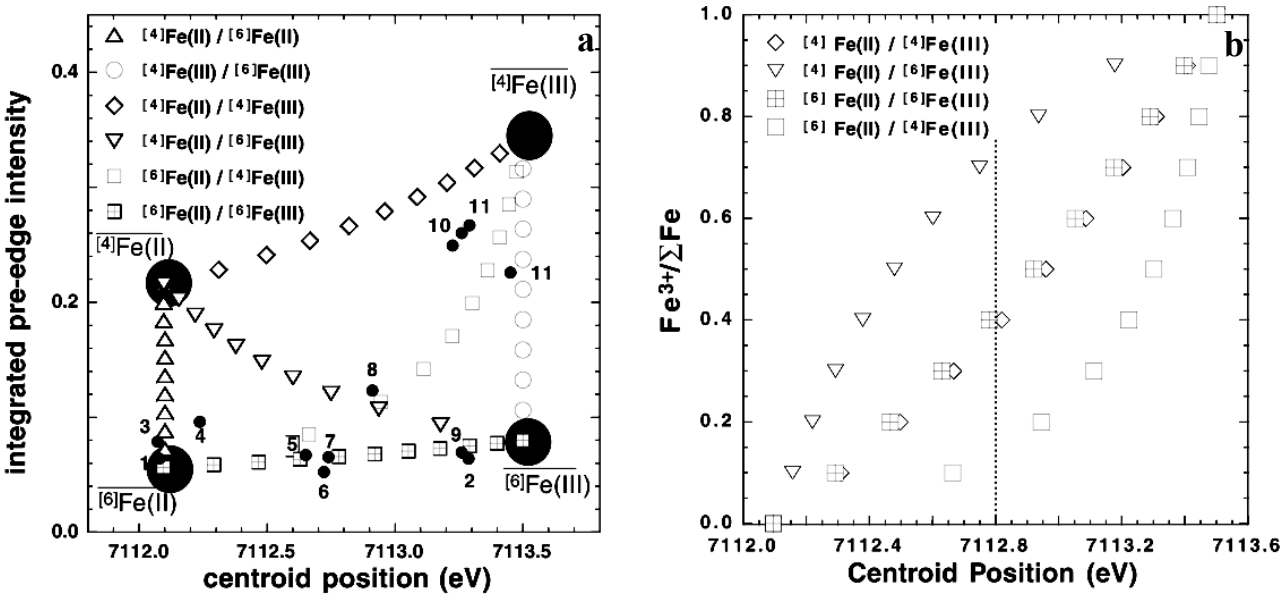


Figure 2.21 *: Modèle de Wilke et al. [2001]. a) Courbes représentant l'évolution de l'intensité intégrée en fonction du centroïde du prépic illustrant les variations de coordinence des diverses valences du fer, les ronds noirs correspondent aux compositions qu'ils ont étudiées : 1 humite, 2 : rhodonite n°1, 3 : rhodonite n°2, 4 : dumortierite, 5 : potassian kaersutite, 6 : karesutite, 7 : vesuvianite n°1, 8 : vesuvianite n°2 , 9 : franklinite, 10 mangetite, 11 : labradorite, 12 : maghemite. b) Evolution du rapport redox en fonction du centroïde suivant les coordinences possibles des valences du fer.*

Au cours de nos travaux, nous avons constaté cependant que le modèle de Wilke ne convenait pas parfaitement. Les positions des prépics XANES au seuil K du fer de nos échantillons sont plus élevées de 0.92 eV par rapport à celles de Wilke et al., alors que les aires des prépics sont plus grandes d'environ 0.1 u.a. (unités arbitraires). Cette différence a pour origine notre méthode de traitement des spectres qui n'est pas identique à Wilke et al. [2001]. C'est pourquoi, conjointement à l'étude des réactions d'oxydoréduction dans les alumino-borosilicates fondus, nous avons réalisé une série d'expériences d'absorption des rayons X au seuil K du fer sur des minéraux ferreux et ferriques possédant différentes coordinences pour Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le but d'adapter la calibration de Wilke et al. [2001] à notre étude.

Nous décrirons donc brièvement les différentes lignes de lumière sur lesquelles nous nous sommes rendus et l'intérêt de l'utilisation de ces lignes. Nous décrirons aussi le traitement des spectres XANES au seuil K du fer qui nous permet de déterminer l'état rédox des échantillons étudiés.

e) Fe-K edge XANES, lignes de lumières utilisées et applications

Les caractéristiques des lignes de lumières utilisées sont répertoriées dans le **tableau 2.5** ci-après. En fonction de celles-ci, nous avons privilégié deux types d'expérience :

- étude des cinétiques d'oxydoréduction,
- calibration de la spectroscopie XANES au seuil K du fer avec des références minérales.

De part leur faible temps d'acquisition, les lignes dispersives (ID24 de l'ESRF et ODE de SOLEIL) sont particulièrement adaptées à l'étude des cinétiques d'oxydoréduction. Pour ces lignes, le faisceau, focalisé horizontalement et verticalement par une série de deux miroirs, rencontre le polychromateur courbé. Ce dernier induit une réflexion du faisceau incident avec une variation de l'angle sur toute la largeur du faisceau. Ce mode dispersif possède donc un faisceau convergent qui possède une gamme d'énergie particulière variant selon sa largeur (définie par les optiques de la ligne et notamment le type de cristal du polychromateur). La partie transmise du faisceau est analysée par un détecteur CCD (1242*64 pixels). Le mode « dispersif » et le détecteur CCD permettent de sonder toute la gamme d'énergie (7080 – 7220 eV pour ID24, 7090-7230 eV pour ODE) en quelques ms pour une taille de faisceau de 20 μm^2. L'acquisition d'un spectre, nécessitant plusieurs scans, est réalisée en 1 s en moyenne. La résolution en énergie du faisceau a été optimisée par l'utilisation d'un monochromateur Si (311).

Les expériences sur la ligne ODE ont été effectuées avec l'aide de François Baudelet, Alberta Congeduti et Quingyu Kong, celles sur ID24 avec Angela Trapananti, Giuliana Aquilanti et Sakura Pascarelli.

***Tableau 2.5** : Caractéristiques des lignes de lumières, t_f, t_{acq} et R_s correspondent respectivement à la taille du faisceau, au temps d'acquisition minimal et à la résolution spectrale maximale.*

Synchrotron	Ligne	Caractéristique	Mono-cristal	Détection	t_f (μm^2)	t_{acq}	R_s (eV)	Applications
SOLEIL	**ODE**	Mode « dispersif »	Si(311)	$I_{transmis}$	~ 20	< 1s	0,02	Cinétiques rédox
ESRF	**ID24**	Mode « dispersif »	Si(311)	$I_{transmis}$	~ 20	< 1s	0,02	Cinétiques rédox
	FAME (BM30B)	Quick EXAFS XANES/EXAFS	Si(220)	$I_{transmis}$ et $I_{fluorescence}$	~ 200	~ 75s 1-3h	~ 0,3	Cinétiques rédox Références minérales
ELETTRA	**XAFS**	XANES/EXAFS	Si(220)	$I_{transmis}$	~ 200	1-3h	~ 0,2	Références minérales

Pour les lignes FAME (BM30B) et XAFS, les intensités incidentes et transmises sont usuellement mesurées par des chambres à ionisation contenant un gaz excité lors de la transmission du faisceau. L'utilisation de monocristaux Si(220) permet un bon compromis entre la résolution en énergie et le flux de photons disponibles.

La ligne FAME (BM30B) dispose également d'un dispositif permettant d'analyser l'échantillon en fluorescence en le plaçant à 35° du détecteur. Nous avons vu au paragraphe 2.5.1 que pour les lignes classiques, le spectre est acquis grâce au déplacement du monochromateur pour sonder la gamme d'énergie désirée.

Sur la ligne FAME le spectre est enregistré en transmission et en fluorescence entre :

- 7050 et 7300 eV avec un pas maximum de 0,3 eV en 75 s environ en utilisant le dispositif QEXAFS [Proux et al., 2005],

- 7050 et 8100 eV avec un pas maximum de 0.3 eV pour les spectres de références minérales ou des verres de références en mode EXAFS classique.

Nous avons vérifié que les spectres obtenus en transmission étaient identiques à ceux obtenus en fluorescence. En fluorescence, le faisceau pénètre de 200 μm et 40 μm dans l'échantillon respectivement avant et après le seuil [Hazemann, 2007]. Il traverse et sonde donc une quantité importante d'échantillon, et ceci d'autant plus avant le seuil, region du spectre XANES qui nous intéresse particulièrement. Les compositions étant homogènes, les séries de mesures en fluorescence peuvent être comparées à celles menées en transmission.

Sur la ligne XAFS, le spectre est enregistré entre 6850 et 8000 eV avec un pas maximum de 0,2 eV.

Les expériences sur la ligne FAME ont été effectuées avec l'aide de Denis Testemale, Olivier Proux et Jean-Louis Hazemann, celles sur XAFS avec l'aide de Luca Olivi et Andrea Cognigni.

Au cours de chaque campagne d'expériences, des spectres sur des échantillons vitreux de références (état rédox connus) sont enregistrés afin de vérifier la cohérence des résultats issus des différentes lignes de lumières.

f) Traitement des spectres XANES au seuil K du fer

Pour comparer nos résultats issus des différentes campagnes de mesures (différentes lignes et expériences successives sur une même ligne), un protocole de traitement identique doit être appliqué à tous les spectres. Pour étudier l'état rédox et la coordinence du fer dans nos échantillons, nous avons choisi de nous intéresser particulièrement au prépic des spectres XANES [Magnien et al., 2004]. La majorité des interprétations sera basée sur l'analyse de cette région. L'évolution de la position et de l'intensité du seuil pourra être étudiée de façon complémentaire mais non systématique.

f1) Calibration

Selon l'utilisation de dispositifs expérimentaux dits « monochromatique » ou « dispersif », les données peuvent être acquises sous différentes formes. Le mode monochromatique donnera directement un spectre d'intensité I en fonction de l'énergie E (I=f(E)), alors que le mode dispersif donnera un spectre d'intensité I en fonction de pixels. Dans ce cas, la transformation de pixels en énergie est nécessaire. Le spectre d'un composé de référence, une feuille de fer métallique, est enregistré sur les lignes dispersives et est comparé avec celui d'une feuille de fer réalisé sur une ligne classique. Après normalisation, les spectres expérimentaux des feuilles de fer métallique sont positionnés en énergie afin que le premier

point d'inflexion soit à 7112 eV en théorie [Ruffoni et Pettifer, 2006] (**Fig. 2.22**). Pour réaliser la calibration des données obtenues sur les lignes dispersives, nous avons utilisé le logiciel DXAS Calibration® qui permet, à l'aide de transformations polynomiales, de superposer les spectres expérimentaux et le spectre de référence du fer calibré en énergie. Les positions des divers extrema doivent être identiques entre la courbe de référence et le spectre expérimental du fer (**Fig. 2.22**).

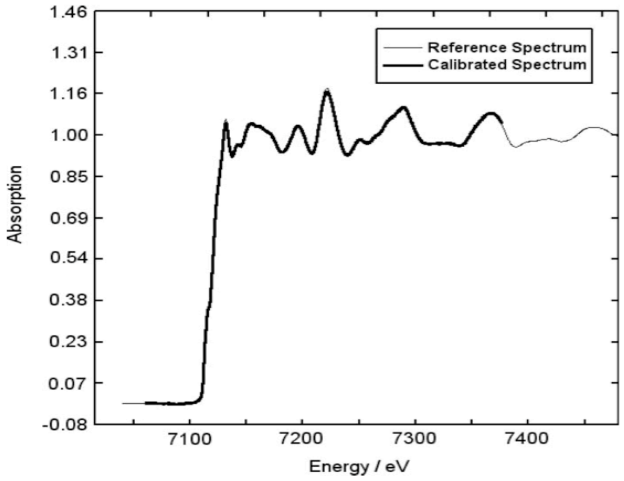


***Figure 2.22** : Calibration en énergie des spectres expérimentaux XANES au seuil K du fer d'une feuille de fer avec celui de référence. [Ruffoni et Pettifer, 2006].*

Ce protocole de calibration est appliqué pour chaque spectre de fer métallique enregistré au cours des campagnes d'expériences. Des spectres XANES de feuilles de fer métallique sont par ailleurs acquis régulièrement au cours du temps pour vérifier que les réglages fins de la ligne, et en particulier la focalisation, ne varient pas au cours du temps. Une fois les réglages définitifs de la ligne effectués, la calibration en énergie pour chaque ligne (ODE et ID24) est restée constante.

Sur les lignes classiques, dites monochromatiques, nous avons aussi vérifié la calibration du monochromateur en réalisant des spectres de feuille de fer métallique.

Dans le cadre du modèle de Wilke, le premier point d'inflexion du spectre de la feuille de fer a été fixé à une valeur de 7111,08 eV. Cette dernière valeur a été déterminée en référence à la calibration d'une feuille de cuivre métallique de premier point d'inflexion à 8983,32 eV [Wilke et al., 2001] et ne correspond pas à la valeur de 7112 eV habituellement utilisée pour la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer [Ruffoni et Petitfer, 2006]. Cette méthode de calibration explique la différence de 0.92 eV observée entre les positions des centroïdes de nos échantillons et celles déterminées par le modèle de Wilke et al.[2001].

Une fois l'étape de calibration effectuée, il faut normaliser les spectres. La normalisation des spectres XANES au seuil K du fer s'effectue soit à l'aide du programme Xafs® [Winterer, 1997] soit à l'aide du programme ATHENA [Ravel et Newville, 2005]. La partie avant seuil (7050-7090 eV) est modélisée par une fonction victorienne. La soustraction de cette fonction au

spectre expérimental permet de positionner la zone avant seuil à une absorbance nulle et corrige l'horizontalité du spectre (**Figs 2.23b,c**).

Il est aussi possible de « redresser » la zone après seuil (7200-7300 eV) en utilisant une fonction de type arc-tangente ou une fonction erreur, afin que le coefficient d'absorption moyen après seuil soit égal à 1 (**Fig. 2.23b**).

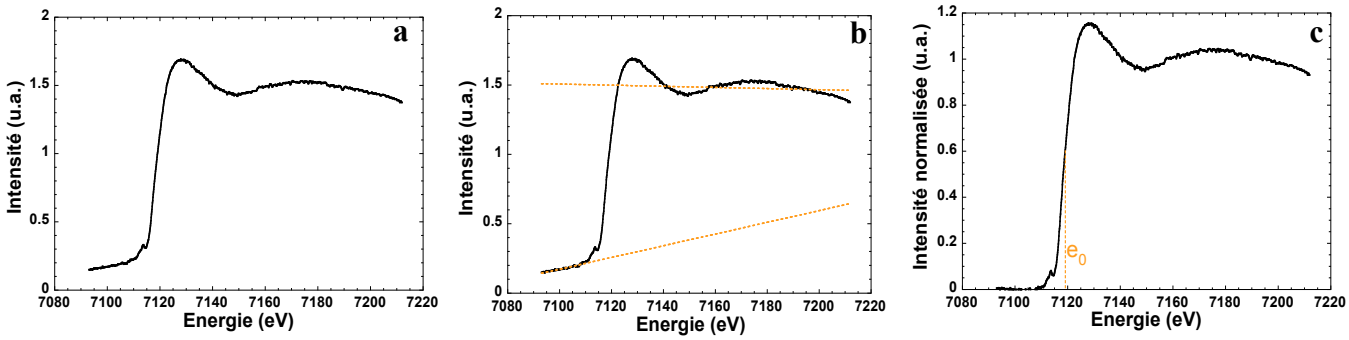


Figure 2.23 *: Normalisation d'un spectre XANES au seuil K du fer avec le logiciel Xafs® (**a**) spectre brut, (**b**) spectre brut et modélisation de la région pré-seuil et post-seuil, (**c**) spectre normalisé.*

Les deux logiciels donnent des résultats comparables avec cependant deux légères différences :

- Avec le logiciel Xafs®, la détermination de l'abscisse du premier point d'inflexion e_0 de la raie blanche se fait par les étapes successives de lissage des données, calcul de la dérivée seconde du spectre et détermination par interpolation de l'abscisse où la dérivée s'annule. Le logiciel ATHENA détermine l'abscisse de e_0 en prenant le point des données expérimentales le plus proche de l'annulation de la dérivée seconde. La détermination de l'abscisse du premier point d'inflexion de la raie blanche, e_0, nécessaire à la suite du traitement des données, est donc plus précise avec Xafs®.
- Le code de programmation IFEFFIT du logiciel ATHENA est difficilement modifiable. Dans le but d'automatiser le traitement des spectres XANES au seuil K du fer réalisés pour le suivi cinétique des réactions d'oxydoréduction, nous avons choisi de travailler principalement avec le logiciel Xafs®. En revanche, l'interface d'ATHENA, beaucoup plus conviviale et pratique d'utilisation, nous a fait utiliser ce logiciel pour la normalisation de spectres au cas par cas, par exemple pour le traitement des spectres des références minérales et des échantillons vitreux de référence.

f2) Extraction et déconvolution du prépic

Nous nous intéressons particulièrement à la région du prépic et notamment aux contributions de Fe^{2+} et Fe^{3+} qui le composent. C'est pourquoi, après avoir normalisé les spectres, nous déconvoluons le prépic en deux composantes. Il faut dans un premier temps extraire le prépic du spectre XANES en soustrayant une ligne base. Une attention particulière doit être portée à la fonction mathématique employée pour rendre compte de la ligne de base. En

effet, celle-ci va influencer les paramètres tirés de la déconvolution du prépic (centroïde et aire). Différentes méthodes ont été proposées dans la littérature pour la soustraction de la ligne de base pour le pré-pic :

- Bajt et al. [1994] ont employé des polynômes du second ordre,
- Galoisy et al. [2001] ont utilisé une fonction arc-tangente,
- Wilke et al. [2001] ont modélisé la ligne de base par une fonction de type spline cubique,
- et Farges et al. [2004] ont utilisé une fonction paramétrée constituée de deux lorentziennes.

Ces derniers ont discuté le choix de la méthode en soulignant le problème de la soustraction de ligne de base pour la détermination du rapport rédox et de la coordinence du fer dans des silicates vitreux à partir de l'étude du prépic. Après avoir écarté les méthodes utilisant une fonction arc-tangente et spline cubique, ils ont finalement opté pour une fonction paramétrée constituée de deux lorentziennes, méthode donnant les meilleurs ajustements et étant la moins sensible au bruit de fond des données.

De plus, en fonction du choix des points de contrainte par lesquels la fonction « ligne de base » doit passer, ces différentes méthodes d'extraction du prépic entraînent des variations dans l'intensité des contributions de Fe^{2+} et Fe^{3+} extraites. En effet, la position de la raie blanche diffère en fonction de l'état rédox. Pour les échantillons les plus réduits, le domaine d'énergie entre le prépic et la raie blanche est très petit (**Fig. 2.24a**), contrairement à celui des échantillons oxydés (**Fig. 2.24b**).

En conclusion de ces différents travaux, il ressort que l'important est de choisir une méthode d'ajustement de ligne de base et de s'y conformer tout au long de l'étude pour pouvoir comparer fiablement les résultats entre eux.

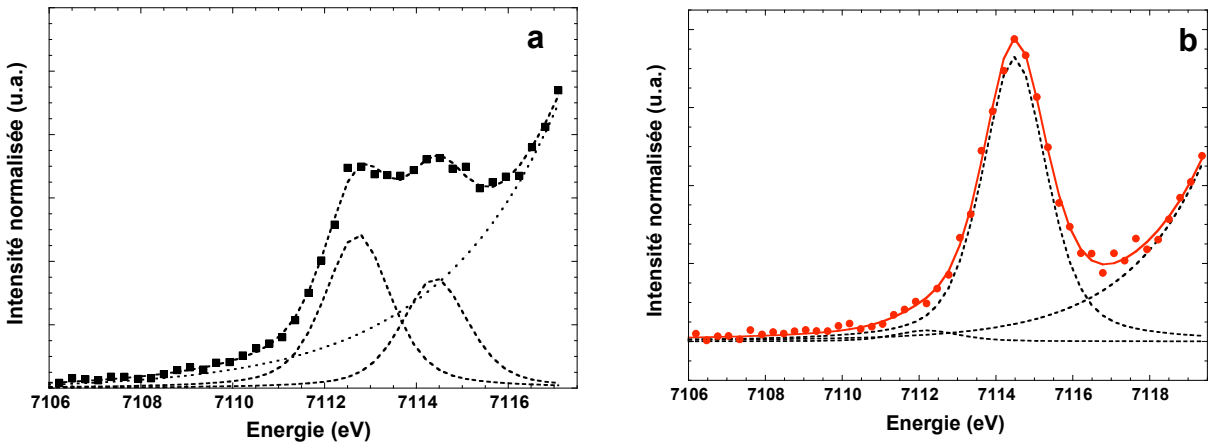


***Figure 2.24**: Prépics de spectres XANES au seuil K du fer pour un silicate vitreux à température ambiante pour un échantillon de rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (**a**) = 0,28 ; (**b**)=0,92. Sont représentés en pointillés la ligne de base, les pics correspondant aux contributions Fe^{2+} et Fe^{3+} et le spectre ajusté.*

Dans les méthodes citées ci-avant, seule celle de Farges et al. [2004] est vraiment détaillée et précise le domaine d'énergie sur lequel les ajustements de ligne de base ont été effectués, i.e. 7100-7200eV, sans préciser toutefois, les points d'ancrage des fonctions « lignes de base ». Après avoir testé les différentes méthodes d'extraction du prépic présentées, nous avons préféré en définir une nouvelle pour deux raisons :

- les précédentes études du prépic XANES au seuil K du fer ne sont pas suffisamment documentées pour que nous parvenions à un résultat comparable à ces études avec nos données,
- mais surtout, dans l'optique du suivi cinétique au cours du temps de l'état rédox de nos échantillons, il nous faut choisir une méthode « dynamique » qui prend en compte l'évolution de l'énergie du seuil avec l'état rédox.

Pour interpoler la ligne de base sur plusieurs eV avant et après le prépic, nous avons alors choisi une fonction exponentielle paramétrée qui tient compte de l'évolution du premier point d'inflexion de la raie blanche e_0. Cette fonction ajustée typiquement entre 7090-7015 eV et 7118-7122 eV est de la forme :

$$y = a \times e^{b(x-e_0)}, \qquad (\mathbf{2.13})$$

où a et b sont deux paramètres ajustables, et e_0 est le point d'inflexion de la raie blanche au seuil K du fer déterminé par le logiciel Xafs®.

L'utilisation d'une telle fonction explique aussi les différences observées entre nos résultats et ceux du modèle de Wilke et al. [2001].

f3) Déconvolution du prépic

En spectroscopie d'absorption, une raie représente l'énergie de transition entre deux niveaux électroniques. Les transitions électroniques devraient donc être représentées dans le spectre par une bande d'énergie indéfiniment mince (signal monochromatique). Dans les faits, cette raie a une certaine largeur et peut être modélisée par une fonction lorentzienne. Cependant la résolution en énergie des prépics est influencée à la fois par la résolution instrumentale de la ligne mais également par la largeur intrinsèque du niveau de cœur liée à la durée de vie du trou créé au cours du processus d'absorption. C'est pourquoi les fonctions pseudo-Voigt sont souvent utilisées pour modéliser les prépics au seuil K du fer. La contribution lorentzienne est liée à la largeur intrinsèque du niveau de cœur au seuil K du fer et la contribution gaussienne à la résolution instrumentale (taille du faisceau, type de monochromateur) [Farges et al., 2004].

Les pré-pics ainsi extraits ont été déconvolués à l'aide de deux contributions pseudo-Voigt (**Figs. 2.24a,b**). La méthode complète est la suivante: les soustractions de la ligne de base et les déconvolutions en deux pics sont mises en œuvre à l'aide du logiciel Scilab® et les

fonctions Funfit et Sciu développées et implémentées dans Scilab® par Jacques Roux (Physique des minéraux et magmas, IPGP).

Une fonction pseudo-Voigt pV est une combinaison linéaire (coefficient η compris entre 0 et 1) d'une gaussienne et d'une lorentzienne de même largeur à mi-hauteur :

$$pV(x) = \eta\, L(x) + (1-\eta)\, G(x). \qquad (\mathbf{2.14})$$

La gaussienne est donnée par :

$$G(x) = \exp\left[-\ln(2).\left(\frac{x - x_0}{w}\right)^2\right], \qquad (\mathbf{2.15})$$

et la lorentzienne par :

$$L(x) = \frac{1}{1 + \left(\frac{x - x_0}{w}\right)^2}, \qquad (\mathbf{2.16})$$

où x_0 est le centre du pic, w sa largeur à mi-hauteur et η le facteur de mélange gaussien-lorentzien, compris entre 0 et 1.

Dans toutes nos expériences, la valeur du coefficient ajustable η est proche de 0.75. Ceci est en accord avec les résultats de Wilke et al. [2001] qui considèrent que ce coefficient doit être au minimum égal à 0.5 pour assurer une bonne convergence. Aussi, la largeur à mi-hauteur des pseudo-Voigts est couramment égale à environ 1.5 eV [Galoisy et al., 2001 ; Wilke et al., 2001], ce que nous avons vérifié. Cette valeur est issue de la convolution de la largeur naturelle des transitions électroniques 1s→3d par la résolution instrumentale. Pour tous les échantillons étudiés, les positions des contributions Fe^{2+} et Fe^{3+} des prépics sont invariantes et se situent à 7112.90 ± 0.05 eV pour Fe^{2+} et 7114.40 ± 0.05 eV pour Fe^{3+}. Ceci est conforme au fait que ces contributions sont attribuées à des transitions électroniques d'énergies particulières.

f4) Détermination du rapport rédox et de la coordinence du fer

La déconvolution du prépic fournit donc la hauteur normalisée, la position, la largeur à mi-hauteur et l'aire de chaque contribution. L'intensité intégrée I_i, qui représente la somme des aires des contributions, et le centroïde C, le barycentre des positions des contributions, sont calculés à partir de ces paramètres.

Nous avons alors redéfini les bornes du diagramme de Wilke pour notre étude en réalisant une série de spectres EXAFS sur des minéraux de silicates de fer (**Figs 2.25a,b**) avec des environnements Fe^{2+} et Fe^{3+} bien connus (**Tableau 2.6**).

Tableau 2.6 *: Coordinence du fer (CN) dans ces minéraux ferreux et ferrique. Centroïde C du prépic (eV) et intensité intégrée I_i de ce prépic en unités arbitraires déterminés par le traitement des spectres XANES au seuil K du fer enregistrés sur les lignes de lumière indiquées.*

Minéraux	Compositions	*CN*	Références	Lignes	*C* (eV)	I_i (u.a.)
Minéraux ferreux						
gillespite	$BaFeSi_4O_{10}$	4	Pabst [1959]	XAFS	7112.98	0.3015
grandidierite	$(Mg,Fe)Al_3(BO_4)(SiO_4)O$	5	Farges [2001]; Dzikowski et al. [2007]	XAFS	7112.94	0.2080
kirschsteinite	$(Ca,Fe)SiO_4$	6	-	FAME+XAFS	7112.97	0.1329
hedenbergite	$CaFeSi_2O_6$	6	Cameron et al. [1973];	XAFS	7112.94	0.1113
Minéraux ferriques						
orthoclase	$Fe:KAlSi_3O_8$	4	Faye [1969]; White et al., [1986];	FAME + LUCIA	7114.45	0.5285
yoderite	$(Mg,Al,Fe)_8Si_4(O,OH)2O$	5	Higgins et al. [1982]	FAME	7114.42	0.3202
hématite	α-Fe_2O_3	6	Wilke et al. [2001]	FAME + XAFS	7114.35	0.1831
épidote	$Ca_2(Fe,Al)3(SiO_4)3(OH)$	6	Wilke et al. [2001]	XAFS	7114.40	0.1491

Les analyses chimiques de ces minéraux sont répertoriées dans le tableau 2.4. À des fins de vérification, nous avons, en outre, comparé les spectres Raman des minéraux avec ceux de la base de données RUFF (Annexe 4).

Les spectres EXAFS au seuil K du fer des minéraux ont été enregistrés en transmission (paragraphe 2.5.1) sur les lignes FAME et XAFS principalement.

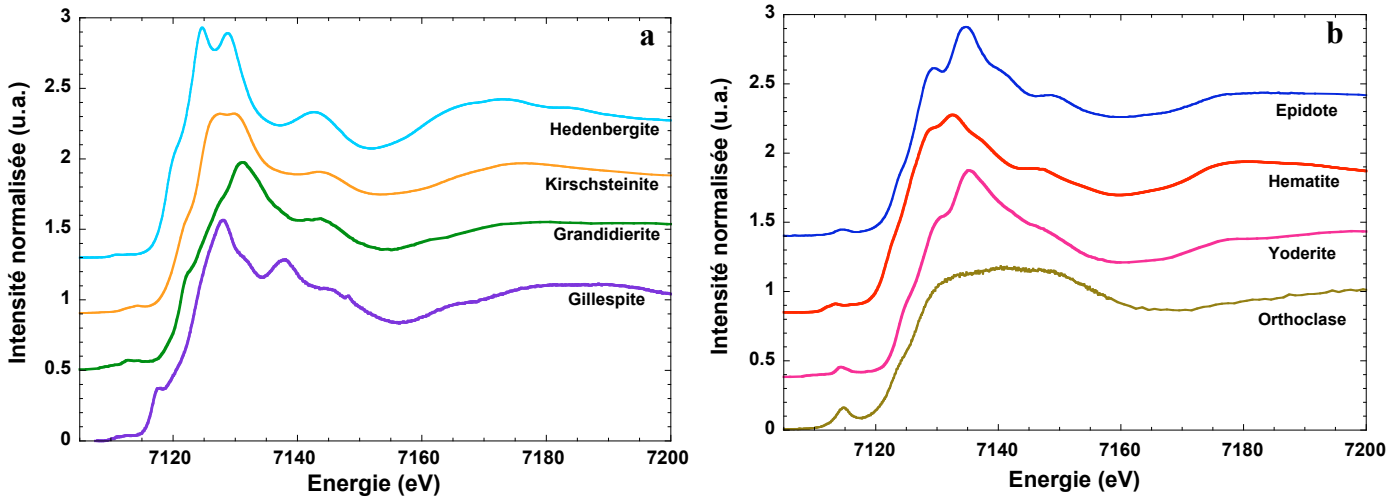


Figure 2.25*: Spectres XANES au seuil K du fer des minéraux ayant permis la redéfinition des bornes du modèle de Wilke et al. [2001], a) Minéraux ferreux, b) Minéraux ferriques*

La concentration en fer de l'orthoclase ferrique étant très faible (quelques ppm) son spectre a été enregistré une première fois sur la ligne FAME en fluorescence. Ce spectre présentait un fort rapport signal sur bruit, c'est pourquoi il a été enregistré une nouvelle fois en fluorescence sur la ligne LUCIA du synchrotron SOLEIL grâce à Pierre Lagarde et Anne Marie

Flank (responsables de la ligne). Les **figures 2.25a,b** montrent la partie XANES (utile à notre démarche) du spectre EXAFS des minéraux.

Nous avons reporté sur le diagramme de Wilke les centroïdes et intensités des prépics des minéraux étudiés (**Fig. 2.26**). Nous retrouvons le décalage linéaire d'environ 0.92 eV entre les centroïdes déterminés par Wilke et al. et les nôtres, correspondant à la différence dans le processus de calibration des spectres en énergie décrit ci avant. Nous aurions pu conserver le modèle de Wilke pour analyser nos données en décalant tous nos spectres de 0.92 eV et déterminer ainsi le rapport rédox de nos échantillons.

Cependant, l'aire des prépics (intensité intégrée) renseigne sur la coordinence du fer. Or, les aires que nous observons sont différentes de celle de Wilke et al.. De plus cette différence n'est pas linéaire. Pour les minéraux ferreux, les aires que nous observons sont plus grandes d'environ 0.06 u.a. pour le fer ferreux en coordinence 6 ($^{[6]}Fe^{2+}$) et diminuent quand coordinence diminue. Pour les minéraux ferriques, les aires que nous observons sont plus grandes de 0.08 u.a. pour le fer ferrique en coordinence 6 ($^{[6]}Fe^{3+}$) et augmentent quand la coordinence augmente. C'est pourquoi nous avons préféré modifier le modèle existant (**Figs 2.26 et 2.27**) afin de pouvoir déduire de nos données la coordinence du fer de façon précise.

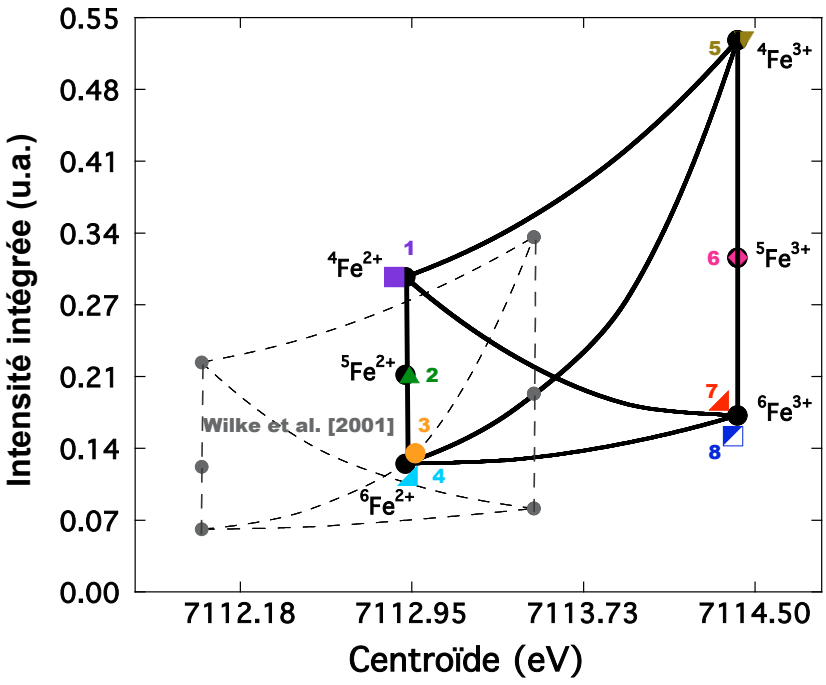


***Figure 2.26**: En gris et pointillés : diagramme de Wilke et al. [2001] modifié avec nos données (traits noirs) avec les minéraux 1 : gillepsite, 2 : grandidierite, 3 : kirscheinite, 4 : hedenbergite, 5 : orthoclase, 6 : yoderite, 7 : hématite, 8 : épidote.*

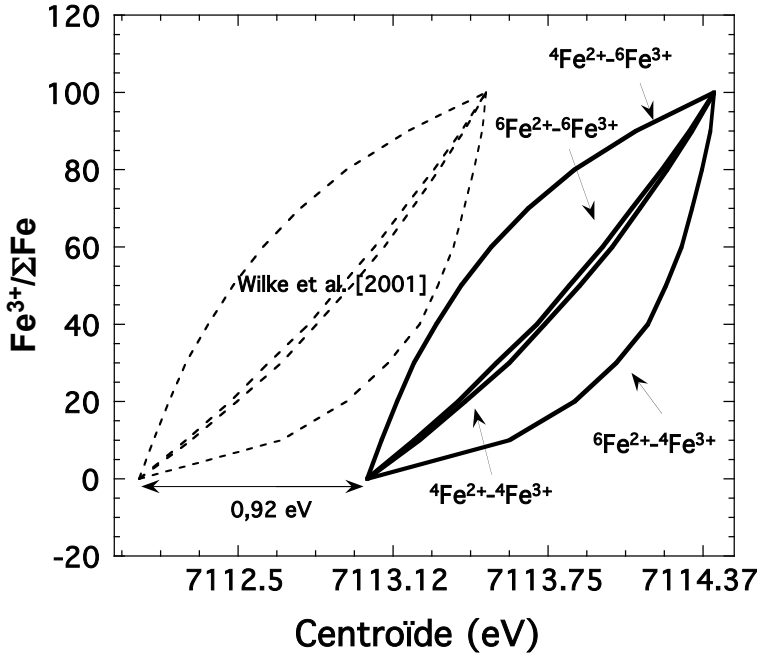


***Figure 2.27**: Détermination du rapport rédox à partir du diagramme de Wilke et al. [2001] modifié avec le décalage d'environ 0.92 eV inhérent à la calibration des spectres XANES au seuil K du fer.*

Le traitement décrit précédemment est celui utilisé pour la totalité des spectres enregistrés. À partir des deux paramètres (intensité et centroïde) déterminés pour chaque spectre XANES au seuil K du fer réalisé sur nos échantillons et des **figures 2.26 et 2.27**, il est alors possible de déterminer la coordinence du fer et son état rédox. Dans la suite de notre étude, nous utiliserons les diagrammes et courbes de calibration modifiés à partir de Wilke et al. [2001]. Cependant, comme la modification ne consiste qu'en un ajustement des bornes du diagramme avec nos données, nous continuerons à nommer ces outils mis en place par le terme de diagramme de Wilke.

2.6 La spectroscopie Raman

De nombreuses études Raman ont été menées sur les silicates vitreux. Elles ont permis de déterminer la procédure de traitement des spectres [Mysen et al. 1982], de déterminer la structure de différents verres d'alumino-borosilicates alcalins et alcalino-terreux [aluminosilicates : Mysen et al., 1981; Mc. Millan et al. 1982; Mc Millan, 1984; borosilicates : Bunker et al., 1990; Lenoir et al., 2008; Manara et al. 2009] ainsi que sur des verres contenant du fer [Mysen et al, 1980a, 1984, 1985; Wang et al., 1995, Mysen, 2006; Magnien et al., 2006; Di Muro et al., 2008].

2.6.1 Principe

La spectroscopie Raman est une spectroscopie vibrationnelle découverte par Sir Raman en 1928, qui obtint le prix Nobel en 1930 pour ce travail.

La matière peut être décrite comme un arrangement d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Chaque liaison peut être considérée en première approximation comme un oscillateur harmonique. Si une molécule comporte N atomes, son état vibrationnel sera déterminé par la connaissance des trois coordonnées spatiales de chaque atome. La résolution des équations de mouvements donne 3N mouvements pour lesquels tous les atomes vibrent en phase à la même fréquence. Ce sont les modes normaux. Parmi ces 3N modes normaux, 6 sont nuls et correspondent aux mouvements de rotation et de translation d'ensemble de la molécule.

Quand on soumet un échantillon à une onde électromagnétique monochromatique de fréquence ν_0, la majeure partie du faisceau incident est soit réfléchie sur la surface de l'échantillon soit transmise (**Fig. 2.28**). Une petite partie de la lumière, environ 10^{-3} de l'intensité incidente, est diffusée (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique). La spectroscopie Raman est basée sur ce principe et résulte de l'interaction d'une onde lumineuse avec la matière, pouvant être traversée par cette onde, et dans laquelle des ondes secondaires vont diffuser de façon inélastique (effet Raman).

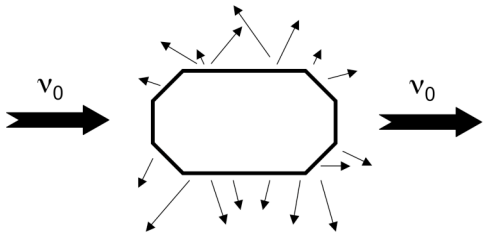


***Figure 2.28** : Échantillon soumis et traversé par un faisceau monochromatique de fréquence ν_0 et ondes diffusées dans toutes les directions de l'espace.*

La diffusion inélastique est due aux transitions permises entre différents niveaux d'énergie vibrationnelle. Elle correspond à l'interaction du rayonnement avec les modes de vibrations des édifices polyatomiques. L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée se décompose en trois types de diffusion (**Fig. 2.29**):

- la diffusion élastique Rayleigh de fréquence égale à la fréquence excitatrice ν_0
- la diffusion inélastique Raman qui se décompose en deux contributions : les diffusions Raman Stokes et anti-Stokes. Seulement un millionième de l'intensité du faisceau incident est diffusé inélastiquement.

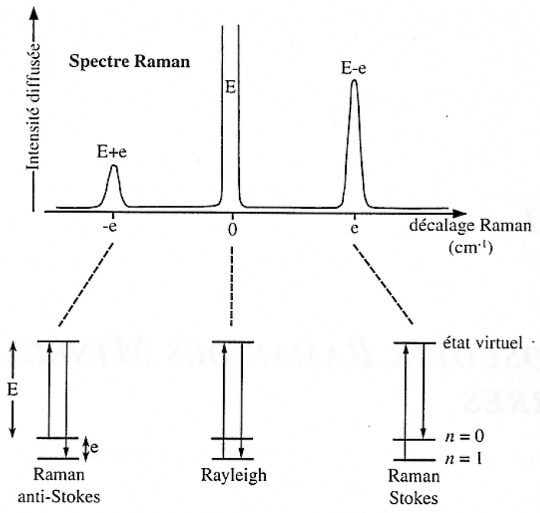


Figure 2.29 *[Daniel, 1995]: Représentation schématique de l'effet Raman, le faisceau incident à une énergie E ; la diffusion Rayleigh donne lieu à une raie centrale très intense de même énergie que l'incident E. La diffusion Raman donne deux bandes d'énergie E-e (Stokes) et E+e (anti-Stokes). ± e représente le décalage des raies et correspond à la différence d'énergie entre les niveaux initial et final.*

Si des atomes vibrent à la fréquence ν, la diffusion Raman Stokes représente une émission à une fréquence $\nu_0-\nu$. Après excitation, la matière retourne dans un état de plus haute énergie, elle a donc emprunté de l'énergie à la lumière incidente. La diffusion anti-Stokes représente, au contraire, une émission à une fréquence $\nu_0+\nu$. L'état final possède une énergie plus faible que l'état initial : la matière a cédé de l'énergie. Elle était donc, à l'état initial, déjà excitée. Selon la distribution de Maxwell-Boltzmann, cette situation est moins probable que la précédente. Expérimentalement, les raies Stokes sont par conséquent plus intenses que les raies anti-Stokes.

Chaque raie ou bande d'un spectre Raman peut être caractérisée par :

- sa position reliée à la fréquence d'un mode normal de vibration,
- son intensité reliée au nombre de molécules diffusantes et au mode de vibration considérée,
- son état de polarisation lié à la symétrie du mode correspondant.

Nos spectres sont présentés avec en abscisse le nombre d'onde $\bar{\upsilon}$ exprimé en cm^{-1} et défini tel que :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}, \qquad (\mathbf{2.17})$$

où c est la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde du rayonnement.

Les bandes Raman dépendent donc des liaisons atomiques au sein du matériau analysé. Une liaison est caractérisée par sa force et sa longueur. Dans un silicate amorphe, chaque liaison fait intervenir un cation et des oxygènes. Les liaisons varient alors en fonction du cation impliqué (masse et constante de force), de sa coordinence et du caractère pontant ou non-pontant de l'oxygène. Les bandes Raman observées sont représentatives des modes de vibrations des

unités structurales silicatées. Le désordre structural des solides amorphes explique l'élargissement des bandes par rapport à celles des solides cristallins.

Dans tout solide, le nombre de modes vibrationnels et la densité des états sont des fonctions complexes de la fréquence. Pour estimer la fréquence de vibration ν d'une liaison chimique on utilise l'expression suivante, par analogie avec un ressort :

$$\nu = \pi/2*(k/\mu)^{1/2} , \qquad (2.18)$$

où ν est la fréquence de vibration en Hz, μ la masse réduite des atomes impliqués dans la liaison en kg et k la force de liaison en N. m^{-1}. Après la description du dispositif Raman, nous allons voir que ce modèle simplifié permet néanmoins de comprendre un spectre.

2.6.2 Instrumentation et acquisition d'un spectre

a) Dispositif

Les caractéristiques structurales et l'état rédox des verres ont été étudiées à l'aide d'un triple spectromètre Raman T64000 de marque Jobin-Yvon® (IPGP, Paris). Le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon grâce à un système confocal constitué de diaphragmes, de lentilles et d'un microscope optique (**Fig. 2.30**). Le système confocal collecte et filtre également le faisceau rétrodiffusé, puis le transmet vers un prémonochromateur et un spectromètre pour être analysé.

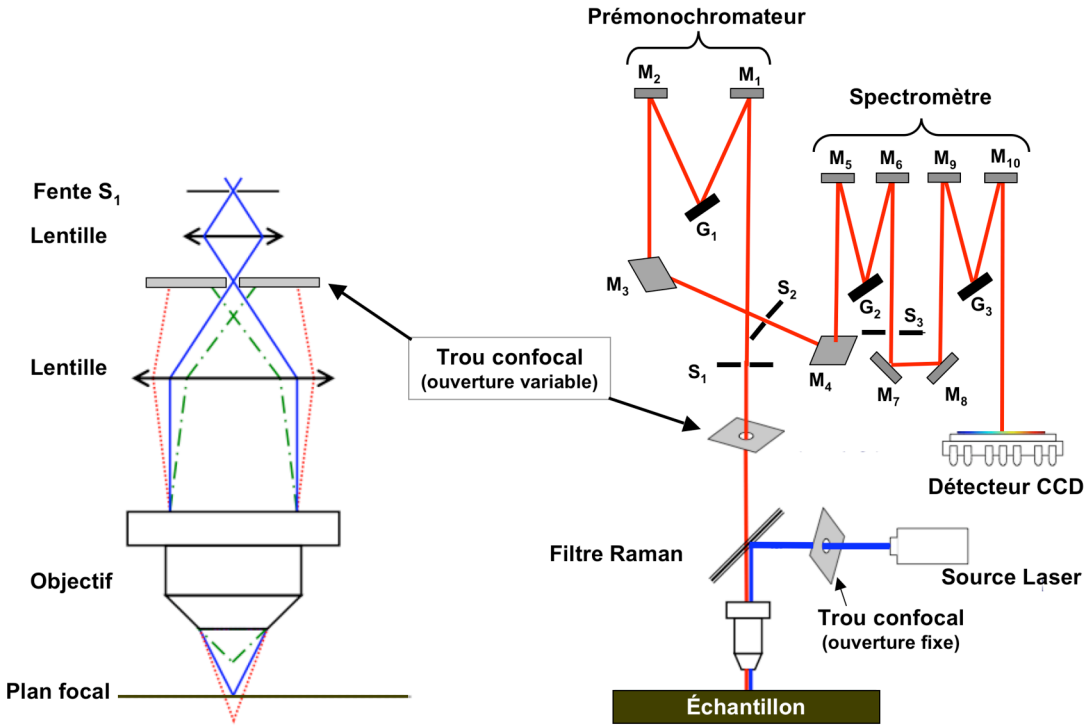


***Figure 2.30**: Schéma d'un spectromètre Raman équipé d'un système confocal*

Par un jeu de réseaux et de miroirs, le faisceau est filtré, diffracté et refocalisé pour avoir une large gamme spectrale (**Fig. 2.30**). Le faisceau est ensuite envoyé sur le détecteur CCD multicanal qui le convertit en spectre I=f (nombre d'onde). Ce dispositif, et en particulier le système confocal, permet d'obtenir une résolution spatiale optimale de l'ordre de 1 μm^3. Un laser *Coherent 70-C5Ar+* de longueur d'onde 514.532 nm et de puissance 2 W a été utilisé pour l'excitation des échantillons.

b) Acquisition

Pour acquérir un spectre, le faisceau est focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire d'un objectif Olympus x100. La puissance du laser sur l'échantillon est alors d'environ 200 mW. Les conditions expérimentales sont les suivantes : fentes (slits) 300 μm et trou confocal (pinhole) 300 μm. Les acquisitions ont été effectuées pendant des durées différentes, adaptées à l'intensité Raman plus ou moins forte émise par la zone cible. Cependant les spectres dans le domaine de fréquence de 200 cm^{-1} à 1800 cm^{-1} sont acquis en 4 fenêtres avec 3 acquisitions par fenêtre spectrale.

Nous avons veillé systématiquement a focaliser le faisceau à la surface de l'échantillon afin d'obtenir une intensité Raman maximum, mais aussi des conditions expérimentales reproductibles.

c) Normalisation des spectres Raman

Les spectres Raman ayant été enregistrés pendant des durées différentes selon les différents échantillons, tous les spectres ont été normalisés de la même manière afin de pouvoir les comparer entre eux. Les différentes étapes de la normalisation, que nous allons décrire, sont représentées dans la **figure 2.31**.

Dans un premier temps, il faut corriger le spectre Raman des effets de fréquence et de température. L'intensité des photons diffusés est enregistrée en fonction de la gamme de fréquence choisie. Les intensités doivent être corrigées des effets de température et de fréquence à partir des relations suivantes [Long, 1977] :

$$I = I_{obs} * R, \qquad (\mathbf{2.19})$$

$$R = \nu_0^3 \times \left[1 - e^{\frac{-hc\nu}{kT}}\right] \times \frac{\nu}{(\nu_0 - \nu)^4}, \qquad (\mathbf{2.20})$$

où h est la constante de Planck, h = 1.05458.10^{-34} J.s ; k la constante de Boltzmann, k = 1.38066.10^{-23} J. K^{-1} ; c la vitesse de la lumière, c = 2.9979. 10^8 $m.s^{-1}$; T la température absolue (K) ; ν_0 et ν sont respectivement les fréquences des rayonnements incident et diffusé (cm^{-1}).

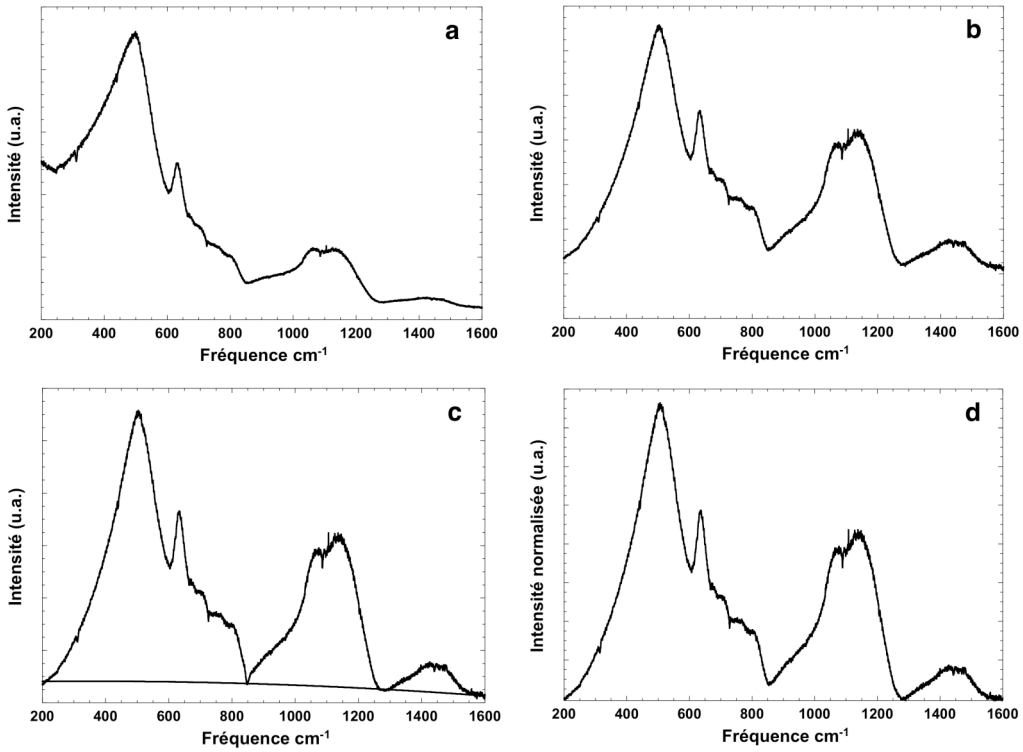


***Figure 2.31**: Etapes du traitement de normalisation d'un spectre Raman dans le cas d'un borosilicate NBF6.18.0. a) Spectre brut ; b) Spectre corrigé des effets de température et de fréquence, ; (c) spectre avec sa ligne de base et (d) Spectre normalisé.*

Après avoir tenu compte des effets de température et de fréquence, une fonction de type spline cubique paramétrée et contrainte à passer par les points à 200, ~850, ~1200 et ~1600 cm^{-1} (ce dernier point de passage n'étant utile que pour les borosilicates) a été utilisée comme ligne de base.

Après soustraction de la ligne de base, le spectre a ensuite été normalisé à l'aire totale située au dessus de la ligne de base.

2.6.3 Spectres Raman de silicates amorphes et détermination du rapport rédox

Dans le cas de cristaux, les spectres de diffusion Raman sont caractérisés par des pics fins correspondant aux divers modes vibratoires des différentes entités structurales (voir les spectres Raman en Annexe 4 des minéraux utiles à la calibration de la spectroscopie XANES au seuil K du fer). Dans le cas d'un solide amorphe (verre) on obtient un spectre plus diffus où les bandes sont relativement larges et peu résolues (**Fig. 2.32**).

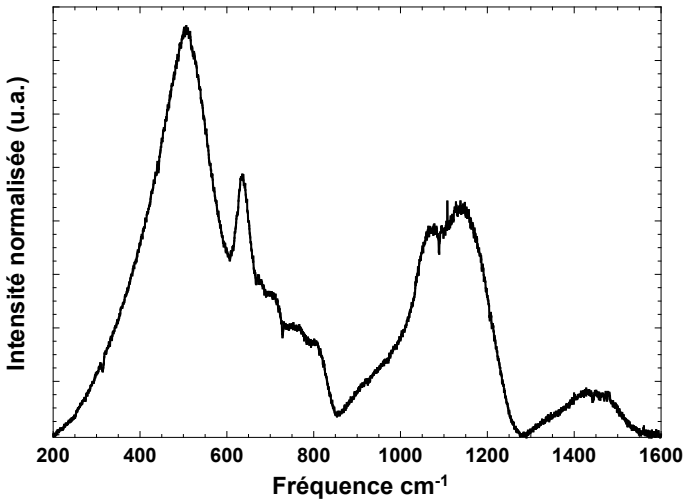


***Figure 2.32**: Spectre Raman normalisé du verre de borosilicate de sodium NBF67.18.0 à température ambiante.*

La largeur des bandes augmente avec le désordre de la structure des amorphes et la distribution des forces de liaisons [Brawer, 1975]. Cependant, grâce aux multiples travaux cités en introduction de cette partie 2.6 nous savons aujourd'hui interpréter ces vibrations aussi bien dans un silicate cristallin que dans un silicate vitreux.

a) Structure des alumino-borosilicates amorphes

Les spectres Raman présentent donc des bandes caractéristiques de groupes structuraux. La longueur et la force des liaisons chimiques dépendent du cation impliqué, de la coordinence de celui-ci et de la présence d'oxygène pontant ou non-pontant. Les bandes Raman varient alors suivant le type et la quantité de cations, la nature des cations (tétraédriques), la distance T-O (T=formateurs de réseau), le nombre d'oxygènes pontants et les angles T-O-T [Mysen et al., 1982]. Les bandes Raman sont alors représentatives des unités structurales coexistant dans les silicates vitreux et fondus, faisant de la spectroscopie Raman un outil puissant pour sonder la structure et l'état de polymérisation des silicates [Brawer, 1975; Furakawa et al., 1981; Mysen et al., 1980b, 1981]. Plusieurs régions caractérisent les spectres Raman des alumino-borosilicates amorphes :

- région 200-500 cm^{-1} : elle représente les modes de vibration d'étirement des liaisons M-O avec (M=cation modificateur). L'intensité des bandes et leur domaine de fréquence augmentent lorsque la polymérisation augmente [Mysen et al ., 1980b; Seifert et al., 1982; McMillan et al., 1982].
- région 500-800 cm^{-1} : pour les silicates, les bandes entre 500 et 700 cm^{-1} sont dues aux vibrations de courbure des liaisons O-T-O avec T=Si et des tétraèdres TO_4, plus particulièrement au mouvement de Si dans sa cage tétraédrique accompagné d'un mouvement léger des atomes d'oxygène [Mc Millan, 1984]. Dans le cadre des borosilicates, les bandes situées dans la gamme de fréquence 550-830 sont

caractéristiques des modes de respiration d'anneaux borates [Meera et Ramakrishna, 1993].

- l'enveloppe 800-1200 cm^{-1} représente les vibrations d'étirement symétrique des liaisons T-O-T (avec T=Si,Al) [Mysen et al., 1980b ; Mc. Millan, 1984]. Pour certaines compositions de borosilicates, des bandes caractéristiques d'anneaux borates à six membres contenant des espèces BO_4 se trouvent vers 900-950 cm^{-1}.
- présentes uniquement dans le cadre des borosilicates, les bandes à haute fréquence (1200-1600 cm^{-1}) sont caractéristiques des vibrations d'étirements des liaisons B-NBO attachées à des groupements borates BO_3 ou BO_4^- [Kamitsos et al., 1987 ; Akagi et al., 2001]

Nous allons maintenant uniquement nous intéresser au fer dans les silicates vitreux et à la spectroscopie Raman qui, une fois calibrée, permet de déterminer l'état rédox d'échantillons vitreux.

b) Spectroscopie Raman et fer dans les silicates vitreux

Des compositions de silicate vitreux contenant du fer ont fait l'objet d'études Raman, essentiellement pour interpréter le rôle structural du fer et relier équilibre rédox et structure du silicate vitreux [Mysen et al., 1980a ; Fox et al., 1982; Wang et al., 1995; Mysen, 2006]. Les vibrations des liaisons dépendent, entre autres, de la substitution du silicium par d'autres cations formateurs (Al^{3+}, voire Fe^{3+}). L'enveloppe 800-1200 cm^{-1} peut alors être représentative du comportement du fer.

En effet dans les spectres Raman de silicates de fer vitreux, la présence de Fe^{3+} est indiquée par des bandes à différentes fréquences selon la composition du silicate :

- à 905-915 cm^{-1} pour des compositions NS_2 riches en fer (Wang et al. [1995] et cette étude), et des verres à base de compositions de pyroxène ($CaO\text{-}MgO\text{-}SiO_2$) [Magnien et al., 2006, 2008],
- entre 925 et 970 cm^{-1} pour des verres de Na_2SiO_3, $MgSiO_3$, $CaSiO_3$, $CaMgSi_2O_6$ [Mysen et al., 1980a, 1984],
- à 965 cm^{-1} pour des compositions d'aluminosilicates riches en silicium (Albite : [Wang et al., 1995]; Jadeite : cette étude) et pour le basalte de cette étude,
- 975-980 cm^{-1} pour les borosilicates de riches en silice à 18 mol % B_2O_3 de la présente étude.
- 980 cm^{-1} pour des compositions naturelles telles que pantellerite et basaltes étudiées par Di Muro et al. [2009].

Les figures **2.33a,b** montrent ces évolutions pour la composition de borosilicate de sodium et fer, NBF67.18.x (avec x=0, 1, 5 et 10 mol % FeO).

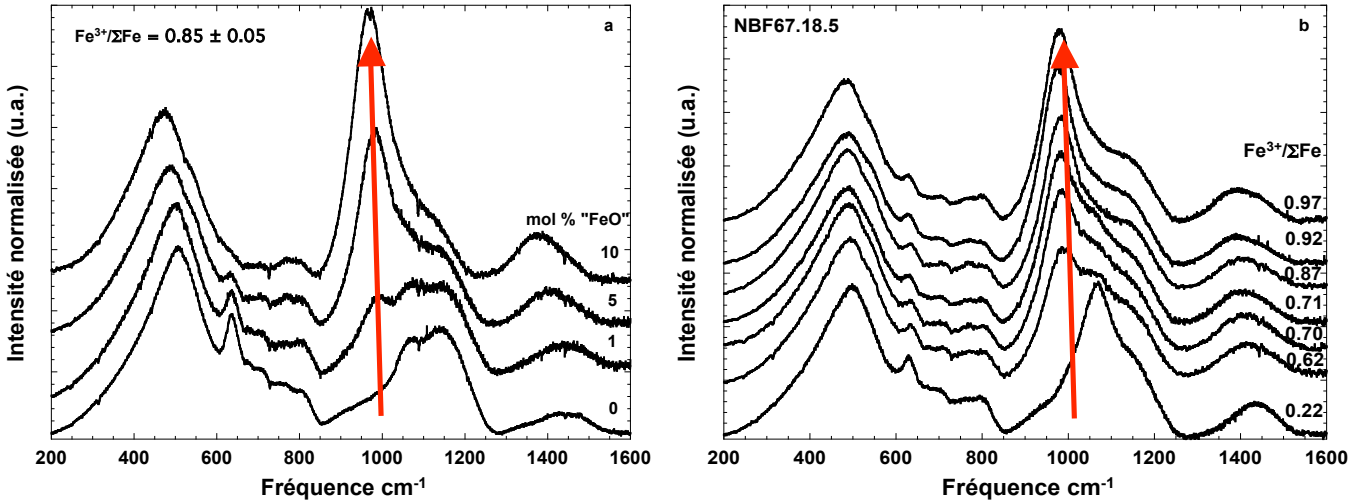


***Figure 2.33**: Spectres Raman (**a**) des compositions NBF67.18.x (avec x = mol % FeO = 0, 1, 5 ou 10) à rédox constant $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ = 0.85 ± 0,05 ; (**b**) spectres Raman de la composition NBF67.18.5 avec différents rapports rédox.*

L'augmentation de la bande à 980 cm^{-1} est clairement corrélée à l'augmentation du pourcentage molaire de fer (ajouté sous forme FeO) à rédox constant $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.85 \pm 0.05$. Sur la **figure 2.33b**, l'augmentation de la bande à 980 cm^{-1} est liée à l'augmentation du pourcentage de Fe^{3+} à taux de fer constant (5 mol % FeO). Ces observations sont similaires à celles de Mysen et al. [1980] et Magnien et al. [2006, 2008].

Les variations nettes des spectres Raman dans la région 800-1200 cm^{-1} avec le taux de Fe^{3+} permettent de déterminer de façon quantitative l'évolution du rédox du fer à l'aide de la spectroscopie Raman. Récemment, les travaux de Magnien et al. [2006, 2008] ont montré l'utilité de la spectroscopie Raman pour déterminer l'état rédox du fer pour des verres de compositions de silicate de calcium et magnésium. Di Muro et al. [2009] sont aussi parvenus à une calibration de la spectroscopie Raman pour déterminer l'état rédox du fer dans des rhyolites et basaltes alcalins.

Pour parvenir à ce résultat avec nos compositions, il faut déconvoluer les spectres Raman.

c) Déconvolution des spectres Raman

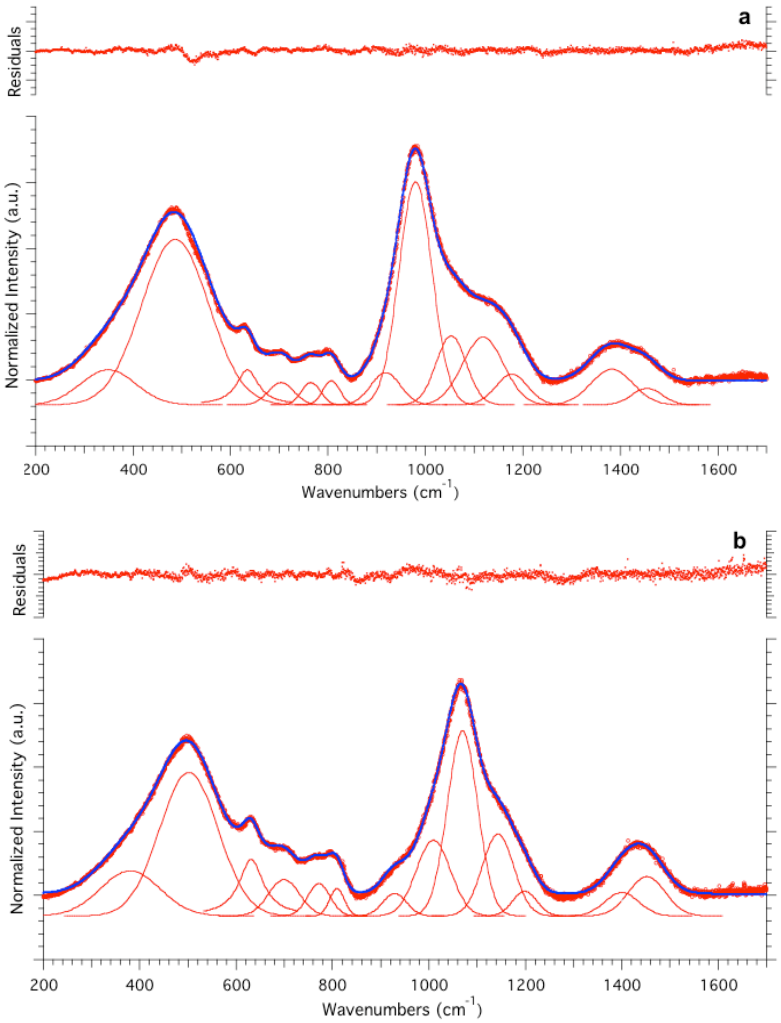


***Figure 2.34**: Déconvolution des spectres Raman des échantillons (a) NBF67.18.5-800 et (b) NBF67.18.5-R15. Images issues du logiciel IGOR Pro®.*

Dans les domaines de fréquences spécifiques, les spectres sont déconvolués en bandes individuelles (**Figs. 2.34a et b**) à l'aide du logiciel IGOR PRO® commercialisé par Wavemetrics. Dans le protocole de déconvolution, tous les paramètres de déconvolution (intensité, position, largeur) sont généralement indépendants et non contraints. Le processus de déconvolution donne des incertitudes sur la largeur des bandes d'environ ± 0.04 cm^{-1}.

Une description détaillée de la déconvolution des spectres Raman, pour les borosilicates de sodium et fer NBF67.18.X (X= 1, 5 et 10 mol % FeO) sera donnée dans le chapitre relatif aux résultats pour les borosilicates de sodium et fer. Notamment, l'attribution des bandes et de leurs évolutions en fonction du pourcentage de fer et de son état rédox, sera discutée pour cette composition. Ici, nous ne nous intéressons qu'à la détermination du rapport rédox par spectroscopie Raman.

Région 800-1200 cm^{-1} : calibration de la spectroscopie Raman et détermination du rapport rédox

L'utilisation de fonctions gaussiennes symétriques semble adaptée et communément admise pour reproduire la largeur des bandes Raman entre 800 et 1200 cm^{-1} [Mysen et al., 1982]. Dans ce domaine, le seul paramètre fixé lors de la déconvolution est la largeur à mi-hauteur des gaussiennes qui doit être inférieure à 90-100 cm^{-1}.

Le nombre de gaussiennes nécessaires pour reproduire l'enveloppe spectrale 800-1200 cm^{-1} a été déterminé selon un compromis entre l'amélioration de l'ajustement de moindres carrés effectué (diminution de χ^2 -test statistique qui mesure la signification des différences entre les données ajustées et les données observées-) et la réduction du nombre de paramètres impliqués. Plus le nombre de gaussiennes est élevé, meilleure sera la modélisation, mais plus il y a de paramètres qui entrent en jeu dans cette modélisation. La **figure 2.35** représente l'évolution de χ^2 en fonction du nombre de gaussiennes pour la déconvolution de la composition NBF67.18.5-800 (**Fig. 2.34a**). Pour cette composition 5 bandes gaussiennes sont nécessaires pour reproduire l'enveloppe spectrale 800-1200 cm^{-1}.

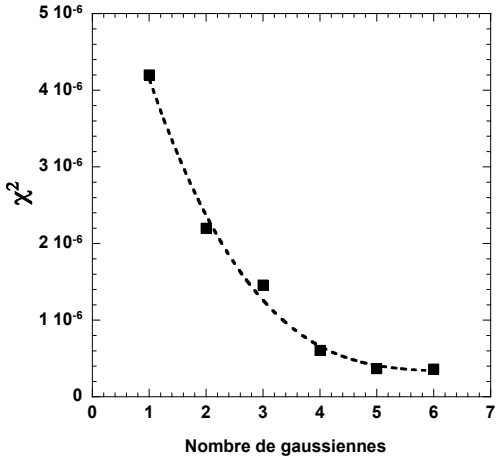


***Figure 2.35** : Évolution du χ^2 en fonction du nombre de Gaussiennes utilisées lors de la déconvolution de l'enveloppe 800-1200 cm^{-1} du spectre Raman du verre NBF67.18.5 (**Fig. 2.34a**).*

Les déconvolutions de la partie 800-1200 cm^{-1} fournissent la position, l'intensité et l'aire de chaque gaussienne. Pour toutes les compositions, l'intensité de la bande située entre 900 et 990 cm^{-1} selon la composition, augmente de façon importante avec le pourcentage de fer à rédox constant ($Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0,85 \pm 0,05$) et avec l'état rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ à taux de fer constant (**Figs 2.33 et 2.34**). Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus pour les études Raman de silicates vitreux contenant du fer [Mysen et al., 1980a , 1985; Wang et al., 1995; Magnien et al., 2006, 2008].

Cela nous conduit à calibrer la spectroscopie Raman pour déterminer l'évolution du rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ des échantillons vitreux de notre étude. Pour évaluer les proportions des diverses unités structurales, des rapports d'aires des bandes individuelles sont couramment utilisés [Mysen et al., 1982; Mysen et al., 1984].

Dans le cadre de cette étude, nous avons relié au rapport rédox le rapport de l'aire $A(Fe^{3+})$ de la bande Gaussienne, située selon la composition chimique entre 900-990 cm^{-1}, sur l'aire totale de l'enveloppe ΣA, soit $(A(Fe^{3+})/\Sigma A)$. La **figure 2.36** met en évidence une relation linéaire entre le rapport d'aire et l'état rédox déterminé par chimie par voix humide des compositions NS2F5, NBF67.18.5 et NBF67.18.10 étudiées. Cela confirme l'estimation quantitative du rédox par la spectroscopie Raman avec une valeur de rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$

déterminée à ± 0.05. En Annexe 5 se trouvent les spectres Raman et les équations des régressions linéaires des droites de calibration pour toutes les compositions qui ont fait l'objet de la calibration Raman.

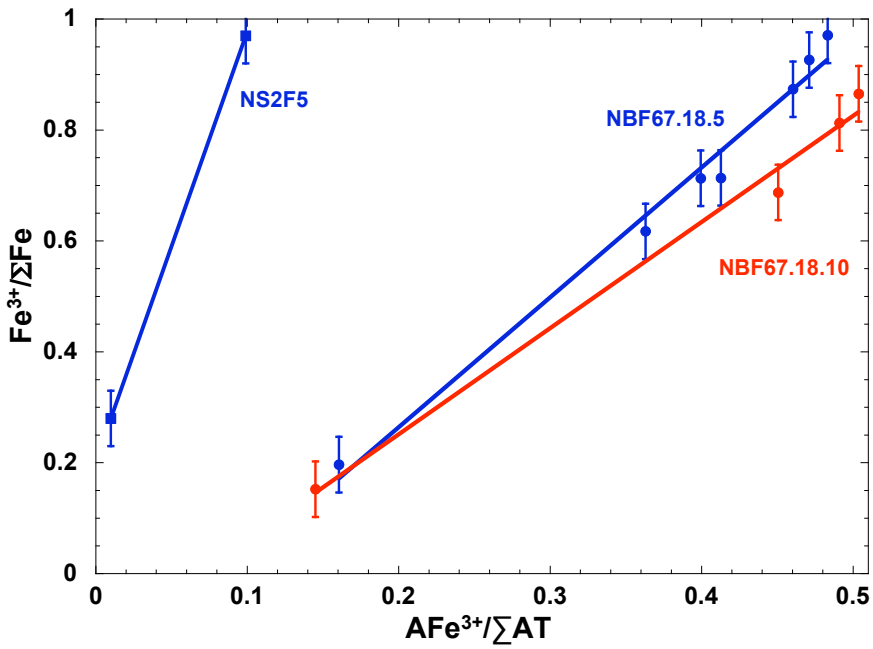


***Figure 2.36**: Droite de calibration entre les rapports d'aire et l'état rédox dans le cas des échantillons NS2F5, NBF67.18.5, NBF67.18.10 et FAMA*

Ce travail confirme qu'une « calibration » adaptée à chaque composition doit être établie à partir d'échantillons de rédox connus. Connaître les états rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ extrêmes, les plus oxydés et réduits, permet alors de déterminer le rapport rédox d'échantillons de rédox intermédiaires par l'établissement d'une droite de calibration.

Les limites de cette technique sont les suivantes :

- La focalisation en surface de l'échantillon est essentielle puisqu'une diminution importante de l'intensité Raman est observée lorsque le point de focalisation se trouve sous la surface du verre pour les échantillons contenant du fer [Berhens et al., 2006],

- Comme nous le verrons dans le chapitre 4, la bande liée à la présence de Fe^{3+} et évoluant avec le taux de Fe^{3+} semble liée uniquement au fer ferrique en coordinence 4. Cette méthode de calibration est donc efficace que pour les silicates vitreux où le fer ferrique est majoritairement en coordinence 4,

- Les compositions de silicate vitreux et fondus possédant des concentrations en fer trop faibles ne permettent pas d'envisager une calibration de la spectroscopie Raman. En effet nous avons testé cette méthode sur le borosilicate de sodium et fer NBF67.18.1. Son faible taux de fer FeO (1 mol %) ne permet pas de distinguer d'éventuelles variations des spectres Raman avec le rapport rédox (**Fig. 2.37**).

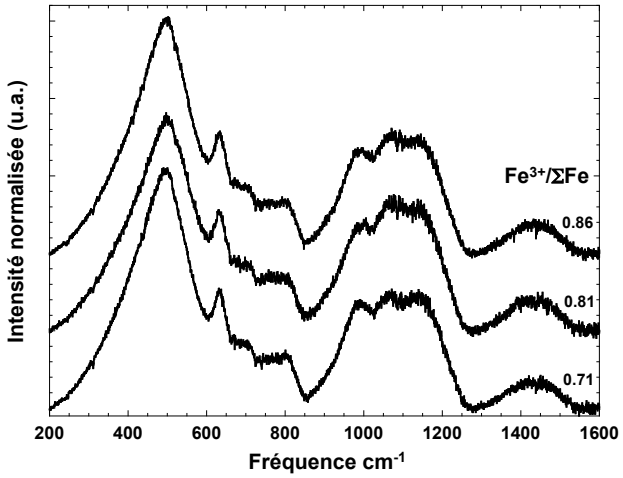


***Figure 2.37**: Spectres Raman normalisés de la composition NBF67.18.1 avec différents états rédox. La variation d'état rédox n'entraîne aucune modification significative des spectres Raman.*

2.7 Suivi cinétique de l'état rédox

2.7.1 Comparaison des méthodes d'estimation de l'état rédox à température ambiante

L'état rédox du fer a été déterminé par analyse chimique par voie humide et par les spectroscopies Mössbauer, XANES au seuil K du fer et Raman. Ces différentes méthodes appliqués à des verres alumino-borosilicatés conduisent à des résultats cohérents, comme l'illustre la **figure 2.38** pour la composition NBF67.18.5. Un tel accord avait déjà été obtenu par Magnien et al. [2006]. Il valide donc l'application des protocoles Raman et XANES à des suivis cinétiques de l'état rédox de liquides d'aluminoborosilicates [Magnien et al., 2004, 2006, 2008].

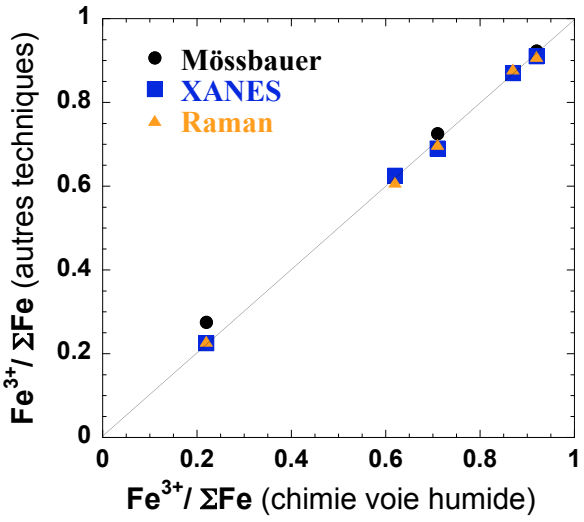


***Figure 2.38** : Comparaison des rapports rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ obtenus par différentes techniques analytiques pour la composition NB67.18.5.*

2.7.2 Suivi cinétique du rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$

a) Four à fil chauffant

Un dispositif de four à fil chauffant nous a permis d'assurer l'ensemble des expériences cinétiques en température par spectroscopies Raman et XANES (**Fig. 2.39**).

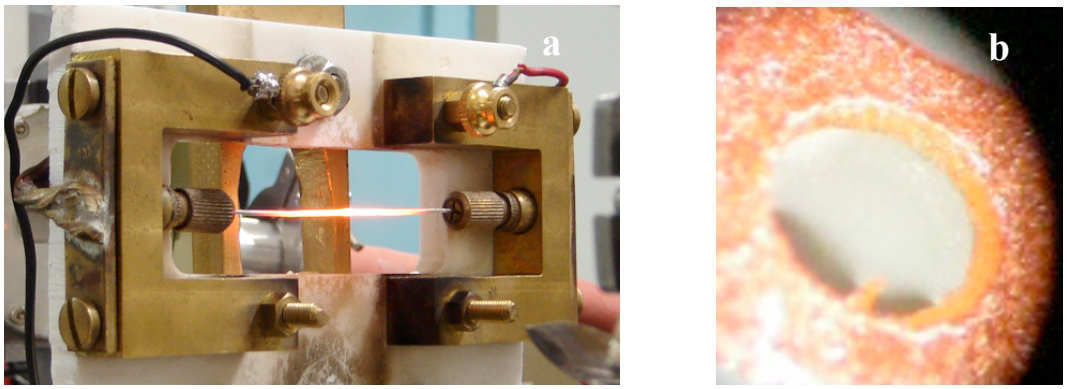


***Figure 2.39**: **(a)** Fil chauffant monté sur la ligne de lumière FAME, **(b)** Trou du fil chauffant à 800°C*

Ce dispositif, développé par Richet et al. [1993], utilise la résistivité d'un fil métallique pour produire de la chaleur par effet Joule à partir d'un courant électrique. Les fils chauffants sont des fils de Platine irridié (Pt-Ir10) de 1mm de diamètre et d'environ 8 cm de longueur. La partie centrale est aplatie et percée. Le trou de 800 μm maximum peut contenir les échantillons de verre sous forme de poudre ou de ménisque fondu (**Fig. 2.39b**). Cette configuration du fil de platine confère à la partie centrale, dont la section est réduite, une résistance plus importante et chauffe davantage que le reste du fil. Les fils chauffants ont été calibrés au préalable à l'aide de plusieurs composés, dont les points de fusion parfaitement connus se répartissent entre 610 et 1810 K [Richet et al., 1993] (**Fig. 2.40**).

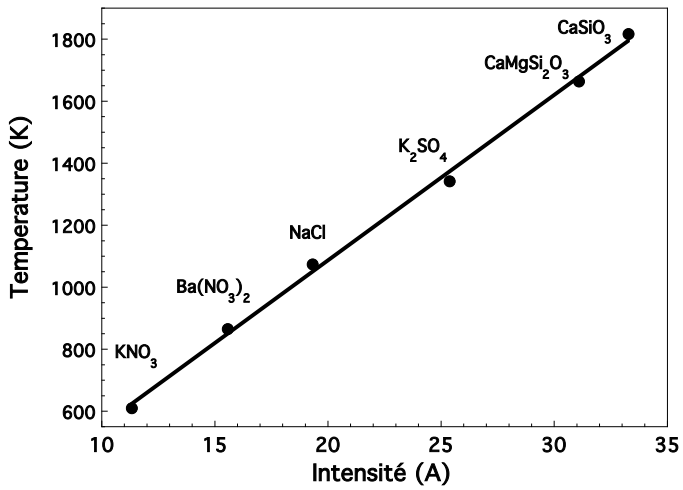


***Figure 2.40**: Calibration en intensité des courants avec des sels et minéraux de points de fusion connus.*

Ce système emploi une alimentation électrique de marque XANTREX XPD500 stabilisée en courant continu (5 V ; 75 A). L'intensité et la tension du courant sont mesurées par un multimètre KEITHLEY respectivement aux bornes d'un shunt (mesure d'un voltage aux bornes

d'une résistance connue de 0.001 Ohms) et du fil chauffant. Ce dispositif permet d'atteindre des températures maximales d'environ 1970-2070 avec une précision de ± 10 K. L'ensemble de la platine chauffante repose sur un socle en téflon isolant.

Dans nos expériences, le dispositif de fil chauffant peut être piloté à distance par une interface informatique utilisant les ports séries RS232 des différents appareils utilisés (multimètre, alimentation électrique et ordinateur). En effet sur les lignes de lumières, l'échantillon et donc le fil chauffant sont situés dans une pièce séparée du poste de pilotage de la ligne. Le contrôle à distance nous a permis de maîtriser parfaitement les changements de température en fonction du temps.

b) Suivi cinétique du rédox par spectroscopie XANES

b1) Protocole de mesure

La durée d'acquisition d'un spectre sur les lignes ODE et ID24 étant de 1 s. Celles-ci elles ont donc été utilisées principalement pour les plus hautes températures (>1000°C) où les cinétiques d'oxydoréduction sont rapides, alors que la ligne FAME a été employée pour les températures intermédiaires (500°C-1000°C).

L'état rédox est modifié par simple variation de la température (cf. chapitre 1). En fonction des compositions trois stratégies sont adoptées :

- Le suivi cinétique du rédox des borosilicates de sodium et fer NBF a principalement été réalisé sur les lignes FAME et ODE par des réactions d'oxydation à partir d'échantillons réduits. Un échantillon réduit est chargé dans le fil Pt-Ir10, chauffé à une température entre 500°C et 1350°C et analysé sur le palier de température (i.e. des spectres XANES sont enregistrés au cours du temps pendant ce palier de température). Les mesures cinétiques à basse température ont été menées sur des poudres fines (granulométrie=15 μm), et à plus hautes températures sur un ménisque liquide. Les spectres sont réalisés en transmission et en fluorescence.
- Les échantillons à faible taux de fer ont été étudiés sur la ligne FAME. Le mode de détection en fluorescence étant beaucoup plus sensible aux éléments faiblement dilués [Proux et al., 2005].
- L'étude des réactions d'oxydoréduction des alumino-silicates de sodium et fer NS2F et NAF a été réalisée sur les lignes FAME, ODE et ID24. Afin d'alterner des phases de réduction et d'oxydation pour un échantillon donné, la température est successivement augmentée puis diminuée. Le changement de température s'effectuant une fois l'équilibre atteint (**Fig 2.41b**).

b2) Automatisation du traitement

Une campagne d'expériences cinétiques sur synchrotron conduit à enregistrer une dizaine de milliers de spectres. Ce nombre très important de spectres n'a pas pu être analysé de façon manuelle. L'automatisation du protocole de traitement des données a été rendu possible à partir d'une programmation en shellscript.

