Volatilisation et condensation du potassium dans les silicates fondus : approche expérimentale et thermodynamique. Applications cosmochimique et sidérurgique

Peggy Georges

▶ **To cite this version:**

Peggy Georges. Volatilisation et condensation du potassium dans les silicates fondus : approche expérimentale et thermodynamique. Applications cosmochimique et sidérurgique. Sciences de la Terre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2000. Français. NNT : 2000NAN10027 . tel-01746432

HAL Id: tel-01746432
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746432

Submitted on 29 Mar 2018

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.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Faculté des Sciences

U.F.R. S.T.M.P.

Département de Formation Doctorale: Sciences de l'Univers

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques

Sc N 00/127 B

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1

Spécialité Géosciences

par

Peggy Georges

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1 SCIENCES BIBLIOTHÈQUE

Volatilisation et condensation du potassium dans les silicates fondus :

Approche expérimentale et thermodynamique.

Applications cosmochimique et sidérurgique.

Soutenue publiquement le 7 avril 2000 devant la Commission d'Examen :

Président	P. Steinmetz	Professeur UHP, Nancy 1
Rapporteurs	J. Lehmann	Ingénieur à l'IRSID, Maizières-lès-Metz
	P. Richet	Professeur IPG, Paris
Directeurs de thèse	G. Libourel	Professeur ENSG-INPL, Nancy
	E. Deloule	Chargé de Recherche, CRPG-CNRS, Nancy
Examinateur	H. Palme	Professeur Université de Cologne, Allemagne

A la mémoire de mes grands-pères.

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier les membres du jury, Messieurs Jean Lehmann, Herbert Palme, Pascal Richet et Pierre Steinmetz, d'avoir accepté de juger ce travail. Merci à Guy Libourel et Etienne Deloule, mes co-directeurs, pour la confiance qu'ils m'ont accordée. Je les remercie de m'avoir confié ce sujet qui m'a permis de découvrir la recherche scientifique et les joies de l'expérimentation (avec ses échecs et ses réussites !). Merci également à John Ludden de m'avoir accueillie au CRPG.

Pendant ces quatre années au CRPG, j'ai passé la plupart de mon temps au sous-sol. Il est vrai que, finalement, on oublie vite les fuites de CO, les explosions, le doux bruit de l'alarme! Je tiens à remercier Alain Rouillier pour le temps qu'il a consacré au développement du protocole expérimental, et qui m'a appris à faire la différence entre une pince et une clé et de nombreux autres termes techniques ! Merci également à Franck pour m'avoir montré les choses à faire et à ne pas faire... (mais on apprend toujours à ses dépens !!!!)

Merci à Sandrine Barda et Renaud Podor pour les analyses à la microsonde électronique et pour tous les services rendus. Merci à p'tit Luc pour ses précieux conseils ainsi qu'à toute l'équipe "chimie" pour les analyses, les nettoyages de creusets ... et surtout leur bonne humeur ! Merci à Robert Lehmann pour m'avoir initiée aux joies du polissage. Merci au service général de m'avoir toujours très bien accueillie et rendu de multiples services. Je tiens à remercier particulièrement Bruno et Manu pour leurs qualités de dépanneurs en tant que serruriers, mécaniciens auto...et j'en passe!!!

Merci à tous les gens qui travaillent ou étudient au CRPG, qui m'ont "supportée"?! pendant ces quatre années et qui ont rendu les pauses café agréables. Merci donc à Jérôme "j'suis vert", Pascal qui est finalement mieux en jupe, Jacques dépanneur officiel de cigarettes et ami, le "sapré Michel là"!, Mustapha et Gilles voisins de palier et compagnons de week end, M'sieur Jean-Claude qui sait toujours placer les mots qu'il faut !, Laurent pour nos "Boums" au sous-sol, Mike pour avoir toujours pris le temps de m'aider, Chocho pour ses précieux conseils, Isabelle secrétaire d'équipe toujours de bonne humeur, Albert, Raphaël, Caroline, Christian, Cécile, Anne Catherine... et tous les autres! Un p'tit clin d'oeil également aux personnes du "3ème" pour leur soutien.

Une mention spéciale à Claire, collègue de bureau et complice depuis quatre ans avec tout ce que cela implique de supporter : fous rires, coups de gueule, coups de blues...

Merci à Denis. Ahhhh Denis... mon copain, mon confident, mon complice ! J'espère qu'il se souvient où il a caché tous mes fruits et surtout mon sac à main !

Un grand merci à Chantal, confidente des bons comme des mauvais jours, devenue avec le temps une grande amie...

Mais il y a aussi les "extérieurs" qui ont beaucoup compté ces dernières années...

Merci à Franck et Sylvie, pour leur soutien permanent. Un merci tout particulier à Sylvie... Elle sait pourquoi !

Merci à ma famille, mes grands-parents, "Oncle Etienne" et "Taty Evelyne", Céline et Rémi pour avoir toujours supporté leur grande sœur !

Je remercie mes parents pour avoir toujours respecté mes choix et surtout pour leur soutien au cours de toutes ces années.

Enfin, merci à Marc, pour sa patience et pour avoir su trouver les mots pour m'encourager...

AVANT PROPOS

Le comportement des alcalins, principalement Na et K, dans les systèmes ignés terrestres ou pré-terrestres reste encore mal compris. Ceci est principalement dû au fait que les alcalins, généralement lithophiles à basse température, deviennent volatils dans des conditions de haute température et/ou dans des conditions réductrices. Par ailleurs, il existe peu de données expérimentales sur les relations activité-composition dans les silicates fondus et aucun modèle thermodynamique ne permet de prédire leur comportement ou leur volatilisation dans les liquides silicatés ainsi que leur partage entre liquide-minéral-métal-gaz.

Pourtant, la compréhension du comportement des alcalins dans le système silicate, métal et gaz permettrait d'apporter de nombreuses réponses en Sciences de la Terre dans les domaines de la cosmochimie, de la pétrologie et de la magmatologie en général, telles que :

- l'estimation des pressions partielles d'alcalins de la nébuleuse primitive lors de la formation des chondres,
- les facteurs gouvernant la distribution des alcalins entre liquide et minéraux silicatés,
- le rôle structural de Na et K dans les liquides silicatés,
- les cinétiques et les taux de volatilisation des alcalins dans les liquides silicatés,
- la solubilité du potassium dans le fer métal fondu et l'éventuelle incorporation de ^{40}K dans le noyau terrestre

De même, en Sciences des matériaux, le comportement des alcalins dans les silicates fondus pourrait apporter des renseignements sur les propriétés physico-chimiques des liquides silicatés d'intérêt industriel (volatilisation des alcalins et son influence sur la viscosité) et contribuer à résoudre le problème de l'extraction des alcalins des haut fourneaux sidérurgiques par les laitiers.

Afin de combler le manque de données, un nouveau protocole expérimental a été mis au point permettant d'étudier le comportement des alcalins à haute température dans le système silicate, métal et gaz. Pour mener à bien ce projet, il était nécessaire de contrôler précisement les pressions partielles des éléments alcalins dans un four à haute température. Or si le contrôle des fugacités des phases gazeuses classiques, telles que l'hydrogène ou l'azote, ne pose pas de problèmes, l'établissement et le contrôle de la fugacité de potassium ou de sodium nécessite l'utilisation d'un protocole expérimental particulier. Le travail présenté ici a été focalisé sur le potassium et restreint au système silicates fondus-gaz.

Le principal objectif de ce travail était donc d'établir une pression partielle d'alcalins et de la mesurer *in situ* à haute température. Dans ce mémoire, nous montrerons que cet objectif a

été atteint et que ce protocole nous a permis, en outre, d'étudier les processus cinétiques de condensation et de volatilisation du potassium dans les liquides silicatés. Nous montrerons également qu'il est possible, d'un point de vue thermochimique, de modéliser la dépendance de la solubilité du potassium à la composition chimique du liquide silicaté.

Les résultats obtenus au cours de ce travail ont été appliqués à l'étude du comportement des alcalins lors de la différenciation pré-terrestre dans la nébuleuse solaire ainsi qu'à l'étude du problème de l'extraction des alcalins par les laitiers de hauts fourneaux.

TABLE DES MATIERES

Chapitre I. INTRODUCTION 1

I.1. Les liquides silicatés 3

I.1.1. Structure des liquides silicatés 3

I.1.2. Propriétés des cations modificateurs de réseau 6

I.2. Les alcalins dans le système silicate-gaz 7

I.2.1. Quantification des espèces gazeuses et équation de volatilisation 8

I.2.2. La volatilisation des alcalins 9

I.2.2.a. Influence de la température et de la PO_2

I.2.2.b. Influence de la composition du liquide silicaté

I.3. Bilan et objectif de cette étude 11

Chapitre II. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET ANALYTIQUES 13

II.1. Etude préliminaire 15

II.1.1. Choix de la source de potassium 16

II.1.2. Premier système expérimental 20

II.1.2.a. Description du four vertical à atmosphère contrôlée

II.1.2.b. Le gradient thermique : mesure et utilisation

II.1.2.c. La canne porte-échantillons

II.1.2.d. Les échantillons

II.1.2.e. Description d'une expérience

II.1.2.f. Résultats et conclusions

II.2. La thermogravimétrie et le protocole expérimental actuel 27

II.2.1. La méthode thermogravimétrique 27

II.2.2. Description du système expérimental 28

II.2.3. Description d'une expérience 31

II.3. Calibration de la source de potassium 34

II.3.1. Influence du flux de gaz 34

II.3.2. Influence de la température 35

II.4. Détermination de la pression partielle de potassium 36

II.4.1. La *PK* au niveau du générateur de potassium 36

II.4.2. La P_K au niveau des échantillons 37
II.4.2.a. P_K théorique
II.4.2.b. P_K expérimentale
II.4.3. La P_K à la sortie du four 43
II.4.4. Bilan 46
II.5. Les conditions expérimentales 47
II.5.1. La température 47
II.5.2. Les pressions partielles d'oxygène 47
II.5.3. Les produits de départ 48
II.5.3.a. La source de potassium
II.5.3.b. Les échantillons
II.6. Les protocoles analytiques 50
II.6.1. La microsonde électronique de Castaing 50
II.6.1.a. Principe et description
II.6.1.b. Les conditions d'analyses
II.6.2. La sonde ionique 52
II.6.2.a. Le principe
II.6.2.b. Les conditions d'analyses

Chapitre III. RESULTATS 57
III.1. Cinétiques de condensation et de volatilisation du potassium 59
III.1.1. La cinétique de condensation 60
III.1.1.a. Influence du flux de gaz
III.1.1.b. Influence de la P_K
III.1.1.c. Influence de la P_{O_2}
III.1.2. Cinétique de volatilisation du potassium 69
III.1.2.a. Volatilisation sans source de potassium gazeux
III.1.2.b. Volatilisation sous P_K contrôlée
III.1.3 Analyses isotopiques 72
III.1.3.a. Rappel sur les isotopes stables
III.1.3.b. Résultats
III.2. Les conditions d'équilibre 76
III.3. Dépendance à la composition 79
III.3.1. Le système ternaire $CaO\text{-}MgO\text{-}SiO_2$ 79
III.3.1.a. Compositions initiales
III.3.1.b. Résultats
III.3.1.c. Influence de la P_K
III.3.1.d. Influence du degré de polymérisation
III.3.2. Le système quaternaire $CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$: influence d'Al_2O_3 84
III.3.2.a. Compositions initiales
III.3.2.b. Résultats
III.3.2.c. Influence de la P_K
III.3.2.d. Influence du degré de polymérisation

III.3.3. Le système quaternaire CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 : influence de MgO 90
III.3.3.a. Compositions initiales
III.3.3.b. Résultats
III.3.3.c. Influence de la PK
III.3.3.d. Influence du degré de polymérisation

III.3.4. Conclusions sur la dépendance à la composition 95

Chapitre IV. DISCUSSION 97

IV.1. La cinétique de condensation 99

IV.1.1. Influence de la PO_2 100

IV.1.2. Influence de la *PK* 101

IV.1.3. Influence de la diffusion des alcalins dans le liquide silicaté 105

IV.1.3. Influence de la composition du liquide 110

IV.2. Influence de la composition du liquide sur la solubilité de potassium 112

IV.2.1. Solubilité du potassium dans le système CaO-MgO-SiO_2 113

IV.2.2. Solubilité du potassium en présence d'Al_2O_3 115

IV.2.3. Influence de la structure du liquide silicaté 117

IV.2.4. Modélisation de la solubilité 118

Chapitre V. APPLICATIONS 123

V.1. Application cosmochimique 125

V.1.1. Les chondrites 125
V.1.1.a. Définition
V.1.1.b. Classification
V.1.1.c. Age des chondrites

V.1.2. Les chondres 128
V.1.2.a. Classifications des chondres
V.1.2.b. Observations des chondres et résultats expérimentaux
V.1.2.c. Formation des chondres dans une nébuleuse hétérogène ?

V.1.3 Condensation du potassium pendant la formation des chondres 135

Publication : **"Experimental constraints on alkali condensation in chondrule formation"** article soumis à la revue "Meteoritics and Planetary Sciences"

V.1.4. Conclusions 151

V.2. Application sidérurgique 153

V.2.1. Le fonctionnement du haut fourneau 153
V.2.1.a. Les matières premières
V.2.1.b. Le principe du haut fourneau

V.2.2. Les alcalins 155
V.2.2.a. La recirculation des alcalins
V.2.2.b. Influence de la composition du laitier

V.2.3. Implications des résultats de cette étude 159
V.2.3.a. La basicité optique dans les liquides silicatés
V.2.3.b. Relation entre la basicité optique et la capacité du liquide
V.2.3.c. Captation et diffusion du potassium dans le liquide silicaté
V.2.3.d. Le potassium dans le fer métal

VI. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 165

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 169

ANNEXES .....

Annexe I. Méthode de calcul de NBO/T .....
Annexe II. Tableaux de résultats : Cinétique de condensation et de volatilisation .....
Annexe III. Tableaux de résultats : Conditions d'équilibre .....

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figures

Figure I.1 : Définition des oxygènes pontants (BO) et non pontants (NBO) par tétraèdres d'après Mysen, 1988.

Figure I.2 : Schéma bi-dimensionnel d'un réseau silicaté a.) d'après le modèle CRN (Continuous Random Network) de Zachariasen (1932) et b.) d'après le modèle MRN (Modified Random Network) de Greaves et *al.* (1981).

Figure I.3 : Influence de la PO_2 et de la température sur la volatilisation de Na dans les liquides de compositions analogues à celles des chondres (d'après Yu & Hewins, 1998).

Figure II.1 : Variations d'enthalpie libre des réactions de dissociation du carbonate de potassium seul en ses constituants élémentaires (K, C, O_2) en fonction de la température.

Figure II.2 : Variations d'enthalpie libre des réactions de dissociation du carbonate de potassium seul et en présence de carbone en fonction de la température.

Figure II.3: Logarithmes des pressions partielles des espèces gazeuses en équilibre avec le mélange K_2CO_3+2C à 1000°C en fonction du rapport CO/(CO+Ar).

Figure II.4 : Logarithmes des pressions partielles des espèces gazeuses en équilibre avec le mélange K_2CO_3+2C en fonction de la température sous atmosphère de CO.

Figure II.5 : Four vertical à atmosphère contrôlée. Configuration "classique".

Figure II. 6 : Gradient thermique du four GERO HTVR 70-250 à 1450°C.

Figure II.7 : **a.**) Canne porte-échantillons et système de trempe multiple. **b.**) Détail d'un échantillon relié à la canne par le dispositif permettant sa trempe.

Figure II.8 : Evolution de la teneur en K_2O des échantillons trempés à des temps différents au cours de la même expérience. Expérience réalisée à 1450°C, sous une PO_2 de $10^{-12.4}$ atm et un débit de gaz de 200 cc/min.

Figure II.9 : Influence du flux de gaz sur la teneur maximale en K_2O observée dans le liquide silicaté à 1450°C et sous $PO_2 = 10^{-12.4}$ atm.

Figure II.10 : Schéma du système expérimental.

Figure II.11 : Coupe schématique du « passage étanche »

Figure II.12 : Exemples de montée progressive en température de la source et des échantillons et d'enregistrement de la perte de masse en fonction du temps. La température de la source est de 1000°C et le flux de CO(g) de 300 cc/min.

Figure II.13 : Organigramme résumant la procédure suivie pour chaque expérience.

Figure II.14 : $\Delta m/dt$ en fonction de la température et du flux de gaz.

Figure II.15 : Logarithmes des pressions partielles de potassium calculées d'après l'équation II.9., pour des flux de 30 cc/min et 300 cc/min, à différentes températures.

Figure II.16 : Evolution de la teneur en K_2O dans des échantillons de composition *CS*, trempés à des temps différents. Expérience réalisée sous flux de CO de 300 cc/min, $PO_2 = 10^{-13.9}$ atm, à 1410°C.

Figure II.17 : Relation entre la racine carrée de l'activité multipliée par 10^5 et la teneur en K_2O d'un liquide silicaté de composition *CS*, à différentes températures (d'après Crespin & Steiler, 1977).

Figure II.18 : Comparaison des résultats d'analyses réalisées à la sonde ionique et à la sonde électronique, pour de faibles teneurs en K_2O (inférieures à 0.5 pds%).

Figure II.19 : Comparaison entre les *PK* déterminées au niveau de la source par thermogravimétrie et celles mesurées au niveau des échantillons grâce au silicate de référence *CS*.

Figure II.20 : Evolution de la pression partielle dans le bulleur en fonction du temps.

Figure II.21 : Schéma de la sonde ionique Caméca IMS 3f.

