

Quel paramètre chimique contrôle la viscosité ?

Les éléments intermédiaires

Daniel R. Neuville

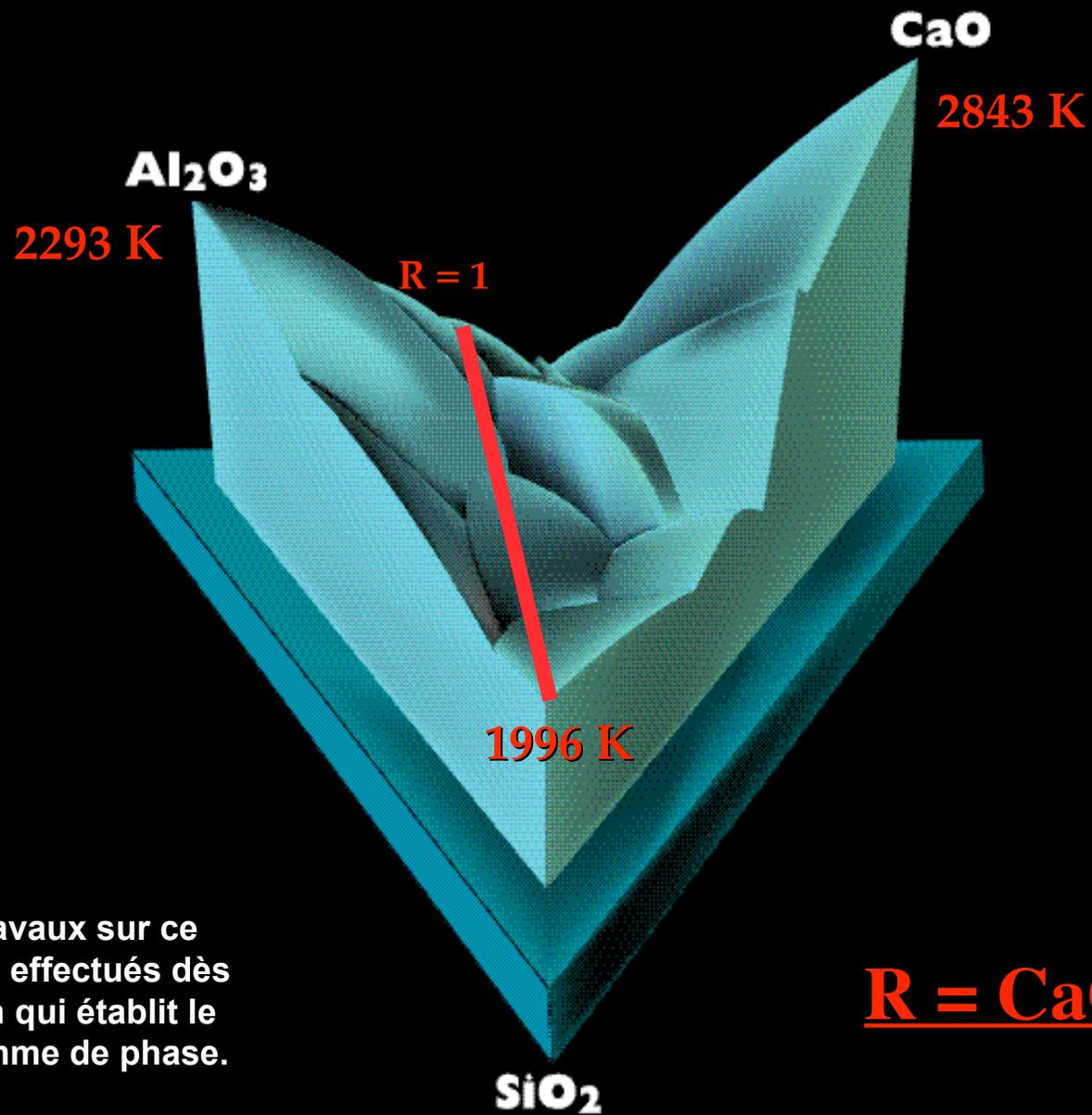
Physique des Minéraux et Magmas
CNRS-IPGP



Rôle des éléments intermédiaires :