Nous avons utilisé pour la calibration et la normalisation des données le logiciel Xafs® encapsulé dans un shellscript développé par Jacques Roux et utilisant les langages informatiques awk et pascal. Pour l'extraction et la déconvolution des prépics, nous avons utilisé les fonctionnalités de Scilab® qui permettent de traiter des séries de données. Le traitement automatisé des spectres XANES au seuil K du fer a donné des positions invariantes de 7112.90 et 7114.40 respectivement pour les contributions de Fe^{2+} et de Fe^{3+} du pré-pic. Le traitement automatisé permet de suivre en fonction du temps l'évolution de l'intensité des contributions du prépic (**Figs. 2.41a,b**), et donc les aires de ces deux contributions et son centroïde. Il est alors possible de déterminer les cinétiques d'oxydoréduction.

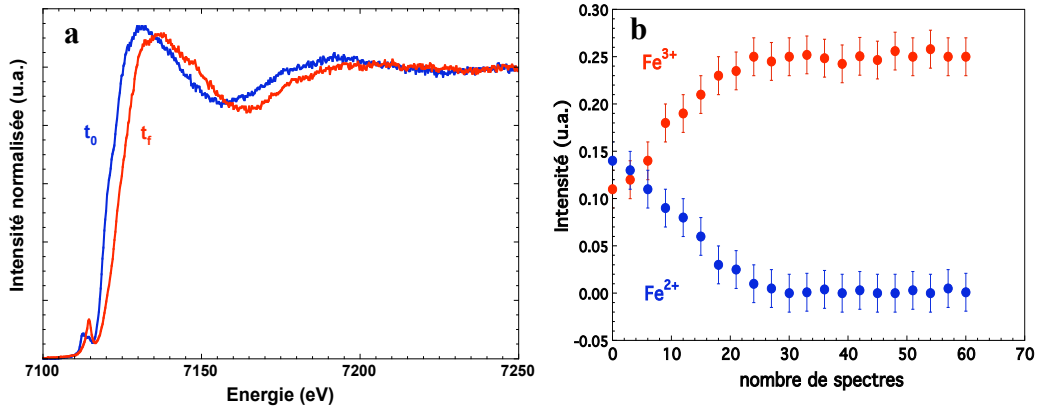


***Figure 2.41**: **(a)** Evolution en température lors d'une cinétique d'oxydation des spectres XANES de l'échantillon NS2F5-R12 (en bleu verre NS2F5 réduit, en rouge liquide NS2F5 à l'équilibre). Les états rédox initiaux (t_0) et finaux (t_f) sont respectivement 0,29 et 0,99 ; **(b)** Evolution de l'intensité des contributions Fe^{2+} et Fe^{3+} du prépic des spectres XANES au seuil K du fer enregistrés.*

c) Suivi cinétique du rédox par spectroscopie Raman

Le protocole consiste en un chauffage des échantillons sous forme de poudre à l'aide du dispositif de fil chauffant et l'enregistrement de spectres Raman en fonction du temps sur des échantillons trempés. Les échantillons, introduits dans le trou du fil chauffant sont sous forme de poudre (granulométrie d'environ 20 µm).

Le temps d'acquisition d'un spectre Raman d'environ 1h empêche la réalisation de suivi cinétique réellement *in situ* car l'état rédox ne serait alors pas constant. Comme la calibration de la spectroscopie Raman a été effectuée à température ambiante, l'acquisition de données à haute température pourrait introduire un biais dans la détermination du rapport rédox.

Les expériences Raman sont limitées à des températures proches de T_g pour des raisons pratiques. Les changements d'états rédox étant de l'ordre de la seconde, les processus de chauffage-trempe successifs sont alors plus difficiles à réaliser. La **figure 2.42** présente une

succession de spectres Raman effectués au cours d'un cycle de chauffage-trempe successifs lors d'une cinétique d'oxydation.

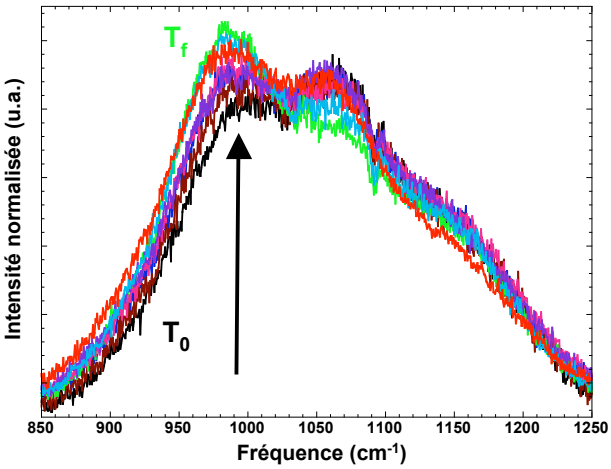


Figure 2.42 *: Evolution des spectres Raman de la composition NBF67.18.10 lors d'une oxydation en température à 520 °C. Les états initiaux et finaux sont définis respectivement par T_0 et T_f.*

Après déconvolution de spectres Raman, il est possible grâce à la calibration de la spectroscopie Raman de déterminer l'évolution cinétique de l'état rédox.

d) Comparaison des cinétiques enregistrées par spectroscopie XANES et Raman

Les spectroscopies XANES et Raman n'analysent pas les mêmes propriétés. Aussi, comme mentionné dans les descriptions de ces deux techniques, la zone d'échantillon analysée diffère. C'est pourquoi Magnien et al. [2006] ont vérifié que les cinétiques d'oxydation mesurées pour des compositions simples de silicates fondus (CaO-MgO-SiO_2-FeO) par les deux techniques sont similaires. Ceci est illustré par la cohérence et l'alignement des deux séries de temps τ, caractéristique de la mise en équilibre de l'état rédox du silicate fondu près des températures de transition vitreuse, estimés pour chaque cinétique en fonction de la température. (**Fig. 2.43**).

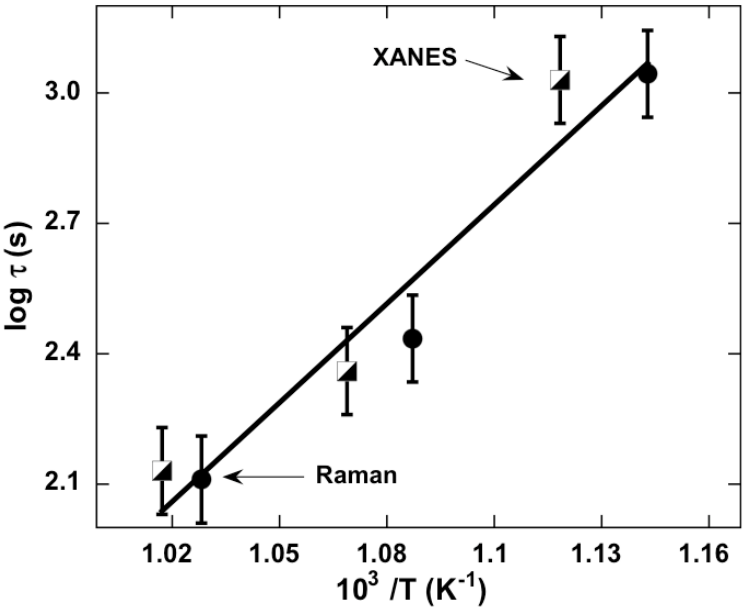


Figure 2.43 *: Comparaison des temps d'équilibre estimés par spectroscopies XANES et Raman dans le cas d'un silicate de fer (PyrNa [Magnien et al., 2006]).*

Ce bon accord confirme que les réactions et mécanismes rédox étudiés par les deux techniques d'analyse cinétique sont les mêmes. Dans la suite de ce mémoire, lors de l'interprétation des résultats de l'étude cinétique en terme de mécanisme réactionnels, nous présenterons donc de façon indissociée les évolutions rédox Raman et XANES.

Le **tableau 2.7** répertorie toutes les expériences de suivi cinétique de l'état rédox présentées dans ce travail. La technique expérimentale utilisée et la température de l'expérience sont indiquées. Les temps caractéristiques τ de la mise en équilibre rédox, l'épaisseur des échantillons et les diffusivités rédox déterminés au cours de ce mémoire y sont aussi répertoriés. L'obtention de ces paramètres sera explicité au cours du mémoire.

***Tableau 2.7** : récapitulatif des expériences cinétiques par spectroscopie XANES et Raman pour l'ensemble des compositions. Les lignes de lumières sont indiquées. amb correspond à la température ambiante et 'ne crist' correspond aux cinétiques non-exploitées pour cause de cristallisation des échantillons.*

Composition	Techniques	T (K)	τ (s)	Épaisseur (μm)	log D ($m^2.s^{-1}$)
NS2F5	FAME-09/08	amb-710	1565.30	10	-14.46
	FAME-09/08	amb-740	1124.10	10	-14.32
	FAME-09/08	amb-870	154.81	10	-13.46
	Raman	amb-740	1018.90	10	-14.27
	FAME-09/08	600-1020	153.43	354	-10.35
	FAME-09/08	amb-1070	143.61	401	-10.22
	FAME-09/08	amb-1170	56.77	307	-10.05
	ODE-07/09	amb-1170	44.83	275	-10.04
	ODE-07/09	amb-1220	22.99	220	-9.94
	ODE-07/09	amb-1320	35.57	405	-9.60
	ODE-07/09	amb-1350	16.28	286	-9.56
	ODE-07/09	amb-1150	7.23	184	-9.59
NBF67.10.5	FAME-09/08	amb-830	692.10	10	-14.11
	FAME-09/08	amb-840	863.99	10	-14.20
	FAME-09/08	amb-1150	238.95	301	-10.69
	FAME-09/08	amb-1270	101.59	363	-10.15
	FAME-04/09	amb-1070	416.11	328	-10.85
	FAME-04/09	amb-1240	125.16	293	-10.43
	FAME-04/09	amb-1350	70.43	332	-10.07
NBF67.18.5	FAME-09/08	amb-940	1546.70	10	-14.45
	FAME-09/08	amb-1020	536.49	10	-13.99
	FAME-09/08	amb-1060	513.52	10	-13.98
	ODE-12/08	amb-810	3582.12	10	-14.82
	Raman	amb-820	4520.00	10	-14.92
	Raman	amb-920	3496.10	10	-14.81
	Raman	amb-990	3562.40	10	-14.82
	FAME-09/08	amb-1110	1128.80	302	-11.36
	FAME-09/08	amb-1000	208.15	315	-10.59
	FAME-09/08	amb-1570	39.97	289	-9.95
	ODE-12/08	amb-1200	774.49	297	-11.21
	ODE-12/08	amb-1220	491.25	321	-10.94
	ODE-12/08	amb-1570	27.58	277	-9.82

Composition	Techniques	T (K)	τ (s)	Épaisseur (μm)	log D ($m^2.s^{-1}$)
NBF67.22.5	FAME-04/09	amb-1070	698.67	174	-11.63
	FAME-04/09	amb-1270	210.41	258	-10.77
	FAME-04/09	amb-1350	161.71	269	-10.61
	FAME-04/09	amb-1420	115.73	274	-10.45
NS2F10	FAME-04/09	amb-680	4090.60	10	-14.88
	FAME-04/09	amb-720	549.74	10	-14.01
	FAME-04/09	amb-970	122.83	353	-10.26
	FAME-04/09	amb-1020	88.44	328	-10.18
	FAME-04/09	amb-1250	47.70	408	-9.72
	FAME-04/09	amb-1320	28.27	341	-9.65
NBF67.10.10	FAME-04/09	amb-740	614.49	10	-14.05
	FAME-04/09	amb-970	135.30	309	-10.42
	FAME-04/09	amb-1300	47.72	287	-10.03
	FAME-04/09	amb-1370	35.71	296	-9.88
NBF67.10.10	FAME-04/09	amb-920	364.00	10	-13.83
	Raman	amb-790	1206.70	10	-14.35
	FAME-04/09	amb-1200	181.92	324	-10.50
	FAME-04/09	amb-13200	97.14	273	-10.38
	FAME-04/09	amb-1470	60.88	352	-9.96
NAF67.10.5	ODE-12/08	1370-1970	33.10	380	-9.63
	ODE-12/08	*1270-1850*	*31.85*	*298*	*-9.82*
	ODE-12/08	*1120-1600*	*47.21*	*300*	*-9.93*
	ODE-12/08	1170-1550	70.71	375	-9.97
	ODE-12/08	1870-870	ne-crist		
	ODE-12/08	1920-970	ne-crist		
NAF67.18.5	ODE-12/08	1370-1870	119.71	275	-10.46
	ODE-12/08	1870-1470	167.87	245	-10.71
	ODE-12/08	1470-1950	58.22	268	-10.17
	ID24-06/08	*1470-1870*	*69.92*	*309*	*-10.13*
	ID24-06/08	1270-1920	47.21	237	-10.19
	ID24-06/08	*1370-1820*	*135.02*	*322*	*-10.38*
	ID24-06/08	*1220-1820*	*181.48*	*382*	*-10.36*
	ID24-06/08	1970-1470	163.25	305	-10.51
	ODE-12/08	1950-1070	ne-crist		
	ODE-12/08	1920-1120	ne-crist		
	ID24-06/08	1870-1070	ne-crist		
	ID24-06/08	1820-1020	ne-crist		
	ID24-06/08	1820-1120	ne-crist		
NAF67.10.10	ODE-12/08	1270-1920	9.58	315	-9.25
	ODE-12/08	*1070-1873*	*6.35*	*24*	*-9.29*
	ODE-12/08	*1260-1820*	*4.98*	*18*	*-9.41*
	ODE-12/08	*1170-1770*	*7.70*	*24*	*-9.37*
	ODE-12/08	1120-1720	12.42	30	-9.41
	ODE-12/08	1920-720	ne-crist		
	ODE-12/08	1948-770	ne-crist		

Composition	Techniques	T (K)	τ (s)	Épaisseur (μm)	log D ($m^2.s^{-1}$)
NAF67.18.10	ODE-12/08	1520-1820	23.39	278.00	-9.75
	ODE-12/08	970-1870	15.07	296.00	-9.50
	ODE-12/08	1570-1970	8.39	266.00	-9.34
	ID24-06/08	*1370-1920*	*14.81*	*287.00*	*-9.52*
	ID24-06/08	370-1920	14.40	289.00	-9.50
	ID24-06/08	1870-1370	52.47	270.00	-10.12
	ODE-12/08	1820-1070	ne-crist		
	ID24-06/08	1920-970	ne-crist		
	ID24-06/08	1770-770	ne-crist		
NBAF67.10.5	FAME-04/09	amb-1370	62.18	246.00	-10.28
	FAME-04/09	amb-1270	80.43	252.00	-10.37
	FAME-04/09	amb-1170	245.04	321.00	-10.64
Basalte	ID24-06/08	1920-1270	6.60	354.00	-8.99
	ODE-12/08	1870-1270	675.80	258.00	-11.27
	ODE-12/08	1870-1370	128.75	175.00	-10.89
	ODE-12/08	1980-1470	78.03	287.00	-10.24
	ODE-12/08	1270-1820	11.82	300.00	-9.38
	ODE-12/08	1470-1920	5.50	305.00	-9.04
	ODE-12/08	1370-1940	2.50	286.00	-8.75
Komatiite	ID24-06/08	870-1970	14.25	165.20	-9.98
	ID24-06/08	1970-1320	*84.06*	309.00	-10.21
	ID24-06/08	1070-1920	107.55	189.00	-10.74
	ODE-12/08	1920-1620	212.58	164.00	-11.16
	ODE-12/08	1620-1798	*774.29*	134.00	-11.90
Phonolite	ODE-12/08	1950-1270	490.55	164.00	-11.53
	ODE-12/08	1920-1470	337.13	302.00	-10.83
	ODE-12/08	1920-1520	89.03	308.00	-10.24
	ODE-12/08	1920-1520	90.78	278.00	-10.34
	ODE-12/08	1920-1520	143.81	311.00	-10.44
	ODE-12/08	1900-1570	109.90	303.00	-10.34
	ODE-12/08	1523-1848	8.81	298.00	-9.26

2.8 Références

Akagi R., Ohtori N. et Umesaki N. [2001] Raman spectra of K_2O–B_2O_3 glasses and melts, J. Non-Cryst. Solids, 293/295, 471-476.

Alberto H.V., Pinto da Cunha J.L., Mysen B.O., Gil J. et Ayres de Campos N. [1996] Analysis of Mössbauer spectra of silicate glasses using a two-dimensional Gaussian distribution of hyperfine parameters, J. Non Cryst-Solids, 151, 39-50.

Amthauer G., Grodzicki M., Lottermoser W. et Redhammer G.J. [2004] Mössbauer spectroscopy: basic principles, EMU Notes in Mineralogy, 6, 345-367.

Bajt S., Sutton S.R. et Delaney J.S. [1994] X-ray microprobe of iron oxidation states in silicates and oxides using X-ray absorption near edge structure (XANES). Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 5209-5214.

Brawer S. [1975] Theory of the vibrational spectra of some network and molecular glasses. Phys. Rev. B, 11, 3173-3194.

Briois V., Cartier C. et Verdaguer M. [2000] Seuils d'absorption des rayons X: un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination. L'actualité chimique, 3, 31-40.

Berry A. J., Shelley J. M. G., Foran G. J., O'Neill H. S. C. et Scott D. R. [2003a] A furnace design for XANES spectroscopy of silicate melts under controlled oxygen fugacities and temperatures to 1773 K, Journal of Synchrotron Radiation, 10, 332-336.

Berry A.J., O'Neill H.St.C., Jayasuriya K.D., Campbell S.J. et Floran G.J. [2003b] XANES calibration for the oxidation state of iron in a silicate glass. Amer. Mineral., 88, 967-977.

Berry A.J., O'Neill H.St.C. [2004] A XANES determination of the oxidation state of chromium in silicate glasses. Amer. Mineral., 89, 790-798.

Berry A.J., O'Neill H.St.C., Scott D.R., Foran G.J. et Shelley J.M.G. [2006] The effect of composition on Cr^2/Cr^{3+} in silicate melts. Amer. Mineral., 91, 1901-1908.

Bonnin-Mosbah M., Simionovici A.S., Métrich N., Duraud J.-P., Massare D. et Dillman P. [2001] Iron oxidation states in silicate glass fragments and glass inclusion with a XANES micro-probe. J. Non-Cryst. Solids, 288, 103-113.

Bunker B.C., Tallant D.R., Kirkpatrick R.J. et Turner G.L. [1990] Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structures, Phys. Chem. Glasses, 31, 30-41.

Calas G . et Petiau J. [1983] Coordinence of iron in oxide glasses through high resolution K-edge spectra : information from pre-edge. Sol. Stat. Com., 48, 625-629.

Cameron M., Sueno S., Prewitt C.T. et Papike J.J. [1973] High-temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene, and ureyite. Amer. Mineral., 58, 594-618.

Daniel I. [1995] Aluminosilicates à haute pression et haute température: amorphes, verres, liquids et cristaux- Étude par spectroscopie Raman-. Thèse de l'Université LYON I.

Di Muro A., Métrich N., Mercier M., Giordano D., Massare D. et Montagnac G. [2008] Micro-Raman determination of iron redox state in dry natural glasses: Application to peralkaline rhyolites and basalts. Chem. Geol., 259, 78-88.

Doremus R.H. [1994] Glass Science, ed John Wiley and Sons, New York.

Dzikowski T., Groat L.A. et Grew E. [2007] The geometric effects of $^{v}Fe^{2+}$ for ^{v}Mg substitution on the crystal structures of the grandidierite-omielite series, 92, 863-872.

Galoisy L., Calas G et Arrio M.A. [2001] High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses: structural information from the pre-edge region. Chem. Geol. 174, 307-319.

Farges F. [1997] Coordination of Ti^{4+} in silicate glasses: A high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti k-edge. Amer. Mineral., 82, 36-43.

Farges F. [2001] Crystal chemistry of iron in natural grandidierites: a XAFS spectroscopy study at the Fe-K edge. Phys.Chem. Mineral., 28, 619-629.

Farges F., Lefrère Y., Rossano S, Berthereau A., Calas G. et Brown Jr G.E. [2004] The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses : a

combined XAFS spectroscopy, molecular dynamics and bond valence study. J. Non-Cryst. Sol., 344, issue 3, 176-188.

Faye G.H. [1969] The optical absorption spectrum of tetrahedrally bonded Fe^{3+} in orthoclase. Can. Mineral., 10, 112-117.

Fleet M.E. et Muthupari S. [1999] Coordination of boron in alkali borosilicate glasses using XANES. J. Non-Cryst. Solids, 255, 233-241.

Fleet M.E. et Muthupari S. [2000] Boron K-edge XANES of borate and borosilicate minerals. Amer. Mineral., 85, 1009-1021.

Fleet M.E. et Liu X. [2001] Boron K-edge XANES of boron oxides: tetrahedral B-O distances and near-surface alteration. Phys. Chem. Mineral., 28, 421-427.

Furukawa T., Fox K.E., et White, W.B. [1981] Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in soda silicate glasses. J. Chem. Phys. 153, 3226-3237.

Gent A.N. [1960] Theory of the parallel plate viscosimeter. Brit. J. Applied. Phys. 11, 85-87.

Hazemann J.L. [2007] Principe de la spectroscopie d'absorption X, formation FAME+, CNRS.

Higgins J.B., Ribbe, P.H. et Nakajima Y; [1982] An ordering model for the commensurate antiphase structure of yoderite. Amer. Mineral., 67, 76-84.

Jayasuriya K.D., O'Neill H.St.C., Berry A.J. et Capmbell S.J. [2004], A Mössbauer study of the oxidation state of Fe in silicate melts. Amer. Mineral., 89, 1597-1609.

Kamitsos E.I., Karakassides M.A. et Chryssikos G.D. [1987] Vibrational-spectra of magnesium-sodium-borate glasses. 1. Far-infrared investigation of the cation-site interactions, *J. Phys. Chem.,* 91, 1067-1073.

Kasrai M., Fleet M.E., Muthupari S., Li D. et Bancroft G.M. [1998] Surface modification study of borate materials from B K-edge X-Ray absorption spectroscopy. Phys. Chem. Mineral., 25, 268-272.

Joly Y. [2007] Les spectroscopies d'absorption X, formation FAME+, CNRS.

Lagarec K. et Rancourt D.G. [1997] Extended Voigt-based analytic lineshape method for determining N-dimensional correlated hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy, Nuc. Instr. Meth. Ph. Res. B, 129, 266-280.

Lagarec K. et Rancourt D.G. [1998] Code and documentation written by K. Lagarec, Software produced by the Mössbauer Group under the direction of D.G. Rancourt, Department of Physics, University of Ottawa, Mössbauer spectra analysis software for Windows, version 1.0.

Lenoir M., Grandjean A., Linard Y., Cochain B., Neuville D.R. [2008] The influence of Si, B substitution and of the nature of network-modifying cations on the properties and structure of borosilicate glasses and melts. Chem. Geol., 256, 316-325.

Long D.A. [1977] Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, New-York.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Mysen B.O. et Richet P. [2004] Kinetics of iron oxidation in silicate melts: a preliminary XANES study. Chem. Geol., 213, 253-265.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Roux J., Hazemann J.-L., Pinet O. et Richet P. [2006] Kinetics or iron redox reactions in silicate liquids : a high-temperature X-ray absorption and Raman spectroscopy study. J. of Nucl. Mater., 352, 190-195.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Roux J., Hazemann J.-L., De Ligny D., Pascarelli S., Pinet O. et Richet P. [2008] Kinetics or iron redox reactions in silicate melts : the effect of temperature and alkali cations. Geochim. Cosmochim. Acta., 72, 2157-2168.

Manara D., Grandjean A. et Neuville D.R. [2009] Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study. Amer. Mineral., 94, 777-794.

McCammon C. [2004] Mössbauer spectroscopy: Applications, EMU Notes in Mineralogy, 6, 369-398.

McMillan P.F. [1984] Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy. Amer. Mineral., 86, 622-644.

McMillan P. F., Piriou B., Navrotsky A. [1982] A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate and silica-potassium aluminate. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 2021-2037.

Métrich N., Bonnin-Mosbah M., Susini J., Menez B. et Galoisy L. [2002] Presence of sulphite (S^{IV}) in magmas: implications for volcanic sulfur emissions. Geophys. Res. Lett., 29, 1538.

Métrich N., Berry A., O'Neill H. et Susini J. [2009] The oxidation state of sulfur in synthetic and natural glasses determined by X-ray absorption spectroscopy. Geochim. Cosmochim. Acta, 73, 2382-2399.

Meera B.N. et Ramakrishna J.N. [1993] Raman spectral studies of borate glasses. J. Non Cryst-Solids, 159, 1-21.

Mössbauer R.L. [1958] Kernresonnanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir191, Zeitschrift für Physik , 151, 124-143.

Mysen B.O., Seifert F.A. et Virgo D. [1980a] Structure and redox equilibria of iron-bearing silicate melts. Amer. Min., 65, 867-884.

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

Mysen B.O., Virgo D. et Kushiro I. [1981] The structural role of aluminum in silicate melts-a Raman spectroscopic study at 1 atmosphere. Amer. Mineral., 66, 678-701.

Mysen B.O., Virgo D. et 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. Amer. Mineral., 69, 834-848.

Mysen B.O., Virgo D., Neumann E-R. et Seifert F.A. [1985] Redox equilibria and the structural states of ferric and ferrous iron in melts in the system CaO-MgO-SiO_2-FeO: relationships between redox equilibria, melt structure and liquidus phase equilibria. Amer. Mineral., 70, 317-331.

Mysen B.O. [2006] The structural behavior of ferric and ferrous iron in aluminosilicate glass near a meta-aluminate joins. Geochim. Cosmochim. Acta, 70, 2337-2353.

Mysen B.O., Virgo D. et Seifert F.A. [1982] The structure of silicate melts: implications for chemical and physical properties of natural magmas. Rev. Geophys., 20, 353-383.

Muñoz M. [2003] Comportement d'éléments formateurs et modificateurs de réseau dans les magmas hydratés. Thèse de l'Université de Marne-la-Vallée.

Neuville D.R. et Richet P. [1991] Viscosity and [Ca, Mg] mixing in molten pyroxenes and garnets, Geochim. Cosmochim. Acta, 55, 1011-1021.

Neuville D.R. [1992] Etude des propriétés thermodynamiques et rhéologiques des silicates fondus. Thèse de l'Université Paris VII. 350pp.

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

Pabst A. [1959] Structures of some tetragonal sheet silicates. Acta Crsystallograpica, 12, 733-739.

Partzsch G.M., Lattard D. et McCammon C. [2004] Mössbauer spectroscopic determination of Fe^{3+}/Fe^{2+} in synthetic basaltic glass: a test of empirical fO2 equations under superliqudus and subliquidus conditions. Contrib. Mineral. Petrol., 147, 565-800.

Proux O., Biquard X., Lahera X. E., Menthonnex J.-J, Prat A., Ulrich O., Soldo Y., Trévisson P., Kapoujvan G., Perroux G., Taunier P., Grand D., Jeantet P., Deléglise M., Roux J.-P. et Hazemann J.-L. [2005] Fame : a new beamline for X-ray absorption investigations of very diluted systems of environmental, material and biological interests. Phys. Scr., T115, 970-973.

Ravel B. et Newville M. [2005] ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. J. Synchr. Radiat., 12, 537-541.

Richet P., Gillet P., Pierre A., Bouhifd A., Daniel I et Fiquet G. [1993] Raman spectroscopy, x-ray diffraction, and phase relationship determinations with a versatile heating cell for measurements up to 3600 K (or 2700 K in air). J. Appl. Phys., 74, 5451- 5456.

Rossano S., Balan E., Morin G., Bauer J.-P., Calas G et Brouder C. [1999] ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of tektites. Phys. Chem. Mineral., 26, 530-538.

Rossano S., Behrens H., Wilke M. [2008] Advanced analyses of ^{57}Fe Mössbauer data of alumino-silicate glasses. Phys. Chem. Mineral., 35, 77-39.

Ruffoni M.P. et Pettifer R.F. [2006] Calibration of XANES spectra from dispersive XAS beamline. J Synchrotron Rad., 13, 489-493.

Ruffoni M.P., Pettifer R.F., Pascarelli S. et Mathon O. [2007] Verifying DiffEXAFS measurements with differential X-ray diffraction. J. Synchrotron Rad.,14, 169-172.

Schairer J.F. et Yagi K. [1952] The system FeO-Al_2O_3-SiO_2. Amer. J. Sci., 252A, 471-512.

Seifert F.A., Mysen B.O. et Virgo D. [1982] Three-dimensional network structure of quench melts (glass) in the systems SiO_2-$NaAlO_2$, SiO_2-$CaAl_2O_4$ and SiO_2-$MgAl_2O_4$. Amer. Mineral., 67, 696-717.

Scholze H. [1980] Le verre: nature, structure et propriétés. Deuxième édition, Institut du verre, Paris, 364pp.

Sipp A. et Richet P. [2002] Equivalence of volume, enthalpy and viscosity relaxation kinetics in glass-forming liquids. J Non Crys. Solids, 298, 202-212.

Tamman G. et Hesse W. [1926] Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. Z. Anorg. Allg. Chem. 156, 245-257.

Virgo D. et Mysen B.O. [1985] The structural state of iron in oxidized vs reduced glasses at 1 atm : A 57Fe Mössbauer study. Phys. Chem. Mineral., 12, 65-76.

Wang Z., Cooney T.F. et Sharma S.K. [1995] *In situ* structural investigation of iron-containing silicate liquids and glasses. Geochim. Cosmochim. Acta, 59, 8, 1571-1577.

Waychunas G.A., Apted M.J. et Brown G.E.Jr [1983] X-Ray K-edge absorption spectra of Fe minerals and model compounds: near edge structure. Phys. Chem. Mineral., 10, 1-9.

White W.B., Matsumura M., Linnehan D.G. et Chandrasekhar B.K. [1986] Absorption and luminescence of Fe^{3+} in single crystal orthoclase. Amer. Mineral., 71, 1415-1419.

Wilke M., Farges F., Petit P.E., Brown Jr G. E., et Martin F. [2001] Oxidation state and coordinence of Fe minerals: an Fe K-XANES spectroscopic study. Amer. Mineral., 86, 714 –730.

Wilke M., Partzsch G.M., Bernhardt R. et Lattard D. [2004] Determination of the iron oxidation state in basaltic glasses using XANES at the K-edge. Chem. Geol., 213, 71-87.

Wilke M., Farges F., Partzsch G. Schmidt C . et Behrens H. [2007] Speciation of Fe in silicate glasses and melts using in-situ XANES spectroscopy. Amer. Mineral., 92, 44-56.

Wilke M., Jugo P.J., Klimm K., Susini J., Botcharnikov R., Kohn S.C. et Janoush M. [2008] The origin of S^{4+} detected in silicate glasses by XANES. Amer. Mineral., 93, 235-240.

Wilson A.D.[1960] The micro-determination of ferrous iron in silicate minerals by a volumetric and colorimetric method. Analyst. 85, 823-827.

Chapitre 3
Borosilicates de sodium et fer : propriétés, structure, cinétique et mécanismes d'oxydation du fer

Dans une première partie, nous décrirons des propriétés physiques des verres et liquides pertinentes pour notre étude : la densité, la température de liquidus et la viscosité. Dans un deuxième temps, nous montrerons l'influence d'un ajout de fer et de l'état rédox de ce dernier sur la structure des verres à 18 mol % B_2O_3 (projection du verre R7/T7 sur le diagramme ternaire Na_2O-SiO_2-B_2O_3). Enfin, nous décrirons l'influence de la substitution du sodium par le bore ainsi que l'effet du taux de fer sur les cinétiques d'oxydation dans les borosilicates de sodium et fer fondus.

3.1 Propriétés des borosilicates de sodium et fer

Les propriétés des borosilicates de sodium dépendent de la spéciation du bore en BO_3 et BO_4 (cf. chapitre 1). La dépendance des concentrations des espèces structurales BO_3 et BO_4 vis-à-vis de la composition du borosilicate et notamment de la teneur en alcalin [Dell et al., 1983] explique les minima et maxima observés pour certaines propriétés, comme la viscosité ou la densité qui font la spécificité des verres de borosilicates [Shibata et al., 1986; Shiraishi et al., 1987; Roderick et al., 2001]. Les fractions molaires de BO_3 et BO_4 déterminées d'après le modèle de Dell et al. [1983] sont répertoriées dans le **tableau 3.1** pour les compositions étudiées.

Tableau 3.1 *: Compositions (mol %) des borosilicates étudiés; rapports R et K du modèle de Dell et al. [1983], fractions molaires d'espèces BO_3 (N3) et BO_4 (N4) déterminées d'après le modèle de Dell et al. [1983] et rapport NBO/T (voir Annexe 6 pour le détail du calcul).*

	NS2F0	NBF67.10.0	NBF67.18.0	NBF67.22.0
SiO_2	66.66	66.66	67.74	67.00
B_2O_3	0.00	10.00	18.45	22.00
Na_2O	33.33	23.33	13.81	11.00
R=[Na2O]/[B2O3]	-	2.33	0.74	0.5
K =[SiO2/B2O3]	-	6.66	3.67	3.04
N4	-	0.82	0.74	0.5
N3	-	0.18	0.26	0.5
NBO/T	1	0.49	0.31	0.63

Puisque le fer a été ajouté en diluant 1 et/ou 5 et/ou 10 mol % FeO à la composition initiale, les rapports R et K restent inchangés pour les compositions contenant du fer.

3.1.1 Densité et volume molaire

a) Effet du bore

Les évolutions de densité et du volume molaire des verres sont présentées respectivement dans les **figures 3.1a,b** en fonction du pourcentage molaire de bore.

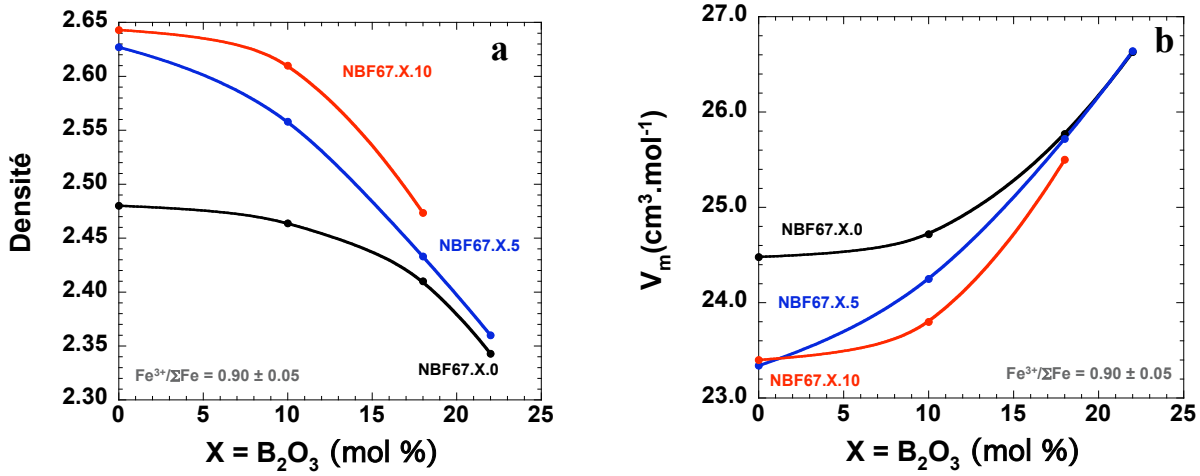


Figure 3.1 *: Variation de la densité (**a**) et du volume molaire (**b**) des verres NBF67.X.Y en fonction du pourcentage molaire de B_2O_3 (X) et pour différents taux de fer FeO (Y)*

Pour chaque série de verre, nous observons une diminution de la densité ainsi qu'une augmentation du volume molaire avec l'augmentation du taux de bore. Doweidar [1992] et Roderick et al. [2001] observent le même effet pour des borosilicates d'alcalins (lithium et sodium) et concluent qu'un ajout d'alcalins, à teneur en silice constante, augmente la densité des verres de borosilicates.

Plusieurs hypothèses non exclusives peuvent expliquer la diminution de la densité accompagnée d'une augmentation du volume molaire :

- La substitution du sodium par le bore entraîne la diminution de la densité. En effet, la masse molaire du bore (10.81 $g.mol^{-1}$) est plus légère que celle du sodium (22.99 $g.mol^{-1}$).
- La densité des silicates de sodium est une fonction du rapport Na_2O/SiO_2 où la diminution du taux de sodium entraîne une diminution de la densité [Doweidar, 1996]. La substitution du sodium par le bore entraîne alors une diminution du rapport Na_2O/SiO_2 et par conséquent une diminution de la densité.
- La diminution de la fraction molaire de BO_4, N_4 (**Tableau 3.1**), avec l'augmentation du pourcentage molaire de B_2O_3 entraîne la diminution de la densité [Doweidar et al. 1992]. En effet, les tétraèdres BO_4 sont plus denses que n'importe quelles autres unités boratées [Feil et Feller, 1990].

b) Effet du fer

Nous présentons ici l'évolution de la densité en fonction du pourcentage molaire de FeO pour les compositions de silicates et borosilicates (**Fig. 3.2a**) ainsi que l'évolution de la densité pour la composition NS2F5 en fonction de l'état rédox du fer (**Fig. 3.2b**).

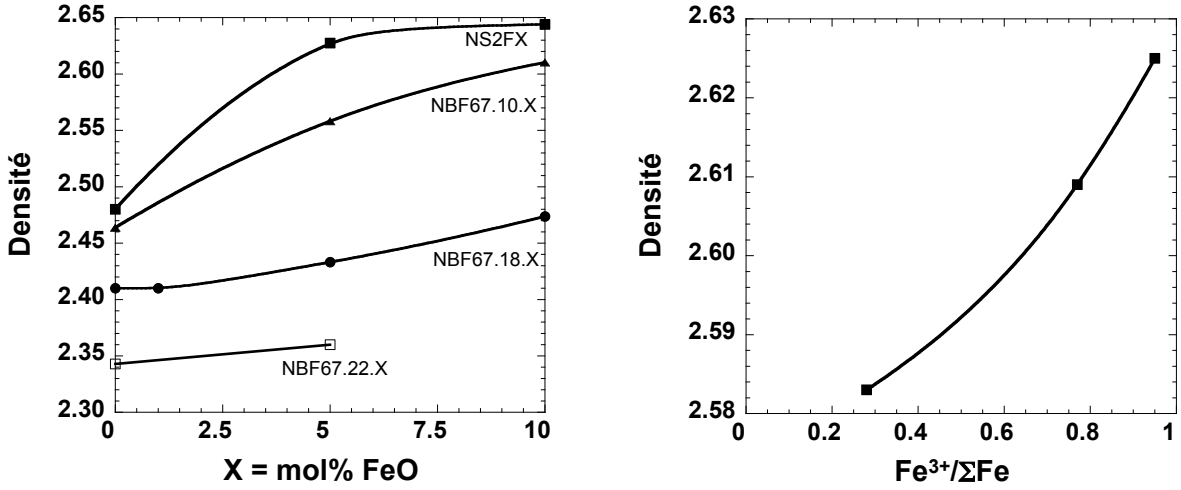


***Figure 3.2**: **(a)** Variation de la densité en fonction du pourcentage de FeO des échantillons NS2FX, NBF67.10.X, NBF67.18.X, et NBF67.22.X avec X = mol % FeO (le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ étant de 0.90±0.05). **(b)** Densité du verre NS2F5 en fonction de son état rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$.*

La **figure 3.2a**, montre l'augmentation de la densité entre 0 et 10 % molaire de fer FeO, et ce pour toutes les compositions étudiées. Plus le fer de masse molaire importante, est ajouté, plus la densité augmente. Le passage de Fe^{2+} (généralement modificateur) à Fe^{3+} (formateur) conduit à l'augmentation du champ ionique, due à la charge plus élevée du fer ferrique, et donc à une contraction du réseau [Mysen et al., 1984]. Cet effet est confirmé par l'augmentation la densité avec l'oxydation (**Fig. 3.2b**).

3.1.2 Températures de liquidus

a) Influence du bore

Le diagramme ternaire Na_2O-B_2O_3-SiO_2 « NBS » [Morey, 1951] permet d'obtenir les températures de liquidus approximatives des borosilicates de sodium sans fer étudiés. Ces températures sont listées dans le **tableau 3.2**.

Tableau 3.2 *: Températures de liquidus déterminées à partir du diagramme ternaire Na_2O-B_2O_3-SiO_2*

	NS2F0	**NBF67.10.0**	**NBF67.18.0**	**NBF67.22.0**
$\mathbf{T_{liquidus}}$	1118 K	1073 K	1323 K	1293 K

b) Influence du fer

Les compositions de borosilicates de sodium et fer ont été peu étudiées d'un point de vue de leurs propriétés. C'est pourquoi il est difficile de connaître précisément l'influence du fer et de son état rédox sur les températures de liquidus des compositions étudiées.

Il est généralement admis en première approximation que la température de liquidus des silicates fondus est une fonction décroissante du rapport NBO/T, qui lui même est une fonction croissante du rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ [Mysen et al., 1984; Mysen et Richet, 2005]. Un ajout de fer ou la diminution du rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ dans les silicates fondus engendre une diminution de leur température de liquidus [chapitre 10, Mysen et Richet, 2005].

Le diagramme ternaire Na_2O-SiO_2-Fe_2O_3 [Bowen et al., 1930] donne les variations en fonction du taux de fer FeO de températures de liquidus à partir de la composition NS2. Ces températures sont répertoriées dans le **tableau 3.3**. Toutefois, elles ne sont valables que pour des compositions oxydées, mais nous verrons dans les pages suivantes que le modèle de Kress et Carmichael [1988, 1991] prédit un rapport rédox entre 0.90 et 1 aux températures pour lesquelles nous avons réalisé les études cinétiques du rédox pour un silicate fondu en équilibre avec l'air.

Tableau 3.3 *: Températures de liquidus approximatives des compositions NS2FX (X= 5 ou 10 mol % FeO) déterminées à partir du diagramme ternaire Na_2O-SiO_2-Fe_2O_3*

	NS2F0	**NS2F5**	**NS2F10**
$\mathbf{T_{liquidus}}$	1118 K	1098 K	1066 K

Un ajout de 10 % molaire de FeO diminue la température de liquidus d'une cinquantaine de degrés. Nous estimerons alors en première approximation que les températures de liquidus pour nos compositions avec fer sont comprises dans l'intervalle de température :

$$T_{liquidus}\text{ (composition avec fer)} = T_{liquidus}\text{ (composition sans fer) -50 K.} \qquad (3.1)$$

3.1.3 Viscosité et température de transition vitreuse

a) Viscosité des borosilicates fondus

Les viscosités des borosilicates de sodium et fer sont présentées dans la **figure 3.3** et les données sont reportées en Annexe 7. À l'aide de l'équation de Tamman-Vogel-Fulcher « TVF » (section 2.3.2), une courbe a été ajustée aux données expérimentales. Les paramètres de l'équation TVF sont répertoriés dans le **tableau 3.4**.

Alors que les viscosités à basse température ont été mesurées pour tous les produits synthétisés, toutes n'ont pas été mesurées à haute température comme l'indique la **figure 3.3.** En effet nous verrons que les mesures à haute température effectuées sur les liquides à 0 et 5 % mol FeO permettront d'appréhender le rôle de la viscosité sur les cinétiques et mécanismes rédox.
Les viscosités de NS2F0 proviennent de la littérature [Neuville 2006].

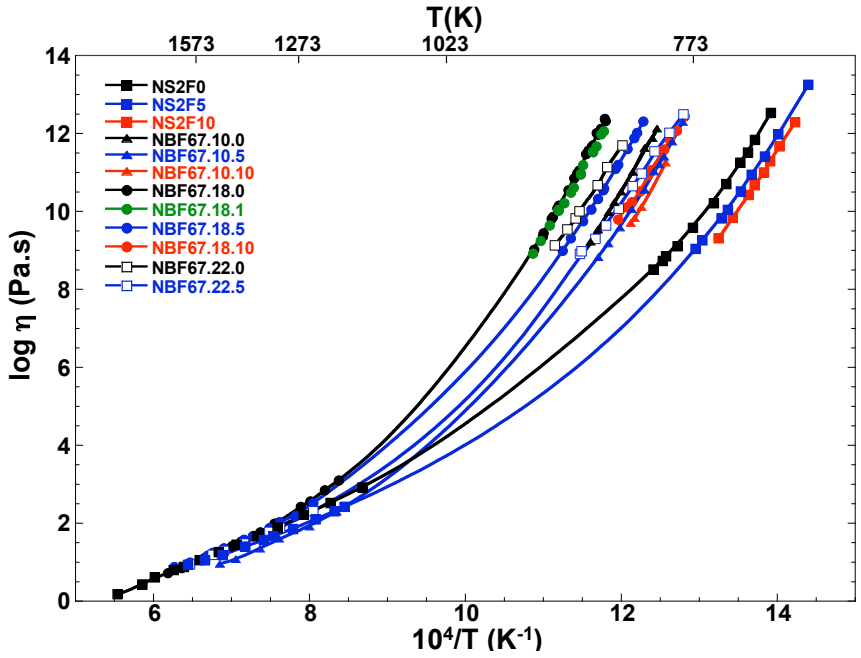


***Figure 3.3** : Viscosité des borosilicates de sodium et fer : NBF67.0.X (carrés pleins), NBF67.10.X (triangles pleins), NBF67.18.X (ronds pleins) NBF67.22.X (carrés vides), avec X pourcentage molaire de FeO : 0%, (noir), 1%, (vert), 5% (bleu), 10% (rouge) Pour les échantillons contenant du fer, le rapport rédox est $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.90\pm0.05$.*

Le rapport rédox des échantillons contenant du fer a été mesuré avant et après les expériences à basse température. En accord avec les résultats de Bouhifd et al. [2004], aucun changement significatif du rapport rédox du fer n'a été observé pendant ces mesures de viscosité. Pour les mesures à haute température, le rapport rédox final était de 0.95±0.05. Pour l'échantillon NS2F5, ce résultat est cohérent avec les valeurs du modèle de Kress et Carmichael [1988, 1991] se situant dans la gamme $1<Fe^{3+}/\Sigma Fe<0.92$ pour des températures de $1070< T(K)<$

1620. Nous considérons alors que cette variation de rapport rédox n'est pas assez significative pour affecter la viscosité des échantillons. En effet, nous montrerons dans la suite de ce rapport qu'un changement de rapport rédox plus important ($0.92<Fe^{3+}/\Sigma Fe<0.22$) n'affecte pas les viscosités mesurées à basse température. Il est alors probable qu'à haute température où les variations de viscosité sont plus faibles en fonction de la composition qu'un effet similaire soit observé.

Tableau 3.4: *Coefficients de l'équation TVF utilisée pour le lissage des courbes de viscosité des borosilicates de sodium et fer fondus dans la gamme G_T de température indiquée (BT : mesures uniquement à basse température, BT+HT : mesures à haute et basse température) et température de transition vitreuse Tg définie pour une viscosité égale à 10^{12}Pa.s*

Compositions	A	B	T_1 (K)	G_T	Tg (K)
NS2F0	-0.45	3652	472.4	BT+HT	728.2
NS2F5	-1.02	3082	493.1	BT+HT	713.3
NS2F10	-11.4	10198	305.8	BT	707.1
NBF67.10.0	-12.1	12398	329.6	BT	805.1
NBF67.10.5	1.33	3828	537.7	BT+HT	796.6
NBF67.10.10	-8.56	8028	427.1	BT	783.6
NBF67.18.0	-1.22	3808	605.4	BT+HT	853.2
NBF67.18.1	-7.90	9439	418.5	BT	850.5
NBF67.18.5	-1.32	4152	549.8	BT+HT	819.7
NBF67.18.10	-6.91	8391	387.2	BT	788.6
NBF67.22.0	-7.24	9525	377.3	BT	828.5
NBF67.22.5	-1.92	6706	417.7	BT+HT	793.7

Dans la suite de ce travail, les gammes de températures appelées haute température et basse température correspondent aux gammes de températures des expériences réalisées en viscosité. Le terme « haute température » sera alors employé pour désigner des températures correspondant aux faibles viscosités, alors que le terme « basse température » désignera les températures correspondant aux viscosités élevées.

Les viscosités des produits sans fer mesurées dans ce travail sont en bon accord avec la littérature [Shiraishi et al., 1987 ; Lenoir et al., 2008]. À une température donnée, la viscosité croît lorsque la teneur en bore augmente dans la matrice. Cette tendance s'explique par une polymérisation du réseau comme nous allons le discuter dans les paragraphes ci-après.

b) Effet du bore

Dans la **figure 3.3** nous observons dans un premier temps une augmentation de la viscosité à basse température avec l'augmentation de 0 à 18 mol % B_2O_3. Ensuite un ajout supplémentaire de B_2O_3 (de 18 à 22 mol % B_2O_3) entraîne une diminution de viscosité. Pour expliquer ce phénomène, nous nous intéressons à l'évolution de la température de transition vitreuse déterminée par les mesures de viscosités (**Fig 3.4**).

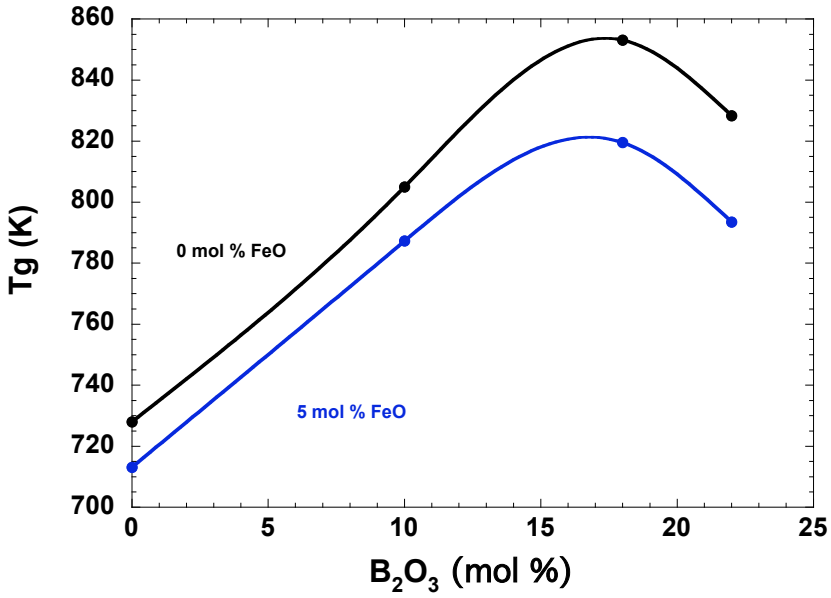


***Figure 3.4** : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du pourcentage molaire de B_2O_3 pour les compositions à 0 et 5 mol % FeO.*

Lorsque du bore est substitué au sodium, la température de transition vitreuse augmente progressivement avant de diminuer pour un certain taux de B_2O_3 après 15 % molaires. Ces observations s'expliquent ainsi par la coexistence des effets suivants [Shiraishi et al., 1987 ; Shelby, 2005].

La substitution du sodium par le bore dans le silicate d'alcalin NS2F0 à teneur en SiO_2 constante (~67 mol % SiO_2) polymérise dans un premier temps le réseau. La structure de ce dernier se trouve renforcée par la diminution du nombre d'oxygènes pontants liée à la diminution du taux de Na_2O, modificateur de réseau.

L'augmentation suivie de la diminution de viscosité à basse température s'explique par la présence des unités BO_4 dans les borosilicates vitreux et fondus. Dans un premier temps, les unités BO_3 du bore ajouté au disilicate de sodium sont converties en BO_4 grâce à la présence des ions Na^+ qui assurent la compensation de charge [Yun et Bray, 1978 ; Dell et al., 1983]. Les unités BO_4 polymérisent alors le réseau et augmentent la viscosité du borosilicate fondu. Ensuite, une fois le joint 1 franchi, il n'y a plus assez d'ions Na^+ pour compenser les unités BO_4. Le bore ajouté se retrouve alors sous forme BO_3 et nous assistons à une diminution de la viscosité.
Ces effets se résument par la réaction de polymérisation suivante :

$$BO_3 + NBO \Leftrightarrow BO_4 \qquad (\mathbf{3.2})$$

À haute température, toutes les viscosités tendent à converger (**Fig 3.3**). Par ailleurs, le sens de la réaction (**3.2**) est inversé avec l'augmentation de la température : une partie des unités BO_4 sont alors converties en unités BO_3 [Stebbins et Ellsworth, 1996; Yano et al., 2003; Cormier et al., 2006]. D'après les travaux de Sen et al. [1998] et Stebbins [2008], nous estimons que la proportion de BO_4 dans les borosilicates de sodium diminue de 30 % entre 770 et 1570 K. Les triangles plans BO_3 cassent alors la structure du réseau tétraédrique et entraînent une diminution

de la viscosité. La **figure 3.5** ilssutre ce phénomène. Avec l'augmentation de température, la viscosité de la composition à 10 mol % B_2O_3 diminue par rapport à la composition sans bore.

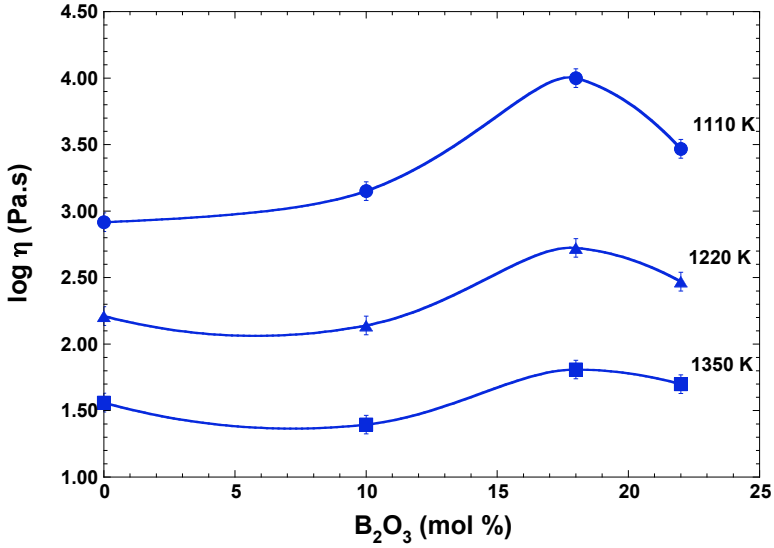


***Figure 3.5** : Évolution des courbes de viscosité iso-teméraputre en fonction du pourcentage molaire de B_2O_3 pour les compositions à 5 mol % FeO.*

En revanche, les courbes de viscosité iso-température de la **figure 3.5** montrent que l'effet de la polymérisation du réseau en fonction d'un ajout de bore est toujours perceptible bien qu'il soit moins prononcé qu'à basse température.

c) Effet du fer

Sur la **figure 3.3**, nous observons pour toutes les compositions étudiées, une diminution de la viscosité à basse température avec l'augmentation du pourcentage de FeO (de 0 à 10 mol % FeO) à rédox constant (0.90±0.05). L'évolution de la température de transition vitreuse déterminée par les mesures de viscosités permet de se rendre compte de ce phénomène (**Fig. 3.6**).

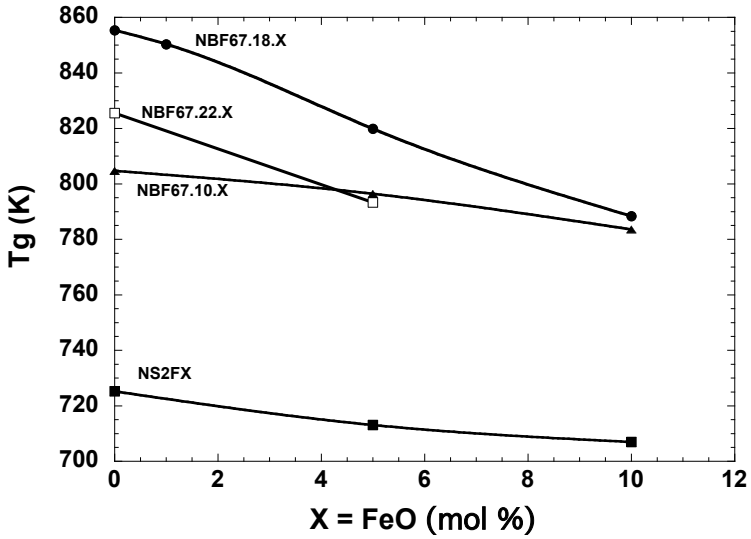


***Figure 3.6** : Évolution de la température de transition vitreuse en fonction du pourcentage molaire de FeO pour les compositions étudiées. Le rapport rédox est de 0.90±0.05.*

Pour les compositions les plus polymérisées (riches en bore), nous observons une diminution plus forte de la température de transition vitreuse (Tg) que pour les compositions moins polymérisées. Pour NBF67.18.X et NBF67.22.X, Tg chute respectivement de plus de 30

et 60 K pour 5 et 10 mol % FeO ajoutés, alors que pour les compositions NS2FX et NBF67.10.X, Tg diminue d'environ 10 et 20 K, pour respectivement 5 et 10 mol % FeO ajoutés.

Malgré l'état plutôt oxydé du fer ($Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.90\pm0.05$) et le rôle de formateur de réseau attribué au Fe^{3+} dans les borosilicates de sodium (i.e. étude structurale présentée dans les pages suivantes ainsi que Magini et al. [1984] et Licheri et al. [1985]), nous observons une diminution de la température de transition vitreuse avec un ajout de fer. Cette diminution est alors imputable au fait que Fe^{3+} soit un « faible » formateur de réseau comparé à Si^{4+} ou Al^{3+} (chapitre 10 et 11, [Mysen et Richet, 2005]), mais aussi au rôle de modificateur de réseau des quelques ions Fe^{2+} qui dépolymérisent le réseau [Cukierman et Uhlmann, 1974; Dingwell et Virgo, 1987] .

À haute température, un ajout de fer entraîne aussi une diminution des viscosités (**Fig 3.7**). Cependant les écarts de viscosité, évidents à basse température entre les compositions avec différent taux de fer, se réduisent à haute température (**Fig 3.7**).

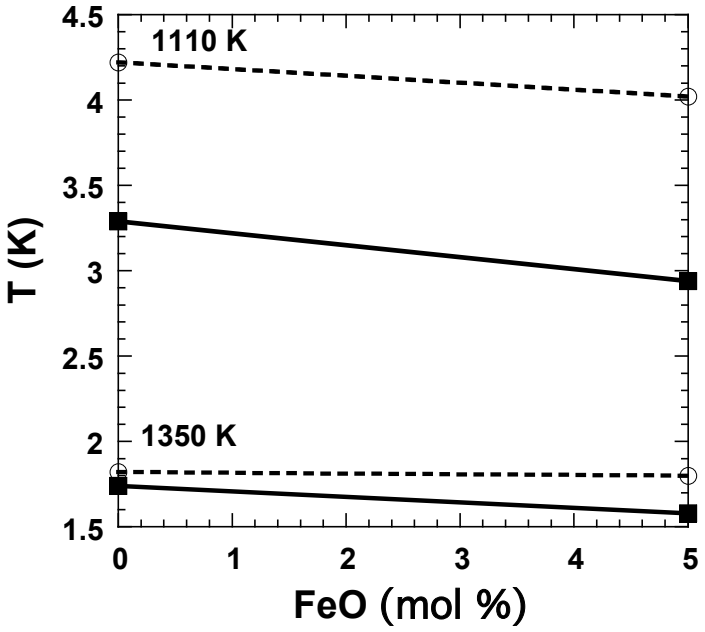


***Figure 3.7** : Évolution des courbes de viscosité iso-température en fonction du pourcentage molaire de FeO pour les compositions à 0 (traits pleins) et 18 (traits pointillés) mol % B_2O_3.*

d) Viscosité, température de transition vitreuse et état rédox du fer

Nous avons déterminé la température de transition vitreuse en fonction de l'état rédox pour les borosilicates de la série NBF67.18.5 par calorimétrie différentielle à balayage (**Figs 3.8a,b**).

L'augmentation de l'état rédox de 0.22 à 0.92 des échantillons, entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse de 8 K. Nous concluons alors que l'état rédox possède une faible influence sur la polymérisation du réseau des compositions NBF67.18.5.

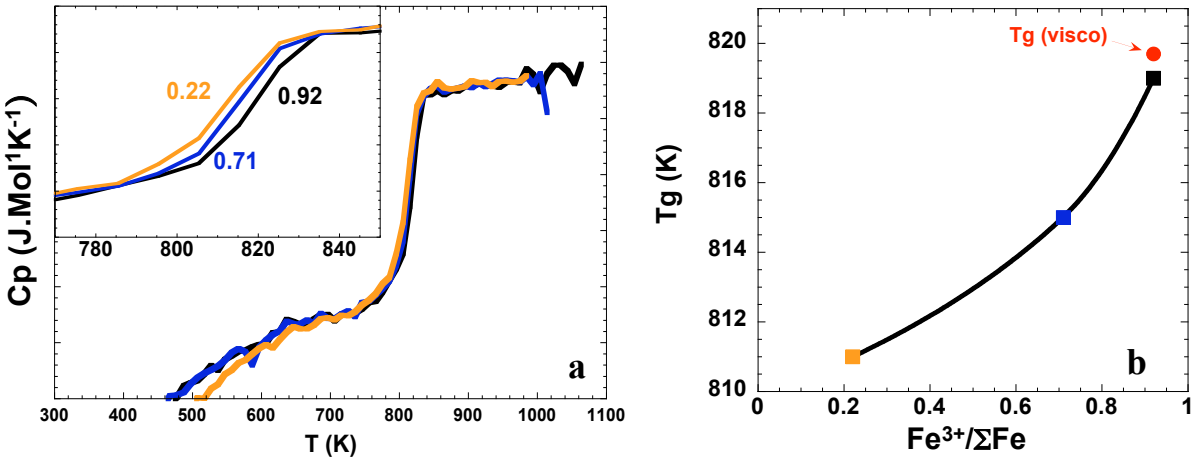


Figure 3.8 *: **(a)** Capacités calorifiques C_p mesurées par DSC des borosilicates de sodium et fer NBF67.18.5 avec différents états rédox indiqués sur la figure ; **(b)** Températures de transition vitreuse déterminées par les mesures de C_p par la méthode dite des tangentes (section 2.3.2) et température de transition vitreuse déterminée par mesure de viscosité, Tg (visco).*

Nous noterons ici que les travaux de Sipp et Richet [2002] présentent une bonne corrélation dans la détermination de Tg par différentes méthodes comme la viscosimétrie, la calorimétrie et la dilatométrie. Ce que nous avons vérifié. En effet, entre les températures de transition vitreuse déterminées par calorimétrie et par viscosité, il n'y a que 0.7 K d'écart.

Comme nous l'avons dit (chapitre 2), les viscosités hautes et basses températures ont été mesurées sur les échantillons initiaux non réduits. Nous ne connaissons pas alors l'influence de l'état rédox du fer sur la viscosité sur toute la gamme de température investiguée. Cependant, le faible écart entre les températures de transition vitreuse déterminées pour les échantillons NBF67.18.5 de différents états rédox conduirait à un décalage relativement faible des courbes de viscosité par rapport à celui induit par un ajout de bore ou de fer à rédox constant. Dans la suite de notre étude, nous supposerons donc en première approximation que les viscosités des échantillons initiaux sont associées aux compositions et ne dépendent pas de leur état rédox.

e) Coefficient de diffusion de l'oxygène ionique

L'écoulement visqueux et la diffusion d'oxygène sont étroitement reliés, ainsi que l'exprime le formalisme d'Eyring (section 1.3.2a), notamment à haute température. Sur la **figure 3.9**, les diffusivités d'Eyring, calculées pour les compositions dont la viscosité a été mesurée à haute et basse température, ont été comparées aux coefficients de diffusion de l'oxygène des compositions de silicate de sodium riche en silice de la littérature (voir légende).

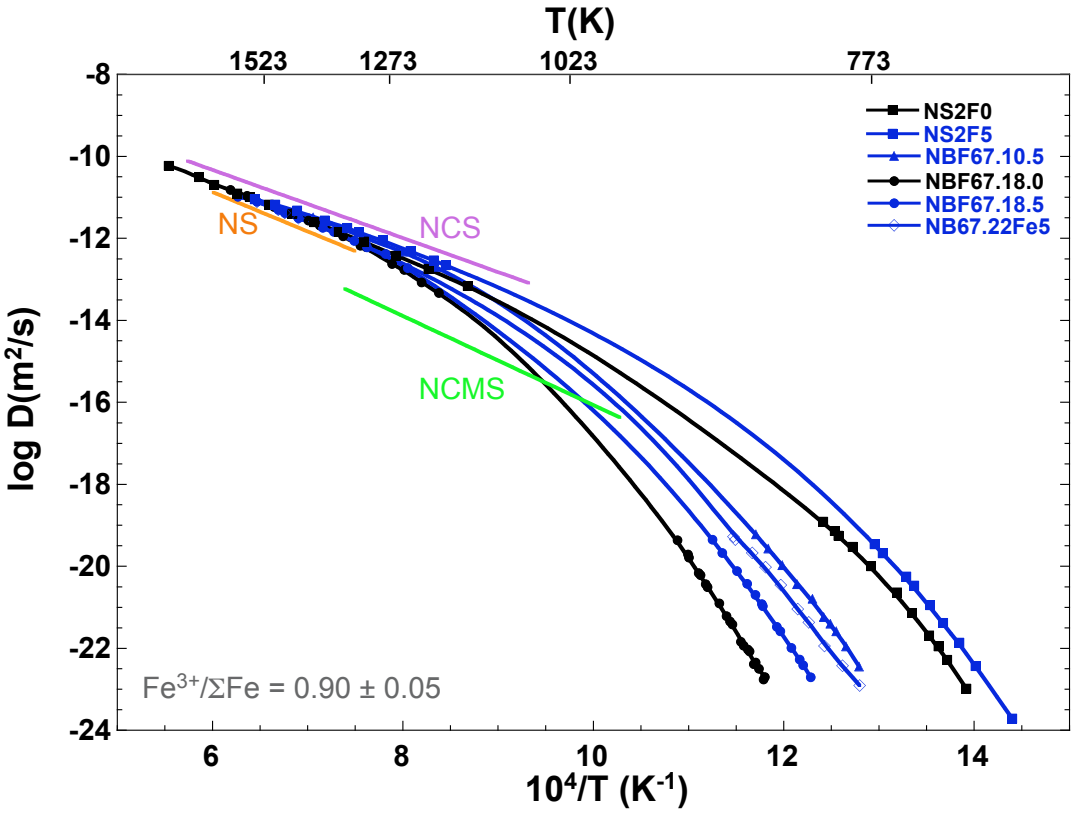


Figure 3.9 *: Diffusivités de l'oxygène ionique calculées d'après les valeurs de viscosité des compositions (diffusivités d'Eyring) NS2F0 (carrés noir), NS2F5 (carrés bleus), NBF67.10.0 (triangles noirs), NBF67.10.5 (triangles bleus), NBF67.18.0 (ronds noirs), NBF67.18.5 (ronds bleus) et NBF67.22.5 (losanges bleus) et diffusivités de l'oxygène mesurées pour les compositions NS : 20Na_2O-80SiO_2 [Oishi et al., 1975], NCS : 16Na_2O-12CaO-72 SiO_2 [Terai et Oishi, 1977] et NCMS :Na_2OCaOMgOSiO_2 [Yinnon et Cooper, 1980] du tableau 1.5 (section 1.3.2a).*

Les diffusivités de l'oxygène ionique étant inversement proportionnelles à la viscosité, les variations suivantes avec la température et la composition sont attendues pour ces deux propriétés :

- diminution pour une même température des diffusivités en fonction d'un ajout de B_2O_3,
- augmentation des diffusivités avec un ajout de FeO.

Aussi, nous retrouvons à basse température les écarts observés pour la viscosité.

À basse température, aucune comparaison de nos données avec la littérature ne peut être réalisée au vu du faible nombre d'études menées près de Tg. Nous vérifions tout de même qu'avec la diminution du taux de Na_2O, l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène ionique augmente (**tableau 3.5**), traduisant une mobilité de l'oxygène ionique plus faible.

À haute température, les diffusivités d'Eyring convergent, l'effet de la composition étant plus faible.

Tableau 3.5 : *Facteurs pré-exponentiels D_0 et énergie d'activation de la loi d'Arrhenius dans les gammes de température indiquées (section 1.3.1a) pour les compositions de la figure 3.9.*

	Haute température			**Basse température**		
	T(K)	**D_0 (m^2/s)**	**E_a (kJ. Mol^{-1})**	**T(K)**	**D_0 (m^2/s)**	**E_a (kJ. Mol^{-1})**
NS2F0	1153-1808	$4.97\ 10^{-8}$	170 (±3)	718-808	$1.90\ 10^{15}$	524 (±15)
NS2F5	1193-1548	$3.58\ 10^{-7}$	137 (±4)	693-773	$3.35\ 10^{17}$	545 (±15)
NBF67.10.5	1198-1553	$1.09\ 10^{-6}$	150 (±10)	783-853	$2.20\ 10^{15}$	563 (±27)
NBF67.18.0	1193-1613	$5.04\ 10^{-6}$	170 (±3)	848-918	$1.87\ 10^{18}$	663 (±9)
NBF67.18.5	1243-1603	$1.64\ 10^{-6}$	158 (±5)	813-888	$1.23\ 10^{15}$	586 (±14)
NBF67.22.5	1240-1545	$1.55\ 10^{-6}$	151 (±11)	781-872	$1.23\ 10^{15}$	570 (±17)
NCS	1073-1773	$4.50\ 10^{-6}$	159	-	-	-
NS	1333-1668	$7.90\ 10^{-6}$	184	-	-	-
NCMS	973-1353	$6.30\ 10^{-6}$	208	-	-	-

La comparaison des diffusivités d'Eyring avec les données de la littérature révèle des résultats cohérents. Bien que les données de la littérature soient issues de travaux sur des compositions ne comportant pas de bore, les compositions (NS) et (NCS) ne sont pas trop éloignées de nos compositions borosilicatées par leur forte teneur en SiO_2 et la présence de sodium jusqu'à 20 mol % Na_2O. Ceci implique que les diffusivités de l'oxygène ionique soient voisines.

Le fait que les diffusivités d'oxygène ionique des compositions sans bore NS2F0 et NS2F5 soient encadrées par les diffusivités d'oxygène ionique mesurées par autodiffusion pour les compositions (NS) et (NCS) laisse penser que les diffusivités déterminées par le formalisme d'Eyring peuvent être utilisées dans la suite de ce chapitre. De plus, à haute température, les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels des lois d'Arrhenius des diffusivités de l'oxygène ionique sont en accord avec les valeurs obtenues pour les compositions de la littérature (NCS), (NS) et (NCMS) (**tableau 3.5**).

3.1.4 Conclusion

Nous avons caractérisé les propriétés des silicates et des borosilicates fondus qui nous seront utiles à l'interprétation des résultats cinétiques.

a) Effet du bore

- En accord avec la littérature [Doweidar et al., 1992; Shiraishi et al., 1987], la spéciation BO_3/BO_4 du bore, dépendante de la concentration en sodium, fait varier de façon non linéaire les propriétés des borosilicates d'alcalins vitreux et fondus étudiés comme la densité, la température de liquidus et la viscosité.
- Un ajout jusqu'à environ 15 mol % B_2O_3 au disilicate de sodium NS2 entraîne une polymérisation du réseau. Le rôle du bore dans le réseau du borosilicate de sodium et en particulier la spéciation BO_3/BO_4 rend cet effet beaucoup plus remarquable à basse température qu'à haute température. Au-delà de 15 mol % B_2O_3, il n'y a plus assez de sodium disponible pour la compensation de charges des unités BO_4, un ajout de bore supplémentaire casse alors l'arrangement tétraédrique du réseau. Il en résulte une diminution de la viscosité.
- À basse température (i.e. dans le liquide surfondu), la substitution du sodium par le bore entraîne une augmentation de la viscosité et donc une diminution de la diffusivité de l'oxygène ionique.
- À haute température (i.e. températures supérieures ou égales à la température du liquidus), toutes les viscosités tendent à converger et donc les diffusivités de l'oxygène ionique aussi.

b) Effet du fer

- Un ajout de Fe^{3+} entraîne un affaiblissement du réseau. Bien que le fer ait un rôle de formateur de réseau quand il est au degré d'oxydation III, l'effet global d'un ajout de fer, du fait qu'il vient substituer une partie d'autres formateurs de réseau plus puissant, contribue à abaisser la viscosité et la température de transition vitreuse.
- Un ajout de fer diminue de façon plus importante les viscosités à basse température des échantillons les plus polymérisés (riches en bore) que celles des échantillons les moins polymérisés.
- À Tg, l'état rédox du fer possède une très faible influence sur la polymérisation du réseau pour la composition NBF67.18.5. Nous considérons alors en première approche que les mesures de viscosité effectuées sur les échantillons oxydés peuvent être utilisées pour les états réduits.

3.2 Structure des borosilicates de sodium et fer

Avant d'étudier les cinétiques d'oxydation du fer dans les borosilicates de sodium fondus, nous avons cherché à comprendre comment le fer et son état rédox affectait la structure des borosilicates de sodium. Dans cette partie, nous décrivons la structure des borosilicates de sodium à 18 mol % B_2O_3 et différents taux de fer.

Cette étude fait l'objet d'une publication intitulée « **Influence of iron content and redox state on the structure of sodium borosilicate glasses: a Raman, Mössbauer and B K-edge XANES spectroscopies study » par B. Cochain, D.R. Neuville, G.S. Henderson, C. McCammon, O. Pinet et P. Richet** qui sera soumise à Geochimica et Cosmochimica Acta.

3.2.1 Résumé de la publication

Dans cette étude, les spectroscopies Raman, Mössbauer et XANES au seuil K du bore ont été utilisées pour étudier la structure des verres de borosilicates de sodium contenant jusqu'à 10 mol % FeO en fonction du rapport rédox du fer dans la gamme $0.15<Fe^{3+}/\Sigma Fe<0.95$.

a) Quantification des unités BO_4 par spectroscopie XANES

La spectroscopie XANES au seuil K du bore indique que les proportions relatives de BO_3 et BO_4, calculées d'après Fleet et Muthupari [1999, 2000] (chapitre 2), sont très peu affectées par le taux de fer ou par un changement d'état rédox (**Figure 3.10**).

Le taux de BO_4 déterminé par spectroscopie XANES au seuil K du bore, N_{4X}, reste centré autour de la valeur 0.73, qui est en accord avec la valeur du taux de BO_4 déterminée par les modèles RMN de Yun and Bray [1978] et Dell et al. [1983].

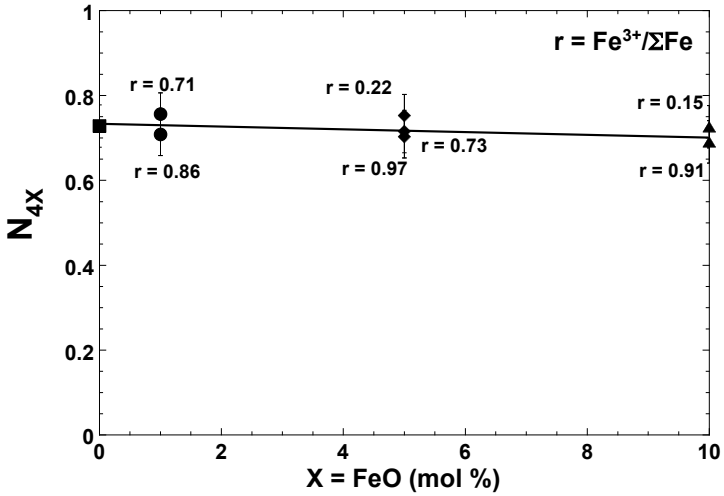


***Figure 3.10** : Taux de BO_4, N_{4X}, déterminé par spectroscopie XANES au seuil K du bore pour les compositions NBF67.18.X (avec X = 0, 1, 5 et 10 mol % FeO) et différents états rédox « r ».*

b) Spectroscopie Raman : structure des borosilicates et quantification des unités BO_4

La spectroscopie Raman nous donne accès à la répartition structurale des espèces BO_4 dans le réseau vitreux. La déconvolution des spectres Raman des verres de borosilicates a été effectuée d'après le protocole décrit au chapitre 2. Les différentes bandes ont été attribuées d'après la littérature (**tableau 3.6**).

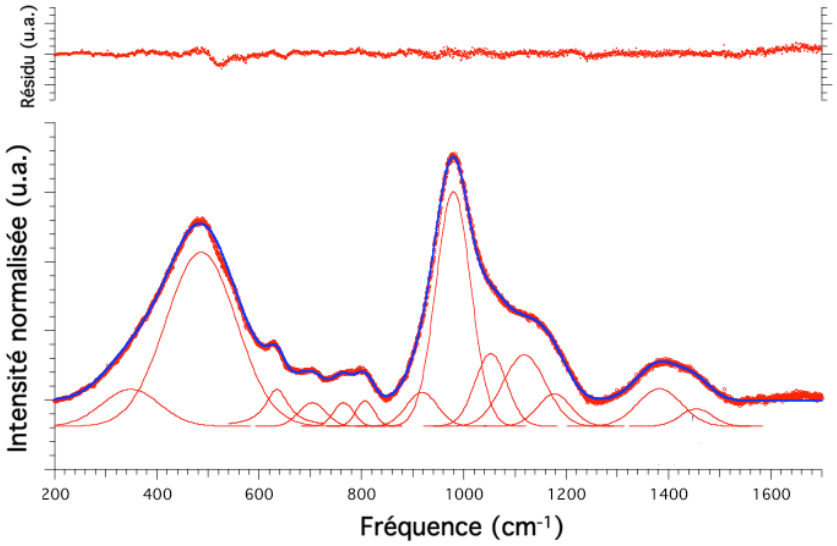


Figure 3.11 *: déconvolution du spectre Raman du verre NBF67.18.5-800*

Tableau 3.6 *: Tableau récapitulatif des attributions données aux bandes présentes dans les spectres Raman des verres de borosilicates NBF67.18.5*

Fréquence (cm^{-1})	Vibration correspondante	Références
550-600	Liaison Si-O-Si et O-Si-O	Seifert et al. [1982]
630	Anneaux de type Na-danburite[a] Na_2O-2BO_4-2SiO_4	Bunker et al. [1990], Manara et al. [2009]
700	Anneaux de type groupe de métaborate	Kamitsos et al. [1987], Meera et Ramakrishna [1993]
770	Anneaux boratés contenant un atome de bore en coordinence 4 (triborate, tétraborate ou pentaborate)	Maniu et al. [2003]
800	Anneaux boroxols	Meera et Ramakrishna [1993], Iliescu et al. [1993], Manara et al. [2009]
930	Anneaux pentaborate	Meera et Ramakrishna [1993], Akagi et al. [2001], Maniu et al. [2003]
975	Fe^{3+} en Q^4 (voir la discussion dans les pages suivantes)	Ce travail
1050-1070	Unités silicatés polymérisées associées à un cation alcalin dans leur environnement	Fukumi et al. [1990], Neuville [2006]
1130 et 1180	Si en Q^4 (voir la discussion dans les pages suivantes)	Sen et Thorpe [1977], Galeener [1979], Seifert et al. [1982], Neuville et Mysen [1996], Neuville [2004]
1300-1600	Liaisons B-O^-	Kamitsos et al. [1987], Chryssikos et al. [1990], Akagi et al. [2001]
1410	unités triangulaires BO_3^-, liées à des unités BO_4	
1500	unités triangulaires BO_3^-, liées à des unités BO_3	

[a] La danburite est un minéral du groupe des tectosilicates, composée de calcium, de bore et de silice de formule $CaB_2(SiO_4)_2$, composé de 2 tétraèdres BO_4 et 2 tétraèdres SiO_2.

Avec l'augmentation du pourcentage de fer à rédox constant ($Fe^{3+}/\Sigma Fe$ = 0.85±0.05) et celle du rapport rédox, nous observons la diminution de la bande à 630 cm^{-1} caractéristique de groupements borosilicatés, de type Na-danburite (Na_2O-$2BO_4$-$2SiO_4$). Simultanément, la partie haute fréquence du spectre Raman caractéristique des vibrations d'étirement des liaisons B-O^- (avec O^- = NBO) attachés à des espèces BO_3 et BO_4 révèlent une augmentation des espèces BO_4 liées à BO_2O^-.

Aussi, pour la première fois, la spectroscopie Raman a permis de déterminer le rapport BO_3/BO_4 dans le verre. Le rapport d'aire des bandes impliquant la vibration d'unités contenant des BO_4 sur l'aire totale des bandes impliquant la vibration d'unités contenant du bore a permis de déterminer le taux de BO_4 dans les verres, N_{4R} (**Fig. 3.12**).

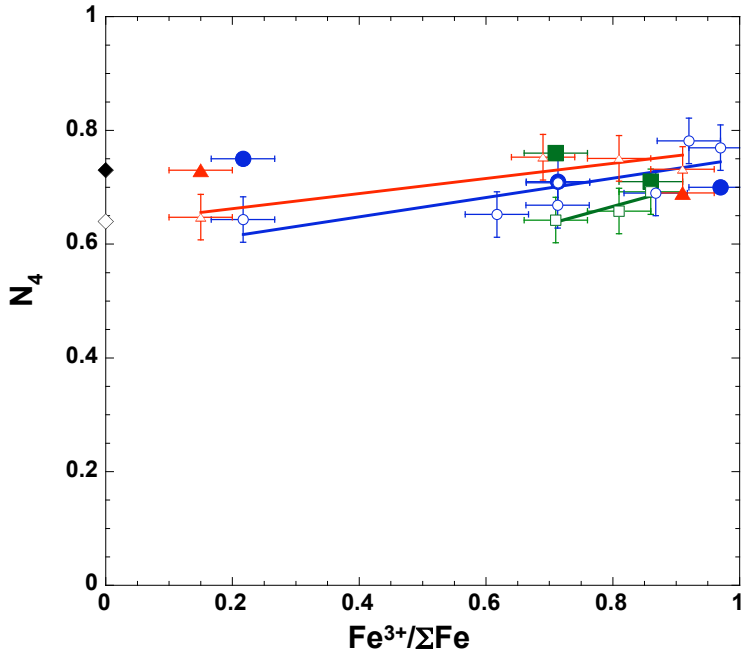


***Figure 3.12**: Taux N_4 déterminé par spectroscopie Raman N_{4R} (symboles vides) et par spectroscopie XANES N_{4X} (symboles pleins) en fonction du rapport rédox du fer et du aux de fer pour les verres NBF67.18.X avec X = 0 (losanges noirs), 1 (carrés verts), 5 (ronds bleus), 10 (triangles rouges).*

c) Discussion des résultats et interprétation

En utilisant les spectroscopies XANES au seuil K du bore, Mössbauer et Raman, nous montrons que Fe^{3+} est un formateur de réseau en coordinence tétraédrique dans les borosilicates de sodium et fer à 18mol % B_2O_3, NBF67.18.X (avec X = mol % FeO) et que Fe^{2+} est un modificateur de réseau qui voit sa coordinence varier entre 4 et 6 en fonction du rapport rédox.