Figure III.1 : Influence du flux de gaz sur la teneur en K_2O à l'équilibre dans le liquide CMAS1, à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm.
Figure III.2 : Evolution de la teneur en K_2O des échantillons de composition CMAS1 en fonction du temps à 1410°C sous $PO_2 = 10^{-13,9}$ atm et sous différentes *PK*.
Figure III.3 : Exemples de profils bord-bord réalisés à la microsonde électronique sur deux échantillons trempés au cours de l'expérience où $PK = 7,4.10^{-4}$. a.) échantillon trempé à $t \sim 2$ min, b.) échantillon trempé à t ~90 min.
Figure III.4 : Teneurs en K_2O du liquide silicaté à un instant *t* normalisées à la teneur maximale atteinte (K_2Of) dans chacune des expériences réalisée à 1410°C sous $PO_2 = 10^{-13,9}$ atm.
Figure III.5 : Evolution de la teneur en K_2O des échantillons de composition CMAS1 en fonction du temps à 1410°C sous $PO_2 = 10^{-16,2}$ atm et sous différentes *PK*.
Figure III.6 : Influence de la PO_2 Teneurs en K_2O à un instant *t* normalisées à la teneur maximale atteinte dans chacune des expériences.
Figure III.7 : Logarithme de K_2O/K_2Oi en fonction du temps, à différentes PO_2 pour le liquide de composition CMASK1 à 1410°C.
Figure III.8 : Logarithme de K_2O/K_2Oi en fonction du temps sous *PK* et PO_2 contrôlées.
Figure III.9 : Compositions isotopiques de la source de potassium et des échantillons de composition CMAS1 en fonction du temps. Les échantillons ont été trempés à des temps différents au cours d'une expérience réalisée à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm et une *PK* de $7,4.10^{-4}$ atm.
Figure III.10 : Teneur en K_2O à l'équilibre dans le liquide CMAS1 à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm en fonction de la pression partielle de potassium.
Figure III.11 : Représentation en 3D du quaternaire $CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$, le triangle gris représente le ternaire $CaO\text{-}MgO\text{-}SiO_2$.
Figure III.12 : Influence de la *PK* sur les teneurs en K_2O du liquide silicaté, pour différentes compositions du ternaire $CaO\text{-}MgO\text{-}SiO_2$, à 1410°C sous $PO_2 = 10^{-13,9}$ atm.
Figure III.13 : Logarithme de *SK* en fonction de NBO/T pour le système $CaO\text{-}MgO\text{-}SiO_2$ à 1410°C sous PO_2 de $10^{-13,9}$ atm.
Figure III.14 : Représentation en 3D du quaternaire $CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$. Les compositions étudiées se trouvent sur les lignes grises.
Figure III.15 : Influence de la *PK* sur la teneur en K_2O à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm pour des compositions à teneur en Al_2O_3 variables.
Figure III.16 : Logarithme de la solubilité de potassium en fonction de NBO/T à l'équilibre à 1410°C, sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm.
Figure III.17 : Représentation en 3D du quaternaire $CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$, le triangle gris représente le système à 15 pds% d'Al_2O_3.
Figure III.18 : Influence de la *PK* sur la teneur en K_2O à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm pour des liquides contenant 15 pds% d'Al_2O_3 et des teneurs en MgO variables.
Figure III.19 : Logarithme de la solubilité de potassium en fonction de NBO/T et de la teneur en MgO à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm.
Figure III.20 : Logarithme de la solubilité de potassium en fonction de NBO/T pour toutes les compositions étudiées, à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm.
Figure IV.1 : Logarithme du rapport K_2O/K_2Oi en fonction du temps, à 1410°C pour deux PO_2 différentes : $PO_2 = 10^{-13,9}$ et $PO_2 = 10^{-16,2}$ atm.
Figure IV.2 : Solution de l'équation IV.6 en fonction de $(Dt/a^2)^{1/2}$ pour différentes valeurs du paramètre $K'a^2/D$ (de 0,001 à ∞) (d'après Crank, 1975).
Figure IV.3 : Evolution de la vitesse de volatilisation du potassium en fonction de l'indice de basicité du liquide à 1400°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm (d'après Amatatsu et *al.*, 1985).
Figure IV.4 : Evolution de la constante de condensation *K'* en fonction de l'indice de basicité du liquide silicaté. Sont reportés les résultats de cette étude et ceux obtenus pr Amatatsu et *al.* (1985).
Figure IV.5 : Logarithme de la solubilité du potassium en fonction de NBO/T pour toutes les compositions étudiées, à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm.
Figure IV.6 : Solubilité calculée en fonction des valeurs expérimentales.
Figure V.1 : Echelle de temps de la formation des chondrites (d'après Brearley & Jones, 1998).
Figure V.2 : Chondres porphyrique, barré, radial et granulaire (d'après Gooding & Keil, 1981).
Figure V.3 : **a.)** Compositions globales de chondres de type IAB, IB et IA de la météorite de Semarkona en termes d'abondance relative à Si et CI, d'après Jones (1994) et **b.)** compositions globales de chondres de type IIAB, IIB et IIA de la météorite de Semarkona, d'après Jones (1996).

Figure V.4 : Schéma d'un haut fourneau

Figure V.5 : Capacité de K_2O en fonction de la basicité optique du liquide silicaté.
Figure V.6 : Coefficient de partage du potassium $DK=K_{(métal)}$ (pds%) / $K_{(silicate)}$ (pds%) en fonction de la valeur de NBO/T du liquide (d'après Chabot & Drake, 1999).

Tableaux

Tableau I.1 : Coordinence (z), rayons ioniques, distance M-O (à 298 K) et valeurs des champs électrostatiques des principaux cations des liquides silicatés (d'après Brown et *al.*, 1995).
Tableau II.1 : Pressions partielles des différentes phases gazeuses produites par la réaction K_2CO_3+ 2C à 1000°C sous différents mélanges CO/(CO+Ar).
Tableau II.2 : Teneurs en K_2O des échantillons trempés au cours du temps. Expérience réalisée à 1410°C, sous une PO_2 de $10^{-12,4}$ atm et un débit de CO(g) de 200 cc/min.
Tableau II.3 : Durée de vie et perte de masse de la source en fonction de la température pour des flux de CO de 30 et 300 cc/min.
Tableau II.4 : Pressions partielles de potassium calculées en fonction de la température de la source, du flux de gaz et de $\Delta m/dt$.
Tableau II.5 : Résultats des analyses des prélevement effectués dans le bulleur et *PK* déterminées selon l'équation II.22 pour des expériences réalisées avec des $\Delta m/dt$ de 252, 240 et 372 mg/h.
Tableau II.6 : Compositions théorique et synthétique du verre de référence *CS* mesurées à la microsonde électronique.
Tableau II.7 : Liste des standards de minéraux utilisés à la microsonde électronique Caméca SX-50.
Tableau II.8 : Incertitudes sur les mesures à la microsonde électronique Caméca SX-50. Exemple d'une analyse réalisée sur le liquide de référene *CS*.
Tableau II.9 : Teneurs en SiO_2 et K_2O des standards utilisés lors des analyses à le sonde ionique Caméca IMS 3f (d'après Deloule et *al.*, 1995 et Chaussidon et *al.*, 1991).
Tableau III.1 : Compositions initiales en pds% d'oxydes des liquides CMAS1 et CMASK1.
Tableau III.2 : Influence du flux de gaz sur la cinétique de condensation du potassium. Résultats des expériences réalisées à 1410°C, sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm et une *PK* de l'ordre de 10^{-3} atm et sous différents flux de CO(g).
Tableau III.3 : Composition en pds% d'oxyde du liquide silicaté CMAS1 en fonction du temps à 1410°C sous $PO_2 = 10^{-13,9}$ atm et *PK* variables.
Tableau III.4 : Influence de la PO_2. Résultats d'expériences réalisées sur le liquide de composition CMAS1 à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-16,2}$ atm et sous différentes *PK*.
Tableau III.5 : Constante de condensation, *K'*, en fonction de la PO_2.
Tableau III.6 : Volatilisation sans source de potassium gazeux à 1410°C sous deux PO_2 différentes.
Tableau III.7 : Expériences de volatilisation sous *PK* contrôlée réalisées sur le liquide silicaté CMASK1 à 1410°C sous deux PO_2 différentes.
Tableau III.8 : Analyses isotopiques réalisées sur la source de potassium et sur les échantillons de composition CMAS1. Les échantillons ont été trempés à des temps différents au cours d'une expérience réalisée à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm et une *PK* de $7,4.10^{-4}$ atm.
Tableau III.9 : Expérience réalisée sur des échantillons de composition CMAS1 et CMASK1 à 1410°C, sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm et une *PK* de $8,59.10^{-4}$ atm.
Tableau III.10 : Influence de la *PK* sur les valeurs d'équilibre. Compositions des échantillons de composition CMAS1 en fonction du temps. Expériences réalisées à 1410°C sous $PO_2 = 10^{-13,9}$ atm et sous *PK* variables.
Tableau III.11 : Compositions initiales étudiées dans le système CaO-MgO-SiO_2.
Tableau III.12 : Résultats des expériences réalisées dans le système CaO-MgO-SiO_2, à 1410°C, sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm et sous *PK* variables.
Tableau III.13 : Pente de la droite K_2O = a. *PK* et valeur de la solubilité du potassium pour chacune des compositions du système CaO-MgO-SiO_2
Tableau III.14 : Compositions initiales étudiées dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2. Les compositions sont données en pds% d'oxyde.
Tableau III.15 : Résultats des expériences réalisées dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 avec 5 pds% d'Al_2O_3 à 1410°C, sous $PO_2 = 10^{-13,9}$ atm et sous *PK* variables.
Tableau III.16 : Résultats des expériences réalisées dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 avec 10 pds% d'Al_2O_3, à 1410°C, sous $PO_2 = 10^{-13,9}$ atm et sous *PK* variable.
Tableau III.17 : Résultats des expériences réalisées dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 avec 15 pds% d'Al_2O_3, à 1410°C, sous $PO_2 = 10^{-13,9}$ atm et sous *PK* variable.

Tableau III.18 : Pente de la droite K_2O = a.*PK* et valeur de la solubilité du potassium pour chacune des compositions du système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 à teneurs en alumine variables.
Tableau III.19 : Compositions étudiées dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2, à 15 pds% d'Al_2O_3 et teneurs en MgO variables (0 à 15 pds%).
Tableau III.20 : Résultats des expériences réalisées avec des compositions du système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 à 15 pds% d'Al_2O_3, un rapport Ca/Si de 1,1 et des teneurs en MgO variables.
Tableau III.21 : Résultats des expériences réalisées avec des compositions du système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 à 15 pds% d'Al_2O_3, un rapport Ca/Si de 0,5 et des teneurs en MgO variables.
Tableau III.22 : Pente de la droite K_2O = a. *PK* et valeur de la solubilité du potassium pour chacune des compositions du système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 à teneurs en MgO variables.
Tableau IV.1 : Constante de condensation *K'* en fonction de la PO_2
Tableau IV.2 : Constante de volatilisation du potassium à 1410°C sous PO_2 variables
Tableau IV.3 : Pressions partielles de potassium générées par la volatilisation de K_2O contenu dans les échantillons
Tableau IV.4 : Temps nécessaires à l'atteinte de l'équilibre chimique dans le liquide CMAS1 en fonction de la valeur du coefficient de diffusion, pour des échantillons de 3.10^{-3} m de diamètre.
Tableau IV.5 : Influence de l'indice de basicité du liquide silicaté sur la valeur de la constante *K'.'*
Tableau IV.6 : Solubilité du potassium à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm pour toutes les compositions étudiées.
Tableau IV.7 : Domaine de compositions étudié, pour lequel l'équation IV.21 peut être appliquée.
Tableau IV.8 : Application du modèle de solubilité à différentes compositions étudiées au cours de cette étude.
Tableau V.1 : Moyenne des compositions des mésostases des chondres de type IA, IB, IAB, IIA et IIB de la météorite de Semarkona (d'après les données de Jones & Scott, 1989; Jones, 1990; Jones, 1994; Jones, 1996).
Tableau V.2 : Teneurs en K_2O observées dans les mésostases des chondres de type IA, IB, IAB, IIA et IIB de la météorite de Semarkona en fonction du rapport molaire Ca/Si.
Tableau V.3 : Exemple de composition moyenne de laitier de haut fourneaux (d'après Slag Atlas, 1995).
Tableau V.4 : Valeur de la basicité optique des différents oxydes composant les liquides silicatés (d'après Slag Atlas, 1995).
Tableau V.5 : Basicité optique et valeur de NBO/T des différents liquides silicatés présentés dans ce mémoire.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I. INTRODUCTION

Avant de présenter le protocole expérimental et les principaux résultats obtenus au cours de cette étude, nous avons choisi de faire un rappel sur les liquides silicatés et leur structure et de présenter l'état des connaissances sur le comportement des alcalins dans ces matériaux.

I.1. Les liquides silicatés

Les liquides silicatés, principaux vecteurs des transports de masse et de chaleur lors de la différenciation chimique et physique la Terre, ont un rôle considérable dans le fonctionnement de notre planète. De plus, ces liquides constituent des matériaux d'intérêt économique car ils accomodent une grande gamme d'éléments, ce qui leur confèrent des propriétés physico-chimiques (entre autres) extrêmement variées. Leur étude a donc de nombreuses applications industrielles notamment dans l'industrie verrière et la sidérurgie. Les propriétés physiques (densité, viscosité) et thermodynamiques (enthalpie, entropie, relation de phase) des liquides silicatés sont étroitement liées à leur structure. Il est donc indispensable de bien caractériser cette dernière pour comprendre les propriétés de ces matériaux.

I.1.1. Structure des liquides silicatés

Les silicates fondus sont des matériaux amorphes présentant une structure désordonnée organisée autour du silicium. La structure est dépourvue d'ordre à longue distance. Cependant, il est possible de mettre en évidence un ordre local sur une distance de 0 à 5 Å, traduisant l'arrangement atomique autour d'un atome donné. Cet ordre local est fonction de la coordinence de l'élément, de la nature de ses premiers et seconds voisins et des distributions des angles et distances de liaisons. Ces entités structurales locales sont connectées entre elles pour former un réseau de polyèdres définissant un ordre à moyenne distance (de 5 à ~10 Å).

Le principal composant des silicates cristallisés ou fondus est le tétraèdre $[SiO_4]^{4-}$. Comme tous les cations en coordinence tétraédrique, Si^{4+} est un formateur de réseau. Un oxygène assurant la connexion entre deux tétraèdres voisins est défini comme pontant, et est noté BO (Bridging Oxygen). L'ajout de cations alcalins ou alcalino-terreux dans un bain fondu provoque, en règle générale, la rupture des liaisons Si-O-Si diminuant ainsi l'interconnectivité

des sites tétraédriques entre eux. Ces cations (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, K^{+}, Na^{+}) tendent donc à dépolymériser le réseau. Plus gros que les formateurs de réseau, ces cations dits modificateurs de réseau occupent des sites de coordinence supérieure à 6 (Fig.I.1). Des unités tétraèdriques plus ou moins interconnectées entre elles apparaissent alors : SiO_2, $[Si_2O_5]^{2-}$, $[Si_2O_6]^{4-}$, $[Si_2O_7]^{6-}$, $[SiO_4]^{4-}$. Les oxygènes assurant la liaison entre un tétraèdre et un polyèdre voisin non tétraédrique sont appelés : oxygènes non pontants, NBO (Non Bridging Oxygen) (Fig.I.1). Le nombre d'oxygènes non pontants par tétraèdre (NBO/T) permet de décrire le degré de polymérisation du liquide silicaté (Annexe I) ou le degré d'interconnectivité entre les sites tétraédriques du réseau polymérique.

Après le silicium, l'aluminium est le constituant le plus important des liquides magmatiques naturels. Cet élément se trouve principalement en coordinence IV, mais des espèces alumineuses hautement coordinées (V ou VI) ont également été mises en évidence (Poe et *al.*, 1992). Dans les aluminosilicates peralcalins (M/Al > 1, si M est un cation monovalent ou 0,5M/Al > 1 si divalent), tout l'aluminium est présent en coordinence tétraédrique (Taylor & Brown, 1979a, b; Mysen et *al.*, 1981). Il s'incorpore dans le réseau tétraédrique en se substituant aux cations Si^{4+} et utilise une partie des cations alcalins ou alcalino-terreux comme compensateurs de charge. Sur le joint subalumineux (M/Al = 1), tous les alcalins sont associés à l'aluminium en coordinence tétraédrique et le réseau est alors totalement polymérisé. Par contre, dans les liquides peralumineux (M/Al < 1), le rôle de l'aluminium est très controversé. Certains auteurs ont suggéré qu'il puisse se trouver dans des sites octaédriques en tant que modificateur de réseau (Mysen et *al.*, 1981). D'autres supposent la présence de "triclusters", c'est-à-dire d'entités constituées de deux tétraèdres de silicium et un d'aluminium reliés entre eux par un oxygène (Lacy, 1963; Toplis et *al.*, 1997).

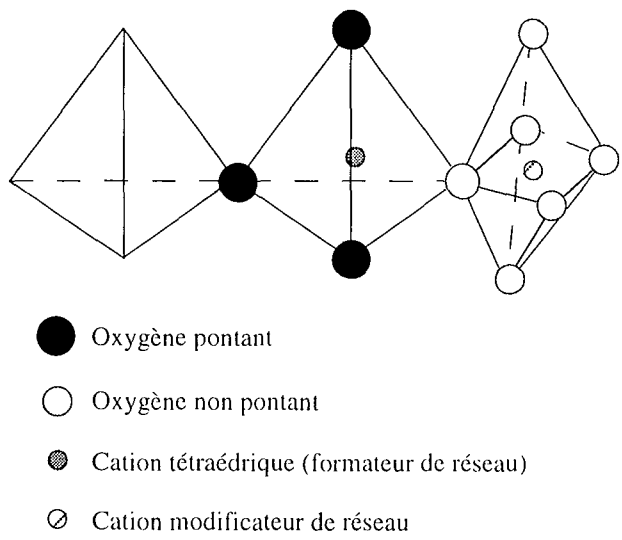

Figure I.1 : Définition des oxygènes pontants (BO) et non pontants (NBO) par tétraèdre d'après Mysen, 1988.

La structure des liquides silicatés a été pendant très longtemps étudiée par les méthodes de spectroscopie classiques (Raman, Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), émission et absorption des rayons X...) sur les verres de ces liquides. En effet, le verre, liquide surfondu refroidi brutalement, permet de définir, à basse température, les caractéristiques structurales des liquides de haute température. Le développement de ces méthodes de caractérisation permet désormais, d'analyser la structure des liquides *in situ*, c'est-à-dire à haute température (Brown et *al.*, 1995; McMillan & Wolf, 1995; Richet & Bottinga, 1995; Stebbins, 1995).

L'importance des recherches menées à ce jour témoigne de la complexité évidente de la structure des liquides silicatés. Néanmoins, il semble se dégager de la littérature deux principaux modèles structuraux de ces liquides. Zachariasen (1932) imaginait un modèle de réseau continu et aléatoire (Continuous Random Network) dans lequel la structure locale des cations alcalins et alcalino-terreux n'est pas spécifiée. Ces derniers sont répartis aléatoirement dans les intervalles libres du réseau iono-covalent tridimensionnel (Fig.I.2.a). Les analyses réalisées par la suite en EXAFS (X-Ray Absorption Fine Structure) ont montré que la structure à courte distance autour d'un cation formateur de réseau est en fait bien définie (Greaves et *al.*, 1981; Greaves, 1985). Entre autres, le liquide silicaté peut être alors modélisé sous la forme de deux réseaux continus qui s'interpénètrent : modèle Modified Random Network (Greaves, 1985; Gaskell et *al.*, 1991). Un de ces réseaux est riche en oxydes formateurs, l'autre est riche en cations modificateurs. Ce sont les oxygènes non pontants qui assurent la liaison entre les deux réseaux. Lorsque la concentration de cations modificateurs de réseau dépasse un certain seuil, ceux-ci s'organisent en formant des canaux traversant le réseau de cations formateurs (Fig.I.2.b).