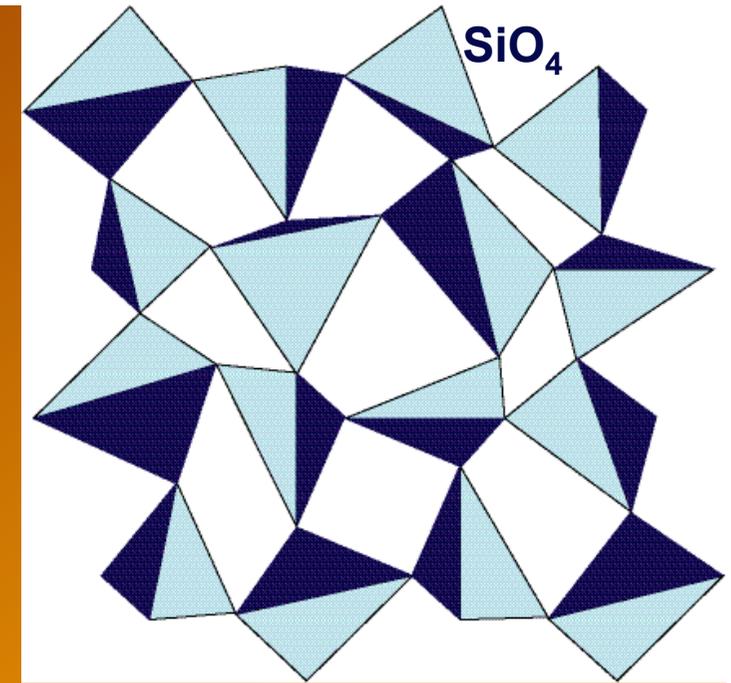
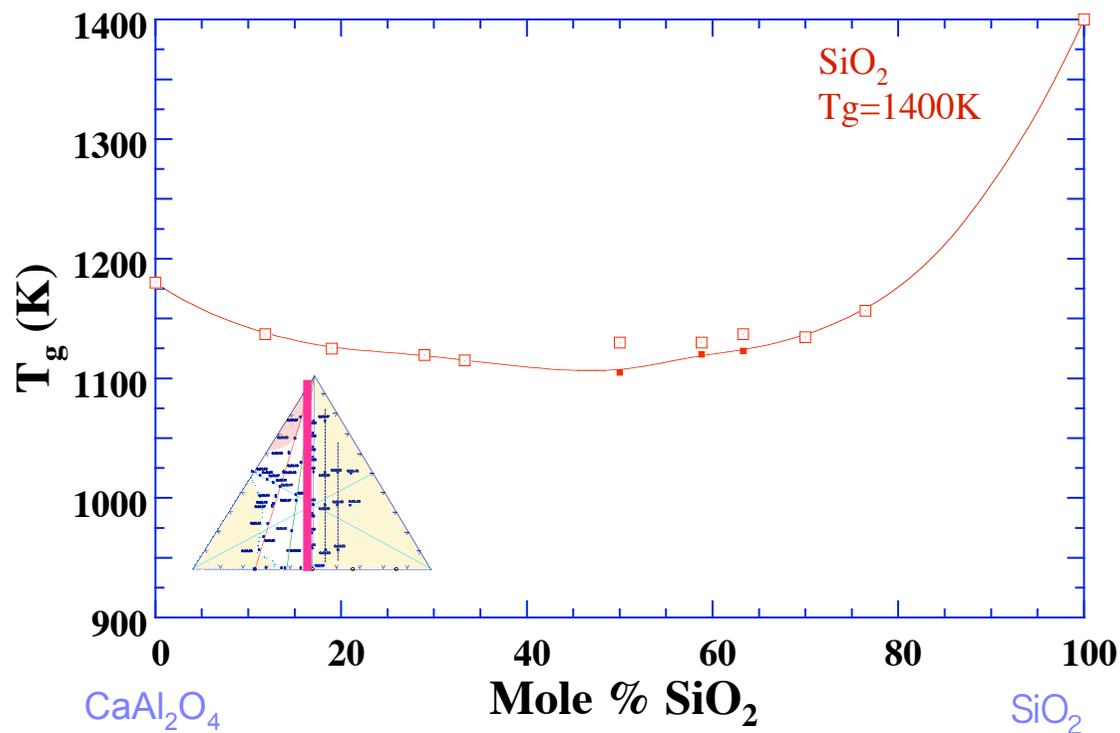
Nous allons prendre l'exemple du système chimique $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (CAS). Ce système est fort important géologiquement et industriellement. De plus dans ce système, on peut obtenir des liquides de composition très riche en silice et de pur aluminat de calcium. On pourra donc comprendre clairement le rôle de Si, Al et Ca dans la structure et les propriétés de ces silicates fondus. Ces résultats pourront être directement extrapolables à des systèmes naturels, laves, magmas ou industriels.



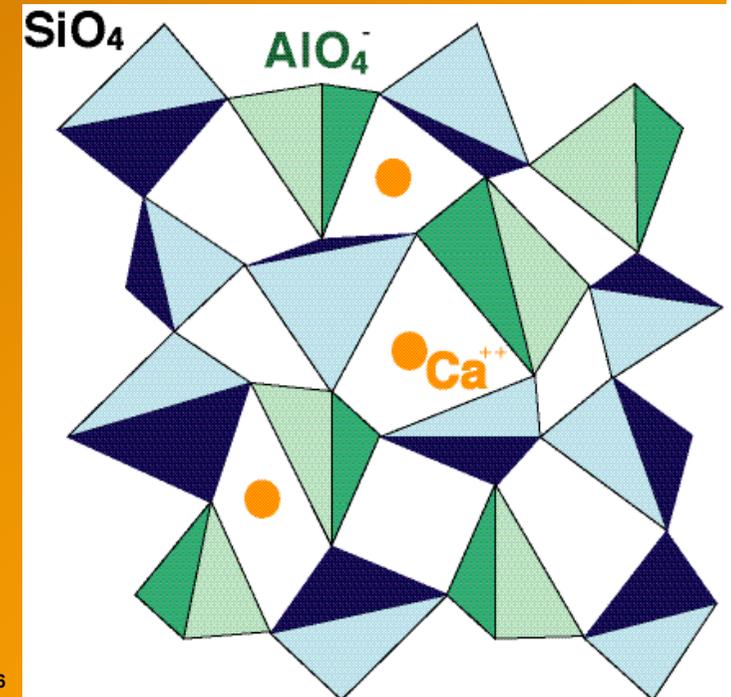
Les premiers travaux sur ce système ont été effectués dès 1915 par Rankin qui établit le premier diagramme de phase.