Les très faibles variations globales des proportions de BO_3 et BO_4 avec le taux de fer et son rapport rédox, révélées par les spectroscopies XANES au seuil K du bore et Raman, indiquent des interactions faibles entre le bore et le fer pour les borosilicates étudiés. Cependant, le réarrangement structural des espèces BO_4 en fonction du taux de fer et de son rapport rédox, révélé par la spectroscopie Raman montre des interactions plus subtiles entre Fe^{3+} et les autres cations formateurs de réseau (B , Si). Nous formulons l'hypothèse que la réorganisation structurale du réseau du borosilicate vitreux est due à la compétition entre les tétraèdres Fe^{3+} et

BO_4 pour être compensé en charge par les ions Na^+. Ces interactions sont discutées plus en détail dans l'article suivant.

Enfin la spectroscopie Raman indique que les réseaux SiO_2 et B_2O_3 interagissent différemment en réponse à l'augmentation du taux de fer ou du rapport rédox. Alors que les espèces danburite et les espèces Q^4 du silicium sont influencées par un ajout de fer et son état rédox, les unités boroxols et metaborate, caratéristiques du réseau boraté ne sont pas directement influencées et donc n'interagissent pas avec le fer.

3.2.2 Manuscrit

Iron content, redox state and structure of sodium borosilicate glasses: A Raman, Mössbauer and boron K-edge XANES spectroscopic study

B. Cochain[1,2], D. R. Neuville[2,*], G. S. Henderson[3], C. McCammon[4] , O. Pinet[1] and P. Richet[2]

[1] *CEA-VALRHO, DEN, DTCD, SECM, BP 17171, 30207 Bagnols sur Cèze, France*

[2] *Physique des Minéraux et Magmas, CNRS-IPGP, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

[3] *Geology Department, University of Toronto, 22 Russell Street, Toronto*

[4] *Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany*

Abstract.

The structure of iron-bearing sodium borosilicates with up to 10 mol % "FeO" has been investigated in the range $0.15 < Fe^{3+}/\sum Fe < 0.95$ by XANES experiments at the boron K-edge, and Mössbauer and Raman spectroscopy. According to XANES experiments, increasing Fe content and varying redox ratios affect little the relative proportions of BO_3 and BO_4. Mössbauer spectroscopy yield valuable information on both redox state and oxygen coordination around iron ions in silicate glasses. In Raman spectra, a decrease of the proportion of BO_4 species present in danburite-like units ($Na_2O.B_2O_3.2SiO_2$) is found when the iron content increases and redox state. Whereas the insensitivity of the overall boron speciation to iron content and redox state points to weak interactions between boron and iron in the borosilicate glasses investigated, the changes affecting BO_4 species do indicate a more subtle interplay between Fe^{3+} and the other tetrahedrally coordinated cations (Si,B) of the structure. We assume that a structural reorganization is taking place due to the competition between tetrahedral Fe^{3+} and BO_4 for charge compensation by Na^+.

1. Introduction

The structure of sodium borosilicates can be described in terms of BO_3 triangles and BO_4 tetrahedra interconnected with SiO_4 tetrahedra in Q^n species, where n is the number of bridging oxygens in a SiO_4 tetrahedron. Because formation of BO_4 units requires association of B^{3+} with a charge compensating cation, the BO_3/BO_4 ratio strongly depends on the Na_2O/B_2O_3 ratio (Yun and Bray, 1978).

The aim of this work has been to determine how iron affects the structure of sodium borosilicates. Because iron is present either as Fe^{2+}, a network-modifier cation, or as Fe^{3+}, a network-forming cation, its redox state is a parameter of great importance in this respect.

Much work has been done NMR spectroscopy (Yun and Bray, 1978; Dell et al., 1983; Stebbins et al., 1996; Martens and Müller-Warmuth, 2000), or vibrationnal spectroscopies (Katmisos et al., 1987; Bunker et al., 1990; Lenoir et al., 2008; Manara et al., 2009).

Even though borosilicate glasses have long found a wide range of industrial applications, in particular for nuclear waste storage. Several studies have investigated the borosilicate glass-structure but essentially in the sodium borosilicate glass system using These studies provide a good understanding of the structure of borosilicate glasses and can be summarized using the Yun and Bray (1978) model where the molar ratios K = SiO_2/B_2O_3 and R = Na_2O/B_2O_3 are important composition-related structural parameters. The mechanism of creation of non-bridging oxygens (NBOs) is described by Yun and Bray (1978) and Dell et al. (1983) for a simplified ternary glass SiO_2-B_2O_3-Na_2O with K< 8. A fundamental point of this description is the critical R* value (= 0.5 + 0.0625 K according to Dell et al. (1983). For R ≤ R*, the Na^+ cations interact as charge compensators for the formation of four-coordinated boron atoms. BO_3 units tend to be transformed to BO_4 (Martens and Müller-Warmuth, 2000) in the domain R £ 0.5 and to _(Na_2O◊B_2O_3◊SiO_2) reedmergnerite units (Yun et al., 1979) in the range 0.5 < R<R*. For R > R* additional alkali cations cause depolymerisation of the glass network, starting to form NBOs in the silica tetrahedra. NBOs are then formed also in borate units at higher sodium contents (for R ≥ 0.5 + 0.25K). This model still constitutes a valuable starting reference and gives a useful visual description of the structure evolution as alkali cations are added to the glass melt.

In view of the considerable importance of iron in industrial glasses and in earth sciences, the effect of iron content and redox state need to be investigated on the structure of iron sodium borosilicates glasses. Moreover, iron presents a different valence as a function of temperature and chemical composition which can be a good element to understand the role of multivalent elements in nuclear waste glasses like (Ce^{3+}/Ce^{4+}….). It is known that iron mainly occurs in silicate glasses and melts in two oxidation states Fe^{2+} and Fe^{3+}, their relative proportion depending on silicate composition, pressure, temperature and oxygen fugacity, each valence state having its own structural role (see chapter 10 Mysen and Richet, 2005). Iron content and redox ratio affect the silicate melt structure (Mysen et al., 1985; Magnien et al., 2006), and by this way the properties of any silicate melt (Dingwell and Virgo, 1987). Thus, the difficulties originating in these possibly complex variations must be resolved to optimize vitrification and

glass properties.

The structural behavior of iron ions in silicate melts and glasses is subject to debate between 4-, 5-, and 6-fold coordination (see chapter 10 Mysen and Richet, 2005). Nevertheless, Fe^{3+} is suggested more commonly to be a network former in 4-fold coordination (Alberto et al., 1996; Burkhard, 2000; Jackson et al., 2005; Rossano et al., 2008). However, as for Fe^{2+}, a distribution of oxygen coordination is also possible (Mysen et al., 1985; Alberto et al., 1996; Holland et al., 1999; Farges et al., 2004). Hence, an important question is to know how iron ions interact with other network formers, especially how Fe^{3+} interacts with other tetrahedrally coordinated cations (Si^{4+}, B^{3+}, Al^{3+}), and also to determine whether the nature of these interactions varies as a function of iron content and redox state. For this purpose, Raman spectroscopy provide important structural information on the polymerization of the glass and melts and also on the environment of tetrahedral coordinated cations (Furukawa et al., 1981; Mysen et al., 1982a). As a result, the Raman spectra of iron-bearing glasses are also sensitive to the presence of Fe^{3+} and, thus, to the iron redox state (Fox et al., 1982; Mysen et al., 1984; Wang et al., 1995). To study the network-forming role of Fe^{3+}, we have thus investigated Raman spectra of iron bearing borosilicate glasses as a function of redox state and iron content. Raman spectroscopy give also information on the Medium Range Order (MRO) and on the BO_3/BO_4 speciation looking to the vibrations of the network (Kamitsos et al., 1987; Chryssikos et al., 1990; Akagi et al., 2001; Cormier et al., 2005).

In addition, room temperature ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy (Fleet et al., 1984; Mysen, 1987) was used to yield valuable information on both redox state and oxygen coordination around iron ions in the borosilicate glasses.

XANES spectroscopy give short range order information and we have used it at the B K-edge to characterize the borosilicate glass where XANES spectra show three prominent features associated to BO_3, BO_4 and BO_3+BO_4 contributions. This technique bring information on the overall BO_3/BO_4 speciation and on the Short Range Order (SRO) of the boron (Fleet and Muthupari, 1999).

We present a multi-spectroscopic study of iron sodium borosilicate glasses and show how the structure of these glasses can be affected by iron content and redox state.

2. Experimental methods

The composition of the samples investigated is listed in Table 1 along with the room-temperature density measured with an Archimedean method, toluene being the immersion liquid. All glasses have the same ratios $K=SiO_2/B_2O_3 = 3.67$ and $R=Na_2O/B_2O_3 = 0.75$, which yields for the iron-free endmember a fraction of boron in BO_4 groups of about 0.74 (Yun and Bray, 1978). These glasses were prepared from reagent grade powders, which were dried for 24 h at 1370 K for SiO_2, 620 K for $Na_2B_4O_7$, and for Na_2CO_3 and 770 K for Fe_2O_3. The starting mixes were ground for one hour under alcohol in an agate mortar and then slowly decarbonated and melted in air at 1620 K. Each sample was ground and remelted three times to ensure chemical homogeneity. The glasses obtained in this manner were finally quenched in air on a copper plate to ensure rapid cooling and then analyzed with a Cameca SX 50 electron microprobe operated at 30 kV and 50 nA with a 5 s counting time. Boron was separately analyzed at 10 kV and 60 nA with a 20 s counting time.

Table 1: *Chemical composition (wt %), redox ratio and density of the glasses investigated*

	SiO_2[b]	B_2O_3	Na_2O	"FeO"[c]	$Fe^{3+}/\sum Fe$[d]	$Fe^{3+}/\sum Fe$[e]	ρ (g/cm^3)
NBF67.18.0	66.90(7)	19.36(1.30)	13.65(14)	0.00	-		2.410(3
NBF67.18.1	64.46(25)	19.49(1.23)	12.31(11)	1.19(8)	0.86		2.410(3)
NBF67.18.1-R5	64.66(13)	20.01(75)	13.05(12)	1.14(14)	0.81		
NBF67.18.1-R12	63.87(18)	19.94(68)	12.77(16)	1.16(12)	0.71		
NBF67.18.5-800	61.82(24)	19.84(73)	12.88(19)	5.45(26)	0.97	1.00	2.445(3)
NBF67.18.5-700	62.03(25)	18.93(42)	11.75(7)	5.77(11)	0.92		2.445(3)
NBF67.18.5	61.78(16)	19.57(1.27)	12.99(29)	5.74(4)	0.87		2.434(3)
NBF67.18.5-R5	62.09(19)	18.73(93)	12.76(13)	5.66(19)	0.73	0.73	
NBF67.18.5-R9	61.31(33)	19.01(1.32)	12.23(28)	5.88(15)	0.71		
NBF67.18.5-R15	62.00(18)	18.84(45)	11.98(16)	5.74(3)	0.62		
NBF67.18.5-R17	62.81(35)	19.07(62)	12.83(9)	5.60(13)	0.22	0.18	2.417(3)
NBF67.18.10-800	58.38(22)	18.00(22)	10.74(16)	11.44(8)	0.91		2.480(3)
NBF67.18.10	58.17(9)	18.23(1.19)	12.00(37)	11.51(23)	0.81	0.85	2.474(3)
NBF67.18.10-R5	59.08(16)	17.94(62)	11.76(26)	11.02(15)	0.69	0.68	
NBF67.18.10-R15	59.12(35)	18.09(64)	11.60(41)	11.35(12)	0.15	0.15	

[a] Suffixes -Rxx and -xxx indicating the melting duration (min) in graphite crucible and the annealing temperature, respectively.
[b] Average of 9-20 electron microprobe analyses
[c] Total iron reported as FeO
[d] Wet chemical analyses (± 0.05)
[e] Mössbauer spectroscopy analyses

To achieve a large range of iron redox states, mm-sized chunks of glass were either annealed in air within the glass transition range or melted for several minutes in graphite crucibles above the liquidus (see Magnien et al., 2004, 2006, 2008). These experimental conditions and the resulting iron redox ratios are summarized in Table 1. No partial crystallization was detected

through optical microscopy observations of the samples. The redox state of the glasses is expressed as $Fe^{3+}/\sum Fe$ (Table 1). It was determined from the Fe^{2+} and total iron contents as determined by wet chemical and electron microprobe analyses, respectively. The reproducibility of the redox ratios is ± 0.05.

The Fe^{2+} content was measured with a modification of the method of Wilson (1960) whereby the original ammonium ferrous sulfate titrating solution is replaced by a potassium dichromate solution, so that the titration reaction is:

$$6\ Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O$$

As a check, redox ratios were also determined for part of the samples with the Mössbauer spectroscopy milliprobe described by McCammon (1994). The data were collected at 293 K on powders with a ^{57}Co source over 512 channels in transmission. A foil of α-Fe was used as a calibrant to derive center shifts and quadrupole splittings for Fe^{2+} and Fe^{3+} distributions (Virgo and Mysen, 1985). The so-called extended Voigt-based fitting (xVBF) analysis assuming a two-dimensional (2D) Gaussian distribution for both Fe^{2+} and Fe^{3+} (Lagarec and Rancourt, 1997) was used to fit the spectra with the Recoil® software (Fig. 1). This procedure was successfully applied because it accounts reliably for site-to site distortion which occurs in the iron coordination polyhedra of silicate glasses (Alberto et al., 1996; Jayasuriya et al., 2004; Mysen, 2006; Rossano et al., 2008). Thickness effects were corrected through deconvolution of the data to obtain spectra in the thin absorber limit and to remove sources of line broadening other than those due to site-to-site variations in hyperfine parameters (Rancourt, 1989). The $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios were obtained from the relative areas of Fe^{2+} and Fe^{3+} bands.

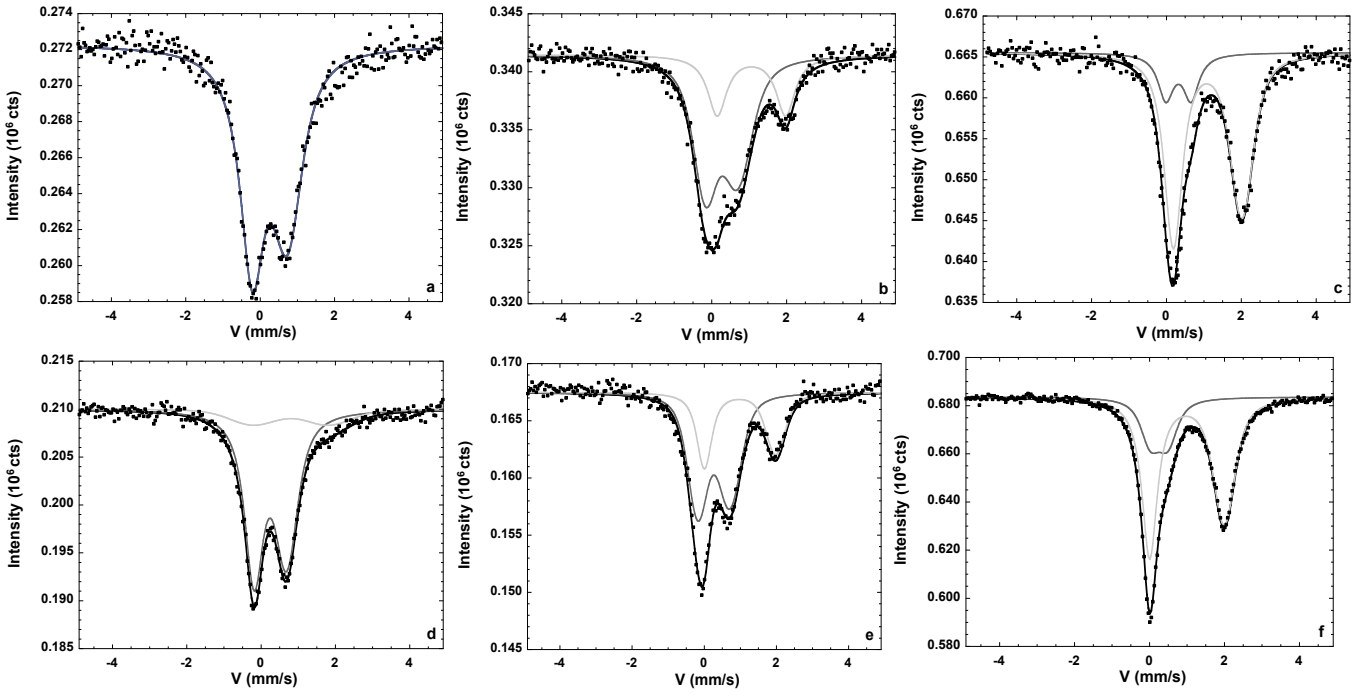


Figure 1 : *Fits (lines) made to the experimental Mössbauer spectra (dots) with 2D-Gaussian distributions of the Fe^{2+} (bright grey lines) and Fe^{3+} (dark grey lines) doublets: a) NBF67.18.5-800; b) NBF67.18.5-R5; c) NBF67.18.5-R17, d)NBF67.18.10; e) NBF67.18.10-R5; f) NBF67.18.10-R15.*

The boron K-edge XANES spectra were collected on the Variable Line Spacing Plane Grating Monochromator (VLS-PGM) beamline at the Canadian Light Source (CLS). The storage ring was operated at 2.9 GeV and 220 mA current with an energy resolution of 0.05 eV. The samples were gently crushed, but not ground, just before being mounted on a carbon tape in order to investigate "fresh" surface while preventing conversion of tetragonal boron to trigonal boron induced by strong mechanical stress (Kasrai et al., 1998). Glass samples were stored in a dessicator before and after measurements to avoid water absorption. The spectra were collected simultaneously in both fluorescence yield (FY) and total electron yield (TEY) modes from 175 to 235 eV in at least two scans. Only the former spectra were analyzed, however, because the 0.12 mm depth probed in the FY mode was not subjected to bias resulting from possible mechanical abrasion or hydration of the 60-Å thin surface layer probed in the TEY mode (Kasrai et al., 1998). All spectra were normalized as illustrated in the inset of Fig. 2 for the NBFe0 spectrum. The raw data were averaged, corrected from spurious signal and normalized to the highest intensity with the ATHENA software (Ravel and Newville, 2005). A baseline was then adjusted to the intensities observed at 180-190, 195 and 210-215 eV.

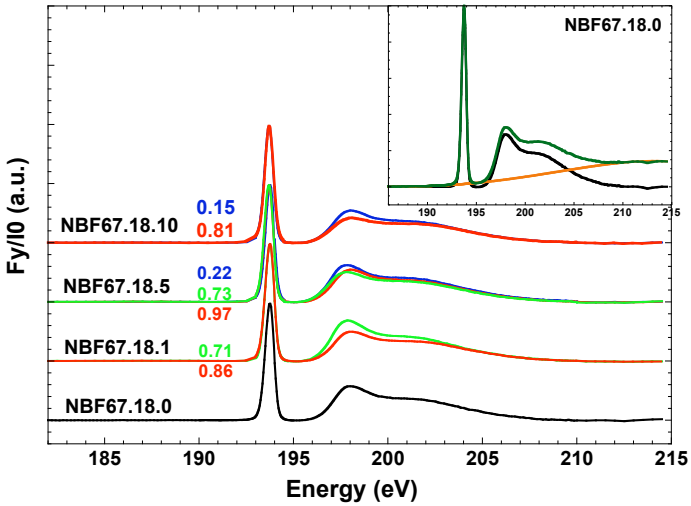


Figure 2: *XANES spectra at the BK-edge for NBF67.18.X (with X=0, 1, 5 and 10 mol % FeO) glasses with different redox ratio. The inset give an example of the baseline correction applied in all spectra.*

Unpolarized Raman spectra were recorded between 200 and 1600 cm^{-1} with a T64000 Jobin-Yvon® confocal spectrometer equipped with a CCD detector cooled with liquid nitrogen. The 514.532 nm beam of a Coherent Innova® Ar^{+} laser operated at 2 W yielded a power on the sample of about 200 mW after being focused down to a 1 μm spot through a Olympus x100 objective through slits of 300 μm and a pinhole of 300 μm. Acquisitions were made in four windows with an overlap of 200 pixels in the 1024-pixel window of the CCD detector. For each window, 3 acquisitions were made in 300 s each. When recording the spectra we systematically checked that the focal depth was minimal to ensure both maximum intensity and good reproducibility of the Raman signal. All spectra were treated in the same manner and corrected for temperature and frequency effects as described by Long (1977). A cubic spline fitted to the

intensities observed at 200, ~850, ~1200 and ~1600 cm^{-1} was used to determine the baseline, which happened to be nearly linear in the 800-1200 and 1200-1600 cm^{-1} region. The spectra were then normalized from the total area above the baseline. Individual band components with Gaussian line shapes were least-squares fitted to the intensities observed in specific frequency ranges with the IGOR® software. In the curve-fitting procedure, the wavenumbers, intensities and full widths at half maximum of the peaks were independent and unconstrained variables. Decomposition was made into 13 bands as the fit residuals χ^2 no longer improved upon further addition of modes (Davidon, 1966; Mysen, 1982b). The uncertainties on the band areas are estimated to be about ± 5 %.

3. Results

Mössbauer spectroscopy

The recorded Mössbauer spectra are shown in Fig. 1 for the two series of glasses investigated NBF67.18.5 and NBF67.18.10. As reported for iron-bearing silicate glasses, they represent linear combinations of the absorption doublets of Fe^{2+}, near -0.2 and 2 mm/s, and Fe^{3+}, at about 0 and 0.7 mm/s (Dyar, 1985; Virgo and Mysen, 1985; Burkhard, 2000; Jayasuriya et al., 2004). The spectra of the NBF67.18.5 (Fig. 1a) and NBF67.18.10 (Fig. 1d) samples are thus typical of oxidized glasses and those of NBF67.18.5 (Fig. 1c) and NBF67.18.10 (Fig. 1f) of reduced samples. As for the spectra of NBF67.18.5 (Fig. 1b) and NBF67.18.10 (Fig. 1e), they point to comparable abundances of Fe^{2+} and Fe^{3+}. The hyperfine parameters, their distributions, iron redox ratios, and the statistical χ^2 from fits made to the Mössbauer spectra are listed in Table 2. As found previously (Magnien et al., 2004), good agreement was achieved between the redox rations determined by Mössbauer spectrocopy and wet chemical analyses.

Table 2: *Mössbauer hyperfine parameters of $Fe^{2+}$and Fe^{3+}: center shifts relative to Fe metal (CS) and quadrupole splittings (QS), in mm/s.*

	$Fe^{3+}/\sum Fe$		CS	QS	ΔCS	ΔQS	χ^2
NBF67.18.5-800	1.0	Fe^{2+}					2.34
		Fe^{3+}	0.26	0.94	0.08	0.16	
NBF67.18.5-R5	0.73	Fe^{2+}	1.05	1.90	0.22	0.13	1.33
		Fe^{3+}	0.29	0.86	0.14	0.28	
NBF67.18.5-R17	0.18	Fe^{2+}	1.07	1.85	0.33	0.18	1.89
		Fe^{3+}	0.32	0.68	0.18	0.17	
NBF67.18.10	0.85	Fe^{2+}	0.82	2.05	0.29	0.32	1.11
		Fe^{3+}	0.25	0.88	0.12	0.21	
NBF67.18.10-R5	0.68	Fe^{2+}	0.99	1.98	0.19	0.21	2.01
		Fe^{3+}	0.27	0.90	0.03	0.32	
NBF67.18.10-R15	0.15	Fe^{2+}	1.04	1.98	0.24	0.31	1.69
		Fe^{3+}	0.30	0.46	0.09	0.29	

ΔCS and ΔQS are distribution widths in the IS direction and QS directions, respectively.

In general a single site distribution was found adequate for both Fe^{3+} and Fe^{2+} and the Lorentzian line widths of the absorption lines ranged from 0.29 to 0.31 mm/s. The only exception was the oxidized NBF67.18.5 glass for which a fit made with two doublets did not give good results because of a very small Fe^{2+} contribution and a high signal to noise ratio. A single Fe^{3+} doublet was thus assumed in this case, with a Lorentzian line width of 0.39 mm/s.

As already observed (Virgo and Mysen, 1985; Jayasurisa et al., 2004); Mysen, 2006), the center shifts of Table 2 decrease with increasing iron content and oxidized redox state of the samples. For Fe^{3+}, the center shift varies from 0.26 to 0.32 mm/s and from 0.25 to 0.30 in the NBF67.18.5 and NBF67.18.10 series, respectively. These values are characteristic of a tetrahedrally coordinated Fe^{3+} (Dyar, 1985 Virgo and Mysen, 1985; Burns, 1994). Their slight increase with decreasing $Fe^{3+}/\sum Fe$ ratio points to an evolution toward octahedral coordination even though they remain lower than the 0.35-0.55 mm/s interval of Fe^{3+} in octahedral coordination (Dyar,1985; Mysen et al., 2006). In both series of samples the quadrupole splitting for the Fe^{3+} doublet varies from 0.46 to 0.94 mm/s.

For Fe^{2+} the center shifts derived for the NBF67.18.5 series are insentitive to the redox state with an average value of 1.04 mm/s that is at the lower end of the 1.05-1.10 interval of octahedral coordination (Dyar et al., 1985; Mysen, 2006). For the NBF67.18.10, the center shifts decreases from 1.04 to 0.82 mm/s with increasing $Fe^{3+}/\sum Fe$ ratio, which indicates an evolution toward tetrahedral coordination upon increasing oxidation.

Table 3: *Energies of boron K edge XANES peaks and fraction of boron in tetrahedral coordination (N_{4X})*

Sample	$Fe^{3+}/\Sigma Fe$	Peak A	Peak B	N_{4X}
NBF67.18.0		193.6	198.0	0.73
NBF67.18.1	0.86	193.7	198.0	0.71
NBF67.18.1-R12	0.71	193.7	197.9	0.76
NBF67.18.5-800	0.97	193.7	197.9	0.70
NBF67.18.5-R5	0.73	193.7	197.9	0.73
NBF67.18.5-R17	0.22	193.7	197.9	0.75
NBF67.18.10	0.91	193.7	197.9	0.69
NBF67.18.10-R15	0.15	193.7	197.9	0.73

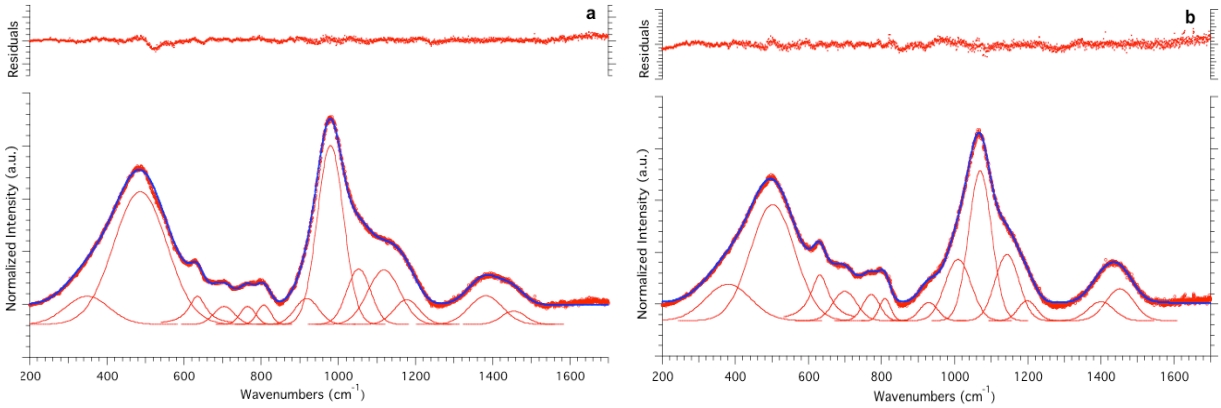
XANES spectra at the boron K-edge

The results of XANES experiments at the boron K-edge are summarized in Table 3. Taking NBF67.18 glasses as examples, we show in Fig. 2 representative spectra for various "FeO" contents and iron redox states. From previous work on boron-bearing crystals and glasses, the sharp feature (A) found near 193 eV is assigned to a transition of *1s* electrons to unoccupied *2pz (P*)* states of boron in BO_3 groups (Fleet and Muthupari, 2000). This peak varies neither with iron content or iron redox state. The large peak (B) found at higher energies between 197 and 199 eV is assigned to transitions of *1s* electrons to unoccupied *s** states of boron in BO_4 groups (Fleet and Muthupari, 2000). This peak decreases slightly in intensity with increasing iron

content and oxidation state whereas its position remains almost constant. Finally, the broad feature (C) between 200 and 210 eV reflects contributions from both trigonal BO_3 and tetrahedral BO_4 groups because it is assigned to multiple scattering resonances and to transitions of *1s* electrons to unoccupied *s** states of boron in BO_3 groups (Fleet and Muthupari, 1999). This feature also decreases in intensity with increasing iron content and oxidation state. The proportion of tetrahedral boron (N_4) is given by the area ratio of these peaks (Fleet and Muthupari, 1999), $N_{4X} = 1 - (A_A/A_{BC})$, where A_A is the area of A peak and A_{BC} the sum of the areas of B and C peaks. With a mean value of 0.73 ± 0.04 (Table 2), this fraction depends little on both iron content and redox state and is the same as the 0.73 value derived for the Fe-free endmember from the observations of Fleet and Muthupari (1999) and the model of Yun and Bray (1978).

Raman spectroscopy

The 13 bands identified in most spectra are shown in Fig. 3, namely, 6 between 200 and 800 cm^{-1}, 5 between 800 and 1200 cm^{-1} (but only 4 for NBF67.18.0) and 2 at higher still frequencies. Their frequencies and assignments made as described below are listed in Table 4. Also included are the relative areas of these bands and the proportions of the relevant structural units derived from the areas of their characteristic bands. Although it encompasses a great many vibrational modes, the 200-550 cm^{-1} region was reproduced by only two bands. Because specific assignments would have been meaningless these two bands will not be considered further.



Fgure 3: *Individual band components and fit of the Raman spectrum of (a) oxidized NBF67.18.5 and (b) reduced NBF67.18.5-R15 glasses.*

The influence of iron content at nearly constant redox state ($Fe^{3+}/\sum Fe$ = 0.85 ± 0.05) is apparent in Fig. 4. Three features are noteworthy. First, the intensity of the sharp band found at 630 cm^{-1} for the iron-free glass markedly decreases with increasing iron content and almost vanishes for 10 mol % "FeO". Second, a strong band grows near 975 cm^{-1} with increasing iron content on the low-frequency side of the broad envelope between 800 and 1200 cm^{-1}. Third, the broad high-frequency band between 1200 and 1600 cm^{-1} slightly grows in intensity and shifts markedly toward lower frequencies.

		NBF67.18.0	NBF67.18.1	NBF67.18.1 -R5	NBF67.18.1 -R12	NBF67.18.5 -800	NBF67.18.5 -750	NBF67.18.5	NBF67.18.5 -R5	NBF67.18.5 -R9	NBF67.18.5 -R15	NBF67.18.5 -R17	NBF67.18.10 -700	NBF67.18.10	NBF67.18.10 -R5	NBF67.18.10 -R15
$Fe^{3+}/\Sigma Fe$		**-**	**0.86**	**0.81**	**0.71**	**0.97**	**0.92**	**0.87**	**0.73**	**0.71**	**0.62**	**0.22**	**0.91**	**0.81**	**0.69**	**0.15**
ν_1	-	443	400	432	451	351	349	348	364	359	369	407	385	356	335	406
ν_2	-	514	506	512	503	484	486	486	490	491	495	507	484	471	483	508
ν_{630}	Danburite	635	635	635	635	632	635	635	634	633	634	630	630	589	640	631
ν_{700}	Metaborate (BO_3)	702	702	702	703	702	704	705	701	702	703	701	700	707	700	701
ν_{770}	Pentaborate (BO_4)	755	753	760	755	764	765	761	766	763	763	764	760	757	755	763
ν_{800}	Boroxols (BO_3)	800	801	809	803	805	806	802	807	804	806	805	805	800	805	802
ν_{930}	Pentaborate (BO_4)	927	919	923	917	918	917	919	922	927	926	924	919	930	925	918
ν_{980}	Fe^{3+}	-	985	987	985	979	976	979	981	985	982	1000	970	978	977	985
ν_{1050}	–M	1058	1064	1064	1063	1053	1050	1055	1055	1060	1056	1067	1043	1046	1046	1065
ν_{1120}	Q^4	1133	1135	1134	1136	1120	1114	1125	1121	1127	1121	1135	1113	1113	1109	1151
ν_{1175}	Q^4	1188	1191	1190	1193	1177	1170	1179	1177	1180	1177	1187	1167	1171	1163	1200
ν_{1380}	BO_4-BO_2O^-	1382	1379	1380	1384	1382	1383	1374	1392	1385	1376	1380	1365	1373	1380	1375
ν_{1450}	BO_3-BO_2O^-	1458	1446	1456	1452	1455	1460	1431	1462	1455	1438	1442	1433	1438	1442	1441
A_1	-	248.4	143.6	219.7	116.9	47.1	48.2	42.3	57.4	54.9	73.8	136.3	63.3	50.1	28.9	100.6
A_2	-	155.0	221.4	150.1	299.6	267.0	278.1	282.8	261.7	253.6	252.3	190.7	235.1	211.6	293.5	183.9
A_{630}	Danburite	95.5	96.7	87.4	76.9	26.2	34.0	30.8	32.0	32.2	42.5	72.9	6.4	6.6	9.7	57.7
A_{700}	Metaborate (BO_3)	33.7	15.0	19.9	18.8	13.8	16.7	19.1	12.9	16.3	20.1	20.5	8.8	7.4	7.6	10.0
A_{770}	Pentaborate (BO_4)	11.0	11.0	2.1	10.3	13.1	9.5	12.6	10.6	10.3	12.4	14.5	7.9	3.5	1.9	14.3
A_{803}	Boroxols (BO_3)	35.2	27.2	25.6	31.9	10.9	10.3	16.5	6.9	10.2	13.4	18.4	7.6	22.5	1.9	17.4
A_{930}	Pentaborate (BO_4)	58.0	42.0	42.2	41.2	51.4	61.4	48.0	52.8	54.4	50.7	50.7	59.7	78.6	70.7	65.9
A_{980}	Fe^{3+}	0.2	103.2	100.8	105.9	298.0	296.6	258.0	252.4	234.9	190.3	79.5	289.5	321.2	257.9	76.5
A_{1050}	–M	110.0	116.4	123.9	112.1	115.6	118.6	116.4	152.2	146.1	145.1	221.3	121.0	135.4	125.6	290.8
A_{1120}	Q^4	123.2	102.8	109.7	104.4	84.5	90.3	86.8	92.2	94.8	89.7	100.5	69.3	78.1	71.4	110.9
A_{1175}	Q^4	68.1	66.9	71.5	65.9	57.6	62.8	51.3	61.9	57.9	54.0	58.7	35.0	40.9	46.8	24.1
A_{1380}	BO_4-BO_2O^-	34.5	33.2	31.9	31.9	13.9	13.6	18.7	28.2	31.0	36.3	42.8	31.7	12.7	29.1	53.2
A_{1450}	BO_3-BO_2O^-	19.3	19.9	19.9	19.9	41.5	37.0	32.6	19.0	19.0	25.1	9.2	57.0	39.3	35.5	10.1
$AR(Fe^{3+})$		-	0.239	0.225	0.247	0.483	0.471	0.460	0.413	0.399	0.359	0.156	0.504	0.491	0.451	0.135
N_{4R}		0.640	0.692	0.658	0.642	0.770	0.782	0.690	0.708	0.668	0.652	0.643	0.732	0.751	0.753	0.647

Table 4: *Redox ratio determined by wet chemical analyses, wavenumbers (± 1 cm^{-1}), areas (arbitrary units) of Raman bands and band area ratio $AR(Fe^{3+})$ and N_{4R}. $\nu 1$, $\nu 2$ and A_1, A_2 represents the wavenumbers and area of the at ~350-400 and ~475-515 bands, respectively.*

From the deconvolution, we have seen that the band involving vibration of BO3 species are :
- the ring type metaborate band at ~700 cm-1,
- the boroxols band at ~803 cm-1
- the high frequency band at ~1380 cm-1 due to BO2O- linked to other triangular borate units.
The band involving vibration of BO4 species are :
- the danburite like rings band at ~630 cm-1,
- the pentaborate bands at ~770 cm-1 and ~930 cm-1
- the high frequency band due to BO2O- linked to BO4- at ~1450 cm-1.

In this case we can have :
- for the danburite like rings units : Danb= Area630/AreaΣB,
- for the metaborate units : Meta= Area(700)/AreaΣB
- for the pentaborate units : Penta= Area(770+930)/AreaΣB
- for the boroxol units : Boro= Area(803)/AreaΣB
- for the BO2O--BO3 units : BO3= Area(1450)/AreaΣB
- for the BO2O--BO4 units : BO4= Area(1380)/AreaΣB
with ΣB the sum of the latter bands.

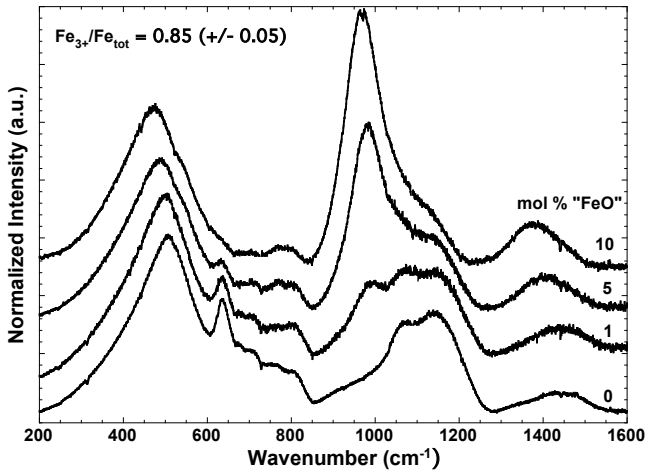


Figure 4: *Normalized Raman spectra of oxidized sodium borosilicate glasses NBF67.18.0, NBF67.18.1, NBF67.18.5 and NBF67.18.10 with different iron contents and a constant redox state ($Fe^3/\Sigma Fe = 0.85 \pm 0.05$).*

The influence of the redox state on Raman spectra at constant iron content can also be examined (Fig. 5), except for the NBF67.18.1 series whose 1 mol % "FeO" content is too low and redox range too narrow for differences between the oxidized and reduced states to be resolved. Because the samples investigated are mainly oxidized, the changes observed with increasing oxidation are somewhat similar to those described for increasing iron content. The intensity of the 630 cm^{-1} band also decreases with increasing oxidation, that of the 975 cm^{-1} increases, and the position of the high-frequency envelope shifts to lower frequencies. The aburpt change in the NBF67.18.5 Raman spectra enveloppe 800-1200 cm^{-1} between $0.22<Fe^{3+}/\sum Fe<0.62$ is due to the lack of sample with intermediate redox states (Fig. 5b). However, the shoulder at 1050 cm^{-1} of the raman spectrum of the sample with $Fe^{3+}/\sum Fe = 0.62$ is growing in intensity in the the raman spectrum of the sample with $Fe^{3+}/\sum Fe = 0.22$.

3.2.1 The 200-800 cm^{-1} region

For silicate glasses, Raman bands in the 500-600 cm^{-1} region can be attributed to Si-O-Si deformation modes coupled with tetrahedral O-Si-O bending vibrations. In Figs 4 and 5, we

observe a main band at 500 cm^{-1} and a shoulder at 530 cm^{-1}. This band has often been assigned to symmetric oxygen breathing vibration of three-membered siloxane rings (Matson et al., 1983). This peak at 500 cm^{-1} decreases strongly up to 475 cm^{-1} with increasing FeO content (Fig. 4). For the Raman spectra of each series of glass, this band is not really affected by the iron redox change (Fig. 5). Modes in the 550-830 cm^{-1} region are characteristic of ring breathing (Meera et Ramakrishna, 1993) so that the bands typical of metaborate, borate and borosilicate rings should be separated by the deconvolution procedure.

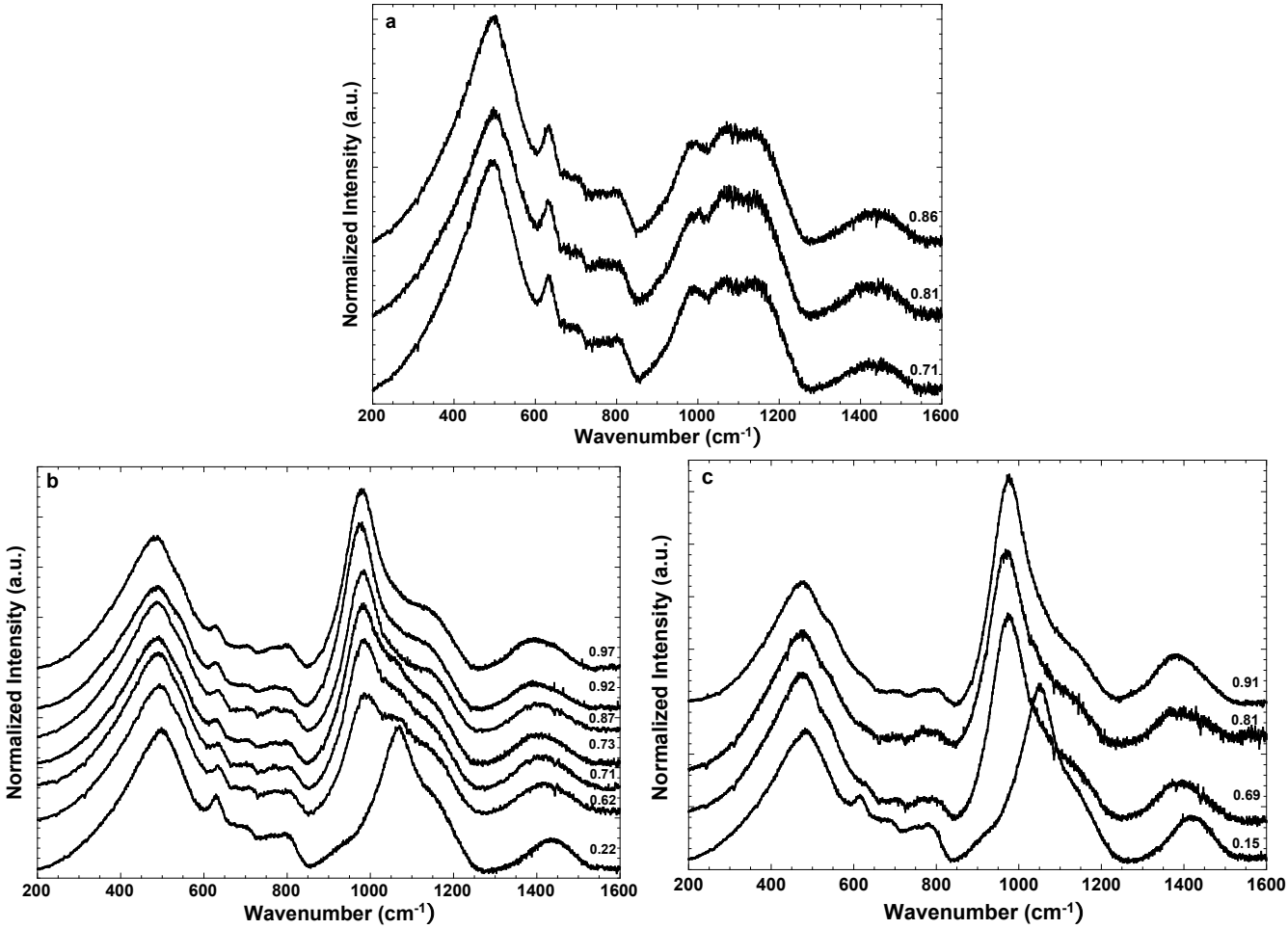


Figure 5: *Variation of the normalized Raman spectrum of glasses with the iron redox state. The numbers refer to the $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios. (a) NBF67.18.1 glasses (b) NBF67.18.5 glasses; (c) NBF67.18.10 glasses.*

A band at 630 cm^{-1} decreases with increasing $Fe^{3+}/\sum Fe$ and with iron content at constant redox state ($Fe^{3+}/\sum Fe = 0.85 \pm 0.05$). As shown in Fig. 5c, this band exist almost only for the most reduced samples of the NBF67.18.10 glass series. It was first assigned to a vibration of six-membered metaborate ring by Konijendijk (1975). Because its frequency is very close to that of the most intense and sharp band found in the spectrum of danburite (Bunker et al., 1990), a mineral of composition $CaO.B_2O_3.SiO_2$, this band is now attributed to a breathing mode of sodium danburite-like rings (Na_2O-B_2O_3-$2SiO_2$), including two SiO_4, two BO_4 tetrahedra with two sodium ions as charge compensators for the BO_4 species (Ollier et al. 2004; Manara et al. 2009). In this case, a pseudo-Voigt lineshape was used to reproduce better this sharp peak of the Raman spectra..

In both iron-free and iron-bearing borosilicate glasses, peaks are visible at 700 and 770 cm^{-1}. The 700 cm^{-1} peak has been attributed to the vibration of ring type metaborate groups (Meera and Ramakrishna, 1993; Kamitsos et al., 1987). The one at 770 cm^{-1} has been assigned to the symmetric breathing vibration of six-membered rings with one BO_4 tetrahedron (i.e., triborate, tetraborate or pentaborate) (Maniu, et al., 2003). The intensity of these peaks remains almost constant when the redox ratio increases in the glass. The small band centered at ~803 cm^{-1} and assigned to the breathing vibration of boroxol rings (Meera and Ramakrishna, 1993; Iliescu et al., 1993; Manara et al., 2009) decreases very slightly with iron content (Fig.4) and with iron redox state (Fig. 5b and c)

Figure 6 shows the wavenumbers of the deconvoluted band characteristic of ring breathing modes as a function of iron redox state with different iron content. We observe that the wavenumbers of this frequency range are influenced neither by the iron content nor by the iron redox ratio.

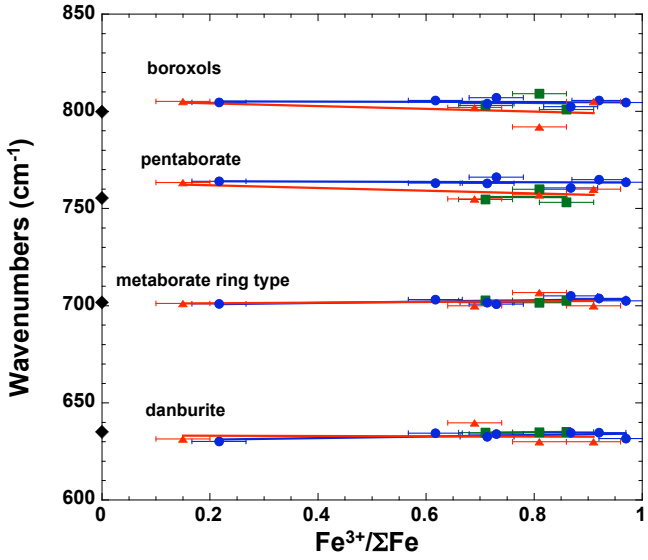


Figure 6: *Evolution of the wavenumbers as a function of the iron redox state for the deconvoluted band of the region 200-800 cm^{-1} for the glass series NBF67.18.X with X = 0 (lozenges), 1 (squares), 5 (circles) and 10 (triangles) mol % FeO.*

3.2.2 The 800-1200 cm^{-1} region

In iron-free glasses, the broad spectral feature observed between 800 and 1200 cm^{-1} represents a combination of asymmetric stretching vibrations of bridging oxygens and symmetric stretching vibrations of non-bridging oxygens (Furukawa et al., 1981; Mysen et al ; 1982a; Seifert et al., 1982; McMillan, 1984; Neuville and Mysen, 1996; Neuville et al., 2004). The latter bands are characteristic of the various Q^n species, where Q designates an SiO_4 or AlO_4 tetrahedra with n bridging oxygens. In this study the starting borosilicate is almost fully polymerized so that Q^4 species predominate. However, this part of the Raman spectra also includes bands from the borate network like metaborate groups (Meera and Ramakrishna, 1993; Maniu et al., 2003). Because of the rather large B_2O_3 content of 18 mol % of our borosilicate, a small contribution of bands involving vibration of borate entities should be detected.

For the iron-free NB67.18.0 glass the 800-1200 cm^{-1} envelope shows two bands at 1067 and 1150 cm^{-1} and a shoulder at 930 cm^{-1}. Upon addition of "FeO" (Fig. 4), these bands shift down to 1058 and 1133 cm^{-1}, respectively , whereas a new band appears at 987 cm^{-1} and then grows in

intensity and shift down to 976 cm^{-1} for 10 mol % "FeO" at constant redox state.

At higher iron contents, significant evolutions are visible in the Raman spectra of NBF67.18.5 (Fig 5b) and NBF67.18.10 (Fig 5c) when the redox states vary from 0.22 to 0.97 and from 0.15 to 0.91 respectively. In particular, a new band appears with increasing iron content (Fig. 4) at ~ 985 and ~ 976 cm^{-1} for NBF67.18.5 and NBF67.18.10 respectively. This band grows in intensity with total iron content and with Fe^{3+} content to become the strongest of the whole spectra (Figs 5b,c). In the NBF67.18.5 and NBF67.18.10 series, the intensity of this band clearly correlates with the Fe^{3+} abundance at constant iron content (Figs 5b,c). In accordance with these trends, this band is lacking in the spectrum of the most reduced sample of the NBF67.18.5 series in the same way as it is absent in the iron-free glass (Fig 4).

With increasing reduction of the glasses, the band near 1050 cm^{-1} shifts to higher frequency, being observed at 1069 cm^{-1} for NBF67.18.5-R17 (Fig 5b) and at 1052 cm^{-1} for NBF67.18.10-R15 (Fig 5c). It also grows in intensity with increasing Fe^{2+} content. This is in agreement with previous work (Fukumi et al., 1990, Neuville, 2006 Neuville et al. 2008) who interpreted this band as a vibration in structural units associated with the metal cation (-M). With increasing redox state $Fe^{3+}/\sum Fe$, this band shifts to lower frequency and becomes a shoulder of the growing 980 cm^{-1} band.

Because NBF67.18.0 is fully polymerized, we have followed the assignments made on related aluminosilicate compositions (Seifert et al., 1982; Neuville and Mysen 1996; Neuville et al., 2004, 2006, 2008) to assign the 3 bands near 1060, 1130 and 1180 cm^{-1}. The first band is assigned to a vibration in structural units associated with the metal cation (-M) (Fukumi et al., 1990; Neuville, 2006). The ~ 1130 and ~1180 cm^{-1} bands were assigned to two Q^4 species (Sen and Thorpe, 1977; Galeener, 1979; Seifert et al., 1982; Neuville and Mysen, 1996; Neuville et al., 2004), the former and the latter with small and large intertetrahedral angles, respectively.

The band at 930 cm^{-1} found in all spectra can be attributed to the presence of pentaborate group (Meera and Ramakrishna, 1993; Maniu et al., 2003). Indeed, the simultaneous presence of the 770 and 930 cm^{-1} bands is a characteristic of such borate species in the glass.
Because the band near 980 cm^{-1} is clearly correlated to the abundance of Fe^{3+}, we assign this band to a vibration involving Fe^{3+} cations.

Figure 7 shows the wavenumbers of the deconvoluted bands as a function of the FeO content and of the iron redox state for the borosilicate glasses investigated. With increasing iron content and oxidation of the samples, all bands slightly shift to lower frequencies, reflecting the Fe^{3+}-O bonds shared with Si-O bonds.

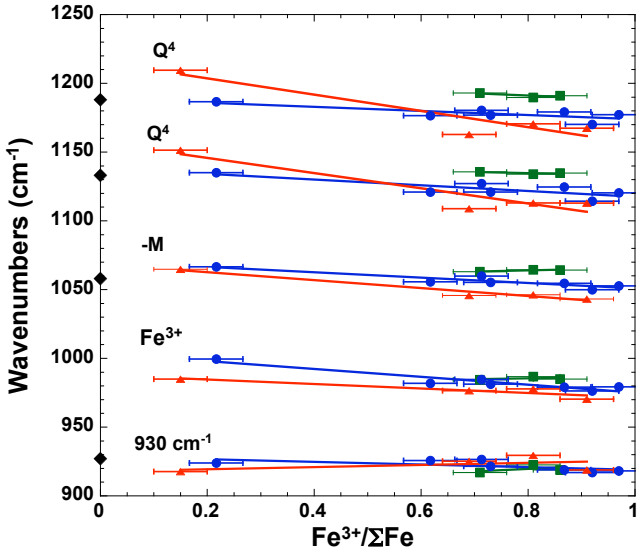


Figure 7: *Evolution of the wavenumbers as a function of the iron redox state for the deconvoluted band of the region 800-1200 cm^{-1} for the glass series NBF67.18.X with X = 0 (lozenges), 1 (squares), 5 (circles) and 10 (triangles) mol % FeO.*

3.2.3 The 1200-1600 cm^{-1} region

Following previous work (Akagi et al., 2001 ; Cormier et al. 2005), we used only two Gaussian bands to reproduce the Raman spectra in the 1200-1600 cm^{-1} region. The band at ~1380 cm^{-1} is due to BO_2O^- linked to BO_4^- and the band at ~1450 cm^{-1} is due to BO_2O^- linked to other borate triangular units. These wavenumbers of this bands are shown in Figure 8 as a function of iron redox state for different iron content. In spite of the scatter in the data, it seems that increasing iron contents results in a decrease of the frequencies of these bands. According to previous studies (Kamitsos et al., 1987; Chryssikos et al., 1990; Akagi et al., 2001), the other band is assigned to stretching of B-O$^-$ bonds (O$^-$=NBO) attached to large borate groups. This band appears to be a symmetric band for the NBF67.18.0 centered at 1450 cm^{-1}, becomes more asymmetric, and shifts to lower frequencies with increasing iron content down to 1350 cm^{-1} for NBF67.18.10. In this high-frequency range the band profiles of the NBF67.18.5 and NBF67.18.10 glasses appear to be sensitive to redox state (Figs. 5b,c). Upon oxidation of the samples, we observed a slight increase in intensity of the lower part of this band.

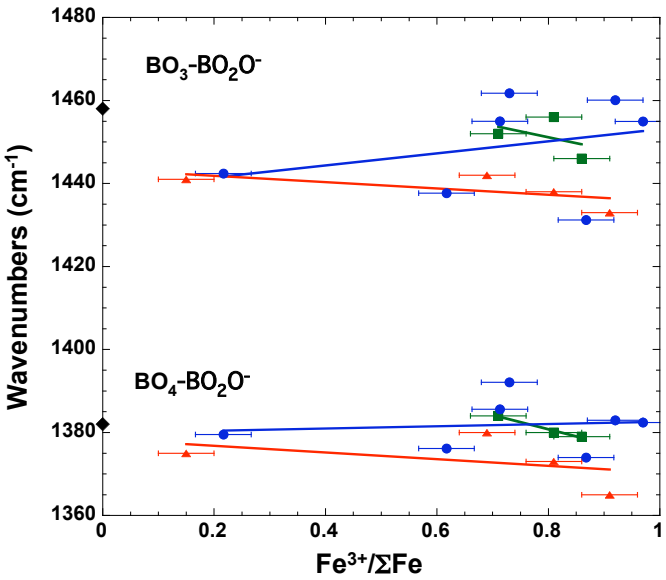


Figure 8: *Evolution of the wavenumbers as a function of the iron redox state for the deconvoluted band of the region 1200-1600 cm^{-1} for the glass series NBF67.18.X with X = 0 (lozenges), 1 (squares), 5 (circles) and 10 (triangles) mol % FeO.*

4. Discussion

4.1 Iron coordination and the 800-1200 cm^{-1} part of the Raman spectra

For all glasses, the Raman spectra indicate to the existence of vibrations involving iron in the borosilicate anionic framework. The evolution of the ~980 and ~1060 cm^{-1} bands are opposite and clearly correlated with the iron redox state of the glass. In Fig. 9 we show the evolution of the area ratio AR(X) = Area$_X$/Area$_{800\text{-}1200}$ of the different entities (X = the Q^4 bands, the -M band at 1060 cm^{-1}, and the Fe^{3+} band) over the 800-1200 cm^{-1} range. The area ratios are given as a function of redox state for the NBF67.18.5 (Fig. 9a) and NBF67.18.10 (Fig. 9b) series, respectively. With increasing iron redox state, we observe clearly in Fig. 9 an increase of the the Fe^{3+} band at 980 cm^{-1} and a simultaneous decrease of the -M band at 1060 cm^{-1}. The assumption (Fukumi et al., 1990; Neuville, 2006; Neuville et al., 2008) that this latter band represents a vibrational frequency assignable to a vibration in structural units associated with a metal cation is thus confirmed, involving vibration of a structural unit associated with Na^+ for the iron-free glass and with both Na^+ and Fe^{2+} for iron-bearing glasses.

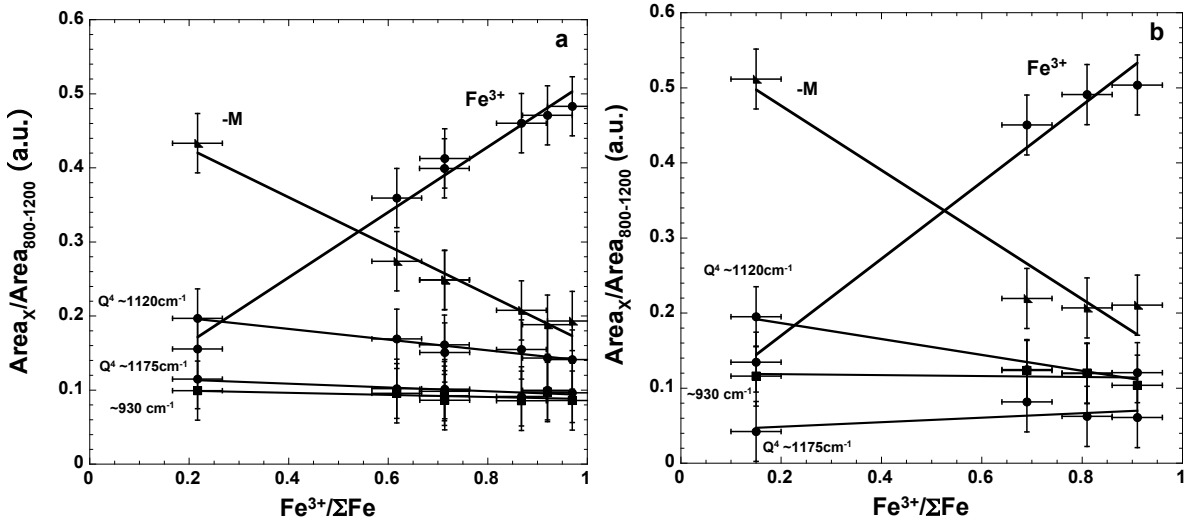


Figure 9: *Evolution of the band area ratio in the 800-1200 cm^{-1} range for the NBF67.18.5 (a) and NBF67.18.10 (b) glasses according to redox state $Fe^{3+}/\Sigma Fe$.*

We observe also in Fig. 9 that the other area ratios (for the two Q^4 units and for the 930 cm^{-1} band) are not so influenced by the iron redox state. The mode involving Q^4species with the largest inter-tetrahedral angle at 1175cm^{-1} remains almost constant and is not affected by increases of Fe^{3+} content. Moreover the frequency of the mode at 1120 cm^{-1}, involving Q^4 units with the smallest intertetrahedral angle, decreases with increasing Fe^{3+} content, which can imply that Fe^{3+} enters preferentially these Q^4 species. This observation is similar to that made for aluminum when subsituting for Si (Seifert et al., 1982; Neuville and Mysen, 1996).

The behavior of Fe^{3+}

Mössbauer spectroscopy results indicate that Fe^{3+} is mainly in tetrahedral coordination in the NBF67.18.5 and NBF67.18.10 series. Hence, the Raman band at ~ 980 cm^{-1} involving Fe^{3+} can be attributed to the Fe^{3+} in four-fold-coordination in Q^4 species surrounded by silicium in the borosilicate network. That the frequency of the band component assigned to tetrahedral Fe^{3+} decreases with increasing iron content at constant redox ratio or with increasing redox state for the NBF series confirms this statement. In effect, both the weaker force constants and the greater mass of the relevant oscillators that results from the substitution of Fe for Si give rise to a decrease in vibrational frequencies. In addition, the decrease of the band frequencies involving Q^n species (with Q =Si, Al^{3+}, Fe^{3+}) in the 800-1200 cm^{-1} region with increasing iron redox and iron content at constant redox state indicate that $^{IV}Fe^{3+}$-O bonds are shared with Si-O bonds.

The range of distortion for Fe^{3+}-O polyhedra in our sodium borosilicate glasses, revealed by the quadrupole splitting of the Fe^{3+} doublet of the Mossbauer spectra, is clearly smaller than in sodium aluminosilicate glasses where Fe^{3+}-O polyhedra are compensated by Na^+ (Mysen et al., 2006). The very low distortion of the Fe^{3+}-O polyhedra reflects much lower steric hindrance. Thus, tetrahedral ferric iron is not so much constrained by the borosilicate network.

According to Mysen et al (1987), however, part of ferric iron should be in octahedral coordination in reduced samples for a wide range of silicate compositions. First, the existence of a small amount of Fe^{3+} in octahedral coordination in our compositions is suggested by the increasing center shift of the Fe^{3+} doublet of the Mössbauer spectra with decreasing redox states. Even if at the lowest redox ratio investigated (i.e $Fe^{3+}/\Sigma Fe$= 0.22 and 0.15 for the NBF67.18.5 and NBF67.18.10 glass respectively) octahedral coordination is not reached, the correlation of shift of the Fe^{3+} doublet centre with iron redox ratio is similar to that observed in aluminosilicate systems (Mysen et al., 1987; Mysen et al., 2006) and suggests that the structural role of iron in silicate glasses and melts depends on the ferric/ferrous ratio (Virgo and Mysen, 1985; Kress and Carmichael, 1991). Secondly, the fact that the linear relationships for Fe^{3+} of Fig. 9 do not cross the x-axis at the origin could indicate that a small part of ferric iron is in octahedral coordination because this state would not contribute to the ~980 cm^{-1} Raman band.

The behavior of Fe^{2+}

Our results show that ferrous iron is present in 6-fold coordination in NBF67.8.5 and in a wide distribution of sites ranging from four to six-fold coordination, depending on redox state, for the NBF67.18.10 series. This confirms that Fe^{2+} coordination is sensitive to the total iron content and also that a distribution of oxygen coordination is possible (Mysen et al., 1985; Alberto et al., 1996; Holland et al., 1999; Farges et al., 2004, Mysen et al., 2006; Rossano et al., 2008). Ferrous iron is, however, often reported to be a network modifier (see review in Mysen and Richet, 2005).

The intensity increase of the 1060 cm^{-1} Raman band clearly correlates with increasing Fe^{2+} contents for both NBF67.18.5 and NBF67.18.10 series. Because the evolution of this band with iron redox ratio is similar for both series, we conclude that Fe^{2+} remains a network modifier

regardless of its coordination state. This is why the dependence of the ~1060 cm^{-1} Raman band on redox state is the same in the NBF67.18.5 and NBF67.18.10 in spite of the observed differences in Fe^{2+} coordination. As a consequence, the attribution of this band to a vibration in structural units associated with the metal cation remains true regardless of the Fe^{2+} coordination and agrees with previous work (Fukumi et al., 1990; Neuville 2005; 2006 and Neuville et al., 2008).

Determination of iron redox ratios by Raman spectroscopy

The proportionality between the abundances of the various Q^n species and the areas of their associated high-frequency bands was first assumed by Mysen et al. (1982b, 1984). The quantitative agreement of our Raman results with the iron redox ratios determined by other methods confirm that this assumption is also correct in iron-bearing systems or, more precisely, that any specific effects on Raman cross sections cancel out when calculating area ratios of Raman bands.

From a practical standpoint, Raman spectroscopy appears to be a quick, convenient and non-destructive method of determining the redox state of iron-bearing glasses when the total "FeO" content is higher than a few mol %. In view of the intensity increase of the ~980 cm^{-1} band with Fe^{3+} in tetrahedral coordination (Fig. 9), the area ratio $AR(Fe^{3+}) = Area_{Fe3+}/Area_{800/1200}$ can be used to determine iron redox ratios. The calibration equation reported in Table 5 has been obtained in this way. The usefulness of the method has already been demonstrated in a kinetic study of the iron redox reaction (Magnien et al., 2006; 2008). From the data of Fig. 9, we estimate that the resulting uncertainties are lower than ± 0.10 but a prerequisite of the method is, of course, that Fe^{3+} be mainly in tetrahedral coordination. Because the slope of the relationship between the redox ratio and Raman band area depends on silicate composition, a specific calibration should be made for a given family of glasses. Such a calibration thus entails an independent determination of at least two redox states for a given silicate composition.

Table 5: *Calibration curves*

NBF67.18.5	$Fe^{3+}/\Sigma Fe = -0.173 + 2.271 * AR(Fe^{3+})$
NBF67.18.10	$Fe^{3+}/\Sigma Fe = -0.117 + 1.915 * AR(Fe^{3+})$

4.2 Band area evolution of the borate species

In the Raman spectra of the sodium borosilicates, different frequency ranges are characterized by bands involving vibration of the BO_3 and BO_4 species (Bunker et al., 1990; Lenoir et al., 2008; Manara et al., 2009). It is therefore possible to calculate the area ratio of the different borate entities (Fig 10a,b) over the total area of bands linked to borate species. Fig. 10 shows the evolution of these borates entities as a function of iron redox state. With increasing Fe^{3+} content for both NBF67.18.5 and NBF67.18.10 glasses, we observe a simultaneous decrease of the

danburite-like ring entities and that of the high-frequency band due to BO_2O^--BO_3. We also observe an increase of the pentaborate entity (bands at 770 and 930 cm^{-1}) and of the band due to BO_2O^--BO_4. In addition, the metaborate entity (band at 700 cm^{-1}) and the boroxols are not sensitive to the variation of the iron redox state.

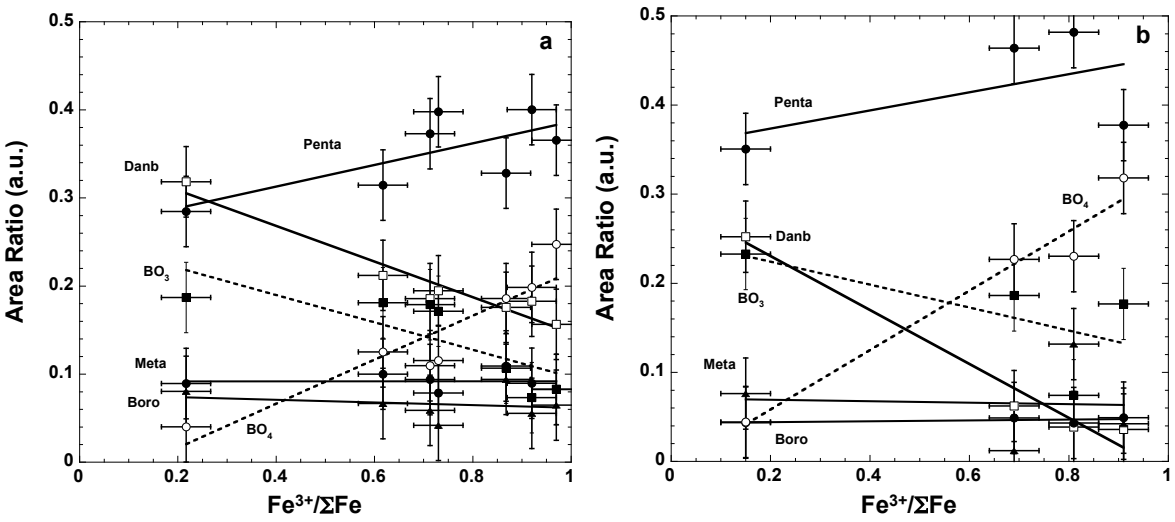


Figure 10: *Evolution of the band area ratio of the borate species for the NBF67.18.5 (a) and NBF67.18.10 (b) glasses according to redox state $Fe^{3+}/\Sigma Fe$.*

4.3 N_4 evolution

We can also determine the fraction of boron in BO_4 units, N_4, by adding the area of the different bands involving BO_4 species over the total area of bands linked to borate species A_{SB}:

$$N_{4R} = (A_{630} + A_{770+930} + A_{1380})/ A_{\Sigma B}.$$

The evolution of N_4 determined either from Raman spectra, N_{4R}, and by boron K-edge XANES spectroscopy, N_{4X} , are shown in Fig. 11 as a function of iron redox. Both values agree given the experimental uncertainties. A slight increase of N_4 is observed with increasing Fe^{3+} content. These results are in good agreement with the N_4 values calculated using Yun and Bray model.

Notwithstanding, whereas the N_4 remains nearly constant, the results from the Raman spectroscopy show considerable changes of the BO_3 and BO_4 structural environment with redox changes. In Fig. 11a, we observe with increasing Fe^{3+} a decrease of the danburite entity and an increase of the pentaborate and BO_2O^--BO_4 entities, which implies a new distribution in the medium-range order of the BO_4 tetrahedra with oxidation. This new order result from the fact that sodium compensates preferentially Fe^{3+} tetrahedra instead of the BO_4 of the danburite-like rings.

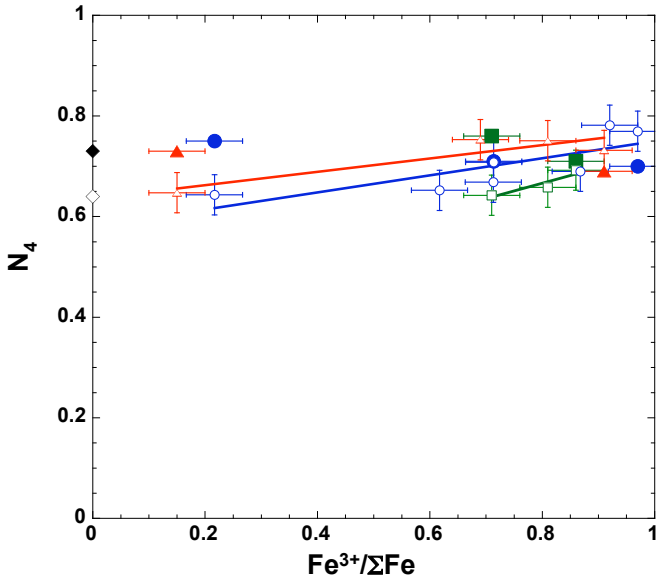


Figure 11: *N_4 content determined by Raman spectroscopy N_{4R} (open symbol) and by B K-edge XANES spectroscopy N_{4X} (full symbol) as a function of iron content and iron redox state for the glasses NBF67.18.X with X = 0 (lozenges), 1 (squares), 5 (circles) and 10 (triangles) mol % FeO.*

5. Conclusions

From boron K-edge XANES, Mössbauer and Raman observations on iron-bearing sodium borosilicate glasses Fe^{3+} is found to be a network former in tetrahedral coordination, whereas the coordination of Fe^{2+} varies between four to six-fold. The fraction of boron in tetrahedral coordination can be considered as independent of iron content and redox state. Raman spectroscopy give complementary structural information and show a change in the medium range order with oxidation. We assume that this structural reorganization is due to the competition between tetrahedral Fe^{3+} and BO_4 for charge compensation by Na^+.

Also, the Raman spectra indicate that mixing of SiO_2 and B_2O_3 networks interact differently as a function of the iron content and redox states. While the overall borosilicate network is influenced by iron content and redox state, the ring breathing entities (boroxols, metaborate) are not directly influenced, and thus do not interact with iron. Whereas the Fe^{3+} interact strongly with the danburite entity and the Si in Q^4 species.

6. Acknowledgements

We thank Lucia Zuin and Shan Dong for help with boron K-edge XANES data acquisition at CLS. Boron K-edge XANES experiments made within the framework of CLS proposal #####.

References

Akagi, R., Ohtori, N., Umesaki N., 2001. Raman spectra of K_2O–B_2O_3 glasses and melts. J. Non-Cryst. Solids 293–295, 471-476.

Alberto H.V., Pinto da Cunha J.L., Mysen B.O., Gil J. and Ayres de Campos N., 1996. Analysis of Mössbauer spectra of silicate glasses using a two-dimensional Gaussian distribution of hyperfine parameters, J. Non Cryst-Solids, 151, 39-50.

Bunker B.C., Tallant D.R., Kirkpatrick R.J. and Turner G.L., 1990. Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structures. Phys. Chem. Glasses, 31, 1, 30-41.

Burkhard D.J.M., 2000. Iron-bearing silicate glasses at ambient conditions. J. Non-Cryst. Solids, 275, 175-188.

Chryssikos G.D., Kamitsos E.I., Patsis A.P., Bitsis M.S. and Karakassides M.A., 1990. The devitrification of lithium metaborate: polymorphism and glass formation, J. Non-Cryst. Solids, 126, 42-51.

Cormier L., Majérus O., Neuville D.R. and Calas G., 2005. Temperature-induced structural modifications between alkali borate glasses and melts, J. Am. Ceram. Soc., 89, 13-29.

Davidon, W.C., 1966. Variable Metric Method for Minimization, Argonne Nat. Lab. ANL 5990, 3rd. revision, Lawrence Livermore Laboratory.

Dell W.J., Bray P.J. and Xiao S.Z., 1983. ^{11}B NMR studies and structural modeling of Na_2O-B_2O_3-SiO_2 glasses of high soda content. J. Non-Cryst. Solids, 58, 1-16.

Dingwell D.B. and Virgo D., 1987. The effect of oxidation state on the viscosities of melts in the system Na_2O-FeO-Fe_2O_3-SiO_2. Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 195-205.

Dyar M.D., 1985. A review of Mössbauer data on inorganic glasses: the effects of composition on iron valency and coordination, Amer. Mineral., 70, 304-316.

Farges F., Lefrere Y., Rossano S., Berthereau A., Calas G. and Brown G.E., 2004. The effect of redox state on the local structural environement of iron in silicate glasses: a combined XAFS spectroscopy, molecular dynamics, and bond valence study. J. Non-Cryst. Solids, 344, 176-188.

Fleet, M.E., Herzberg, C.T., Henderson, G.S., Crozier, E.D., Osborne, M.D. and Scarfe, C.M., 1984. Coordination of Fe, Ga and Ge in high-pressure glasses by Mössbauer, Raman and X-ray absorption spectroscopy, and geological implications. Geochim. Cosmochim. Acta 48, 1455-1466.

Fleet M.E. and Muthupari S., 1999. Coordination of boron in alkali borosilicate glasses using XANES. J. Non-Cryst. Solids, 255, 233-241.

Fleet M.E. et Muthupari S., 2000. Boron K-edge XANES of borate and borosilicate minerals. Amer. Mineral., 85, 1009-1021.

Fox, K. E., Y. Furukawa, White, W.B., 1982. Transition metal ions in silicate melts. Part 2. Iron in sodium silicate glasses. Phys. Chem. Glasses 23, 169-178.

Fukumi, K.C. 1990. Intensity of Raman band in silicate glasses. J. Non-Cryst. Solids, 119, 297-302

Furukawa T., Fox K.E. and White, W.B., 1981. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in soda silicate glasses. J. Chem. Phys. 153, 3226-3237.

Galeener F.L., 1979. Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses. Phys. Rev. B19, 4292-4297.

Holland D., Mekki A., Gee I., McConville C.F., Johnson J.A., Johnson C.E., Appleyard P. and Thomas M., 1999. The structure of sodium iron silicate glass - a multiple technique approach. J. Non-Cryst. Solids, 253, 192-202.

Iliescu T., Simon S., D. Maniu and I. Ardelean, 1993. Raman spectroscopy of oxide glass system (1-x) [yB_2O_3.zLi_2O].xGd_2O_3, J. Mol. Struct., 294, 201-203.

Jackson W.E., Farges F., Yeager M., Mabrouk P.A., Rossano S., Waychunas G.A., Solomon E.I. and Brown B.E., 2005. Multispectroscopic study of Fe(II) in silicate glasses: implications for

the coordination environment of Fe(II) in silicate melts. Geochim. Cosmochim. Acta., 69, 4315-4332.

Jayasuriya K.D., O'Neill H.St.C., Berry A.J. and Capmbell S.J., 2004. A Mössbauer study of the oxidation state of Fe in silicate melts. Amer. Mineral., 89, 1597-1609.

Kamitsos E.I., Karakassides M.A., Chryssikos G.D., 1987. vibrational-sepctra of magnesium-sodium-borate glasses. 1. Far-infrared investigation of the catin-site interactions, J. Phys. Chem., 91 (5), 1067-1073.

Kasrai M., Fleet M.E., Muthupari S., Li D. and Bancroft G.M., 1998. Surface modification study of borate materials from B K-edge X-Ray absorption spectroscopy. Phys. Chem. Mineral., 25, 268-272.

Konijnendijk W.L. and Stevels J.M., 1975. The structure of borate glasses studies by Raman scattering. J. Non-Cryst. Solids, 18, 307-331.

Kress, V.C. and Carmichael, I.S.E., 1991. The compressibility of silicate liquids containing Fe_2O_3 and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. Contrib. Mineral. Petrol. 108, 82-92.

Lagarec K. and Rancourt D.G., 1997. Extended Voigt-based analytic lineshape method for determining N-dimensional correlated hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 129, 266-280.

Lenoir M., Grandjean A., Linnard Y., Cochain B. and Neuville D., 2008. The influence of Si,B substitution and of the nature of network-modifying cations on the properties and structure of borosilicate glasses and melts. Chem. Geol., 256, 316-325.

Long, D.A., 1977. Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 276 pp.

McCammon C.A., 1994. A Mössbauer milliprobe: practical considerations. Hyper. Int. 92, 1235-1239.

McMillan, P.F., 1984. A Raman spectroscopic study of glasses in the system CaO-MgO-SiO_2. Amer. Mineral. 69, 645-659.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Mysen B.O. and Richet P., 2004. Kinetics of iron oxidation in silicate melts : a preliminary XANES study. Chem. Geol., 213, 253-265.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Roux J., Hazemann J.-L., Pinet O. and Richet P., 2006. Kinetics on iron redox reactions in silicate liquids : a high-temperature X-ray absorption and Raman spectroscopy study. J. Nuclear Materials, 352, 190-195.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Roux J., Hazemann J.-L., De Ligny D., Pascarelli S., Pinet O. and Richet P., 2008. Kinetics or iron redox reactions in silicate melts: the effect of temperature and alkali cations. Geochim. Cosmochim. Acta, 72, 2157-2168.

Manara D., Grandjean A., Neuville D.R., 2009. Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study. Amer. Mineral., 94, 777-784.

Maniu D., Iliescu T., Ardelean I., Cinta-Pinzaru S., Tarcea N. and Kiefer W., 2003. Raman study on B_2O_3-CaO glasses. J. Mol. Struct., 651, 485-488.

Martens R. and Müller-Warmuth W., 2000. Structural groups and their mixing in borosilicate glasses of various compositions - an NMR study, J. Non-Cryst.Solids, 265, 167-175.

Matson D.W., Sharma S.K. and Philpotts J.A., 1983. The structure of high-silica alkali silicate glasses: A Raman spectroscopic investigation, J. Non-Cryst. Solids, 58, 323-352.

Meera, B. N., Ramakrishna, J., 1993. Raman spectral studies of borate glasses. J. Non-Cryst. Solids, 159, 1-16.

Mysen B. O., 1987. Redox equilibria and coordination of Fe^{2+} and Fe^{3+} in silicate glasses from ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. J. Non-Cryst. Solids 95-96, 247-254.

Mysen B.O., 2006. The structural behavior of ferric and ferrous iron in aluminosilicate glass near meta-aluminosilicate joins. Amer. Mineral., 70, 2337-2353.

Mysen, B. O., Finger, L.W., Seifert F.A., Virgo D., 1982b. Curve-fitting of Raman spectra of amorphous materials. Amer. Mineral., 67, 686-696.

Mysen, B.O. and Richet, P., 2005. Silicate glasses and melts: Properties and structure. Elsevier. 555pp.

Mysen, B. O., Virgo, D., Seifert, F.A., 1982a. The structure of silicate melts: Implications for chemical and physical properties of natural magma. Rev. Geophys. 20, 353-383.

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. Amer. Mineral. 69, 834-848.

Mysen B.O., Virgo D., Neumann E.-R. and Seifert F., 1985. Redox equilibria and the structural states of ferric and ferrous iron in melts in the system CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-FeO: relationships between redox equilibria, melt structure and liquidus phase equilibria. Amer. Mineral., 70, 317-331.

Neuville D.R., 2005. Structure and properties in (Sr, Na) silicate glasses and melts. Phys. Chem. Glass., 46, 112-119.

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

Neuville, D.R. and Mysen, B.O., 1996. Role of aluminium in the silicate network: In situ, high-temperature study of glasses and melts on the joint SiO_2-$NaAlO_2$. Geochim. Cosmochim. Acta, 60, 1727-1737.

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

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. Amer. Mineral., 83, 1721-1731.

Ollier N., Charpentier T., Boizot B., Wallez G. and Ghaleb D., 2004. A Raman and MAS NMR study of mixed alkali Na-K and Na-Li aluminoborosilicate glasses. J. Non-Cryst. Solids, 341, 26-34.

Rancourt D.G., 1989. Accurate site populations from Mössbauer spectroscopy. Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., B44, 199-210.

Ravel B. and Newville M., 2005. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. J. Syncrhotron Radiat., 12, 537-541.

Rossano S., Behrens H. and Wilke M., 2008. Advanced analyses of ^{57}Fe Mössbauer data of aluminosilicate glasses. Phys. Chem. Mineral., 35, 77-93.

Seifert, F., Mysen, B.O., and Virgo, D., 1982. Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the system SiO_2-$NaAlO_2$, SiO_2-$CaAl_2O_4$ and SiO_2-$MgAl_2O_4$. Amer. Mineral. 67, 696-717.

Sen P.N. and Thorpe M.F., 1977. Phonons in AX_2 glasses: from molecular to band-like modes. Phys. Rev. B15, 4030-4038.