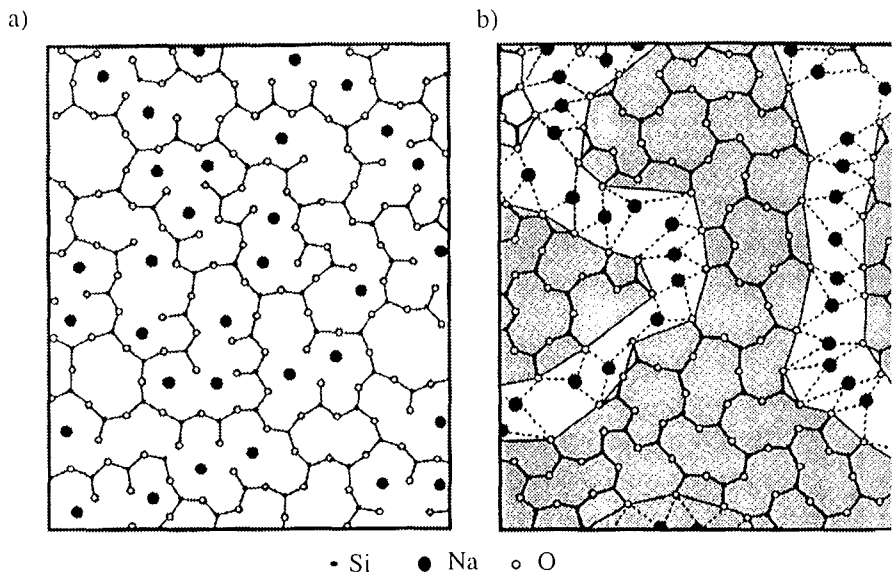

Figure I.2 : Schéma bi-dimensionnel d'un réseau silicaté. **a.)** d'après le modèle CRN (Continuous Random Network) de Zachariasen (1932) et **b.)** d'après le modèle MRN (Modified Random Network) de Greaves et *al.* (1981).

I.1.2. Propriétés des cations modificateurs de réseau

Les études spectroscopiques (Raman, RMN...) ont permis de définir la structure des liquides silicatés en termes d'unités anioniques dont les proportions sont fonction de la composition du liquide, principalement de la nature et des propriétés des cations modificateurs (Mysen et *al.*, 1980; Kirkpatrick et *al.*, 1982; Engelhardt et *al.*, 1985; Murdoch et *al.*, 1985; Stebbins, 1987). La terminologie généralement employée en RMN définit ces unités en fonction de leur nombre d'oxygènes pontants : Q^0 ($[SiO_4]^{4-}$), Q^1 ($[Si_2O_7]^{6-}$), Q^2 ($[SiO_3]^{2-}$), Q^3 ($[Si_2O_5]^{2-}$) et Q^4 (SiO_2). Ces différents sites réfèrent à des structures de tétraèdres indépendants, en feuillets, en chaînes et en trois dimensions.

Ces différentes études ont montré que la distribution des espèces Q^n présentes dans le liquide ainsi que leur abondance relative sont fonction de la nature des cations modificateurs de réseau et peuvent être reliées à une réaction de dismutation de la forme :

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

où $1 \leq n \leq 3$ (Mysen et *al.*, 1980; DeJong & Schramm, 1981; Murdoch et *al.*, 1985).

Les équilibres de ces réactions sont déplacés vers la droite lorsque le champ électrostatique (rapport charge/taille : z/r^2) du cation alcalin ou alcalino-terreux augmente (Mysen et *al.*, 1980; Murdoch et *al.*, 1985; Mysen, 1988; Merzbacher et *al.*, 1990; Maekawa et *al.*, 1991). Les valeurs des champs électrostatiques des principaux éléments composant les liquides silicatés sont reportés dans le tableau I.1. En présence de petits cations (Ca^{2+}, Mg^{2+}), les réactions de type équation I.1 sont déplacées préférentiellement vers la droite, augmentant ainsi la proportion de site Q différents (Stebbins et *al.*, 1992; Murdoch et *al.*, 1985). Quand le pouvoir de polymérisation du cation augmente, ce dernier est plus apte à modifier la structure et augmenter l'entropie de configuration, minimisant ainsi l'énergie libre du liquide.

Tableau I.1 : Coordinence (z), rayons ioniques, distance M-O (à 298 K) et valeurs des champs électrostatiques des principaux cations des liquides silicatés (d'après Brown et *al.*, 1995).

Cation	Coordinence	Rayon ionique (Å)	R=d(M-O) (Å)	Champ électrostatique ($10^{20}m^{-1}$)
Si^{4+}	4	0,26	1,62	1,52
Al^{3+}	4	0,39	1,75	0,98
Mg^{2+}	6	0,72	2,08	0,46
Ca^{2+}	6	1,00	2,36	0,36
Na^{+}	6	1,02	2,38	0,18
K^{+}	8	1,51	2,87	0,12
Fe^{3+}	4	0,49	1,99	0,88
Fe^{2+}	6	0,78	2,14	0,44

La nature du cation modificateur a également une influence sur la géométrie des liaisons. En effet, selon la taille de ces cations, les angles Si-O-Si et les distances Si-O sont modifiés entraînant des distorsions de sites (Navrotsky et *al.*, 1985; Oestrike & Kirkpatrick, 1988). De façon générale, la géométrie des liaisons est principalement imposée par les cations de valeur de champ électrostatique élevée comme Si^{4+} et Al^{3+} (Tab.I.1). La propension des cations à modifier cette géométrie augmente avec la valeur du rapport z/r^2 (K < Na < Li et Ca < Mg).

La structure des liquides silicatés est donc fortement liée à la nature des cations modificateurs qu'ils contiennent. Inversement, le comportement de ces modificateurs de réseau est dépendant de la structure donc de la composition du liquide. Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux alcalins qui, rappelons-le, possèdent les rayons ioniques les plus élevés et les valeurs de champ électrostatique les plus faibles des cations modificateurs.

I.2. Les alcalins dans le système silicate-gaz

Afin de comprendre le comportement des alcalins dans le système silicate liquide-gaz, de nombreuses études ont porté sur la volatilisation des alcalins à partir d'un liquide silicaté. Des analyses spectroscopiques couplées à des cellules de Knudsen ont permis de quantifier les espèces gazeuses en équilibre à haute température avec le liquide silicaté (DeMaria et *al.*, 1971; Rammensee & Fraser, 1982; Rogez et *al.*, 1983; Wood et *al.*, 1985). D'autres études ont mis en évidence l'influence de la température, la pression partielle d'oxygène ainsi que la composition du liquide silicaté sur le taux de volatilisation des alcalins. Le temps de chauffage, la teneur initiale en alcalins ainsi que la taille de l'échantillon peuvent eux aussi influencer la volatilisation (Walter & Carron, 1964; DeMaria et *al.*, 1971; Donaldson, 1975; Notsu et *al.*, 1978; Corrigan

& Gibb, 1979; Donaldson, 1979; Tsuchiyama et *al.*, 1981; Amatatsu et *al.*, 1985; Terry & Asjadi, 1994; Yu & Hewins, 1998).

I.2.1. Quantification des espèces gazeuses et équation de volatilisation

La méthode d'effusion de Knudsen associée à un spectromètre de masse permet de déterminer les espèces gazeuses en équilibre avec une phase solide ou liquide, seule ou en présence d'autres gaz (DeMaria et *al.*, 1971; Rammensee & Fraser, 1982; Rogez et *al.*, 1983; Wood et *al.*, 1985).

Les espèces volatiles dégazées au-dessus d'un liquide silicaté sont principalement des atomes métalliques, notés Me (Me = Na, K) mais aussi des molécules covalentes de type Me_2 ou Me_2O (DeMaria et *al.*, 1971; Naughton et *al.*, 1971; Wood et *al.*, 1985). Cependant, la pression partielle de Me est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celles des autres espèces (la volatilisation du sodium à partir d'un basalte lunaire produit une P_{Na} de 10^{-7} bar à 1200°C (Naughton et *al.*, 1971)).

D'autre part, de l'oxygène moléculaire apparaît toujours durant l'évaporation des alcalins (Donaldson, 1979). Toutes ces observations ont amené ces auteurs à décrire le processus de volatilisation de ces éléments selon l'équation :

$$Me_2O(liquide) \Leftrightarrow 2Me(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad \text{(Equation I.2)}$$

La constante d'équilibre de cette réaction a pour expression :

$$Kéq = \frac{(P_{Me})^2 \cdot (P_{O_2})^{0.5}}{aMe_2O} \qquad \text{(Equation I.3)}$$

où PMe et PO_2 représentent les pressions partielles d'alcalins et d'oxygène et aMe_2O l'activité de l'oxyde métallique dans le liquide silicaté. La fraction molaire de Me_2O à l'équilibre (xMe_2O) est obtenue grâce à l'équation I.4, où γMe_2O, représente le coefficient d'activité de l'oxyde alcalin dans le liquide silicaté :

$$xMe_2O = \frac{(P_{Me})^2 \cdot (P_{O_2})^{0.5}}{Kéq \cdot \gamma Me_2O} \qquad \text{(Equation I.4)}$$

L'activité de l'oxyde métallique, aMe_2O, est la grandeur thermodynamique qui détermine la solubilité maximale de l'alcalin dans le liquide : plus l'activité est faible, plus l'oxyde est stable à

l'état dissous. Les paramètres influençant le comportement des alcalins dans le système silicate liquide-gaz sont donc : les pressions partielles d'oxygène et d'alcalins, la température ($K_{éq}$) et la composition du liquide (γMe_2O). L'étude de la volatilisation des alcalins à partir d'un liquide silicaté a permis de quantifier l'influence de ces paramètres.

I.2.2. La volatilisation des alcalins

I.2.2.a. Influence de la température et de la PO_2

Il est difficile de décrire séparément l'influence de la température et de la PO_2 sur le comportement des alcalins dans le système silicate liquide-gaz (Eq.I.4). En effet, sous certaines conditions d'oxydoréduction, l'effet de la température est quasiment nul (Fig.I.3). Dans l'air ou sous atmosphère légèrement réductrice, la perte de K_2O ou Na_2O est peu ou pas observable sur des échantillons portés à très haute température pendant de brefs épisodes de chauffe. Tsuchiyama et *al.* (1981) n'observent pas de perte d'alcalins avant environ 100 minutes de chauffe à 1500°C sous une PO_2 de 10^{-5} atm. Quant à Walter & Carron (1964), ils n'ont pas observé de perte notable en 20 minutes à 2100°C sous pression atmosphérique (PO_2 de l'air : $2{,}09.10^{-1}$ atm). Par contre, la volatilisation des espèces alcalines est fortement dépendante de la température dans des atmosphères pauvres en O_2 (Donaldson & Gibb, 1979; Tsuchiyama et *al.*, 1981; Yu & Hewins, 1998). Sous des PO_2 réductrices, la cinétique de volatilisation est d'autant plus rapide que la température est élevée (Fig.I.3). De même, à température constante, plus les conditions sont réductrices, plus la perte d'alcalins est importante.

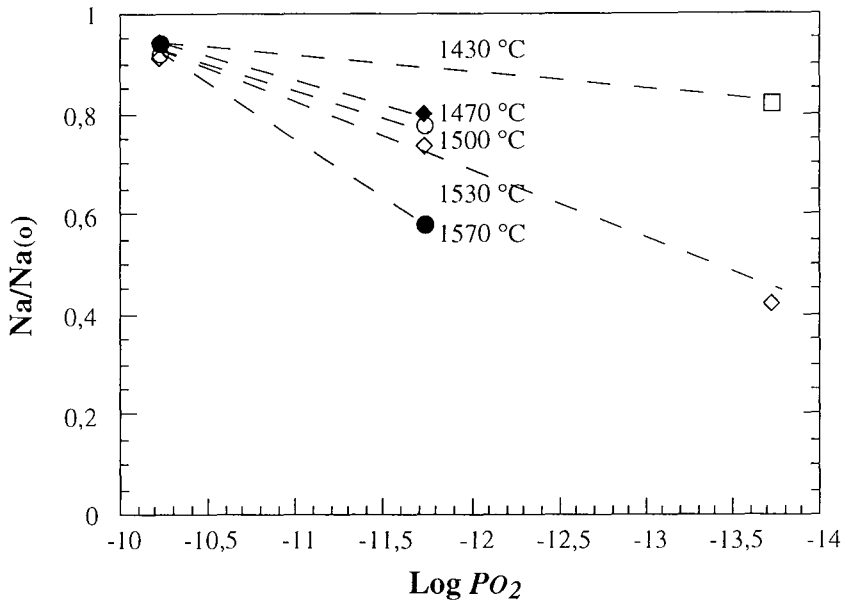

Figure I.3 : Influence de la PO_2 et de la température sur la volatilisation de Na dans des liquides de compositions analogues à celles des chondres (d'après Yu & Hewins, 1998).

I.2.2.b. Influence de la composition du liquide silicaté

Dans les mêmes conditions de température et de pression partielle d'oxygène, pour un temps de chauffe identique, le taux de volatilisation est fonction de la composition initiale en alcalin des échantillons (Tsuchiyama et *al.*, 1981; Yu & Hewins, 1998). Tsuchiyama et *al.* (1981) ont montré que la vitesse de volatilisation du sodium dans des liquides silicatés peut être jusqu'à deux fois plus rapide quand la teneur initiale en Na_2O est faible. Le taux de volatilisation des alcalins est directement lié à la composition chimique du liquide silicaté donc à sa structure (Amatatsu et *al.*, 1985; Terry & Asjadi, 1994). Amatatsu et *al.* (1985) ont étudié le comportement du potassium dans des liquides de composition analogue à celles des laitiers de haut fourneaux, c'est-à-dire des silico-aluminates riches en calcium. La vitesse de volatilisation du potassium diminue avec la baisse de l'indice de basicité (i.e. le rapport $(CaO+MgO)/SiO_2$) du liquide. Les oxydes de métaux alcalins étant des oxydes basiques, la rétention de K_2O dans le liquide est favorisée par une composition acide, c'est-à-dire riche en silice.

Il existe un autre facteur, directement lié à la composition du liquide, pouvant influencer le comportement des alcalins : la diffusion. La plupart des expériences de volatilisation sont réalisées sur des échantillons de petite taille, environ 40 mg pour un diamètre de l'ordre de quelques millimètres. Dans ce cas, les teneurs en alcalins sont homogènes sur tout l'échantillon et la diffusion des alcalins dans le liquide n'est pas un facteur limitant de la volatilisation (Donaldson & Gibb, 1979; Corrigan & Gibb, 1979; Tsuchiyama et *al.*, 1981). Cependant, si la quantité d'échantillon est plus importante, de l'ordre du gramme ou plus, des gradients de

composition peuvent être observés (Terry & Asjadi, 1994). La diffusion peut donc contrôler la cinétique de volatilisation. Crank (1975) a établi les équations de diffusion pour l'évaporation d'un élément à la surface d'une sphère. A coefficient de diffusion (D) constant, si le rayon (a) de la sphère augmente, il faut que le temps augmente de la valeur de a^2/D pour préserver l'équilibre et donc l'homogénéité des échantillons. Si le temps n'est pas suffisamment long, un appauvrissement apparaît à la surface de l'échantillon et dans ce cas, la diffusion limite la volatilisation des alcalins (Terry & Asjadi, 1994).

I.3. Bilan et objectif de cette étude

Nous venons de voir l'influence de la température, de la PO_2 et de la composition du liquide sur le comportement des alcalins dans le système silicate-gaz. Mais, le paramètre le plus difficile à étudier est la pression partielle d'alcalins. Pourtant c'est un facteur essentiel pour la détermination de la valeur de aMe_2O (Eq.I.3). Même si les techniques expérimentales actuelles permettent de travailler à haute température sous PO_2 imposée, l'établissement et le contrôle d'une pression partielle d'alcalins s'avèrent beaucoup plus délicats.

Certains auteurs ont essayé de quantifier la pression partielle d'alcalin (*Palcalins*). Steiler (1976) a utilisé une méthode thermogravimétrique pour déterminer l'activité de K_2O dans des liquides silicatés de compositions analogues à celles des laitiers de haut fourneaux. Le principe consiste à mettre en équilibre un laitier avec un mélange gazeux (CO-CO_2-Ar) à PO_2 connue et fixée (Steiler, 1976; Crespin & Steiler, 1977). La mise en équilibre du laitier et du flux gazeux a lieu dans l'enceinte d'une thermobalance. En se plaçant dans des conditions de température et de PO_2 telles que K(g) soit l'espèce potassique dominante, la perte de masse du laitier peut être directement liée à la quantité de potassium vaporisé. La PK est alors exprimée en fonction de la perte de masse du laitier, du débit volumique du mélange de gaz, de la température et de la pression totale. Connaissant PK, PO_2, Crespin & Steiler (1977) ont pu établir des relations activité-composition à températures variables pour différentes compositions de laitiers. Dans la gamme de composition étudiée, l'activité de K_2O est proportionnelle au carré de la teneur en K_2O (pds%). Ces résultats ont été confirmés par des expériences basées sur la mise en équilibre, dans une enceinte fermée, d'un laitier d'activité de K_2O connue avec des liquides dépourvus de K_2O (Karsrud, 1984). Cependant, le laitier de référence utilisé par Karsrud appartient au binaire K_2O-SiO_2. La pression partielle de SiO au-dessus du laitier est non négligeable et SiO(g) peut être entraîné dans la phase gazeuse provoquant une dérive de la composition du laitier au cours du temps.

D'autres auteurs ont utilisé un générateur d'espèces alcalines de façon à établir et contrôler la pression partielle d'alcalins à l'intérieur du système expérimental (Hatano et *al.*, 1981; Amatatsu et *al.*, 1985; Lewis et *al.*, 1993). Dans ce type de protocoles, la *Palcalins* est

déterminée soit par mesure de la perte de masse de la source en fin d'expérience (Hatano et *al.*, 1981; Amatatsu et *al.*, 1985), soit indépendamment de l'expérience par cellule de Knudsen (Lewis et *al.*, 1993). Les sources utilisées sont variables : NaCl (Lewis et *al.*, 1993; Ikeda & Kimura, 1985), un liquide appartenant au binaire K_2O-SiO_2 (Amatatsu et *al.*, 1985) ou un mélange de carbonate de potassium et de graphite (Hatano et *al.*, 1981). Les résultats ont montré que la P_{Me} minimise la volatilisation et peut parfois augmenter la teneur en alcalins des échantillons étudiés.

Cependant, aucun de ces protocoles expérimentaux ne permet de faire varier indépendamment chacun des paramètres T, P_{O_2} et $P_{alcalins}$. De façon à étudier l'influence d'une atmosphère riche en alcalins sur la volatilisation et la condensation des alcalins, nous avons mis au point un protocole expérimental permettant d'imposer, à hautes températures, des pressions partielles d'alcalins variables sous P_{O_2} fixée. Nous présenterons dans les chapitres suivants, le dispositif expérimental ainsi que les données obtenues sur le comportement du potassium dans les liquides silicatés et leurs implications.