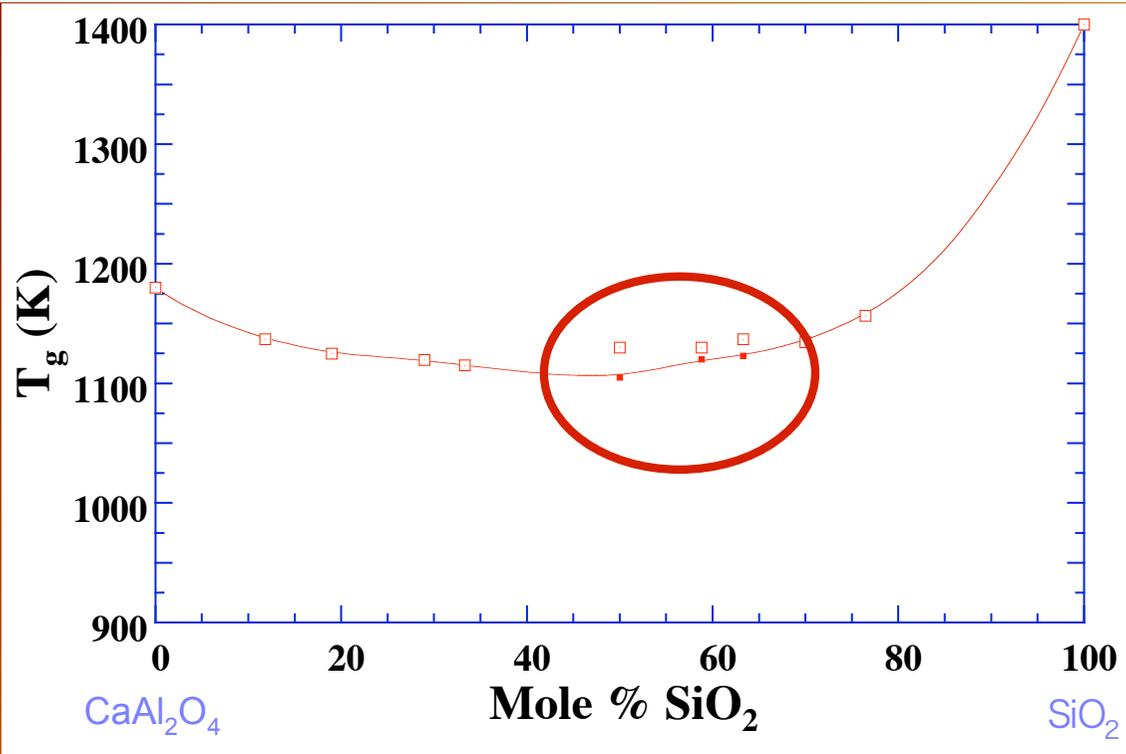
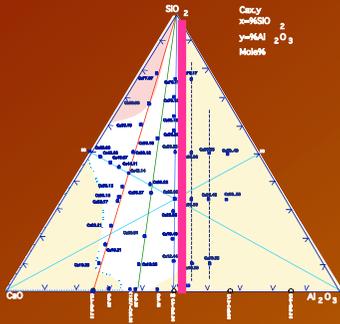
$$\underline{\underline{R = \text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

Diagramme en poids %



La température de transition vitreuse, T_g , correspond au passage du verre au liquide. Elle est ici représentée en fonction de la teneur en silice du système le long du joint rouge dans le diagramme CAS. Le verre de SiO_2 (figure du haut), qui est constitué de tétraèdre SiO_4 est fortement connecté et possède donc un T_g très élevé. Lorsqu'on remplace deux atomes de Si par deux atomes de Al et un de Ca (qui sert à compenser la charge entre le Si^{4+} et le Al^{3+}) on constate que le T_g et donc la viscosité diminuent de façon fort importante (voir figure du bas). Cette diminution de la viscosité et du T_g s'explique car la liaison Al-O est moins forte que la liaison Si-O, donc le réseau est plus fragile et donc les groupements atomiques sont plus mobiles les uns par rapport aux autres, d'où une viscosité plus faible.



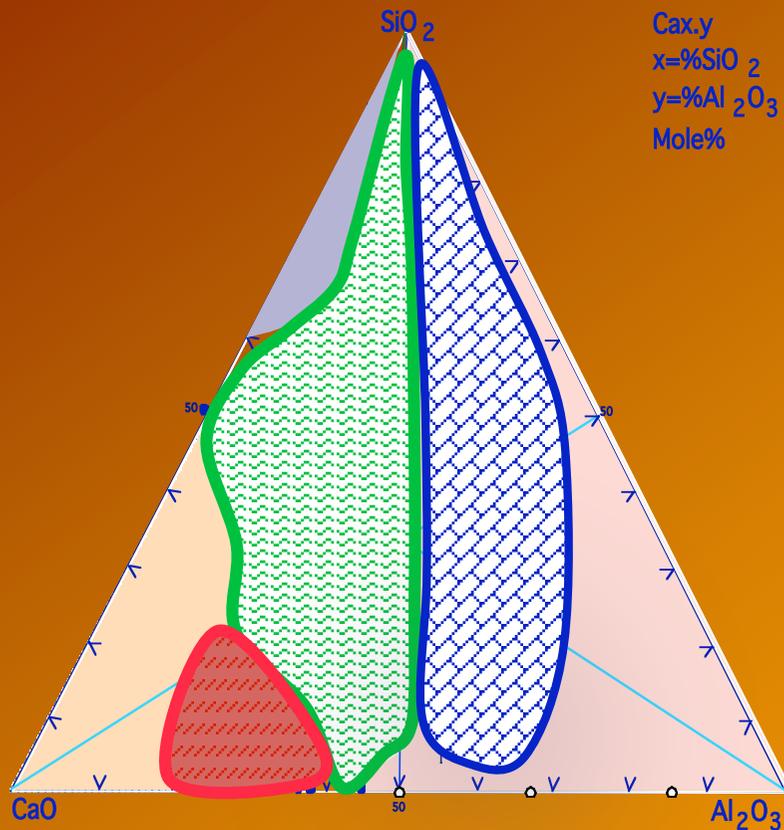


On peut donc résumer ainsi : $\text{SiO}_2 \Rightarrow$ Tétraèdre SiO_4
 $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \Rightarrow$ Tétraèdre AlO_4
 remplacement de 1 Si^{4+} par 1 Al^{3+} et Ca compense le déficit de charge de Al^{3+} .

Anomalie ? Pour certaines compositions (cercle rouge) les viscosités et les Tg sont supérieures au modèle dans lequel un Al remplace un Si. On peut donc imaginer que ce modèle ne fonctionne pas. En effet, pour ces compositions chimiques, une faible partie de Al se trouve en position AlO_5 et non plus en AlO_4 . AlO_5 est mieux connecté au réseau et donc la viscosité et le Tg augmente un peu.

Comment sont connectés les atomes dans ce système?

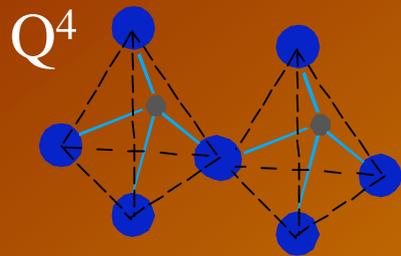
A l'aide de plusieurs outils structuraux (diffraction de rayon X et de neutron, absorption de rayon X, spectrométrie Raman et Résonance Magnétique Nucléaire). Nous avons étudié la structure des verres et des liquides dans le système CAS. Ci-dessous nous présentons une cartographie des différentes espèces présentes.