Stebbins J.F. and Ellsworth S.E., 1996. Temperature effects on structure and dynamics in borate and borosilicate liquids: high-resolution and high-temperature NMR results. J. Amer. Ceram. Soc. 79, 2247-2256.

Virgo, D. and Mysen, B.O., 1985. The structural state of iron in oxidized vs. reduced glasses at 1 atm: A ^{57}Fe Mossbauer study. Phys. Chem. Minerals 12, 65-76.

Vuckevitch M.R., 1972. A new interpretation for the anomalous behavior of vitreous silica. J. Non-Cryst. Solids, 11, 25-63.

Wang, Z., Cooney, T. F. and Sharma, S. K., 1995. In situ structural investigation of iron-containing silicate liquids and glasses. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 1571-1577.

Wilson A.D., 1960. The micro-determination of ferrous iron in silicate minerals by a volumetric and colorimetric method. Analyst. 85, 823-827.

Yun Y.H and Bray P.J., 1978. Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na_2O-B_2O_3-SiO_2. J. Non-Cryst. Solids, 27, 363.

Yun Y.H., Feller S.A. and Bray P.J., 1979. Correction and addendum to “Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na_2O-B_2O_3-SiO_2”. J. Non-Cryst. Solids, 33, 273-277.

3.2.2 Apport de l'étude structurale au confinement des déchets nucléaires

L'étude structurale précédente a été réalisée sur le verre NBF67.18.0 représentant la projection du verre nucléaire R7/T7 dans le diagramme ternaire Na_2O-B_2O_3-SiO_2, aussi appelé CJ1. À cette composition qui se situe proche du joint 1, donc très polymérisée (67 mol % de SiO_2 et 18 de B_2O_3), différents pourcentages de fer sous forme FeO ont été ajoutés en conservant les rapports Na_2O/B_2O_3 (R) et SiO_2/B_2O_3 (K) constants.

La composition du verre a une influence déterminante sur sa durabilité chimique [Bunker et al. 1986]. La polymérisation du réseau, liée au taux d'espèces BO_4, et au nombre d'oxygènes non-pontants (NBO) dans le verre influe sur les cinétiques d'altération. Notamment, la lixiviation des borosilicates de sodium est considérablement favorisée par l'augmentation des taux de B_2O_3 et Na_2O [Ledieu et al., 2004]. Nous montrons ici que le taux de BO_4 des compositions NBF67.18.X n'évolue pas avec le taux de fer et son état rédox. La réduction des échantillons modifie alors la polymérisation du réseau uniquement à cause de l'augmentation du taux des ions Fe^{2+}, modificateurs de réseau.

En revanche, l'augmentation de Fe^{3+} contribue à la séparation des réseaux de SiO_2 et B_2O_3 avec la diminution des espèces danburite ($Na_2O.2BO_4.2SiO_4$) et l'augmentation simultanée des espèces BO_4-BO_2O^- dans le verre. Cette séparation des réseaux pourrait influer sur l'altération du verre, le réseau de borate de sodium étant beaucoup plus soluble que celui de la silice. En effet, le sodium et le bore sont supposés se dissoudre immédiatement lorsqu'ils se situent à l'interface verre-eau [Devreux et al., 2004]. De plus, cette séparation des réseaux est accompagnée par l'augmentation du nombre d'oxygènes non pontants dans le réseau boraté par la création des unités BO_4-BO_2O^- qui pourraient aussi contribuer à diminuer la résistance à l'altération.

Néanmoins, lorsque le verre est réduit, la dépolymérisation du réseau entraînée par les ions Fe^{2+}, modificateurs de réseau, peut favoriser l'altération.

Cette étude structurale a été réalisée sur un verre d'intérêt nucléaire simplifié. Les effets de structure observés en fonction de l'état rédox sont alors à confirmer sur des compositions plus complexes. En outre, le raisonnement mis en œuvre dans ce paragraphe ne reste que qualitatif. Il relie les résultats des analyses structurales à la durabilité chimique en s'appuyant sur des études bibliographiques sans faire de campagnes d'expériences pour étayer les propos. C'est alors une des perspectives qui peut être envisagée dans le cadre de la recherche sur le confinement des déchets nucléaires.

3.3 Cinétique d'oxydation du fer dans les borosilicates de sodium fondus

L'objectif de la section suivante est de mettre en évidence le rôle joué par la substitution bore-sodium, ainsi que celui du taux de fer sur les cinétiques et mécanismes d'oxydation.

Le suivi cinétique de l'état rédox du fer a été réalisé par spectroscopies XANES et Raman, près de Tg et à haute température.

À haute température, les expériences XANES montrent qu'un ajout de B_2O_3 au réseau silicaté ralentit les cinétiques d'oxydation du fer.

Près de Tg, les résultats XANES et Raman indiquent que l'état rédox d'équilibre n'est pas atteint pour des temps très longs comparativement aux premières études cinétiques sur des systèmes sans bore [Magnien et al., 2006, 2008]. La microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis de caractériser les échantillons et de comprendre pourquoi l'équilibre rédox n'était jamais atteint.

Après avoir décrit les variations théoriques du rapport rédox avec la température, nous détaillerons les études cinétiques en fonction de la gamme de température. Puis nous interpréterons les résultats obtenus en termes de mécanismes diffusionels limitant les réactions d'oxydation en fonction de la substitution bore-sodium dans un premier temps et ensuite en fonction d'un ajout de fer. Enfin nous montrerons l'évolution de la structure locale du fer en fonction des cinétiques d'oxydation.

3.3.1 Variation théorique du rapport rédox

Les changements d'états rédox avec la température dans l'air, estimés à partir du modèle de Kress et Carmichael [1988; 1991] (chapitre 1) sont représentés dans la **figure 3.13a** pour les compositions étudiées dans ce chapitre.

Dans le cas des borosilicates NBF67.10.X, NBF67.18.X (avec X = 1 et/ou 5 et/ou 10 mol % FeO) et NBF67.22.5, l'estimation de l'évolution du rapport rédox a été calculée de façon approximative à partir du modèle de Kress et Carmichael qui n'intégre pas le bore dans ces paramètres (chapitre 1). Nous avons alors estimé l'évolution théorique du rapport rédox en supprimant le pourcentage molaire de B_2O_3 du calcul et en ramenant la composition molaire à 100. La **figure 3.13b** montre l'écart des rapports rédox déterminés par le modèle de Kress et Carmichael et ceux mesurés par chimie par voie humide pour des échantillons de la composition NBF67.18.5 équilibré à l'air à différentes températures. Nous constatons qu'un

ajout de bore a un effet « oxydant » : les rapports rédox que nous déterminons par le modèle de Kress et Carmichael sont sous-estimés pour les compositions borosilicatées.

Ce travail de comparaison entre les rapports rédox théoriques et mesurés a été réalisé de façon complète uniquement pour la composition NBF67.18.5. Afin d'obtenir un modèle empirique de prédiction du rapport rédox pour les compositions de borosilicates, une perspective serait de modifier le modèle de Kress et Carmichael (section 1.2.4b), en introduisant un facteur compositionnel pour le bore. Cela pourrait être réalisé en étudiant une vaste gamme de composition avec différents taux de bore pour calculer des constantes de régression d_i liées à BO_3 et BO_4.

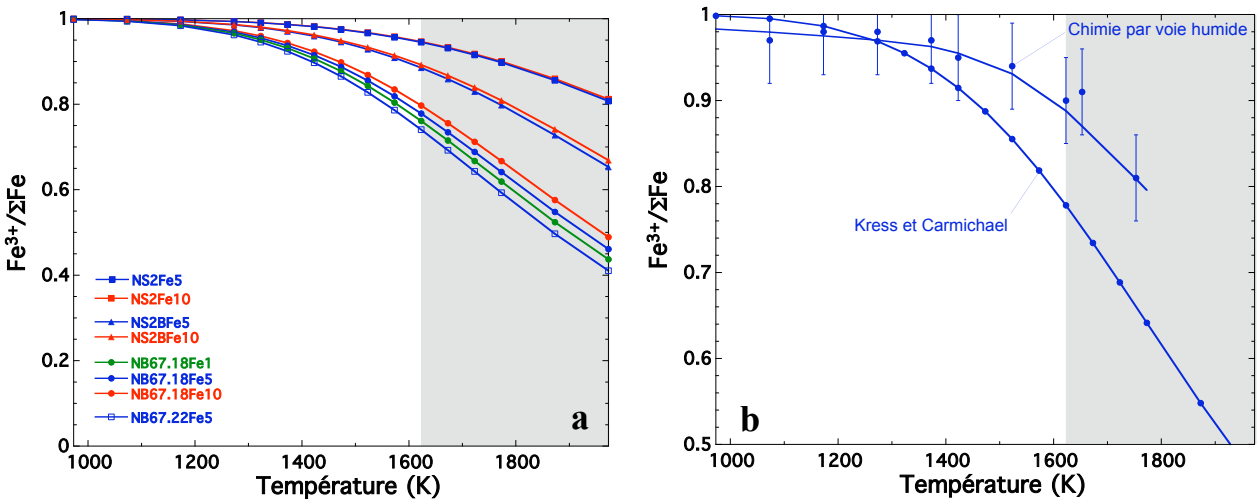


***Figure 3.13**: **(a)** Estimation du rapport rédox du fer en fonction de la température à partir du modèle de Kress et Carmichael [1988, 1991]. La partie grisée correspond au domaine de températures non étudiable car trop élevées pour les borosilicates étudiés (Voir texte). **(b)** Différence entre l'évolution du rapport rédox de la composition NBF67.18.5 estimée à partir du modèle de Kress et Carmichael [1991] (bleu) et celle déterminée par chimie par voie humide (noir).*

Le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ dépend en grande partie de la composition et, en particulier, de l'état de polymérisation du silicate fondu. (**Fig. 3.13a**). Le rapport rédox, à température et taux de fer constants, augmente systématiquement lorsque la dépolymérisation du silicate fondu s'accroît [Thornber et al., 1980 ; Kilinc et al., 1983, Kress et Carmichael, 1988 ; 1991]. Les compensateurs de charge stabilisent le fer sous sa forme Fe^{3+} tétraédrique et ont ainsi un effet « oxydant ». En effet, les rapports rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ théoriques des compositions NBF augmentent avec l'augmentation du % molaire de Na_2O dans l'ordre (**Fig. 3.13a**):

NBF67.18.5<NBF67.18.5<NBF67.10.5<NS2F5.

En effet, le paramètre d_i pour Na_2O dans le modèle de Kress et Carmichael est un des plus grands.

Aussi, $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ augmente avec le taux total de fer [Mysen et al., 1984]. Cet effet est confirmé par l'augmentation du rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ théorique des compositions NBF avec le pourcentage de fer dans le sens (**Fig. 3.13a**):

NBF67.18.1<NBF67.18.5<NBF67.18.10.

Les variations observées permettent d'envisager l'obtention de rapports rédox différents par simple variation de la température à fugacité d'oxygène constante. Toutefois, la gamme de température dans laquelle nous pourrons étudier les cinétiques d'oxydation pour les borosilicates de sodium et fer est assez restreinte (partie non grisée des **figures 3.13a,b**). En effet, au-dessus de 1620 K, le bore se volatilise des borosilicates [Delorme, 1998 ; Snyder et al., 2006]. Delorme a en particulier mis en évidence que le bore et le sodium s'évaporaient sous les formes $NaBO_2$ et Na_2BO_2. C'est pourquoi afin de ne pas modifier la composition de départ, nous limiterons nos études cinétiques à des températures inférieures ou égales à 1620 K.

À 1620 K, le rapport rédox des compositions étudiées dans ce chapitre est supérieur ou égal à 0.90. Nous suivrons alors principalement les réactions d'oxydation du fer dans les borosilicates de sodium à partir d' échantillons initialement réduits.

3.3.2 Cinétique des réactions d'oxydation

a) Expériences cinétiques à haute température

À haute température, nous nous attendons à ce que les cinétiques d'évolution de l'état rédox soient assez rapides [Magnien et al., 2008]. Les expériences cinétiques décrites dans cette partie ont été exclusivement réalisées par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer en transmission sur la ligne ODE du synchrotron SOLEIL et en transmission et fluorescence sur la ligne FAME-BM30B du synchrotron ESRF. Bien que nous ayons principalement utilisé les données issues des expériences en transmission, nous avons vérifié que les modes transmission et fluorescence donnaient des résultats similaires. Nous ne les distinguerons donc plus dans cette partie.

a1) Évolution des spectres en fonction de la température et du temps

En accord avec les variations théoriques, l'état rédox d'équilibre varie avec la température. Des modifications des spectres XANES sont attendues entre chaque température.

La différence entre les spectres du verre initial réduit et celui du liquide à la fin d'une expérience cinétique est montrée dans la **figure 3.14** pour la composition NBF67.18.5-R17 chauffée à 1070 K. L'évolution du prépic des spectres XANES est présentée dans l'encart pour le verre initial réduit, le liquide à la fin de l'expérience cinétique et trois états liquides intermédiaires.

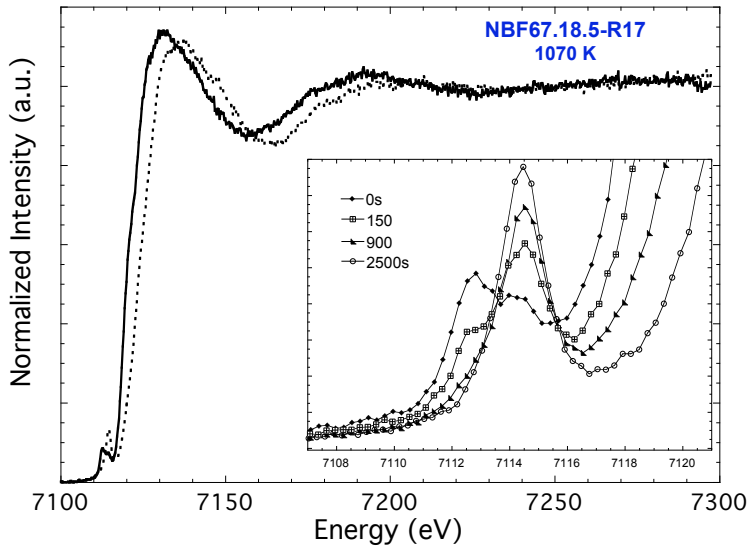


Figure 3.14 *: Spectre XANES au seuil K du fer de NBF67.18.5-R17 à température ambiante et en équilibre dans l'air à 1070 K (ligne pointillée), Dans l'encart, évolution du prépic des liquides NBF67.18.5-R17 à 1070 K [Cochain et al., 2009].*

Nous observons qu'une oxydation de l'échantillon induite un chauffage. Les variations opposées des concentrations en Fe^{2+} et Fe^{3+} entraînent ainsi le déplacement du pré-pic, du seuil et de la première oscillation EXAFS vers les hautes énergies en accord avec Berry et al. [2003] et Magnien et al. [2006, 2008].

Au vu du nombre important d'expériences cinétiques réalisées, nous ne présenterons pas l'évolution des spectres XANES associée au changement d'état rédox au cours de temps pour toutes les expériences réalisées sur les différentes compositions, à différentes températures et sur les différentes lignes de lumière utilisées. Les **figures 3.15a,b** montrent l'évolution des spectres XANES au seuil K du fer pour la composition NBF67.18.5-R17 respectivement à 1223 K et à 1573 K.

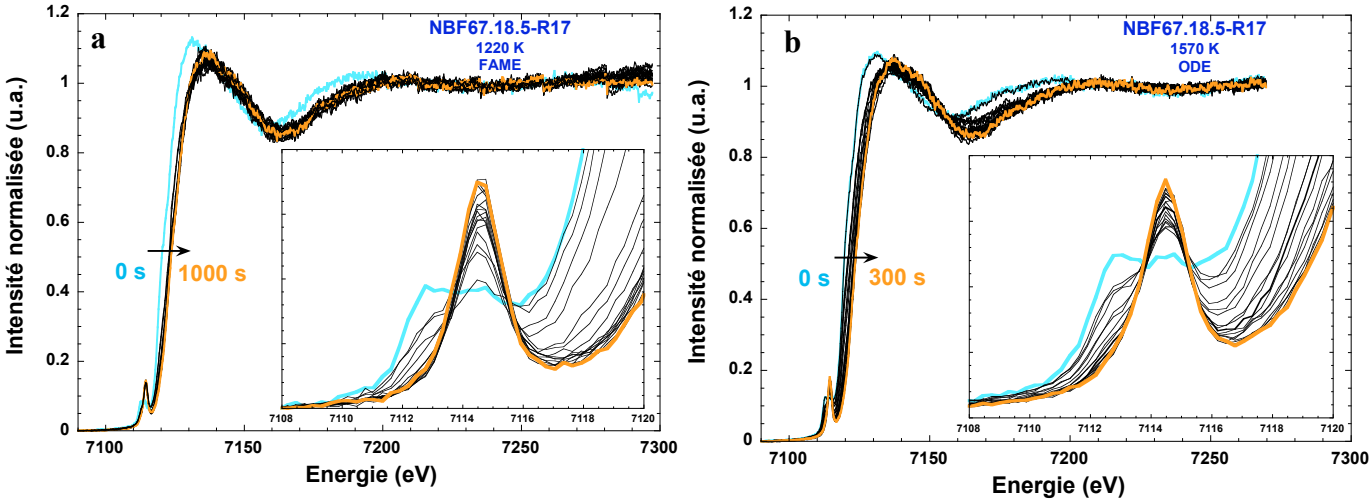


Figure 3.15 *: Evolution des spectres XANES au seuil K du fer normalisés et des prépics associés (dans l'encart) du liquide NBF67.18.5-R1, (**a**) à 1220 K (ligne FAME), (**b**) à 1570 K (ligne ODE). Les temps initiaux et finaux des expériences cinétiques sont indiqués avec le sens d'évolution des spectres dans le temps symbolisé par une flèche.*

Mis à part les vitesses de cinétique différentes, l'évolution des spectres obtenus sur les deux lignes de lumières est similaire et caractéristique d'une oxydation de l'échantillon induite par la température (**Figs. 3.15a,b**). De plus, les **figures 3.14 et 3.15a,b** montrent la même évolution des spectres XANES pendant l'oxydation au cours du temps et ce, quelle que soit la température. Nous observons la disparition de la contribution Fe^{2+} et l'augmentation de la contribution Fe^{3+}. Les remarques relatives à l'évolution des spectres XANES au cours du temps en température peuvent alors être généralisées pour toutes les compositions et températures étudiées.

L'oxydation est achevée à la fin des deux cinétiques présentées dans les **figures 3.15a,b**. En effet, le prépic du spectre final (en orange) ne présente plus de contribution Fe^{2+} clairement visible à l'état initial (en bleu ciel). Il est intéressant de noter que les configurations intermédiaires où les deux états de valence coexistent dans le borosilicate fondu sont bien visibles au cours de la cinétique.

a2) Variation du rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$

L'évolution du rapport rédox en fonction du temps et de la température a été déterminée à partir du traitement des spectres XANES au seuil K du fer présenté section 2.5.3. Elle est présentée dans les **figures 3.16a-d** respectivement pour les compositions à 0 (**Fig. 3.16a**) , 10 (**Fig. 3.16b**), 18 (**Fig. 3.16c**) et 22 (**Fig. 3.16d**) mol % B_2O_3 pour des taux de fer (5 et 10 mol % FeO). Par souci de clarté nous n'avons pas reporté toutes les courbes de cinétiques rédox obtenues.

Quel que soit le liquide de silicate ou borosilicate analysé et la température de cinétique, l'équilibre $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 1.00\pm0.05$ est atteint; ceci est conforme à la variation théorique du rapport rédox dans la gamme de température étudiée.

À ces températures, les réactions d'oxydation du fer sont rapides. L'équilibre rédox est atteint au maximum en moins de 1200 s. Aussi, nous constatons dans les **figures 3.16a-d** que plus la température augmente, plus la cinétique est rapide pour une même composition. La **figure 3.16c** illustre ces propos pour la composition NBF67.18.5-R17. Alors que l'équilibre rédox est atteint en plus de 1000 s à 1220 K, il l'est en moins de 100 s à 1570 K.

En outre, la spectroscopie XANES permet de distinguer de faibles différences dans les évolutions cinétiques de l'état rédox. En effet pour une même composition (NS2F5-R12), un état rédox quasiment identique (0.37 et 0.45) et des températures de cinétique relativement assez proche (1070 et 1170 K), nous voyons sur la **figure 3.16a** que l'équilibre rédox est plus rapidement atteint à 1170 qu'à 1070 K.

Aussi, la **figure 3.16d** confirme que la spectroscopie XANES est sensible à de faibles variations de rédox. En effet, pour l'échantillon NBF67.22.5 la variation de l'état rédox est comprise entre $0.70<Fe^{3+}/\Sigma Fe<1$.

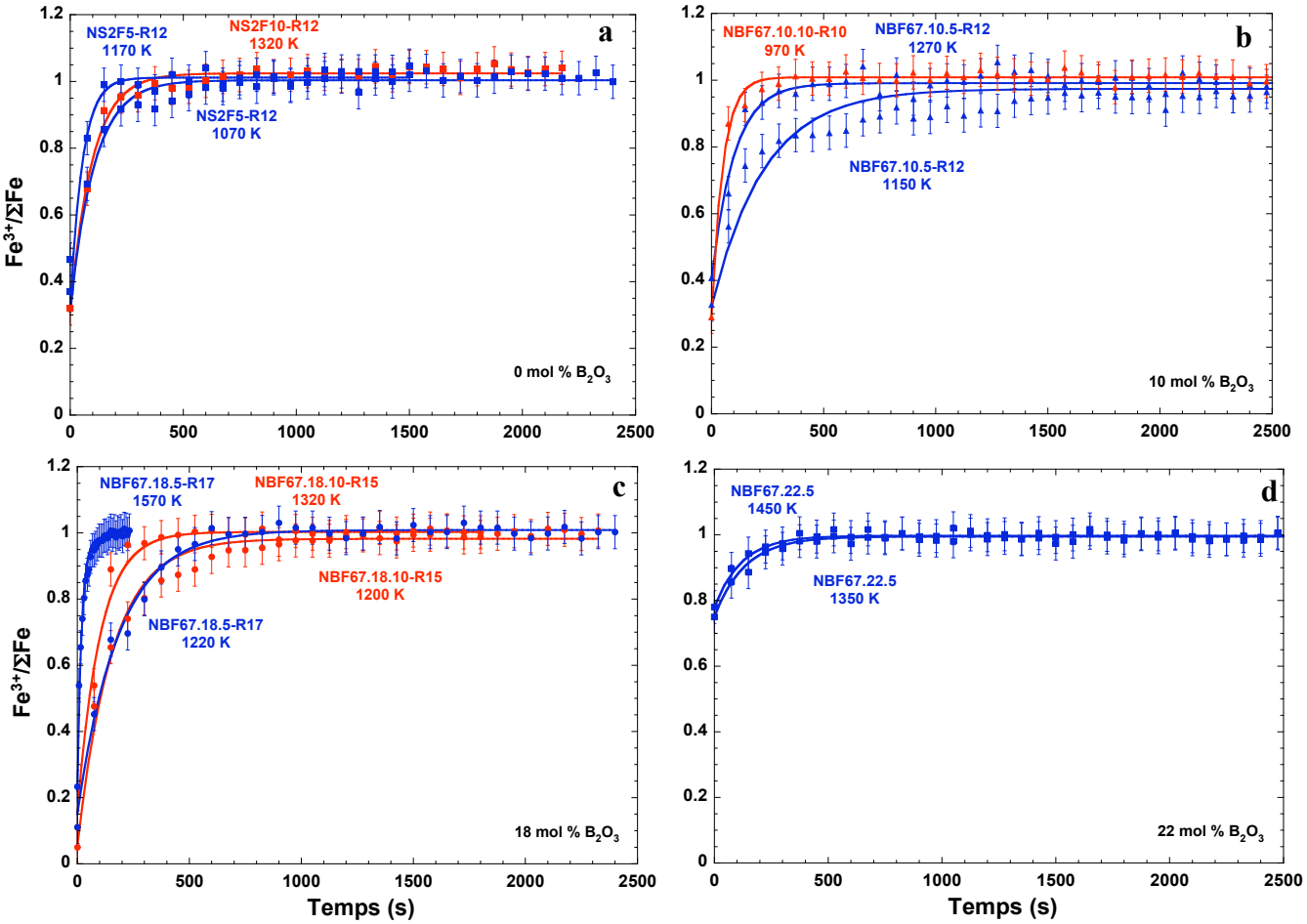


Figure 3.16 *: Variations du rapport rédox et leurs lissages par une fonction de type relaxation en fonction du temps pour les liquides de silicates et borosilicates et températures indiqués.*

a3) Évolution de l'état rédox

Une fonction de formule :

$$R_t - R_{eq} = (R_0 - R_{eq})\exp(\frac{-t}{\tau}), \qquad (3.3)$$

a été ajustée aux mesures rédox effectuées à différents temps. R_t est le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ au temps t, R_{eq} et R_0 respectivement les rapports rédox à l'équilibre et initial, τ est un temps caractéristique tel que $R\tau=1/e*(R_0-R_{eq})$.

Ce type d'équation a déjà été utilisé pour représenter la variation d'état rédox [Magnien, 2005; Magnien et al., 2006, 2008] mais été originellement introduit pour caractériser la cinétique de la relaxation de propriété donnée, comme la viscosité [Sipp et al., 1997].

En outre, une fonction de type exponentielle permet également de décrire l'évolution de la concentration d'une espèce réduite ou oxydée avec le temps [Schreiber et al., 1986a ; Magnien et al., 2008]. Par conséquent, une fonction de type relaxation n'est pas incompatible avec la prédominance potentielle d'un mécanisme diffusionnel.

a4) Influence de la composition

Contrairement aux résultats des précédentes études cinétiques [Magnien et al., 2008] il semble que, dans notre cas, la composition chimique possède une influence sur la vitesse des cinétiques rédox aux températures proches des températures de liquidus. En effet, un ajout de B_2O_3 semble ralentir les cinétiques d'oxydation. Les **figures 3.16a,c** nous indiquent que, malgré des températures supérieures, l'équilibre rédox est atteint plus lentement pour la composition riche en bore NBF67.18.5-R17 que pour la composition sans bore NS2F5-R12. À 1220 K le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre rédox pour NBF67.18.5-R17 est plus grand qu'à 1220 K pour NS2F5-R12.

De même, la **figure 3.16b** nous montre l'influence du taux de fer pour des compositions où seuls les pourcentages molaires de FeO sont différents : pour une température de 970 K, l'équilibre rédox pour NBF67.10.10-R10 contenant 10 mol % de FeO est atteint plus rapidement qu'à plus haute température (1150 et 1270K) pour le liquide NBF67.10.5-R12 contenant seulement 5 % mol de FeO.

Les modifications des spectres XANES avec le temps sur les paliers de température traduisent des variations rédox significatives en fonction du temps, de la composition et de la température. La variation de l'état rédox nous a permis de voir qu'il existait une influence de la composition sur la vitesse des cinétiques rédox. Toutefois les remarques précédentes ne sont que descriptives et qualitatives. Une analyse plus fine des résultats est donc nécessaire, celle-ci sera réalisée dans la partie interprétation des résultats.

Nous avons vu qu'à haute température, l'oxydation des borosilicates de sodium et fer est rapide et l'équilibre $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 1.00 \pm 0.05$ est toujours atteint. Qu'en est-il aux températures proches de Tg ?

b) Expériences cinétiques près de Tg

Les expériences à basse température ont pour objectif principal d'observer l'oxydation à l'air des échantillons à des températures proches de celles de la transition vitreuse. Les expériences cinétiques réalisées à basse température se sont principalement focalisées sur les échantillons à 0, 10 et 18 mol % B_2O_3 et à 5 et 10 mol % FeO : NS2F5, NS2F10, NBF67.10.5, NBF67.10.10, NBF67.18.5 et NBF67.18.10. Elles ont été réalisées par spectroscopie XANES et Raman selon le protocole détaillé dans le chapitre 2 (section 2.7.2). Après expérience, une caractérisation au microscope électronique à balayage de certains des échantillons a été réalisée.

b1) Spectroscopie XANES

Les cinétiques XANES aux températures proches de Tg ont toutes été mesurées simultanément en transmission et en fluorescence sur la ligne FAME de l'ESRF, sauf pour la

cinétique à 810 K pour le produit NBF67.18.5-R17 qui a été enregistrée en transmission sur la ligne ODE de SOLEIL.

b1.1) Évolution des spectres en fonction du temps et de la température

La **figure 3.17** présente diverses expériences cinétiques réalisées à basse température, entre 710 et 930 K. Les spectres XANES au seuil K du fer réalisés au cours du temps pendant le palier de température y sont représentés avec les prépics associés.

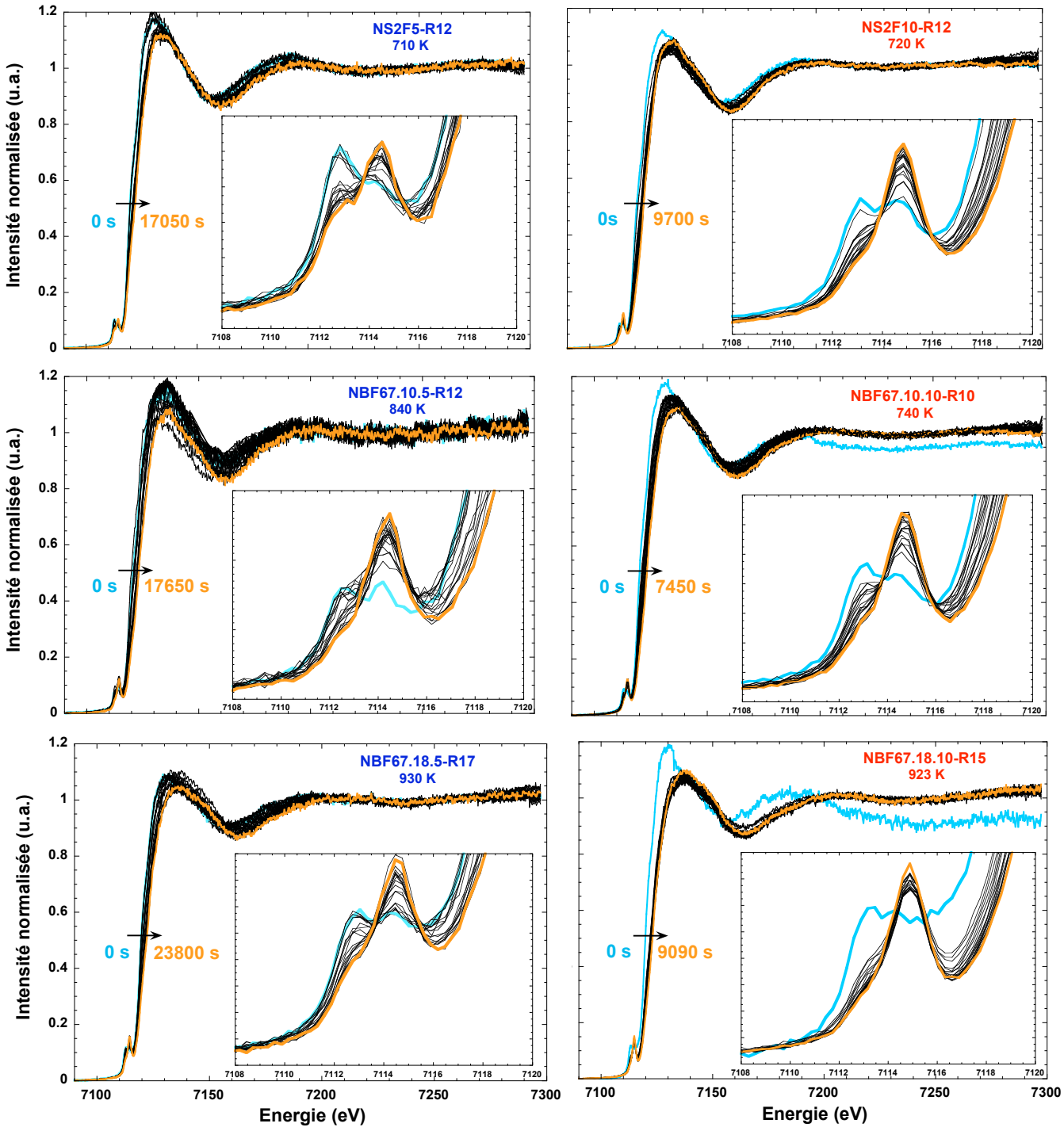


Figure 3.17 *: Évolution en fonction des températures indiquées (K) des spectres XANES au seuil K du fer normalisés et des prépics associés (dans l'encart) des liquides de silicates et borosilicates initialement réduits. Les temps initiaux et finaux des expériences cinétiques sont indiqués avec le sens d'évolution des spectres dans le temps symbolisé par une flèche.*

Le déplacement des seuils et premières oscillations EXAFS avec le temps vers les plus hautes énergies est caractéristique de l'oxydation du matériau. Pour le prépic, nous observons une diminution de l'intensité de la contribution à basse énergie (Fe^{2+}) et une augmentation simultanée de celle à haute énergie (Fe^{3+}).

Cependant, nous observons que les prépics des spectres XANES au seuil K du fer présentent toujours une contribution Fe^{2+} à basse énergie et ceci, pour toutes les cinétiques réalisées à basse température. Pour les compositions NS2F5 et NS2F10, la coexistence des deux contributions du prépic (Fe^{2+} et Fe^{3+}) indique que l'équilibre rédox, $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 1$, prédit par le modèle de Kress et Carmichael n'est pas atteint (section 3.3.1). Au vu de l'évolution de l'état rédox déterminée par chimie par voie humide pour la composition NBF67.18.5 (**Fig. 3.13b**, section 3.3.1), nous pouvons supposer que le rapport rédox des borosilicates est égal à 1 près de leur température de transition vitreuse (**tableau 3.4**, section 3.1.3). Par conséquent, l'équilibre rédox n'est pas non plus atteint pour les borosilicates de sodium et fer.

b1.2) Variations du rapport rédox en fonction du temps et de la température

À partir du traitement des spectres XANES au seuil K du fer décrit dans le chapitre 2 section 2.5.3, les variations du rapport rédox en fonction du temps ont pu être déterminés pour chacune des compositions et des températures étudiées.

Les figures 3.18a-f montrent l'évolution du rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ pour les compositions et températures étudiées. Comme pour les expériences cinétiques à haute température, la **figure 3.18e** indique que les différentes lignes de lumière utilisées donnent des résultats comparables (nous avons indiqué sur la **figure 3.18e**, la cinétique à 810 K réalisée sur la ligne ODE pour l'échantillon NBF67.18.5-R17).

Nous observons aussi que plus la température augmente, plus la vitesse initiale des cinétiques d'oxydation est grande. Ensuite, nous constatons pour chaque courbe de cinétique que le rapport rédox n'atteint pas l'équilibre. Au vu des courbes de cinétiques présentées dans **figures 3.18a-f**, il faudrait attendre des temps très longs pour atteindre l'équilibre rédox prédit $Fe^{3+}/\Sigma Fe=1$ (section 3.3.1).

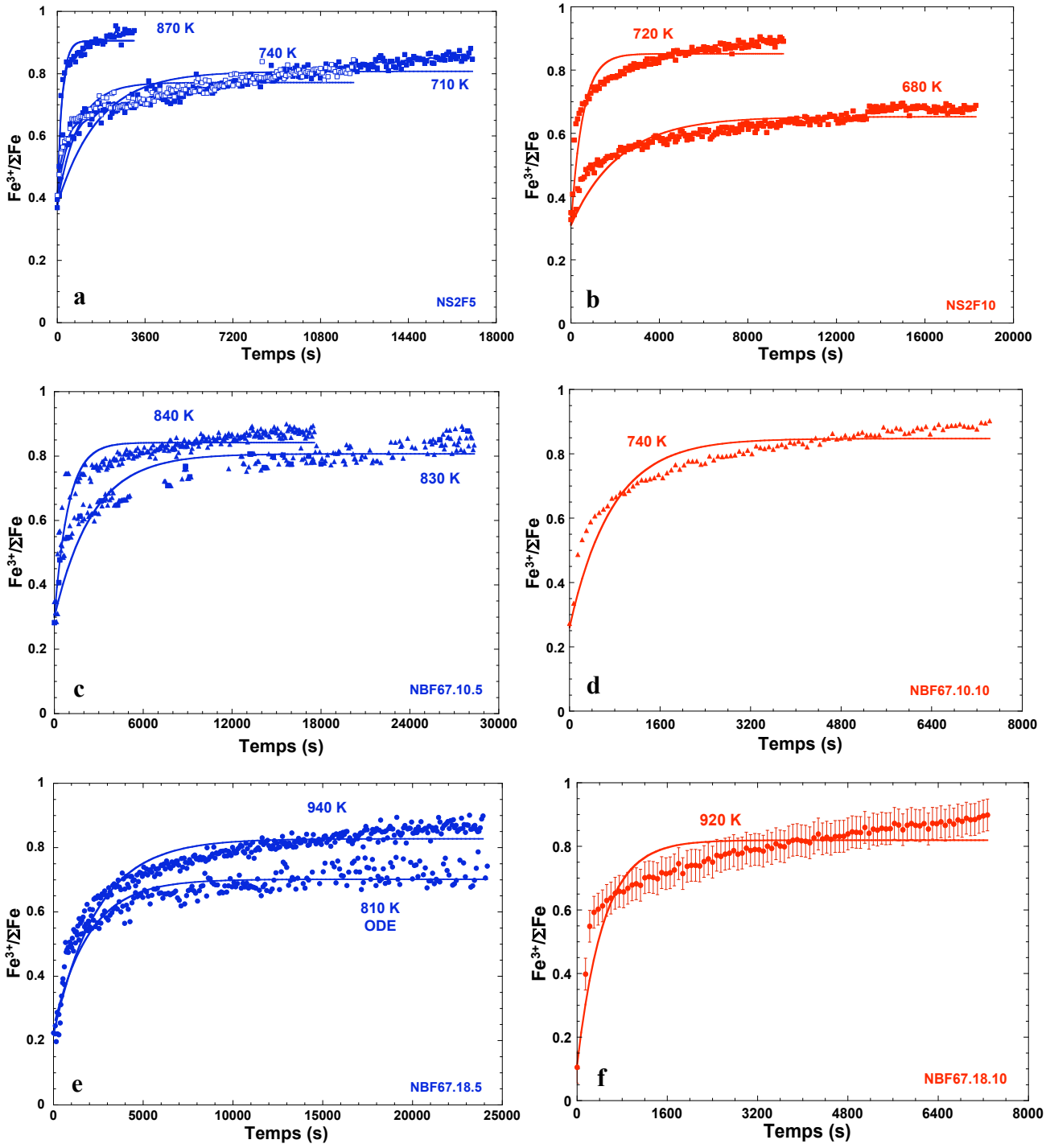


Figure 3.18 *: Variations du rapport rédox et leurs lissages par une fonction de type relaxation en fonction du temps pour les liquides de silicates et borosilicates aux températures indiquées. Pour rendre les figures plus lisibles, les barres d'erreurs ont été représentées uniquement pour l'évolution cinétique du borosilicate fondu NBF67.18.10-R15.*

L'évolution cinétique du rapport rédox de nos compositions possède un profil particulier. Au début du palier de température, l'état rédox évolue de façon assez rapide. Cette évolution très rapide de l'état rédox dans les premières minutes de la réaction s'observe pour les cinétiques à Tg de la composition NS2F5 à 710 K (**Fig. 3.18a**) et de la composition NBF67.18.5 à 810 K (**Fig. 3.18e**).

Après un certain temps, l'état rédox évolue beaucoup moins vite : la vitesse de réaction diminue plus la réaction avance. Cet effet est d'autant plus visible pour la cinétique d'oxydation de la composition NBF67.10.10 à 740 K (**Fig. 3.18d**). La température de cette expérience est inférieure de 40 K à la température de transition vitreuse de l'échantillon. Pendant les quinze premières minutes (900 s), l'état rédox augmente très rapidement, puis plus lentement. Lors des précédentes études cinétiques de l'évolution de l'état rédox en température [Magnien et al., 2008], de tels profils n'ont jamais été observés.

Par ailleurs, nous observons que l'équation (**3.3**) ne reproduit pas l'évolution de l'état rédox au cours du temps. De plus, les ajustements donnent un état rédox d'équilibre compris entre $0.65<Fe^{3+}/\Sigma Fe< 0.90$, alors que l'état rédox des échantillons continue à augmenter après cette valeur d'équilibre. Cela s'explique par le profil particulier des courbes où l'équilibre prédit $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 1$ (section 3.3.1) ne peut être atteint qu'au bout d'un temps très long.

Plusieurs hypothèses pourraient expliquer cette évolution particulière de l'état rédox à basse température. Une cristallisation, si elle se produisait, pourrait devenir l'étape limitante des cinétiques. C'est pourquoi nous avons effectué des expériences de spectroscopie Raman qui nous ont permis de suivre les cinétiques d'oxydation du fer, tout en ayant une information générale sur la structure des silicates et borosilicates. L'hypothèse d'une cristallisation des échantillons a ainsi été écartée.

Nous avons par ailleurs supposé que les échantillons pouvaient subir une modification de leur géométrie au cours de la cinétique. En effet, il n'est pas exclu que les très longues durées de nos cinétiques aient pu entraîner un frittage des poudres initialement introduites dans le micro-four. Une modification de la géométrie expliquerait alors l'évolution cinétique du rapport rédox: le changement de vitesse de la réaction rédox au cours du temps visible sur les courbes cinétiques étant un artefact du au changement de rapport surface/volume des échantillons. La microscopie à balayage nous a permis d'obtenir des informations sur la morphologie des échantillons et donc de vérifier l'hypothèse du frittage des échantillons au cours du temps.

Il n'est pas aisé d'interpréter les courbes de cinétiques à cause de leur évolution particulière où l'équilibre rédox n'est jamais atteint. C'est pourquoi, nous étudierons l'influence de la composition sur les cinétiques rédox à basse température par une analyse plus fine lors de l'interprétation des résultats cinétiques.

b2) Spectroscopie Raman

Le suivi des cinétiques des réactions d'oxydation des compositions NS2F5-R12, NBF67.18.5-R17 et NBF67.18.10-R15 a été complété par des expériences Raman. Pour une étude structurale complète par spectroscopie Raman des verres de borosilicates de sodium et fer NBF67.18.5 et NBF67.18.10, le lecteur se référera à la section 3.2 de ce chapitre.

Comme les silicates de sodium et fer ont déjà fait l'objet de caractérisations structurales par spectroscopie Raman [Mysen et al., 1980 ; Wang et al. 1995], nous focaliserons alors notre attention sur les modifications des spectres Raman avec le temps en fonction de la température qui nous permettent de déterminer l'état rédox des compositions.

b2.1) Évolution des spectres Raman

Les **figures 3.19a-c** présentent l'évolution des spectres Raman à une température donnée pour chaque composition. Par souci de clarté, tous les spectres Raman enregistrés sur les échantillons trempés au cours du suivi cinétique n'ont pas été représentés. Aussi, pour les expériences cinétiques, seule la partie 800-1200 cm^{-1} du spectre Raman est enregistrée, excepté pour les spectres initiaux et finaux.

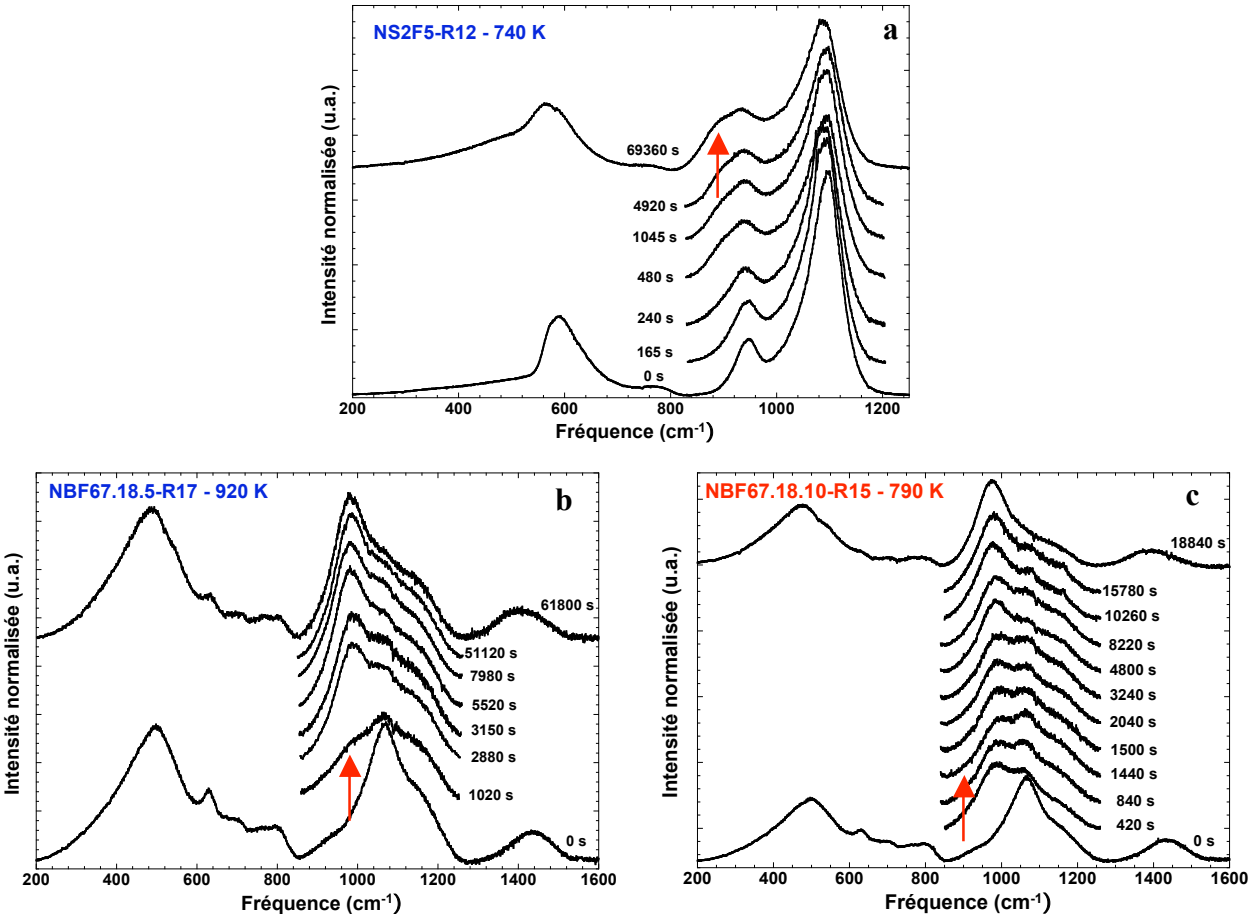


Figure 3.19 *: Évolution des spectres Raman enregistrés pour les échantillons trempés en fonction du temps. les flèches indiquent la croissance de la bande à 910 cm^{-1} pour la composition NS2F5 et à 975 cm^{-1} pour les compositions NBF67.18.5 et NBF67.18.10 avec l'augmentation de l'état rédox en fonction du temps (indiqué en s sur les figures).*

L'intensité des bandes à 910 cm^{-1} (NS2F5) et à 975 cm^{-1} (NBF67.18.5 et NBF67.18.10) augmente progressivement en fonction du temps (**Fig. 3.19a-c**) en raison de l'oxydation du matériau (section 2.6). Pour les borosilicates NBF67.18.5 et NBF67.18.10, nous retrouvons dans les spectres initiaux et finaux, l'évolution caractéristique du réarrangement structural en fonction de l'état rédox (section 3.2). À basse fréquence, la bande liée à la vibration d'anneaux de type Na-danburite est présente à l'état réduit initial. Elle diminue avec l'oxydation des échantillons,

voire disparaît pour la composition NBF67.18.10. À haute fréquence, l'évolution de la bande 1300-1500 cm^{-1} est caractéristique d'une augmentation des espèces BO_4 liées à BO_2O^- (section 3.2).

Notons aussi que les spectres finaux ne présentent pas de pics fins caractéristiques de la cristallisation. En outre, nous n'observons aucune évolution particulière qui pourrait expliquer les profils singuliers des courbes de cinétiques de l'état rédox.

b2.2) Variation de l'état rédox

Les variations observées sur les spectres Raman en fonction du temps permettent l'emploi de la calibration Raman pour caractériser l'évolution de l'état rédox des compositions.

Les **figures 3.20a-c** présentent respectivement, l'évolution de l'état rédox pour la composition NS2F5-R12 à 740 K, NBF67.18.5-R17 à 820, 920 et 990 K et NBF67.18.10-R15 à 790 K. Afin de comparer les résultats des deux spectroscopies, nous avons effectué en Raman, la cinétique rédox de l'échantillon NS2F5-R12 à 740 K comme précédemment décrit en XANES.

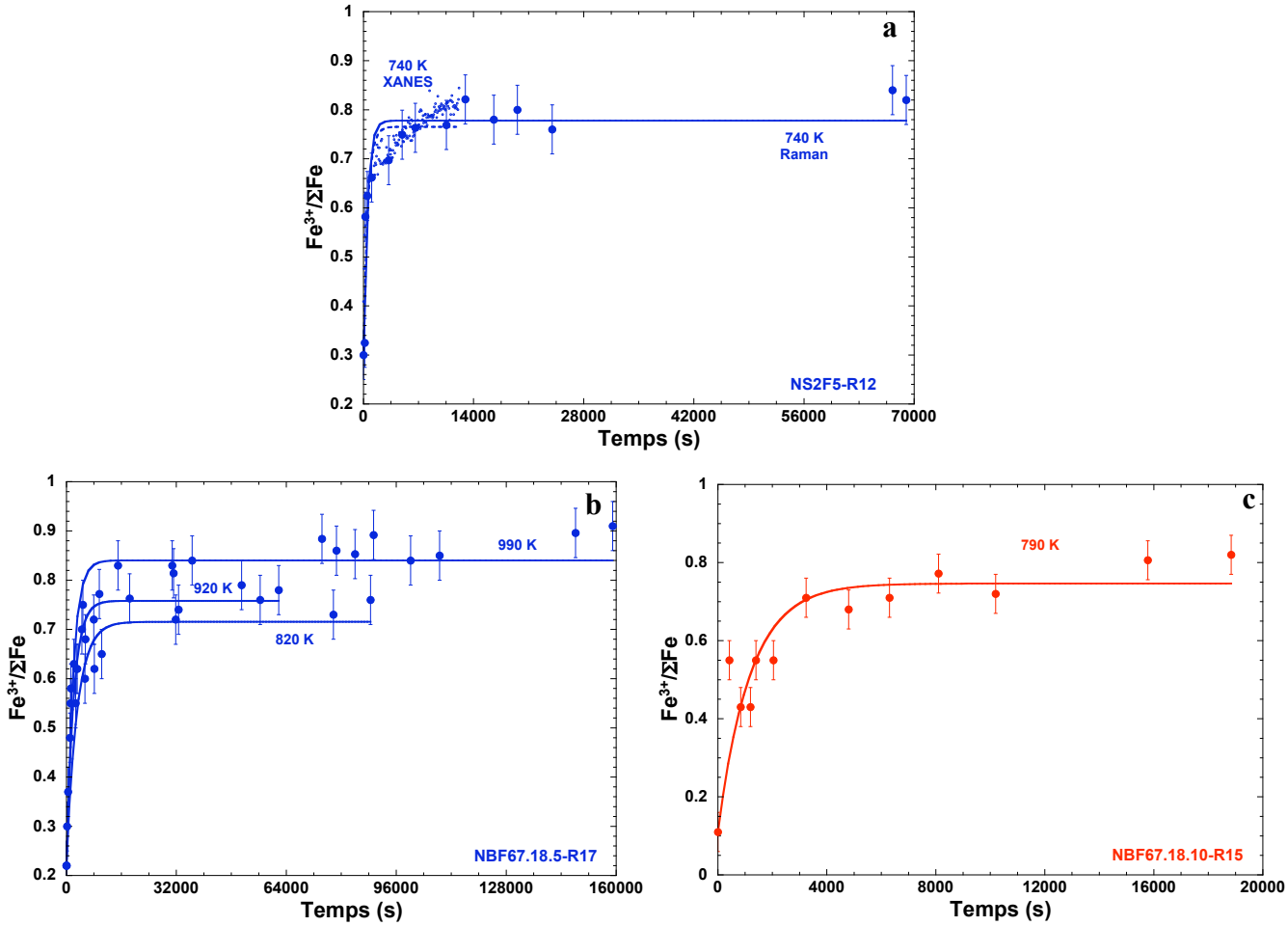


Figure 3.20 *:Variations du rapport rédox et leurs lissages par une fonction de type relaxation en fonction du temps. La variation du rapport rédox du silicate NS2F5 à 740 K déterminé par spectroscopie XANES est aussi reportée dans la figure 3.20a.*

Nous observons aussi que les résultats cinétiques issus de spectroscopie XANES et Raman sont comparables (**Fig. 3.20a**). Pour la composition NS2F5, les deux techniques montrent

une évolution de l'état rédox quasiment identique entre 0<t<140000s à la même température (740 K, cf. Magnien et al., [2006]).

Comme pour les résultats de spectroscopie XANES, les modifications des spectres Raman indiquent une variation de l'état rédox caractéristique d'une oxydation, sans toutefois parvenir à l'équilibre $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 1$ attendu, et cela pour des temps relativement assez longs.

L'ajustement de l'évolution du rapport rédox obtenue par spectroscopie Raman par l'équation (**3.33**) ne semble pas convenir. En effet, alors que l'ajustement donne un état d'équilibre rédox compris entre $0.70<Fe^{3+}/\Sigma Fe< 0.85$ selon les compositions, il semble que l'état rédox continue à augmenter au cours du temps. Ceci se remarque par les derniers points des cinétiques Raman situés au-dessus de la valeur d'équilibre déterminée par la fonction « relaxation ».

c) Microscopie électronique à balayage

Les observations MEB ont été réalisées sur les échantillons NS2F5-R12 après une cinétique de plus de 6h à 740 K (**Figs. 3.21a-c**) et NBF67.18.5-R17 après une cinétique de plus de 5h à 820 K (**Figs. 3.21a-c**). Les observations MEB permettent de confirmer la granulométrie moyenne des poudres de 10 μm.

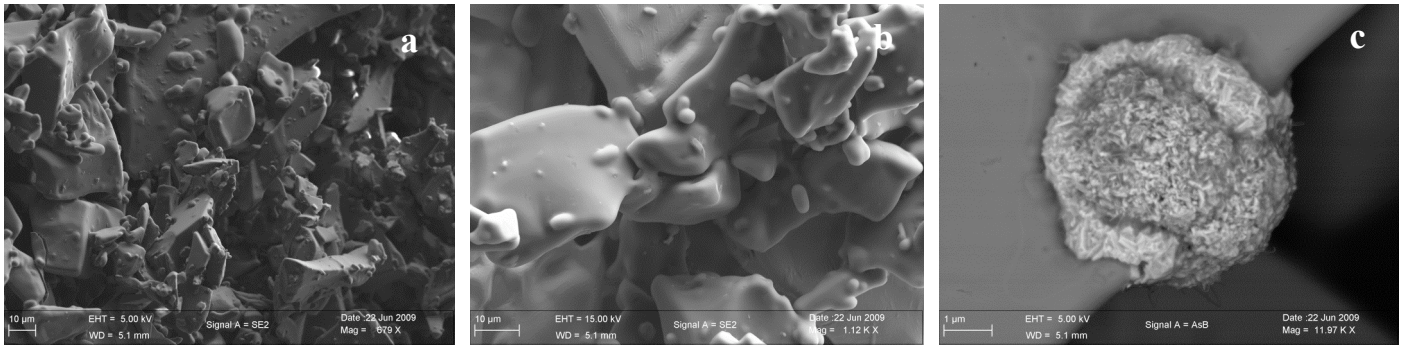


***Figure 3.21** : Images MEB de l'échantillon NS2F5R-12 en mode électrons secondaires des grains de poudres à l'intérieur du fil chauffant après 6h à 740 K (**a**) grossissement *679 , (**b**) grossissement *1120 et (**c**) en mode électrons rétrodiffusés grossissement *11970, , présence d'un "nodule" enrichi en Fe et O. Les échelles d'observations sont indiquées en bas à gauche des images.*

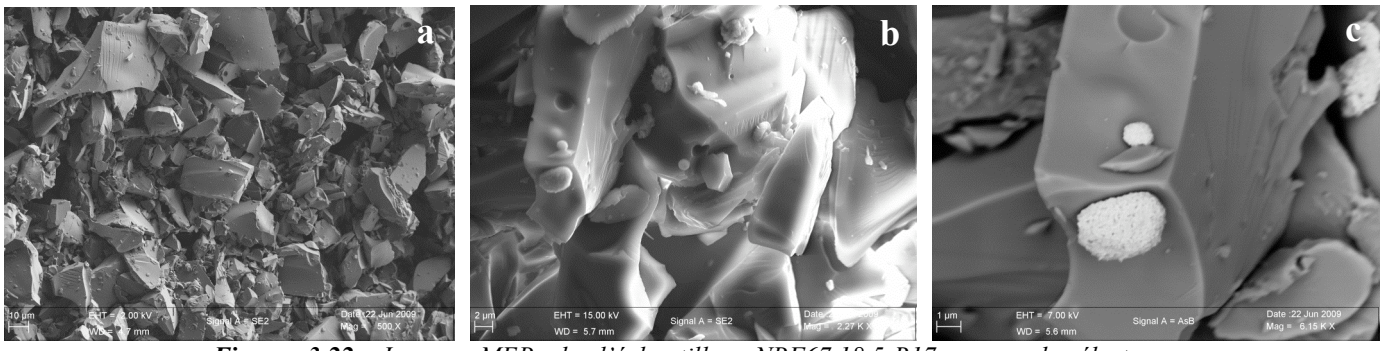


***Figure 3.22**: Images MEB de l'échantillon NBF67.18.5-R17 en mode électrons secondaires des grains de poudres à l'intérieur du fil chauffant après 5h à 820 K (**a**) grossissement *500 , (**b**) grossissement *2270 et (**c**) en mode rétrodiffusés, grossissement *6150, présence d'un "nodule" enrichi en Fe et O. Les échelles d'observations sont indiquées en bas à gauche des images.*

Pour les deux séries d'images MEB, les images en mode électrons secondaires avec le plus fort grossissement (**Fig. 3.21b et 3.22b**) montrent un phénomène de frittage des grains de poudres. Ces derniers ont commencé à fondre et sont collés les uns aux autres.

Par ailleurs, les images en mode électrons rétrodiffusés laissent apparaître des nodules enrichis en fer et oxygène (**Fig. 3.21c et 3.22c**). Toutefois les expériences MEB réalisées ne restent qu'exploratoires. Des expériences complémentaires permettraient de déterminer la composition exacte de ces nodules enrichis en fer et oxygène.

En outre, pour parfaire l'interprétation des résultats MEB, il faudrait réaliser les mêmes expériences :

- sur des échantillons avant le chauffage afin de posséder un état référence des échantillons initiaux,
- mais aussi à différents temps au cours de la cinétique pour observer le phénomène de frittage dans le temps.
- en utilisant les échantillons de Magnien et al. et en refaisant des expériences identiques, afin de confirmer le fait que le frittage induit une différence entre nos résultats cinétiques et ceux des précédentes études [Magnien et al., 2006 , 2008].

3.3.3 Interprétation des résultats cinétiques

Les évolutions cinétiques du rapport rédox présentées dans les pages précédentes pour les expériences menées à haute et basse température ne permettent qu'une comparaison qualitative des différentes cinétiques en fonction de la température et de la composition. Nous allons donc dans les pages suivantes poursuivre l'analyse des cinétiques d'oxydation du fer dans les borosilicates de sodium.

a) Mise en évidence de lois paraboliques

Avant toute interprétation ou conclusion sur les évolutions du rapport rédox, il est important de vérifier la nature des mécanismes impliqués. Pour cela, l'évolution du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ pour la composition NBF67.18.5-R17 est représentée en fonction de la racine carrée du temps, à haute température (1273 K) dans la **figure 3.23a** et à basse température (940 K) dans la **figure 3.23b**.

Pour la cinétique haute température (**Fig. 3.23a**), nous observons une relation linéaire entre l'état rédox et la racine carrée du temps jusqu'à l'équilibre rédox. À haute température, les évolutions du rapport rédox obtenues par les différents modes d'acquisition sur les différentes lignes (transmission et fluorescence sur FAME et transmission sur ODE) sont similaires et suivent toutes une relation linéaire entre l'état rédox et la racine carrée du temps.

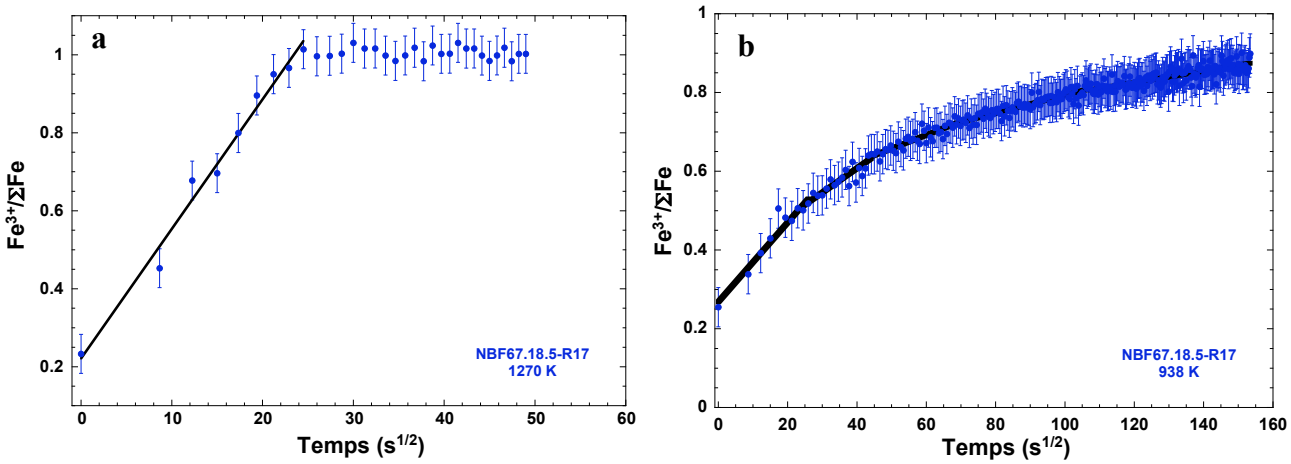


Figure 3.23 *: Variation du rapport rédox en fonction de la racine carrée du temps pour l'oxydation du borosilicate fondu NBF67.18.5-R17 (a) à 1270 K et (b) à 938 K.*

Le fait que le faisceau traverse l'échantillon analysé en transmission donne des informations sur les changements d'état rédox dans tout le volume de l'échantillon. Par conséquent, les différents modes d'acquisition donnant le même résultat, nous pouvons considérer que le rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ mesuré est l'état rédox global de l'échantillon à un instant donné.

Parce que le rapport rédox est proportionnel à un rapport de concentration et donc à l'épaisseur de la couche oxydée ou réduite, les relations linéaires (lois paraboliques) indiquent une oxydation limitée par un mécanisme diffusionnel. Ces résultats sont en accord avec tous les travaux antérieurs menés sur les réactions rédox [Goldman et Gupta, 1983 ; Schreiber et al., 1986a, 1986b ; Cook et al., 1990 ; Burkhard, 2001; Magnien et al., 2006, 2008].

En revanche, pour les cinétiques réalisées à basse température, l'évolution du rapport rédox en fonction de la racine carrée du temps ne suit pas une évolution linéaire et présente plusieurs changements de pente, que nous nommons « profil en escalier ». En effet, comme l'indique la **figure 3.23b**, la vitesse de réaction diminue avec le temps. Le frittage des échantillons, observé par microscopie électronique à balayage, est à l'origine des « profils en escalier » des courbes cinétiques à basse température. Le changement de géométrie de l'échantillon et du rapport surface/volume a pour effet de diminuer la vitesse de réaction de la cinétique au cours du temps. Toutefois, l'évolution de l'état rédox en fonction de la racine carrée du temps suit des relations linéaires (lois paraboliques) entre chaque changement de géométrie. Nous supposons alors qu'à basse température, ce sont aussi des mécanismes de types diffusionnels qui gouvernent les réactions d'oxydation.

b) Variations des temps caractéristiques

Les cinétiques peuvent être décrites par la température, la variation R_{eq}-R_o (respectivement les états rédox d'équilibre et initiaux) mais également par le temps nécessaire

pour atteindre l'équilibre t_{eq} suite au changement de température. La comparaison des temps d'équilibre permet ainsi d'isoler l'influence des différents paramètres sur les cinétiques rédox.

b1) Détermination des temps caractéristiques à haute température

En considérant l'aire entre la courbe et la tangente à la valeur d'équilibre (**Fig 3.24**), il est possible d'établir une relation entre τ et t_{eq}.

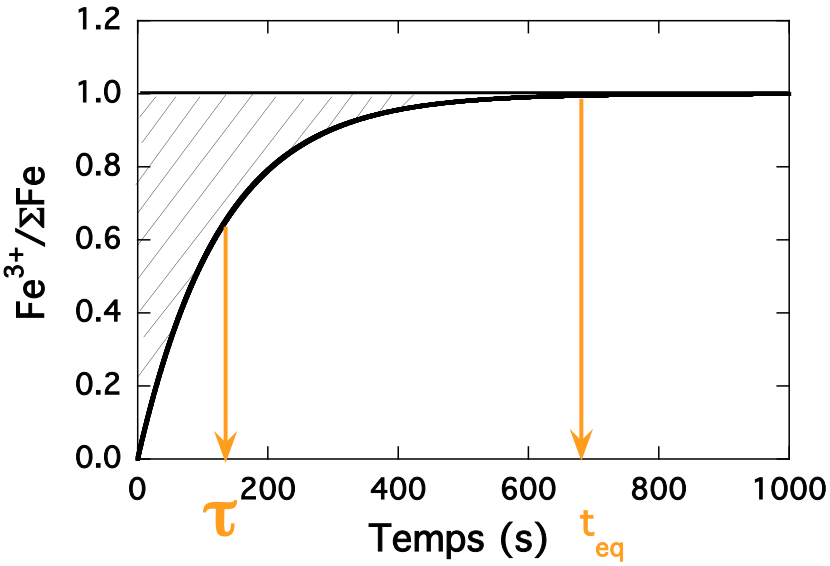


***Figure 3.24**: Représentation schématique de la détermination de t_{eq} à partir de τ, de la courbe de relaxation.*

Chaque temps peut être associé à une aire donnée, représentant un pourcentage de l'aire totale. L'aire, au-dessus de la courbe, s'exprime par la relation suivante :

$$A = -a\tau\left[\exp(\frac{-t}{\tau})\right]_{t1}^{t2} \qquad (\mathbf{3.4})$$

où l'aire totale $A_\infty = a\ \tau$.

En prenant arbitrairement, t_{eq} le temps pour lequel A=99% de A_∞, les temps t_{eq} et τ sont reliés par :

$$t_{eq} = -\tau \ln(0.01) \qquad (\mathbf{3.5})$$

b2) Détermination des temps caractéristiques à basse température

Nous avons vu que le profil particulier des courbes de cinétiques à basse température était dû à un phénomène de frittage des grains de poudres des échantillons introduits dans le fil chauffant. Il est logique de considérer que le frittage n'intervient pas dès le début de la cinétique, mais seulement au bout d'un certain temps. Ce phénomène est donc négligeable en début de

cinétique et nous supposons qu'il devient prépondérant dès le premier changement de pente des courbes de cinétiques en fonction de la racine carrée du temps $Fe^{3+}/\Sigma Fe = f(t^{1/2})$ (**Fig. 3.23b**).

De plus, d'après les modèles empiriques ou thermodynamiques [Kress et Carmichael, 1991 ; Ottonello et al., 2001], les précédentes études cinétiques de l'oxydation dans les silicates fondus [Magnien et al., 2004, 2006 et 2008] et au vu de l'évolution de l'état rédox en fonction de la température déterminée par chimie par voie humide pour la composition NBF67.18.5 (section 3.3.1), il n'y aucune raison pour que l'état rédox d'équilibre aux température proches des températures de transition vitreuse ne soit pas très proche de 1.

Nous avons donc re-ajusté les évolutions de l'état rédox par une fonction de type relaxation en restreignant la partie lissée aux temps correspondants à la première partie linéaire des courbes cinétiques $Fe^{3+}/\Sigma Fe = f(t^{1/2})$ et en imposant un état rédox d'équilibre égal 1. La fonction utilisée est donc:

$$R_t - 1 = (R_0 - 1)\exp(\frac{-t}{\tau}) \qquad \textbf{(3.6)}.$$

La **figure 3.25** montre un tel ajustement pour la cinétique réalisée à 940 K sur le produit NBF67.18.5-R17.

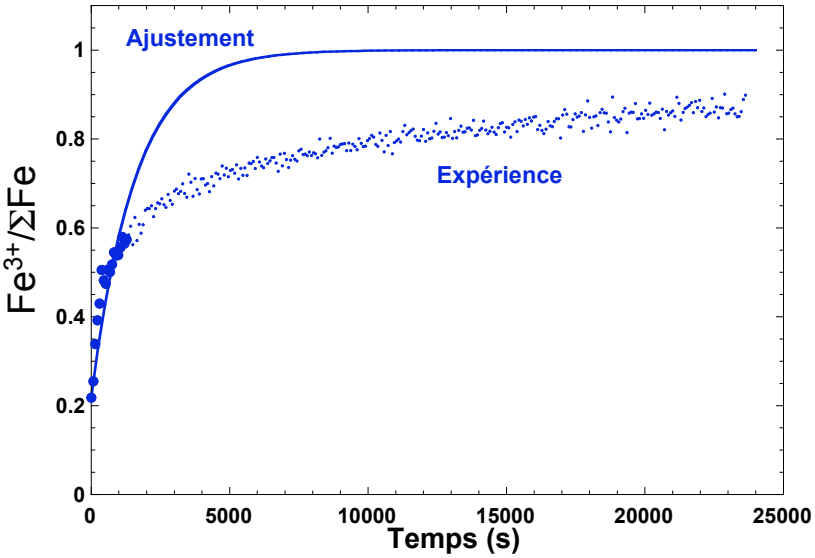


***Figure 3.25** : Variation du rapport rédox à 940 K du borosilicate fondu NBF67.18.5 obtenue par spectroscopie d'absorption des rayons X (Expérience) et ajustement de l'évolution du rapport rédox par la méthode décrite dans le texte (Ajustement).*

Les relations **3.5** et **3.6** permettent alors, d'approximer t_{eq} où l'équilibre n'a pas été atteint, mais pour lesquels le rapport rédox final est prédit comme égal à 1 près de Tg.

À haute comme à basse température, l'incertitude relative sur la détermination des temps d'équilibre par la fonction de type relaxation est égale au maximum à 5 %.

Les différents temps d'équilibre et temps caractéristiques pour chaque expérience réalisée sont repertoriés dans le **tableau 2.7** (chapitre 2).

Les temps d'équilibre sont déterminés indépendamment de la taille des échantillons. Les réactions d'oxydation étant limitées par un phénomène de diffusion, l'évolution du rapport rédox que nous mesurons est dépendante de la géométrie de l'échantillon. Cette dernière est différente selon les expériences à haute et basse température. Dans le premier cas, les expériences sont réalisées sur des ménisques fondus, dans le second sur des poudres. C'est pourquoi, pour s'affranchir des effets de géométrie, la comparaison de coefficients de diffusion prenant en compte la taille des échantillons est plus précise.

c) Coefficient de diffusivités rédox

Nous avons montré que les réactions rédox sont dominées à basse et haute température par des mécanismes diffusionnels. Il est nécessaire d'affiner la caractérisation des cinétiques rédox par une estimation de coefficients de diffusion. L'objectif est de déterminer la nature des mécanismes impliqués et de mettre éventuellement en évidence un changement de mécanisme avec la température ou la composition.

Magnien et al. [2006, 2008] ont récemment introduit le concept de diffusivité rédox pour caractériser l'évolution cinétique des réactions d'oxydation. Cela permet de lier l'évolution de l'état rédox à un coefficient de diffusion. La comparaison de ces coefficients de diffusion avec ceux des différentes espèces dans le silicate fondu permet d'obtenir des informations quantitatives sur les mécanismes gouvernant les cinétiques d'oxydoréduction.

c1) Détermination des diffusivités rédox

Dans les géométries cylindrique ou sphérique, les considérations mathématiques sur la diffusion et les équations de Fick conduisent généralement par approximation aux petites valeurs de t, à la relation suivante:

$$D = \frac{r^2}{4t}, \qquad (\mathbf{3.7})$$

En prenant $t = t_{eq}$ le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, r le rayon des grains ou l'épaisseur du ménisque analysé, il est alors possible d'estimer la diffusivité à une température donnée.

À basse température, les expériences rédox ont été réalisées sur des poudres dont la granulométrie a été déterminée par observation au microscope électronique à balayage. Les poudres ont été broyées finement sous alcool selon le même protocole. Nous considérons que la granulométrie des poudres de 10 ± 2 μm est similaire pour toutes les compositions. L'incertitude relative sur la taille des grains est donc de 20 %. En prenant en compte celle sur le temps t_{eq}

(±5%) nous obtenons une incertitude relative sur le coefficient de diffusion D égale à 45% à basse température d'après :

$$\frac{\Delta_D}{D} = 2\frac{\Delta_r}{r} + \frac{\Delta_{t_{eq}}}{t_{eq}}, \qquad \textbf{(3.8)}$$

où $\frac{\Delta_D}{D}$, $\frac{\Delta_r}{r}$ et $\frac{\Delta_{t_{eq}}}{t_{eq}}$ sont les incertitudes relatives sur le coefficient de diffusion, le rayon du grain de poudre et le temps d'équilibre.

À haute température, les échantillons de verre se présentent sous la forme de ménisques. Nous avons considéré que la partie analysée du ménisque par le faisceau de photons X était alors cylindrique. Dans les spectres XANES bruts avant normalisation, le saut de seuil est proportionnel à l'épaisseur de l'échantillon [Muñoz 2003; Muñoz et al., 2005]. Les épaisseurs des ménisques ont pu être déterminées pour toutes les cinétiques à haute température. Le protocole de calcul est reporté en Annexe 8. Elles sont listées dans le **tableau 2.7**. Les épaisseurs déterminées ont été déterminées avec une incertitude relative égale à 5%, ce qui donne une incertitude relative sur D de 15%.

c2) Variation des diffusivités rédox avec la température

La **figure 3.26** présente les variations de diffusivités rédox pour les compositions de borosilicates de sodium et fer dans un diagramme d'Arrhenius.

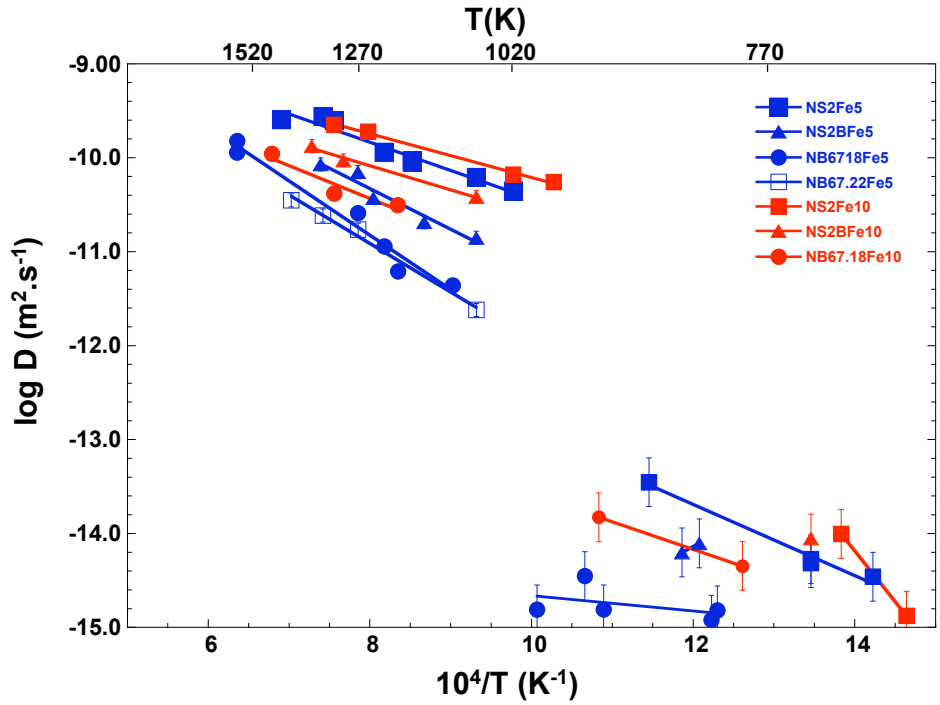


***Figure 3.26**: Diffusivités rédox représentées dans un diagramme d'Ahrennius pour les borosilicates de sodium et fer fondus sur toute la gamme de température étudiée.*

L'évolution des diffusivités rédox en fonction de la température est disconstinue de façon abrupte entre les valeurs à haute et basse température. L'incertitude sur la taille de l'échantillon utilisée dans l'équation (**3.7**) est trop faible pour avoir un rôle dans ces variations qui sont, à titre

d'exemple, plus grandes de trois ordres de grandeur pour la composition NS2F5. En accord avec Magnien et al. [2008], cela indique que les mécanismes d'oxydation du fer dans les borosilicates de sodium sont différents à haute et basse température.

Nous constatons sur la **figure 3.26** que la composition chimique des échantillons possède une influence sur les cinétiques d'oxydation du fer. Nous allons donc nous intéresser dans un premier temps à l'effet d'un ajout de bore sur les cinétiques rédox, et ensuite, à celui du fer.

3.3.4) Influence de la composition sur les cinétiques d'oxydation du fer

a) Effet du bore

Nous avons vu qu'un ajout de bore au réseau silicaté augmente la viscosité de ce dernier par un effet de polymérisation. La spéciation BO_3/BO_4, contrôlée par le taux de compensateur de charge disponible pour compenser les tétraèdres BO_4, possède aussi une influence particulière sur la viscosité. La question principale est donc de savoir quelle est l'influence de la substitution du sodium par le bore sur les cinétiques d'oxydation.

L'étude des variations du rapport rédox en température en fonction du temps a montré qu'un ajout de B_2O_3 dans les silicates ralentit les cinétiques, aussi bien à haute température, qu'à basse température. Pour ne pas être impacté par des variations de la teneur en fer, nous détaillerons l'effet d'un ajout de bore pour les compositions à 5 mol % FeO.

a1) Variation des diffusivités rédox obtenues avec la température et comparaison avec les données de la littérature

La **figure 3.27** présente l'évolution :

- des diffusivités rédox des compositions NS2F5, NBF67.10.5, NBF67.18.5 et NBF67.22.5 déterminées au cours de ces travaux et Pyrox (mol % = 50 SiO_2, 20 CaO, 20 MgO, 10 FeO) et PyrNa (mol % = 50 SiO_2, 17,5 CaO, 17,5 MgO, 5 FeO) déterminées par Magnien et al. [2008],
- des diffusivités de l'oxygène ionique, D_{Eyring} pour les compositions NS2F5, NBF67.10.5, NBF67.18.5 et NBF67.22.5 calculées à partir des viscosités des échantillons par le formalisme d'Eyring (section 3.1.3e) et Pyrox (mol % = 50 SiO_2, 20 CaO, 20 MgO, 10 FeO) et PyrNa (mol % = 50 SiO_2, 17,5 CaO, 17,5 MgO, 5 Na_2O, 10 FeO) [Magnien, 2005],
- les diffusivités de l'oxygène ionique mesurées par autodiffusion pour des compositions de silicates de sodium riches en silice que le lecteur retrouvera dans le **tableau 1.5** du chapitre 1 : ((NS) 20Na_2O-80SiO_2 [Oishi et al., 1975] et (NCS) 16Na_2O-12CaO-72 SiO_2 [Terai et Oishi, 1977],
- la diffusivité du sodium dans l'albite fondue [Jambon et Carron, 1976] et l'obsidienne fondue [Lowry et al., 1981]. Il nous a semblé judicieux de représenter la diffusion du sodium dans

ces compositions qui sont riches en silice et comparables à la composition NBF67.18.0 en remplaçant l'aluminium par le bore,

- l'autodiffusion du Fe^{3+} déterminée par voltamétrie dans une composition Na_2O-$2SiO_2$ dopée à 0.5 % molaire de Fe_2O_3 [Von der Gönna et Rüssel, 2000], du Fe^{3+} déterminée par voltamétrie dans une composition (% mol) 74 SiO_2-16Na_2O-10CaO dopée à 0,2 % molaire de Fe_2O_3 [Claußen et al., 1999], du Fe^{2+} déterminée par traçage isotopique de ^{59}Fe par Koehler et Frischat [1978] dans une composition Na_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2.

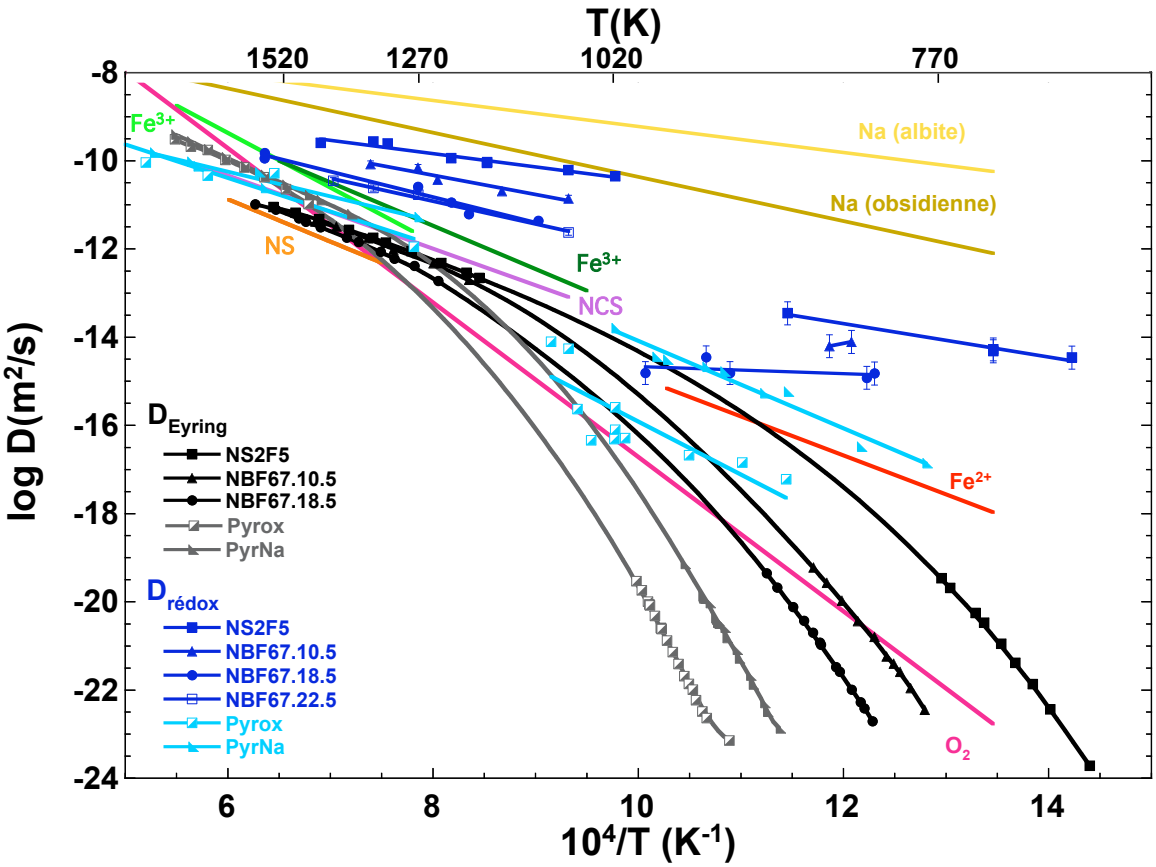


***Figure 3.27** : Évolution des diffusivités*

Nous noterons que la diffusion des différentes espèces dans les borosilicates fondus a peu été étudiée, ce qui nous empêche de réaliser une comparaison rigoureuse.