CHAPITRE II

PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET ANALYTIQUES

II. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET ANALYTIQUES

Ce chapitre relate la démarche suivie pour mettre en œuvre le protocole expérimental permettant de contrôler les pressions partielles de potassium et d'oxygène. Une étude préliminaire a été réalisée au cours de mon DEA, incluant le choix de la source de potassium et la mise au point d'un premier protocole expérimental. Tout d'abord, nous décrirons cette approche et présenterons les premiers résultats obtenus ainsi que les inconvénients de ce système. Ensuite, nous ferons une description du protocole actuellement utilisé, basé sur une méthode thermogravimétrique. Nous présenterons les calibrations effectuées sur la source de potassium et sur la détermination de la pression partielle de potassium. Enfin, nous verrons la préparation des compositions étudiées et les techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.

II.1. Étude préliminaire

Le comportement du potassium dans le système silicate liquide-gaz est contrôlé par la réaction ci-dessous :

$$K_2O(liquide) \Leftrightarrow 2K(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad \text{(Equation II.1)}$$

Avec une constante d'équilibre :

$$Kéq = \frac{(PK)^2 \cdot (PO_2)^{1/2}}{aK_2O} \qquad \text{(Equation II.2)}$$

Où PK et PO_2 représentent les pressions partielles de potassium et d'oxygène et aK_2O, l'activité de l'oxyde de potassium dans le liquide. La stabilité de l'oxyde de potassium est directement liée à la valeur de l'activité, elle-même dépendante de la composition du liquide :

$$aK_2O = \gamma K_2O \cdot xK_2O \qquad \text{(Equation II.3)}$$

La fraction molaire de K_2O dans le liquide (xK_2O) est donc dépendante de la PK et la PO_2, de la composition du liquide (γK_2O), et de la température.

Afin de déterminer le comportement du potassium dans un liquide silicaté, il est donc nécessaire de contrôler indépendamment tous ces paramètres. Pour cela, nous avons choisi de travailler dans un four vertical à atmosphère contrôlée et d'utiliser un générateur de potassium gazeux.

II.1.1. Choix de la source de potassium

Le choix de la source de potassium capable de se dissocier progressivement sous forme de K(gaz) a nécessité une approche thermodynamique. Ce travail théorique préliminaire a été réalisé en collaboration avec l'IRSID (Institut de Recherche de la Sidérurgie, Maizières-lès-Metz). Nous avons utilisé un programme de résolution d'équilibres complexes entre phases condensées et phases gazeuses : le logiciel "EQUILIBRE" de l'IRSID basé sur la minimisation de l'enthalpie libre. En entrée, le programme prend en compte la nature et la stœchiométrie des réactifs et les caractéristiques du milieu (température, pression totale et pressions partielles). En sortie, il donne les compositions à l'équilibre des différentes espèces considérées (nombre de moles pour les espèces condensées et pressions partielles pour les espèces en phase gazeuse).

Par la suite, nous avons utilisé d'autres logiciels de calculs thermodynamiques : COACH (COmputer Aided CHemistry) et GEMINI1 (Gibbs Energy MINImizer) élaborés par la société Thermodata. COACH est un système de gestion de base de données (JANAF, SGTE, Thermocenter, etc...) des propriétés thermochimiques des éléments et des composés. L'état standard est fixé pour les substances pures à 1 atmosphère. L'état de référence correspond à l'état stable (solide, liquide ou gaz) dans les conditions standard (uniquement fonction de la température). GEMINI1 est un logiciel calculant l'état d'équilibre thermochimique d'un système complexe par minimisation de l'énergie libre de Gibbs ou de son potentiel thermodynamique. La méthode de minimisation est basée sur une technique générale d'optimisation adaptée aux équilibres chimiques. Le minimum est recherché en respectant le bilan de matière et de façon à ce qu'aucune des espèces ne se trouve en quantité négative.

L'utilisation de ces logiciels nous a permis de mieux définir les conditions d'essais, en particulier : i) de valider la composition et la stœchiométrie de la charge initiale à utiliser comme générateur de potassium, ii) de définir les principales règles de stabilité de ce générateur en fonction de la température et des réactifs et iii) de définir la nature et les teneurs à l'équilibre des différentes espèces générées au cours de la dissociation, et de déterminer leurs évolutions en fonction des conditions imposées.

Plusieurs sources de potassium gazeux étaient envisageables, notamment K(métal), KCl, K_2CO_3, K_2SiO_3. Nous avons très rapidement opté pour le carbonate de potassium, déjà utilisé dans d'autres études (McKee & Chatterji, 1978; Hatano et *al.*, 1981; Karsrud, 1984; Wood et *al.*, 1985; Navrotsky et al., 1997), et dont l'utilisation s'avère la moins délicate. L'utilisation du carbonate de potassium permet de s'affranchir du dégazage de certains éléments contrairement à KCl ou K_2SiO_3

qui peuvent se volatiliser sous forme de composés chlorés ou de SiO(g) respectivement. Dans le cas du KCl, la *PK* est négligeable devant les pressions partielles de KCl(g) ou de $K_2Cl_2(g)$ produites par volatilisation. Le potassium métal aurait été le générateur idéal car la détermination de la *PK* aurait été immédiate en fonction de la température. Cependant, son l'utilisation aurait nécessité de prendre quantité de précautions car, comme tous les alcalins, c'est un métal extrêmement réducteur. Les métaux alcalins réduisent l'eau et ont une très forte réactivité avec l'air.

La dissociation de ce carbonate de potassium seul, en ses constituants élémentaires (K, C, O_2) est impossible dans les conditions standard sur le domaine de température considéré (600-1400°C) car les variations d'enthalpies libres sont positives pour les réactions étudiées (Fig.II.1).

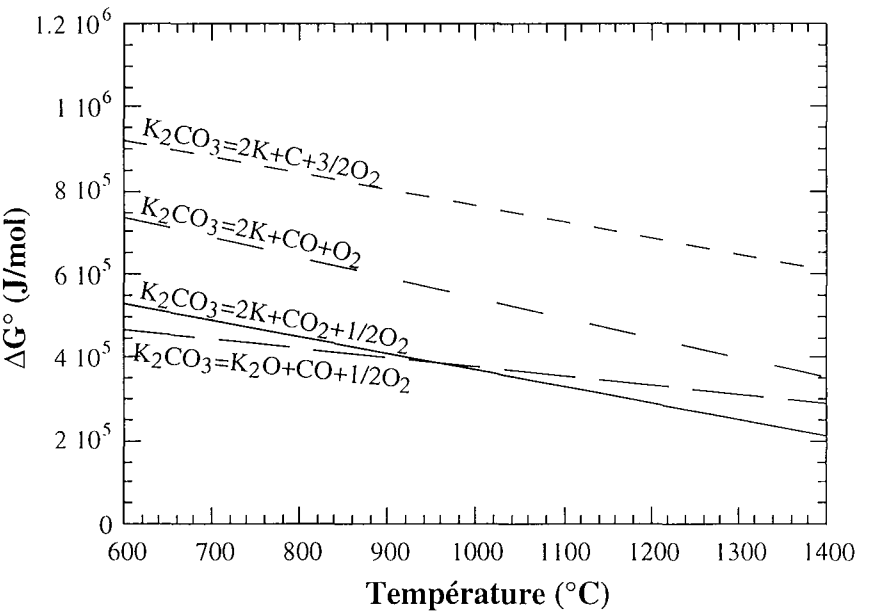

Figure II.1 : Variations d'enthalpie libre des réactions de dissociation du carbonate de potassium seul en ses constituants élémentaires (K, C, O_2) en fonction de la température (d'après COACH®).

A des températures supérieures à 1000°C, la réaction de dissociation générant du potassium métallique et du CO_2 est, cependant, la moins défavorisée ($\Delta G°$ les plus faibles, Fig.II.1). Par contre, les courbes d'enthalpie libre de formation relatives aux réactions mettant en jeu du carbonate et du graphite, montrent que la réaction K_2CO_3 + 2 C est la plus favorable (Fig.II.2). Dans ces conditions, le carbonate commence à se dissocier vers 800°C et la réaction est totale au-delà de 1100°C.

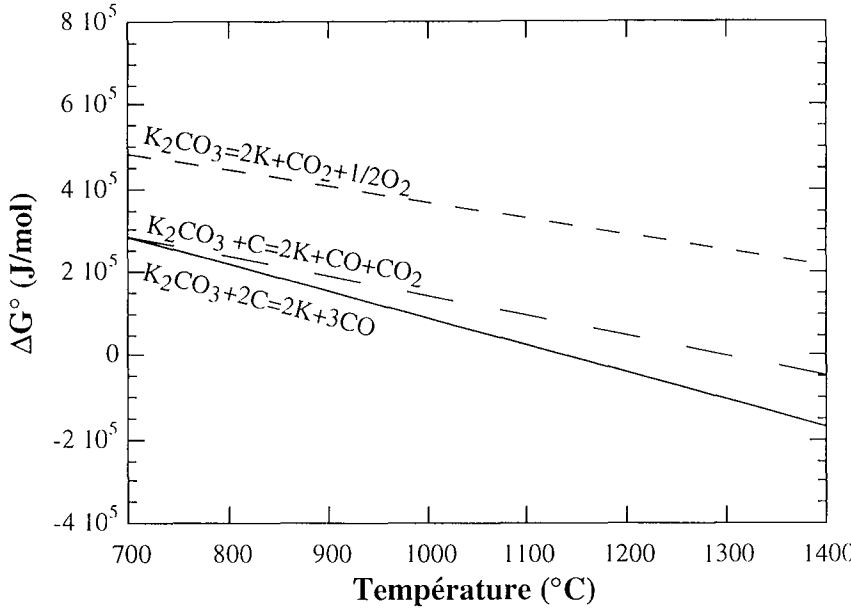

Figure II.2 : Variations d'enthalpie libre des réactions de dissociation du carbonate de potassium seul et en présence de carbone en fonction de la température (d'après COACH®).

Nous avons donc retenu le mélange carbonate de potassium-graphite comme générateur de potassium gazeux. Le logiciel GEMINI1 nous a permis de vérifier que la réaction entre le carbonate et le carbone génère, dans cette gamme de température, des pressions partielles de potassium suffisamment élevées pour notre étude. Les calculs ont été réalisés en plaçant le mélange K_2CO_3+2C de 800 à 1100°C sous différentes pressions partielles d'oxygène, PO_2. Pour faire varier la PO_2, nous diluons un gaz réducteur (CO) par un gaz neutre (Ar), de façon à diminuer la proportion d'oxygène (Tab.II.1). A 1000°C, la *PK* augmente avec la diminution du rapport CO/(CO+Ar). K(g) est l'espèce alcaline dominante en phase vapeur quel que soit le rapport CO/(CO+Ar) considéré (Fig.II.3). D'autre part l'augmentation de température entraîne une augmentation de la *PK*. Nous avons représenté sur la figure II.4, les différentes espèces gazeuses en équilibre avec le mélange K_2CO_3 + 2C en fonction de la température sous atmosphère de CO. En fonction de la température, la *PK* peut varier de quatre ordres de grandeurs (de 10^{-5} à 10^{-1} atm).

Tableau II.1 : Pressions partielles des différentes phases gazeuses produites par la réaction K_2CO_3+ 2C à 1000°C sous différents mélanges CO/(CO+Ar).

Tsource	Mélange	Pressions partielles des espèces gazeuses (atm)						
	CO/(CO+Ar)	*PK*	PO_2	*PCO*	PCO_2	*PKO*	PK_2	*PAr*
1000°C	1	$1,94.10^{-2}$	$3,86.10^{-19}$	$9,74.10^{-1}$	$6,91.10^{-3}$	$3,52.10^{-12}$	$7,33.10^{-6}$	-
	0,5	$5,11.10^{-2}$	$1,06.10^{-19}$	$5,10.10^{-1}$	$1,90.10^{-3}$	$4,86.10^{-12}$	$5,10.10^{-5}$	$4,34.10^{-1}$
	0,2	$1,09.10^{-1}$	$3,86.10^{-20}$	$3,08.10^{-1}$	$6,92.10^{-4}$	$6,26.10^{-12}$	$2,31.10^{-4}$	$5,82.10^{-1}$
	0,1	$1,34.10^{-1}$	$2,92.10^{-20}$	$2,68.10^{-1}$	$5,23.10^{-4}$	$6,71.10^{-12}$	$3,52.10^{-4}$	$5,97.10^{-1}$

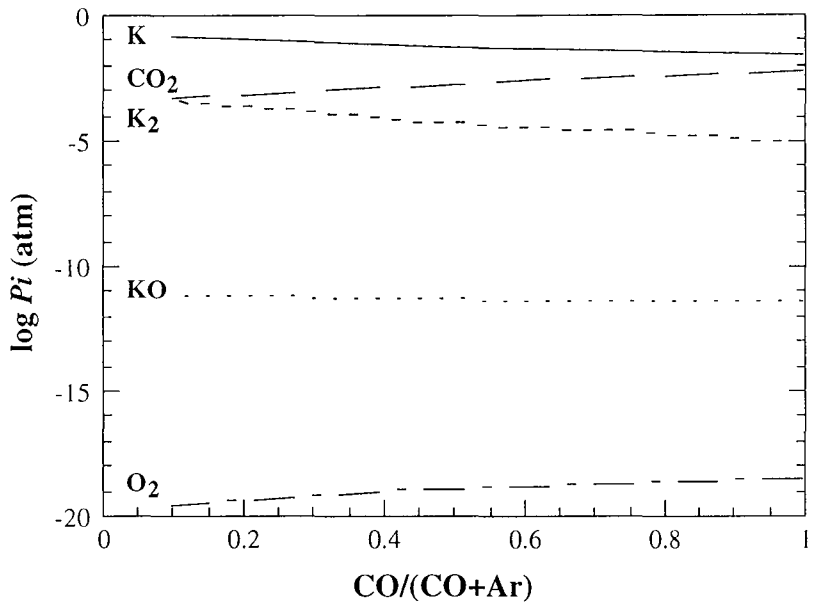

Figure II.3 : Logarithmes des pressions partielles des espèces gazeuses en équilibre avec le mélange K_2CO_3+2C à 1000°C en fonction du rapport CO/(CO+Ar), (d'après les données de GEMINI1®).

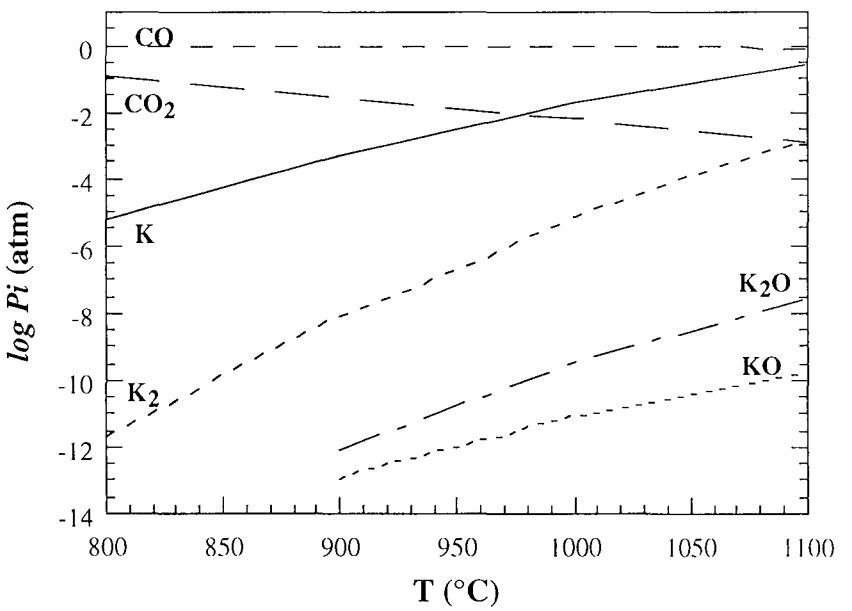

Figure II.4 : Logarithmes des pressions partielles des espèces gazeuses en équilibre avec le mélange K_2CO_3+2C en fonction de la température sous atmosphère de CO, (d'après les données de GEMINI1®).

II.1.2. Premier système expérimental

Le mélange de carbonate de potassium et de graphite se dissocie progressivement de 800 à 1100°C. De façon à étudier la captation et la volatilisation du potassium dans les liquides silicatés à des températures supérieures à 1000°C, il a fallu placer judicieusement celle-ci dans le four vertical à atmosphère contrôlée. Dans le cadre de cette étude préliminaire, nous avons utilisé un four en configuration "classique" et nous avons amélioré la canne porte-échantillons pour satisfaire nos exigences.

II.1.2.a. Description du four vertical à atmosphère contrôlée

Les expériences ont été réalisées dans un four vertical haute température GERO HTVR 70-250 (Fig.II.5). Ce type de four peut atteindre des températures de l'ordre de 1700°C. Dans la description qui va suivre, les chiffres entre parenthèses correspondent aux annotations reportées sur la figure II.5. Nous disposons d'une zone de travail constituée d'un tube en alumine de 4.2 cm de diamètre interne et de 50 cm de hauteur (1). Ce tube est maintenu par des joints toriques appliqués directement sur les circuits de refroidissement situés en haut et en bas du four (2). Le chauffage est assuré par des résistances en bisiliçure de molybdène ($MoSi_2$) entourant le tube en alumine (3). Ce système permet d'obtenir un gradient de température avec une zone chaude dans laquelle la température est homogène sur deux à trois centimètres de hauteur au milieu du four (4). La température est mesurée à l'aide de thermocouples Pt-$PtRh_{10}$ calibrés à la température de fusion de l'argent, de l'or et du palladium. Le tube du four est fermé de façon étanche par un disque de laiton maintenant une canne porte-échantillons (5) et par un vase en plexiglas® permettant de réaliser la trempe des échantillons en fin d'expérience (6).

Ce four est équipé d'un système permettant de souffler un mélange de gaz et donc d'imposer l'atmosphère à l'intérieur du four. Le mélange de gaz est contrôlé par des débitmètres massiques Tylan® qui imposent la pression de sortie de chaque gaz nécessaire à l'obtention de la pression partielle d'oxygène souhaitée. Les gaz, contenus dans des bouteilles, peuvent circuler indifféremment de haut en bas ou de bas en haut dans le four. A la sortie, ils circulent dans deux erlenmeyers dont l'un, rempli d'eau, permet de s'assurer, par le bullage, de la bonne circulation des gaz. Les gaz sont ensuite évacués à l'extérieur du laboratoire.