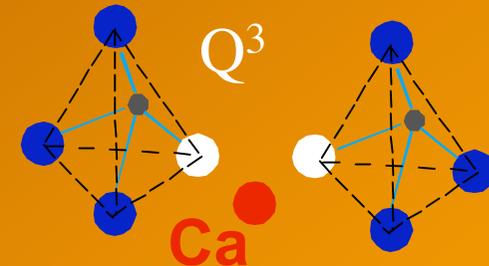
Dans tout le système, Si est entouré de 4 oxygènes qui seront ou non connecté entre eux (voir figure suivante). Al lui est entouré uniquement de 4 oxygènes dans la **zone rouge**. Dans la **zone verte**, on trouve un peu d'Al entouré de 5 oxygènes et majoritairement de AlO₄ (entouré de 4 O). La **zone bleu** contient de Al entouré de 4, 5 et 6 oxygènes, et les quantités d'Al entouré de 5 et 6 oxygènes augmentent en même temps que la quantité d'Al.

Comment sont connectés les atomes dans un verre?

Les atomes formateurs de réseau tel que Si sont généralement entourés de 4 oxygènes qui les connectent deux à deux : on parle d'oxygène pontant, (Si-O-Si), en bleu . Lorsque un oxygène est connecté à un Si-O-Ca on parle alors d'oxygène non pontant, en blanc. Un atome de silicium peut donc être entouré de 0, 1, 2, 3 ou 4 oxygènes pontants.



Pour les Si, on définit le terme Q^n , n représentant le nombre d'oxygène pontant



Les atomes de Al suivent en général les mêmes règles que celle pour Si. Ils sont entourés de n atomes d'oxygène pontant. Dans le cas, du système CAS, nous aurons donc des siliciums dans toutes les formes possibles, Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 , Q^0 . Les formes Q^4 , Q^3 , se trouvent pour les composés riche en silice, SiO_2 , et plus on ajoutera de Ca et d'Al plus nous obtiendrons des formes Q^2 , Q^1 , Q^0 . L'aluminium est préférentiellement en forme Q^4 , sauf dans la petite partie en rouge dans la zone riche en Ca (voir figure page précédente). Dans cette zone, les aluminiums sont sous la forme Q^2 , et lorsque on ajoute du Si ou du Al, ils passent rapidement en Q^3 et Q^4 .

Dans le système CAS, en plus d'avoir des AlO_4 avec 4 oxygènes pontant, en Q^4 , on trouve un peu de AlO_5 .

L'aluminium

On a pu voir que l'aluminium se comporte comme le silicium en formateur de réseau. Cependant la viscosité ou le Tg sont plus faibles que ceux de SiO₂, essentiellement à cause de la liaison Al-O moins forte que celle de Si-O. On peut voir que Si et Al se trouve en général en position tétraédrique, entouré de 4 oxygènes plus ou moins pontant.

Les propriétés, viscosité, Tg,... vont dépendre essentiellement de l'arrangement de Si et Al en différents Qⁿ.

Le calcium est dans tout le système CAS, entouré de 6-7 oxygènes.

Pour avoir plus d'informations:

Mysen B.O. et Richet P. (2005) Structure and properties of silicate melts. Elsevier

Cormier L., Neuville D.R. and G. Calas (2000) Structure and properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses. J. Non-Crystal. Solids.274, 110-114

Neuville D.R., Cormier L, R., Flank A.M. and Lagarde P. Massiot D. (2004) Aluminum X-ray absorption near edges structure in minerals and glasses. Chem Geol., 213, 153-163.

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.

Cormier L., Neuville D.R. and G. Calas (2005) Structure of low-silica calcium aluminosilicate glasses. J. Amer. Ceram. Soc., 88, 2292-2299.

Iuga D., Morais C., Gan Z., Neuville D.R., Cormier L., Massiot D. (2005) ²⁷Al/¹⁷O NMR correlation in crystalline and vitreous materials, J. Amer. Chem. Soc., 127, 11540-11542.

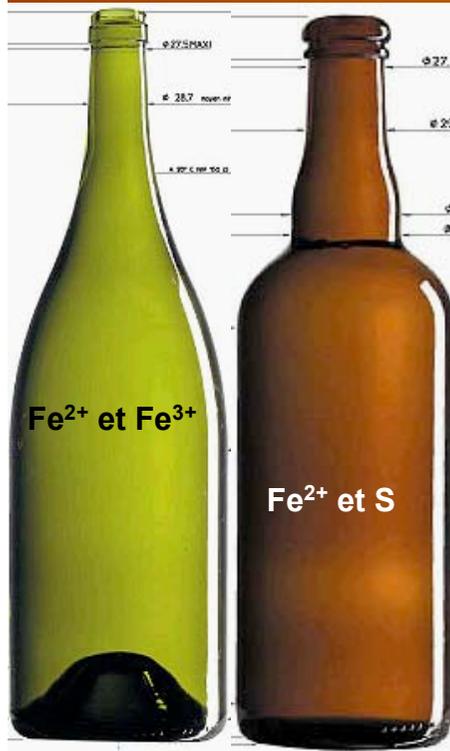
Neuville D.R., Cormier L., Massiot D. (2006) Al speciation in calcium aluminosilicate glasses: A NMR and Raman spectroscopie. Chem Geol., 229, 173-185.

Le fer

est un élément fort important tant d'un point de vue géologique qu'industriel. Nous avons expliqué le rôle de plusieurs éléments sur la viscosité d'un silicate fondu, mais le simple fait de rajouter le fer à ces éléments, va permettre de comprendre la viscosité des laves volcaniques et des verres à bouteille.....

Mais le fer se présente facilement sous deux états de valence, Fe^{2+} et Fe^{3+} , les propriétés dépendront donc, du rapport entre Fe^{2+} et Fe^{3+} .