Le premier effet remarquable sur la **figure 3.27** est qu'à haute température, toutes les diffusivités tendent à converger, alors qu'à basse température, il existe de grande différence dans les diffusivités.

Les diffusivités rédox des compositions NS2F5, NBF67.10.5, NBF67.18.5 et NBF67.22.5 sont supérieures aux diffusivités de l'oxygène ionique à haute et basse température. Cet écart est plus important à basse température qu'à haute température. En effet, alors qu'à haute température, la différence entre la diffusivité d'Eyring et la diffusivité rédox de NS2F5 est d'environ 3 ordres de grandeur, près de Tg, elle devient supérieure à 10 ordres de grandeur. Ce

résultat est cohérent avec le fait qu'à Tg les diffusivités du silicium et de l'oxygène sont très faibles [Reid et al., 2001], ce qui limite potentiellement leur participation aux mécanismes rédox [Magnien et al., 2008]. La **figure 3.27** montre que l'écart entre les diffusivités rédox et de l'oxygène ionique des compositions Pyrox et PyrNa [Magnien et al., 2008] est comparable aux résultats de notre étude puisqu'il est supérieur à 8 ordres de grandeur à Tg.

En revanche, contrairement à Magnien et al. [2008], nous observons un écart entre les diffusivités rédox à haute température et les diffusivités de l'oxygène déterminée par le formalisme d'Eyring. Magnien et al. [2008] montrent qu'à haute température, les diffusivités redox sont similaires aux diffusivités des différentes espèces dans le liquide. Ils expliquent alors que les réactions rédox peuvent être assurées par la coexistence de plusieurs mécanismes diffusionnels. Ils concluent, tout de même, qu'aux températures supérieures aux températures de liquidus la diffusion des cations modificateurs de réseau ne peut pas être l'étape limitante des réactions rédox. En effet, ce mécanisme a pour force motrice la cristallisation ou précipitation de ces cations sous leur forme oxyde à l'interface silicate/atmosphère, ce qui ne peut se produire au dessus du liquidus. Les cinétiques rédox sont alors limitées par la diffusion de l'oxygène. Une conclusion confirmée par les travaux de Roskosz et al. [2008] (chapitre 1).

En outre, nous constatons sur la **figure 3.27** que les diffusions de Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les compositions Na_2O-$2SiO_2$, 74 SiO_2-$16Na_2O$-10CaO et Na_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2 (proches de la composition NS2F5) sont plus faibles que les diffusivités rédox déterminées pour les compositions NS2F5, NBF67.10.5, NBF67.18.5 et NBF67.22.5. À basse température, elles restent cependant supérieures aux diffusivités de l'oxygène ionique de plus de 6 ordres de grandeur. Leurs diffusivités sont ainsi intermédiaires entre les diffusivités de l'oxygène ionique et rédox.

Nous allons maintenant décrire les diffusivités rédox en fonction des deux gammes de températures étudiées.

a2) À haute température

La **figure 3.28** montre les diffusivités rédox en fonction d'un ajout de B_2O_3 dans la gamme de température 1020-1620 K.

Les diffusivités rédox des compositions NS2F5, NBF67.10.5, NBF67.18.5 et NBF67.22.5 (**figure 3.28**) suivent une loi d'Arrhenius en fonction de la température. Les paramètres d'Arrhenius déterminés à partir des diffusivités rédox sont indiqués dans le **tableau 3.7**.

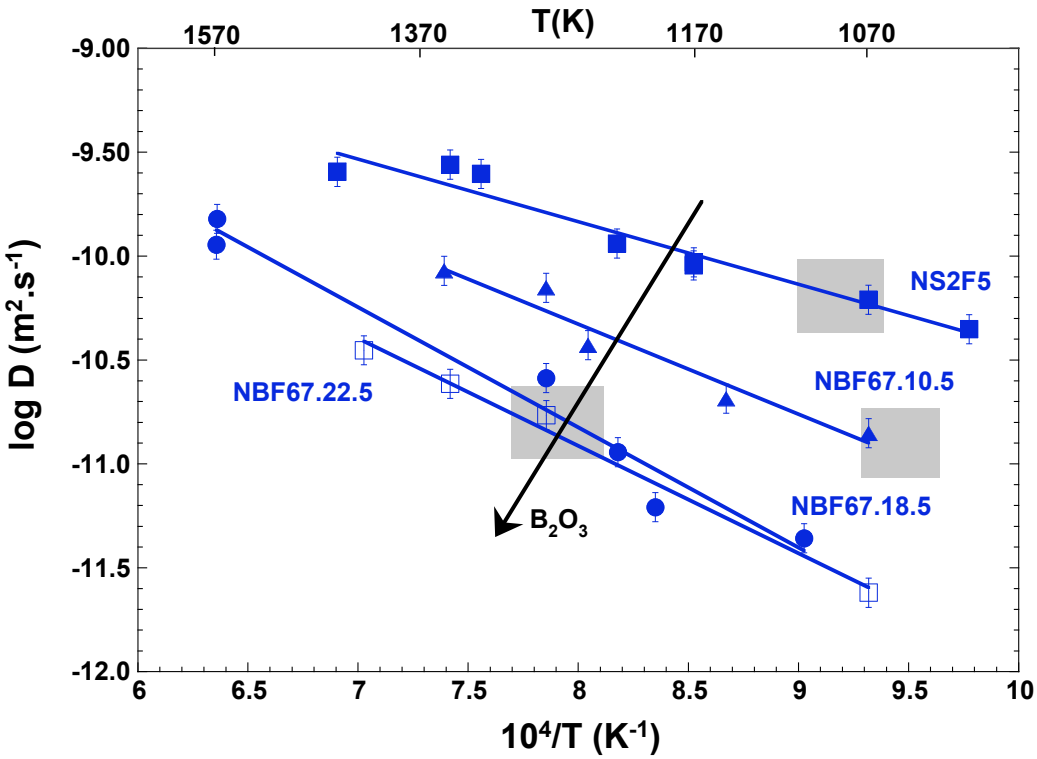


Figure 3.28 *: Diffusivités rédox pour les compositions à 5 % molaire de FeO représentées dans un diagramme d'Arrhenius entre 1020 et 1620 K. La flèche symbolise l'augmentation du taux de B_2O_3 pour les compositions NS2F5, NBF67.10.5, NBF67.18.5 et NBF67.22.5. Les rectangles gris déterminent le domaine de température de liquidus estimées pour chaque composition (section 3.1.2).*

Tableau 3.7 *: Facteurs pré exponentiels ($m^2.s^{-1}$) et E_a, énergie d'activation ($kj.mol^{-1}$) des diffusivités rédox à haute température pour les compositions NS2F5, NBF67.10.5, NBF67.18.5 et NBF67.22.5.*

Composition	T (K)	D_0 ($m^2.s^{-1}$)	E_a (kJ. mol^{-1})
NS2F5	1000-1470	$2.15\ 10^{-8}$	51 (±10)
NBF67.10.5	1050-1360	$1.37\ 10^{-7}$	85 (±16)
NBF67.18.5	1090-1600	$3.60\ 10^{-7}$	103 (±19)
NBF67.22.5	1070-1440	$2.98\ 10^{-8}$	80 (±7)

Plus la composition est riche en bore (donc appauvrie en sodium), plus les diffusivités rédox diminuent (**Fig. 3.29**).

Nous rejoignons ici la conclusion établie pour les cinétiques rédox dans des silicates d'alcalins et alcalino-terreux par Magnien et al. [2008] où les auteurs montrent qu'un ajout d'alcalins augmente la vitesse des réactions d'oxydoréduction du fer en participant au transport de charge. Dans les travaux de Magnien et al. [2008], le fait que les systèmes étudiés comportent très peu d'alcalins, le rôle de leur ajout sur les diffusivités rédox à haute température n'est pas évident car toutes les diffusivités tendent à converger. En revanche, nos travaux mettent clairement en évidence que le taux d'alcalins joue un rôle sur les cinétiques rédox à haute température.

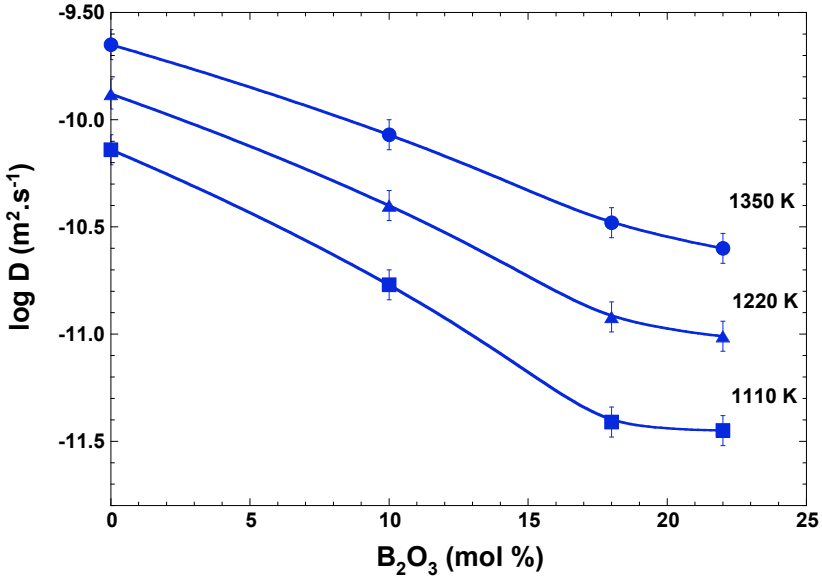


***Figure 3.29** : Diffusivités rédox pour les compositions à 5 mol % FeO représentées pour différentes températures en fonction du pourcentage molaire de B_2O_3. Les lignes servent uniquement de guide pour les yeux.*

Nous observons dans la **figure 3.29** que les diffusivités rédox diminuent dans un premier temps de façon rapide avec un ajout de B_2O_3 au silicate, puis au-delà de 18 mol % B_2O_3, leur diminution est plus faible.

Les énergies d'activation confirment l'influence de la composition, et en particulier de la substitution bore-sodium. En effet, l'énergie d'activation est la plus faible pour la composition sans bore. Nous remarquons que les énergies d'activation déterminées pour les diffusivités rédox sont proches des énergies d'activation de la diffusion du sodium dans une albite fondue ou une obsidienne (resp. 56.4 $kJ.mol^{-1}$ d'après Jambon et Carron [1978] et 95.7 d'après Magaritz et Hofmann [1978]) ou de la conductivité électrique dans des borosilicates de sodium (65-91 $kJ.mol^{-1}$ d'après Grandjean et al. [2006]) ; La conductivité électrique étant directement reliée à la mobilité des ions Na^+ (chapitre 1). En revanche elles sont inférieures aux énergies d'activation déterminées pour les diffusivités d'oxygène comprise entre 137 et 158 $kJ.mol^{-1}$ (**tableau 3.5**)

La **figure 3.30** présente l'évolution de l'énergie d'activation des diffusivités rédox à haute température en fonction d'un ajout de B_2O_3. L'énergie d'activation de la diffusivité rédox augmente jusqu'à un environ 15 mol % B_2O_3 pour ensuite diminuer. Dans la **figure 3.30,** nous observons que les diffusivités d'Eyring, caracéristiques de la mobilité du réseau suivent une tendance similaire avec l'augmentation de B_2O_3. Ces évolutions sont caractéristiques des propriétés des borosilicates de sodium liées à la polymérisation du réseau en fonction d'un ajout de bore et à la spéciation entre les espèces BO_3 et BO_4. (cf. viscosité des borosilicates section 3.1.3).

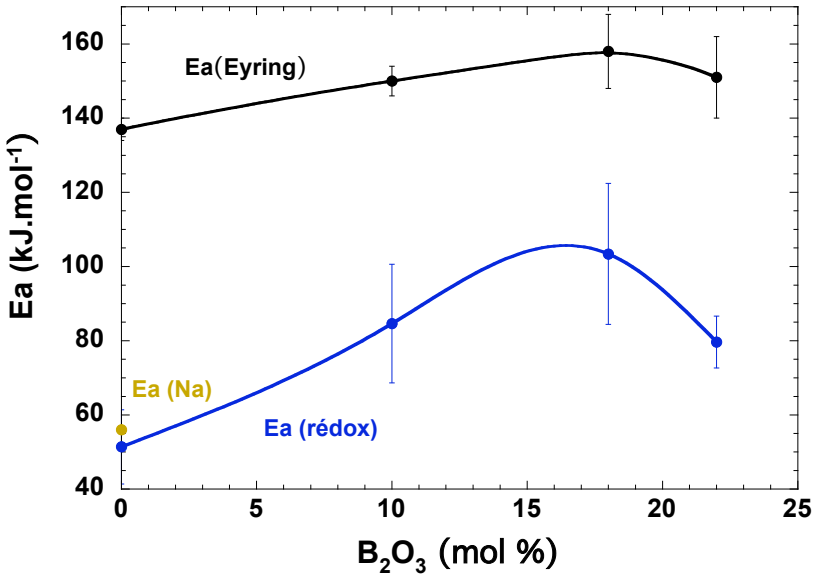


Figure 3.30 *: Variations de l'énergie d'activation issue des diffusivités rédox Ea(rédox) et de l'énergie d'activation des diffusivités de l'oxygène ionique Ea(Eyring) en fonction du taux de bore pour les compositions à 5 mol % FeO. À titre de comparaison, l'énergie d'activation de la diffusivité du sodium dans l'albite fondue Ea(Na) [Jambon et Carron, 1978] est aussi représentée.*

Nous concluons alors que les diffusivités rédox des compositions borosilicatées dépendent de la coordinence du bore et par conséquent du taux de sodium.

Cependant, à haute température, la coordinence du bore de nos échantillons peut varier (chapitre 1). Nous rappelons que d'après les travaux de Sen et al. [1998] et Stebbins [2008], nous estimons que la proportion de BO_4 dans les borosilicates de sodium diminue de 30 % entre 770 et 1570 K. Le taux de BO_4 des échantillons vitreux (**tableau 3.1** et section 3.2) n'est donc pas considérablement modifié dans le liquide. La coordinence du bore peut alors avoir un effet sur les diffusivités rédox.

Au vu de ces considérations, le taux de sodium et la spéciation BO_3/BO_4 jouent un rôle prépondérant dans l'étape limitante des cinétiques rédox. Toutefois, bien que la diffusion du sodium puisse participer au transport de charge, elle ne peut pas être le mécanisme gouvernant les cinétiques rédox aux températures supérieures aux températures de liquidus. Il faut rappeler ici que le mécanisme rédox impliquant la diffusion des cations modificateurs de réseaux a comme force motrice la cristallisation ou précipitation de ces cations sous leur forme oxyde à l'interface silicate fondu/atmosphère (chapitre 1 [Cook et al, 1990 ; Cooper et al., 1996 ; Cook et Cooper , 2000 ; Magnien et al., 2008]). Les cinétiques rédox à haute température étant en majorité réalisées au-dessus des températures de liquidus estimées (**Fig 3.30**), la cristallisation ne peut pas avoir lieu. Aussi, pour les points de diffusivités rédox à haute température déterminés en dessous de la température de liquidus (**Fig. 3.30**), le comportement arrhenien des diffusivités rédox à haute température nous indique qu'un seul mécanisme de diffusion gouverne les cinétiques d'oxydation du fer de part et d'autres des températures proches de celles du liquidus.

Aux températures proches des températures de liquidus, il est connu que le mécanisme gouvernant les cinétiques rédox est la diffusion d'oxygène (borosilicates : Schreiber et al. [1986b]; silicates : Magnien et al. [2008] et Roskosz et al., [2008]). Comme mentionné au chapitre 1, la diffusion de l'oxygène varie en fonction du taux et du type de cations modificateurs présents. Plus le rapport formateurs /modificateurs de réseau est grand, plus la diffusion de l'oxygène est lente [Oishi et al., 1975 ; Dunn, 1982]. La substitution du sodium par le bore à pour effet d'augmenter ce rapport formateurs /modificateurs de réseau et contribue donc ainsi à la diminution de la diffusion d'oxygène.

Par conséquent, au vu des différentes considérations présentées ici, nous proposons que le mécanisme limitant les cinétiques d'oxydation du fer dans les borosilicates fondus à haute température soit la diffusion de l'oxygène au sein du borosilicate fondu. La diminution de vitesse des cinétiques rédox avec un ajout de bore s'explique alors simplement par la réaction de polymérisation (**3.2**):

$$BO_3 + NBO \Leftrightarrow BO_4 \qquad (\mathbf{3.2}).$$

La polymérisation engendrée par cette réaction possède le double effet de ralentir la diffusion de l'oxygène mais aussi celle du sodium qui compense alors les espèces BO_4 formées.

Bien que la réaction (**3.2**) soit déplacée vers la gauche avec l'augmentation de température, nous avons vu que ce changement demeure mineur en regard de son effet sur la polymérisation du réseau.

En outre, le sodium possède un rôle non négligeable dans l'étape limitante des réactions rédox pour les raisons suivantes :

- le rôle de modificateur de réseau influençant les diffusivités de l'oxygène en fonction du rapport formateurs/modificateur de réseau,
- le rôle de compensateur des unités BO_4 contrôlant la quantité de BO_4 et ainsi la polymérisation du réseau qui influe sur les diffusivités de l'oxygène.

a3) À basse température

La **figure 3.31** présente les diffusivités rédox en fonction d'un ajout de B_2O_3 dans la gamme de température 700-1020 K. À basse température, du fait de la taille unique des échantillons considérée pour le calcul des diffusivités rédox (i.e. granulométrie de 10 μm), nous retrouvons la dispersion des données déjà observée pour la variation des temps caractéristiques.

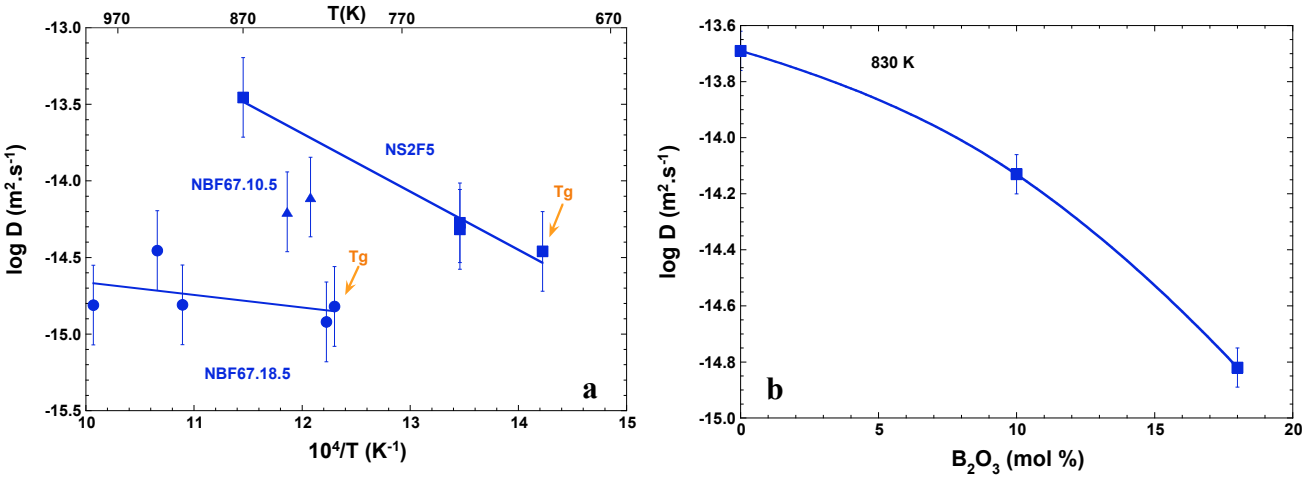


Figure 3.31 *: **(a)** Diffusivités rédox pour les compositions à 5 mol % FeO représentées dans un diagramme d'Arrhenius entre 700 et 1020 K . La flèche symbolise un ajout de B_2O_3 de 0 à 18 mol %. **(b)** Diffusivités rédox pour les compositions à 5 mol % FeO représentées une température de 830 K en fonction du pourcentage molaire de B_2O_3.*

En raison de la dispersion des données, nous ne discuterons pas les changements de pente observés sur la **figure 3.31a**. C'est pourquoi, nous n'avons pu obtenir avec une incertitude raisonnable que les paramètres d'Arrhenius pour la composition NS2F5. Le facteur pré-exponentiel est alors de 1.19 10^{-10} $m^2.s^{-1}$ et l'énergie d'activation de 76 ± 4 $kJ.mol^{-1}$. Ici encore, l'énergie d'activation de la diffusivité rédox est comparable aux énergies d'activation de la diffusion du sodium dans l'albite fondue (d'après les données de Jambon et Carron [1978] ou de la conductivité dans des borosilicates de sodium fondus [Grandjean et al., 2006]).

Dans la **figure 3.31a**, nous observons qu'à Tg, les diffusivités rédox croissent d'un ordre de grandeur entre 0 et 18 % molaire de B_2O_3 (resp. NS2F5 et NBF67.18.5). La viscosité étant identique, cet écart entre les diffusivités rédox ne s'explique pas seulement par l'augmentation de la viscosité avec un ajout de B_2O_3.

Comme pour les cinétiques hautes températures, la composition possède une influence sur les diffusivités rédox et par conséquent, sur les cinétiques rédox. Plus la composition est riche en bore, plus les diffusivités rédox diminuent. Cet effet est illustré sur la **figure 3.31b** pour une température de 830 K.

Pour les températures du domaine surfondu, Cooper et ses collaborateurs ont montré que les réactions rédox étaient contrôlées par la diffusion des cations modificateurs de réseau, et notamment des cations divalents, vers l'interface silicate fondu/atmosphère accompagnée d'une cristallisation de ces cations sous leur forme oxyde à l'interface silicate/atmosphère [Cook et al, 1990 ; Cooper et al., 1996 ; Cook et Cooper , 2000, Magnien et al. 2008]. Rappelons que la rétro-diffusion des cations modificateurs de réseau va libérer des anions O^{2-} donc augmenter le rapport O/cations permettant l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+}. Un flux parallèle d'électrons (polarons, section 1.3.4) va permettre de conserver l'électroneutralité du système. Le mécanisme de

déplacement des électrons implique des demi-réactions redox $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$; ce qui permet aux électrons de se propager entre les atomes de fer [Schmalzried, 1983].

Les nodules enrichis en fer et oxygène que nous observons par MEB sur les échantillons trempés à la fin de la cinétique à basse température résultent sûrement de la migration en surface de Fe^{2+} au cours des cinétiques d'oxydation. Même si cette conclusion ne reste qu'exploratoire et mériterait d'être approfondie, elle est en accord avec les travaux de Cooper et al. [1996], Smith et Cooper [2000] et Magnien et al. [2008] sur les cinétiques rédox à basse température. Pour confirmer la migration du fer vers la surface, des expériences MEB plus approfondies permettraient de déterminer la composition de ces nodules et de savoir s'il s'agît de phase cristallines. En outre, des expériences de spectroscopie de rétrodiffusion RBS permettraient de déterminer l'enrichissement en surface des cations modificateurs de réseau [Cook et al., 1990].

Le mécanisme qui domine les réactions d'oxydation est celui qui conduit à diminuer l'enthalpie libre du système le plus rapidement. Ce qui n'est pas nécessairement celui qui conduit à l'état le plus bas en énergie [Magnien et al., 2008]. Le produit « concentration x mobilité » détermine le chemin réactionnel le plus rapide.
Par exemple :

$$C_{O2\text{-}}D_{O2\text{-}} << C_M D_M, \quad (\mathbf{3.9})$$

ou inversement $$C_{O2\text{-}}D_{O2\text{-}} >> C_M D_M, \quad (\mathbf{3.10})$$

où C et D sont les concentrations et diffusivités de l'oxygène ionique O^{2-} et des cations modificateurs de réseau M. Ceci est vrai seulement si les espèces peuvent bouger indépendamment. Cette indépendance des mobilités est assurée par l'aspect semi-conducteur de type polaron assuré par la présence de cations métalliques de transition, le fer dans nos compositions. Les espèces électroniques (polarons) hautement mobiles découplent les flux ioniques. Le découplage des diffusivités à basse température entre les cations modificateurs de réseau et les espèces oxygène, plus lentes, favorisent la domination du mécanisme des cations modificateurs de réseau près de Tg [Cook et al., 1990].

Nous concluons alors que la diffusion des ions modificateurs de réseau (Fe^{2+} et Na^+) accompagnés d'un contreflux d'électrons gouvernent les rédox d'oxydation du fer à basse température suivant les réactions :
Pour les ions Fe^{2+} :

à l'interface du front d'oxydation:

$$2\ FeO + 4\ Fe^{2+} => 2\ Fe^{2+} + 4\ Fe^{3+} + 2\ O^{2-} + 4\ e^-, \quad (\mathbf{3.11})$$

à l'interface air/liquide :

$$2\ Fe^{2+} + O_2 + 4\ e^- => 2\ FeO. \quad (\mathbf{3.12})$$

Pour les ions Na^+ :

à l'interface du front d'oxydation:

$$Na_2O + 4\ Fe^{2+} => 2\ Na^+ + 4\ Fe^{3+} + O^{2-} + 4\ e^-, \quad (\mathbf{3.13})$$

à l'interface air/liquide :

$$2\ Na^+ + O_2 + 4\ e^- => Na_2O. \quad (\mathbf{3.14})$$

La supériorité de près de deux ordres de grandeur des diffusivités rédox observées par rapport à celles de Magnien et al. [2008] (**Fig. 3.28**), pour des compositions beaucoup plus polymérisées s'expliqueraient alors par la diffusion des alcalins. En effet, ils sont en général très mobiles et possèdent le comportement diffusif le plus simple car ils sont peu liés au réseau (Chapitre 1 section 1.3.3). Cela rejoint ainsi les tout premiers travaux sur les réactions rédox évoquant un mécanisme impliquant des espèces autres que l'oxygène. En effet, Barton et de Billy [1980], Barton et al. [1992] et Barton et Caurant [1993] avaient mis en évidence que l'oxydation du cuivre ou du fer dans des aluminosilicates ou silicates sodiques impliquait la diffusion et l'accumulation de sodium proche de la surface.

Le ralentissement des cinétiques avec un ajout de bore s'explique alors simplement par deux effets. Le premier est la diminution de la concentration des ions Na^+ lorsque le taux de Na_2O passe de 32 à 13 mol % (resp. pour les compositions NS2F5 et NBF67.18.5). Nous avons vu au chapitre 1 que la diffusion des cations alcalins était principalement dépendante de leur concentration [Jambon, 1982 ; Henderson et al., 1985]. La diminution du taux de Na_2O entraîne donc une diminution de la diffusion du sodium et par conséquent la diminution des diffusivités rédox. Le second effet est dû à la réaction de polymérisation (**3.2**) liée à un ajout de bore où le bore triangulaire BO_3 ajouté au réseau silicaté se transforme en tétraèdres BO_4. Cette transformation nécessitant la compensation de charges de tétraèdres par les ions Na^+, la mobilité des ions Na^+ diminue et donc réduit les vitesses d'oxydation.

b) Effet du fer

En augmentant la teneur en fer, le nombre d'ions Na^+ nécessaire pour la compensation de charge du fer ferrique doit augmenter lui aussi (chapitre 1). Par conséquent, le taux d'alcalins libres et donc mobiles diminue. Nous nous posons alors ces questions :

- Quelle est l'influence de la teneur en fer sur les cinétiques rédox dans les borosilicates de sodium fondus et leur mécanisme présentés jusqu'à présent ?
- Est-ce que l'interaction du fer ferrique, essentiellement présent en tant que formateur de réseau en coordinence tétraédrique d'après l'étude structurale (section 3.2), avec le sodium influence les mécanismes rédox ?

De plus, une variation de la teneur en fer s'accompagne d'un changement du taux d'espèces électroniques libérées, découplant les flux ioniques. Rappelons que ce découplage est à l'origine de la prédominance du mécanisme impliquant la migration des cations modificateurs.

Nous comparerons les diffusivités rédox des compositions à 5 mol % FeO présentées ci-avant avec les diffusivités rédox obtenues pour les compositions à 10 mol % FeO.

b1) Influence d'un ajout de fer sur les diffusivités rédox

Afin de mieux distinguer, l'effet du fer en fonction de la gamme de température étudiée, nous avons divisé la **figure 3.26** qui présente les diffusivités rédox de la totalité des compositions de borosilicate de sodium et fer en deux **figures 3.32a,b.** Ces dernières montrent les diffusivités rédox respectivement à haute et basse température des compositions étudiées dans ce chapitre.

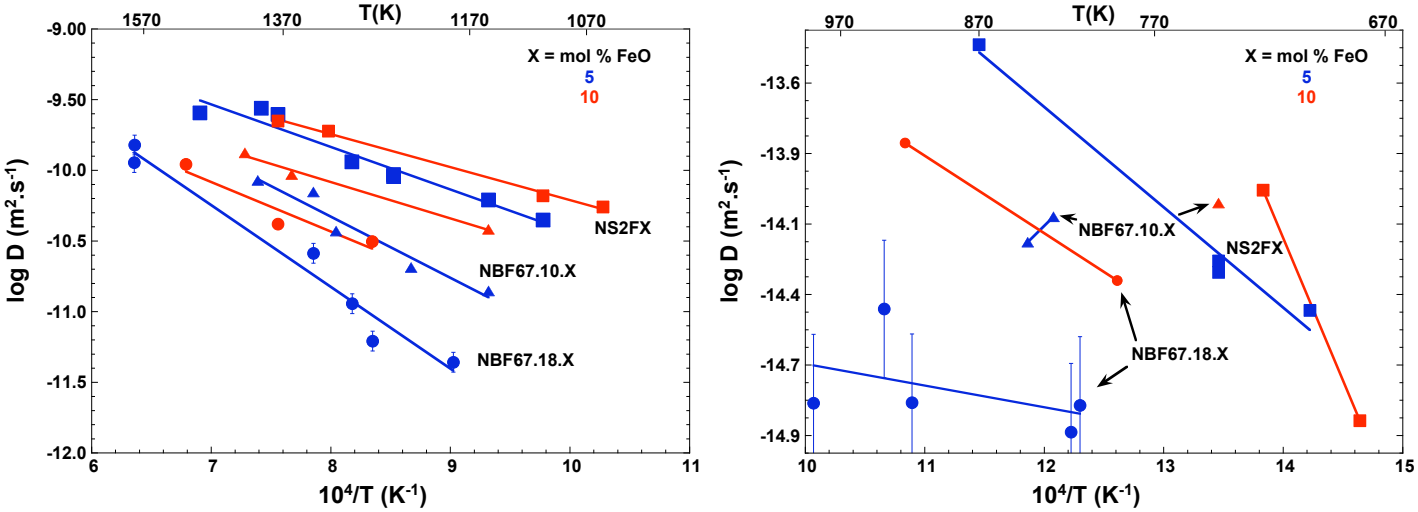


***Figure 3.32** : Diffusivités rédox des compositions NS2FX (carrés), NBF67.10.X (triangles) et NBF67.18.X (ronds) avec X = 5 (bleu) et 10 (rouge) mol % FeO. (**a**) haute teméprature, (**b**) basse température. Par souci de clarté, seules les barres d'erreurs de la composition NBF67.18.5 ont été reportées sur les deux figures. Pour les autres compositions, elles sont identiques.*

Ici encore, nous remarquons que les diffusivités rédox tendent à converger aux températures les plus élevées. L'écart entre les diffusivités des compositions à 5 et 10 % molaire de FeO est plus faible pour les données à haute température que pour les données à basse température. En effet, à haute température, l'écart est au maximum d'un demi-ordre de grandeur pour les compositions à 0, 10 et 18 mol % B_2O_3 (resp. NS2FX, NBF67.10.X et NBF67.18.X) alors qu'à basse température, malgré la dispersion des données, l'écart entre la diffusivité rédox des compositions NBF67.18.5 et NBF67.18.10 est d'un ordre de grandeur.

A basse température, plus la compositions est polymérisée, plus l'écart entre les diffusivités rédox des produits à 5 et 10 % mol FeO est important. C'est en accord avec la diminution des températures de transition vitreuse avec un ajout de fer, plus importante pour les compositions les plus polymérisées.

Les paramètres Arrheniens des diffusivités rédox haute température (**Fig. 3.32a**) des compositions à 10 mol % de FeO sont reportés dans le **tableau 3.8**.

***Tableau 3.8** : Facteurs pré exponentiels ($m^2.s^{-1}$) et E_a l'énergie d'activation ($kj.mol^{-1}$) des diffusivités rédox à haute température pour les compositions NS2F10, NBF67.10.10 et NBF67.18.10*

Composition	T (K)	D_0 ($m^2.s^{-1}$)	E_a (kJ. mol^{-1})
NS2F10	1000-1470	$1.24\ 10^{-8}$	44 (±10)
NBF67.10.10	1050-1360	$1.42\ 10^{-8}$	54 (±10)
NBF67.18.10	1090-1600	$1.05\ 10^{-7}$	84 (±19)

À basse température, le manque de données pour les compositions à 10 mol % FeO ne permet pas de calculer de tels paramètres.

Comme observé pour les compositions à 5 mol % FeO, les énergies d'activation confirment l'influence de la composition chimique, et en particulier de la substitution bore-sodium sur les diffusivités rédox. En effet, l'énergie d'activation augmente avec le taux de bore.

De plus les énergies d'activation des diffusivités rédox des compositions à 10 mol % FeO sont inférieures à celles des compositions à 5 mol % FeO (**Tableau 3.7**), indiquant une migration des espèces plus facile pour les plus hautes teneurs en fer.

b2) Conclusion sur les mécanismes rédox et un ajout de fer

Comme pour les compositions à 5 mol % FeO, nous sommes ici limités dans l'interprétation quantitative des données de diffusivités par le manque de littérature sur la diffusion dans les borosilicates de sodium et fer.

Néanmoins, l'augmentation du pourcentage molaire de FeO de 5 à 10 mol % a pour effet d'augmenter les diffusivités rédox. Nous considérons cependant que les écarts entre les diffusivités rédox des compositions à 5 % et 10 mol % FeO sont trop faibles pour envisager qu'un mécanisme différent de ceux présentés jusqu'ici puisse gouverner les cinétiques rédox.

L'augmentation du taux de fer entraîne proportionnellement une augmentation du fer ferreux présent dans le borosilicate de sodium. De plus, quand il est oxydé et qu'il possède un rôle de formateur, il contribue tout de même à affaiblir le réseau comme nous l'avons montré dans la description des viscosités.

À haute température, l'augmentation du taux de Fe^{2+} implique la dépolymérisation du réseau et la diminution du rapport formateurs /modificateurs de réseau. La diffusion de l'oxygène devient alors plus importante, les cinétiques d'oxydation du fer sont alors plus rapides.

À basse température, les cinétiques d'oxydation du fer plus rapides s'expliquent simplement par trois effets :

- l'augmentation du taux des ions Fe^{2+} qui participe alors au transport de charges par le mécanisme de diffusion des cations modificateurs de réseau,
- la polymérisation du réseau qui diminue quand le taux de fer augmente,
- le découplage des flux ioniques favorisé par l'augmentation du taux de fer qui s'accompagne d'une augmentation du taux d'espèces électroniques libérées.

En revanche, les résultats obtenus n'apportent pas de réponse quant à l'influence de l'interaction entre Fe^{3+} et Na^{+}. Il semble simplement qu'un ajout de fer favorise les cinétiques d'oxydation rapides par un effet de dépolymérisation et par l'augmentation du nombre de cations modificateurs mobiles.

3.3.5 Évolution de la structure locale du fer avec les cinétiques d'oxydation

Nous avons vu, par l'étude structurale (section 3.2) que dans les borosilicates de sodium et fer à 18 mol % B_2O_3, NBF67.18.X (avec X = mol % FeO), Fe^{3+} est un formateur de réseau en coordinence tétraédrique et Fe^{2+} est un modificateur de réseau qui voit sa coordinence varier entre 4 et 6 en fonction du rapport rédox.

La spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer permet d'observer les changements de la structure locale du fer au cours des cinétiques d'oxydation. Nous présentons ici les résultats obtenus sur la composition NBF67.18.5.

a) Conditions initiales

Sur la **figure 3.33a** sont représentés les spectres XANES au seuil K du fer des verres de borosilicates NBF67.18.5-R17, NBF67.18.5-R15, NBF67.18.5-R5 et NBF67.18.5-800. Les paramètres de déconvolution du prépic (centroïde et intensité intégrée) sont reportés dans la **figure 3.33b** qui représente le diagramme de Wilke [2001] modifié par nos soins (section 2.5.3).

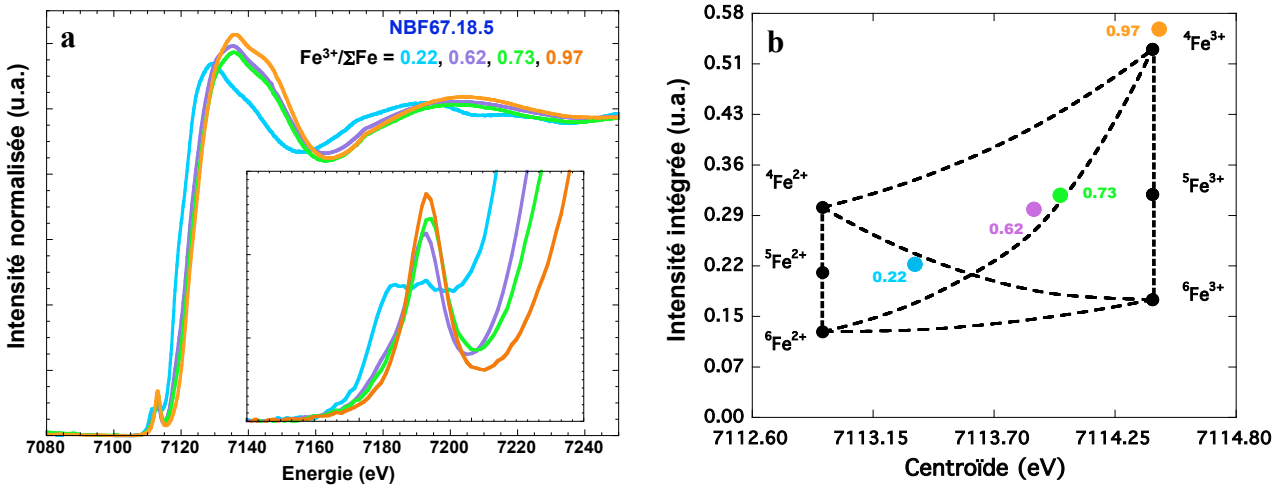


Figure 3.33 *: (a) Spectres XANES au seuil K du fer pour les verres NBF67.18.5-R17 (bleu), NBF67.18.5-R15(vert), NBF67.18.5-R5 (violet) et NBF67.18.5-800 (orange) avec leur état rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ indiqués. (b) diagramme de Wilke associé aux spectres XANES de la figure 3.30a.*

Les paramètres issus de la déconvolution du prépic montrent que l'état rédox des verres à l'équilibre est proche de la courbe de transition entre fer ferreux en coordinence octaédrique et fer ferrique en coordinence tétraédrique [Wilke et al., 2001]. Toutefois, le point reporté dans le diagramme de Wilke pour la composition NBF67.18.5-R17 de rédox 0.22 est le plus éloigné de la courbe de transition entre $^{[6]}Fe^{2+}$ et $^{[4]}Fe^{3+}$, suggérant que tout le fer ferreux n'est pas en coordinence octaédrique.

Aussi, le point reporté pour la composition NBF67.18.5-800 est en dehors des bornes du diagramme avec une intensité intégrée du prépic supérieure aux bornes que nous avons redéfinies. Ce résultat indique que Fe^{3+} est dans un site tétraédrique fortement non centro-symétrique. En effet, plus l'environnement du fer est non centro-symétrique, plus l'intensité du prépic est grande [Calas et Petiau, 1983; Briois et al., 2000]. Cette conclusion va dans le sens des observations Mössbauer (section 3.2) qui indiquent que l'encombrement stérique du site tétraédrique de Fe^{3+} est faible. Par conséquent, le réseau de borosilicate de sodium ne contraint pas trop le site de Fe^{3+}.

En résumé, les résultats tirés des spectres XANES à température ambiante sur une série de verre de même composition NBF67.18.5 avec des états rédox compris entre 0.22 et 0.97 confirment ainsi les conclusions de l'étude structurale présentée en milieu de chapitre. Fe^{3+} est en coordinence tétraédrique et Fe^{2+} présente une distribution de coordinence entre 4 et 6. Qu'en est-il alors de l'évolution en température de la coordinence du fer ?

b) Évolution de la coordinence du fer au cours des cinétiques

b1) À haute température

La **figure 3.34a** présente les spectres XANES réalisés au cours du temps pendant une cinétique rédox à 1220 K (**figure 3.15a**, p 3-45). L'échantillon de départ est le borosilicate NBF67.18.5-R17 d'état rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.22\pm0.05$.

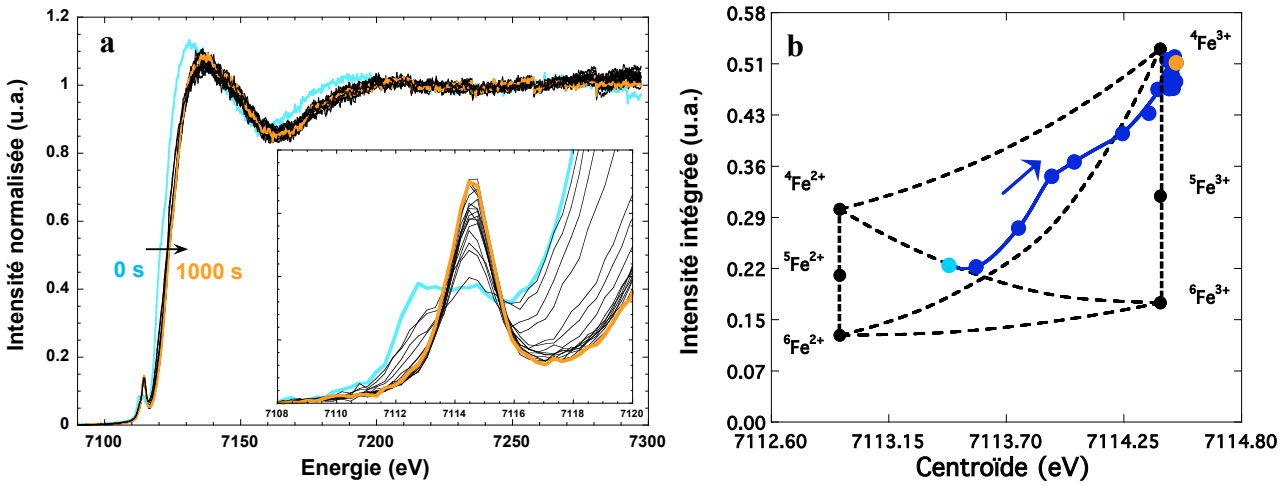


Figure 3.34 : (a) Spectres XANES au seuil K du fer pour le borosilicate NBF67.18.5-R17 fondu à 1220 K en fonction du temps (les temps initial et final de la cinétique sont indiqués). (b) diagramme de Wilke associé au spectre XANES de la figure 3.31a Les flèches des figures 3.31a et b indiquent le sens de la réaction d'oxydation dans le temps.

La **figure 3.34b** présente l'évolution au cours de l'oxydation des paramètres issus de la déconvolution du prépic dans le diagramme de Wilke. L'évolution de l'intensité intégrée en fonction du centroïde du prépic en température confirme les observations faites à température ambiante. L'intensité intégrée augmente avec l'oxydation jusqu'à atteindre la borne du diagramme caractéristique d'une composition totalement oxydée avec Fe^{3+} en coordinence tétraédrique.

L'évolution de la coordinence du fer au cours de l'oxydation suit la courbe de transition entre fer ferreux octaédrique et fer ferrique tétraédrique. L'oxydation est alors accompagnée par le changement simultané de coordinence de $^{[6]}Fe^{2+}$ à $^{[4]}Fe^{3+}$.

b2) À basse température

La **figure 3.35a** montre les spectres XANES réalisés au cours du temps pendant une cinétique rédox à 930 K. L'échantillon de départ est le borosilicate NBF67.18.5-R17 d'état rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ = 0.22±0.05. La **figure 3.35b** présente l'évolution au cours de l'oxydation des paramètres issus de la déconvolution du prépic dans le diagramme de Wilke.

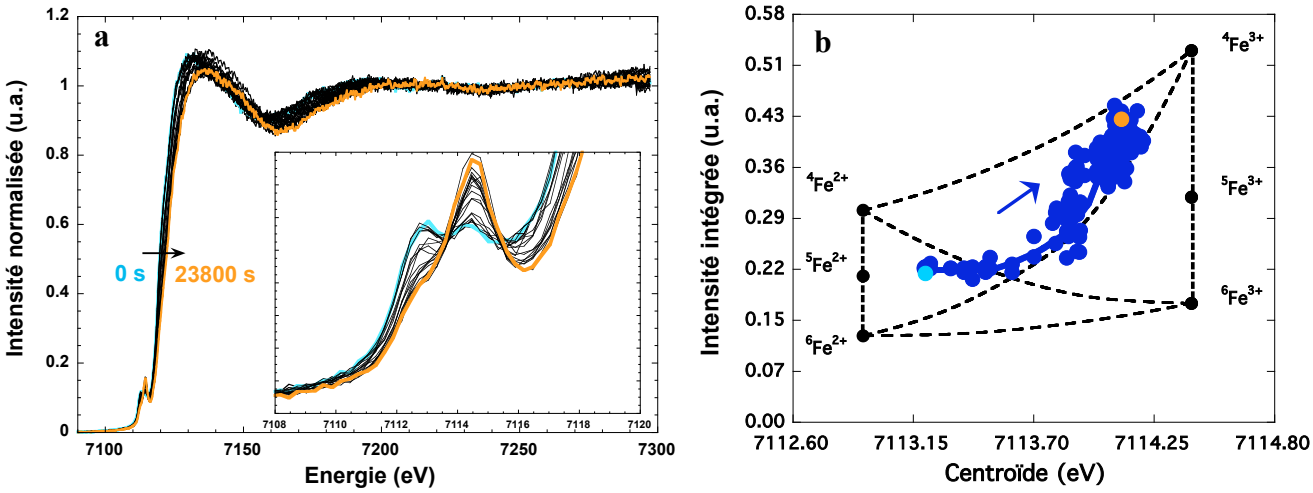


***Figure 3.35** : (a) Spectres XANES au seuil K du fer pour le borosilicate NBF67.18.5-R17 fondu à 930 K en fonction du temps (les temps initial et final de la cinétique sont indiqués). (b) diagramme de Wilke associé au spectre XANES de la figure 3.32a. Les flèches des figures 3.31a et b indiquent le sens de la réaction d'oxydation dans le temps.*

À 930 K, la coordinence du fer évolue de façon analogue à la courbe de transition entre fer ferreux octaédrique et fer ferrique tétraédrique. Toutefois, nous remarquons sur la **figure 3.35b** qu'au début de la réaction d'oxydation, l'évolution de l'état rédox se fait indépendamment du changement de coordinence. Ensuite une fois la courbe théorique d'évolution du passage de fer ferreux octaédrique à fer ferrique tétraédrique atteinte, l'évolution de la coordinence et du rédox est simultanée.

Les paramètres « centroïde et intensité intégrée » représentés dans le diagramme de Wilke révèlent aussi que l'équilibre rédox prédit ($Fe^{3+}/\Sigma Fe$ = 1) n'est pas atteint. Il existe ainsi toujours un mélange des deux états de valence à la fin de la cinétique.

À haute comme à basse température, l'oxydation consiste alors principalement en un passage du fer ferreux en coordinence 5 et 6 au fer ferrique en coordinence 4. À haute température, l'oxygène étant plus mobile, l'oxydation se produit simultanément avec le changement de coordinence. À basse température, il existe un découplage entre le changement d'état rédox et celui de la coordinence, jusqu'à ce que la courbe de transition fer ferreux octaédrique à fer ferrique tétraédrique soit atteinte. Au début de l'oxydation, la cinétique rédox

implique uniquement l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} par un transfert de charge en conservant la coordinence initiale. Un tel découplage induit des gradients de charge défavorables dûs à la migration seule des électrons. L'électroneutralité est rétablie par la diffusion de l'oxygène qui intervient plus lentement. Une fois la courbe théorique de transition entre $^{[6]}Fe^{2+}$ et $^{[4]}Fe^{3+}$ atteinte, le découplage entre le changement d'état rédox et celui de la coordinence disparaît.

Cette hypothèse est confirmée par les travaux de Roskosz et al. [2008] qui ont mis en évidence que la diffusion de l'oxygène depuis la surface de l'échantillon est un phénomène plus lent que le transfert de charge assuré par la mobilité des électrons, ceci en mesurant les profils d'autodiffusion de l'oxygène et les profils rédox dans une composition de diopside contenant 8% massique de Fe_2O_3 et équilibrée en température sous différentes fugacités d'oxygène. Aux températures de leurs expériences (i.e. 1770 K), la mobilité locale des atomes d'oxygène est suffisante pour compenser la migration des électrons.

La diffusion de l'oxygène plus lente que le transfert électronique pourrait expliquer les différences non simultanées entre changement d'état rédox et coordinence.

3.3.6 Conclusion sur les cinétiques d'oxydation du fer dans les borosilicates de sodium fondus

Un ajout de bore ou de fer possède une influence aussi bien à haute qu'à basse température sur les diffusivités rédox.

À haute température, les réactions d'oxydation du fer sont gouvernées par la diffusion de l'oxygène qui dépend du rapport formateurs/modificateurs de réseau. La substitution du sodium par le bore à pour effet d'augmenter le rapport formateurs/modificateurs de réseau, donc de ralentir la diffusion d'oxygène et donc d'augmenter les diffusivités rédox. En outre, le sodium possède un rôle prépondérant dans l'étape limitante des réactions rédox. La spéciation BO_3/BO_4, dépendante du taux de sodium influe sur les cinétiques d'oxydation du fer de par les différences de polymérisation qu'elle entraîne. Par ailleurs, le fait que les diffusivités rédox soient comprises entre celles de l'oxygène et celles du sodium et qu'elles possèdent de faibles énergies d'activation sont deux arguments qui permettent de supposer que le sodium participe au transport de charge. Quant à un ajout de fer, celui-ci diminue le rapport formateurs/modificateurs, entraînant l'augmentation des diffusivités de l'oxygène et donc les diffusivités rédox.

Près des températures de transition vitreuse, la diffusion des cations modificateurs de réseaux (Na^+ et Fe^{2+}) gouverne les réactions d'oxydation du fer. Ce résultat est en accord avec les travaux de Barton et al. [1992] et Barton et Caurant [1993] qui suggèrent que le mécanisme d'oxydation à ces températures consiste en un transfert de charge entre les ions ferreux et l'oxygène à la surface qui est compensé par une migration du sodium depuis l'intérieur du silicate fondu vers la surface. Les diffusivités rédox sont donc dépendantes de la substitution bore-sodium et d'un ajout de fer. Nous avons montré quantitativement que la diminution des taux de sodium ou de fer ont pour effet de ralentir les cinétiques rédox.

L'oxydation du fer dans les borosilicates fondus s'accompagne d'un changement de coordinence entre $^{[6]}Fe^{2+}$ à $^{[4]}Fe^{3+}$, avec toutefois un découplage entre le changement d'état rédox et le changement de coordinence pour les plus basses températures.

3.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié de façon concomitante l'effet de la substitution bore-sodium puis d'un ajout de fer sur les propriétés, la structure et les cinétiques d'oxydation du fer dans les borosilicates de sodium et fer.

Dans des verres à 67 mol % SiO_2 la substitution bore-sodium affecte de nombreuses propriétés des borosilicates d'alcalins vitreux et fondus étudiés. Les propriétés affectées par la substitution du sodium par le bore sont :

- la densité des verres qui diminue,
- la température de liquidus qui augmente dans un premier temps jusqu'au joint 1 puis diminue ensuite,
- la viscosité, qui augmentent avec la substitution du sodium par le bore et qui dépendent de la spéciation BO_3/BO_4.
- Les diffusivités rédox qui diminuent avec la substitution du sodium par le bore et qui dépendent de la spéciation BO_3/BO_4.

En ce qui concerne le fer, un ajout de ce dernier diminue les viscosités des verres oxydés en affaiblissant le réseau : Fe^{3+} étant un faible formateur de réseau comparativement à Si^{4+} ou Al^{3+}. Le changement d'état rédox pour la composition NBF67.18.5 n'entraîne pas de grandes variations de température de transition vitreuse.

Du point de vue structural, nous avons montré pour le borosilicate de sodium et fer à 18 mol % B_2O_3, NBF67.18.X, que les proportions relatives de BO_3 et BO_4 sont très peu affectées par le taux de fer ou par un changement d'état rédox. En revanche l'augmentation du rapport rédox montre une séparation des réseaux SiO_2 et B_2O_3. Nous avons aussi montré que dans ce verre, Fe^{3+} est un formateur de réseau en coordinence tétraédrique et Fe^{2+} un modificateur de réseau qui voit sa coordinence varier entre 4 et 6 en fonction du rapport rédox.

Concernant les cinétiques d'oxydation du fer, nous supposons que les mécanismes diffusionnels gouvernant les cinétiques d'oxydation du fer restent inchangés en fonction du taux de fer. Néanmoins, l'augmentation du taux de fer entraîne l'affaiblissement du réseau, la participation de Fe^{2+} au transport de charge et favorise le découplage des flux ioniques. Par conséquent, les cinétiques rédox sont plus rapides.

3.5 Références

Barton J.L. et de Billy M. [1980] Diffusion and oxidation of Cu^+ in glass. J. Non-Cryst. Solids., 38-39, 523-526**.**

Barton J.L., Banner D., Caurant D. et Pincemin F. [1992] The oxidation of ferrous iron in glass at high temperatures II. Fundamentals of Glass Science and Technology, Bul. Soc. Esp. Ceram., 31, 6, 215-220.

Barton J.L. et Caurant D. [1993] The oxidation of ferrous iron in glass at high temperatures II. Fundamentals of Glass Science and Technology, ESG. 193-198.

Bowen N.L., Schairer J.F.et Willems H.W.V. [1930] The ternary system: Na_2SiO_2-Fe_2O_3-SiO_2. Amer. J. Sci., 20, 405-455.

Berry A. J., Shelley J. M. G., Foran G. J., O'Neill H. S. C. et Scott D. R. [2003] A furnace design for XANES spectroscopy of silicate melts under controlled oxygen fugacities and temperatures to 1773 K, Journal of Synchrotron Radiation, 10, 332-336.

Bouhifd M.A., Richet, P., Besson, P., Roskosz M. et Ingrin, J., [2004] Redox state, microstructure and viscosity of partially crystallized basalt, Earth Planet. Sci. Lett., 218, 31-44.

Burkhard D.J.M. [2001] Crystallisation and oxidation of kilauea basalt glass : Processes during reheating experiments. J. petrol., 42, 3, 507-527.

Briois V., Cartier C. et Verdaguer M. [2000] Seuils d'absorption des rayons X: un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination. L'actualité chimique, 3, 31-40.

Clauβen O., Gerlach S. et Rüssel C. [1999] Self-diffusivity of polyvalent ions in silicate liquids. J. Non Cryst. Solids, 263, 76-83.

Calas G . et Petiau J. [1983] Coordinence of iron in oxide glasses through high resolution K-edge spectra : information from pre-edge. Sol. Stat. Com., 48, 625-629.

Cochain B., Neuville D. R., de Ligny D., Testemale D., Roux J., Pinet O. et Richet P [2009], Iron redox reactions in model nuclear waste glasses and melts, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1124, 2009 Materials research Society, 1124-Q03-02.

Cook G.B., Cooper R.F. et Wu T. [1990] Chemical diffusion and crystalline nucleation during oxidation of ferrous iron-bearing magnesium aluminosilicate glass. J. non-cryst. Sol., 120, 207-222.

Cook G.B. et Cooper R.F. [2000] Iron concentration and the physical processes of dynamic oxidation in alkaline earth aluminosilicate glass. Amer. Min., 85, 397-406.

Cooper, R.F., Fanselow, J.B. et Poker, D.B. [1996]. The mechanism of oxidation of a basaltic glass: chemical diffusion of network-modifying cations. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, 17, 3253-3265.

Cormier L., Majerus O., Neuville D.R. et Calas G. [2006] Temperature-induced structural modifications between alkali borate glasses and melts. J. Amer. Ceram. Soc., 89, 12-19.

Cukierman M. et Uhlmann D.R. [1974] Effects of iron oxidation state on viscosity, Lunar composition 15555. J. Geophys. Res., 79, 1594-1598.

Dell W.J., Bray P.J. et Xiao S.Z. [1983] ^{11}B NMR studies and structural modeling of Na2O-B2O3-SiO2 glasses of high soda content, J. Non-Cryst.Solids, 58, 1-16.

Delorme L. [1998] Thèse de doctorat, Mécanismes de volatilités des verres et des fontes borosilicatés d'intérêt nucléaire. Influence de la structure", Université d'Orléans.

Devreux F., Ledieu A., Barboux P. et Minet Y. [2004] Leaching of borosilicate glasses. II. Model and Monte-Carlo simulations. J. Non-Cryst. Solids, 343, 13-25.

Dingwell D.B. et Virgo D. [1987] The effect of oxidation state on the viscosities of melts in the system Na_2O-FeO-Fe_2O_3-SiO_2. Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 195-205.

Doweidar H. [1992] The density of sodium borosilicate glasses in relation to the microstructure. J. Phys. Chem. Solids, 53, 807-814.

Doweidar H. [1996] The density of alkali silicate glasses in relation to the microstructure. J. Non-Cryst. Solids, 194, 155-162.

Eyring H. [1936] Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates. J. Chem. Phys., 4, 283, 1936.

Feil D. et Feller S. [1990] The density of sodium borosilicate glasses related to atomic arrangements. J. Non-cryst. Solids, 119, 103-111.

Goldman, D.S. et Gupta, P.K. [1983] Diffusion-controlled redox kinetics in a glassmelt. J. Amer. Ceram. Soc., 66, 188-190.

Grandjean A., Mallki M. et Simmonnet C. [2006] Effect of composition on ionic transport in SiO_2-B_2O_3-Na_2O glasses. J Non Cryst Solids, 352, 2731-2736.

Jambon A. et Carron J-P. [1976] Diffusion of Na, K, Rb, Cs in glass of albite and orthoclase compositions. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 897-903.

Jost W. [1960] Diffusion in Solids, Liquids and gasses. Academic Press, New York.

Kilinc A., Carmichael I.S.E., Rivers M.L. et Sack R.O. [1983] Ferric-Ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. Contrib. Min. Petrol., 83, 136-141.

Koehler W. et Frishat G.H. [1978] Iron and sodium self diffusion in silicate glasses. Phys. Chem. Glass. 19, 103-107.

Kress V.C. et Carmichael I.S.E. [1988] The lime-iron-silicate melt system: Redox and volume systematics. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 2883-2892.

Kress V.C et Carmichael I.S.E. [1991] The compressibility of silicate liquids containind Fe_2O_3 and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. Contrib. Min. Petrol., 108, 82-92.

Ledieu A., Devreux F., Barboux P., Sicard L. et Spalla O. [2004] Leaching of borosilicate glasses. I. Experiments. J. Non-Cryst. Solids 343, 3-12.

Lenoir M., Grandjean A., Linard Y., Cochain B., Neuville D.R. [2008] The influence of Si, B substitution and of the nature of network-modifying cations on the properties and structure of borosilicate glasses and melts. Chem. Geol., 256, 316-325.

Licheri G. Paschina G., Piccaluga G., Pinna G., Magini M. et Cocco G. [1985] On the coordination of iron ions in sodium borosilicate glasses : III. An EXAFS investigation. J. Non-Cryst. Solids, 72, 211-220.

Lowry R.K., Reed S.J.B., Nolan J., Henderson P. et Long J.V.P. [1981] Lithium tracer-diffusion in an alkali-basaltic melt- an ion microprobe determination. Earth Plant. Sc. Lett., 53, 36-40.

Magini M., Sedda A.F., Licheri G., Paschina G., Piccaluga G., Pinna G. et Cocco G. [1984] On the coordination of iron ions in sodium borosilicate glasses : I. A wide angle X-ray diffraction investigation. J. Non –Cryst. Solids, 65, 145-159.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Mysen B.O. et Richet P. [2004] Kinetics of iron oxidation in silicate melts : a preliminary XANES study. Chem. Geol., 213, 253-265.

Magnien V. [2005] Etude des cinétiques et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondues , these, Université Paris VII.-IPG.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Roux J., Hazemann J.-L., Pinet O. et Richet P. [2006] Kinetics or iron redox reactions in silicate liquids : a high-temperature X-ray absorption and Raman spectroscopy study. Journal of Nuclear Materials, 352, 190-195.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Roux J., Hazemann J.-L., De Ligny D., Pascarelli S., Pinet O. et Richet P. [2008] Kinetics or iron redox reactions in silicate melts : the effect of temperature and alkali cations Geochim. Cosmochim. Acta., 72, 2157-2168.

Morey G.W. [1951] The ternary system Na_2O-B_2O_3-SiO_2. J. soc. Glass Tech, 35, 270.

Muñoz M. [2003] Comportement d'éléments formateurs et modificateurs de réseau dans les magmas hydrates. Thèse de l'Université de Marne-la-Vallée.

Muñoz M., Bureau H., Malavergne V., Ménez B., Wilke M., Schmidt C., Simionovici A., Somogyi A. et Farges F. [2005] *In situ* speciation of nickel in hydrous melts exposed to extreme conditions. Phys. Scripta. T115, 921-922.

Mysen B.O., Seifert F.A. et Virgo D. [1980] Structure and redox equilibria of iron-bearing silicate melts. Amer. Min., 65, 867-884.

Mysen B.O., Virgo D. et 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. Amer. Min., 69, 834-848.

Mysen B.O. et Virgo D. [1985] Iron-bearing silicate melts: Relations between pressure and redox equilibria. J. Phys. Chem. Miner., 12, 191-200.

Mysen B.O. et Richet P. [2005] Silicate glasses and melts : Properties and structure. Elsevier, Amsterdam.

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

Oishi Y., Terai R. et Ueda H. [1975] Oxygen diffusion in liquid silicates and relation to their viscosity. In Mass Transport Phenomena in Ceramics, eds A. Cooper and A. Heuer, Plenum Press, New York, 297-310.

Ottonello G., Moretti R., Marini L., et Zuccholini M. V. [2001] Oxidation state of iron in silicate glasses and melts: A thermochemical model. Chem. Geol., 174, 157-179.

Roderick J.M., Holland D., Howes A.P et Scales C.R. [2001] Density-structure in mixed alkali borosilicate glasses by ^{29}Si et ^{11}B MAS-MRN. J. Non Cryst. Solids, 293-295, 746-751.

Roskosz M, Toplis M.J., Neuville D.R. et Mysen B.O. [2008] Quantification of the kinetics of iron oxidation in silicate melts using Raman spectroscopy and assessment of the role of oxygen diffusion. Amer. Mineral. 93, 1749-1759.

Schreiber H.D., Kozak S.J., Merkel R.C., Balazs G.B. et Jones Jr P.W. [1986a] Redox equilibria and kinetics of iron in a borosilicate glass-forming melt J. Non-Cryst. Sol., 84, 186-195.

Schreiber H.D., Kozak S.J., Fritchman A.L., Goldman D.S. et Schaeffer H.A. [1986b] Redox kinetics and oxygen diffusion in a borosilicate melt. Phys. Chem. glasses, 27, 4, 152-177.

Sen S., Xu Z. et Stebbins J.F. [1998] Temperature dependent structural changes in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: High-resolution 11B, 29Si and 27Al NMR studies. J. Non-Cryst. Solids, 226, 29-40.

Shelby J. E [2005] Introduction to glass science & technology, 2nd ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Sipp A., Richet P. [2002] Equivalence of volume, enthalpy and viscosity relaxation kinetics in glass-forming liquids. J Non Crys. Solids, 298, 202-212.

Sipp A., Neuville D.R. et Richet P. [1997] Viscosity, configurational entropy and relaxation kinetics of borosilicate melts, J. Non-Cryst. Solids, 211, 281-293.

Shibata M., Sanchez C., Pastel H., Feller S., Stark J., Sumcad G. et Kasper J. [1986] The density of lithium borate glasses related to atomic arrangements. J. Non Cryst Solids, 85, 29-41

Shiraishi Y., Granasy L., Waseda Y. et Matsubara E. [1987] Viscosity of glassy Na_2O-B_2O_2-SiO_2 system, J.Non-Cryst. Solids, 95-96, 1031-1038.

Snyder M.J., Mesko M.G., Shelby J.E. [2006] Volatilization of boron from E-glass melts. J. Non-Cryst. Solids, 352, 669-673.

Stebbins J.F. et Ellsworth S.E. [1996] Temperature effects on structure and dynamics in borate and borosilicate liquids: high-resolution and high-temperature NMR results, J. Amer. Ceram. Soc. 79, 2247-2256.

Stebbins J.F. [2008] Temperature effects on the network structure of oxide melts and their consequences for configuratinal heat capacity. Chem. Geol. 256, 80-91.

Terai R. et Oishi Y. [1977] Self-diffusion of oxygen in soda-lime-silicate glass. Glastech. Ber., 50, 4, 68-73.

Thornber C.R., Roeder P.L. et Foster J.R. [1980] The effect of composition on the ferric-ferrous ratio in basaltic liquids at atmospheric pressure. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 525-532.

Von der Gönna G. et Rüssel C. [2000] Diffusion of various polyvalent elements in Na_2O-$2SiO_2$ glass melt. J. Non-Cryst. Solids. 261, 204-210.

Wang Z., Cooney T.F. et Sharma S.K. [1995] In situ structural investigation of iron-containing silicate liquids and glasses. Geochim. Cosmochim. Acta, 59, 8, 1571-1577.

Wilke M., Farges F., Petit P.E., Brown Jr G. E., et Martin F. [2001] Oxidation state and coordinence of Fe minerals : an Fe K-XANES spectroscopic study. Amer. Mineral., 86, 714 – 730.

Yano T., Kunimine N., Shibata S. et Yamane M. [2003] Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy.: II. Conversion between BO_4 and BO_2O^- units at high temperature. J. Non-Cryst. Solids 321 (2003) 147-156.

Yinnon H et Cooper A.R. [1980] Oxygen diffusion in multicomponent glass forming silicates. Phys. Chem. Glasses, 21, 204-211.

Yun Y.H et Bray P.J. [1978]. Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na2O-B2O3-SiO2, J. Non-Cryst. Solids, 27, 363.

Chapitre 4
Aluminosilicates de sodium et fer : cinétique et mécanismes d'oxydoréduction du fer

Dans une première partie, nous décrirons des propriétés physiques pertinentes pour notre étude : température de liquidus et viscosités. Ensuite, nous étudierons les réactions d'oxydoréduction du fer dans les aluminosilicates de sodium fondus. Nous décrirons alors l'influence de la substitution du sodium par l'aluminium et d'autre part l'effet des variations du taux de fer sur les cinétiques d'oxydoréduction.

4.1 Caractérisation des aluminosilicates de sodium et fer

Nous avons choisi d'étudier les réactions d'oxydoréduction du fer dans le système Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 (NAS), et en particulier sur le joint partant du disilicate de sodium NS2F0 et allant vers une composition proche de celle de la jadéite $NaAlSi_2O_6$ (NAF67.18.0) qui est de composition chimique identique à NBF67.18.5 en remplaçant le bore par l'aluminium. Par conséquent, les compositions NS2FX (avec X =0, 5 ou 10 mol % FeO) sont les mêmes que dans le chapitre précédent. Nous reprendrons alors les résultats (viscosité, diffusivités rédox...) précédemment établis.
En étudiant ces compositions d'aluminosilicates, nous avons plusieurs objectifs, qui sont de comprendre l'influence sur les cinétiques rédox:

- d'un ajout d'aluminium à une composition de disilicate de sodium,
- de la polymérisation du réseau du silicate fondu,

Les aluminosilicates de sodium ont été largement étudiés, notamment le système NAS (chapitre 1). Nous rappelons simplement que les propriétés et la structure des verres et liquides d'aluminosilicates de sodium est sensible à la composition et notamment au rapport Na/Al (chapitre 1), ce que nous vérifierons en discutant nos mesures de viscosités.

L'environnement structural du fer est affecté par la présence d'Al^{3+} et par le rapport Al/(Al+Si) [Mysen et Virgo, 1989]. La stabilisation de Fe^{3+} en coordinence tétraédrique est perturbée par la compétition pour la compensation de charge en coordinence tétraédrique entre Al^{3+} et Fe^{3+} [Wiedenroth et Rüssel, 2002, 2003, 2004 ; Rüssel et Wiedenroth, 2004].

Dickenson et Hess [1981, 1986] montrent que dans des compositions d'aluminosilicate calciques et potassiques, Fe^{3+} est un formateur de réseau en coordinence tétraédrique pour les compositions peralkaline. Pour les compositions peralumineuse, Fe^{3+} pourrait se trouver en coordinence tétraédrique avec Fe^{2+} comme cation compensateur de charge, mais aussi en tant que modificateur de réseau associé avec des oxygènes non-pontants.

4.1.1 Températures de liquidus

Avant d'étudier les cinétiques d'oxydoréduction des aluminosilicates de sodium et fer en température, il nous faut connaître les températures de liquidus des compositions étudiées. Cette information aide à l'interprétation des résultats cinétiques et permet, comme nous l'avons dit au chapitre 3, de discriminer les différents mécanismes diffusionels gouvernant les cinétiques rédox.

Le diagramme ternaire du système Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 [Osborn et Muan, 1960] permet d'obtenir ces températures pour les compositions sans fer. Elles sont listées dans le **tableau 4.1** avec le rapport NBO/T des compositions.

Tableau 4.1 *: Températures de liquidus approximatives déterminées à partir du diagramme ternaire Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 (**Fig. 4.1**)*

	NS2F0	NAF67.10.0	NAF67.18.0
$T_{liquidus}$	1120 K	1070 K	1360 K
NBO/T	1	0.31	0.24

Pour les raisons que nous avons développées dans le chapitre 3 et en s'appuyant sur les travaux de Bailey et Schairer [1966] dans le système Na_2O-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2 et Schairer et al. [1952] dans le système FeO–Al_2O_3–SiO_2, nous estimons en première approximation qu'un ajout de fer (5 à 10 mol % FeO) aux compositions d'aluminosilicates de sodium donne un intervalle de température de liquidus tel que :

$$T_{liquidus}\ (\text{composition avec fer}) = T_{liquidus}\ (\text{composition sans fer}) - 50\ K.$$

4.1.2 Viscosité et température de transition vitreuse

a) Viscosité des aluminosilicates de sodium et fer fondus

Les viscosités des aluminosilicates de sodium et fer fondus sont présentées dans la **figure 4.1** et les données sont reportées en Annexe 7.

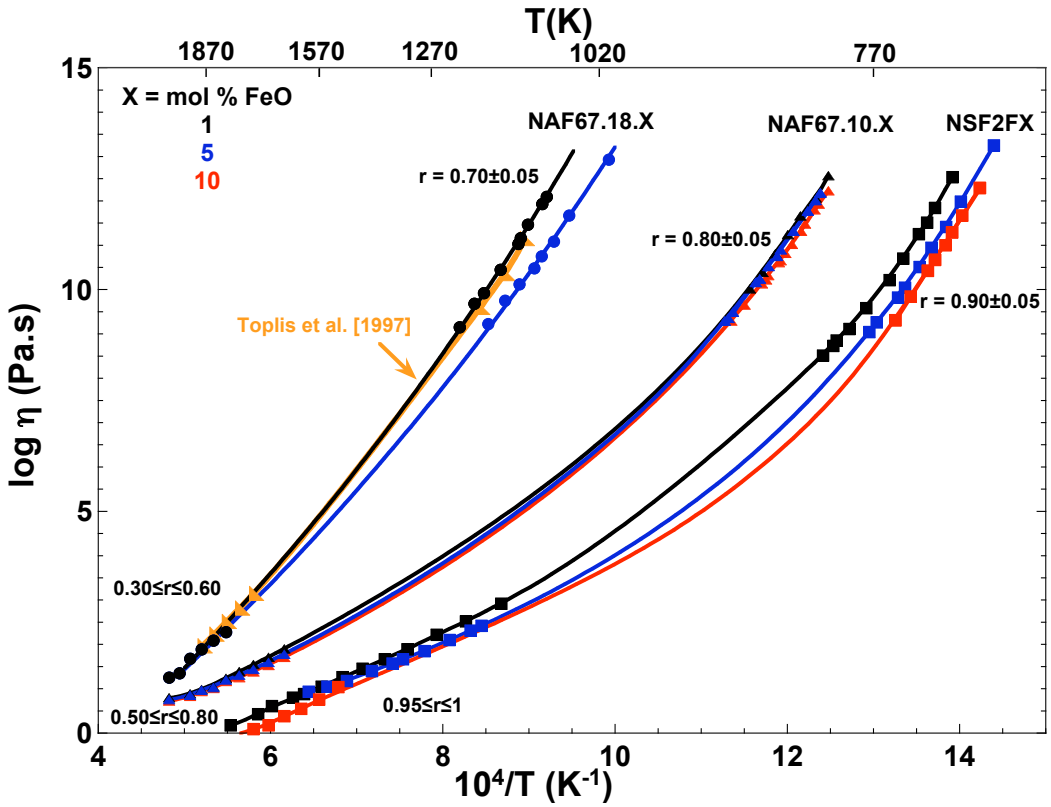


Figure 4.1 *: Viscosités des aluminosilicates de sodium et fer étudiés et de la composition NAS67 :44 [Toplis et al., 1997a]. Le rapport rédox des échantillons initiaux utilisés pour les mesures à basse température dépend de la composition et des conditions de synthèse. Il est indiqué sur la figure (r). À haute température, d'après le modèle de Kress et Carmichael, le rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ varie comme indiqué sur la figure.*

Les viscosités basses températures des produits NAF67.10.X et NAF67.18.X (X=0, 5 et/ou 10 mol % FeO) ont été mesurées au cours du stage de Christophe CADOT (IUT d'Orsay DUT « mesures physiques »). La viscosité à basse température du produit NAF67.18.10 n'a pas pu été mesurée car le liquide cristallisait dès la trempe.

Les viscosités à haute température des produits NS2F0 et NS2F5 sont celles du chapitre précédent. Pour les autres viscosités à haute température, nous avons utilisé le modèle de Bottinga et Weill [1972]. Ce modèle a été établi pour une large gamme de composition entre 1470 et 2070 K et s'applique correctement aux compositions de silicates. Le modèle de Bottinga et Weill [1972] repose sur l'équation :

$$\ln \eta = \sum_i X_i D_i \qquad (\mathbf{4.1})$$

où X_i sont les fractions molaires des constituants et D_i un coefficient attribué pour chaque constituant en fonction de la composition.

Le rapport rédox des échantillons contenant du fer utilisés pour les expériences de viscosité à basse température à été vérifié avant et après les expériences. Aucun changement n'a été observé. Pour les mesures à haute température (NS2F0 et NS2F5), il s'agit des mêmes résultats que dans le chapitre précédent où nous n'avions observé aucun changement significatif du rapport rédox du fer.

Pour les produits NAF67.18.5 et NAF67.10.X, le modèle de Kress et Carmichael [1988, 1991] prédit que le rapport rédox varie :

- de 0.30 et 0.60 entre 1770 et 2070 K pour la composition NAF67.18.5,
- de 0.50 à 0.80 entre 1570 et 2070 K pour les compositions NAF67.10.X.

N'ayant pas mesuré les viscosités à haute température, nous ne pouvons pas savoir si ces variations de rapport rédox entraînent des variations significatives de viscosité. De plus, le modèle de Bottinga et Weill n'intègre pas l'influence du rapport rédox.

Nos mesures de viscosité des compositions d'aluminosilicate de sodium sont en accord avec celles plus complètes de Riebling [1966] à haute température et celle de Taylor et Rindone [1970] à basse température. À titre de comparaison et afin de valider l'emploi du modèle de Bottinga et Weill [1972] pour la détermination des viscosités à haute température des compositions peralumineuses NAF67.18.X, nous avons reporté dans la **figure 4.1** la viscosité d'un aluminosilicate de sodium de composition proche, le NAS67 :44 (mol % : 67.82 SiO_2, 17.84 Al_2O_3, 14.34 Na_2O) de l'étude de Toplis et al. [1997a]. Nous constatons un bon accord entre les viscosités déterminées par les mesures de Toplis et al. et nos données obtenues par les

mesures de viscosité à basse température et par le modèle de Bottinga et Weill à haute température.

L'équation de Tamman-Volger-Fulcher (TVF) a été ajustée aux mesures de viscosité par une méthode des moindres carrées. L'équation TVF reproduit nos données avec une précision de 0.02 unités log. Les paramètres issus de cet ajustement sont reportés avec les températures de transition vitreuse déterminée par mesure de viscosité basse température pour chacune des compositions dans le **tableau 4.2**.

Tableau 4.2 *: Coefficients de l'équation TVF utilisée pour le lissage des courbes de viscosité des aluminosilicates de sodium et fer fondus et température de transition vitreuse Tg déterminée par les mesures de viscosité.*

Compositions	A	B	T_1 (K)		Tg (K)
NS2F0	-0.45	3652	472.4		728.2
NS2F5	-1.02	3082	493.1		713.3
NS2F10	-2.29	3005	496.8		707.1
NAF67.10.0	-2.91	5738	454.7		814.2
NAF67.10.5	-2.21	4511	497.2		811.3
NAF67.10.10	-2.17	4390	497.0		806.3
NAF67.18.0	-6.69	13185	384.9		1089.5
NAF67.18.5	-6.46	13439	313.2		1041.7

b) Influence de l'aluminium

En accord avec les études de viscosité dans le système NAS [Riebling, 1966; Taylor et Rindone, 1970; Dingwell, 1986; Toplis et al. 1997a, 1997b], nous observons sur la **figure 4.1** que plus la teneur en aluminium augmente, plus la viscosité est élevée, donc plus le réseau est polymérisé. La polymérisation du réseau avec un ajout d'aluminium est d'autant plus visible à basse température qu'à haute température. En effet, la **figure 4.2a**, où nous avons reporté les températures de transition vitreuse des compositions à 0 et 5 mol % FeO, rend compte de l'augmentation de viscosité à basse température.

Entre 0 et 18 mol % Al_2O_3 à taux de SiO_2 constant (67 mol %), les températures de transition vitreuse augmentent de plus de 350 K.

La substitution du sodium par l'aluminium à la composition NS2F0 polymérise le réseau. La composition NAF67.10.0 se situe dans le domaine peralcalin. Une partie des ions Na^+, modificateurs de réseau dans la composition NS2F0, est utilisée pour la compensation de charge des Al^{3+} en coordinence tétraédrique. Il y a alors une diminution du nombre d'oxygènes non-pontants. Cette évolution se caractérise par la diminution du rapport NBO/T (**tableau 4.1**) et l'augmentation de la viscosité.

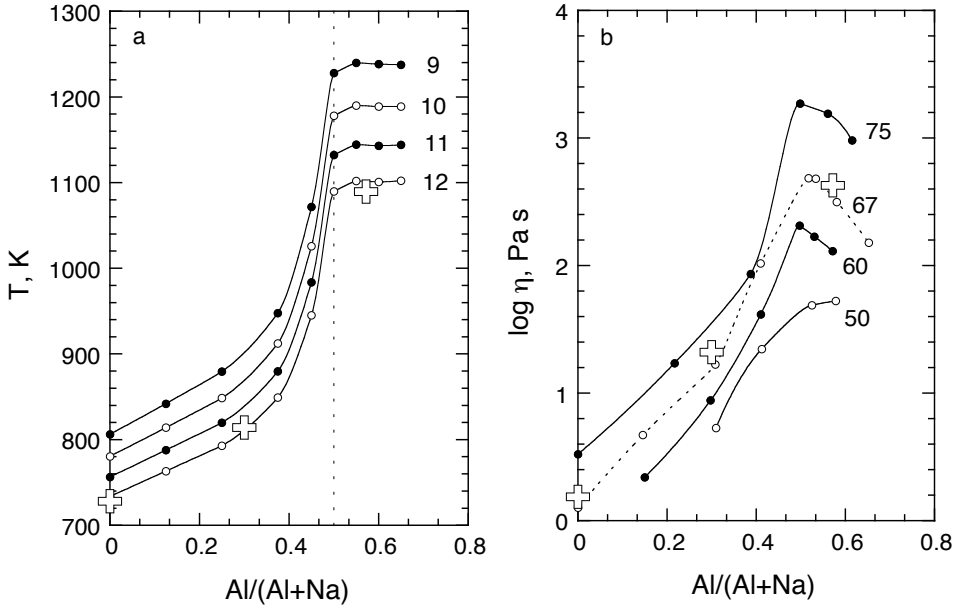


***Figure 4.2**: (**a**) Evolution de la température de transition vitreuse (logη =12 Pa.s) en fonction du rapport Al/(Al+Na) pour les compositions sans fer (croix) et évolution des températures d'iso-viscosité logη (Pa.s) = 9, 10, 11, 12 pour des compositions à 75 mol % SiO_2 (Mysen et Richet [2005] avec les données de Taylor et Rindone [1970]). (**b**) Viscosité à 1800 K en fonction du rapport (Al/Al+Na) des compositions sans fer de notre étude (croix) et de 4 aluminosilicates de sodium avec différents % molaires de SiO_2 indiqués (Mysen et Richet, [2005] avec les données de Riebling [1966] et Bockris et al. [1955] pour les compositions dépourvues d'aluminium).*

La composition NAF67.18.0 est située dans le domaine peralumineux. La viscosité élevée de cette composition s'explique par le fait que la majorité des ions Na^+ compense en charge les ions Al^{3+} et ne participe donc pas à la dépolymérisation du réseau. Toutefois, le taux de sodium étant inférieur à celui de l'aluminium, tous les Al^{3+} ne sont pas compensés en charge en coordinence tétraédrique. Taylor et Rindone [1970] suggèrent que pour ces compositions, l'aluminium passe d'un comportement de formateur de réseau en coordinence tétraédrique à modificateurs de réseau en coordinence octaédrique. En effet, près de la température de transition vitreuse, l'étude de Taylor et Rindone [1970] réalisée sur des aluminosilicates de sodium à taux de silice constant montre que la viscosité n'évolue plus et reste constante une fois le joint 1 (Al/(Al+Na)=0.5) franchi (**Fig. 4.2a**).