Les échantillons, en général des billes de 2 à 3 mm de diamètre, sont placés à l'extrémité de la canne sur un panier porte-échantillons (7) et sont suspendus dans la zone chaude par un fil de platine reliant deux autres fils de plus grand diamètre. A la fin d'une expérience, pour figer l'équilibre entre un échantillon et l'atmosphère du four, il faut extraire très rapidement l'échantillon de la zone chaude du four pour qu'il subisse une trempe thermique. Ceci consiste à faire tomber

l'échantillon dans le vase en plexiglas® à la base du four en faisant fondre par un courant électrique le fil de platine de suspension. La trempe se fait dans l'atmosphère du four.

Nous avons utilisé le gradient thermique du four (Fig.II.6) pour placer la source de potassium dans une zone de basse température (800-1100°C) et les échantillons dans la zone chaude du four (1000-1700°C). Dans ce type de four, le gradient est symétrique, mais la source doit être située au-dessus des échantillons pour permettre la trempe. Par ailleurs, nous avons mis au point un système de trempe multiple qui nous permet de travailler avec plusieurs échantillons au cours de la même expérience (Fig.II.7).

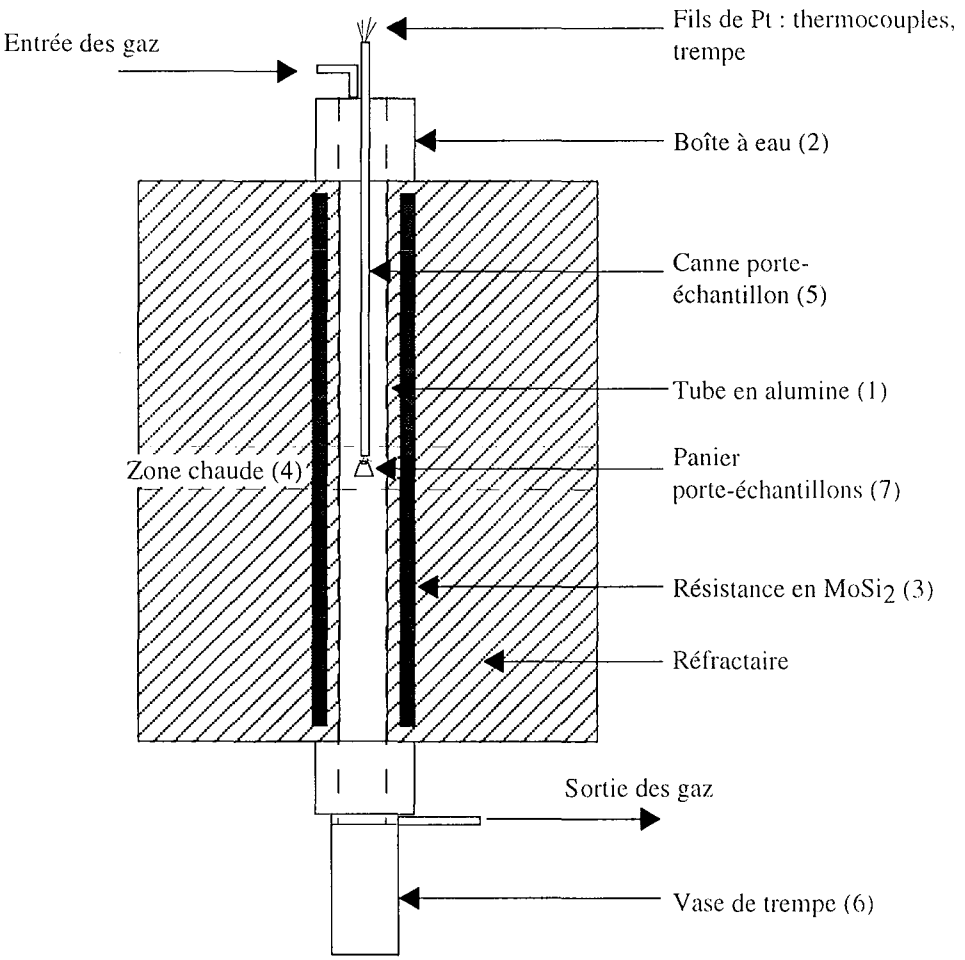

Figure II.5 : Four vertical à atmosphère contrôlée. Configuration "classique" (pour détails se reporter au texte, §II.1.2).

II.1.2.b. Le gradient thermique : mesure et utilisation

Nous avons mesuré le gradient thermique du four pour plusieurs températures de zone chaude en descendant et remontant progressivement un thermocouple à l'intérieur du four. A chaque étape de la descente ou de la remontée, nous laissons le thermocouple s'équilibrer pendant plusieurs minutes avant de noter la température. La figure II.6 présente le gradient thermique du four à une température de consigne de 1450°C. Si la zone chaude du four est à 1450°C, la zone où la température est de 1000°C se situe 20 centimètres plus haut. Dans cette zone, le gradient est de 50°C par cm.

De façon à homogénéiser la température de la source, nous avons chemisé un creuset en alumine avec une feuille de platine. Pour maintenir une température relativement homogène à l'intérieur du creuset, nous l'avons couvert d'une feuille de platine et d'une rondelle d'alumine. Ce creuset est ensuite fixé sur la canne porte-échantillons de telle façon que, lorsque les échantillons se trouvent dans la zone chaude, l'extrémité inférieure du creuset soit à 1000°C.

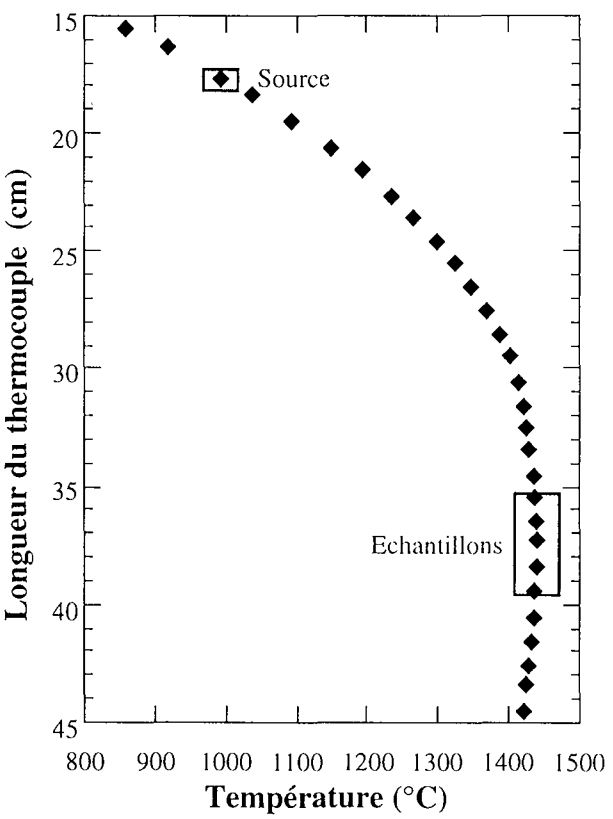

Figure II.6 : Gradient thermique du four GERO HTVR 70-250 à 1450°C.

II.1.2.c. La canne porte-échantillons

La canne porte-échantillons est constituée d'un capillaire en alumine (capillaire 8 trous, Degussa®) fixé à la tête amovible du four. Dans tous les trous passent des fils de platine ou de platine rhodié de diamètre 0,6 mm. Trois d'entre eux forment deux thermocouples (Pt-$PtRh_{10}$), l'un au niveau des échantillons et l'autre au niveau de la source de potassium. Les cinq autres fils de platine servent à la suspension des 4 échantillons. Ces fils sont montés en étoile avec le fil commun de trempe. Des courts-circuits électriques permettent de fondre les fils de platine de suspension de 0,2 mm pour faire tomber les échantillons un à un dans le vase de trempe (Fig.II.7), ce afin de suivre la cinétique de condensation ou de volatilisation des alcalins.

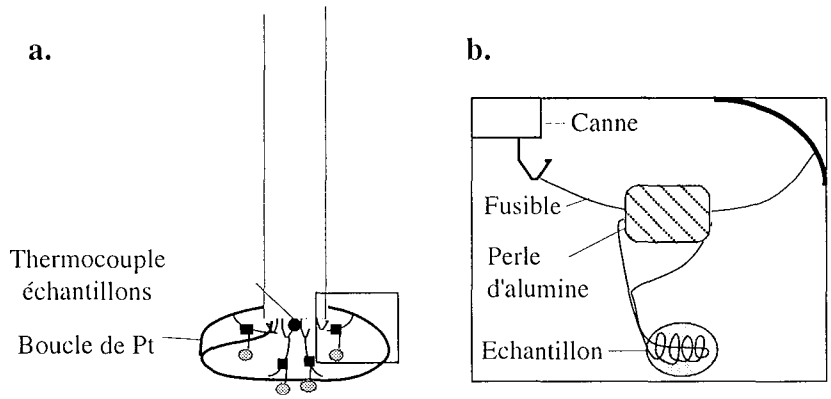

Figure II.7 : **a.)** Canne porte-échantillons et système de trempe multiple, **b.)** Détail d'un échantillon relié à la canne par le dispositif permettant sa trempe.

II.1.2.d. Les échantillons

Les échantillons étudiés sont des verres synthétiques, fabriqués à partir de mélanges d'oxydes purs, de carbonates et d'hydroxydes portés à haute température (>Tf) puis trempés. Les verres ainsi obtenus, sont finement broyés. La poudre de verre est mélangée à de l'alcool poly-vinylique et l'ensemble est monté sur une boucle de platine (Donaldson, 1975). Les forces de tensions superficielles sont suffisamment importantes pour maintenir la cohésion du liquide silicaté sur la boucle de platine.

II.1.2.e. Description d'une expérience

Le mélange K_2CO_3+2C est pesé et placé dans le creuset de platine sur la canne porte-échantillons. Les échantillons sont montés à l'extrémité de la canne. Cette dernière est descendue dans le four à 800°C, la source de potassium se trouve alors à une température de 200-300°C. La

montée en température se fait progressivement (environ 15 min) jusqu'à 1450°C de façon à éviter un dégazage brutal du carbonate de potassium. Pendant les deux premières minutes de la montée en température, un flux de 300 cc/min d'argon est soufflé dans le four afin de purger l'air et d'éviter la formation de mélanges explosifs de CO et d'air. Puis, le flux du mélange de gaz désiré est établi (CO, CO-CO_2, CO-CO_2-Ar). Le four est alors maintenu à température constante et le flux de gaz est régulier pendant toute la durée de l'expérience. Les échantillons sont trempés, dans l'atmosphère du four, à des temps différents au cours de la même expérience.

Les températures de la source et des échantillons sont mesurées régulièrement grâce aux deux thermocouples. Les échantillons produits sont enrobés dans de la résine, polis et analysés à la microsonde électronique (Caméca SX50). Les conditions analytiques seront décrites plus loin dans ce chapitre.

II.1.2.f. Résultats et conclusions

Les premières expériences ont été réalisées sur un liquide silicaté de composition analogue à celle d'un laitier de haut fourneaux, pour lequel les relations activité-composition ont été déterminées par Crespin & Steiler (1977). La composition de ce liquide est la suivante : 5,97 pds% MgO, 12,0 pds% Al_2O_3, 36,51 pds% SiO_2 et 45,52 pds% CaO. Les résultats ont montré qu'il est possible de produire du potassium gazeux et de le transférer vers la zone chaude du four. Ces expériences ont également mis en évidence la solubilisation rapide du potassium dans le liquide silicaté (Tab.II.2).

Tableau II.2 : Teneurs en K_2O des échantillons trempés au cours du temps. Expérience réalisée à 1410°C, sous une PO_2 de $10^{-12.4}$ atm et un débit de CO(g) de 200 cc/min. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type obtenu sur un profil de 10 points réalisé à la sonde électronique.

Temps (min)	K_2O (pds%)
0	0
15	5,29 (0,28)
30	6,63 (0,04)
45	4,51 (0,09)
60	2,80 (0,07)

L'analyse des échantillons trempés à des temps différents montre que les teneurs en K_2O augmentent très rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale, en 30 minutes (Fig.II.8). Cette valeur reste constante jusqu'à l'épuisement total de la source de potassium. A ce moment, le potassium contenu dans les échantillons se volatilise et leur teneur en K_2O diminue.

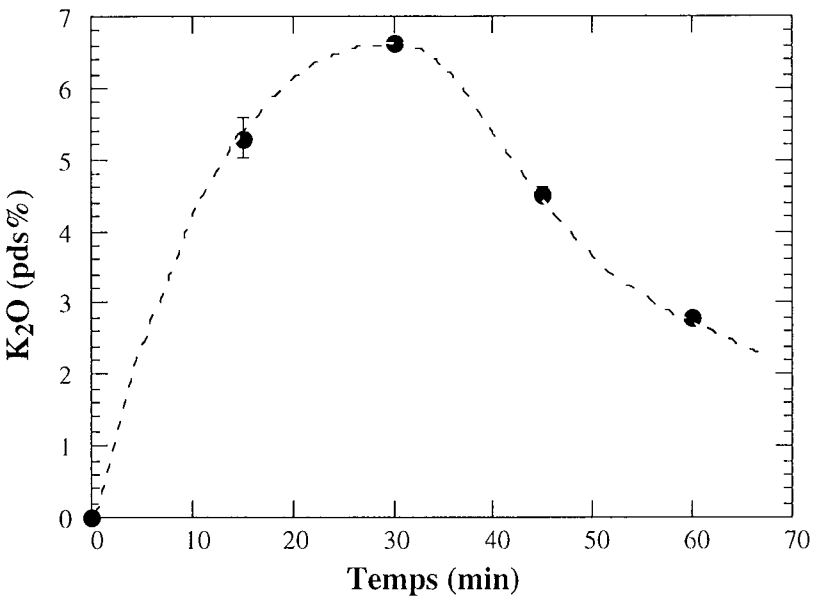

Figure II.8 : Evolution de la teneur en K_2O des échantillons trempés à des temps différents au cours de la même expérience. Expérience réalisée à 1450°C, sous une PO_2 de $10^{-12,4}$ atm et un débit de gaz de 200 cc/min.

D'autres expériences ont mis en évidence l'influence de la PO_2 et celle du débit de gaz sur la solubilité du potassium. Plus les conditions sont oxydantes, plus la teneur en K_2O du liquide silicaté à l'équilibre est élevée. Quant à l'influence du débit de gaz, nous pouvons constater qu'à 1450°C et sous une PO_2 de $10^{-12,4}$ atm, la teneur en K_2O à l'équilibre du liquide silicaté augmente avec le flux de gaz, jusqu'à atteindre une valeur constante pour des flux supérieurs à 150 cc/min (Fig.II.9).

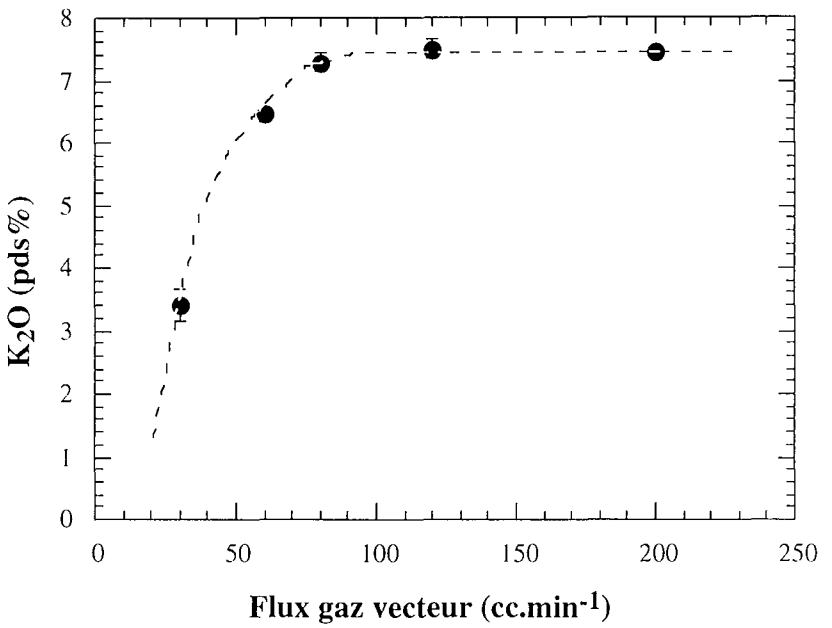

Figure II.9 : Influence du flux de gaz sur la teneur maximale en K_2O observée dans le liquide silicaté à 1450°C et sous $PO_2=10^{-12.4}$ atm.

Ces résultats nous ont permis de mettre à jour les lacunes de notre système et de définir le flux de gaz minimal à imposer pour atteindre la saturation du liquide (supérieur à 150 cc/min). Ce protocole nous permettait d'imposer une *PK* à l'intérieur du four, mais nous n'avions aucun moyen de la déterminer précisément excepté en utilisant les données thermodynamiques. La source de potassium semblait s'épuiser beaucoup plus rapidement que ne le prédisaient les calculs. Il est donc fort probable que le rayonnement thermique à l'intérieur du four induisait un échauffement du creuset contenant la source. Cette dernière aurait été exposée à une température proche de 1100°C d'où la décomposition rapide du mélange.

Nous avons donc cherché un moyen de mieux contrôler la pression partielle de potassium dans le four. C'est finalement l'utilisation de la thermogravimétrie qui nous a semblé le plus judicieux pour suivre l'évolution de la source de potassium en fonction du temps, de la température et de la pression partielle d'oxygène imposée dans le four.

II.2. La thermogravimétrie et le protocole expérimental actuel

II.2.1. La méthode thermogravimétrique

Dans la gamme de température considérée, le mélange K_2CO_3 + 2C se décompose de façon totale en CO(g) et K(g). La source est donc un mélange de composés à l'état solide qui se décompose pour donner des produits gazeux. Ces considérations nous ont amenés à retenir une méthode thermogravimétrique pour déterminer la P_K générée par la décomposition de ce mélange.