En mélangeant, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O ... nous obtenons des verres ou des silicates fondus incolore, et en ajoutant du fer nous allons obtenir des verres dont la couleur peut varier du jaune au vert jusqu'au noir en fonction du rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.



Verre basaltique, beaucoup de fer => noir



M. Moreira, IPGP



Verre Lybien Fe^{2+} ,
Tektite



Verre lunaire Fe^{2+} ,
mission Appolo 13,

Le fer dans une lave volcanique, prenons l'exemple du piton de la Fournaise, île de la Réunion éruption 2005. Dans la photo ci-dessous, on voit un petit cône volcanique avec une variation de couleur : comment l'expliquer ?

La partie rouge correspond à une lave oxydée, riche en Fe^{3+} alors que la partie noire correspond à la même lave mais réduite, riche en Fe^{2+} .



P. Richet

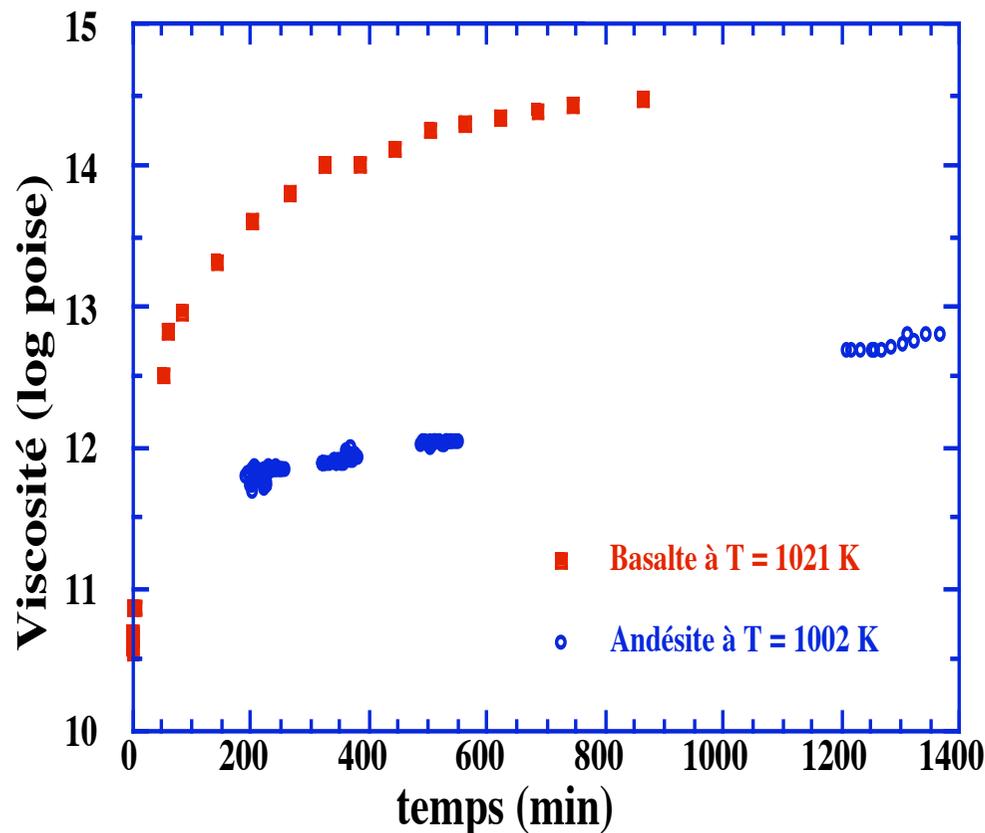
Les parties noires (autour du cône) ont été propulsé hors du cône et donc refroidies rapidement. La composition chimique de la lave correspond à celle que l'on peut trouver dans le conduit volcanique à haute température. Le fer est essentiellement réduit (Fe^{2+}) à haute température.

La partie rouge (centre du cône) correspond à de la lave qui a été réchauffée pendant l'éruption. Cette lave est restée longtemps à $700-900^{\circ}\text{C}$ et c'est oxydée, riche donc en Fe^{3+} .

Quel est l'effet du fer sur la viscosité d'une lave volcanique ?

Dans la figure ci-dessous, nous avons représenté l'évolution de la viscosité au cours du temps à température constante pour une andésite et un basalte, deux laves volcaniques caractéristiques de deux types différents d'éruption.

Dans les deux cas, on observe une augmentation importante de la viscosité au cours du temps. Pourquoi ?



Plusieurs hypothèses s'offrent à nous :

- le rapport rédox ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) évolue au cours du temps et la quantité de Fe^{3+} augmente ce qui provoque une augmentation de la viscosité.

- la présence du fer, induit une cristallisation de la lave et la viscosité augmente sous l'effet des cristaux.