À haute température, les viscosités tendent à converger en conservant toutefois des écarts de plus de trois ordres de grandeur à une température donnée. Par conséquent, contrairement aux borosilicates de sodium et fer pour lesquels les différences de viscosités diminue avec la température, l'effet de la polymérisation du réseau avec un ajout d'aluminium est toujours visible (**Fig. 4.1**). Nous précisons toutefois que l'étude de Riebling [1966] de la viscosité haute température des aluminosilicates de sodium à taux de silice constant présente un maximum pour le rapport Al/(Al+Na) égal à 0.5 (**Fig. 4.2b**) Ici encore, cette caractéristique de l'évolution de la

viscosité a été attribuée à un changement de rôle structural de l'aluminium qui passe de coordinence tétraédrique à octaédrique. Les études de Toplis et al. [1997a, 1997b] sont en accord avec les résultats de Riebling [1966], bien qu'ils ne situent pas le maximum sur le joint 1 mais à des valeurs de Na/(Na+Al) légèrement inférieures a 0.5. Aussi, la déviation par rapport à ces valeurs varie avec le taux de SiO_2 et avec la diminution de température. Toplis et al. [1997a] interprètent ces observations avec la présence de triclusters oxygène (chapitre 1).

Les viscosités à haute température des aluminosilicates de sodium et fer ayant été déterminées à partir du modèle de Bottinga et Weill, nous ne les discuterons pas davantage. Cependant elles permettent de déterminer les coefficients de diffusivités de l'oxygène ionique, utile à notre démarche de quantification des cinétiques d'oxydoréduction.

c) Influence du fer

La **figure 4.1** montre une diminution de la viscosité à basse température en fonction d'un ajout de FeO à rédox constant pour chaque série d'aluminosilicate. Cet effet est clairement visible sur la **figure 4.3**, qui présente l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de fer FeO.

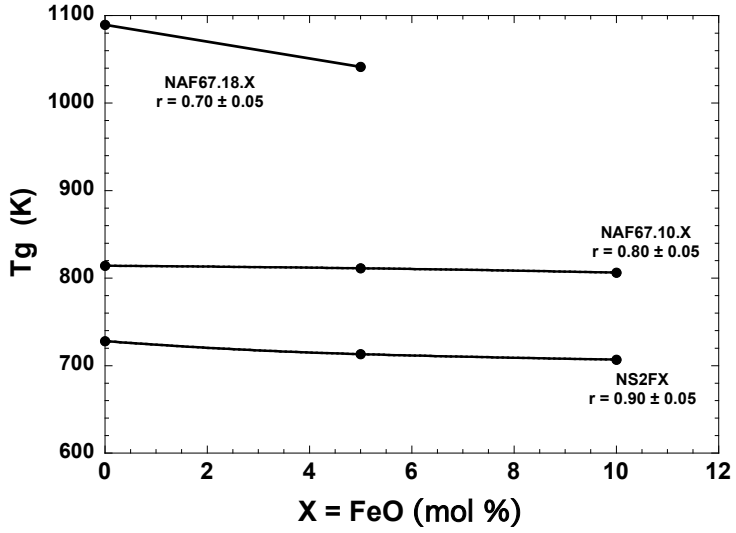


***Figure 4.3** : Évolution de la température de transition vitreuse en fonction du pourcentage molaire de FeO pour les compositions étudiées. Le rapport rédox $r = Fe^{3+}/\Sigma Fe$ est indiqué pour chaque série de composition.*

Pour les trois séries de composition, nous observons une diminution de la température de transition vitreuse avec un ajout de fer .

Pour les compositions les plus oxydées, la diminution de la température de transition vitreuse est, comme dans le cas des borosilicates de sodium, due au fait que Fe^{3+} soit un faible formateur de réseau [chapitre 10 in Mysen et Richet, 2005] et à la présence d'une faible quantité de Fe^{2+} qui dépolymérise le réseau [Cukierman et Uhlmann, 1974 ; Dingwell et Virgo, 1987 ; Dingwell, 1991].

En revanche en fonction des séries NS2FX, NAF67.10.X, NAF67.18.X avec (X = 0, 5 ou 10 mol% FeO), les variations de viscosité ne sont pas similaires. Alors que pour les séries de

compositions NS2FX et NAF67.10.X, la diminution de température de transition vitreuse est inférieure à 20 K entre 0 et 10 mol % FeO, celle de la série de composition NAF67.18.X est de plus de 40 K entre 0 et 5 mol % FeO. La différence de variations de température de transition vitreuse entre les compositions NS2FX et NAF67.10.X d'une part et NAF67.18.X d'autre part réside dans les points suivants :

- un ajout de fer à un réseau fortement polymérisé entraîne une baisse plus importante de la viscosité que dans un réseau déjà dépolymérisé. En effet, les compositions de départ auxquelles sont ajoutées du fer présentent des degrés de polymérisation fort différents (voir rapport NBO/T du **tableau 4.1**). Par conséquent un ajout de fer à la composition NAF67.18.0 très polymérisée cause une diminution plus importante des températures de transition vitreuse que pour les compositions NS2FX et NAF67.10.X,
- les échantillons vitreux initiaux sur lesquels ont été effectuées les mesures de viscosité de la composition NAF67.18.5 (5 mol % FeO) possédaient un état rédox initial de 0.70. La proportion de Fe^{2+} plus élevée que pour les deux autres compositions explique donc en partie la plus forte diminution de viscosité, due à la dépolymérisation plus prononcée,
- la compétition entre Fe^{3+} et Al^{3+} pour la compensation de charge par les ions Na^{+} est une autre raison. Nous verrons à la fin de ce chapitre que les spectroscopies Mössbauer et d'absorption des rayons X nous indiquent que Fe^{3+} est en coordinence 5 dans la composition NAF67.18.5. Les ions Na^{+} compensent alors préférentiellement Al^{3+} en coordinence tétraédrique, la charge de Fe^{3+} en coordinence tétraédrique ne peut être compensée. Nous supposons alors que Fe^{3+} n'a plus un rôle de formateur de réseau, ce qui entraîne une diminution de la viscosité.

d) Coefficient de diffusion de l'oxygène ionique

À partir des mesures de viscosités, nous avons calculé les diffusivités de l'oxygène ionique par l'intermédiaire de la relation d'Eyring [Eyring, 1936]. Ces diffusivités sont représentées dans la **figure 4.4** et sont comparées aux diffusivités de l'oxygène ionique de silicate et d'aluminosilicate de sodium, riche en formateurs de réseau (Al_2O_3+ SiO_2) dont les compositions sont répertoriées dans le **tableau 1.5** (chapitre 1).

Les diffusions de l'oxygène ionique étant, d'après le formalisme d'Eyring, inversement proportionnelles à la viscosité, nous retrouvons des variations similaires à celles de la viscosité. Aussi bien à basse qu'à haute température, un ajout d'aluminium possède une grande influence : l'aluminium polymérise le réseau et diminue par conséquent la diffusion de O^{2-}.

Aussi, nous remarquons que les diffusivités de l'oxygène ionique calculées à partir du formalisme d'Eyring pour les compositions NAF67.18.X sont assez éloignées des données de diffusion de l'oxygène issues de la littérature pour les compositions aluminosilicatées CAS et CMAS. Toutefois la comparaison des diffusivités de l'oxygène ionique déterminées pour nos compositions avec celles de la littérature reste limitée car nous n'avons pas trouvé de données pour des compositions d'aluminosilicate de sodium riches en silice.

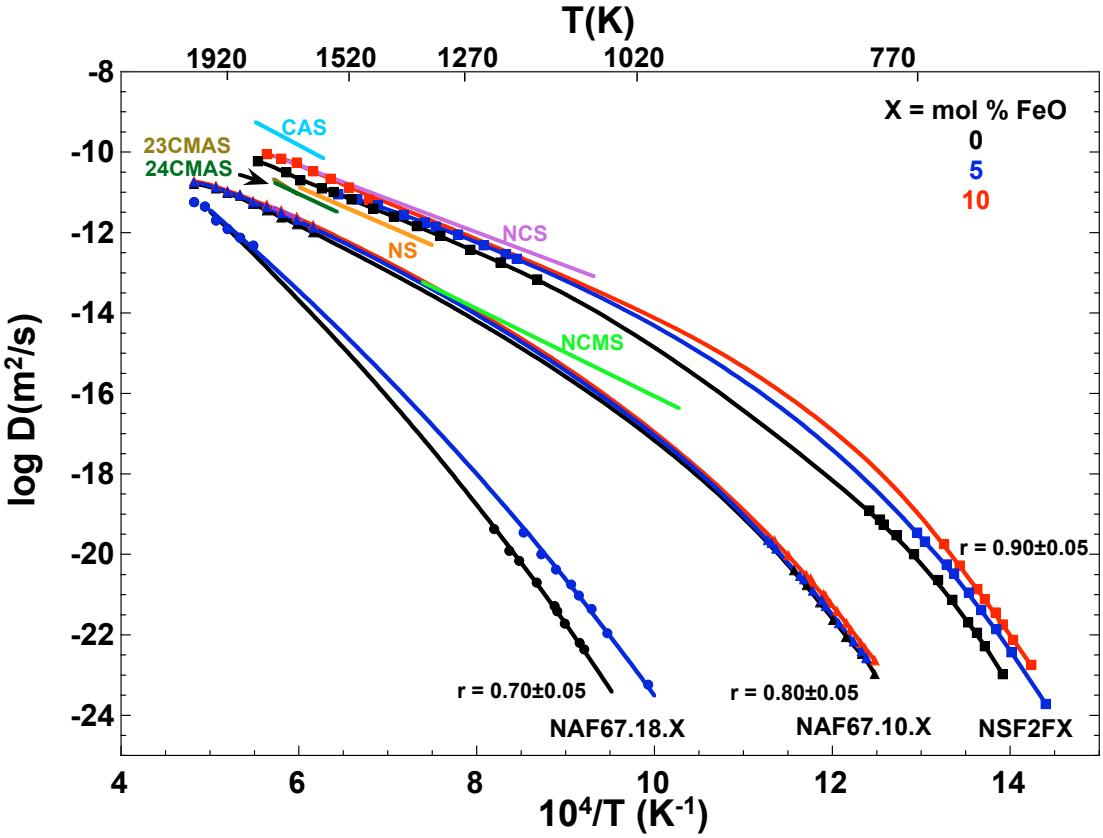


***Figure 4.4**: Diffusivités de l'oxygène ionique calculées d'après les valeurs de viscosité des compositions NS2FX, NAF67.10.X, NAF67.18.X et NAF67.22.X avec X = 0 (noir), 5 (bleu) et 10 (rouge) mol % de FeO, et (CAS) 40CaO-20Al_2O_3-40SiO_2 [Oishi et al., 1975], (NCS) 16Na_2O-12CaO-72 SiO_2 [Terai et Oishi, 1977], (NS) 20Na_2O-80SiO_2 [Oishi et al., 1975], (24CMAS) 24CaO-11MgO-15Al_2O_3-50SiO_2 [Dunn, 1982], (23CMAS) 23CaO-7MgO-22Al_2O_3-48SiO_2 [Dunn, 1982],et (NCMS)Na_2OCaOMgOSiO_2 [Yinnon et Cooper, 1980]. A basse température le rapport rédox est indiqué. Pour des soucis de clarté, le rapport rédox n'est pas indiqué à haute température. Cependant il s'agit du même rapport rédox que pour les mesures de viscosité.*

Une comparaison plus poussée peut être réalisée par l'intermédiaire des énergies d'activation de la diffusion. Le **tableau 4.3** répertorie les coefficients (facteurs pré-exponentiel et énergie d'activation) des droites d'Arrhenius ajusté aux courbes de diffusivités de l'oxygène ionique calculées à partir des viscosités dans les domaines haute et basse température.

Tableau 4.3: *Facteurs pré-exponentiels et énergie d'activation pour les compositions NS2FX, NAF67.10.X et NAF67.18.X (avec X= 0, 5, 10 mol %) déterminés d'après la loi d'Arrhenius (section 1.3.1a) à partir des viscosités haute et basse températures. Ces mêmes paramètres sont rappelés pour les compositions et (CAS) 40CaO-20Al_2O_3-40SiO_2 [Oishi et al., 1975],], (NCS) 16Na_2O-12CaO-72 SiO_2 [Terai et Oishi, 1977], (NS) 20Na_2O-80SiO_2 [Oishi et al., 1975], (CMAS) 24CaO-11MgO-15Al_2O_3-50SiO_2 [Dunn, 1982], (23CMAS) 23CaO-7MgO-22Al_2O_3-48SiO_2 [Dunn, 1982] et (NCMS) Na_2OCaOMgOSiO_2 [Yinnon et Cooper, 1980].*

	Haute température			**Basse température**		
	T(K)	**D_0 (m^2/s)**	**E_a (kJ. mol^{-1})**	**T(K)**	**D_0 (m^2/s)**	**E_a (kJ. mol^{-1})**
NS2F0	1150-1810	4.97 10^{-8}	170 (±3)	720-810	1.90 10^{15}	524 (±15)
NS2F5	1180-1550	3.58 10^{-7}	137 (±4)	690-770	3.35 10^{17}	545 (±15)
NS2F10	1470-1770	4.56 10^{-6}	159 (±10)	600-750	5.66 10^{20}	584 (±6)
NAF67.10.0	1630-2070	6.90 10^{-8}	143 (±11)	800-890	5.27 10^{14}	579 (19)
NAF67.10.5	1630-2070	6.47 10^{-8}	140 (±8)	810-880	1.36 10^{15}	585 (±23)
NAF67.10.10	1630-2070	6.02 10^{-8}	138 (±7)	530-610	8.57 10^{14}	578 (±21)
NAF67.18.0	1820-2070	7.10 10^{-4}	320 (±38)	1000-1170	1.03 10^{4}	546 (±11)
NAF67.18.5	1820-2070	7.12 10^{-4}	322 (±35)	1090-1220	0.19 10^{4}	509 (±12)
CAS	1590-1810	1.80 10^{-3}	226	-	-	-
NCS	1340-2040	4.50 10^{-6}	159	-	-	-
NS	1330-1670	7.90 10^{-6}	184	-	-	-
24CMAS	1550-1750	1.35 10^{-5}	208	-	-	-
23CMAS	1660-1750	1.29 10^{-6}	184	-	-	-
NCMS	970-1350	6.30 10^{-6}	208	-	-	-

À haute température, les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation déterminés à partir des viscosités semblent cohérents avec ceux de la littérature sauf pour les compositions à 18 mol % Al_2O_3, NAF67.18.X. Pour toutes les compositions, sauf NAF67.18.X, les paramètres des droites d'Arrhenius ont les mêmes ordres de grandeur. D_0 est centré autour 10^{-6} m^2/s pour et E_a autour de 170 $kJ.mol^{-1}$. Ces énergies d'activation sont comparables à celles du **tableau 1.5** (chapitre 1) pour les compositions où la diffusion de l'oxygène se fait via le mouvement des de l'oxygène ionique libre d'un site à l'autre [Sasabe et Goto, 1974 ; Wendlandt, 1980].

En revanche les énergies d'activation de la diffusion d'oxygène ionique pour les compositions NAF67.18X sont plus élevées, indiquant un mécanisme de diffusion nécessitant plus d'énergie, donc une diffusion plus difficile de l'oxygène ionique. Ces énergies d'activation sont caractéristiques d'un mécanisme impliquant une rupture de liaison (par exemple Si-O) [Muehlenbachs et Kushiro, 1974 ; Koros et King, 1962]. De même, les facteurs pré-exponentiels sont aussi, plus élevés, indiquant un nombre de chemin diffusionnel plus élevé. Néanmoins, afin de faire une analyse plus fine, il aurait fallu disposer des mesures de viscosité haute température de tous les produits et non seulement des données calculées à partir du modèle de Bottinga et Weill [1972].

De même, à basse température, aucune tendance particulière ne peut être décelée au regard des énergies d'activation. Elles sont toutes centrées autour de la valeur de 550 ± 50

$kJ.mol^{-1}$. Ceci indique qu'à basse température, le mécanisme de diffusion est le même pour toutes les compositions. En revanche, avec un ajout d'aluminium, les facteurs pré-exponentiels D_0 diminuent considérablement pour les compositions les plus riches en aluminium, suggérant que le nombre de chemins disponibles pour le mécanisme diffusionel diminue avec la polymérisation.

4.1.3 Conclusion

Les propriétés nécessaires à l'interprétation des cinétiques d'oxydoréduction du fer dans les aluminosilicates fondus ont été présentées. Un ajout d'aluminium au réseau silicaté entraîne une polymérisation du réseau. Nous avons pu expliquer nos mesures de viscosité au regard de la littérature. À taux de SiO_2 constant (67 mol %), les observations faites pour les aluminosilicates de sodium dans la gamme des températures de transition vitreuse et à haute température sont en accord respectivement avec les données de Taylor et Rindone [1970] qui observent un plateau de viscosité une fois le joint 1 franchi et avec les mesures de Riebling [1966] qui observe un maximum de viscosité pour une valeur de Na/(Na+Al) égal à 0.5. Toutefois, nos données ne permettent pas de statuer sur un changement de coordinence de l'aluminium décrit par ces auteurs, ni sur la présence d'oxygène triclusters [Toplis et al., 1997b].

Les diffusivités d'Eyring (oxygène ionique calculées à partir de la viscosité) suivent les variations de viscosités, elles diminuent donc avec un ajout d'aluminium.

4.2 Cinétique d'oxydoréduction du fer dans les aluminosilicates fondus

4.2.1 Variation théorique du rapport rédox

Les changements d'états rédox avec la température dans l'air, estimés à partir du modèle de Kress et Carmichael [1991] (chapitre 1) sont représentés dans la **figure 4.5** pour les aluminosilicates étudiés.

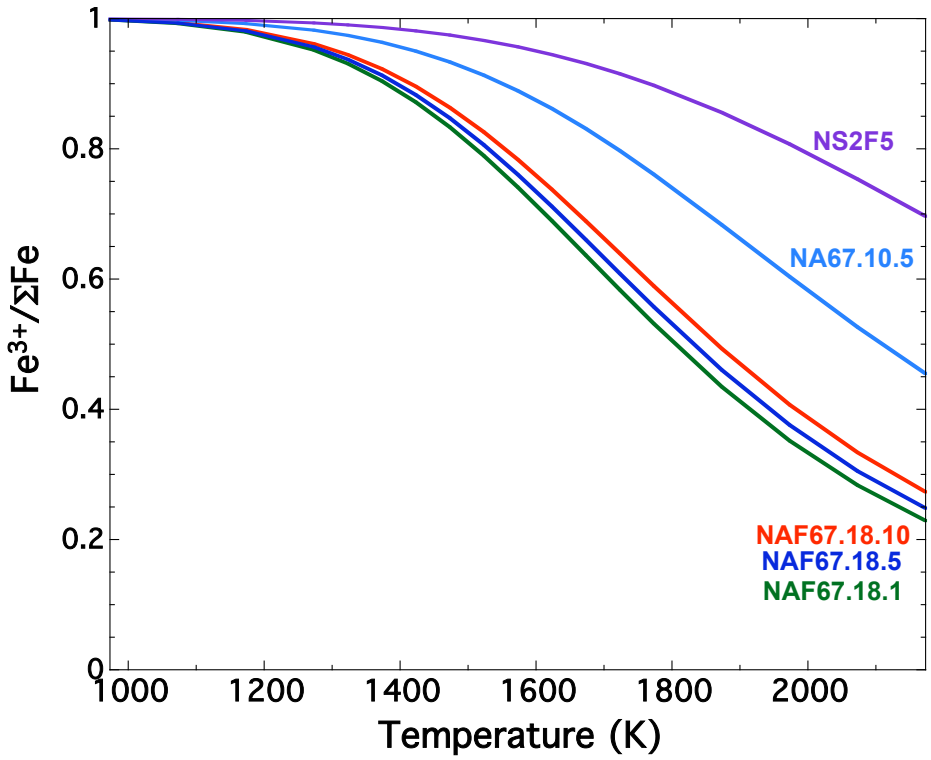


***Figure 4.5** : Estimation du rapport rédox du fer des compositions d'aluminosilicate en fonction de la température à partir du modèle de Kress et Carmichael [1991]*

Par rapport aux borosilicates de sodium, la présence d'aluminium diminue le rapport rédox des silicates fondus. Ceci s'explique par le paramètre négatif intervenant pour Al_2O_3 dans le modèle de Kress et Carmichael.

Nous rappelons que le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ dépend de la composition (comme dans le cas des borosilicates):

- il augmente lorsque la dépolymérisation du silicate vitreux ou fondu s'accroît [Thornber et al., 1980 ; Kilinc et al., 1983 ; Kress et Carmichael, 1988, 1991]. Dans le cas des aluminosilicates de sodium, nous retrouvons cela pour les compositions avec un taux croissant de Na_2O :

NAF67.18.5<NAF67.10.5<NS2F5. (**4.3**)

- il augmente avec le taux total de fer [Mysen et al., 1984 ; Lange et Carmichael, 1989] dans le sens :

NAF67.18.1<NAF67.18.5<NAF67.18.10. (**4.4**)

Les variations du rapport rédox en température vont nous permettre de suivre l'évolution de l'état rédox par simple variation de température. Alors que pour les borosilicates fondus nous n'avons pu suivre que des cinétiques d'oxydation, nous allons, ici pouvoir jouer sur une large gamme de température, entre Tg et 2070 K pour faire varier l'état rédox des aluminosilicates fondus. En effet, le modèle de Kress et Carmichael [1988, 1991] prédit, par exemple pour la composition NAF67.18.5, des rapports Fe^{3+}/Fe_{tot} de 0.95, 0.70 et 0.35 à 1270 K, 1670 K et 1970 K respectivement. Nous allons en particulier pouvoir suivre successivement des phases de réduction à haute température puis d'oxydation à plus basse température.

4.2.2 Cinétiques et mécanismes des réactions d'oxydoréduction

L'étude cinétique des réactions d'oxydoréduction des aluminosilicates de sodium et fer a uniquement été réalisée par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer. La spectroscopie Raman a été utilisée plus ponctuellement pour caractériser les échantillons trempés à la fin des expériences XANES.

a) Évolution des spectres en fonction de la température

Les **figures 4.6a,b** illustrent les spectres XANES obtenus après mise à l'équilibre de la composition NAF67.18.5 à différentes hautes températures.

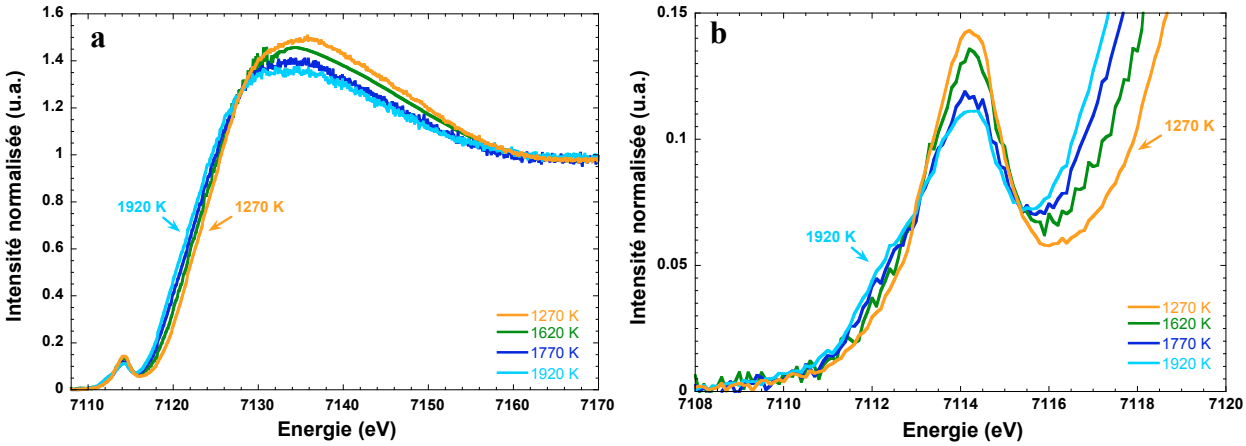


Figure 4.6 *: **(a)** Spectres XANES au seuil K du fer des liquides NAF67.18.5 à l'équilibre aux températures indiquées, **(b)** prépic des spectres XANES au seuil K du fer.*

L'état rédox d'équilibre varie avec la température étudiée. Des modifications des spectres XANES sont observées entre chaque température, indiquant que les changements rédox sont suffisamment importants pour être mesurés.

Sur la **figure 4.6a** nous observons que la position des seuils des spectres XANES dépend de la température. Plus la température augmente, plus le seuil se déplace vers les basses énergies. Ceci est caractéristique de la réduction du fer.

De même, les prépics des spectres XANES réalisés aux plus hautes températures (1770 et 1920 K) présentent une contribution Fe^{3+} à haute énergie, ainsi qu'un épaulement à basse énergie, dû à Fe^{2+} (**Fig. 4.6b**).

Plus la température diminue et plus l'intensité de l'épaulement à basse énergie décroît. Ainsi, le prépic des spectres XANES réalisé à 1270 K présente seulement une contribution à haute énergie, caractéristique d'un état rédox principalement oxydé.

Les **figures 4.7a-c** montrent des évolutions similaires pour les compositions NAF67.10.5, NAF67.10.10, et NAF67.18.10.

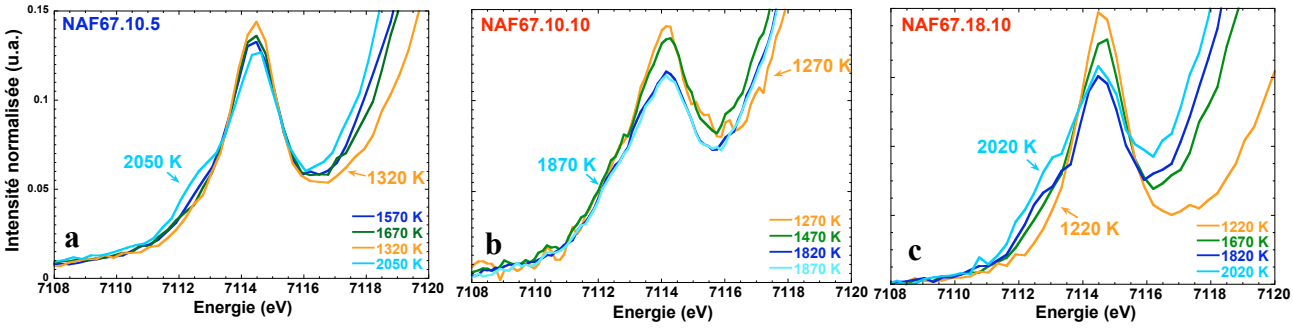


***Figure 4.7** : Evolution des prépics des spectres XANES au seuil K du fer à l'équilibre rédox pour différentes températures des liquides (**a**) NAF67.10.5 (**b**) NAF67.10.10 et (c) NAF67.18.10.*

Le déplacement du seuil et les variations des contributions à haute et basse énergie du prépic en fonction de la température sont caractéristiques des changements d'état rédox des aluminosilicates fondus. C'est pourquoi ces variations nous confirment que nous pouvons ici étudier les réactions d'oxydation et de réduction par simple changement de température entre Tg et 2070 K.

b) Expériences cinétiques près de Tg et cristallisation

Comme dans le cadre de l'étude des borosilicates, nous avons cherché à étudier les réactions d'oxydation du fer à basse température à partir d'échantillons réduits en température ou à partir des échantillons initiaux répertoriés dans le **tableau 2.7** du chapitre 2. Les expériences cinétiques ont été réalisées sur les lignes ODE et ID24.

Le déplacement de la raie blanche vers les plus haute énergie (**Fig. 4.8**) est caractéristique d'une oxydation [Galoisy et al., 2001 ; Berry et al., 2003; Magnien et al., 2004, 2006, 2008]. En revanche l'augmentation de son intensité, son affinement ainsi que l'apparition d'un épaulement témoigne d'une augmentation de la coordinence du fer [Briois et al., 2000]. Cette évolution va de

pair avec l'intensité du prépic qui diminue au cours du temps. Ces variations de la raie blanche et du prépic nous indiquent que le fer s'oxyde en changeant de coordinence [Briois et al., 2000].

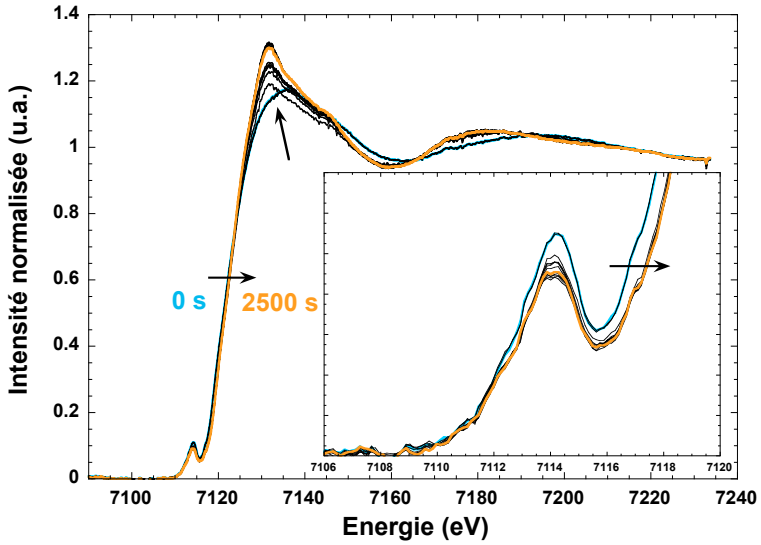


Figure 4.8 : *Évolution des spectres XANES au seuil K du fer normalisés et des prépics associés (dans l'insert) de l'aluminosilicate fondu NAF67.10.5 à 870 K. Les flèches indiquent les évolution des spectres avec le sens d'avancement de la réaction dans le temps.*

La **figure 4.9** montre l'évolution du rapport rédox pour les quatre compositions d'aluminosilicate pour des températures proches de Tg. Le rapport rédox déterminé par spectroscopie d'absorption des rayons X atteint l'équilibre $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.80\pm0.05$, et ce, quelle que soit la composition d'aluminosilicate de sodium et fer. La valeur de l'équilibre redox prédit pour ces températures ($Fe^{3+}/\Sigma Fe=1$) n'est donc pas atteinte.

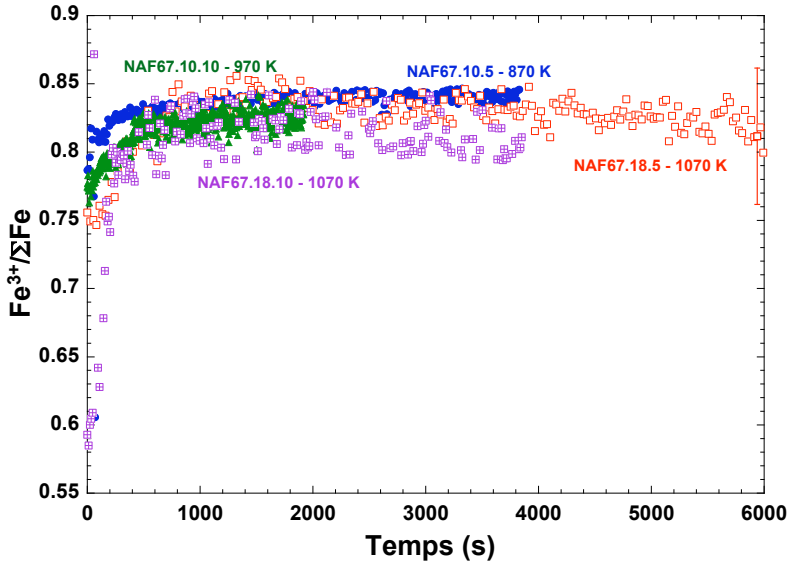


Figure 4.9*: Variation du rapport rédox des compositions d'aluminosilicates de sodium et fer aux températures proches des températures de transition vitreuse. Par souci de clarté, seule une barre d'erreur à été représentée pour la cinétique à 1070 K pour la composition NAF67.18.5. Les barres d'erreurs sont identiques pour toutes les autres compositions.*

La **figure 4.10** montre les spectres Raman réalisés sur l'échantillon NAF67.18.5 après une cinétique de 5h à 1070 K (Tg+30 K) et sur l'échantillon de verre initial NAF67.18.5.

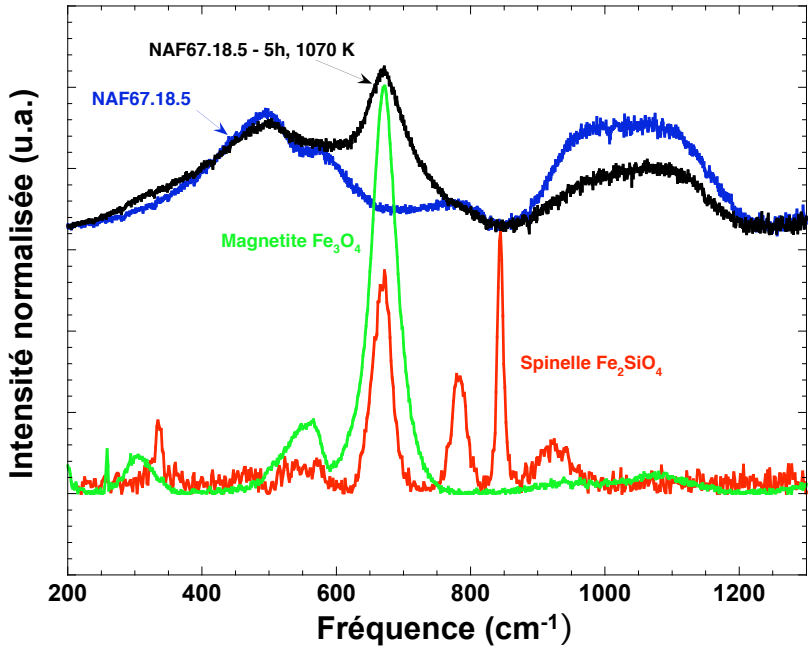


Figure 4.11 *: Caractérisation de la cristallisation des aluminosilicates de sodium aux températures proches de la température de la transition vitreuse : Spectres Raman des verres NAF67.18.5 et NAF67.18.5 après 5h à 1070 K, et de la magnetite Fe_3O_4 et spinelle Fe_2SiO_4.*

Nous observons sur la **figure 4.10** l'apparition d'une bande fine à 700 cm^{-1}, caractéristique d'un phénomène de cristallisation de magnétite. Des clichés de diffraction X réalisés sur l'échantillon NAF67.18.5 recuit 5h à 1070 K confirment cette cristallisation. ils sont sont reportés en Annexe 9.

À basse température, il y a donc cristallisation d'une phase qui pourrait perturber les cinétiques rédox. La prédominance des mécanismes de diffusion qui régissent les cinétiques rédox en fonction de la température et de la composition est donc modifiée par la cristallisation. Bien que ce phénomène soit intéressant, nous n'avons pas cherché à étudier de façon plus avancée les cinétiques d'oxydation du fer dans les aluminosilicates à basse température pour nous consacrer à l'étude des cinétiques rédox du fer dans les aluminosilicates de sodium fondus à haute température où nous n'observons pas ce phénomène de cristallisation.

c) Expériences cinétiques à haute température

c1) Évolution des spectres en fonction de la température.

Au dessus des températures de liquidus, les expériences cinétiques ont été réalisée sur les lignes ODE du synchrotron SOLEIL et ID24 du synchrotron ESRF. Au vu du nombre important de cinétiques réalisées à différentes températures, nous ne présentons pas toutes les mesures effectuées. Nous avons choisi arbitrairement de représenter sur les **figures 4.11a,b** une cinétique de 1270 à 1920 K pour le liquide NAF67.18.5 enregistrée sur la ligne ID24 (**Fig. 4.11b**) et une cinétique de 1520 à 1820 K pour le liquide NAF67.18.10 enregistrée sur la ligne ODE (**Fig. 4.11b**).

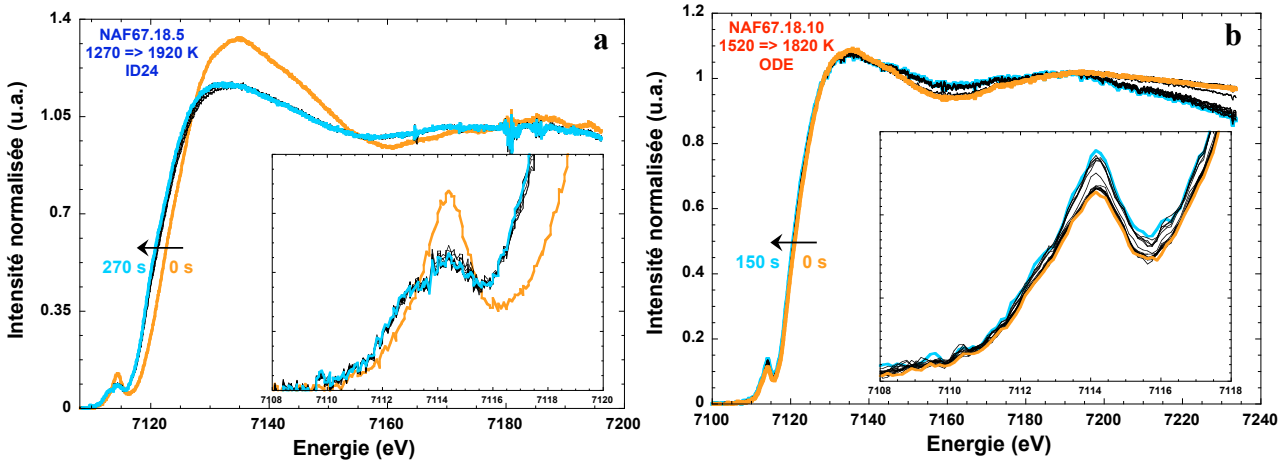


Figure 4.11 *: Evolution des spectres XANES au seuil K du fer et de leur prépic (dans l'insert) en fonction de la température (**a**) pour le liquide NAF67.18.5 1270 à 1920 K et (**b**) pour la composition NAF67.18.10 de 1520 à 1820 K.*

Nous observons dans les **figures 4.11a,b** la réduction très rapide des échantillons induite par l'augmentation de température.

Dans la **figure 4.11a**, le déplacement du seuil vers les plus basses énergies, la diminution de la contribution à 7114 eV et l'augmentation de celle à 7112 eV sont caractéristiques de la réduction de l'échantillon au cours du temps [Galoisy, 2001; Berry et al., 2003; Magnien et al., 2006, 2008].

En revanche, il est moins évident d'observer la réduction de l'échantillon NAF67.18.10 dans la **figure 4.11b**. Les rapports rédox prédits par le modèle de Kress et Carmichael à ces températures sont de 0.75 et 0.52 (resp. pour 1520 et 1820 K). Ce faible écart se traduit par de faibles modifications du prépic. Toutefois le déplacement du seuil vers les basses énergies nous confirme la réduction de l'échantillon. La détermination de l'évolution de l'état rédox nous apportera de plus amples informations.

Bien qu'à haute température, les variations des spectres XANES puissent être très rapides (**Fig. 4.11a**) ou peu évidentes (**Fig. 4.11b**), la spectroscopie XANES nous permet de déterminer l'évolution de l'état rédox au cours du temps.

c2) Variation du rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$

Les **figures 4.12a-d** présentent l'évolution du rapport rédox pour différentes températures étudiées pour les compositions NAF67.10.5 (**Fig. 4.12a**), NAF67.10.10 (**Fig. 4.12b**), NAF67.18.5 (**Fig. 4.12c**) et NAF67.18.10 (**Fig. 4.12d**).

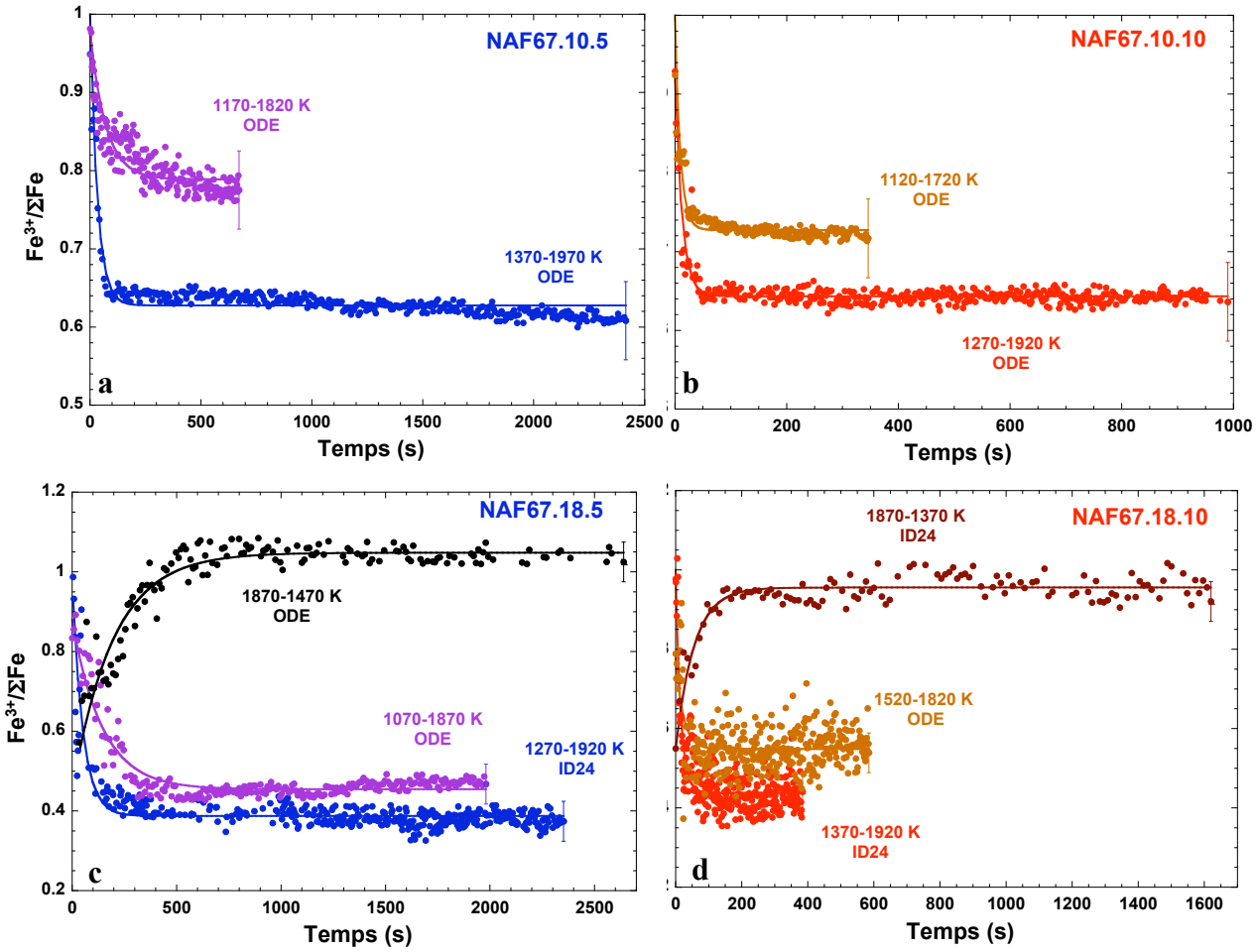


Figure 4.12 *: Variation du rapport rédox et leurs modélisations par une fonction de type relaxation en fonction du temps pour les aluminosilicates NAF67.10.5 (**a**), NAF67.10.10 (**b**), NAF67.18.5 (**c**) et NAF67.18.10(**d**) aux températures indiquées. Les expériences ont été réalisées sur les lignes indiquées pour chaque cinétique. Par souci de clarté, seules les barres d'erreurs pour les derniers points de la cinétique ont été reportées.*

Les rapports rédox déterminés par spectroscopie XANES grâce au modèle de Wilke modifiés par nos soins sont déterminés à ±0.05. Ils sont tous cohérents, aux barres d'erreurs près aux rapports rédox calculés par le modèle de Kress et Carmichael [1988, 1991].

De plus, la caractérisation par spectroscopie Raman des échantillons trempés après les cinétiques n'a pas révélé de cristallisation.

Aussi, les **figures 4.12a-d** montrent que la spectroscopie XANES est sensible à de faibles variations de rédox en température. Par exemple pour la cinétique de réduction de 1250 à 1820 K pour le liquide NAF67.18.10, l'état rédox initial était de 0.78±0.05 et l'état rédox final est de 0.55±0.05.

Sur les **figures 4.12a-d** nous constatons que l'équilibre rédox est atteint en quelques centaines de secondes à haute température. Notons qu'à ces températures, les réactions d'oxydoréduction sont rapides quelle que soit la composition. Il est difficile à ce stade de l'étude de savoir si la composition possède une influence sur les cinétiques rédox à haute température. De plus nous avons vu dans le chapitre précédent que les informations les plus pertinentes se déduisaient de l'étude des diffusivités rédox qui permettent de comparer les résultats en s'affranchissant de la taille de l'échantillon [Magnien et al., 2004, 2006, 2008].

4.3.3 Interprétation des résultats cinétiques des réactions rédox à haute température

a) Lois paraboliques

Dans ce paragraphe, nous vérifions que les cinétiques redox du fer dans les aluminosilicates de sodium suivent bien des lois paraboliques. Dans les **figures 4.13a,b**, nous avons alors reporté l'évolution du rapport rédox en fonction de la racine carrée du temps pour une cinétique d'oxydation et une de réduction pour les compositions NAF67.18.5 (**Fig. 4.13a**) et NAF67.18.10 (**Fig. 4.13b**).

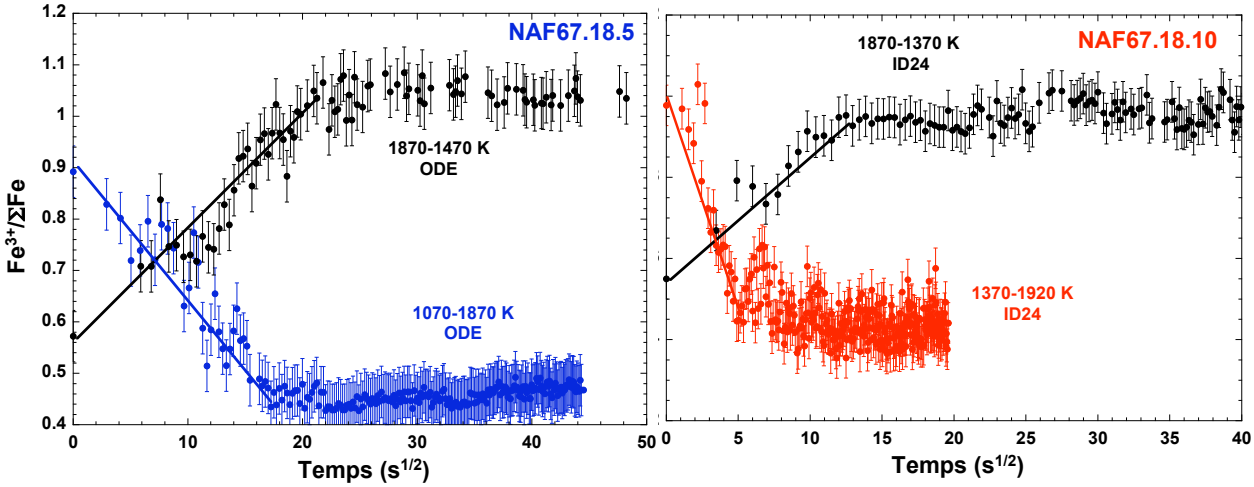


***Figure 4.13**: Variation du rapport rédox en fonction de la racine carrée du temps pour les compositions NAF67.18.5 (**a**) et NAF67.18.10 (**b**).*

Comme pour l'étude des réactions d'oxydoréduction dans les borosilicates de sodium, nous constatons que l'évolution du rapport rédox est linéaire en fonction de la racine carrée du temps jusqu'à ce que l'équilibre rédox soit atteint. Les réactions d'oxydoréduction sont ainsi dominées par des mécanismes diffusionnels.

b) Diffusivité rédox

À haute température, les évolutions rédox ont été décrites, comme au chapitre 3, par une fonction de type relaxation, fonction donnant accès à un temps caractéristique de relaxation. L'équation de cette fonction est rappelée ci-dessous :

$$R_t - R_{eq} = (R_0 - R_{eq})\exp(\frac{-t}{\tau}) \qquad (4.2)$$

où R_t est le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ au temps t, R_{eq} et R_0 respectivement les rapports rédox à l'équilibre et initial, τ le temps caractéristique de la réaction tel que $R\tau=1/e*(R_0-R_{eq})$.

À haute température, la géométrie de l'échantillon change d'une expérience à l'autre, c'est pourquoi, nous ne comparerons pas les temps caractéristiques de la réaction rédox entre eux. Toutefois ceux-ci sont répertoriés dans le **tableau 2.7** du chapitre 2 récapitulant les différentes expériences.

Au chapitre précédent, nous avons vu qu'il est préférable de s'affranchir des effets de géométrie en calculant les coefficients de diffusivités rédox. C'est ce que nous avons fait en suivant le protocole déterminé au cours du chapitre 3 avec la diffusivité rédox D :

$$D = \frac{r^2}{4t}, \qquad (\mathbf{4.3})$$

En prenant $t = t_{eq}$ le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, r l'épaisseur du ménisque analysé, il est alors possible d'estimer la diffusivité à une température donnée.

Nous allons dans un premier temps présenter l'effet d'un ajout de l'aluminium à la composition de départ NS2F5, puis nous étudierons l'effet d'un ajout de fer.

b1) Effet de l'aluminium

Afin d'étudier l'effet d'un ajout de l'aluminium, nous ne nous intéressons qu'aux compositions à 5 mol % FeO.

Les coefficients de diffusion, associés aux cinétiques rédox des compositions d'aluminosilicates de sodium sont reportés dans la **figure 4.14** avec ceux déterminés dans le chapitre précédent pour la composition NS2F5. La **figure 4.14** présente aussi les diffusivités issues de la littérature comme indiqué dans la légende.

Les diffusivités rédox des compositions NS2F5, NAF67.10.5 et NAF67.18.5 sont supérieures aux diffusivités de l'oxygène ionique déterminées d'après le formalisme d'Eyring à partir des viscosités des liquides (**Fig. 4.14**).

Elles sont aussi intermédiaires entre les diffusivités de l'oxygène et du sodium issues de la littérature pour différentes compositions de silicate et d'aluminosilicates (**Fig. 4.14**). Alors que les pentes des diffusivités d'Eyring des compositions NS2F5, NAF67.10.5 et NAF67.18.5 sont comparables à celles des diffusivités de l'oxygène dans les différentes compositions de silicates (CAS, NS, NCS, 24CMAS, 23CMAS et NCMS), celles des diffusivités rédox se rapprochent des pentes de la diffusivité du sodium dans les différentes compositions de silicates : albite et orthoclase [Jambon et Carron, 1976], obsidienne [Magaritz et Hofmann, 1978], rétinite, andésite, et basalte [Henderson et al., 1985].

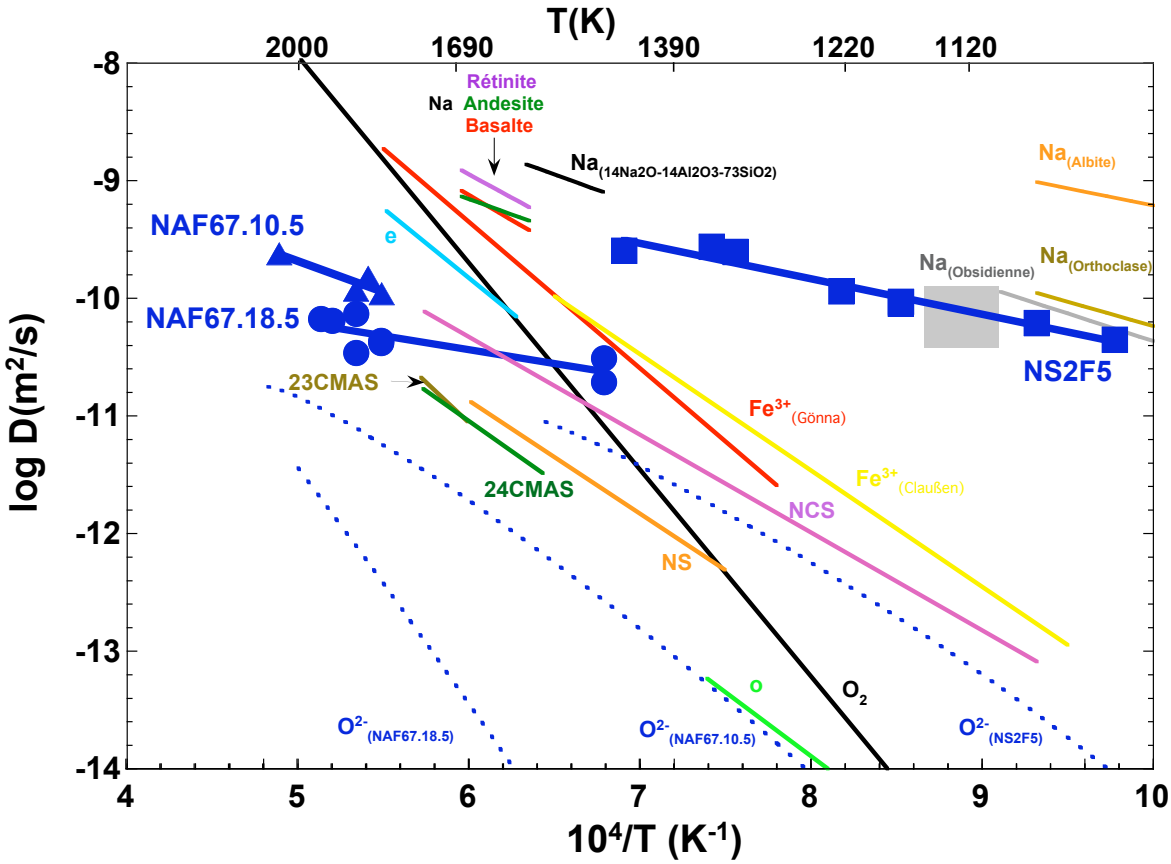


Figure 4.14 *: Evolution des diffusivités rédox $D_{rédox}$ des compositions NS2F5, NAF67.10.5, et NAF67.18.5 (en bleu foncé), évolution des diffusivités de l'oxygène ionique D_{Eyring} pour les compositions NS2F5, NAF67.10.5 et NAF67.18.5 (en bleu pointillé), diffusivités de l'oxygène d'après les données de Oishi et al. [1975] pour la composition « CAS » $40CaO-20Al_2O_3-40SiO_2$ et la composition « NS » $20Na_2O-80SiO_2$, Terai et Oishi [1977] pour la composition «NCS » $16Na_2O-12CaO-72\ SiO_2$, Dunn [1982] pour la composition « 24CMAS » $24CaO-11MgO-15Al_2O_3-50SiO_2$, pour la composition « 23CMAS » $23CaO-7MgO-22Al_2O_3-48SiO_2$ et Yinnon et Cooper [1980] pour la composition « NCMS » $Na_2OCaOMgOSiO_2$,; diffusivités de l'oxygène moléculaire O_2 issues des résultats de Semkow et Haskin [1985] pour une composition de diopside ; diffusivité de Na, dans une albite Na_{Albite} et une orthoclase $Na_{Orthoclase}$ [Jambon et Carron, 1976], dans une obsidienne $Na_{Obsidienne}$ [Magaritz et Hofmann, 1978], dans une rétinite $Na_{rétinite}$, une andésite $Na_{andésité}$, et basalte $Na_{Basalte}$ [Henderson et al., 1985] ; autodiffusion du Fe^{3+} déterminée par voltamétrie dans une composition $Na_2O-2SiO_2$ dopée à 0.5 % molaire de Fe_2O_3, Fe^{3+}(Gönna) [Von der Gönna et Rüssel, 2000], du Fe^{3+} déterminée par voltamétrie dans une composition (% mol) 74 $SiO_2-16Na_2O-10CaO$ dopée à 0,2 % molaire de Fe_2O_3 Fe^{3+}(Claußen) [Claußen et Rüssel, 1999]. Les barres d'erreurs des diffusivités rédox sont plus petites que les symboles.*

Les diffusivités rédox des compositions NAF67.10.5 et NAF67.18.5 sont inférieures aux diffusivités du Fe^{3+} déterminées par des travaux de voltamétrie de l'équipe de Rüssel [Claußen et Rüssel, 1999 ; Von der Gönna et Rüssel, 2000] (**Fig. 4.14**).

Nous observons une influence de la substitution du sodium par l'aluminium sur les diffusivités rédox des compositions NAF67.10.5 et NAF67.18.5. Plus la composition est riche en aluminium (donc appauvrie en sodium), plus les diffusivités rédox diminuent (**Fig. 4.14**).

Les diffusivités rédox des compositions NAF67.10.5 et NAF67.18.5 (**Fig. 4.14**) suivent une loi d'Arrhenius en fonction de la température dont les paramètres d'Arrhenius sont donnés dans le **tableau 4.4**.

Tableau 4.4*: Facteurs pré exponentiels ($m^2.s^{-1}$) et E_a, énergie d'activation ($kj.mol^{-1}$) des diffusivités rédox à haute température pour les compositions NS2F5, NAF67.10.5 et NAF67.18.5.*

Composition	T (K)	D_0 ($m^2.s^{-1}$)	E_a (kJ. mol^{-1})
NS2F5	1000-1470	$2.15\ 10^{-8}$	51 (±10)
NAF67.10.5	1820-2020	$9.25\ 10^{-8}$	101 (±22)
NAF67.18.5	1470-1920	$1.56\ 10^{-9}$	52 (±22)

Nous remarquons que les énergies d'activation déterminées pour les diffusivités rédox sont inférieures aux énergies d'activation des diffusivités d'Eyring qui sont comprises entre 140 et 170 $kJ.mol^{-1}$ (**tableau 4.3**).

En outre, nous remarquons que les énergies d'activation de la diffusivité rédox sont comprises entre les énergies d'activation de la diffusion du sodium pour l'albite (56.4 $kJ.mol^{-1}$ [Jambon et Carron [1978]) et pour un basalte (163 $kJ.mol^{-1}$ [Henderson et al., 1985]). De plus, les énergies d'activation de la diffusivité rédox sont de même ordre de grandeur que celles des compositions de borosilicates de sodium (**tableau 3.7**) sauf pour la composition NAF67.18.5. pour laquelle les données présentent une grande dispersion.

Au vu de la description de la **figure 4.14** et de l'analyse des énergies d'activation des diffusivités rédox, nous confirmons alors que le taux de sodium possède une influence particulière sur les cinétiques d'oxydoréduction à haute température. Toutefois, pour les raisons citées dans le chapitre 3, la diffusion du sodium ne peut pas être le mécanisme gouvernant les cinétiques rédox à haute température. Les températures de liquidus des aluminosilicates de sodium étudiés étant bien inférieures (**tableau 4.1**) aux températures pour lesquelles les diffusivités rédox ont été déterminées, nous excluons la possibilité de cristallisation des liquides. La cristallisation à l'interface silicate fondu/atmosphère, moteur du mécanisme rédox impliquant les cations modificateurs de réseau, ne peut donc avoir lieu et par conséquent, le mécanisme de diffusion associé non plus.

Nous confirmons alors les hypothèses du chapitre précédent. À haute température, le mécanisme limitant les cinétiques rédox du fer dans les aluminosilicates de sodium doit être la diffusion de l'oxygène. Le rôle du sodium étant prépondérant car celui-ci :

- contribue à augmenter les diffusivités de l'oxygène lorsque le rapport formateurs/modificateur de réseau diminue [Oishi et al., 1975; Dunn, 1982],
- compense les ions Al^{3+} en tétraèdres, ce qui a pour effet de diminuer sa mobilité. Par conséquent cela diminue les diffusivités rédox dans l'hypothèse où ce dernier participerait au transport de charge.

b2) Effet du fer

La **figure 4.15** présente les diffusivités rédox à haute température des compositions d'aluminosilicates de sodium à 5 et 10 mol % FeO étudiés dans ce chapitre.

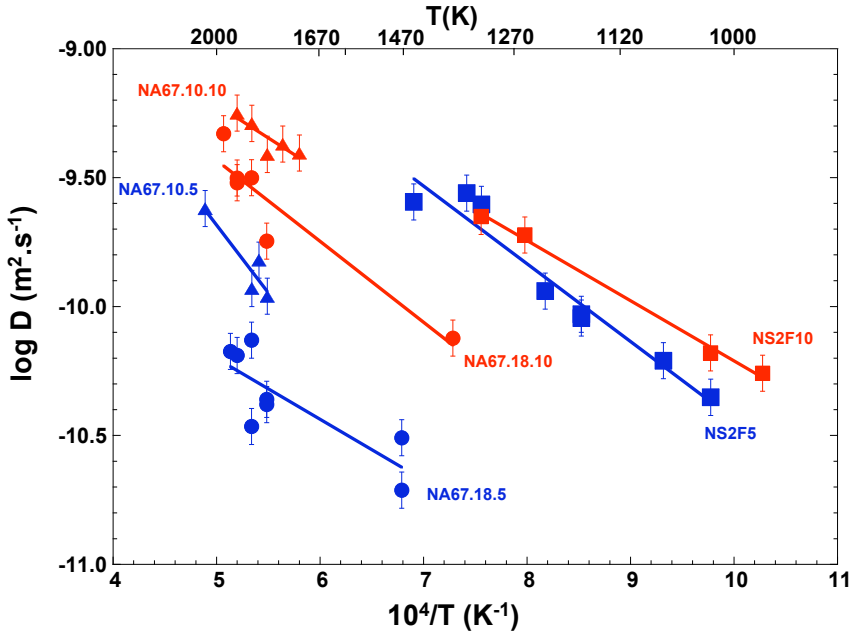


***Figure 4.15** : Diffusivités rédox à haute température des compositions NS2FX , NAF67.10.X et NAF67.18.X avec X =5 et 10 mol % FeO.*

Les diffusivités rédox peuvent être représentées par des droites d'Arrhenius. Les paramètres Arrheniens des diffusivités rédox haute température des compositions à 10 mol % de FeO sont reportés dans le **tableau 4.5** et peuvent nous apporter des informations sur le mécanisme de diffusion mis en jeu dans le contrôle des cinétiques rédox.

***Tableau 4.5** : Facteurs pré exponentiels ($m^2.s^{-1}$) et E_a l'énergie d'activation ($kj.mol^{-1}$) des diffusivités rédox à haute température pour les compositions NS2F10, NBF67.10.10 et NBF67.18.10*

Composition	T (K)	D_0 ($m^2.s^{-1}$)	E_a (kJ. mol^{-1})
NS2F10	1000-1470	$1.24\ 10^{-8}$	44 (±10)
NAF67.10.10	1720-1920	$1.56\ 10^{-8}$	53 (±16)
NAF67.18.10	1370-1970	$1.85\ 10^{-7}$	100 (±27)

Les énergies d'activation augmentent avec la substitution du sodium par l'aluminium. L'énergie nécessaire à la diffusion devenant de plus en plus grande, cela indique que la diffusion devient de moins en moins aisée.

Comme dans le cas des borosilicates, nous observons sur la **figure 4.15** que l'augmentation du taux de fer de 5 à 10 mol % FeO a pour effet d'augmenter les diffusivités rédox.

Les cinétiques rédox ont été mesurées entre 1720 et 1970 K pour les compositions NAF67.10.X ainsi qu'entre 1470 et 1970 K pour les compositions NAF67.18.X. À ces températures, les rapports rédox d'équilibre du fer sont compris entre 0.70 et 0.50 pour NAF67.10.X et entre 0.30 et 0.85 pour NAF67.18.X (voir section 4.2.1). La proportion importante de Fe^{2+} entraîne donc une augmentation du rapport formateurs/modificateurs de réseau qui a pour effet d'augmenter les diffusivités de l'oxygène et donc par conséquent les diffusivités rédox.

Par ailleurs, plus la composition est polymérisée et plus l'écart entre les diffusivités rédox des compositions à 5 mol % FeO et celles à 10 mol % FeO est important (**Fig. 4.15**). Cela rejoint nos conclusions sur l'interprétation des mesures de viscosité. Cette dernière diminuait de façon plus importante en fonction d'un ajout de FeO pour les compositions les plus polymérisées. À haute température, les liquides NAF67.18.X (X= 5 ou 10 mol % FeO) sont plus réduits que les liquides NS2FX et NAF67.10.X (voir section 4.2.1). Ceci explique les diffusivités rédox plus élevées car le rapport formateurs/modificateurs de réseau sont plus faibles.

De plus, comme nous le montrons dans la fin de ce chapitre, la compétition entre Fe^{3+} et Al^{3+} pour être compensé en charge par Na^{+} est remportée par Al^{3+}. Fe^{3+} se retrouve donc en coordinence plus élevée et assume alors un rôle de modificateur de réseau.

Ces remarques montrent que le rapport formateurs/modificateurs de réseau est diminué de façon plus importante par un ajout de fer dans les compositions polymérisées. Par conséquent, la diffusivité de l'oxygène augmente de façon plus importante, l'écart entre les diffusivités rédox pour deux taux de fer différents est alors plus grand pour les compositions les plus polymérisées.

En résumé, l'augmentation du taux de fer implique la dépolymérisation du réseau et la diminution du rapport formateurs /modificateurs de réseau. La diffusion de l'oxygène devient alors plus importante, les cinétiques d'oxydation du fer dans les aluminosilicates de sodium sont alors plus rapides.

Enfin, pour la composition la plus polymérisée (NAF67.18.5), la compétition entre Al^{3+} et Fe^{3+} pour être compensé en charge en coordinence tétraédrique par Na^{+} est remportée par Al^{3+}. Le taux de modificateurs de réseau est donc augmenté par Fe^{3+} qui n'assure plus son rôle de formateurs de réseau. La diffusion de l'oxygène augmente alors, entraînant avec elle l'augmentation des diffusivités rédox.

4.3 Évolution de la structure locale du fer en fonction du temps et de la température

Au cours des expériences cinétiques rédox, nous avons suivi grâce à la spectroscopie XANES, l'évolution de la structure locale du fer. Nous présentons la présentons ici pour les compositions NS2F5, NS2F5-R12, NA67.10.5 et NA67.18.5 et expliquons ainsi l'influence de la substitution aluminium-sodium sur la coordinence du fer.

4.3.1 Conditions initiales

a) Spectroscopie XANES

À température ambiante, l'état rédox des échantillons initiaux est de 0.95, 0.28, 0.82 et 0.70 respectivement pour les compositions NS2F5, NS2F5-R12, NAF67.10.5 et NAF67.18.5. Les paramètres « centroïde et intensité intégrée » issus de la déconvolution du prépic des spectres XANES au seuil K du fer de ces compositions (**Fig. 4.16a**) sont reportés dans le diagramme de Wilke modifié **figure 4.16b**.

Les centroides des prépic des spectres XANES au seuil K du fer des verres initiaux sont caractéristiques d'un état rédox où les deux états de valence Fe^{2+} et Fe^{3+} coexistent (**Fig. 4.16b**).

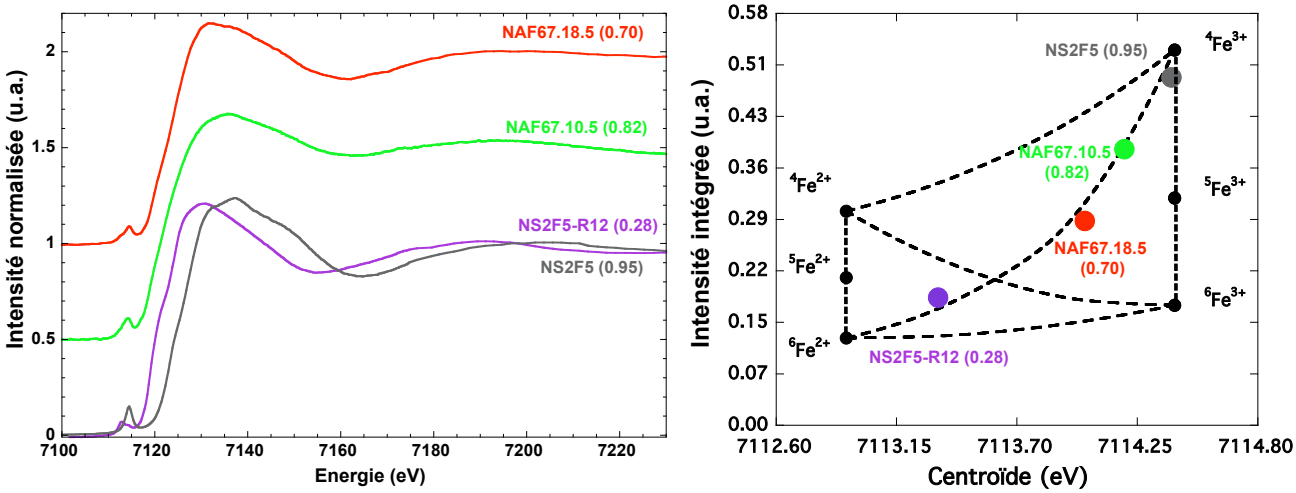


***Figure 4.16**: **(a)** Spectres XANES au seuil K du fer des verres NS2F5, NS2F5-R12, NAF67.10.5 et NAF67.18.5 ; **(b)** Paramètres « centroïde et intensité intégrée » associés au prépics des spectres XANES reportés dans le diagramme de Wilke modifié.*

L'intensité intégrée révèle que l'état rédox et la coordinence du fer sont situées sur de la courbe de transition entre $^{[6]}Fe^{2+}$ et $^{[4]}Fe^{3+}$ [Wilke et al., 2001] ou alors très proches, ceci pour tous les verres. Nous retrouvons l'état réduit associé au fer en coordinence 6 pour le verre NS2F5-R12 et un état oxydé associé à une coordinence 4 pour le verre NS2F5. C'est en accord avec les résultats de spectroscopie Mössbauer de l'étude de Sipowska et al. [2009] réalisée sur un verre NS2 dans lequel 25 mol % FeO ont été ajouté et qui donne le Fe^{3+} en coordinence 4 pour un verre totalement oxydé et un mélange de Fe^{2+} et Fe^{3+} en coordinence 6 pour un verre de rapport rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.08$.

Pour les deux autres verres NAF67.10.5 et NAF67.18.5, la présence simultanée des deux états de valence ne nous permet pas de tirer des conclusions plus précises sur la coordinence individuelle des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} à partir d'un diagramme de Wilke modifié. Pour le verre NAF67.18.5, nous avons obtenu cette information grâce à la spectroscopie Mössbauer.

b) Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer donne pour cet échantillon un état rédox de 0.70 et permet d'obtenir la coordinence du fer.

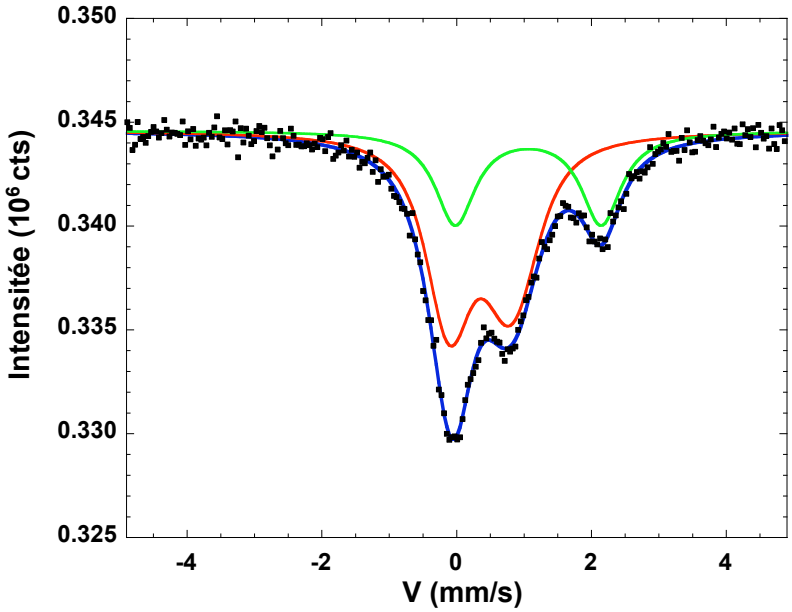


***Figure 4.17**: Spectre Mössbauer du verre NAF67.18.5 (points noir) avec sa modélisation (bleu), le doublet Fe^{3+} (rouge) et le doublet Fe^{2+} (vert)*

Le spectre Mössbauer (**Fig. 4.17**) présente des maximums d'absorption à -0.7, 0.77 et 2.13 mm/s qui sont caractéristiques d'un mélange des deux états de valence Fe^{2+} et Fe^{3+} [Jayasuriya et al., 2004]. Le pic d'absorption à plus faible vitesse incorpore la composante basse vitesse des doublets Fe^{3+} et Fe^{2+} ; celui à 0.77 mm/s, la contribution haute vitesse du doublet Fe^{3+} et celui à 2.13 mm/s, la composante haute vitesse du doublet Fe^{2+}.

La déconvolution de ce spectre par la méthode x-VBF [Alberto et al., 1996] (extended Voigt-Base Fitting décrite au chapitre 2) nous a donné les paramètres hyperfins CS (déplacement central) et QS (écart quadripolaire). Ils sont répertoriés dans le **tableau 4.6**.

***Tableau 4.6** : Déplacement central (CS) et écart quadripolaire (QS) et aire respective des doublets Fe^{3+} et Fe^{2+} du spectre Mössbauer du verre NAF67.18.5.*

Doublet	CS (mm/s)	QS (mm/s)	Aire (u.a.)
Fe2+	1.06 (±0.01)	2.16 (±0.17)	31.3
Fe3+	0.35 (±0.04)	0.92 (±0.32)	68.7

De tels paramètres nous indiquent que Fe^{3+} est en coordinence 5 et Fe^{2+} en coordinence 6 [Mysen et al., 2006].

4.3.2 Évolution de la coordinence du fer en température

a) Pour la composition NS2F5 sans aluminium

La **figure 4.18a** présente les spectres XANES au seuil K du fer au cours de la cinétique d'oxydation de l'échantillon NS2F5-R12 à 1070 K. L'état rédox initial à température ambiante est de 0.37, l'état rédox final est de 1. Les paramètres « centroïde et intensité intégrée » associés au prépic des spectres XANES sont reportés dans le diagramme de Wilke modifié, **figure 4.18b**.

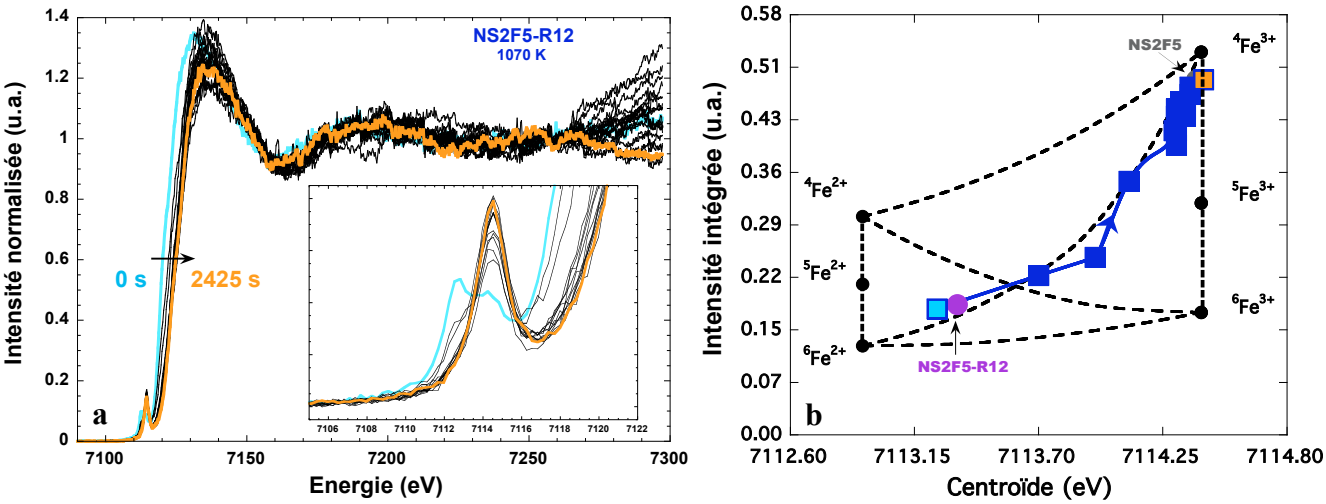


Figure 4.18: (a) Spectres XANES au seuil K du fer en fonction du temps (les temps initial et final de la cinétique sont indiqués). (b) Diagramme de Wilke modifié. Les flèches indiquent le sens de la réaction de réduction dans le temps.

Nous observons sur la **figure 4.18b** qu'au cours de la cinétique d'oxydation, le fer s'oxyde en changeant simultanément de coordinence. Il passe d'un environnement octaédrique à tétraédrique. En effet, le couple de paramètres « centroïde et intensité intégrée » suit la courbe de transition entre $^{[6]}Fe^{2+}$ et $^{[4]}Fe^{3+}$. De plus, l'évolution des paramètres « centroïde et intensité intégrée » passent par les états réduit et oxydé des verres NS2F5-R12 et NS2F5 à température ambiante.

Il aurait été intéressant de voir l'évolution du couple « centroïde et intensité intégrée » au cours d'une réduction mais nous n'avons pu réduire ces échantillons par simple changement de température du fait de la faible variation d'état rédox possible à haute température (voir variations théorique du rapport rédox, section 4.2.1).

b) Pour la composition NAF67.10.5

La **figure 4.19a** présente les spectres XANES enregistrés au cours de la cinétique de réduction de 1370 à 2070 K du liquide NAF67.10.5. À l'état initial, à 1370 K, la spectroscopie XANES nous a donné un état rédox de 0.97±0.05, qui est en accord avec le modèle de Kress et Carmichael [1991]. Les paramètres « centroïde et intensité intégrée » tirés de la déconvolution du prépic sont reportés dans le diagramme de Wilke modifié, **figure 4.19b**. La lecture de ce diagramme nous indique qu'à l'équilibre à 1370 K, Fe^{3+} est présent majoritairement en coordinence 4, bien que ces coordonnées (centroïde+intensité) ne soient pas situées sur la courbe

de transition entre $^{[6]}Fe^{2+}$ et $^{[4]}Fe^{3+}$. Le fait que le point initial soit situé en dessous de cette courbe indique qu'une partie du fer ferrique est en coordinence supérieure à 4.

Lors du changement de température, la spectroscopie XANES au seuil K du fer nous indique que l'état rédox évolue jusqu'à 0.65±0.05 (**Fig. 4.12a section 4.2.2c2**).

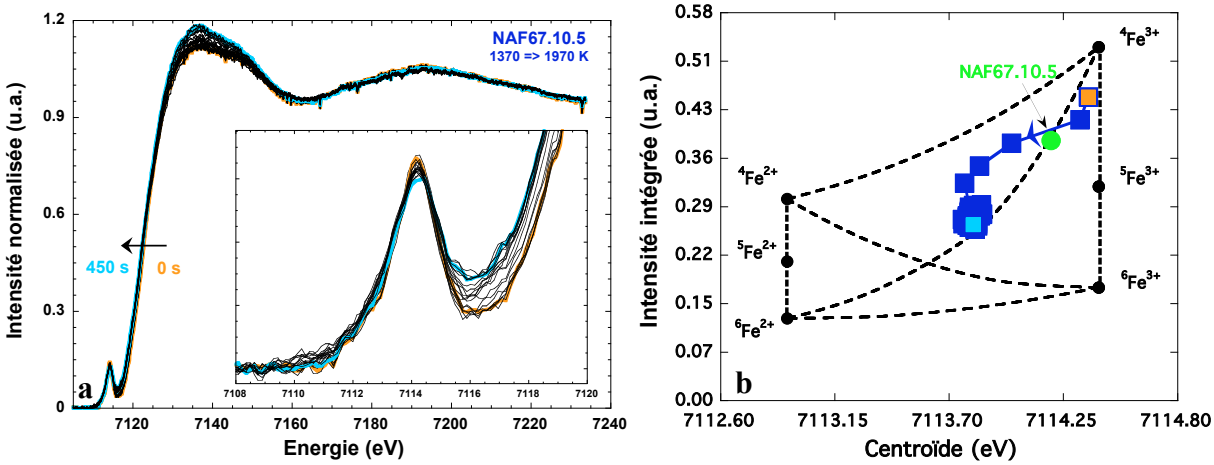


***Figure 4.19**: (**a**) Spectres XANES au seuil K du fer en fonction du temps (les temps initial et final de la cinétique sont indiqués). (**b**) Diagramme de Wilke. Les flèches des indiquent le sens de la réaction de réduction dans le temps.*

Lors de la réduction, nous observons que l'évolution de l'état rédox et de la coordinence du fer ne sont pas simultanées (**Fig. 4.19b**). Nous assistons au déplacement du centroïde, caractéristique de la réduction, avant la diminution d'intensité du prépic, caractéristique du changement de coordinence (d'octaédrique à tétraédrique). Nous retrouvons alors ici, le phénomène de découplage entre le transfert de charge et le mouvement des atomes d'oxygène décrit au chapitre 3. Au début de la réduction, la cinétique rédox implique uniquement la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} par un transfert de charge en conservant la coordinence initiale. Un tel découplage induit des gradients de charge défavorables dûs à la migration seule des électrons. L'électroneutralité est rétablie par la diffusion de l'oxygène qui intervient plus lentement. Une fois que l'état rédox d'équilibre fixé par la température est atteint, la coordinence du fer évolue jusqu'à l'équilibre. Ce dernier consiste en un mélange de Fe^{2+} en coordinence 6 et Fe^{3+} en coordinence 4.

c) Pour la composition NAF67.18.5

La **figure 4.20a** présente l'évolution des spectres XANES réalisés au cours du temps pendant une cinétique de réduction de 1270 à 1870 K pour l'échantillon NAF67.18.5. L'état rédox initial obtenu par spectroscopie XANES à 1270 K est de 0.95 ± 0.05. L'état rédox final à l'équilibre à 1870 K est de 0.42 ± 0.05.