Steiler (1976) et Crespin & Steiler (1977) ont utilisé la thermogravimétrie pour déterminer l'activité thermodynamique de l'oxyde de potassium dans des liquides silicatés de composition analogue à celle des laitiers de haut fourneaux. Le principe est basé sur la mise en équilibre du laitier considéré avec un mélange gazeux (CO-CO_2-argon) à P_{O_2} connue et fixée. Sous certaines conditions expérimentales, c'est-à-dire dans le domaine de P_{O_2} pour lequel le rapport de la P_K à la somme des pressions partielles des autres espèces est au moins égal à 1000, la perte de masse du laitier est directement liée à la quantité de potassium vaporisé selon la réaction supposée stœchiométrique :

$$K_2O_{(laitier)} \Leftrightarrow 2K_{(g)} + \frac{1}{2}O_2 \qquad \text{(Equation II.4)}$$

Un simple calcul permet alors de relier la pression partielle de potassium à la perte de masse du laitier, la température, le débit de gaz et la pression totale. Nous avons appliqué cette méthode thermogravimétrique à notre générateur de potassium qui se décompose selon la réaction :

$$K_2CO_3(s) + 2C(s) \rightarrow 2K(g) + 3CO(g) \qquad \text{(Equation II.5)}$$

$$\Delta m = mK + mCO = 2{,}074mK$$

d'où : $mK = 0{,}482\Delta m$

La pression partielle de potassium est définie par :

$$P_K = \frac{nK}{nK + ng} \cdot Pt = \frac{dnK/dt}{dnK/dt + dng/dt} \cdot Pt \approx \frac{dnK/dt}{dng/dt} \cdot Pt \qquad \text{(Equation II.6)}$$

En considérant que les gaz se comportent comme des gaz parfaits, nous pouvons écrire :

$$\frac{dng}{dt} = \frac{Pg}{RT} \cdot \frac{dVg}{dt} = \frac{Pg.Qg}{RT} \qquad \text{(Equation II.7)}$$

avec Pg : pression totale (dans notre cas, Pg=1 atm)
R : constante des gaz parfaits
T : température (K)
Vg : volume de gaz (l)
ng : nombre de moles de gaz
Qg : débit volumique de gaz (l/h)

Et :

$$\frac{dnK}{dt} = \frac{1}{MK} \cdot \frac{dmK}{dt} = \frac{0,482}{MK} \cdot \frac{\Delta m}{dt} = 1,2.10^{-2} \cdot \frac{\Delta m}{dt} \qquad \text{(Equation II.8)}$$

En remplaçant les équations II.7 et II.8 dans l'équation II.6, nous obtenons :

$$PK = \frac{9,84.10^{-7}}{Qg} \cdot T \cdot \left(\frac{\Delta m}{dt}\right) \qquad \text{(Equation II.9)}$$

Connaissant la température de la source et le débit de gaz imposé, pour déterminer la PK, il faut mesurer la perte de masse en fonction du temps, $\Delta m/dt$.

II.2.2. Description du système expérimental

De nombreuses modifications ont été apportées à la configuration classique du four vertical pour réaliser ces expériences de thermogravimétrie. Dans la description qui va suivre, les chiffres entre parenthèses correspondent aux annotations reportées sur la figure II.10.

Nous avons utilisé une balance de pesée standard, modèle Sartorius® type LP220S (1), de petite taille, capable de supporter les écarts importants de température, de résister à une atmosphère réductrice et à un vide primaire. La balance est excentrée par rapport à la lumière du four et est située sur un plateau circulaire en alliage d'aluminium (AU4G) fixé à la boîte à eau du four (2).

La source de potassium est contenue dans un creuset de platine de 2 cm de diamètre et de 2 cm de hauteur indépendant de la canne porte-échantillons (3). Un bras de pesée (4) est placé sur la balance avec, à l'extrémité située au-dessus du tube du four, un crochet permettant d'attacher le fil

de suspension en platine du creuset. La balance est interfacée à un ordinateur pour permettre l'acquisition en continu des pesées.

La canne porte-échantillons utilisée est équivalente à celle décrite précédemment (cf.Fig.II.7) : capillaire 8 trous Degussa®. De façon à pouvoir travailler avec un échantillon de plus, nous avons supprimé le fil de thermocouple situé au niveau de la source. Nous l'avons remplacé par un thermocouple externe. A cause du passage du fil de suspension du creuset de platine, il n'était plus possible d'utiliser les têtes de four classiques. Une pince en aluminium (5) a donc été fabriquée et fixée à proximité du tube du four de façon à maintenir la canne porte-échantillons. La canne porte-échantillons est excentrée à l'intérieur du four pour permettre la descente du creuset dans le four. La taille du creuset est elle-même limitée par les dimensions du système.

Une cloche cylindrique en PVC transparent (6), avec à sa base un joint de caoutchouc, est rabattue sur le plateau en aluminium de façon à assurer l'étanchéité et le contrôle parfait de la fugacité d'oxygène. L'arrivée des gaz se fait dans la cloche, la vanne d'entrée des gaz est située sur le plateau et le flux est contrôlé à l'aide des débitmètres massiques Tylan®.

Un point délicat dans le développement de ce système, a été de faire arriver tous les fils électriques (tension de la balance, interface informatique, fils de trempe et de thermocouple) de façon étanche à l'intérieur de la cloche en PVC. Pour cela, nous avons réalisé ce que nous appelons un passage étanche (7). Il s'agit d'un cylindre de PVC de 1,4 cm de haut et de 5 cm de diamètre, traversé de tiges de cuivre (de 0,2 cm de diamètre et 4 cm de haut) (Fig.II.11). Les fils électriques sont reliés de part et d'autre de ce cylindre. Le passage étanche est situé sur le plateau d'aluminium à proximité de la vanne d'entrée des gaz.

En début d'expérience, la cloche et le four sont remplis d'air qu'il faut évacuer avant d'injecter un gaz réducteur (CO(g)) de façon à éviter tout risque d'explosion. Inversement, en fin d'expérience, il faut évacuer tout le monoxyde de carbone avant de laisser entrer l'air. Dans un four vertical classique, le volume interne est d'environ 1 litre, l'air contenu dans le four est évacué facilement en soufflant un flux d'argon ou de CO_2 pendant quelques minutes. Mais l'ajout de la cloche de PVC a augmenté le volume à environ 30 litres. Pour s'assurer que tout l'air ait été remplacé par de l'argon, la purge aurait duré plusieurs heures. Nous avons donc installé une pompe à vide primaire à l'extrémité inférieure du four afin d'accélérer la purge. De plus, cette phase de pompage permet de vérifier l'étanchéité du système. De même, en fin d'expérience, quand la température du four est redescendue à 500-600°C, cette pompe permet d'évacuer le CO avant d'ouvrir la cloche. A l'extrémité inférieure du four se trouvent deux vannes, l'une permettant d'évacuer les gaz vers la pompe à vide, l'autre de les faire circuler normalement vers les bulleurs et de les rejeter vers l'extérieur du laboratoire.

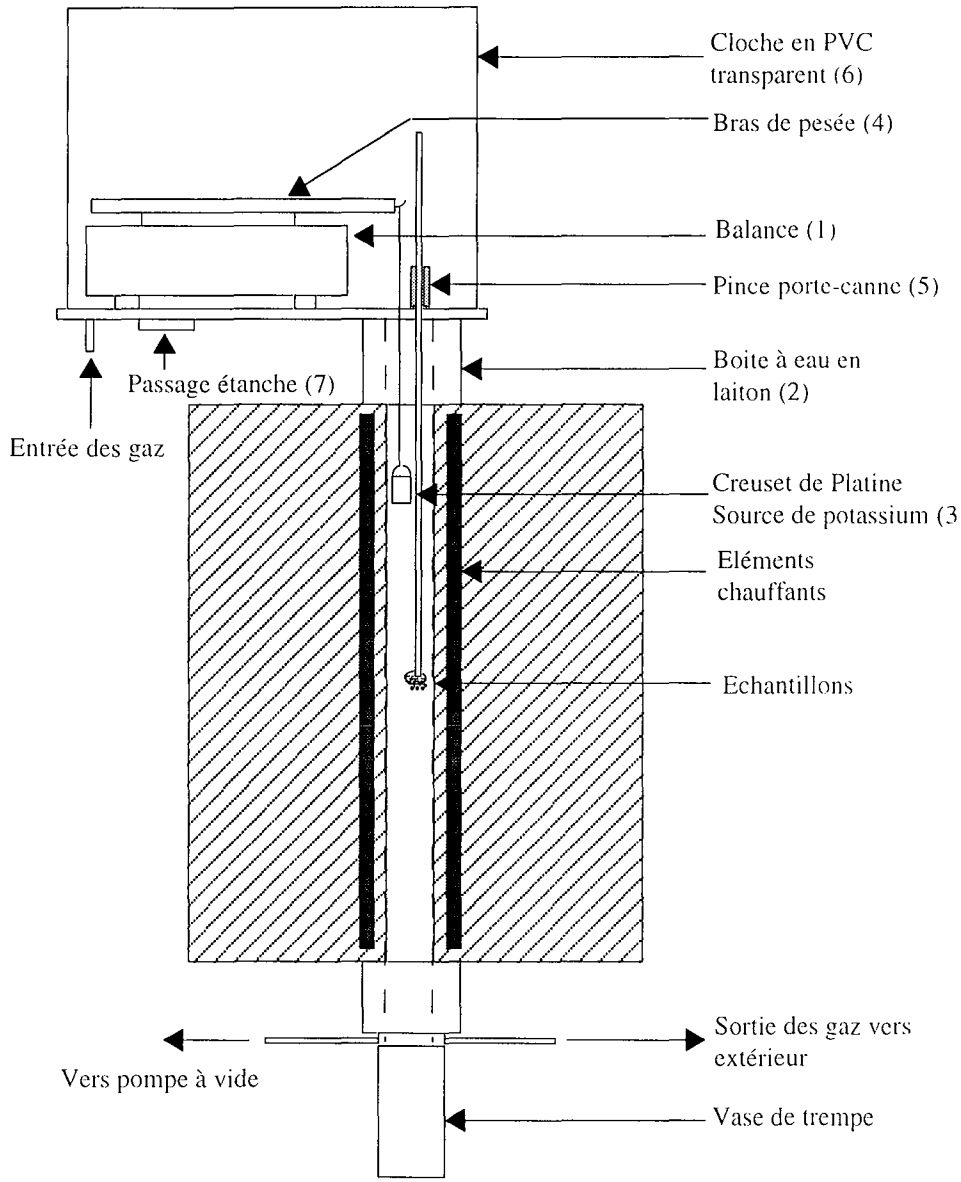

Figure II.10 : Schéma du système expérimental (pour détails, se reporter au texte).

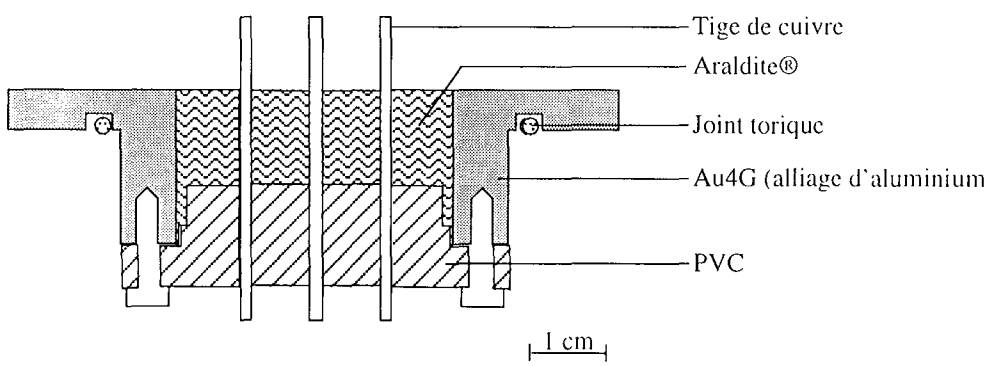

Figure II.11 : Coupe schématique du " passage étanche " (7, Figure II.10).

II.2.3. Description d'une expérience

Au début de chaque expérience, le four se trouve à 500°C. Les échantillons sont suspendus à la canne porte-échantillons qui est descendue dans le four (la préparation des échantillons sera décrite plus loin dans ce chapitre). Les fils de trempe ainsi que les fils de thermocouple sont raccordés au passage étanche.

Le creuset contenant environ 1 g de K_2CO_3 + 2C est enfourné. La longueur du fil de suspension est déterminée afin que l'extrémité inférieure du creuset se trouve aux environs de 1000°C. La cloche en PVC est refermée et la pompe à vide est mise en marche. Après 10 minutes de pompage, un flux de CO(g) de 3l/min est injecté dans le four de façon à remplir le plus rapidement possible le système expérimental d'une atmosphère de CO (en une dizaine de minutes). Un manomètre permet de contrôler la différence de pression entre l'intérieur du four et la pression atmosphérique. Quand les deux pressions sont identiques, la vanne de sortie des gaz est ouverte. Cette opération est la plus délicate car il faut ouvrir la vanne de sortie avant que la surpression dans le four ne soit trop importante pour éviter les fuites de CO(g) ou les explosions. De même, il ne faut pas ouvrir la vanne trop tôt, au risque d'aspirer l'air et l'eau contenus dans les erlenmeyers. Lorsque la vanne de sortie est ouverte, le débit de gaz est diminué rapidement car les tuyaux d'évacuation ont un diamètre trop faible pour supporter le passage de 3 litres de gaz par minute.

Quand les gaz circulent normalement à l'intérieur du four et après avoir vérifié qu'aucune fuite de gaz n'est détectable, la température est augmentée. Une vingtaine de minutes est nécessaire pour que la source commence à fonctionner (Fig.II.12). Pour éviter que la cloche en PVC ne subisse trop les effets du rayonnement thermique, un ventilateur est placé à proximité dès le début de la montée en température.

La perte de masse de la source ne débute qu'après un certain temps (Fig.II.12). Parfois, nous pouvons même observer un petit gain de masse avant d'entamer la perte. Cet artefact est probablement lié à l'équilibration en température de la balance. En effet, en début d'expérience, la balance se trouve aux environs de 25°C. Par la suite, la chaleur dégagée par le four augmente la température à l'intérieur de la cloche et la balance doit alors se rééquilibrer. De même, le fait de faire le vide à l'intérieur du système doit influer sur le calibrage de la balance. Après ce petit artefact, la perte de masse est linéaire sur toute la durée de l'expérience. Le fait de suivre l'évolution de la source en continu nous permet de décider à quel moment les échantillons doivent être trempés.

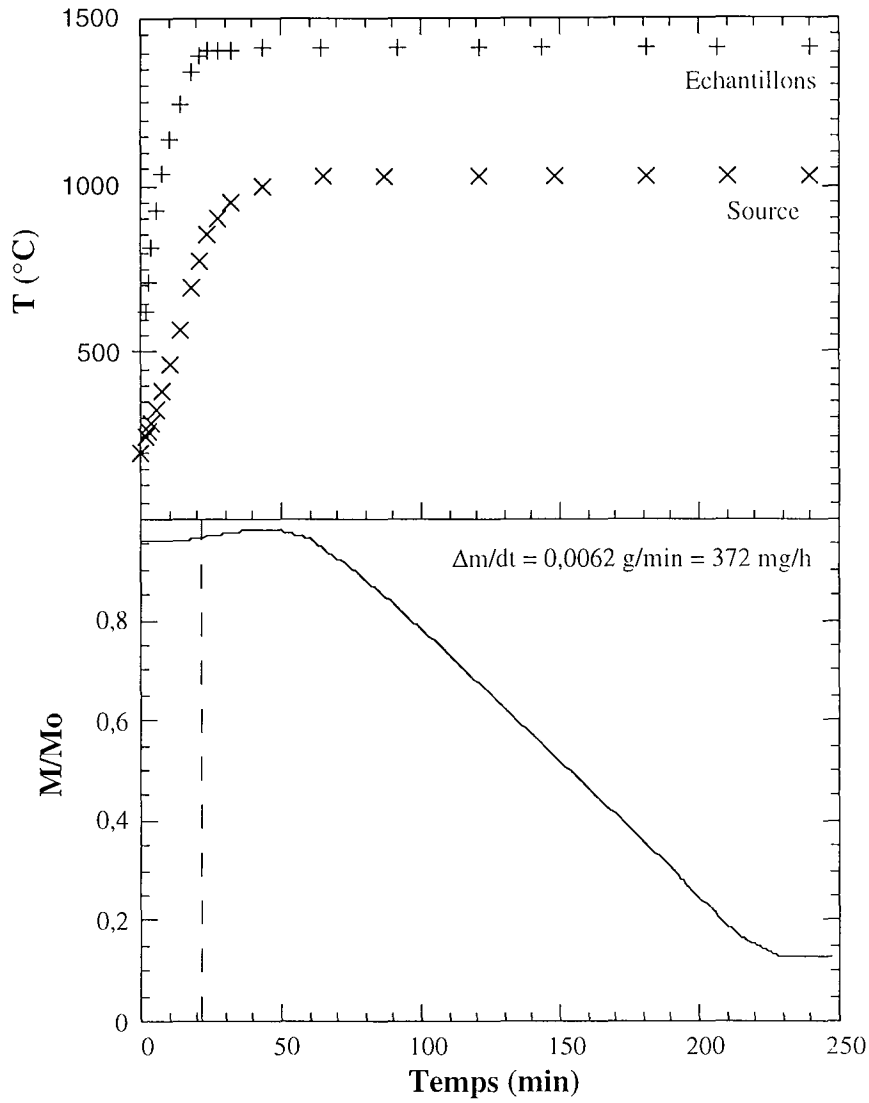

Figure II.12 : Exemples de montée progressive en température de la source et des échantillons et d'enregistrement de la perte de masse en fonction du temps. La température de la source est de 1000°C et le flux de CO(g) de 300 cc/min. La courbe en pointillés (figure du bas) représente le moment où la température de la source est de 800°C.

Comme le montre la figure II.12, la perte de masse n'est jamais totale quels que soient la température et le flux imposés. L'ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans le creuset en fin d'expérience ne produit aucun dégagement de CO_2 ce qui laisse supposer qu'il s'agit uniquement de graphite. La quantité de graphite restant est toujours inférieure à la masse initiale de graphite et ne correspond pas à la stœchiométrie d'une autre réaction, notamment celle de la réaction $K_2CO_3+C=2K+CO_2+1/2O_2$. Le creuset est enfourné à 500°C et pendant la montée en température, il est probable qu'une certaine quantité de carbonate se volatilise jusqu'à ce que la température soit suffisamment élevée pour que la réaction $K_2CO_3+2C=2K+3CO$ domine le système. La volatilisation consomme du carbonate de potassium. Les quantités de graphite et de carbonate ne sont alors plus stœchiométriques et K_2CO_3 est le facteur limitant de la réaction. La quantité variable de graphite restant en fin d'expérience peut être reliée au degré d'homogénéisation

du mélange lors de sa préparation. Le carbonate et le graphite sont finement broyés jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène, avant d'être placés dans le creuset. Mais certains agglomérats de carbonate subsistent toujours. Si ces agglomérats se trouvent à la surface du mélange contenu dans le creuset, ils peuvent alors se volatiliser plus facilement.