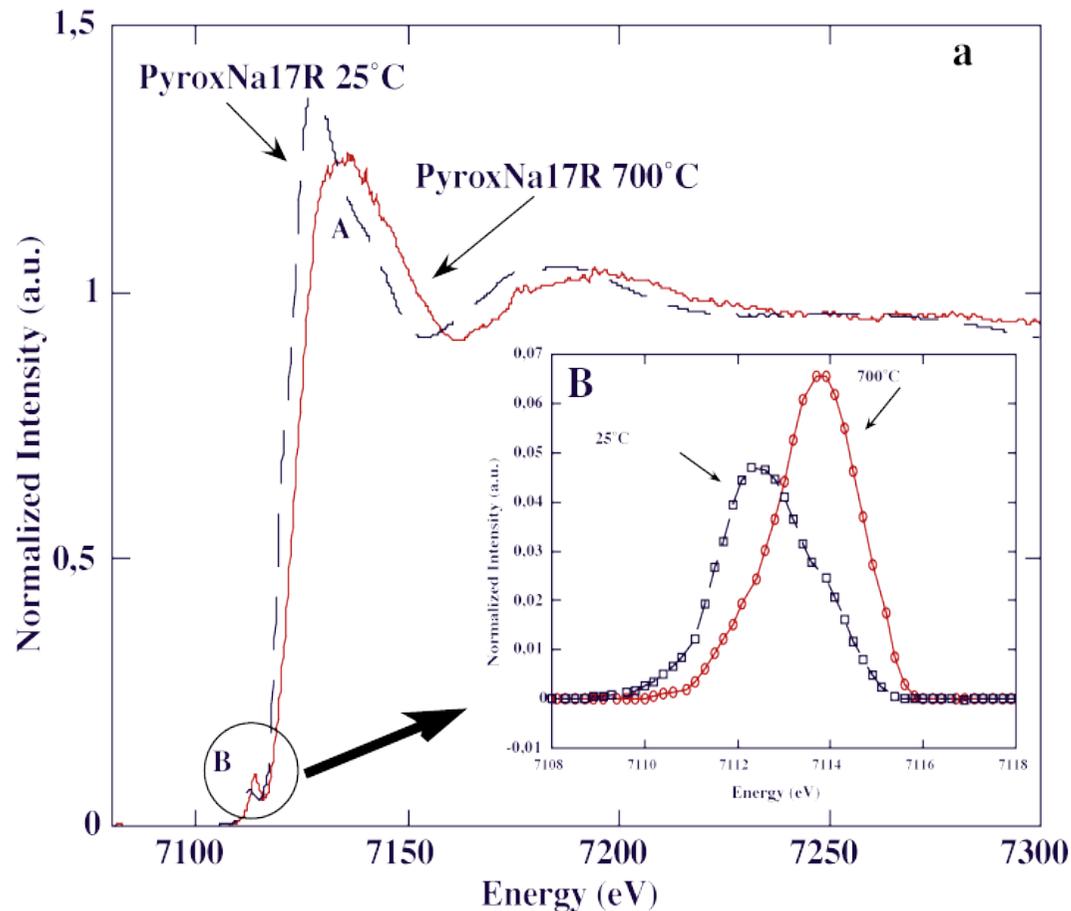
=> C'est cette seconde hypothèse qui est retenue. En effet, la présence de fer dans le silicate fondu favorise la nucléation de minéraux riche en fer, ce qui entraîne une modification de la composition chimique du silicate fondu restant et donc une augmentation de la viscosité.

Comment est le fer dans un réseau silicaté ?

Nous avons vu que le fer peut-être présent sous deux valences différents : Fe^{2+} et Fe^{3+} . Le Fe^{2+} se comporte comme le Mg^{2+} ou le Ca^{2+} , il est un modificateur de réseau alors que le Fe^{3+} joue un rôle plus proche de celui de Al^{3+} , rôle intermédiaire, mais relativement formateur de réseau.

Comment connaître le rôle et la position du fer ?

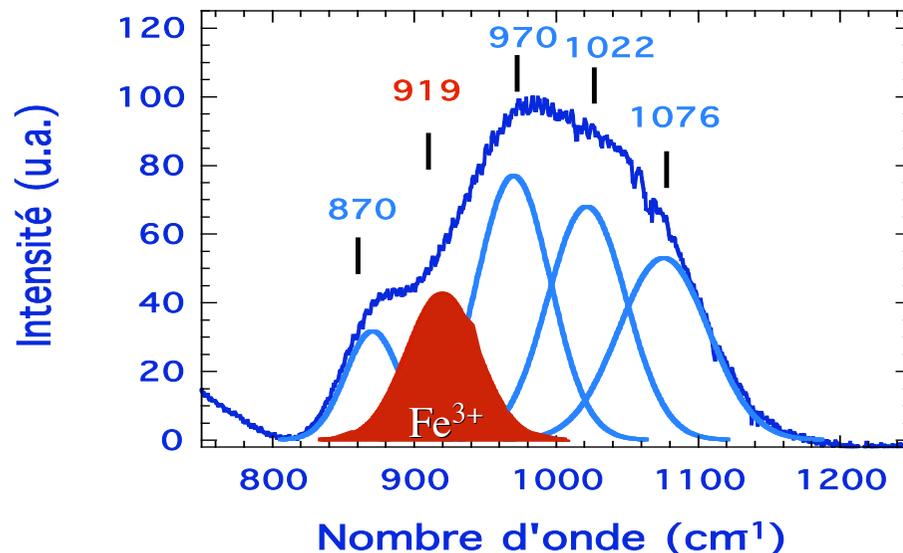
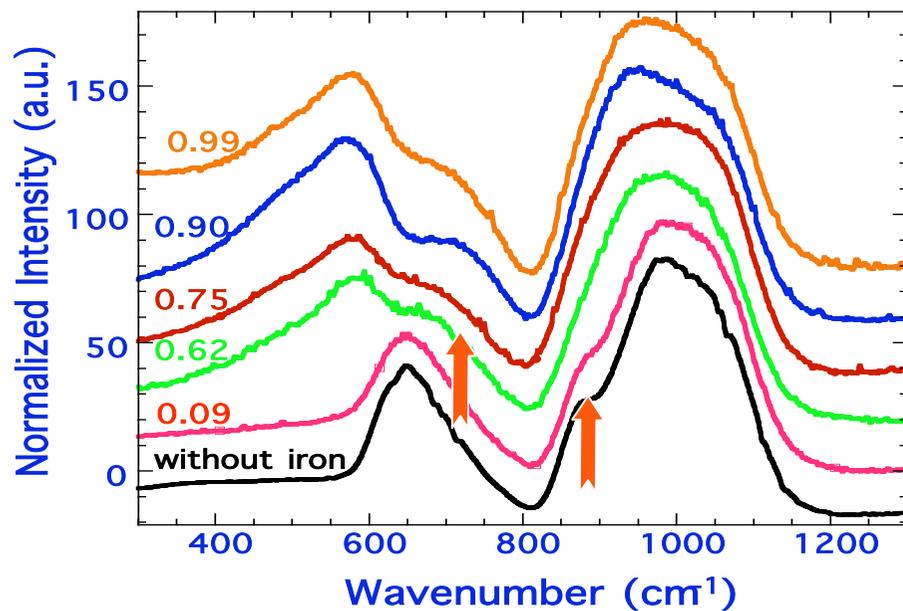
- par absorption de rayon X au seuil K du Fer
- par spectrométrie Raman



L'absorption de rayon X, est une technique analytique que l'on peut réaliser sur un synchrotron (SOLEIL, ESRF). Cette technique est spécifique d'un élément chimique, et permet de visualiser la position de cet élément. Dans le cas du fer, nous avons un spectre d'absorption (figure ci-contre) caractérisé par un pré-pic, un pic principal et des oscillations. On observe pour le même silicate fondu avec du fer dans deux états de valence différents deux spectres différents. En particulier, en étudiant le pré-pic, il est possible de connaître le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et ainsi d'avoir une idée sur le rôle formateur ou modificateur du fer dans le silicate fondu. Ce rôle peut varier avec la composition chimique du silicate, avec la température et avec la pression.