La **figure 4.20b** présente l'évolution au cours de la réduction des paramètres issus de la déconvolution du prépic dans le diagramme de Wilke modifié.

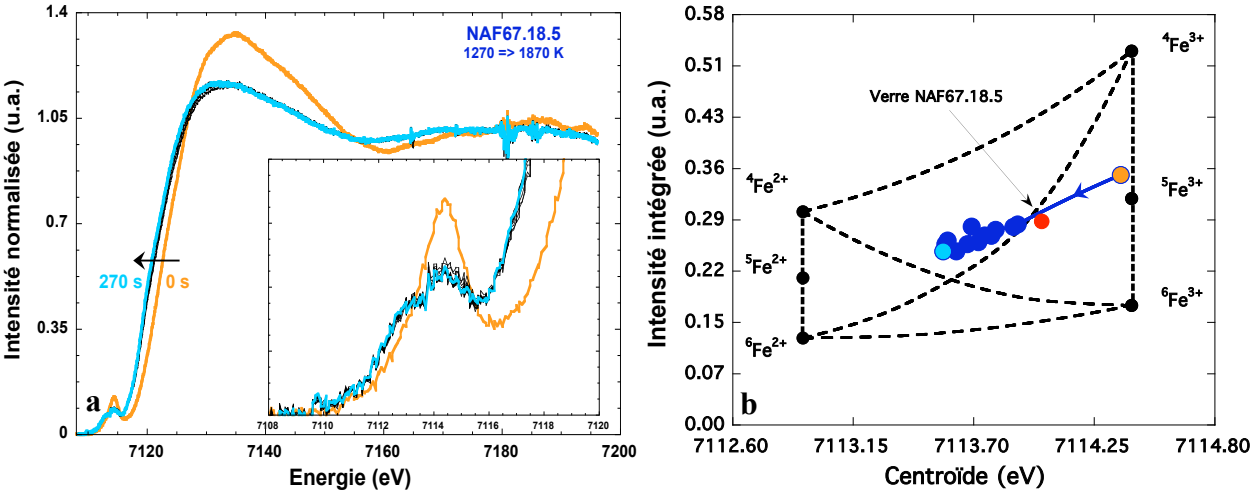


***Figure 4.20**: (**a**) Spectres XANES au seuil K du fer en fonction du temps (les temps initial et final de la cinétique sont indiqués). (**b**) Diagramme de Wilke modifié. Les flèches des figures 4.20a et b indiquent le sens de la réaction de réduction dans le temps.*

L'intensité intégrée et la position du centroïde à 1270 K sont caractéristiques d'un état oxydé où un mélange de coordinences 4 et 5 existe pour Fe^{3+} dans le liquide à l'équilibre. Lors de la cinétique en température à 1870 K, le déplacement du centroïde nous indique la réduction de l'échantillon. Toutefois, au cours de la cinétique, l'évolution de l'intensité intégrée du prépic nous indique que la coordinence du fer reste égale à 5.

d) Conclusion sur l'évolution de la coordinence du fer en température dans les aluminosilicates de sodium et fer

L'évolution de l'intensité intégrée en fonction de la position du centroïde du prépic en température confirme les observations réalisées à température ambiante pour chaque composition.

Dans la composition sans aluminium NS2F5, le fer évolue entre un état réduit en coordinence 6 et un état oxydé en coordinence 4. Bien que nous n'ayons pu qu'exploiter des cinétiques de réduction pour la composition à 10 mol % Al_2O_3 (NAF67.10.5), il semble que le fer évolue aussi entre un état réduit en coordinence 6 et un état oxydé en coordinence 4.

Pour la composition d'aluminosilicate très polymérisée, NAF67.18.5, la coordinence du fer reste centrée autour de 5. Nous expliquons cela par le fait que la majorité des ions Na^+ compense la charge négative du tétraèdre Al^{3+}. Fe^{3+} ne peut donc être compensé en charge en coordinence tétraédrique [Dickenson et Hess, 1981, 1986]. C'est pourquoi il se retrouve en coordinence 5 et joue sûrement un rôle de modificateur de réseau. Cela pourrait expliquer l'écart important entre les diffusivités rédox des compositions NAF67.18.5 et NAF67.18.10. En jouant un rôle de modificateurs de réseau, il contribue à diminuer le rapport formateurs/modificateurs de réseau qui influe sur les diffusivités de l'oxygène.

4.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la substitution du sodium par l'aluminium, ainsi que l'effet d'un ajout de fer sur les cinétiques d'oxydoréduction dans les aluminosilicates de sodium et fer fondus. Après avoir caractérisé les propriétés pertinentes à l'étude des cinétiques rédox, plusieurs points de conclusion se dégagent :

- la diffusion de l'oxygène semble gouverner les cinétiques d'oxydoréduction du fer.
- le rapport formateurs/modificateurs de réseau de l'aluminosilicate fondu est d'une grande importance. Plus il est petit, plus les diffusivités rédox sont grandes.
- pour les compositions NAF67.18.X (avec X= 5 et 10 mol % FeO), la structure locale du fer nous indique que Fe^{3+} est en coordinence 5. Il joue donc potentiellement un rôle de modificateur de réseau. Ce qui diminue le rapport formateur/modificateur de réseau dont est dépendante la diffusivité de l'oxygène qui gouverne les cinétiques rédox.
- de façon analogue aux borosilicates fondus, il semble que le sodium possède un rôle non négligeable au regard des cinétiques d'oxydoréduction. Plus il y a de sodium, plus les cinétiques rédox sont rapides. Cela s'explique par la diminution du rapport formateurs/modificateurs de réseau, mais aussi par le fait que Na^{+} compense les tétraèdres d'aluminium et devient donc moins mobile.

4.5 Références

Alberto H.V., Pinto da Cunha J.L., Mysen B.O., Gil J. et Ayres de Campos N. [1996] Analysis of Mössbauer spectra of silicate glasses using a two-dimensional Gaussian distribution of hyperfine parameters, J. Non Cryst-Solids, 151, 39-50.

Bailey D.K. et Schairer J .F. [1966] The system Na_2O-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2 at 1 atmosphere and the petrogenesis of Alkaline Rocks. J. Petrol., 7, 114-170.

Berry A.J., O'Neill H.St.C., Jayasuriya K.D., Campbell S.J. et Floran G.J. [2003] XANES calibration for the oxidation state of iron in a silicate glass. Amer. Mineral., 88, 967-977.

Bottinga Y. et Weill D. [1972] The viscosity of magmatic silicate liquids; a model calculation. Amer. J. Science, 272, 438-475.

Bouhifd M.A., Richet, P, Besson, P., Roskosz, M. et Ingrin, J. [2004] Redox state, microstructure and viscosity of partially crystallized basalt, Earth Planet. Sc. Lett., 218, 31-44.

Day D.E. et Rindone G.E. [1962] Properties of soda aluminosilicate glasses: I J. Amer. Ceram. Soc., 45, 489-496.

Cukierman M. et Uhlmann D.R. [1974] Effects of iron oxidation state on viscosity, Lunar composition 15555. J. Geophys. Res., 79, 1594-1598.

Dickenson M .P. et Hess P.C. [1981] Redox equilibria and the structural role of iron in aluminosilicate melts. Contrib. Mineral. Petrol., 78, 352-357.

Dickenson M.P. et Hess P.C. [1986] The structural role and homogeneous redox equilibria of iron in peraluminous, metaluminous and peralkaline silicate melts. Contrib Mineral. Petrol., 92, 207-217.

Dingwell D.B. [1986] Viscosity-temperature relationships in the system $Na_2Si_2O_5$-$NA_4Al_2O_5$. Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 1261-1265.

Dingwell D.B. et Virgo D. [1987] The effect of oxidation state on the viscosities of melts in the system Na_2O-FeO-Fe_2O_3-SiO_2. Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 195-205.

Dingwell D.B. [1991] Redox viscosimetry of some Fe-bearing silicate melts. Amer. Min., 76, 1560-1572.

Dunn T. [1982] Oxygen diffusion in three silicate melts along the joint diopside-anorthite. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 2293-2299.

Eyring H. [1936] Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates. J. Chem. Phys., 4, 283, 1936.

Galoisy L., Calas G et Arrio M.A. [2001] High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses: structural information from the pre-edge region. Chem. Geol. 174, 307-319.

Jambon A. et Carron J-P. [1976] Diffusion of Na, K, Rb, Cs in glass of albite and orthoclase compositions. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 897-903.

Jayasuriya K.D., O'Neill H.St.C., Berry A.J. et Capmbell S.J. [2004], A Mössbauer study of the oxidation state of Fe in silicate melts. Amer. Mineral., 89, 1597-1609.

Henderson P., Nolan J., Cunningham G.C. et Lowry R.K. [1985] Structural controls and mechanisms of diffusion in natural silicate melts. Contrib. Min. Petrol., 89, 263-272.

Kilinc A., Carmichael I.S.E., Rivers M.L. et Sack R.O. [1983] Ferric-Ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. Contrib. Mineral. Petrol., 83, 136-141.

Koros P.J. et King T.B. [1962] The self-diffusion of oxygen in a lime-silica-alumina slag. Transaction of Metallurgical Sco. AIME, 224, 299-306.

Kress V.C. et Carmichael I.S.E. [1988] The lime-iron-silicate melt system: Redox and volume systematics. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 2883-2892.

Kress V.C et Carmichael I.S.E. [1991] The compressibility of silicate liquids containing Fe_2O_3 and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. Contrib. Mineral. Petrol., 108, 82-92.

Magaritz M. et Hofmann A. [1978] Diffusion of Sr, Ba and Na in obsidian. Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 595-605.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Mysen B.O. et Richet P. [2004] Kinetics of iron oxidation in silicate melts: a preliminary XANES study. Chem. Geol., 213, 253-265.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Roux J., Hazemann J.-L., Pinet O. et Richet P. [2006] Kinetics or iron redox reactions in silicate liquids : a high-temperature X-ray absorption and Raman spectroscopy study. J. Nucl. Mater, 352, 190-195.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Roux J., Hazemann J.-L., De Ligny D., Pascarelli S., Pinet O. et Richet P. [2008] Kinetics or iron redox reactions in silicate melts : the effect of temperature and alkali cations. Geochim. Cosmochim. Acta., 72, 2157-2168.

Mysen B.O. et Virgo D. [1989] Redox equilibria, structure and properties of Fe-bearing aluminosilicate melts: relationships among temperature, composition and oxygen fugacity in system Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-Fe0. Amer. Mineral., 74, 58-76.

Muehlenbachs K. et Kushiro I. [1974] Oxygen isotope exchange and equilibration of silicates with CO2 and O2. Carnegie Institution of Washington Yearbook, 73, 232-236.

Oishi Y., Terai R. et Ueda H. [1975] Oxygen diffusion in liquid silicates and relation to their viscosity. In Mass Transport Phenomena in Ceramics, eds A. Cooper and A. Heuer, Plenum Press, New York, 297-310.

Osborn E.F. et Muan A. [1960] Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems, The American Ceramic Society and The Edouard Orton Jr. Ceramic Foundation, Columbus, OH.

Rüssel C. and Wiedenroth A. [2004] The effect of glass composition on the thermodynamics of the Fe2+/Fe3+ equilibrium and the iron diffusivity in Na_2O-MgO-CaO-Al_2O_3.SiO_2-melts. Chem. Geol., 213, 125-135.

Riebling E.F. [1966] Structure of sodium aluminosilicate melts containing at least 50 mole % SiO_2 at 1500°C. J. Chem. Phys., 44, 2857-2865.

Sasabe M et Goto K.S. [1974] Permeability, diffusivity and solubility of oxygen in liquid slag. Metallurgical transactions, 5, 2225-2233.

Schairer J.F. et Yagi K. [1952] The system FeO–Al_2O_3–SiO_2, Amer. J. Sc., 471–512

Semkow K.W. et Haskin L.A. [1985] Concentrations and behavior of oxygen and oxide ion in melts of composition CaO-MgO-x-SiO_2. Geochim. Cosmochim. Acta, 49,1897-1904.

Taylor T.D. et Rindone G.E. [1970] Properties of soda aluminosilicate glasses : V, Low-temperature viscosities. J. Amer. Ceram. Soc., 69, 396-399.

Terai R. et Oishi Y. [1977] Self-diffusion of oxygen in soda-lime-silicate glass. Glastech. Ber., 50, 4, 68-73.

Thornber C.R., Roeder P.L. et Foster J.R. [1980] The effect of composition on the ferric-ferrous ratio in basaltic liquids at atmospheric pressure. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 525-532.

Toplis M.J., Dingwell D.B. et Lenci T. [1997a] Peraluminous viscosity maxima in Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 liquids: the role of triclusters in tectosilicate melts. Geochim. Cosmo. Acta, 61, 2605-2612.

Toplis M.J., Dingwell D.B., Hess K.U.et Lenci T. [1997b] Viscosity, fragility, and configurational entropy of melts along the join SiO_2-$NaAlSiO_4$. Amer. Miner., 82, 979-990.

Webb S. [2005] Structure and rheology of iron-bearing Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 melts. Europ. Jour. Miner., 17, 223-232.

Wendlandt R.F. [1980] Oxygen diffusion in basalt and andesite melts. EOS, 61, 1142.

Wiedenroth A. et Rüssel C. [2002] Diffusivity of iron in 5 Na_2O.15CaO.xAl_2O_3.[80-x]SiO_2 melts. Phys. Chem. Glasses, 43,7-11.

Wiedenroth A. et Rüssel C. [2003] The effect of MgO on the thermodynacmics of the Fe^{2+}/Fe^{3+} redox equilibrium and the incorporation of iron in soda-magnesia-aluminosilicate melts. J. Non-Cryst. Solids, 320, 238-245.

Wiedenroth A. et Rüssel C. [2004] The effect of MgO on the diffusivity of iron and the incorporation of iron in soda-magnesia-aluminosilicate melts. J. Non-Cryst. Solids, 347, 121-127.

Wilke M., Farges F., Petit P.E., Brown Jr G. E., et Martin F. [2001] Oxidation state and coordinence of Fe minerals : an Fe K-XANES spectroscopic study. Amer. Mineral., 86, 714 – 730.

Yinnon H, Cooper A.R., [1980] Oxygen diffusion in multicomponent glass forming silicates. Phys. Chem. Glasses, 21, 204-211.

Chapitre 5
Réflexions et conclusions sur les mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus

Vers les silicates fondus d'intérêt nucléaire et naturel

Afin d'acquérir une compréhension plus globale des cinétiques et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus, les résultats obtenus dans les chapitres 3 et 4, respectivement pour les borosilicates et les aluminosilicates de sodium fondus sont confrontés entre eux, puis avec ceux d'une composition d'aluminoborosilicate. Ensuite, nous comparerons les résultats de cette étude avec ceux de Magnien et al. [2008] en fonction de la température de transition vitreuse des différentes compositions. Enfin, à la lumière des conclusions établies au cours de ce mémoire, nous décrirons les cinétiques d'oxydoréduction obtenues sur des compositions naturelles plus complexes

5.1 Vers les silicates fondus d'intérêt nucléaire

Les études menées sur la vitrification des déchets au CEA Marcoule ont permis de montrer l'intérêt de l'optimisation et du contrôle de l'état rédox des verres vis-à-vis de la durabilité chimique et de la solubilité de certains déchets [Lopez, 2002; Pinet, 2005]. Or, les compositions privilégiées pour le stockage des déchets nucléaires, comme le verre R7T7 (Annexe 2), sont généralement des matrices d'aluminoborosilicates.

Dans un premier temps, nous comparons les diffusivités rédox obtenues à haute température pour les compositions de borosilicates et d'aluminosilicates des chapitres 3 et 4 et nous décrivons leurs variations en fonction du rôle des modificateurs de réseau. Enfin, nous comparons ces diffusivités avec celles obtenues pour la composition d'aluminoborosilicate de sodium et fer NBAF67.10.5.

Nous avons exclu volontairement de cette discussion les résultats obtenus pour les cinétiques d'oxydation du fer à basse température. En effet, nous avons obtenu ces résultats uniquement pour les compositions de silicates et de borosilicates. Une comparaison avec les aluminosilicates n'est donc pas possible.

5.1.1 Comparaison des diffusivités rédox à haute température : borosilicates vs aluminosilicates

Winchell [1969] a montré que les diffusivités de toutes les espèces présentes dans un silicate tendent à converger vers 1770 K. Dans les premiers travaux d'étude cinétiques de l'état rédox, Magnien et al. [2004, 2006, 2008] sont également arrivés à cette conclusion. Les diffusivités rédox qu'ils ont déterminées pour des compositions de silicates d'alcalino-terreux et d'alcalins étaient semblables avec les diffusivités des différentes espèces dans le silicate fondu. Toutefois, pour des températures supérieures aux liquidus respectifs, ils ont conclu que la diffusivité de l'oxygène était le mécanisme limitant les cinétiques d'oxydoréduction.

Selon les mêmes déductions, décrites dans les chapitres 3 (pour les borosilicates) et 4 (pour les aluminosilicates), nous concluons que le mécanisme gouvernant les cinétiques rédox à haute température est la diffusion de l'oxygène. Cependant, nous avons vu qu'il existe plusieurs ordres de grandeur entre les diffusivités de l'oxygène ionique et les diffusivités rédox pour les borosilicates et aluminosilicates fondus. De même, nous avons vu que la valeur des énergies d'activation des diffusivités rédox étaient éloignées des énergies d'activation de la diffusivité de l'oxygène ionique calculée à partir des viscosités (**tableau 5.1**).

Une hypothèse est que les diffusivités de l'oxygène ionique calculées à partir de la relation d'Eyring ne sont pas correctes. Cependant, nous avons vu que les diffusivités de l'oxygène calculées de cette manière pour la composition NS2F5 sont en bon accord avec la littérature. A contrario, les diffusivités rédox et les diffusivités de l'oxygène pour cette

composition sont différentes de plus de 3 ordres de grandeur. Nous concluons que cette différence est liée à la teneur en sodium et au rapport formateurs/modificateurs de réseau.

Dans les pages suivantes, nous montrerons que, indépendamment du type de compositions (aluminosilicate, borosilicate), le facteur gouvernant les vitesses des cinétiques rédox à haute température est le taux de modificateurs de réseau présent dans le silicate fondu.

Les paramètres arrheniens des diffusivités rédox et de l'oxygène ionique obtenus au cours de ce travail sont répertoriés dans le **tableau 5.1** suivant avec le rapport NBO/T des compositions sans fer et la température de transition vitreuse des compositions.

Tableau 5.1 *: Paramètres arrheniens des diffusivités de l'oxygène ionique O^{2-} et rédox obtenus au cours de ce travail, rapport NBO/T des compositions sans fer. Seul le rapport NBO/T des compositions sans fer à été répertorié. Au cours des cinétiques rédox, le rapport rédox évolue et donc la prise en compte des cations $T = Fe^{3+}$ en coordinence tétraédrique évolue au cours du temps.*

			O^{2-}		rédox	
	NBO/T	**Tg (K)**	**D_0 (m^2/s)**	**E_a ($kJ.mol^{-1}$)**	**D_0 (m^2/s)**	**E_a ($kJ.mol^{-1}$)**
NS2F5	1	713.1	$3.58\ 10^{-8}$	137 (±04)	$2.15\ 10^{-8}$	51 (±10)
NBF67.10.5	0.49	796.4	$1.09\ 10^{-6}$	150 (±10)	$1.37\ 10^{-7}$	85 (±16)
NBF67.18.5	0.31	837.5	$1.64\ 10^{-6}$	158 (±05)	$3.60\ 10^{-7}$	103 (±19)
NBF67.22.5	0.63	793.5	$1.55\ 10^{-6}$	151 (±11)	$2.98\ 10^{-8}$	80 (±7)
NAF67.10.5	0.31	811.3	$6.14\ 10^{-8}$	140 (±08)	$9.25\ 10^{-8}$	101 (±22)
NAF67.18.5	0.24	1041.7	$7.12\ 10^{-4}$	322 (±35)	$1.56\ 10^{-9}$	52 (±22)
NBAF67.10.5	0.31-0.49	non mesuré			$4.14\ 10^{-9}$	49 (±13)
NS2F10	1	706.9	$4.56\ 10^{-6}$	159 (±10)	$1.24\ 10^{-8}$	44 (±10)
NBF67.10.10	0.49	783.4	non mesuré		$1.42\ 10^{-8}$	54 (±10)
NBF67.18.10	0.31	788.4	non mesuré		$1.05\ 10^{-7}$	84 (±19)
NAF67.10.10	0.31	806.3	$6.02\ 10^{-8}$	138 (±07)	$1.56\ 10^{-8}$	53 (±16)
NAF67.18.10	0.24	non mesuré			$1.85\ 10^{-7}$	100 (±27)

La **figure 5.1a** compare les diffusivités rédox des compositions à 5 mol % FeO, la **figure 5.1b** celles des compositions à 10 mol % FeO.

Nous observons sur la **figure 5.1a** que les diffusivités rédox des compositions d'aluminosilicates et de borosilicates à 5 mol % FeO sont différentes. En effet il existe un écart entre les diffusivités rédox de NBF67.10.5 et NAF67.10.5 d'une part et NBF67.18.5 et NAF67.18.5 d'autre part, ce qui n'est pas le cas pour les diffusivités rédox des compositions à 10 mol % FeO qui sont situées respectivement sur une même droite.

Nous allons discuter ces effets dans le paragraphe suivant par rapport au rôle du sodium.

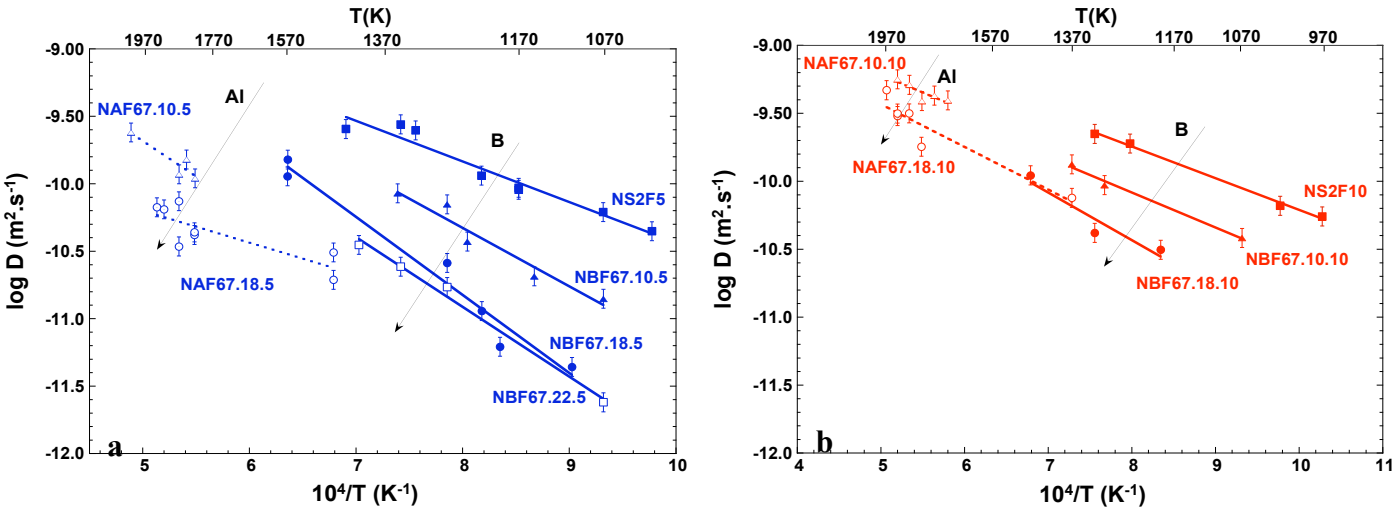


Figure 5.1 *: Diffusivités rédox à haute température des compositions* ***(a)*** *à 5 mol % FeO,* ***(b)*** *à 10 mol % FeO*

5.1.2 Rôle du sodium

Nous observons dans les **figures 5.1a,b**, que les diffusivités rédox des borosilicates et des aluminosilicates varient de la même façon avec le taux de sodium pour les deux séries de compositions. Leur diminution semble proportionnelle au taux de sodium substitué par le bore ou par l'aluminium.

De plus, nous remarquons dans les **figures 5.1a,b** que les pentes des droites d'Arrhenius des diffusivités rédox présentent une variation systématique avec la composition. Ce qui est confirmé par les énergies d'activation des droites d'Arrhenius des diffusivités rédox de ces compositions qui croissent en fonction de l'ajout de bore ou d'aluminium pour une série de composition donnée (**tableau 5.1**). Précisons toutefois que cette affirmation n'est pas vérifiée pour les diffusivités rédox de la composition NAF67.18.5 qui présentent une forte dispersion. Les faibles valeurs d'énergie d'activation (**tableau 5.1**) impliquent un mécanisme de diffusion ne demandant pas beaucoup d'énergie. Par conséquent, cela exclut les mécanismes de diffusion de l'oxygène impliquant la rupture de liaisons (par exemple Si-O) où de grandes énergies d'activations ont été déterminées (par exemple 350 kJ.mol^{-1} pour une composition 40CaO-20Al_2O_3-40SiO_2 [Koros et King, 1962]).

Quelle que soit la composition, les diffusivités rédox dépendent du taux de sodium. Nous rappelons alors les conclusions émises au cours des chapitres 3 et 4 pour expliquer la dépendance des diffusivités rédox vis-à-vis du taux de sodium :

- plus le taux de modificateurs de réseau augmente au détriment de celui des formateurs de réseau, plus le coefficient de diffusion de l'oxygène augmente (chapitre 1).
- le sodium pourrait participer au transport de charge. Les diffusivités rédox supérieures à celle de l'oxygène et leurs faibles énergies d'activation sont deux arguments qui appuient

cette hypothèse. En revanche le sodium ne peut pas être l'unique porteur de charge comme nous l'avons mentionné.

Plusieurs hypothèses pourraient expliquer le fait que les diffusivités rédox des aluminosilicates soient inférieures à celles des borosilicates :

- la polymérisation du réseau est plus importante dans le cas des aluminosilicates que des borosilicates. À cause de la spéciation particulière du bore en BO_3 et BO_4 en fonction du taux de sodium, les rapports NBO/T sont plus faibles pour les aluminosilicates que pour les borosilicates (**tableau 5.1**) pour un même taux de bore/aluminium. Comme nous l'avons montré au chapitre 1, la diffusivité de l'oxygène diminue avec la polymérisation. Elle est donc plus faible pour les aluminosilicates que pour les borosilicates de sodium, ce qui implique que les diffusivités rédox soient plus faibles pour les aluminosilicates que pour les borosilicates.
- pour une même température, la viscosité des aluminosilicates est plus grande de 3 ordres de grandeur que celle des borosilicates. Les différences de viscosité s'expliquent par la spéciation du bore en BO_3 et BO_4. Les triangles plans BO_3 cassent la structure 3D du réseau et contribuent à la diminution de la viscosité. En effet, pour des compositions identiques, en remplaçant le bore par l'aluminium, qui lui est présent uniquement en tétraèdre, la viscosité augmente. Ces différences entre les réseaux de borosilicates et d'aluminosilicates peuvent expliquer que la diffusion de l'oxygène est plus facile dans les borosilicates que dans les aluminosilicates. Les diffusivités rédox le sont donc également.
- les diffusivités rédox des aluminosilicates sont plus faibles que les diffusivités des borosilicates du fait de la compensation de charge en coordinence tétraédrique des ions Al^{3+} par les ions Na^{+}. Cette association est plus forte que celle des ions B^{3+} et Na^{+}. En effet, notre étude structurale des borosilicates de sodium et fer semble montrer que la compétition entre B^{3+} et Fe^{3+} en coordinence tétraédrique pour être compensé en charge par le sodium semble être remportée par Fe^{3+} (section 3.2). Entre Al^{3+} et Fe^{3+}, l'effet est inverse. Les travaux de l'équipe du professeur Rüssel [Wiedenroth et Rüssel, 2002; 2003, 2004 ; Rüssel et Wiedenroth, 2004] ou de Dickenson et Hess [1981; 1986] montrent que la stabilisation en coordinence tétraédrique de Al^{3+} est assurée préférentiellement à celle de Fe^{3+}. Cela pourrait expliquer une mobilité du sodium plus faible dans les aluminosilicates que dans les borosilicates, diminuant ainsi la participation du sodium au transport de charge.

5.1.3 Composition d'aluminoborosilicate de sodium

La **figure 5.2** présente les diffusivités rédox des compositions NS2F5, NBF67.10.5, NAF67.10.5 déterminées dans les chapitres 3 et 4 auxquelles ont été ajouté les diffusivités rédox déterminées pour NBAF67.10.5. Les protocoles de détermination des diffusivités rédox ayant été

décrits dans le chapitre 3, illustrés une nouvelle fois dans le chapitre 4, nous avons simplement reporté les courbes de cinétiques rédox de la composition NBAF67.10.5 en Annexe 10.

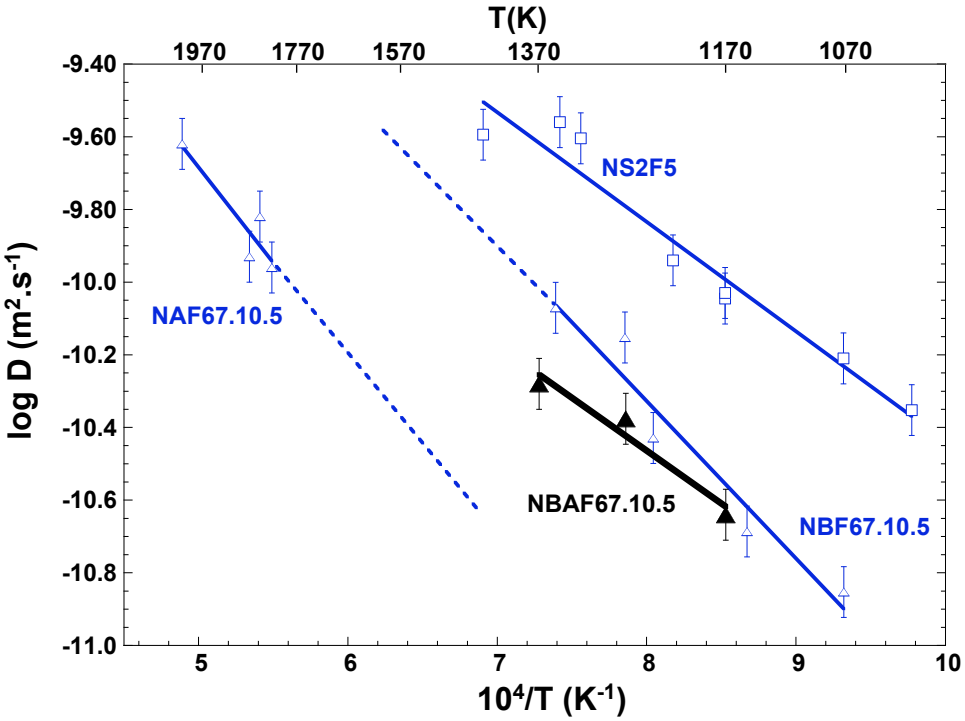


***Figure 5.2** : Comparaison des diffusivités rédox des compositions NS2F5, NBF67.10.5, NAF67.10.5 et NBAF67.10.5*

La composition NBAF67.10.5 possède une chimie intermédiaire à celles de NBF67.10.5 et NAF67.10.5. En effet, il s'agit d'un mélange équimolaire d'Al_2O_3 et B_2O_3 ($Al_2O_3 = B_2O_3 = 5$ mol %) avec les taux de SiO_2, Na_2O et FeO identiques aux compositions NBF67.10.5 et NAF67.10.5 (resp. en 67%, 22 % et 5 %). Cet alumino-borosilicate se rapproche des systèmes d'intérêt nucléaire, notamment du verre R7/T7 comportant bore et aluminium.

Nous observons que les diffusivités rédox de NBAF67.10.5 sont encadrées par celles des compositions d'aluminosilicate et de borosilicate. De plus les paramètres de la droite d'Arrhenius de la diffusivité rédox de NBAF67.10.5, $D_0 = 4.14.10^{-9}$ m^2/s et $Ea = 49 \pm 13$ kJ.mol^{-1}, sont comparables aux paramètres d'Arrhenius des diffusivités rédox des borosilicates et aluminosilicates à 5 mol % FeO (**tableau 5.1**).

Nous expliquons cela par le fait que le taux de modificateurs de réseau est le même pour les trois compositions et que la polymérisation de la composition NBAF67.10.5 doit être intermédiaire à ses pôles aluminosilicatés et borosilicatés.

Toutefois, nous observons que les diffusivités rédox de NBAF67.10.5 sont plus proches de celles du borosilicate NBF67.10.5. Une analyse plus complète en comparant par exemple les viscosités des différentes compositions permettrait de conclure plus précisément. Cependant, nous n'avons pas eu le temps de mesurer la viscosité de l'aluminoborosilicate NBAF67.10.5. Nous noterons toutefois que le bore agit de manière significative sur les propriétés physiques et

chimiques des liquides de silicates. Par exemple, l'introduction de quelques pourcents massiques de B_2O_3 à un silicate diminue considérablement la viscosité [Dingwell et al., 1992, Dingwell et al., 1996].

En outre, contrairement à celles des aluminosilicates, la viscosité des borosilicates ne passe pas par un maximum (dans la gamme de 45 à 80 % molaire de SiO_2) pour un rapport avec les alcalins (B_2O_3/Na_2O ou Al_2O_3/Na_2O) proche ou égal à 1 [Dingwell et al., 1996]. Cela, malgré le fait que la proportion de bore en coordinence 4 dans les borosilicates alcalins à fort taux de silice soit proche de 90 % pour un rapport $Na_2O/B_2O_3 = 1$ [Dell et al., 1983]. La présence d'une petite partie de bore triangulaire doit, par conséquent, avoir une influence.

Par conséquent, le fait que les diffusivités rédox de la composition NBAF67.10.5 soient plus proches de celles de la composition NBF67.18.5 pourrait alors s'expliquer par la faible proportion de bore triangulaire qui possède un effet significatif sur les phénomènes de transport (viscosité et diffusion) dans les aluminoborosilicates fondus.

Ces expériences réalisées sur une composition mélangeant bore et aluminium aident à la compréhension des cinétiques et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus d'intérêt nucléaire. À haute température, les diffusivités rédox observées sur la composition NBAF67.10.5 s'expliquent grâce aux conclusions établies jusqu'à présent :

- les réactions d'oxydoréduction sont gouvernées par la diffusion de l'oxygène,
- la viscosité du liquide affecte les diffusivités de l'oxygène ionique qui sont liées à la mobilité du réseau,
- Plus le rapport formateurs/modificateurs de réseau est petit, plus les diffusivités de l'oxygène sont grandes,
- la présence d'alcalins influe sur la spéciation du bore, donc sur la polymérisation du réseau, et par conséquent sur les phénomènes de transport, comme notamment la diffusion de l'oxygène ionique. Par ailleurs, les alcalins pourraient aussi participer au transport de charge.

5.1.4 Diffusivité rédox et Tg: comparaison avec l'étude de Magnien et al. [2008]

Magnien et al. [2004, 2006, 2008] ont étudié les cinétiques et mécanismes rédox pour des silicates de compositions basées sur celles de pyroxène. Ces études sur des systèmes simples (ne comportant ni bore, ni aluminium) ont permis de définir les grandes lignes quant à la connaissance des mécanismes et cinétiques d'oxydoréduction et notamment de préciser les domaines de températures des mécanismes réactionnels (chapitre 1). À haute température, la diffusion de l'oxygène gouverne les cinétiques d'oxydoréduction du fer [Goldman et Gupta,

1983 ; Schreiber et al., 1986; Magnien et al., 2008] alors qu'à basse température, c'est la diffusion des cations divalents accompagnée d'un contreflux de trous électroniques qui contrôle les cinétiques rédox [Cook et Cooper, 1990, 2000; Cooper et al., 1996 ; Magnien et al., 2008].

En étudiant des compositions d'alumino-boro-silicates d'alcalins, nous proposons que les cations modificateurs de réseau, et en particulier les alcalins, jouent un rôle prépondérant sur les cinétiques d'oxydoréduction à haute température. De plus, nous observons que la substitution bore-sodium ou aluminium-sodium ne possède pas le même effet sur les diffusivités rédox des compositions à 5 mol % FeO, qui diminuent de près d'une unité log selon que la composition est borosilicatée ou aluminosilicatée. Comme nous l'avons mentionné, cela pourrait s'expliquer par les différences de viscosité entre les liquides d'aluminosilicate et de borosilicate. C'est pourquoi, dans un but de comparaison des résultats de cinétiques rédox obtenus jusqu'à présent, nous avons choisi de représenter en fonction de Tg/T, les diffusivités rédox de la composition de base de notre étude NS2F5 qui présente le plus fort taux de Na_2O et qui est par conséquent la moins polymérisée, avec celles des borosilicates et aluminosilicates les plus polymérisées, respectivement NBF67.18.5 et NAF67.18.5. Cette comparaison est aussi réalisée avec les diffusivités rédox des compositions Pyrox et PyrNa de l'étude de Magnien et al. [2008]. La représentation des diffusivités rédox en fonction de Tg/T permet d'appréhender l'effet de la viscosité mais surtout de la fragilité des silicates fondus [Angell, 1991] sur les cinétiques rédox. Ces différentes diffusivités rédox sont représentées dans la **figure 5.3.**

La classification de Angell distingue les liquides forts des liquides fragiles. Dans ce concept, les liquides forts diffèrent des liquides fragiles par la faible déviation de leur courbe de viscosité par rapport à une variation de type arrhenienne.

Les compositions chimiques, le rapport NBO/T et la température de transition vitreuse des compositions de l'étude de Magnien et al. [Magnien, 2005; Magnien et al., 2004, 2006, 2008] sont rappelées dans le **tableau 5.2.**

***Tableau 5.2** : Compositions chimiques, rapport NBO/T et température de transition vitreuse des compositions de l'étude de Magnien [2005] et Magnien et al. [2008]*

	Pyrox	**PyrNa**
Composition (mol %)	50 SiO_2-10FeO- 20CaO -20 MgO	50 SiO_2-10FeO -17.5CaO-17.5MgO-5Na_2O
Tg (K)	944	890
NBO/T	2	<2

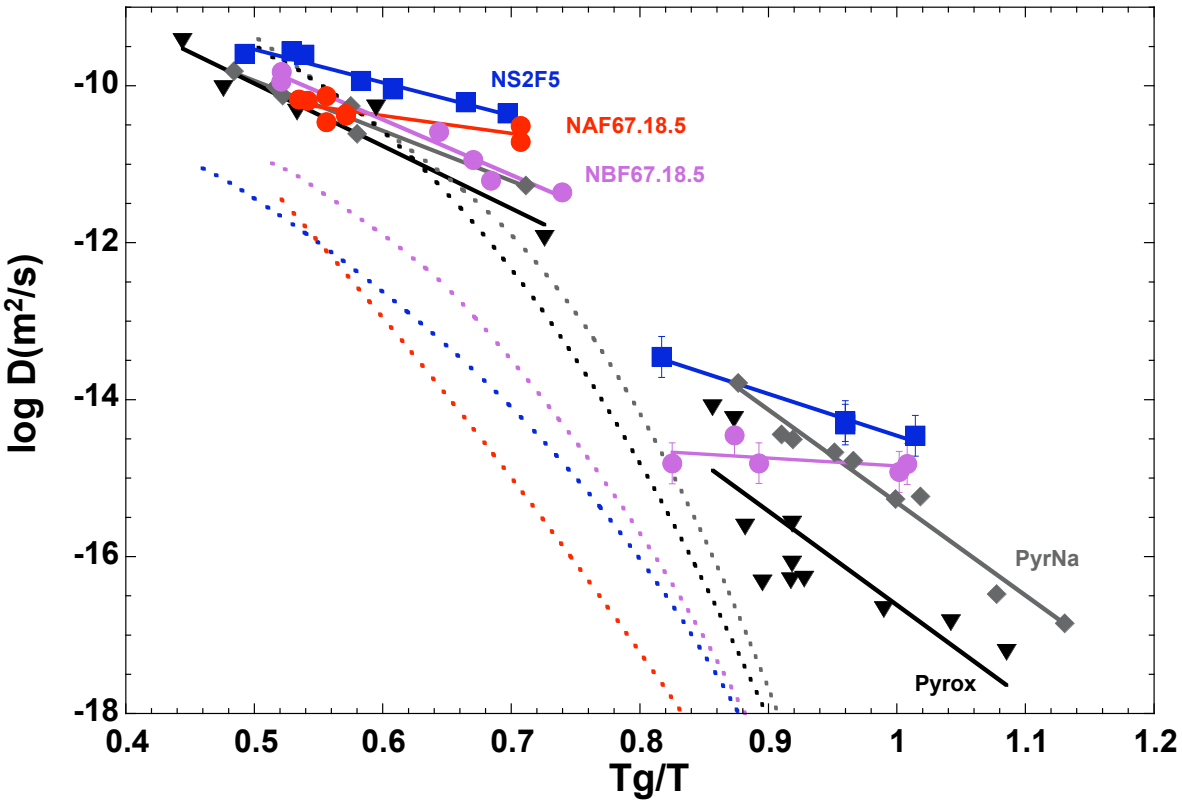


Figure 5.3 *: Diffusivités rédox (droites pleines) et diffusivités de l'oxygène ionique déterminées par les mesures de viscosité (courbes pointillées) des compositions NS2F5 (bleu), NBF67.18.5 (violet), NAF67.18.5 (rouge), Pyrox (noir) et PyrNa (gris) en fonction de Tg/T (K)*

Alors que les diffusivités rédox à haute température tendent à converger, nous observons que les diffusivités de l'oxygène déterminées à partir des mesures de viscosité possèdent plusieurs ordres de grandeur de différence. Notamment, il pourrait paraître étonnant que les diffusivités de l'oxygène ionique de la composition NBF67.18.5 soient supérieures à celle de la composition NS2F5. En réalité, à haute température, les viscosités de ces deux produits sont quasiment identiques alors qu'à basse température, la viscosité de la composition riche en bore, NBF67.18.5, est supérieure d'une dizaine d'ordre de grandeur à celle de NS2F5. En d'autres termes, le liquide NS2F5 est alors plus fragile que NBF67.18.5 selon la classification de Angell [1991]. Cette différence de viscosité à basse température explique que nous observons une différence à haute température entre les diffusions de l'oxygène ionique de NS2F5 et NBF67.18.5 lorsque nous reportons les diffusivités en fonction de Tg/T.

Les différences entre les diffusivités rédox et les diffusivités de l'oxygène ionique observées dans la **figure 5.3** sont discutées dans les deux paragraphes suivants, en fonction des deux gammes de températures étudiées (près du liquidus et près de Tg).

a) À haute température

Nous remarquons dans la figure 5.3 que les diffusivités rédox de toutes les compositions sauf NS2F5 convergent aux plus hautes températures. Cependant, les diffusivités rédox de la composition NAF67.18.5 s'écartent de celles des Pyrox, PyrNa et NBF67.18.5 quand la température diminue. Ceci est dû à la différence de pente entre les diffusivités rédox de la composition NAF67.18.5 d'une part et Pyrox, PyrNa et NBF67.18.5 d'autre part. Les énergies d'activation rendent compte de ces différences de pente. Elles sont respectivement de 145, 107 et 103 $kJ.mol^{-1}$ pour Pyrox, PyrNa [Magnien, 2005] et NBF67.18.5 alors qu'elle est de 52 $kJ.mol^{-1}$ pour NAF67.18.5. Les réactions rédox des compositions Pyrox, PyrNa et NBF67.18.5 impliquent donc un mécanisme demandant plus d'énergie que celle de la composition NAF67.18.5.

Pour les compositions Pyrox et PyrNa, les diffusivités rédox et de l'oxygène ionique étant pratiquement confondues, le mécanisme gouvernant les cinétiques rédox le plus probable est la diffusivité de l'oxygène.

Par ailleurs, nous retrouvons la dépendance des diffusivités rédox avec le taux de sodium. Plus celui-ci est grand, plus les diffusivités rédox à haute température sont importantes. Il existe toujours une différence au maximum de deux ordres de grandeur entre les compositions à taux d'alcalins extrême. Par exemple, la composition Pyrox est dépourvue de sodium et présente les diffusivités rédox les plus basses alors que la composition NS2F5, la plus riche en sodium, possède les diffusivités rédox les plus importantes.

Par ailleurs, plus le taux de sodium est important, plus l'écart entre les diffusivités rédox et celles de l'oxygène ionique est important. Il est d'environ 2 ordres de grandeur pour la composition NS2F5 alors qu'il n'est que d'un ordre de grandeur pour les compositions NBF67.18.5 et NAF67.18.5. Cet écart entre les diffusivités rédox et les diffusivités de l'oxygène ionique pourrait indiquer que la diffusion de l'oxygène ionique n'est pas l'unique mécanisme limitant les cinétiques d'oxydoréduction.

Dans la **figure 5.3**, nous remarquons qu'il subsiste toujours une différence entre les diffusivités rédox des compositions NBF67.18.5 et NAF67.18.5. Cette différence est moindre qu'entre les diffusivités de l'oxygène ionique pour ces compositions, mais surtout, elle est inversée. Alors que les diffusivités de l'oxygène ionique de la composition NBF67.18.5 sont supérieures à celle de la composition NAF67.18.5, nous observons l'inverse pour les diffusivités rédox. Il est alors difficile de faire le lien entre diffusivités rédox et de diffusion de l'oxygène ionique pour ces compositions.

Les diffusivités rédox de la composition NS2F5 sont les plus éloignées des autres diffusivités rédox à haute température. L'effet de la viscosité des compositions ne peut être mis en cause ici du fait de la représentation en fonction de Tg/T. C'est la forte teneur en modificateurs de réseau qui est alors responsable des diffusivités rédox plus élevées.

Ces observations confirment que, pour une série de composition donnée, il peut être pertinent de comparer les cinétiques rédox en fonction du rapport NBO/T. Plus le taux de sodium est important, plus le rapport NBO/T l'est, et nous assistons à une augmentation des diffusivités rédox.

Les différentes considérations exposées au cours de ce paragraphe confirment l'influence des alcalins sur les cinétiques rédox à haute température. Soit le sodium participe au transport de charge, soit il modifie le rapport formateurs/modificateurs de réseau en favorisant la diffusion de l'oxygène donc en augmentant la vitesse des cinétiques rédox.

b) À basse température

À basse température, la représentation des diffusivités rédox en fonction de Tg/T (**Fig. 5.3**) montre que la viscosité n'est pas un paramètre déterminant pour l'étude des cinétiques rédox. En effet, il subsiste toujours un écart entre les diffusivités rédox et celles de l'oxygène ionique en fonction de la composition.

Nous avons vu dans les chapitres précédents que les diffusivités rédox à basse température étaient plus élevées que les diffusivités de l'oxygène ionique. Magnien et al. [2008] montrent que les diffusivités rédox des compositions Pyrox et PyrNa sont situées dans la gamme des diffusivités des cations divalents de la littérature (voir chapitre 1 pour une description plus détaillée). Dans notre cas, nous avons montré que les mécanismes rédox étaient gouvernés par la diffusion des cations modificateurs de réseau (Na^+ et Fe^{2+}). Le fait que les diffusivités rédox ne dépendent pas de la viscosité est donc en accord avec les résultats de Gruener et al. [2001]. En effet, la mobilité du réseau (D_{O2-}) et la diffusion des cations modificateurs de réseau sont fortement découplées près de Tg. La mobilité de l'oxygène ionique est liée au réseau [Reid et al., 2001] alors que la migration des cations modificateurs de réseau l'est beaucoup moins.

De plus, à basse température, nous retrouvons l'effet de l'ajout d'alcalin sur les diffusivités rédox. Dans leur étude, Magnien et al. [2008] montrent que les diffusivités rédox à basse température augmentent lorsque la composition est enrichie en sodium puis en lithium.

Pour les alumino-borosilicates étudiés dans ce mémoire, plus la teneur en sodium est forte, plus les diffusivités rédox sont élevées. Cela rejoint le fait que les diffusivités des alcalins dans les silicates fondus augmentent avec le taux d'alcalins [Jambon, 1982; Henderson et al., 1985]. Par conséquent, notre étude montre que, près de Tg, les vitesses de cinétique rédox dépendent essentiellement du taux de modificateurs de réseau présent dans le silicate fondu

Ces conclusions permettent d'avoir des ordres de grandeur de mise en équilibre de l'état rédox pour l'industrie verrière et notamment pour la vitrification des déchets nucléaires. La large gamme de composition couverte par cette étude et celles de Magnien et al. [2004, 2006, 2008] permet d'utiliser les conclusions établies jusqu'à présent pour caractériser l'évolution de l'état rédox d'un bain de verre fondu, par exemple de type R7/T7, à l'échelle technologique. À l'heure d'aujourd'hui, des modèles prédictifs sont en cours de développement pour aider à la mise en

place de méthodes de contrôle du rédox sur les propriétés de vitrification des produits de fission. Ces modèles utilisent les données thermodynamiques disponibles dans la littérature sur les équilibres rédox. Le travail réalisé jusqu'à présent sur les mécanismes de mise en équilibre rédox pour des systèmes simples permet de faire progresser la définition de méthodes de contrôle du rédox au cours des procédés industriels de vitrification.

5.2 Vers des systèmes naturels plus complexes

Les silicates liquides constituent les magmas qui jouent un rôle primordial dans la dynamique et l'histoire géologique de la Terre. Dans le chapitre 1, nous avons mentionné quelques propriétés des silicates fondus affectées par le taux de fer et son état rédox. Parmi celles-ci, la viscosité et la cristallisation sont d'une grande importance puisque par exemple, la première présente une variabilité spectaculaire qui s'exprime par le contraste entre les paisibles éruptions volcaniques hawaïennes et une terrifiante éruption péléenne. En général, un ajout de fer aux silicates fondus entraîne une diminution de la viscosité (chapitre 1). En outre, chaque état d'oxydation du fer lui confère des positions structurales et des propriétés physicochimiques différentes. Ainsi, une oxydation aurait tendance à provoquer une polymérisation du réseau et à augmenter la viscosité (chapitre 1).

De plus, une importante littérature est consacrée aux réactions rédox dans le manteau (voir Fudali [1965], Wood et Virgo [1989], Wood et al. [1990], Frost et McCammon [2008]). Par exemple, les conditions rédox sont fondamentales car elle déterminent la spéciation du carbone (CO_2, carbonate, graphite, diamant). Dans le manteau, l'état rédox est principalement déterminé par le fer via les échanges Fe^{2+} et Fe^{3+}.

Par ailleurs, la concentration et l'état redox du fer ont une influence importante sur la cristallisation des liquides aluminosilicatés : la présence de Fe^{2+} provoque une cristallisation plus rapide et plus importante que celle de Fe^{3+} (chapitre 1).

Des questions se posent alors :

- quels sont les temps caractéristiques de changement d'état rédox au cours de la remontée du magma vers la surface, ou durant les processus éruptifs ?
- quelle est l'influence de la température et des différents types de compositions chimiques des laves sur les mécanismes d'oxydoréduction ?

L'étude des cinétiques et mécanismes rédox est une première approche pour tenter de répondre à ces questions. C'est pourquoi dans cette partie, nous comparerons les résultats de notre étude et de celle de Magnien et al. [2008] avec les diffusivités rédox obtenues sur des systèmes naturels plus complexes. Nous montrons que les conclusions effectuées jusqu'à présent

permettent de décrire les mécanismes gouvernant les réactions d'oxydoréduction dans les silicates de compositions plus complexes.

5.2.1 Description des compositions

Nous avons ainsi étudié un basalte alcalin, une phonolite et une komatiite. Les compositions chimiques de ces laves sont données dans le **tableau 2.4** du chapitre 2. Ces compositions ont été choisies pour leur caractère différent afin de voir les effets de compositions sur les cinétiques et mécanismes rédox en température.

Le basalte alcalin provient de l'éruption, il y a 30000 ans avant J-C du Puy de Lemptégy dans la Chaîne des Puy, Massif Central. L'édification du Puy de Lemptégy a commencé par une accumulation de scories basaltiques provenant de diverses cheminées alignées sur une fissure. Ensuite des cendres et lapilli basaltiques provenant du Puy des Gouttes ont recouvert les scories basaltiques, suivi d'un épisode trachy-andésitique du Puy de Lemptégy, puis des cendres du Puy de Cômes (16000 ans) et des nuées du Puy Chopine (9000 ans) sont venues terminer l'édifice. Nous avons eu l'occasion d'échantillonner les roches basaltiques issues de l'éruption fissurale, qui ont constitué nos échantillons. La **figure 5.4a** présente ce qu'il reste du Puy de Lemptegy à l'heure actuelle. En effet, une exploitation de pouzzolanes l'a fait disparaître.

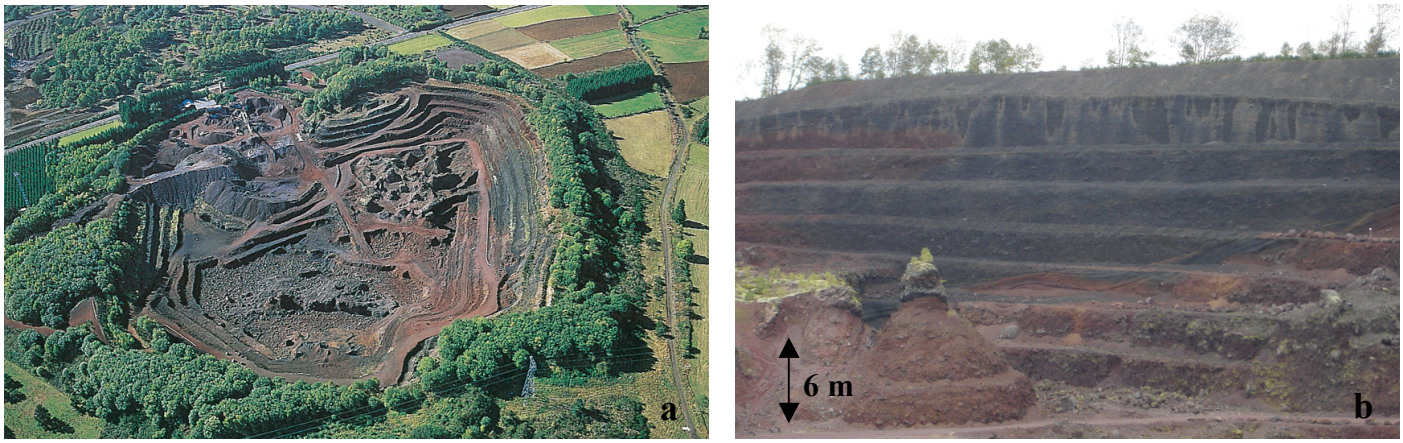


Figure 5.4 : *Puy de Lemptegy (a) photo aérienne [www.volcan-lemptegy.fr], (b) vestiges de la carrière d'exploitation de pouzzolanes.*

Nous observons clairement sur les **figures 5.4a,b**, la différence de couleur qui est liée à la différence d'état rédox du fer dans le basalte. En noir, le basalte est réduit, en rouge le basalte est oxydé.

La komatiite provient de l'Abitibi Greenstone Belt, Canada. Elle nous a été donnée par Etienne Dinel, de l'Université de Toronto. Cependant, nous nous sommes rendus en mai 2009 sur l'affleurement (**Fig. 5.5**) de Schumacher, situé à Timmins en Ontario, d'où provient la komatiite étudiée. Les roches archéennes de la région de Timmins sont une partie de la Wawa-

Abitibi Subprovince [Jackson et Fyon, 1994]. À l'intérieur de cette province se trouvent des roches volcaniques supracrustales, comme les komatiites, et des roches qui ont subi des transformations métamorphiques à faciès d'amphibole à schiste vert (d'où le nom de l'Abitibi Green Stone Belt).

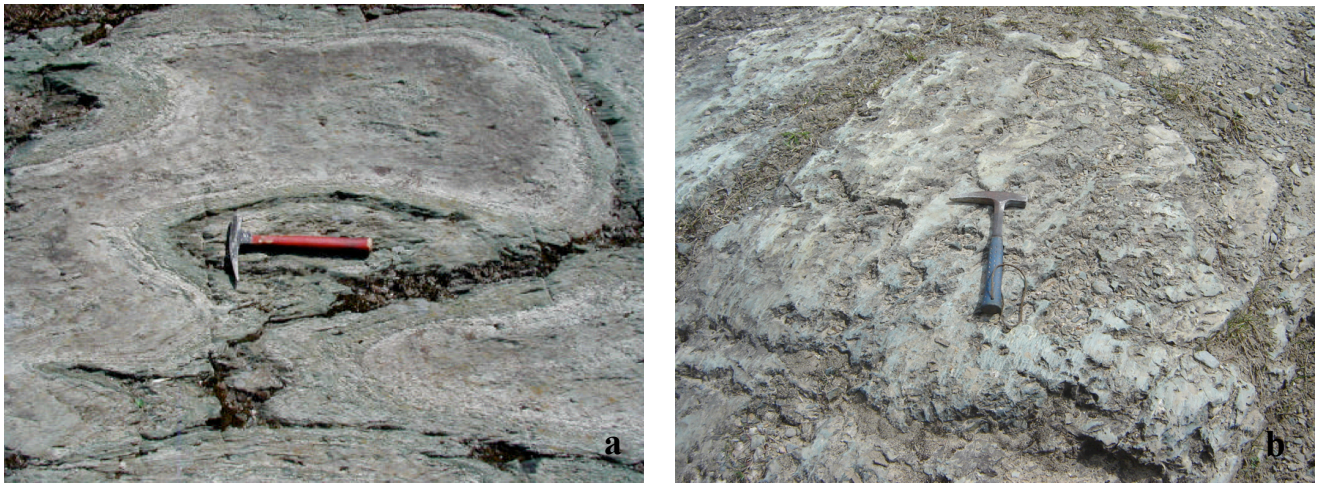


Figure 5.5 : *Affleurement de Schumacher, Timmins, Ontario* ***(a)*** *écoulement variolaire de roches ultramafique, (**b**) komatiite*

La phonolite provient du volcan Ol Doinyo Lengai, Tanzania. Elle nous a été donnée par Donald Dingwell de l'Université de Munich.

5.2.2 Caractéristiques des compositions

Ces compositions présentent des rapports NBO/T différents (**tableau 5.3**), donc des degrés de polymérisation différents. Cela nous permet de voir l'influence de la polymérisation du réseau sur les cinétiques d'oxydoréduction. Elles ont aussi été choisies parce que le basalte et la phonolite se distinguent de la komatiite dont la composition chimique ne contient pas d'alcalins.

Tableau 5.3 *: Rapport NBO/T des compositions naturelles calculeés d'après le protocole décrit en Annexe 6.*

	Komatiite	Basalte	Phonolite
NBO/T	1.70	0.83	0.22

Les rapports NBO/T sont en accord avec ceux déterminés par Mysen [1987].

La **figure 5.6** présente les variations théoriques de leur état rédox à l'air, calculées à partir du modèle de Kress et Carmichael [1988, 1991].

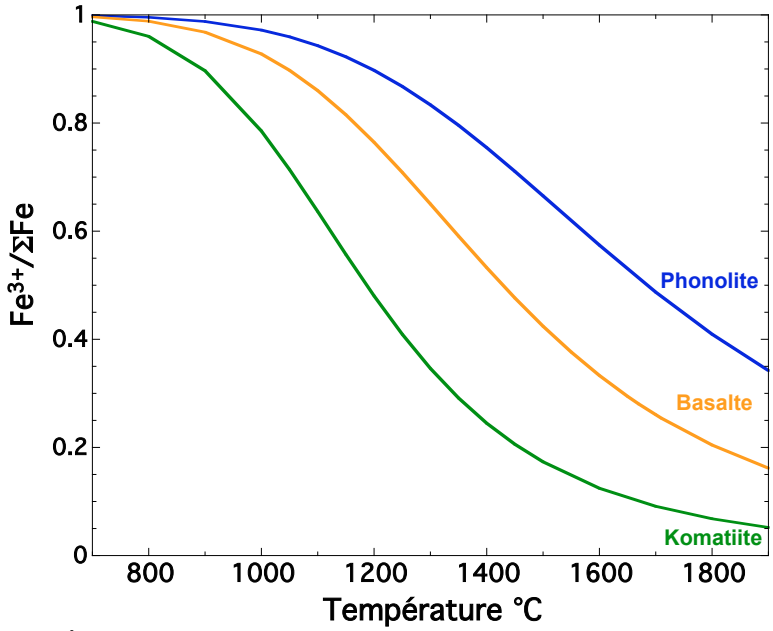


Figure 5.6 *: Évolution théorique du rapport rédox des compositions komatiite, basalte et phonolite*

Nous observons sur la **figure 5.6** que les variations du rapport rédox en fonction de la température sont différentes d'une composition à l'autre. Par exemple, la komatiite présente la plus forte diminution du rapport rédox en fonction de la température.

Les variations du rédox en température nous ont permis de déterminer les cinétiques d'oxydoréduction du fer et d'obtenir les coefficients de diffusivités rédox associés.

5.2.3 Suivi cinétique de l'état rédox

Les expériences de suivi cinétique de l'état rédox ont été réalisées sur la ligne ODE du synchrotron SOLEIL. Les expériences réalisées sont résumées dans le **tableau 2.7** du chapitre 2. Les variations des contributions Fe^{2+} et Fe^{3+} des prépics des spectres XANES (**Fig. 5.7**), nous ont permis, d'après les protocoles décrits dans les chapitres précédents, de déterminer les cinétiques d'évolution de rapport rédox. Les spectres XANES et les courbes de cinétiques de l'évolution de l'état rédox se trouvent en Annexe 10.

La cristallisation du basalte et de la komatiite nous a empêché d'obtenir des résultats cinétiques exploitables pour ces compositions à basse température.

Toujours en suivant un protocole similaire à celui décrit dans les chapitres précédents, nous avons pu déterminer les temps caractéristiques des réactions d'oxydoréduction à partir de l'évolution de l'état rédox au cours du temps, puis les diffusivités rédox. Ce sont elles que nous allons maintenant discuter.

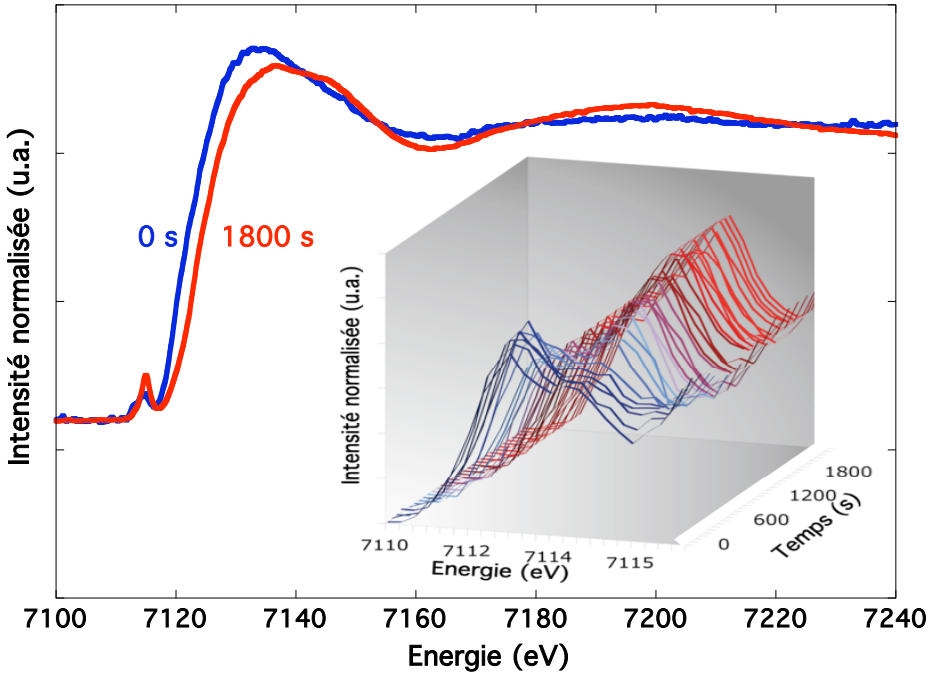


Figure 5.7 *: Spectres XANES au seuil K du fer du basalte pendant une cinétique d'oxydation entre 1940 et 1270 K, dans l'insert : évolution des prépics des spectres XANES au cours du temps*

5.2.4 Diffusivités rédox

a) Comparaison avec les données de la littérature

La **figure 5.8** présente les diffusivités rédox à haute et basse température des compositions naturelles (komatiite, basalte, phonolite), des compositions NS2F5, NBF67.18.5 et NAF67.18.5. ainsi que de la diffusivité de différentes espèces dans des silicates fondus de différentes compositions (voir légende).

À basse température, les diffusivités rédox de la phonolite sont du même ordre de grandeur que celles de NBF67.18.5 et PyrNa. Ces valeurs sont caractéristiques de cinétiques gouvernées par un mécanisme rédox impliquant les cations modificateurs de réseau. Cela est confirmé par le fait que les diffusivités rédox à basse température de la phonolite sont confondues avec les diffusivités des cations modificateurs (Ca^{2+}, Fe^{2+}) dans différentes compositions de silicates, mais aussi avec les diffusivités rédox de la composition PyrNa de l'étude de Magnien et al. [2008].

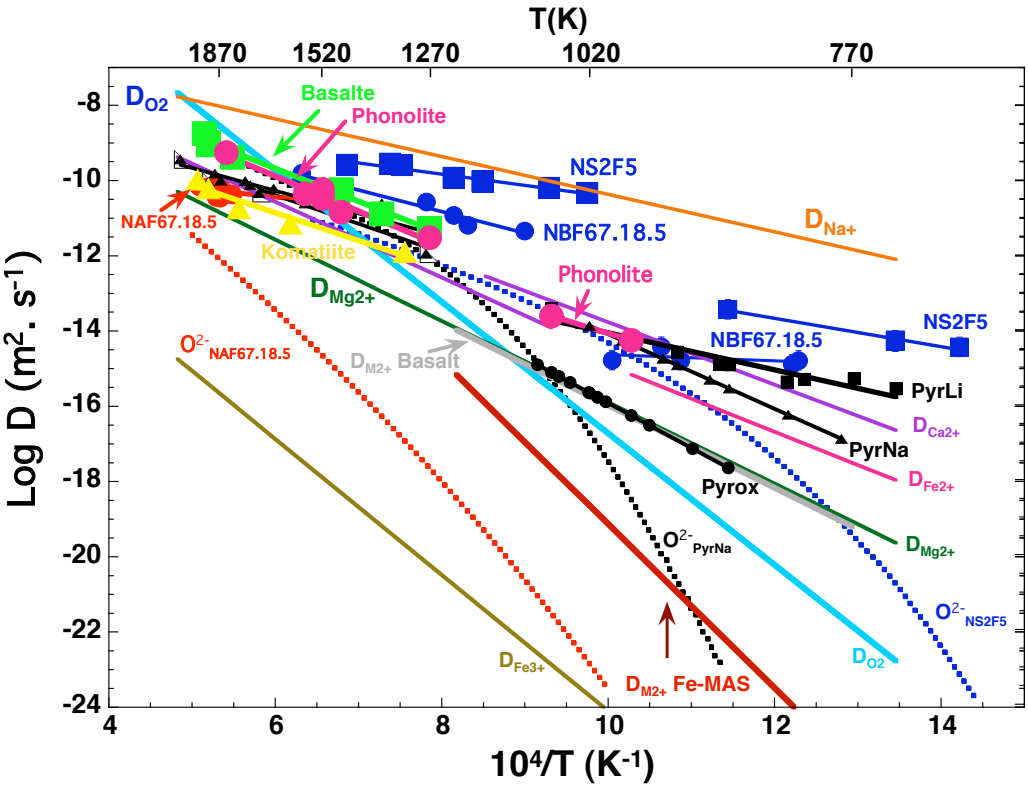


***Figure 5.8**: Diffusivités rédox des compositions komatiite (triangles jaunes), phonolite (ronds violets), basalte (carrés verts), NS2F5 (carrés rouges), NBF67.18.5 (ronds bleus), NAF67.18.5 (ronds rouges) et Pyrox (ronds noirs), PyrNa (triangles noirs) et PyrLi (carrés noirs) de Magnien et al. [2008]. Sources bibliographiques des données de diffusivités [Magnien et al., 2008] : D_{O2} Semkow et Haskin [1985] pour une composition de diopside ; D_{Ca2+} et D_{Mg2+} : Jambon et Semet [1978] ; Roselieb et Jambon [2002] pour des compositions d'albite et de jadéite ; D_{Na+} : Jambon et Carron [1976] pour une composition d'obsidienne ; D_{Fe} : Koehler et Frischat [1978] pour une composition Na_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2 et Henderson et al. [1985] pour des aluminosilicates ; D_{M2+} : Cooper et al. [1996] et Cook et al. [1990] pour un basalte et une composition Fe-MAS (MgO-Al_2O_3-SiO_2).*

Du fait du découplage des flux ioniques, le produit de la concentration par la diffusivité des cations modificateurs de réseau est supérieur à celui des espèces oxygène. La présence d'alcalin augmente les diffusivités rédox comme il est observé pour la diffusion des alcalins dans les silicates :

- les diffusivités rédox augmentent comme la diffusion des alcalins augmente avec la diminution de la charge et de la taille de l'alcalin. Cet effet est visible en fonction des diffusivités rédox de la composition Pyrox enrichie en sodium en lithium (resp. PyrNa et PyrLi) de l'étude de Magnien et al. [2008],
- les diffusivités rédox augmentent avec l'augmentation du taux d'alcalins. Les compositions NS2F5 et NBF67.18.5 témoignent de cet effet.

Les conclusions établies jusqu'à présent pour les études cinétiques du rédox permettent de dire qu'à basse température la diffusion des cations modificateurs de réseau est l'étape limitante des réactions d'oxydoréduction des silicates fondus naturels.

À haute température, toutes les diffusivités tendent à converger, il est alors plus difficile de distinguer les effets de compositions. C'est pourquoi, nous détaillons l'analyse des résultats à haute température par une comparaison entre les différentes diffusivités rédox décrites dans ce mémoire puis par une comparaison des diffusivités rédox des produits naturels avec les diffusivités de différentes espèces au sein des silicates fondus issues de la littérature.

b) Comparaison des diffusivités rédox en fonction de la composition à haute température

La **figure 5.9** montre les diffusivités rédox des compositions komatiite, basalte et phonolite avec celles des compositions NS2F5, NBF67.18.5 NAF67.18.5 et PyrNa présentées ci-avant.

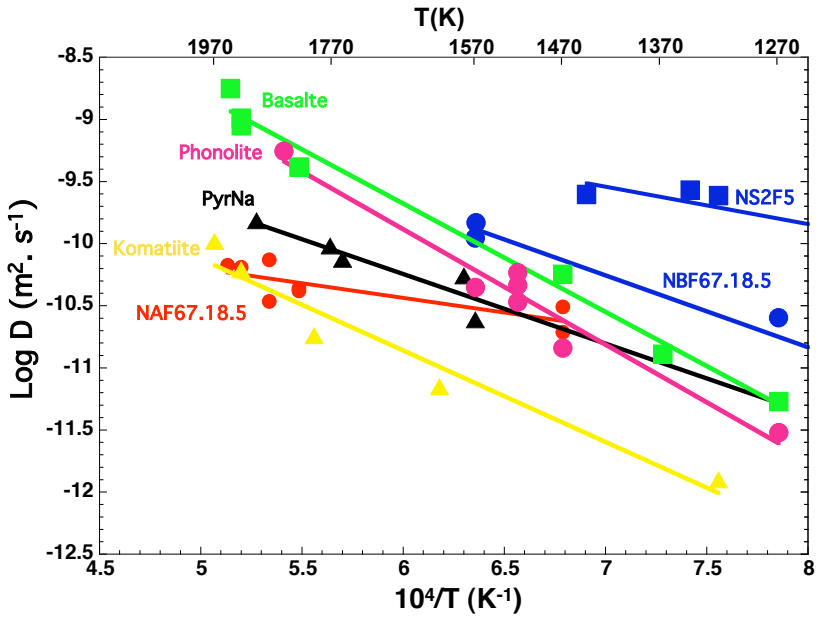


***Figure 5.9** : Diffusivités rédox des compositions basalte, phonolite, komatiite, PyrNa [Magnien, 2005], NS2F5, NBF67.18.5 et NAF67.18.5.*

Les compositions de la **figure 5.9** possèdent toutes un rapport NBO/T différent. Cependant, aucune corrélation entre le rapport NBO/T et les diffusivités rédox ne peut être envisagé ici pour les raisons suivantes :

- les compositions de rapports NBO/T fortement différents (PyrNa = 2, basalte = 0.83, NBF67.18.5 = 0.31 et phonolite = 0.22) possèdent des diffusivités rédox assez voisines.
- les diffusivités rédox de la komatiite de rapport NBO/T égal à 1.7 sont inférieures à celles de la composition PyrNa de rapport NBO/T égal à environ 2.

Il semble alors qu'il soit uniquement possible de comparer en fonction du rapport NBO/T les diffusivités rédox pour les compositions d'une même famille (chapitre 3 et 4).

Par ailleurs, la **figure 5.9** montre que plus la composition est riche en alcalin plus les diffusivités rédox augmentent :

Komatiite < PyrNa < Basalte < NBF67.18.5 < NS2F5

Précisons toutefois que ce n'est pas vérifié entre le basalte et la phonolite. En effet, la phonolite présente un taux d'alcalins supérieur à celui du basalte (respectivement en % massiques 14,4 et 8) mais des diffusivités rédox plus faibles. Ceci est peut-être dû à la polymérisation plus grande de la phonolite que du basalte (voir **tableau 5.3**, rapport NBO/T).

Les diffusivités rédox à haute température des compositions naturelles suivent une loi d'Arrhenius. Les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation sont répertoriés dans le **tableau 5.4**.

Tableau 5.4 *: paramètres Arrhéniens des diffusivités rédox des compositions naturelles*

Compositions	**T (K)**	**D_0 ($m^2.s^{-1}$)**	**Ea ($kJ.mol^{-1}$)**
Komatiite	1323-1973	$1.03\ 10^{-2}$	302 (±27)
Basalte	1273-1943	$6.53\ 10^{-4}$	216 (±19)
Phonolite	1273-1848	$1.07\ 10^{-4}$	194 (±12)

Nous constatons que les énergies d'activation diminuent d'autant plus que la composition est riche en alcalins et en SiO_2. Une hypothèse serait de relier la diminution de l'énergie d'activation à l'augmentation du taux de sodium comme nous l'avons fait dans les chapitres précédents pour des compositions à taux de SiO_2 constant : l'énergie d'activation diminuant, le mécanisme diffusionel qui gouverne les réactions rédox est donc facilité par l'augmentation du taux total d'alcalins.

c) Comparaison des diffusivités rédox avec les diffusivités des différentes espèces dans le silicate fondu

Dans les **figures 5.10**, nous comparons les diffusivités rédox des basaltes, phonolite et komatiite avec :

- les diffusivités de l'oxygène pour les compositions (a) $23CaO\text{-}7MgO\text{-}22Al_20_3\text{-}48SiO_2$ [Dunn, 1982], (b) $24CaO\text{-}11MgO\text{-}15Al_20_3\text{-}50SiO_2$ [Dunn, 1982], (c) $20Na_2O\text{-}80SiO_2$ [Oishi et al., 1975], (d) $16Na_2O\text{-}12CaO\text{-}72SiO_2$ [Terai et Oishi, 1977], (e) Basalte Galapagos [Canil et Muhlenbachs, 1990], (f) Andesite [Wendlant, 1980], (g) Basalte Tholeite Kilauea [Dunn, 1983] et (h) Basalte Goose Island [Wendlant, 1991].
- la diffusivité de l'oxygène moléculaire D_{O2} : Semkow et Haskin [1985] pour une composition de diopside,
- les diffusivités du sodium dans des compositions : Na-1 : Basalte, Na-2 : Andesite, Na-3 : Pichstone, Na-4 : Pantellerite [Henderson et al., 1985] et Na-5 : Obsidienne [Jambon et Carron, 1976].

- les diffusivités du calcium et du magnésium D_{Ca2+} et D_{Mg2+} : Jambon et Semet [1978] ; Roselieb et Jambon [2002] pour des compositions d'albite et de jadeite.

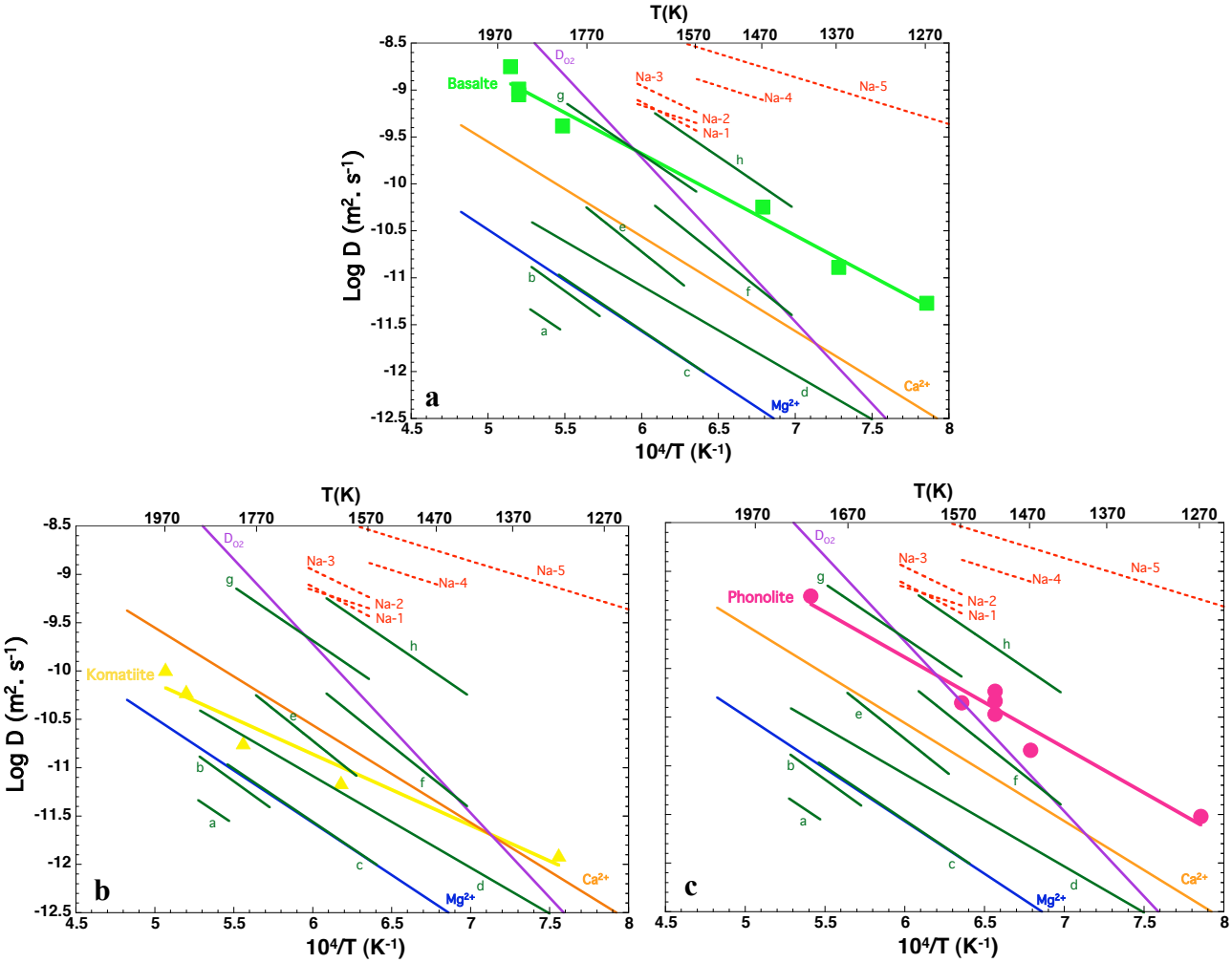


***Figure 5.10**: Diffusivités rédox du basalte (**a**), de la komatiite (**b**) et de la phonolite (**c**) avec les diffusivités des différentes espèces détaillées dans le texte.*

Nous retrouvons dans les **figures 5.10a-c** la dispersion des données de diffusion de l'oxygène expliquée au chapitre 1. Nous observons aussi que la diffusion du sodium dépend du taux de sodium présent dans la composition. Plus la composition est riche en sodium (composition Na-1 à Na-5) plus la diffusion du sodium est rapide [Jambon, 1982 ; Henderson et al., 1985].

Dans les **figures 5.10**, les diffusivités rédox des différentes compositions naturelles sont soit confondues avec les diffusivités de l'oxygène, soit encadrées par les diffusivités de l'oxygène et des cations modificateurs (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}) dans les différentes compositions de silicates. À haute température, toutes les diffusivités tendant à converger, il est donc difficile de déterminer pour ces compositions naturelles quel est le mécanisme de diffusion gouvernant les cinétiques rédox.

Dans la **figure 5.10a**, les données de diffusion de l'oxygène des compositions " e " (Basalte Galapagos [Canil et Muhlenbachs, 1990]), " g " (Basalte Tholeite Kilauea [Dunn,

1983]) et " h " (Basalte Goose Island [Wendlant, 1991]) et de la diffusion de l'oxygène moléculaire (D_{O2} : Semkow et Haskin [1985] pour une composition de diopside) encadrent les diffusivités rédox du basalte. Dans la **figure 5.10b**, bien que les compositions " a " (23CaO-7MgO-22Al_20_3-48SiO_2 [Dunn, 1982] et " b " (24CaO-11MgO-15Al_2O_3-50SiO_2 [Dunn, 1982]) soient proches de celle de la komatiite, les données de diffusion de l'oxygène pour ces compositions sont situées au-dessous des diffusivités rédox de la komatiite. Toutefois, les diffusivités rédox de la komatiite sont comprises dans la gamme de diffusivités de l'oxygène des différentes compositions de silicate. De plus, les diffusivités rédox de la komatiite sont encadrées par les diffusivités de Mg^{2+} et Ca^{2+} dans des compositions d'albite et de jadeite. Dans la **figure 5.10c**, les diffusivités rédox de la phonolite sont encadrées par les diffusivités de l'oxygène dans des compositions basaltiques (" e " Basalte Galapagos [Canil et Muhlenbachs, 1990], " g " Basalte Tholeite Kilauea [Dunn, 1983] et " h " Basalte Goose Island [Wendlant, 1991]) et de l'oxygène moléculaire (D_{O2} Semkow et Haskin [1985] pour une composition de diopside). Elles sont aussi proches des diffusivités du sodium dans différentes compositions de silicates.