Le protocole expérimental peut être résumé par l'organigramme présenté ci-après (Fig.II.13) :

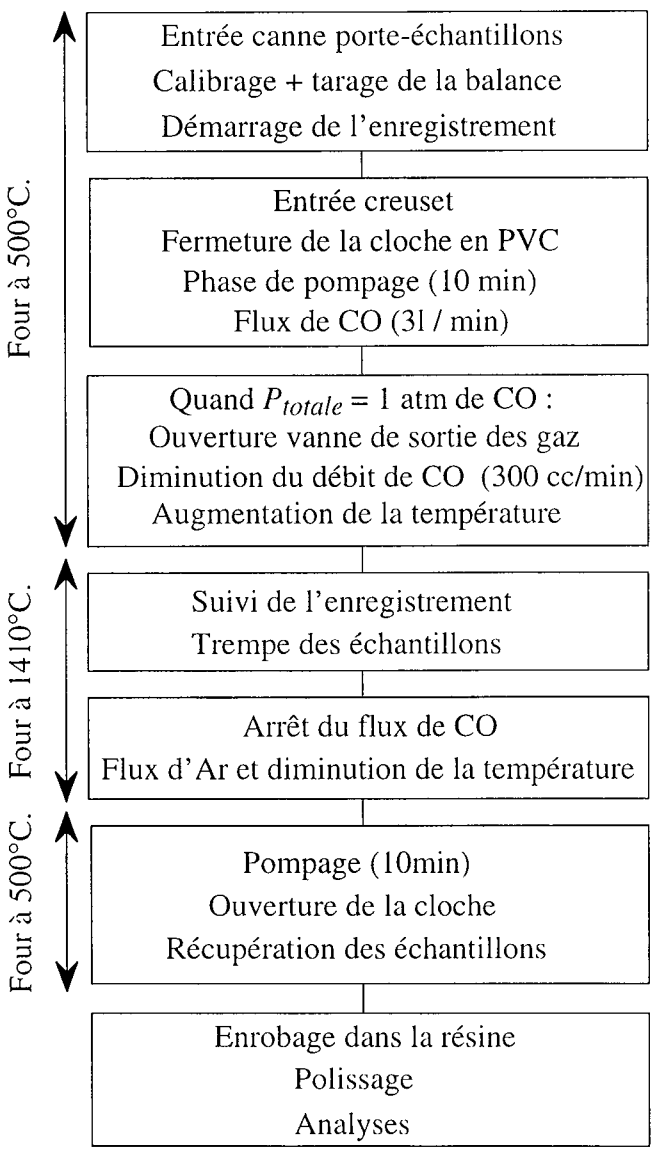

Figure II.13 : Organigramme résumant la procédure suivie pour chaque expérience

II.3. Calibration de la source de potassium

Les premières expériences de thermogravimétrie ont été réalisées dans le but d'établir une relation entre la température de la source, la perte de masse et sa durée de vie. Le creuset est placé seul dans la zone chaude du four. Le protocole reste identique à celui décrit précédemment. Les pertes de masse ont été enregistrées à flux constants, 30 et 300 cc/min, et ce pour des températures de 850 à 1175°C. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Durée de vie et perte de masse de la source en fonction de la température pour des flux de CO de 30 et 300 cc/min. *Δm/dt* est déterminée à partir de la pente de la droite. La durée de vie de la source est déterminée graphiquement.

Flux de 30 cc/min			Flux de 300 cc/min		
T ℃	Durée *(h)*	Δm/dt *(mg/h)*	T *(℃)*	Durée *(h)*	Δm/dt *(mg/h)*
1075	4	192	1075	2	366
1050	5,5	168	1050	3	294
1025	9,5	120	1025	4	240
1000	11	84	1000	5,5	180
1000	11	96	1000	5,5	198
			975	8	114
950	26,5	30	950	26,5	30
900	~ 130	6	900	50	12
			850	~430	1.8

La durée de vie de la source est déterminée graphiquement, t_{final} étant l'instant où la masse ne varie plus (Fig.II.14). Cette durée varie de quelques heures à haute température, à plusieurs jours à température inférieure à 900°C. Dans le cas des expériences réalisées à des températures inférieures à 950°C, nous avons calculé la durée de vie de la source d'après la perte de masse et la quantité de mélange initial en considérant qu'il reste environ 20% de mélange en fin d'expérience. Quel que soit le flux de gaz, l'augmentation de température se traduit par une augmentation de la valeur de *Δm/dt* et une diminution de la durée de vie de la source de potassium. En fonction de la durée de nos expériences, il nous faudra donc choisir la température et le flux de gaz adéquats.

II.3.1. Influence du flux de gaz

A température identique, plus le flux de gaz est important, plus la perte de masse est rapide (Fig.II.14). Quand le flux n'est pas suffisamment élevé pour entraîner toutes les espèces volatilisées, celles-ci peuvent former une atmosphère au-dessus du creuset et empêcher ou ralentir

la volatilisation. Pour des températures supérieures à 1000°C, la perte de masse est environ deux fois plus rapide pour un flux de 300 cc/min que pour un flux de 30 cc/min (l'écart s'accentue avec l'augmentation de température). Par contre cette différence s'estompe pour des températures inférieures à 950°C. Dans ce cas, la décomposition de la source est peut-être tellement lente que même un flux de 30 cc/min est suffisant pour entraîner toutes les espèces volatilisées. En conséquence, plus le flux est important et plus la durée de vie de la source est faible (Tab.II.3).

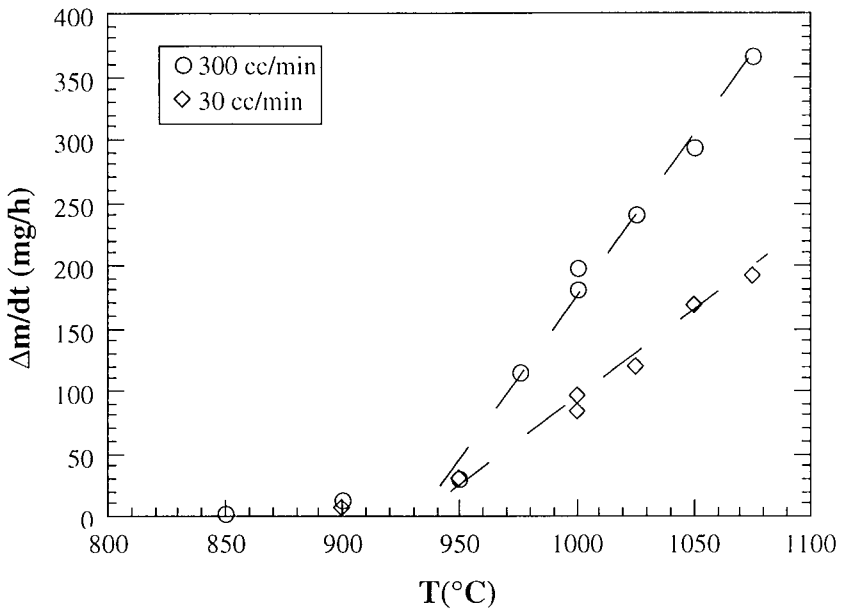

Figure II.14 : *Δm/dt* en fonction de la température et du flux de gaz. Les cercles et les losanges représentent les résultats obtenus sous des flux de 300 et 30 cc/min respectivement.

II.3.2. Influence de la température

La température a également une forte influence sur la vitesse de décomposition de la source (Fig.II.14). Quel que soit le flux considéré, il existe une relation linéaire entre *Δm/dt* et la température avec une rupture de pente aux alentours de 950°C. A plus basse température, la perte de masse est très lente et la durée de vie de la source très grande. Dans le domaine de température où la perte de masse est linéaire (T > 950°C), nous avons déterminé les relations suivantes :

à 300 cc/min $\quad \Delta m/dt$ (mg/h) = 2,58.T(°C) - 2404,5 $\quad$ (Equation II.10)

à 30 cc/min $\quad \Delta m/dt$ (mg/h) = 1,41.T(°C) - 1322,1 $\quad$ (Equation II.11)

Il est donc possible de faire varier la pression partielle de potassium soit en changeant le débit de gaz, soit en augmentant ou diminuant la température de la source.

II.4. Détermination de la pression partielle de potassium

II.4.1. La *PK* au niveau du générateur de potassium

Les *PK* au niveau de la source de potassium sont déterminées en introduisant la valeur mesurée de *Δm/dt* dans l'équation II.9. Les résultats obtenus (Tab.II.4) indiquent que l'effet du flux sur la *PK* n'est pas compensé par la diminution ou l'augmentation de la vitesse de décomposition du mélange K_2CO_3+2C. Avec un flux 10 fois plus important, *Δm/dt* est seulement 2 fois plus grande, et la *PK* est 5 fois plus faible. A température équivalente, plus le flux de gaz est faible et plus la *PK* au niveau de la source est élevée.

$$P_K = \frac{9,84.10^{-7}}{Qg} \cdot T \cdot \left(\frac{\Delta m}{dt}\right) \qquad \text{(Equation II.9)}$$

Tableau II.4 : Pressions partielles de potassium calculées en fonction de la température de la source, du flux de gaz et de *Δm/dt*, à partir de l'équation II.9.

	Flux de 300 cc/min		Flux de 30 cc/min	
T (°C)	Δm/dt *(mg/h)*	*PK* (atm)	Δm/dt *(mg/h)*	*PK* (atm)
1075	366	$2,70.10^{-2}$	192	$1,41.10^{-1}$
1050	294	$2,13.10^{-2}$	168	$1,22.10^{-1}$
1025	240	$1,70.10^{-2}$	120	$8,51.10^{-2}$
1000	180	$1,25.10^{-2}$	96	$6.68.10^{-2}$
1000	198	$1,38.10^{-2}$	84	$5.85.10^{-2}$
975	114	$7,78.10^{-3}$		
950	30	$2,01.10^{-3}$	30	$2.01.10^{-2}$
900	12	$7,69.10^{-4}$	6	$3.85.10^{-3}$
850	1.8	$1,11.10^{-4}$		

Quel que soit le débit de gaz, la *PK* augmente avec la température de la source (Fig.II.15). L'allure de la courbe des *PK* expérimentales est similaire à celle des données thermodynamiques relatives à la décomposition du mélange K_2CO_3 + 2C. Cependant, les *PK* expérimentales sont inférieures à celles prédites par les calculs théoriques. Les calculs thermodynamiques ont été réalisés à partir des ΔG de la réaction K_2CO_3+2C=2K+3CO (d'après la banque de données COACH). La présence d'un flux de CO(g) n'est pas prise en compte. Or, plus le débit de gaz est faible, plus les *PK* expérimentales se rapprochent des valeurs théoriques. La *PK* étant inversement proportionnelle au flux de gaz (Eq.II.9), plus le flux est élevé, plus la quantité de K(g) est diluée dans l'atmosphère du four. L'écart entre les deux alignements correspond bien à la variation de flux d'un facteur 10.

Hormis ce décalage dans les valeurs absolues de *PK*, quand la température est inférieure à 950°C, la courbe des *PK* expérimentales ne suit plus celle des *PK* théoriques. Tout se passe comme si, à T ≤ 950°C, la réaction de décomposition de la source ne fonctionnait pas. Ce changement de comportement peut s'expliquer par la transition solide-liquide du carbonate de potassium. En dessous de 900°C, le carbonate est à l'état solide et ne réagit pas ou très peu avec le graphite impliquant, qu'à ces températures, la perte de masse est très faible et qu'il est difficile de donner une valeur exacte de $\Delta m/dt$.

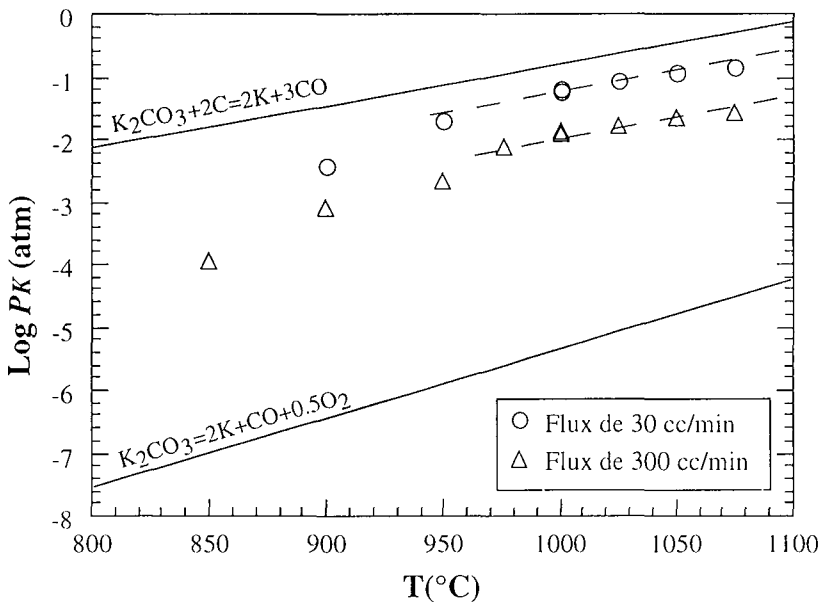

Figure II.15 : Logarithmes des pressions partielles de potassium calculées d'après l'équation II.9, pour des flux de 30 cc/min (cercles) et 300 cc/min (triangles), à différentes températures. Les deux droites représentées correspondent aux valeurs calculées à partir des données thermodynamiques pour les équations K_2CO_3+2C=2K+3CO et K_2CO_3=2K+CO+1/2O_2. Quand la température est supérieure à 950°C, la courbe des *PK* expérimentales suit celle des *PK* théoriques (traits pointillés).

II.4.2. La *PK* au niveau des échantillons

Le système expérimental est un système ouvert. La *PK* ne peut donc être directement liée à la décomposition de la source car il faut tenir compte du potassium entraîné par le flux vers l'extérieur du four ainsi que du potassium perdu par recondensation sur les parois froides du système. Après chaque expérience, un dépôt de poudre blanche apparaît sur les endroits où la température est inférieure à 800°C (parois de la cloche en PVC, balance, tube en alumine du four, tuyaux d'évacuation des gaz...). L'ajout d'acide chlorhydrique sur ce dépôt provoque un dégagement de CO_2, suggérant qu'il s'agisse bien de carbonate recondensé.

II.4.2.a. PK théorique

Le nombre de moles de potassium à l'intérieur du four en fonction du temps peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{dnK}{dt} = f(\Delta m) - \frac{nK}{ng} \cdot f - \frac{nK}{ng} \cdot P \qquad \text{(Equation II.12)}$$

avec $f(\Delta m)$: le nombre de moles de K(g) générées par la source en fonction de temps (Eq.II.8)
ng : le nombre de moles de gaz contenues dans l'enceinte
$(nK/ng)*f$ et $(nK/ng)*P$: le nombre de moles de potassium entraînées par le flux et perdues par recondensation sur les parois froides respectivement.

En considérant un taux de recondensation proportionnel à la pression partielle de potassium, exprimé par nK/ng, posons : $f^*=(f+P)$, nous avons alors :

$$\frac{dnK}{dt} = \left[1,2\times 10^{-2} \times \frac{\Delta m}{dt}\right] - \left[\frac{nK}{ng} \times f^*\right] \qquad \text{(Equation II.13)}$$

Par intégration de l'équation II.13, nous obtenons :

$$ln\left(1,2\times 10^{-2} \times \frac{\Delta m}{dt} - \frac{nK}{ng} \times f^*\right) = C_1 - \frac{f^*}{ng} \times t \qquad \text{(Equation II.14)}$$

avec à t=0, nK=0, $C_1 = ln\left(1,2\times 10^{-2} \times \frac{\Delta m}{dt}\right)$, nous pouvons alors écrire :

$$\frac{nK}{ng} = \frac{1,2\times 10^{-2} \times \frac{\Delta m}{dt}}{f^*} \times \left(1 - exp\left(-\frac{f^*}{ng} \times t\right)\right) \qquad \text{(Equation II.15)}$$

La pression totale dans le four étant de 1 atmosphère et $PK = (nK)/(n_{total})*P_{totale}$, nous obtenons :

$$PK_{(éch.)} = \frac{1,2\times 10^{-2}\times\frac{\Delta m}{dt}}{f^*}\times\left(1-exp\left(-\frac{f^*}{ng}\times t\right)\right) \qquad \text{(Equation II.16)}$$

avec : à t=0, PK =0 et

à t=∞, $PK_{(éch.)} = \frac{1,2\times 10^{-2}}{f^*}\times\frac{\Delta m}{dt}$

L'équation II.16 souligne l'établissement progressif de la PK dans l'enceinte du système. De plus, ces calculs indiquent clairement que la pression partielle de potassium au niveau des échantillons est inférieure à celle générée par la source. Il nous fallait donc trouver un moyen de déterminer directement la PK effective au niveau des échantillons. Pour cela, nous avons utilisé un liquide silicaté, pour lequel les relations activité-composition sont connues, comme sonde de pression partielle de potassium.

II.4.2.b. PK expérimentale

Nous avons effectué des expériences en utilisant, comme référence, un liquide silicaté étudié par Crespin & Steiler (1977). Nous avons choisi ce liquide car Crespin & Steiler ont montré que la racine carrée de l'activité de K_2O évolue linéairement avec la teneur en K_2O, ce jusqu'à des valeurs de 3-4 pds%. D'autre part, ce liquide nous avait permis de tester notre premier système expérimental. Sa composition (*CS*) est la suivante : 5,97 pds% MgO, 12,0 pds% Al_2O_3, 36,51 pds% SiO_2 et 45,52 pds% CaO. Dans ces expériences, la source est située aux environs de 1000°C, les échantillons à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm.

A titre d'exemple, nous présentons une expérience dans laquelle la perte de masse est de 372 mg/h, ce qui correspond à une $PK_{(source)}$ de $1,68.10^{-2}$ atm. La teneur en K_2O des échantillons augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur constante aux alentours de 0,35 pds% en moins de 100 minutes (Fig.II.16).

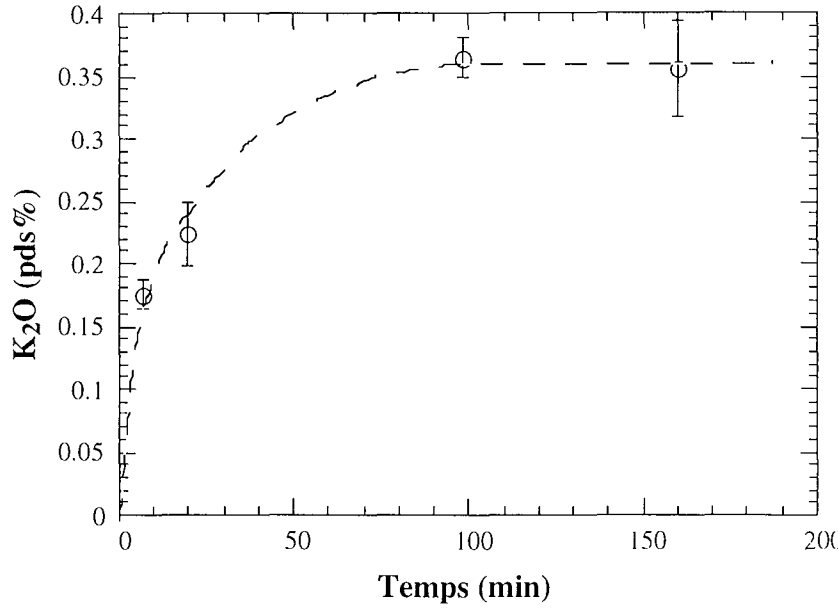

Figure II.16 : Evolution de la teneur en K_2O dans des échantillons de composition *CS*, trempés à des temps différents. Expérience réalisée sous flux de CO de 300 cc/min, PO_2=1,3.10^{-14} atm, à 1410°C. Les barres d'erreur représentent l'écart-type obtenu sur 10 analyses.