La spectrométrie Raman

Il s'agit d'une spectrométrie vibrationnelle (voir présentation Raman) qui permet d'obtenir des données sur la structure d'un matériau, solide, liquide ou amorphe quelque soient la pression et la température du matériau.



Les spectres Raman ci-contre correspondent à ceux de spectres ayant des rédox Fe³⁺/Fe²⁺, compris entre 0,09 et 0,99. Le spectre noir en bas, représente celui d'un spectre sans fer. On voit clairement que lorsque le rapport Fe³⁺/Fe²⁺ augmente, deux nouvelles bandes apparaissent à 700 et 910 cm⁻¹. En effectuant une déconvolution de la partie à haute fréquence (800-1200 cm⁻¹), on obtient des informations sur le réseau silicaté, et en particulier les espèces Q (silice entouré d'un certain nombre d'oxygène pontant). On constate clairement que la présence du Fe³⁺, induit une bande à 920cm⁻¹ caractéristique du fer en site tétraédrique.

Les deux outils (spectroscopie d'absorption de rayon X et Raman) permettent de mieux comprendre le rôle et l'environnement du fer dans un silicate fondu.

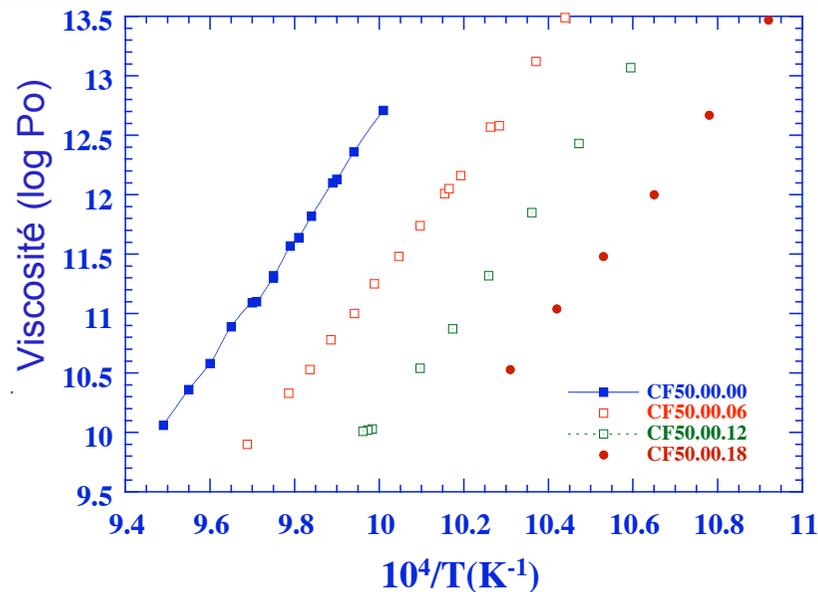
Pour avoir plus d'informations:

Mysen B.O. et Richet P. (2005) Structure and properties of silicate melts. Elsevier

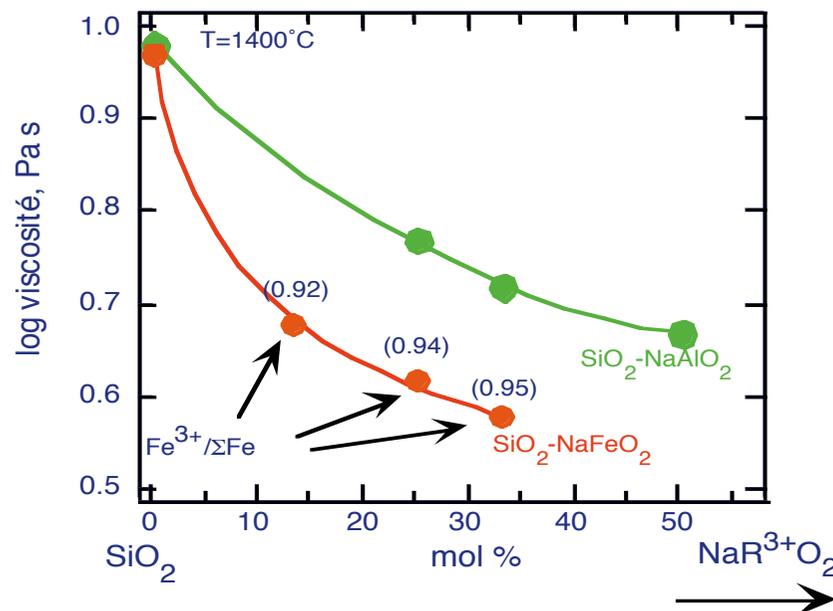
Magnien V., Neuvillle D.R., Cormier L., Mysen B.O. and Richet P. (2004) Kinetics of iron oxidation in silicate melts: A preliminary XANES study. Chem. Geol., 213, 253-263.

Magnien V., Neuvillle D.R., Cormier L., Roux J., Pinet O. and Richet P. (2006) Kinetics of iron redox reactions: A high-temperature XANES and Raman spectroscopy study. J. Mat Nucl., 352, 190-195.

Nous avons vu que le fer se présente sous deux formes Fe^{2+} et Fe^{3+} , quel seront leurs effets sur la viscosité ?