Les résultats obtenus pour des compositions naturelles peuvent être expliqués grâce aux conclusions établies aux chapitres précédents. Les réactions rédox à haute température sont gouvernées par la diffusion de l'oxygène qui peut elle-même être influencé par le type et le taux de cations modificateurs de réseau. Le premier effet des cations modificateurs de réseau est de diminuer le rapport formateurs/modificateurs de réseau et donc la diffusion de l'oxygène [Dunn, 1982]. Le deuxième effet est une hypothétique participation des cations modificateurs au transport de charges.

5.2.6 Perspectives géochimiques

L'histoire des planètes telluriques a été marquée par des réactions cinétiques et diffusives, notamment des réactions d'oxydoréduction du fer, lors de la formation du noyau. Or les mécanismes et les cinétiques des processus diffusifs sont encore mal connus dans les silicates liquides. La réduction en fer métal d'une partie du fer oxydé lors de la formation du noyau représente une grande question liée aux propriétés physico-chimiques de l'océan magmatique primordial à résoudre. En outre, la composition chimique pertinente pour l'étude de l'océan magmatique est défini par la composition moyenne du manteau, en pourcentages massiques, 46 % SiO_2, 38 % MgO, 8 % FeO, 4% Al_2O_2, 3 % CaO [Allègre et al., 1995]. Cette composition peut en première approximation se réduire à une partie du système SiO_2-FeO-MgO, pour lesquelles les mécanismes d'oxydoréduction en température ne sont pas encore maîtrisés, ni en température, ni en pression. La réaction procède-t-elle par diffusion d'oxygène moléculaire ou anionique ou par diffusion des cations modificateurs de réseau et de trous électroniques ? L'étude des réactions et des mécanismes rédox pourrait donc contribuer à la compréhension plus globale des processus de différenciation ayant marqué l'histoire de la Terre.

5.3 Conclusions générales et perspectives

Nous avons étudié les cinétiques et les mécanismes d'oxydoréduction du fer dans des borosilicates et des aluminosilicates d'alcalins fondus. L'état rédox d'équilibre est fixé par la thermodynamique, plus particulièrement par la température, la fugacité en oxygène et l'activité en ions oxygène du silicate fondu qui dépend elle-même de la composition. La vitesse des réactions rédox et leurs étapes limitantes sont, quant à elles, gouvernées par trois mécanismes différents : la diffusion d'oxygène ionique, la diffusion d'oxygène moléculaire, et la diffusion des cations modificateurs de réseau. Jusqu'à présent les études cinétiques du rédox n'avait concerné que des compositions simples de silicates. Nous avons affiné la connaissance des mécanismes rédox en étudiant des compositions de silicate contenant du bore et de l'aluminium, en fonction de la substitution de ces derniers avec le sodium. Nous avons notamment mis en évidence le rôle joué par la polymérisation du réseau sur les cinétiques rédox.

La première étape de ce travail a été de caractériser la viscosité et la structure des alumino-borosilicates fondus et vitreux étudiés. Les mesures de viscosité ont permis de montrer l'influence de la substitution bore-sodium ou aluminium-sodium sur la polymérisation des liquides. L'étude structurale des borosilicates de sodium et fer par spectroscopie XANES au seuil K du bore et par spectroscopies Mössbauer et Raman a révélé une réorganisation structurale du réseau vitreux lors du changement d'état rédox. Cette réorganisation est la conséquence de la compétition entre les tétraèdres de B^{3+} et Fe^{3+} pour être compensés en charge par Na^{+} ; compétition qui semble remportée par Fe^{3+} [Cochain et al., in prep].

La deuxième étape a été de valider l'emploi des techniques expérimentales de suivi cinétique de l'état rédox du fer. Les spectroscopies Raman et XANES déjà utilisées pour le suivi *in situ* en température des cinétiques rédox [Magnien et al., 2008], ont fait l'objet d'une attention particulière. La spectroscopie Raman s'avère être un outil pratique et rapide de caractérisation du rapport rédox. Cependant nous avons montré que son emploi nécessite un étalonnage propre à chaque série de composition. Quant à la spectroscopie XANES au seuil K du fer, nous avons développé et affiné sa calibration, ce qui nous a permis de déterminer simultanément et de façon précise les changements de rapports rédox et de la coordinence du fer en fonction du temps et de la température.

À la lumière des résultats obtenus sur des alumino-borosilicates fondus au cours de ce travail et des résultats de la littérature sur les cinétiques rédox dans les silicates d'alcalino-terreux fondus [Magnien et al., 2008], il est désormais possible, comme nous l'avons montré

dans le dernier chapitre, d'appréhender les cinétiques et mécanismes rédox dans des compositions plus complexes d'intérêt nucléaire [Cochain et al., 2009] ou géochimique.

Les premières études des réactions rédox évoquant un mécanisme impliquant des espèces autres que l'oxygène ont mis en évidence que l'oxydation du cuivre ou du fer dans des aluminosilicates ou silicates sodiques impliquait la diffusion de sodium vers la surface du silicate fondu [Barton et de Billy, 1980; Barton et al., 1992]. Dans les études récentes, la diffusion des cations divalents avait été observée et proposée comme mécanisme limitant les réactions rédox près de Tg [Cook et Cooper, 1990; 2000; Cooper et al., 1996 ; Magnien et al., 2008]. Nos travaux montrent qu'en l'absence d'alcalino-terreux, les diffusions du sodium et du fer sont les processus limitants les cinétiques rédox aux températures proches de Tg pour les borosilicates et aluminosilicates de sodium et fer. En outre, plus la concentration en sodium ou en fer est importante, plus les réactions rédox sont rapides, confirmant ainsi que le chemin le plus rapide pour établir l'équilibre rédox est celui qui maximise le produit de la concentration par la mobilité des différentes espèces transportant les charges.

À haute température, les diffusivités de toutes les espèces tendent à converger. Le découplage entre les flux ioniques se réduit. Un argument permet d'écarter le mécanisme rédox impliquant les cations modificateurs de réseau : la cristallisation de ces cations sous leur forme oxyde à l'interface silicate/atmosphère, force motrice du mécanisme rédox, ne peut pas avoir lieu aux températures supérieures à celle du liquidus. La diffusion de l'oxygène est donc le mécanisme limitant les cinétiques d'oxydoréduction.

Cependant, notre étude montre que la composition du système étudié conserve un rôle majeur dans l'étape limitante des cinétiques d'oxydoréduction. Nous avons montré que la diminution de vitesse des cinétiques rédox avec la substitution du sodium par le bore ou l'aluminium s'explique par l'augmentation de la polymérisation du réseau. En effet l'augmentation du rapport formateurs/modificateurs de réseau diminue les diffusivités de l'oxygène et par conséquent diminue les vitesses de cinétiques rédox. De plus, nous avons montré que les diffusivités rédox des compositions borosilicatées dépendent de la structure des borosilicates et de la coordinence du bore.

C'est pourquoi, une attention particulière a été portée aux relations entre la structure des borosilicates et aluminosilicates de sodium et les cinétiques rédox du fer, notamment concernant l'interaction entre les tétraèdres de B^{3+}, Al^{3+} et Fe^{3+} pour être compensés en charge par Na^{+}. Dans les borosilicates de sodium, les cinétiques rédox sont dépendantes de la spéciation du bore entre BO_3 et BO_4 qui elle-même dépend du taux de sodium. Dans toutes les compositions de silicates et borosilicates étudiées, Fe^{3+} est en coordinence tétraédrique alors que dans les aluminosilicates de rapport Al/Na proche de 1, Fe^{3+} est en coordinence pentaédrique, et peut donc jouer un rôle de modificateur de réseau. Cela s'explique par l'association plus forte entre les tétraèdres d'Al^{3+} et les cations Na^{+} qu'entre ceux de Fe^{3+} et Na^{+}.

En résumé, la composition du système étudié, et notamment la présence d'alcalins, affecte la nature du mécanisme rédox dominant à une température donnée. À l'heure actuelle, quelques points mériteraient tout de même un approfondissement. Les études cinétiques ont été menées sur les réactions rédox du fer, élément de transition le plus analysé. Les environnements structuraux d'autres éléments de transition pouvant différer, les cinétiques et les mécanismes rédox impliqués sont-ils similaires ? Étudier l'effet d'un deuxième couple sur les cinétiques d'oxydoréduction pourrait être intéressant. Par exemple, des réactions d'interactions mutuelles sont possibles entre les couples rédox du fer et du cérium [Schreiber et al., 1987 ; Berry et al., 2003]. Une des deux réactions rédox est-elle limitante ou sont-elles cinétiquement similaires ?

Une perspective plus générale de ce travail serait de modéliser les résultats de diffusivités rédox obtenus en fonction de la mobilité des différentes espèces dans le silicate fondu. Un moyen d'y arriver serait, par exemple de réaliser des expériences de double traçage du front d'oxydoréduction et du front de diffusion de l'oxygène par traçage isotopique de ce dernier. Roskosz et al. [2008] ont montré l'intérêt d'une telle méthode. Une autre piste à explorer serait de caractériser la mobilité des différentes espèces au sein du silicate fondu, par exemple, par des mesures de conductivité électrique. Les prémisses de l'établissement d'un modèle quantitatif reliant la mobilité des espèces, et notamment celles des cations modificateurs de réseau, obtenue par conductivité électrique avec les diffusivités rédox ont été établies au cours de la thèse de V. Magnien [2005] et ont montré une réelle potentialité. Améliorer un tel modèle grâce aux connaissances que nous apportons concernant l'influence de la mobilité des espèces dans les mécanismes et cinétiques rédox au sein des silicates fondus constitue une perspective supplémentaire aux apports de notre étude. La large gamme de compositions que nous avons étudiée ainsi que les connaissances acquises aujourd'hui sur les cinétiques d'oxydoréduction pourront alors être combinées.

5.4 Références

Allègre C.J., Poirier J.-P., Humler E. et Hofmann A.W. [1995] The chemical composition of the Earth. Earth Planet. Sc. Lett., 134, 515-526.

Angell C.A. [1991] Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals –strong/fragile patterns and problems. J. Non-Cryst. Solids, 131-133, 13-31.

Barton J.L. et de Billy M. [1980] Diffusion and oxidation of Cu^{+} in glass. J. Non-Cryst. Solids., 38-39, 523-526.

Barton J.L., Banner D., Caurant D. et Pincemin F. [1992] The oxidation of ferrous iron in glass at high temperatures II. Fundamentals of Glass Science and Technology, Bul. Soc. Esp. Ceram., 31, 6, 215-220.

Canil D. et Muehlenbachs K. [1990] Oxygen diffusion in an Fe-rich basalt melt. Geochim. Cosmochim. Acta, 54, 2947-2951.

Cochain B., Neuville D. R., de Ligny D., Testemale D., Roux J., Pinet O. et Richet P [2009] Iron redox reactions in model nuclear waste glasses and melts, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1124, 2009 Materials research Society, 1124-Q03-02.

Cochain B., Neuville D. R, Henderson G.S., McCammon C.M., Pinet P. et Richet P [in prep] Influence of iron content and redox state on the structure of sodium borosilicate glasses: a Raman, Mössbauer and B K-edge XANES spectroscopies study.

Cook G.B., Cooper R.F. et Wu T. [1990] Chemical diffusion and crystalline nucleation during oxidation of ferrous iron-bearing magnesium aluminosilicate glass. J. Non-Cryst. Solids, 120, 207-222.

Cook G.B. et Cooper R.F. [2000] Iron concentration and the physical processes of dynamic oxidation in alkaline earth aluminosilicate glass. Amer. Mineral., 85, 397-406.

Cooper, R.F., Fanselow, J.B. et Poker, D.B. [1996]. The mechanism of oxidation of a basaltic glass: chemical diffusion of network-modifying cations. Geochim. Cosmochim .Acta, 60, 17, 3253-3265.

Dell W.J., Bray P.J. et Xiao S.Z. [1983] ^{11}B NMR studies and structural modeling of Na_2O-B_2O_3-SiO_2 glasses of high soda content, J. Non-Cryst.Solids, 58, 1-16.

Dickenson M .P. et Hess P.C. [1981] Redox equilibria and the structural role of iron in aluminosilicate melts. Contrib. Mineral. Petrol., 78, 352-357.

Dickenson M.P. et Hess P.C. [1986] The structural role and homogeneous redox equilibria of iron in peraluminous, metaluminous and peralkaline silicate melts. Contrib Mineral. Petrol., 92, 207-217.

Dingwell D.B., Knoche R., Webb S.L. et Pichavant M. [1992] The effect of B_2O_3 on the viscosity of haplogranitic melts. Amer. Mineral, 77, 457–561.

Dingwell D.B., Pichavant M. et Holtz F. [1996] Experimental studies of boron in granitic melts. In: E.S. Grew and L.M. Anowitz, Editors, Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Rev. Mineral., 33, 331–386 .

Dunn T. [1982] Oxygen diffusion in three silicate melts along the join diopside-anorthite. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 2293-2299.

Dunn T. [1983] Oxygen diffusion in three basaltic liquids at elevated temperatures and pressures. Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 1923-1930.

Frost D. J et McCammon C.A. [2008] The redox state of earth mantle. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 36, 389-420.

Fudali F. [1965] Oxygen fugacity of basaltic and andesitic magmas. Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 1063-1075.

Goldman, D.S. et Gupta, P.K. [1983] Diffusion-controlled redox kinetics in a glassmelt. J. Amer. Ceram. Soc., 66, 188-190.

Gruener G., Odier P., De Sousa Meneses. D., Florian et P., Richet P. [2001] Bulk and local dynamics in glass-forming liquids : A viscosity, electrical conductivity and NMR study of aluminosilicate melts. Phys. Rev. B, 64, 024206-1-5.

Henderson P., Nolan J., Cunningham G.C. et Lowry R.K. [1985] Structural controls and mechanisms of diffusion in natural silicate melts. Contrib. Mineral. Petrol., 89, 263-272.

Jacskon S.L. et Fyon A.J. [1991] The western Abitibi Subprovince in Ontario. Geology of Ontario, Ontario Geological Survey, special volume 4/1, 405-482.

Jambon A. [1982] Tracer diffusion in granitic melts : experimental results for Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Ce, Eu to 1300°C and a model of calculation. J. Geophys. Res., 87, B13, 10797-10810.

Jambon A. et Carron J-P. [1976] Diffusion of Na, K, Rb, Cs in glass of albite and orthoclase compositions. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 897-903.

Jambon A. et Semet M.P. [1978] Lithium diffusion in silicate glasses of albite, orthoclase and obsidian composition : and ion-micorprobe determination. Earth. Planet. Sc. Lett., 37, 445-450.

Koehler W. et Frishat G.H. [1978] Iron and sodium self-diffusion in silicate glasses. Phys. Chem. Glass. 19, 103-107.

Koros P.J. et King T.B. [1962] The self diffusion of oxygen in a lime-silica-alumina slag. Transaction of Metallurgical Soc. AIME, 224, 299-306.

Kress V.C. et Carmichael I.S.E. [1988] The lime-iron-silicate melt system: Redox and volume systematics. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 2883-2892.

Kress V.C et Carmichael I.S.E. [1991] The compressibility of silicate liquids containing Fe_2O_3 and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. Contrib. Mineral. Petrol., 108, 82-92.

Lopez C. [2002] Solubilité des actinides et de leurs simulants dans les verres nucléaires. Limites d'incorporation et compréhension des mécanismes. Thèse de doctorat de l'Université Paris XI – 2002.

Magaritz M. et Hofmann A. [1978] Diffusion of Sr, Ba and Na in obsidian. Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 595-605.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Mysen B.O. et Richet P. [2004] Kinetics of iron oxidation in silicate melts : a preliminary XANES study. Chem. Geol., 213, 253-265.

Magnien V. [2005] Etude des cinétiques et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates. Thèse de doctorat de l'Université Paris VII-IPG.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Roux J., Hazemann J.-L., Pinet O. et Richet P. [2006] Kinetics or iron redox reactions in silicate liquids : a high-temperature X-ray absorption and Raman spectroscopy study. J. Nucl Mater., 352, 190-195.

Magnien V., Neuville D.R., Cormier L., Roux J., Hazemann J.-L., De Ligny D., Pascarelli S., Pinet O. et Richet P. [2008] Kinetics or iron redox reactions in silicate melts : the effect of temperature and alkali cations. Geochim. Cosmocim. Acta., 72, 2157-2168.

Mysen B.O. [1987] Magmatic silicate melts : Relations between bulk composition, structure and properties in Magmatic Processes : Physicochemical Principles. Ed B.O. Mysen, 375-399.

Muehlenbachs K. et Kushiro I. [1974] Oxygen isotope exchange and equilibration of silicates with CO_2 and O_2. Carnegie Institution of Washington Yearbook, 73, 232-236.

Oishi Y., Terai R. et Ueda H. [1975] Oxygen diffusion in liquid silicates and relation to their viscosity. In Mass Transport Phenomena in Ceramics, eds A. Cooper and A. Heuer, Plenum Press, New York, 297-310.

Pinet O., Cachia J.-N., Schuller S. et Deschanels X. [2005] Optimizing the redox state of nuclear containment glass to enhance the process and material performance, Global 2005, Tsukuba, Japan, 2005.

Reid J.E., Poe B.T., Rubie D.C., Zotov N. et Wiedenbeck M. [2001] The self-diffusion of silicon and oxygen in diopside ($CaMgSi_2O_6$) liquid up to 15 GPa. Chem. Geol., 174, 77-86.

Roselieb K. et Jambon A. [2002] Tracer diffusion of Mg, Ca, Sr and Ba in aluminosilicate melts. Geohim. Cosmochim. Acta, 66, 109-123.

Roskosz M, Toplis M.J., Neuville D.R. et Mysen B.O. [2008] Quantification of the kinetics of iron oxidation in silicate melts using Raman spectroscopy and assessment of the role of oxygen diffusion. Amer. Mineral. 93, 1749-1759.

Schreiber H.D., Merkel Jr R.C., Schreiber V.L et Balazs G.B. [1987] Mutual interactions of redox couples via electron exchange in silicate melts: Model for geochemical melt systems. J. Geophys. Res., 92, B9, 9233-9245.

Semkow K.W. et Haskin L.A. [1985] Concentrations and behavior of oxygen and oxide ion in melts of composition CaO-MgO-x-SiO_2. Geochim. Cosmochim. Acta, 49,1897-1904.

Terai R. et Oishi Y. [1977] Self-diffusion of oxygen in soda-lime-silicate glass. Glastech. Ber., 50, 4, 68-73.

Wendlandt R.F. [1980] Oxygen diffusion in basalt and andesite melts. EOS, 61, 1142.

Wendlandt R.F. [1991] Oxygen diffusion in basalt and andesite melts : experimental results and discussion of chemical versus tracer diffusion. Contrib. Mineral. Petrol., 108, 463-471.

Wood B.J. et Virgo F. [1989] Upper mantle oxidation state : Ferric iron contents of lherzolite spinel by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and resultant oxidation fugacities. Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 1277-1291.

Wood B.J., Bryndzia L.T. et Johnson K.E. [1990] Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environement and fluid speciation. Science, 248, 337-345.

Winchell P. [1969] The compensation law for diffusion in silicates. High Temperature Science 1, 200-215.

Annexes

ANNEXE 1 : BASICITÉ OPTIQUE

Comme nous l'avons vu, la basicité d'un verre dépend de sa composition. Pour mesurer la basicité d'un silicate, Duffy et Ingram [1976] ont développé le concept de Basicité optique. La notion de basicité optique repose sur la théorie acide-base au sens de Lewis qui établit un lien entre la basicité et l'aptitude des ions oxygènes à céder des électrons. Elle exprime ainsi la densité électronique des atomes d'oxygène. En outre, elle est accessible soit par des mesures optiques soit par calcul à partir d'une échelle de basicité de référence.

1. Mesure optique

La basicité optique est obtenue par une mesure spectroscopique d'absorption UV du pic caractérisant l'ion Pb^{2+}. Pb^{2+}, dissous dans le verre en faible teneur, et en particulier la transition éléctronique s→p associée servent ainsi de sonde. La position de la bande d'absorption de Pb^{2+} varie avec la composition et avec la polarisation des ions O^{2-} dans le verre.
Dans une liaison Pb^{2+}-O dans le verre, les ligands confèrent des électrons aux orbitales de Pb^{2+}, augmentant la densité électronique des orbitales 6s.

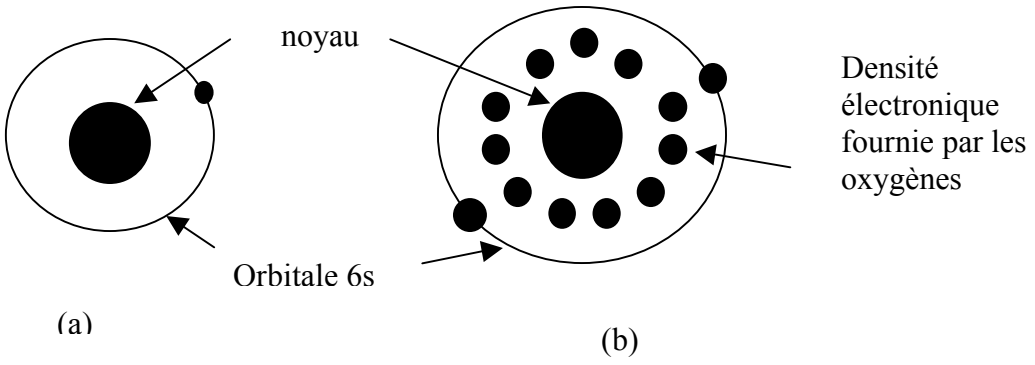


Figure. A.1 *: Représentation schématique de la localisation électronique pour l'ion Pb^{2+}. (a) Pb^{2+} libre. (b) Pb^{2+} dans un verre (D'après DiNardo [2002])*

L'effet d'écran entre le noyau et les électrons du doublet $6s^2$ facilite les transitions électroniques 6s→6p et donc entraîne une diminution de l'énergie de ces transitions (déplacement de la bande d'absorption vers les basses énergies). De ce fait, la variation de la position de la bande d'absorption de Pb^{2+} est une indication qualitative du niveau de basicité du verre : le déplacement du pic vers les basses énergies illustre une augmentation de la basicité du réseau.

La bande d'absorption pour l'ion Pb^{2+} libre est 60700 cm^{-1} alors que lorsqu'il est dissous dans une matrice ionique (basique) comme CaO, la bande se déplace vers 29700 cm^{-1}. La basicité optique est exprimée à partir des valeurs extrêmes de la position de la bande d'absorption de Pb^{2+}, grâce à la relation **A.1**.

$$\Lambda = \frac{\nu_{Pb^{2+}libre} - \nu_{Pb^{2+}verre}}{\nu_{Pb^{2+}libre} - \nu_{CaO}} = \frac{60700 - \nu}{31000} \qquad \textbf{(A.1)}$$

2. Échelle de basicité

Baucke et Duffy [1983] ont montré que la basicité optique pouvait être calculée à partir d'une échelle de basicité regroupant les basicités optiques de nombreux oxydes (Duffy et Ingram, 1976) (Equation A.5).

$$\Lambda = X\left(AO_{a/2}\right).\Lambda\left(AO_{a/2}\right) + X\left(BO_{b/2}\right).\Lambda\left(BO_{b/2}\right) + \ldots \qquad \textbf{(A.2)}$$

$\Lambda(AO_{a/2})$, $\Lambda(BO_{b/2})$, … étant les valeurs de basicité optiques des différents oxydes constituant un verre ; $X(AO_{a/2})$, $X(BO_{b/2})$,… étant les fractions équivalentes représentant leur contribution à la quantité totales d'atomes d'oxygène.

Les basicités optiques associées aux différents oxydes présents dans un verre sont regroupées dans le tableau A.1.

Tableau A.1 *: Basicités optiques de différents oxydes constituant les verres [Pinet, 1999].*

Oxyde	Λ_{oxyde}
P_2O_5	0.40
B_2O_3	0.42
SiO_2	0.48
Al_2O_3	0.60
Fe_2O_3	0.66
Cr_2O_3	0.70
MgO	0.78
FeO	0.82
MnO	0.87
ZnO	0.97
Li_2O	1.00
CaO	1.00
SrO	1.10
Na_2O	1.15
BaO	1.15
K_2O	1.40

Références :

Baucke F.G.K. et Duffy J.A. [1983] Redox reactions between cations of different polyvalent elements in glass melts : an optical basicity study. Phys. Chem. Glass., 34, 4

Di Nardo C. [2002] Étude et contrôle des réactions d'oxydoréduction au cours de l'élaboration des matrices vitreuses de confinement des déchets nucléaires. Thèse Université de Montpellier-CEA VALRHO-2002.

Duffy J.A. et Ingram M.D. [1976] An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. J. Non-Cryst. Solids, 21, 373-410.

Pinet O. [1999] Synthèse sur les phénomènes d'oxydoréduction dans les verres. Note technique, CEA, NT/SCD/N°99-26.

ANNEXE 2 : VERRE R7/T7

Tableau A2: Composition du verre R7/T7

Oxydes	**R7/T7 (poids %)**
SiO_2	45.48
B_2O_3	14.02
Na_2O	9.86
Al_2O_3	4.91
CaO	4.04
Li_2O	1.98
Fe_2O_3	2.91
ZnO	2.50
ZrO_2	2.65
MoO_3	1.70
Ce_2O_3	0.93
ThO_2	0.33
La_2O_3	0.90
NiO	0.74
Cr_2O_3	0.51
P_2O_5	0.28
UO_2	0.52
SrO	0.33
Y_2O_3	0.20
MnO_2	0.72
CoO	0.12
Ag_2O	0.03
CdO	0.03
SnO_2	0.02
TeO_2	0.23
Cs_2O	1.42
BaO	0.6
Pr_2O_3	0.44
Nd_2O_3	1.59

ANNEXE 3 : CALCUL DE L'ÉPAISSEUR MÖSSBAUER

Lorsqu'on choisit une épaisseur d'absorbeur en spectroscopie Mössbauer, c'est-à-dire en choisissant un nombre de noyaux Mössbauer par unité de surface (cm^2), il faut faire un compromis entre deux types d'épaisseurs :

- Une épaisseur fine (thin absorber thickness, $n_{a,thin}$ ou t_{thin} pour l'épaisseur fine sans dimension), juste assez fine pour minimiser les effets d'épaisseur sur les spectres qui mèneraient à des aires, des largeurs de raie, des intensités… incorrectes.
- Une épaisseur idéale (ideal absorber thickness, $n_{a,ideal}$ ou t_{ideal} pour l'épaisseur idéale sans dimension), qui permet d'avoir le meilleur rapport signal/bruit (S/N) pour un temps d'acquisition donné. L'épaisseur Mössbauer (effective Mössbauer thickness), ou nombre d'atomes de ^{57}Fe par unité de surface, n_a, est calculée à partir de la composition chimique, ainsi que de la surface et de la masse de l'échantillon :

$$n_a = \frac{mN_A}{AM} na \qquad \textbf{(A.3)}$$

où m est la masse d'échantillon, A son aire, N_A est le nombre d'Avogadro, M est la masse molaire de l'échantillon, n est le nombre d'atomes de Fe par unité formulaire, a est l'abondance de l'isotope Mössbauer (ici 2,14% pour les échantillons au fer naturel).

L'épaisseur Mössbauer sans dimension de l'absorbeur est donnée par :

$$t_a = f_a\, n_a\, \sigma_0 \qquad \textbf{(A.4)}$$

où f_a est la fraction sans recul de l'absorbeur et σ_0 est la section efficace d'absorption de la transition ($2{,}56.10^{-18}$ cm^2 pour ^{57}Fe).

L'utilisation d'une épaisseur d'absorbeur non nulle conduit par ailleurs à des distorsions des spectres, des effets de saturation, qui conduisent à une surestimation des contributions minoritaires et donc à une mauvaise quantification des différents sites. Pour s'affranchir de ces effets de saturation, il faudrait se placer dans le cas d'un absorbeur infiniment fin, ce qui n'est pas possible. Pour pouvoir comparer les spectres expérimentaux nous avons donc utilisé la même épaisseur Mössbauer pour tous nos échantillons, à savoir, $t_a = t_{thin} = 2$, qui donne un bon compromis entre la quantité d'échantillon à utiliser et l'élargissement des raies.

Une fois qu'on a choisi t_{thin} (= 2 dans notre cas) et qu'on a calculé $t_{idéal}$, on choisit la plus faible de ces deux valeurs pour décider de la quantité d'échantillon à utiliser pour faire l'expérience. Deux cas peuvent se présenter :

- Si $t_{thin} > t_{idéal}$, alors il faut utiliser l'épaisseur idéale : $t = t_{idéal}$ dans ce cas, on a le meilleur spectre possible (avec le meilleur S/N en un temps donné tout en minimisant les effets d'épaisseur). On est alors dans un cas favorable et on n'a pas besoin de compromis entre

t_{thin} et $t_{idéal}$,

- Si $t_{thin}<t_{idéal}$ alors on utilise l'épaisseur fine : $t = t_{thin,}$ on réduit les effets d'épaisseur au détriment de la qualité du spectre (moins grand S/N). Nous étions toujours dans le deuxième cas. Le choix de $t_{thin} = 2$ nous a donc permis de calculer la masse d'échantillon nécessaire à chaque expérience, connaissant les dimensions du porte échantillon, ainsi que la composition et la densité des échantillons.

Dans le cas des verres, l'effet de l'épaisseur de l'échantillon sur les aires relatives des sous-spectres est moins important que dans le cas des minéraux à cause :

- d'un élargissement intrinsèque des raies dû à la nature amorphe des verres [Ping et Rancourt, 1992]
- de l'utilisation de faibles épaisseurs d'absorbeur à cause de la forte absorption électronique dans les verres à forte teneur en silice [Long et al., 1983].

Même si cet effet est moins important dans le cas des verres, il faut tout de même corriger les spectres expérimentaux des effets d'épaisseur sous peine d'une sous-estimation de la concentration en Fe^{3+}. Nous avons alors appliqué la correction d'épaisseur à tous les spectres enregistrés avec le programme *Recoil* [Lagarec et Rancourt, 1998] de façon à nous placer dans l'approximation d'échantillons infiniment fins pour la suite du traitement des données. McCammon [McCammon, 2004] a ajusté le spectre Mössbauer d'un verre basaltique corrigé et non corrigé des effets d'épaisseur et a ainsi montré expérimentalement qu'en l'absence de correction, la contribution majoritaire (Fe^{2+} dans ce cas) était sous-estimée.

Références:

Lagarec K. et Rancourt D.G. [1998] Code and documentation written by K. Lagarec, Software produced by the Mössbauer Group under the direction of D.G. Rancourt, Department of Physics, University of Ottawa, Mössbauer spectra analysis software for Windows, version 1.0.

Long G. J., Cranshaw T. E. and Longworth G. [1983] The ideal Mössbauer effect absorber thicknesses, Mössbauer Effect Reference and Data Journal, 6 (1983), 42-49

McCammon C. [2004] Mössbauer spectroscopy: Applications, EMU Notes in Mineralogy, 6, 369-398.

Ping J. Y. and Rancourt D. G. [1992] Thickness effects with intrinsically broad absorption lines, Hyperfine Interactions, 71, 1433-1436

ANNEXES 4 : SPECTRES RAMAN DES MINÉRAUX

Ici, nous avons reporté les spectres Raman des minéraux utiles à la calibration de la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer. À des fins de vérification, nous avons comparé les spectres Raman des minéraux avec ceux de la base de données RRUFF. Le numéro de référence du spectre Raman de la base de données RRUFF sont indiqués sur les **figures A.2 et A.3**.

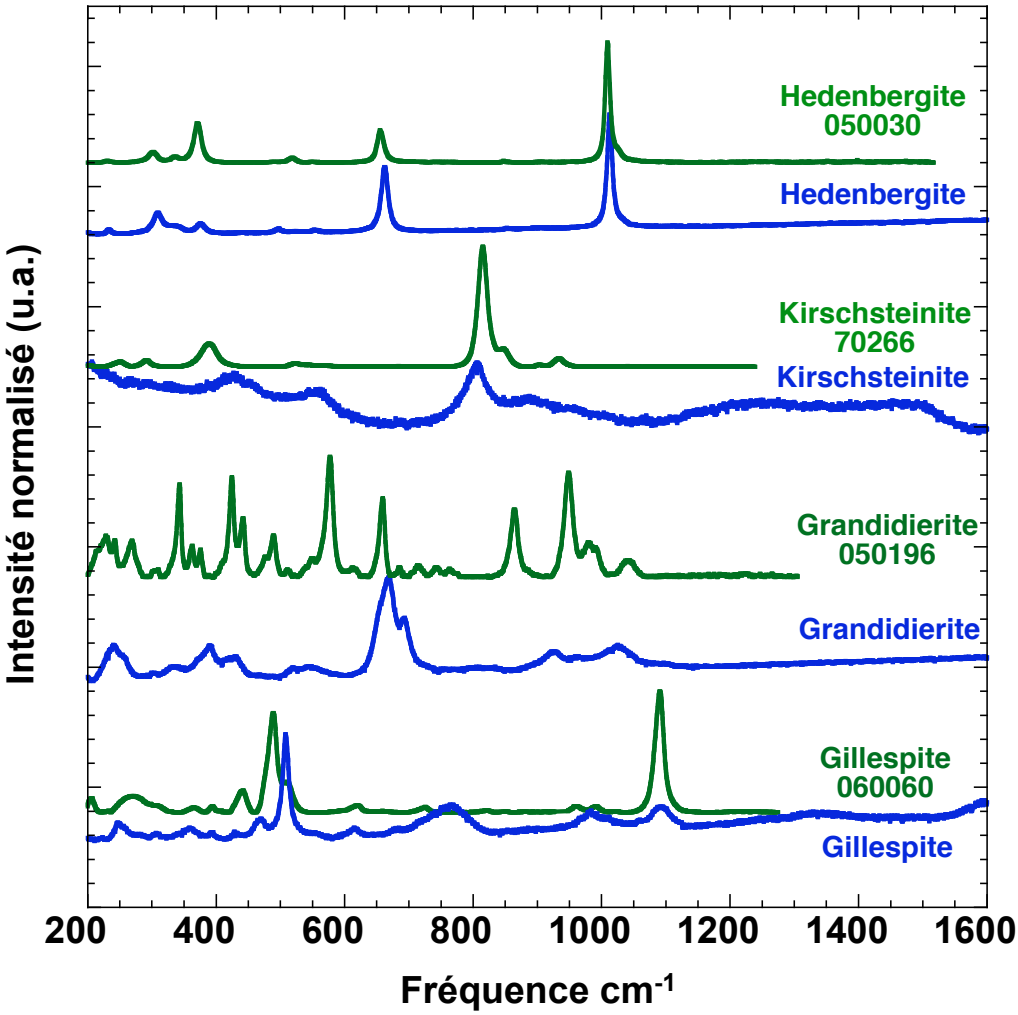


Figure A.2 *: Spectres Raman des minéraux ferreux avec les spectres Raman de la base de données RRUFF (le numéro d'index des spectres de la base de données est indiqué).*

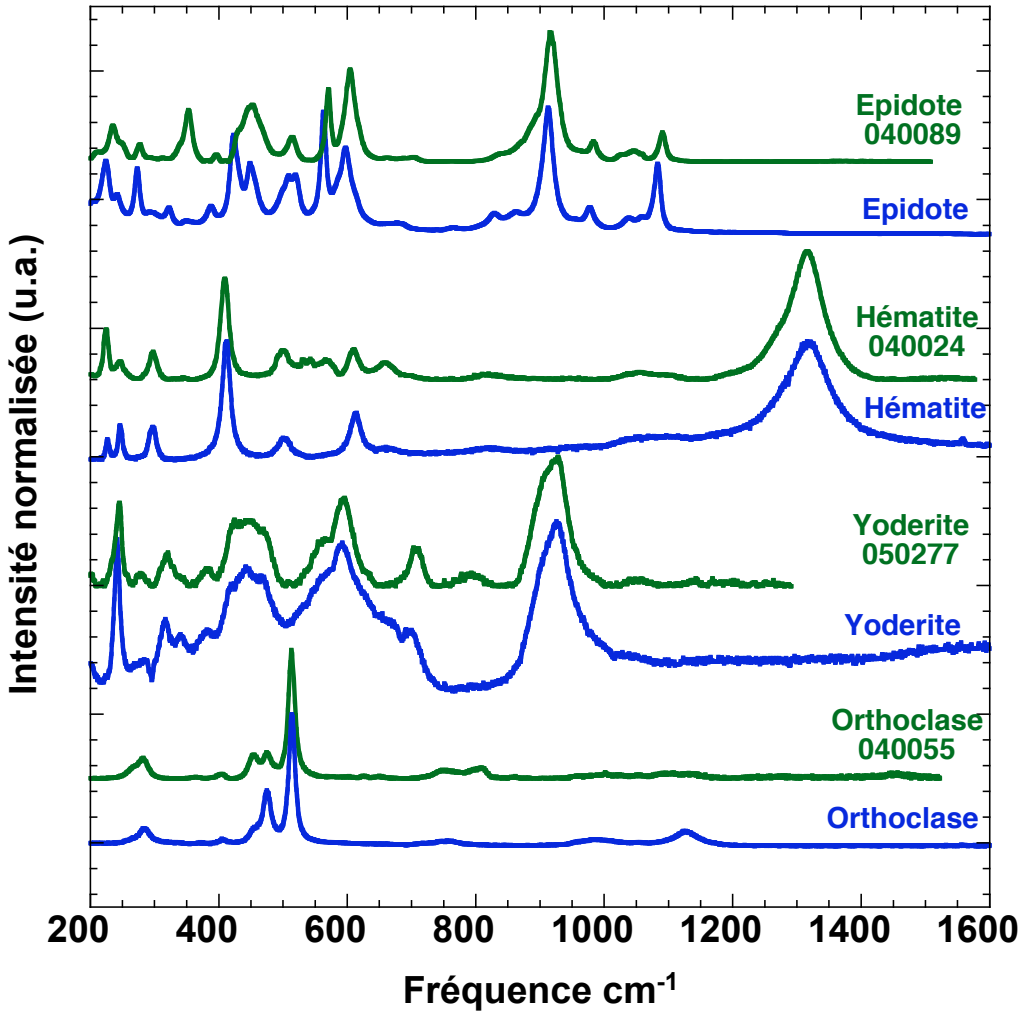


Figure A.3 *: Spectres Raman des minéraux ferriques avec les spectres Raman de la base de données RRUFF (le numéro d'index des spectres de la base de données RRUFF est indiqué).*

ANNEXE 5 : CALIBRATION DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN, DÉTERMINATION DU RAPPORT RÉDOX

Pour la composition NS2F5

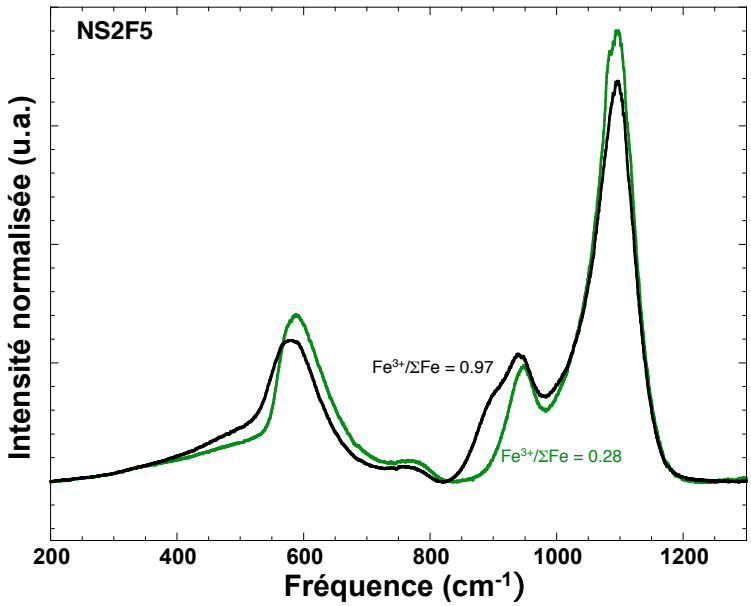


Figure A.4 : *Spectres Raman des verres NS2F5 et NS2F5-R12*

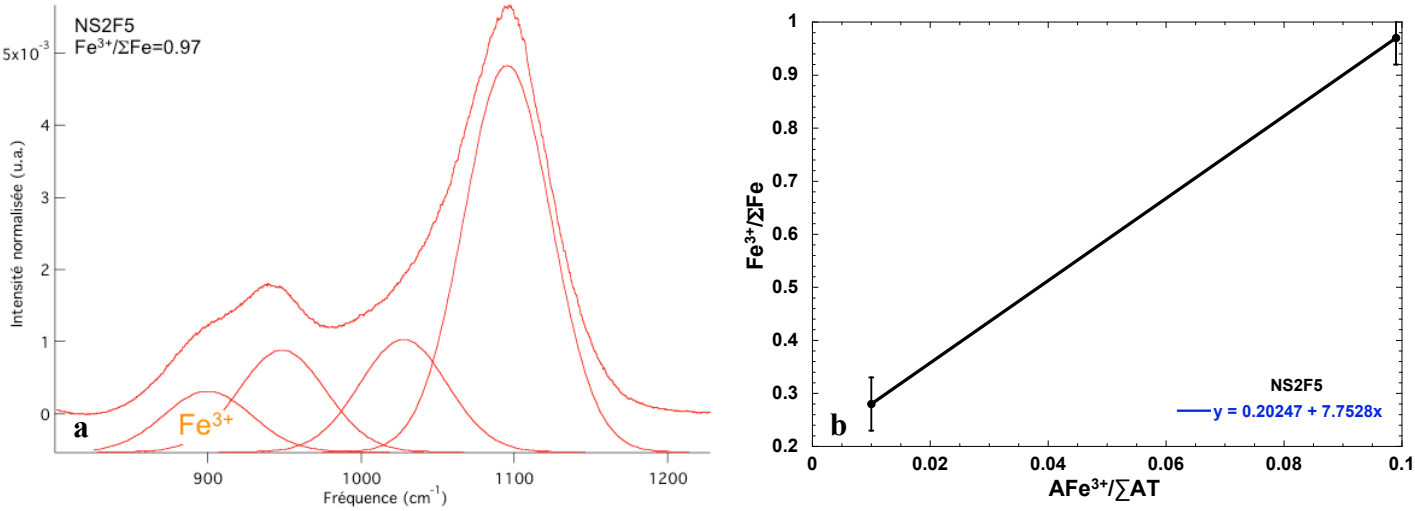


Figure A.5 : ***(a)*** *Déconvolution de la partie 800-1200 du spectre Raman du verre NS2F5,* ***(b)*** *droite de calibration pour les verres NS2F5*

Pour la composition NBF67.18.5

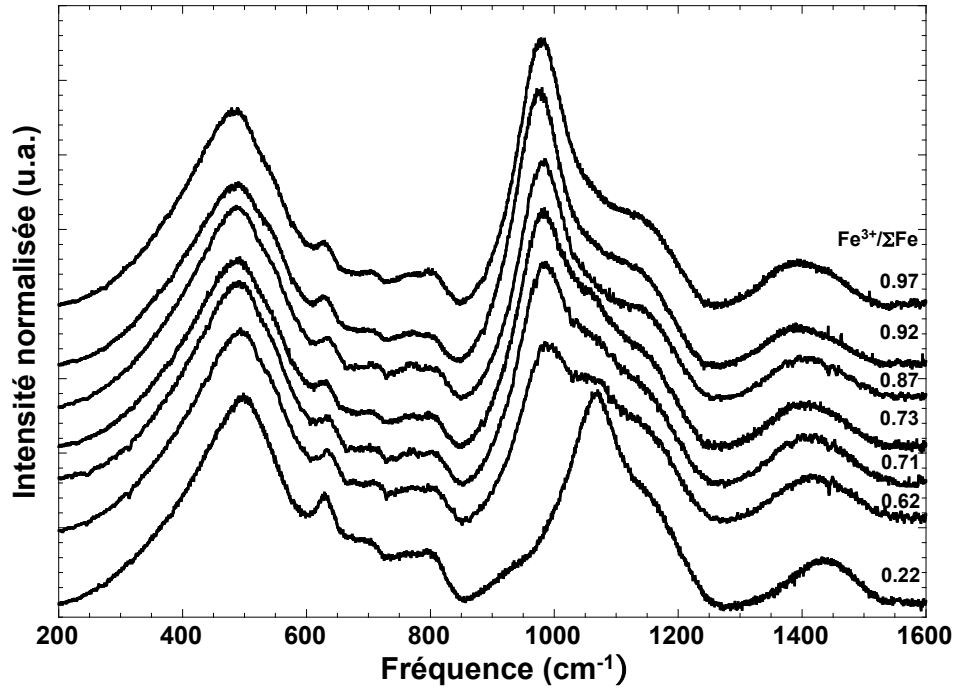


Figure A.6 : *Spectres Raman des verres de la série NBF67.18.5 de différents états rédox*

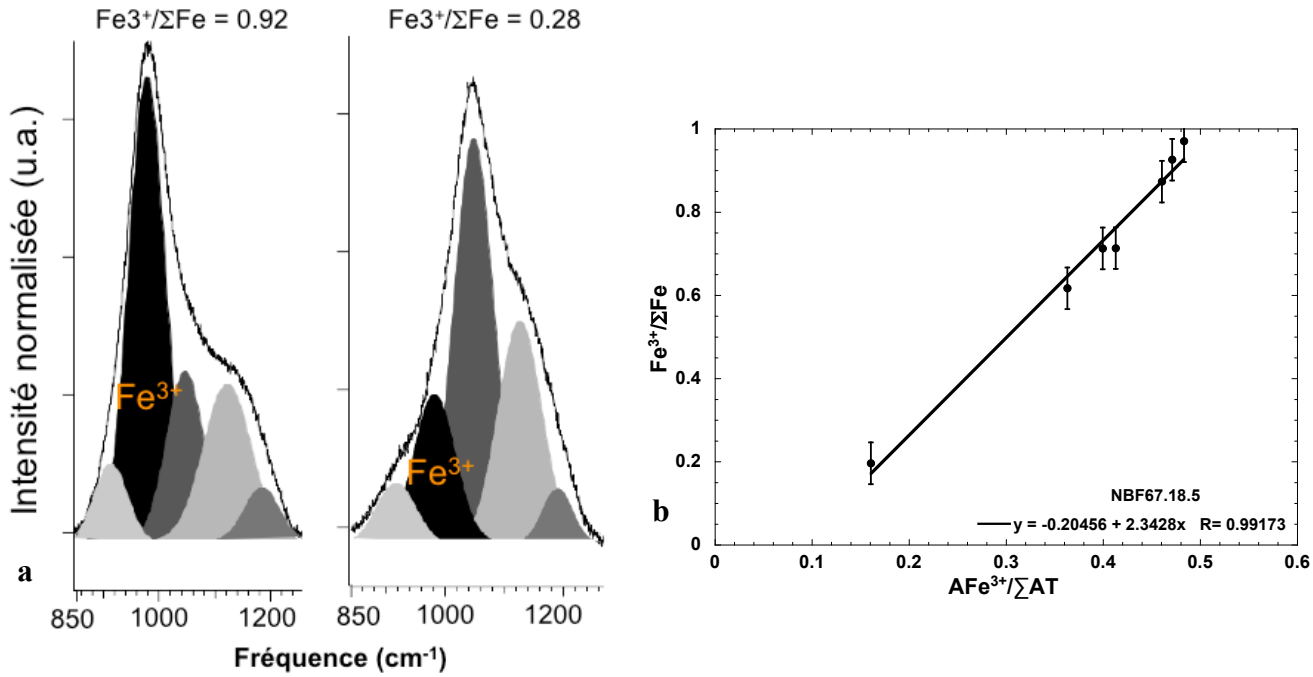


Figure A.7 : *(**a**) Déconvolution de la partie 800-1200 des spectres Raman du verre NBF67.18.5 d'état rédox 0.92 (gauche) et 0.28 (droite), (**b**) droite de calibration pour le verre NBF67.18.5*

Pour la composition NBF67.18.10

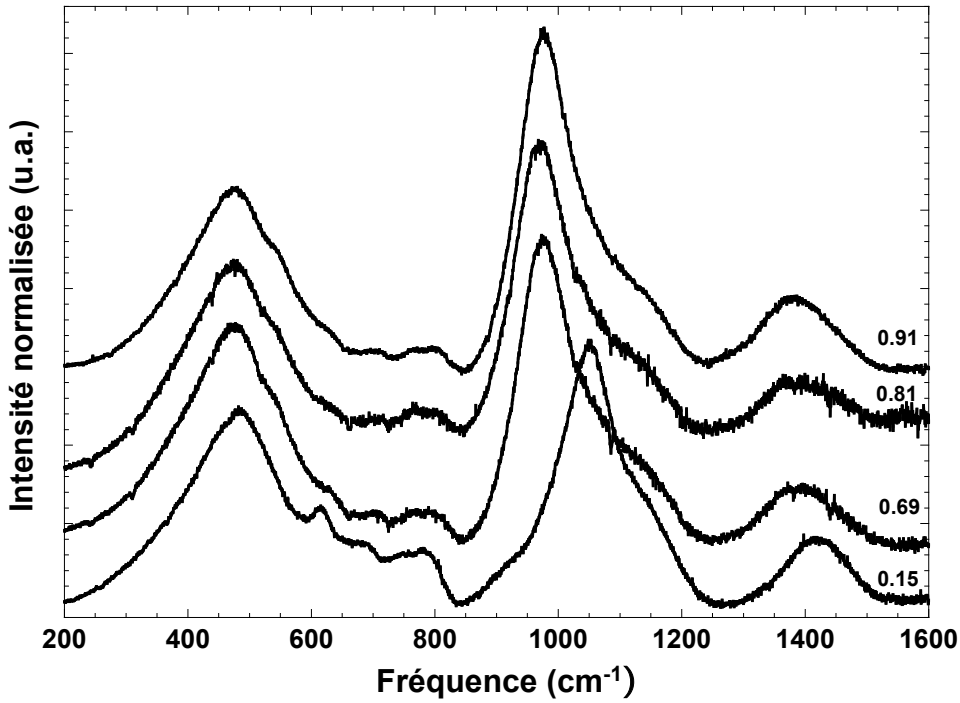


Figure A.8 : *Spectres Raman des verres de la série NBF67.18.10 de différents états rédox*

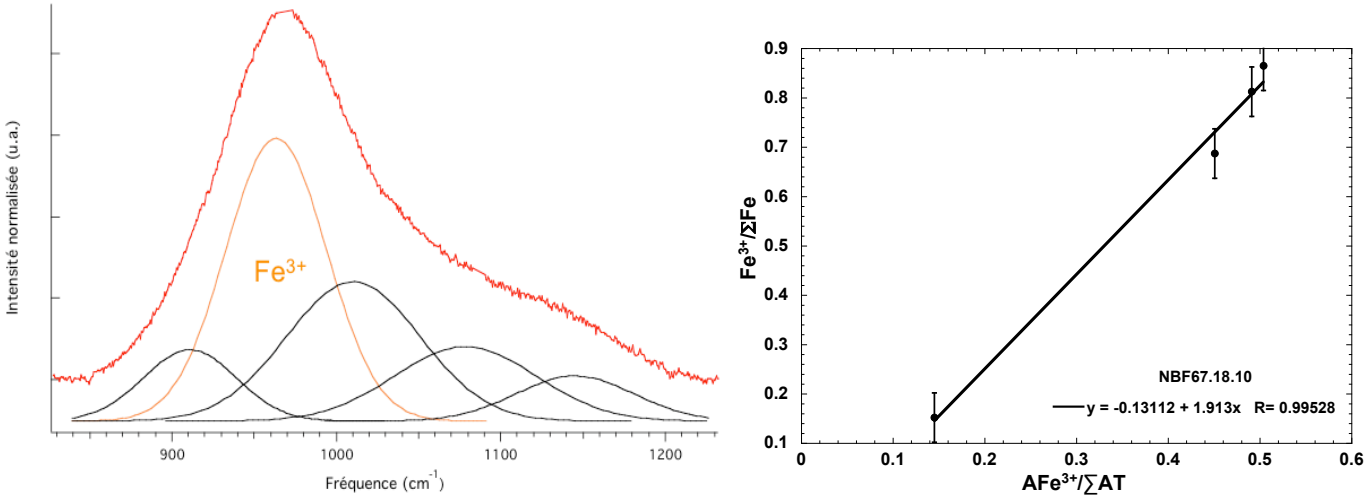


Figure A.9: ***(a)*** *Déconvolution de la partie 800-1200 du spectres Raman du verre NBF67.18.10 d'état rédox 0.91,* ***(b)*** *droite de calibration pour le verre NBF67.18.10*

ANNEXE 6 : Calcul du rapport NBO / T pour une composition de verres d'oxydes à basse pression [Mysen et Richet, 2005]

Étape 1 : Conversion des analyses chimiques (poids%) en pourcentages atomiques

Étape 2 : Estimation des éléments tétraédriques T= Si^{4+}, Al^{3+}, B^{3+} et Fe^{3+}.

Suivant la composition, la compensation de charge de Fe^{3+} et Al^{3+} en [4] n'est pas forcément assurée. De ce fait, le taux de compensateur de charge nécessaire (alcalins et alcalino-terreux) doit être estimé et comparé avec les taux d'aluminium et de fer à compenser. Ainsi Al et Fe sont en coordinence tétraédrique si les pourcentages atomiques vérifient :

- $Al < Na+K+2Ca+2Mg$
- $Fe^{3+} < (Na+K+2Ca+2Mg+\ldots) - Al$ **(A.5)**

Dans le cas des borosilicates de sodium et fer, nous avons d'abord déterminé le taux de BO_4, soit par le modèle RMN de Yun and Bray [1978], soit par spectroscopie XANES au seuil K du bore. Ensuite nous avons pu comparer les taux de bore et de fer à compenser.

Étape 3 : Calcul NBO/T

NBO représente le nombre d'oxygènes non pontants dans le réseau, donc des oxygènes ne permettant pas de relier des tétraèdres entre eux. En tenant compte des charges formelles de l'oxygène et des tétraèdres, le taux NBO est obtenu par :

$$NBO = 2*O-4*T \quad \textbf{(A.6)}$$

O et T étant les pourcentages atomiques en oxygène et éléments tétraédriques

Le rapport NBO/T s'exprime par :

$$NBO/T = (2*O-4*T)/T \quad \textbf{(A.7)}$$

Références :

Mysen B.O. et Richet P. [2005] Silicate glasses and melts : Properties and structure. Elsevier, Amsterdam.

Yun Y.H et Bray P.J. [1978]. Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na2O-B2O3-SiO2, J. Non-Cryst. Solids, 27, 363.

ANNEXE 7 : DONNÉES DE VISOSITÉS (Pa.s)

NS2F0		NS2F5		NS2F10	
T(K)	Log η	T(K)	Log η	T(K)	Log η
718.50	12.53	694.45	13.25	702.53	12.29
729.10	11.84	713.55	11.98	712.81	11.67
733.90	11.51	722.35	11.41	718.86	11.29
739.30	11.25	731.25	10.94	722.88	11.00
749.20	10.70	738.75	10.51	729.29	10.67
758.20	10.21	748.05	10.04	733.77	10.42
774.10	9.58	752.65	9.82	744.59	9.84
786.00	9.11	766.85	9.26	754.52	9.31
795.20	8.85	772.05	9.04		
797.80	8.73	1183.30	2.42		
805.50	8.51	1201.30	2.31		
1152.00	2.92	1237.80	2.10		
1209.10	2.52	1283.70	1.85		
1261.10	2.22	1326.50	1.67		
1317.10	1.89	1348.20	1.57		
1364.60	1.67	1393.10	1.40		
1414.60	1.45	1451.60	1.18		
1462.40	1.26	1501.50	1.05		
1516.70	1.05	1551.70	0.93		
1564.60	0.88				
1597.10	0.80				
1661.80	0.61				
1706.80	0.43				
1805.10	0.18				
NBF67.10.0		**NBF67.10.5**		**NBF67.10.10**	
T(K)	**Log η**	**T(K)**	**Log η**	**T(K)**	**Log η**
802.57	12.13	781.75	12.30	784.87	11.93
806.32	11.89	790.15	11.80	795.48	11.26
813.01	11.63	796.75	11.41	815.59	10.12
823.18	11.02	800.65	11.21	821.42	9.84
833.33	10.51	805.15	11.03	824.88	9.71
839.35	10.24	812.95	10.56		
844.59	9.99	823.75	10.06		
854.63	9.54	834.40	9.59		
861.47	9.23	844.77	9.18		
		854.15	8.83		
		1197.60	2.30		
		1249.40	1.92		
		1313.60	1.61		
		1357.20	1.35		
		1416.80	1.08		
		1459.30	0.96		

NBF67.18.0		NBF67.18.1		NBF67.18.5		NBF67.18.10	
T(K)	Log η	T(K)	Log η	T(K)	Log η	T(K)	Log η
847.40	12.32	848.97	12.06	814.10	12.31	780.40	12.44
848.30	12.38	851.57	11.98	819.40	12.02	786.40	12.07
859.20	11.70	855.87	11.67	821.90	11.88	792.15	11.83
865.90	11.47	859.11	11.52	827.80	11.60	796.60	11.59
874.60	10.98	868.89	11.19	835.90	11.20	807.70	11.06
883.10	10.54	871.00	10.97	838.40	11.09	810.30	10.93
892.90	10.15	871.00	10.95	848.90	10.59	816.50	10.52
898.90	9.86	877.89	10.61	849.60	10.54	824.10	10.24
908.90	9.44	880.67	10.48	860.90	10.05	828.80	10.11
909.50	9.36	887.39	10.21	868.90	9.75	835.98	9.79
1193.70	3.10	893.02	10.02	880.70	9.31		
1219.90	2.85	902.20	9.64	888.90	8.99		
1248.10	2.56	911.83	9.24	1242.10	2.51		
1267.80	2.42	919.96	8.92	1278.80	2.18		
1324.00	1.99			1311.70	2.03		
1402.70	1.53			1335.50	1.88		
1427.10	1.41			1374.70	1.67		
1462.30	1.25			1396.60	1.58		
1504.70	1.10			1448.50	1.36		
1571.70	0.85			1479.70	1.24		
1616.20	0.72			1494.00	1.17		
				1546.10	0.99		
				1595.80	0.88		
NBF67.22.0		**NBF67.22.5**		**NBF67.22.0**			
T(K)	**Log η**	**T(K)**	**Log η**	**T(K)**	**Log η**		
832.15	12.02	781.45	12.49	781.45	12.49		
845.85	11.82	792.55	12.02	792.55	12.02		
854.85	11.70	804.65	11.54	804.65	11.54		
872.25	11.47	815.45	10.97	815.45	10.97		
875.95	11.42	823.35	10.65	823.35	10.65		
884.05	11.31	835.55	10.07	835.55	10.07		
897.06	11.15	846.95	9.64	846.95	9.64		
		856.95	9.30	856.95	9.30		
		870.15	8.98	870.15	8.98		
		871.75	8.91	871.75	8.91		
		1242.1	2.31	1242.1	2.31		
		1311.7	1.88	1311.7	1.88		
		1335.5	1.78	1335.5	1.78		
		1396.6	1.48	1396.6	1.48		
		1448.5	1.29	1448.5	1.29		
		1479.7	1.19	1479.7	1.19		
		1546.1	0.95	1546.1	0.95		

NAF67.10.0		NAF67.10.5		NAF67.10.10	
T(K)	**Log η**	**T(K)**	**Log η**	**T(K)**	**Log η**
808.60	13.22	807.20	12.18	801.50	12.23
829.70	12.38	807.70	12.17	808.70	11.93
819.50	12.82	811.10	12.01	811.70	11.80
840.50	11.98	817.00	11.77	822.30	11.32
861.50	11.19	828.40	11.32	829.50	11.02
851.30	11.56	838.50	10.90	834.90	10.82
871.80	10.87	841.50	10.75	838.60	10.65
883.30	10.50	848.80	10.52	840.10	10.61
894.10	10.21	855.90	10.24	848.90	10.32
1623.00	1.90	859.50	10.16	850.60	10.22
1673.00	1.71	879.50	9.49	854.10	10.13
1723.00	1.55	883.50	9.35	869.10	9.65
1773.00	1.39	887.00	9.29	881.10	9.29
1823.00	1.24	1623.00	1.78	1623.00	1.71
1873.00	1.24	1673.00	1.60	1673.00	1.53
1923.00	0.99	1723.00	1.44	1723.00	1.38
1973.00	0.89	1773.00	1.31	1773.00	1.25
		1823.00	1.20	1823.00	1.17
		1873.00	1.03	1873.00	1.01
		1923.00	0.97	1923.00	0.94
		1973.00	0.86	1973.00	0.83
NAF67.18.0		**NAF67.18.5**		**NAF67.18.0**	
T(K)	**Log η**	**T(K)**	**Log η**	**T(K)**	**Log η**
1050.40	13.13	1007.20	12.57	1050.40	13.13
1086.10	12.09	1056.20	11.52	1086.10	12.09
1092.10	11.93	1076.30	11.12	1092.10	11.93
1112.30	11.46	1093.00	10.80	1112.30	11.46
1122.80	11.16	1103.40	10.61	1122.80	11.16
1126.60	11.03	1124.60	10.22	1126.60	11.03
1152.90	10.45	1146.20	9.84	1152.90	10.45
1179.50	9.92	1172.80	9.40	1179.50	9.92
1195.20	9.68	1823.00	2.52	1195.20	9.68
1220.10	9.15	1873.00	2.19	1220.10	9.15
1823.00	2.28	1923.00	1.87	1823.00	2.28
1873.00	2.09	1973.00	1.57	1873.00	2.09
1923.00	1.89	2023.00	1.29	1923.00	1.89
1973.00	1.68	2073.00	1.02	1973.00	1.68
2023.00	1.35			2023.00	1.35
2073.00	1.25			2073.00	1.25

ANNEXE 8 : PROTOCOLE DE DÉTERMINATION DES ÉPAISSEURS XANES

Ici, nous décrivons le protocole de détermination des épaisseurs du ménisque de silicate fondu se trouvant dans le trou du fil chauffant lors des expériences XANES en température.

À haute température, les échantillons de silicate fondu se présentent sous la forme de ménisques (Fig. A.8a), que nous avons considérés cylindriques. Dans les spectres XANES bruts avant normalisation (Fig. A.8b), le saut de seuil est proportionnel à l'épaisseur de l'échantillon. Plus l'échantillon est épais, plus le saut d'absorption est faible.

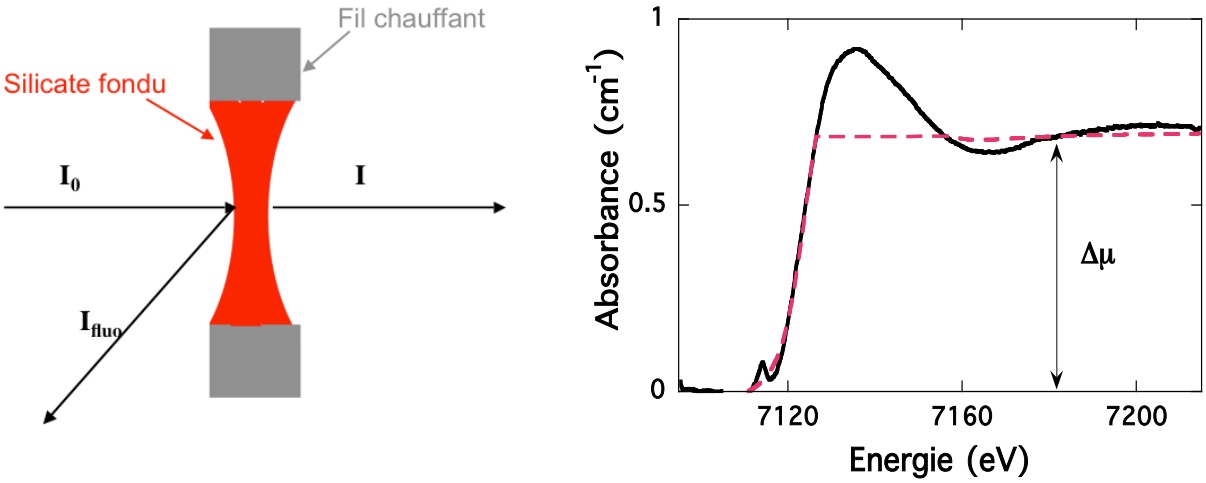


Figure A.8: *(**a**) Représentation schématique du ménisque de verre fondu dans le fil chauffant, (**b**) Spectre XANES au seuil K du fer avec Δμ le saut d'absorption.*

Ainsi le saut d'absorption et l'épaisseur de l'échantillon sont reliés par [Munoz, 2003 ; Muñoz et al., 2005]:

$$e = \frac{\Delta\mu}{\Delta\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Fe} \times M_{Fe} \times C_{Fe,T,P} \times \rho_{mat}} \qquad \textbf{(A.8)}$$

où e l'épaisseur (cm) ; Δμ le saut d'absorption mesuré à partir des spectres XANES (cm^{-1}); $\Delta(\mu/\rho)_{Fe}$ la variation de saut d'absorption théorique du fer par unité de masse avant et après seuil, étant égale à 220.76 (cm^2. g^{-1}); M_{Fe} la masse molaire du fer (kg. mol^{-1}); $C_{Fe,\ T,\ P}$ la concentration massique de fer à température et pression ambiante (mol. kg^{-1}); ρ_{mat} la densité (g. cm^{-3}).

Références :

Muñoz M. [2003] Comportement d'éléments formateurs et modificateurs de réseau dans les magmas hydrates. Thèse de l'Université de Marne-la-Vallée.

Muñoz M., Bureau H., Malavergne V., Ménez B., Wilke M., Schmidt C., Simionovici A., Somogyi A. et Farges F. [2005] *In situ* speciation of nickel in hydrous melts exposed to extreme conditions. Phys. Scripta. T115, 921-922.

ANNEXE 9 : DIFFRACTION DES RAYONS X ET CRISTALLISATION

La **figure A.9** présente les spectres de diffraction des rayons X de la composition NAF67.18.10 et de la composition NAF67.18.5 recuit pendant 12 heures à Tg. Les échantillons ont été broyés puis analysé sous forme de poudre par diffraction des rayons X (source Cu).

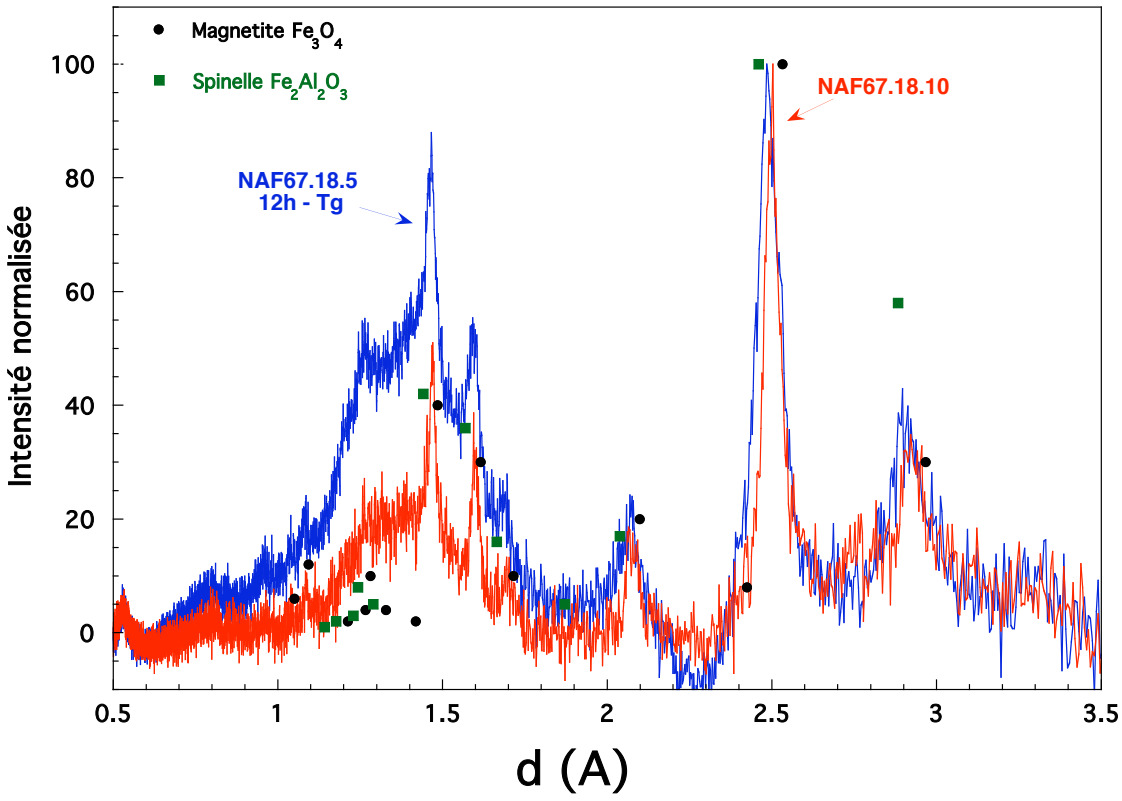


Figure A.9: *Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur les échantillons NAF67.18.10 et NAF67.18.5 recuit 12h à Tg.*

La cristallisation dans le bulk des échantillons NAF67.18.10 et NAF67.18.5 est confirmée par la **figure A.9** qui présente des pics de diffraction caractéristique d'une phase cristalline de type spinelle ou magnétite.

ANNEXE 10 : EXEMPLES DE CINETIQUES REDOX DU CHAPITRE 5

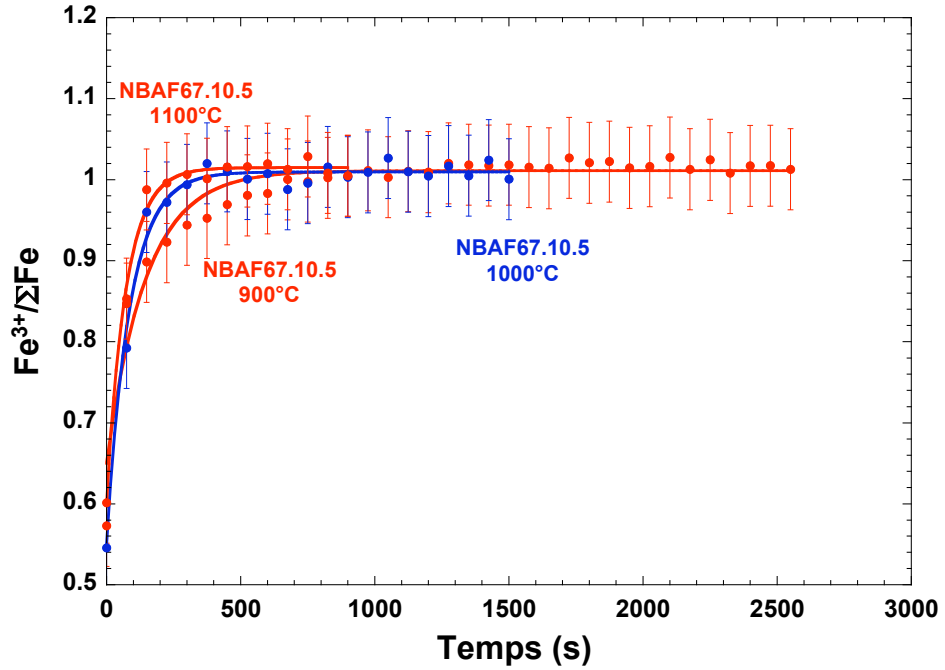


Figure A.8: *Variations du rapport rédox et leurs lissages par une fonction de type relaxation pour les liquides d'alumino-borosilicates NBAF67.10.5 aux températures indiquées.*

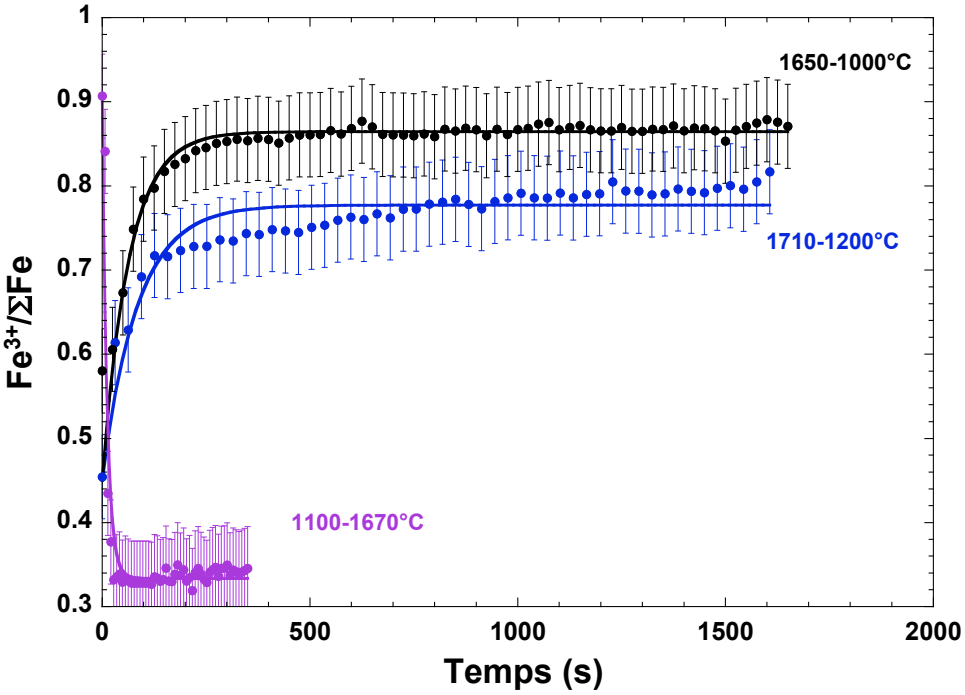


Figure A.9: *Variations du rapport rédox et leurs lissages par une fonction de type relaxation pour le basalte fondu aux températures indiquées.*

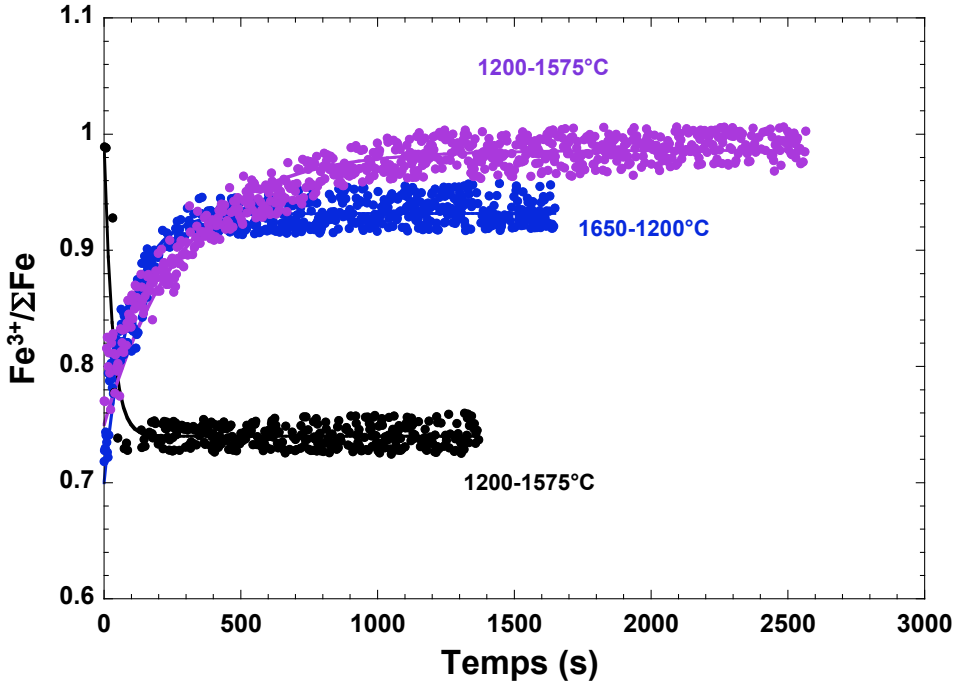


Figure A.10: *Variations du rapport rédox et leurs lissages par une fonction de type relaxation pour la phonolite fondue aux températures indiquées.*

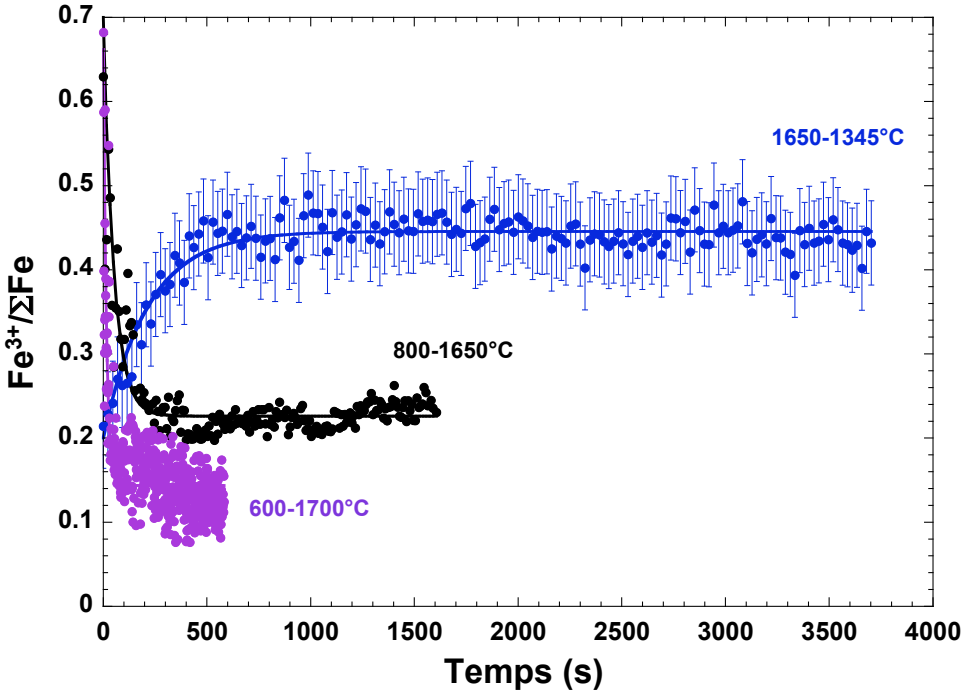


Figure A.11: *Variations du rapport rédox et leurs lissages par une fonction de type relaxation pour la komatiite fondue aux températures indiquées.*

Résumé : Ce travail contribue à la compréhension des réactions et mécanismes d'oxydoréduction du fer dans les silicates fondus. Il a été réalisé à partir de compositions appartenant aux systèmes Na_2O-B_2O_3-SiO_2-FeO et Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-FeO. L'influence des substitutions bore-sodium et aluminium-sodium et du taux de fer sur les propriétés et la structure des verres ainsi que sur les cinétiques d'oxydoréduction a été étudiée par spectroscopie Raman, Mössbauer et XANES aux seuils K du bore et du fer.

Dans les borosilicates, une augmentation du taux de fer ou de l'état rédox $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ entraîne un réarrangement structural des espèces BO_4 au sein du verre alors que les proportions relatives de BO_3 et BO_4 sont très peu affectées. Dans tous les verres et silicates fondus étudiés, Fe^{3+} est un formateur de réseau en coordinence 4, sauf pour les aluminosilicates de rapport Al/Na>1 où il joue un rôle de modificateur de réseau en coordinence 5.

Les cinétiques d'oxydoréduction sont contrôlées près de Tg par la diffusion des cations modificateurs de réseau, accompagnée d'un contreflux de trous électroniques. Aux températures proches du liquidus, la diffusion de l'oxygène est considérée comme le mécanisme gérant les processus d'oxydoréduction. Cette étude met en évidence le rôle joué par la polymérisation du réseau sur les cinétiques rédox. Dans les borosilicates fondus, les cinétiques rédox sont dépendantes de la spéciation du bore entre BO_3 et BO_4 qui elle-même dépend du taux de sodium. Par ailleurs, plus le rapport formateurs/modificateurs de réseau est important, plus la diffusivité de l'oxygène diminue et plus les vitesses de cinétiques rédox sont réduites. Les résultats obtenus ont permis de décrire les cinétiques rédox pour des compositions plus complexes de laves naturelles ou s'approchant de celles de verre de confinement de déchets nucléaires.

Mots clés : Fer, alumino-borosilicate, oxydo-réduction, cinétique, diffusion, XANES, spectroscopie Raman

Abstract : This work contributes to better understand iron redox reactions and mechanisms in silicate melts. It was conducted on compositions in both Na_2O-B_2O_3-SiO_2-FeO et Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-FeO systems. The influence of boron-sodium and aluminum-sodium substitutions and iron content on properties and structure of glasses and on the iron redox kinetics has been studied by Raman, Mössbauer and XANES spectroscopies at the B and Fe K-edges.

In borosilicate glasses, an increase in iron content or in the $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ redox state implies a structural rearrangement of the BO_4 species in the glass network whereas the BO_3 and BO_4 relative proportions remain nearly constant. In all studied glasses and melts, Fe^{3+} is a network former in tetrahedral coordination, unless for aluminosilicates of ratio Al/Na>1 where Fe^{3+} is a network modifier in five-fold coordination.

Near Tg, diffusion of network modifying cations controls the iron redox kinetics along with a flux of electron holes. At liquidus temperatures, oxygen diffusion is considered to be the mechanism that governs redox reactions. This study shows the role played by the silicate network polymerization on the redox kinetics. In borosilicate melts, iron redox kinetics depends on the boron speciation between BO_3 and BO_4 that depends itself on the sodium content. Furthermore, an increase in the network-former/network-modifier ratio implies a decrease in oxygen diffusion that results in a slowing down of the redox kinetics. The obtained results allow a description of the iron redox kinetics for more complex compositions as natural lavas or nuclear waste model glasses.

Keywords : Iron, alumino-borosilicate, redox reactions, kinetic, diffusion, XANES, Raman spectroscopy