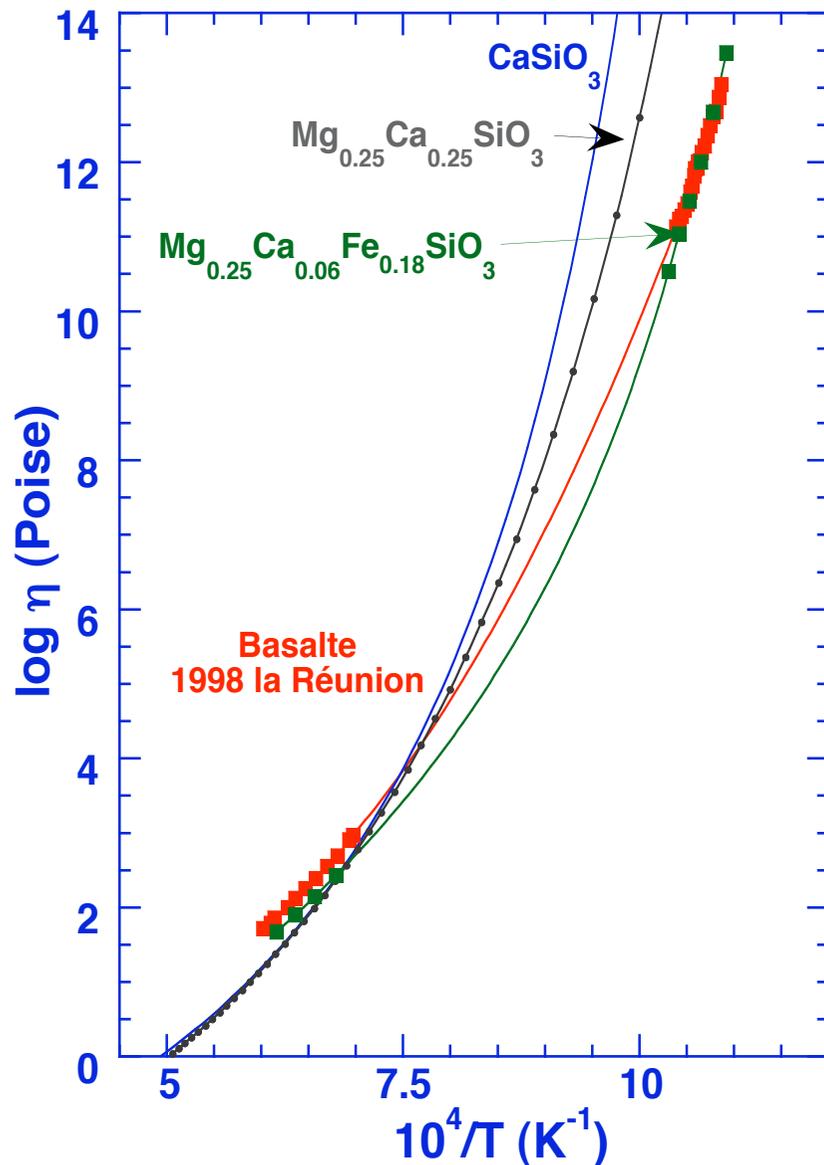
Dans la figure ci-contre, la viscosité est portée en fonction de l'inverse de la température pour un silicate de calcium-magnésium (en bleu). Les 3 autres courbes correspondent à la même composition plus 6, 12 et 18% de fer avec $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ proche de 0,2. On voit clairement qu'avec l'ajout de Fe^{2+} la viscosité diminue comme dans le cas de Mg^{2+} et Ca^{2+} . On peut donc envisager que le Fe^{2+} se comporte comme les alcalinoterreux.



La figure ci-contre représente la variation de la viscosité en fonction de la teneur en Fe^{3+} et Al^{3+} à haute température. On observe que le Fe^{3+} casse plus le réseau silicaté que l' Al^{3+} car la viscosité est plus faible avec Fe^{3+} (rouge) que avec Al^{3+} (vert).

Quelque soit l'état de valence du fer, Fe^{2+} ou Fe^{3+} , il casse le réseau silicaté et provoque une diminution importante de la viscosité. Dans le cas du Fe^{2+} , on peut modéliser son comportement en faisant intervenir un terme simple de mélange entre le fer et un alcalinoterreux (voir partie mélange simple).

Nous venons de voir rapidement comment la composition chimique d'une lave influe sur la viscosité. Avec ce que nous avons vu, nous allons essayer de prédire la viscosité d'une lave.



Prenons une lave basaltique éruptée en 1998 à La Réunion (en rouge). Il est possible de recalculer la viscosité de cette lave en partant de la viscosité de CaSiO_3 fondu, auquel on ajoute un terme de mélange Ca/Mg et Mg/Ca/Fe²⁺.

Viscosité d'un basalte
=
Viscosité d'une wollastonite (CaSiO_3) fondu

$$\log \eta = A_e + B_e/TS^{\text{conf}}(T)$$

+
Terme de mélange entropique

Ca/Mg

$$S^{\text{conf}}(T) = S^{\text{conf}}(T_g) + \int_{T_g}^T C_p^{\text{conf}}/T dT$$

$$C_p^{\text{conf}} = C_p^l - C_{pg}(T_g)$$

$$S^{\text{conf}}(T_g) = S^{\text{mix}} + \sum x_i S_i^{\text{conf}}(T_g)$$

$$S^{\text{mix}} = -nR \sum x_i \ln x_i$$

$$x_i = \text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg})$$

+
Terme de mélange
Ca/Mg+Fe

En résumé :

-Les formateurs de réseau, SiO_2 , Al_2O_3 qui assurent la connection du réseau et sa rigidification augmente la viscosité d'un silicate fondu.

-Les éléments modificateurs Ca, Mg, Fe, Na, K...cassent le réseau silicaté et provoque donc une diminution de la viscosité

=> Nous sommes encore loin d'un modèle général de prédiction de la viscosité d'une lave volcanique. Mais grâce à nos travaux sur des systèmes simples et complexes, il est possible de mieux appréhender les paramètres qui contrôlent la viscosité.