En considérant la valeur de 0,35 pds% K_2O comme valeur d'équilibre, les relations activité-composition obtenues par Crespin & Steiler (1977) nous permettent de déterminer la *PK* à laquelle ont été exposés les échantillons. A une température donnée, la teneur en K_2O du liquide silicaté est proportionnelle à la racine carrée de l'activité de K_2O (Fig.II.17).

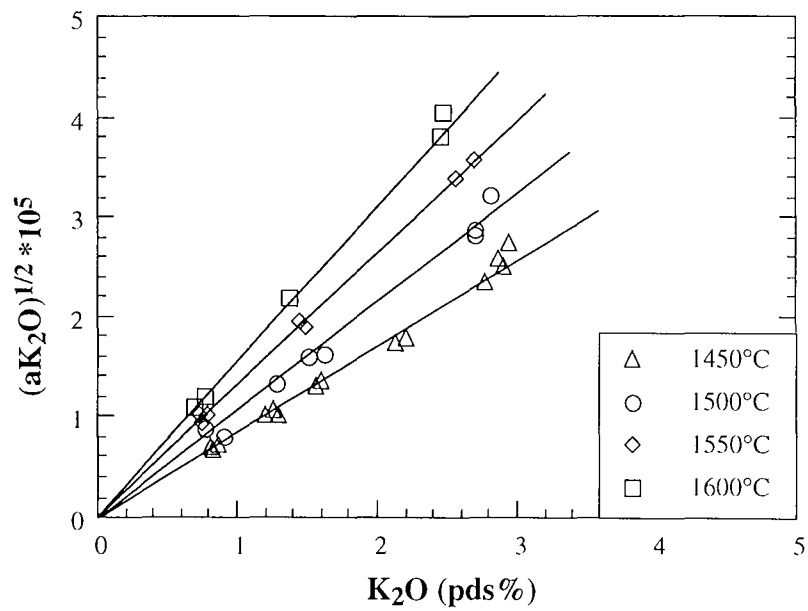

Figure II.17 : Relation entre la racine carrée de l'activité multipliée par 10^5 et la teneur en K_2O d'un liquide silicaté de composition *CS*, à différentes températures (d'après Crespin & Steiler, 1977).

A 1410°C, la relation entre l'activité et la teneur en K_2O est :

$$\sqrt{aK_2O}.10^5 = 0,6745.K_2O(pds\%) \qquad \text{(Equation II.17)}$$

Dans la gamme de teneurs en K_2O qui nous intéresse (inférieures à 1 pds%), la relation activité-composition suit une loi de Henry (Fig.II.17). En utilisant cette équation, il est donc possible de déterminer l'activité de K_2O dans le liquide de composition *CS*. De plus, la volatilisation ou la condensation du potassium dans un liquide silicaté est décrite par l'équation II.1. Connaissant la PO_2, la température donc la constante d'équilibre de la réaction II.1 et l'activité de K_2O, nous déterminons la PK.

$$K_2O(liquide) \Leftrightarrow 2K(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad \text{(Equation II.1)}$$

avec :

$$Kéq = \frac{(PK)^2 \cdot (PO_2)^{1/2}}{aK_2O} \qquad \text{(Equation II.2)}$$

A 1410°C, la constante d'équilibre *Kéq* de cette réaction est de $1,09.10^{-2}$ (d'après la banque de données COACH®).
Dans le cas de l'expérience présentée (Fig.II.16), T = 1410°C, $PO_2 = 10^{-13,9}$ atm, *Kéq* = $1,09.10^{-2}$, la pression partielle de potassium est de $7,36.10^{-4}$ atm. Cette valeur de PK est beaucoup plus faible que celle obtenue au niveau de la source de potassium en accord avec le calcul théorique (Eq.II.16).

Par la suite, toutes les expériences ont été réalisées avec un échantillon témoin de composition *CS*. Les teneurs en K_2O observées dans *CS* sont toujours inférieures à 1 pds%. Les valeurs inférieures à 0,3 pds% sont dans les limites de détection de la sonde électronique. C'est pourquoi, nous avons analysé ces échantillons à la sonde ionique. En règle générale, les analyses de sonde électronique et de sonde ionique s'alignent sur une droite de pente 1, avec toutefois un léger décalage pour les teneurs en K_2O inférieures à 0,2 pds% (Fig.II.18).

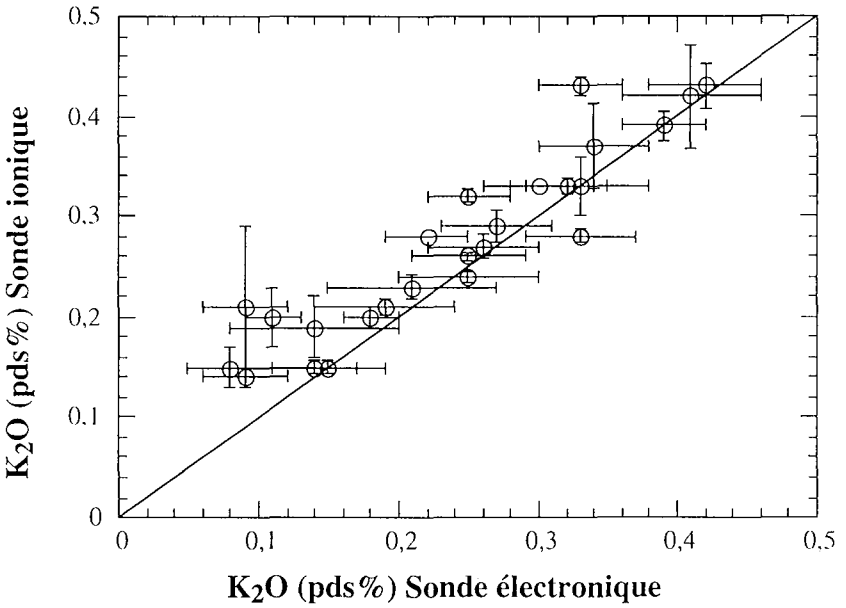

Figure II.18 : Comparaison des résultats d'analyses réalisées à la sonde ionique et à la sonde électronique, pour de faibles teneurs en K_2O (inférieures à 0,5 pds%). Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type obtenu sur une série de n ($10<n<20$) analyses.

L'utilisation de cet échantillon de référence nous permet de comparer la $PK_{(\text{échantillons})}$ à celle de la source ($PK_{(\text{source})}$) pour l'ensemble des expériences effectuées (Fig.II.19). Comme le montre cette figure, la $PK_{(\text{échantillons})}$ est systématiquement inférieure à la $PK_{(\text{source})}$, ce qui confirme les résultats de notre approche théorique (Eq.II.16). La pression partielle de potassium à laquelle sont exposés les échantillons représente environ 3,5 % de la PK au niveau de la source (Eq.II.18).

$$P_K(\text{échantillons}) = \frac{3,44}{100} P_K(\text{source}) \qquad \text{(Equation II.18)}$$

avec un coefficient de régression $R^2=0,94$

De la même façon, nous pouvons établir une relation entre la perte de masse et la pression partielle de potassium effective au niveau des échantillons :

$$P_K(\text{échantillons}) = 2,4.10^{-6} \frac{\Delta m}{dt} \qquad \text{(Equation II.19)}$$

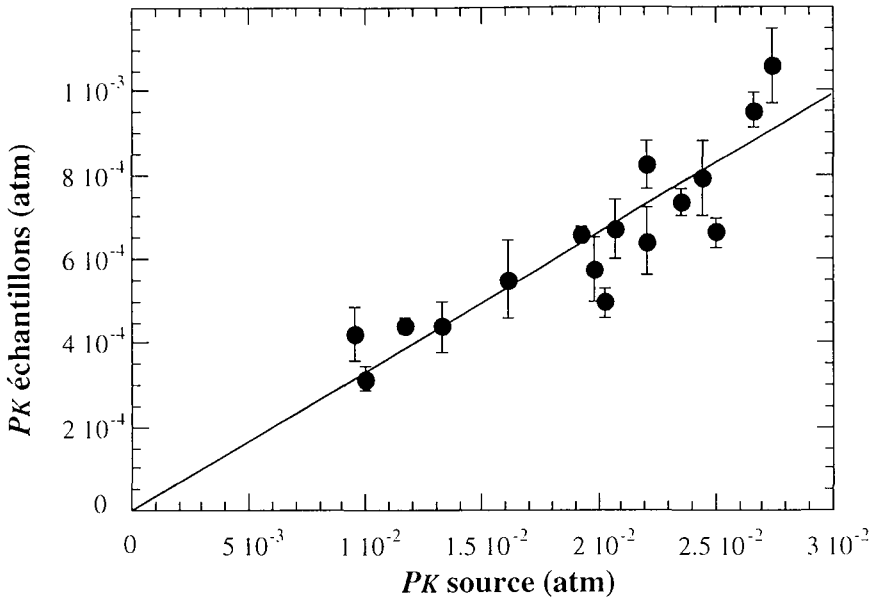

Figure II.19 : Comparaison entre les *PK* déterminées au niveau de la source par thermogravimétrie et celles mesurées au niveau des échantillons grâce au silicate de référence *CS*.

Les faibles *PK* obtenues au niveau des échantillons s'expliquent par les dimensions du système expérimental (30 litres environ en prenant en compte les volumes de la cloche en PVC et du four. En effet, au cours d'une expérience, une grande quantité de potassium se recondense sur les parois froides du système et notamment dans la cloche en PVC et est ainsi soustraite au nombre d'atomes de potassium atteignant les échantillons. Nous pouvons donc supposer que la quantité de potassium effective au niveau des échantillons soit proportionnelle au rapport entre le volume du four à haute température (T > 800°C) et le volume total du dispositif expérimental ($V_{(T>800°C)}$ /$V_{(total)}$). Le volume du tube en alumine du four étant de 1 litre environ, le rapport de volumes est approximativement de 0,033, valeur en bon accord avec le rapport entre la $PK_{(échantillons)}$ et la $PK_{(source)}$ obtenu dans l'équation II.18.

II.4.3. La *PK* à la sortie du four

La *PK* au niveau de la source correspond à valeur maximale de la *PK* à laquelle sont effectivement exposés les échantillons. De façon à obtenir une valeur minimale de cette *PK*, nous avons mesuré la quantité de potassium sortant du four. A la sortie du four, les gaz circulent dans deux erlenmeyers, l'un vide et l'autre rempli d'eau permet de s'assurer par le bullage de la bonne circulation des gaz. Nous avons prélevé régulièrement de l'eau dans le bulleur au cours d'une expérience et l'avons faite analyser par absorption atomique.

L'erlenmeyer contient 150 ml d'eau déminéralisée. Les prélèvements sont effectués à l'aide d'une seringue. Le bouchon de caoutchouc de l'erlenmeyer est traversé par une aiguille prolongée d'un petit tuyau de téflon. Nous prélevons 2 ml de solution et nous réinjectons 2 ml d'eau déminéralisée pour que le volume de solution reste constant. Au début de l'expérience, l'intervalle de temps entre deux prélèvements est court (2-3 minutes) puis les prises sont plus espacées. De façon à quantifier le volume de gaz circulant dans l'erlenmeyer, le temps est compté à partir de l'ouverture de la vanne de sortie des gaz. Les analyses montrent que la quantité de potassium contenu dans la solution augmente avec la durée de l'expérience. Pour calculer la PK, nous utilisons l'équation des gaz parfaits :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \qquad \text{(Equation II.20)}$$

avec R=8,2.10^{-2} l.atm.mol^{-1}.K^{-1}. Connaissant le volume, le nombre de moles, nous pouvons en déduire la PK dans le bulleur à 298 K. Nous avons réalisé trois expériences dans ces conditions avec des Δm/dt de 252, 240 et 372 mg/h. Le tableau II.5 présente les résultats des analyses ainsi que les PK déterminées. Nous avons reporté, sur la figure II.20, l'évolution de la PK dans le bulleur en fonction du temps pour chacune de ces expériences.

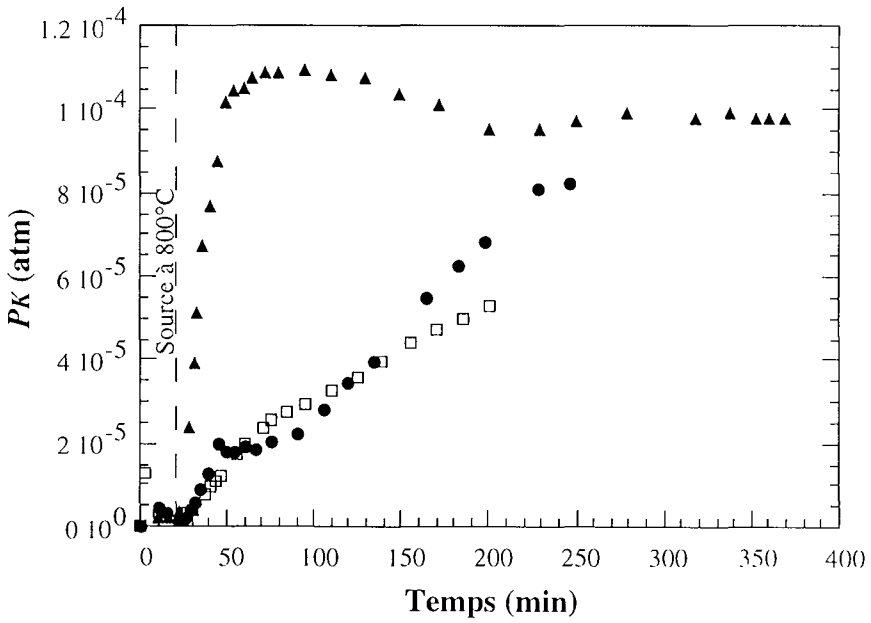

Figure II.20 : Evolution de la pression partielle dans le bulleur en fonction du temps. Le temps t=0 correspond à l'ouverture de la vanne de sortie des gaz. Nous avons indiqué sur le graphe l'instant où la source atteint 800°C (début de fonctionnement de la source). Les expériences ont été réalisées à 2 températures de source différentes (1030 et 1080°C), les $\Delta m/dt$ correspondants sont de : 240 (ronds), 252 (triangles) et 372 (carrés) mg/h.

Tableau II.5 : Résultats des analyses des prélèvements effectués dans le bulleur et *PK* déterminées selon l'équation II.22 pour des expériences réalisées avec des *Δm/dt* de 252, 372 et 240 mg/h.

Δm/dt = 252 mg/h				Δm/dt = 372 mg/h				Δm/dt = 240 mg/h			
t (min)	*nK* (mol)	V (l)	*PK* (atm)	t (min)	*nK* (mol)	V (l)	*PK* (atm)	t (min)	*nK* (mol)	V (l)	*PK* (atm)
7	$9.36.10^{-6}$	2,10	$1.09.10^{-4}$	3,5	$5.37.10^{-7}$	1,05	$1.25.10^{-5}$	10	$5.75.10^{-7}$	3,00	$4.69.10^{-6}$
11	$2.78.10^{-7}$	3,30	$2.06.10^{-6}$	11	$3.91.10^{-7}$	3,30	$2.89.10^{-6}$	15	$5.83.10^{-7}$	4,50	$3.17.10^{-6}$
17	$3.57.10^{-7}$	5,10	$1.71.10^{-6}$	20	$1.06.10^{-6}$	7,59	$3.43.10^{-6}$	22	$5.52.10^{-7}$	6,60	$2.05.10^{-6}$
23	$9.74.10^{-7}$	6,90	$3.45.10^{-6}$	25	$1.04.10^{-6}$	8,19	$3.09.10^{-6}$	25	$5.21.10^{-7}$	7,50	$1.70.10^{-6}$
28	$8.08.10^{-6}$	8,40	$2.35.10^{-5}$	27	$1.35.10^{-6}$	9,09	$3.64.10^{-6}$	28	$1.30.10^{-6}$	8,40	$3.77.10^{-6}$
31	$1.49.10^{-5}$	9,30	$3.91.10^{-5}$	30	$3.56.10^{-6}$	11,19	$7.77.10^{-6}$	31	$2.31.10^{-6}$	9,30	$6.07.10^{-6}$
34	$2.12.10^{-5}$	10,20	$5.09.10^{-5}$	33	$4.60.10^{-6}$	12,09	$9.30.10^{-6}$	35	$3.95.10^{-6}$	10,50	$9.19.10^{-6}$
37	$3.04.10^{-5}$	11,10	$6.70.10^{-5}$	37	$5.92.10^{-6}$	12,99	$1.11.10^{-5}$	40	$6.42.10^{-6}$	12,00	$1.31.10^{-5}$
41	$3.86.10^{-5}$	12,30	$7.66.10^{-5}$	40	$7.07.10^{-6}$	13,89	$1.24.10^{-5}$	45	$1.09.10^{-5}$	13,50	$1.97.10^{-5}$
45	$4.82.10^{-5}$	13,50	$8.73.10^{-5}$	43	$1.18.10^{-5}$	16,59	$1.74.10^{-5}$	50	$1.10.10^{-5}$	15,00	$1.79.10^{-5}$
50	$6.21.10^{-5}$	15,00	$1.01.10^{-4}$	46	$1.47.10^{-5}$	18,09	$1.99.10^{-5}$	55	$1.21.10^{-5}$	16,50	$1.79.10^{-5}$
55	$7.02.10^{-5}$	16,50	$1.04.10^{-4}$	50	$2.05.10^{-5}$	21,09	$2.38.10^{-5}$	61	$1.43.10^{-5}$	18,30	$1.92.10^{-5}$
60	$7.69.10^{-5}$	18,00	$1.04.10^{-4}$	55	$2.36.10^{-5}$	22,59	$2.56.10^{-5}$	66	$1.52.10^{-5}$	19,80	$1.88.10^{-5}$
65	$8.55.10^{-5}$	19,50	$1.07.10^{-4}$	60	$2.86.10^{-5}$	25,59	$2.73.10^{-5}$	75	$1.86.10^{-5}$	22,50	$2.02.10^{-5}$
72	$9.61.10^{-5}$	21,60	$1.09.10^{-4}$	65	$3.46.10^{-5}$	28,59	$2.96.10^{-5}$	90	$2.49.10^{-5}$	27,00	$2.25.10^{-5}$
80	$1.07.10^{-4}$	24,00	$1.09.10^{-4}$	70	$4.40.10^{-5}$	33,09	$3.25.10^{-5}$	105	$3.58.10^{-5}$	31,50	$2.78.10^{-5}$
95	$1.27.10^{-4}$	28,50	$1.09.10^{-4}$	75	$5.50.10^{-5}$	37,59	$3.58.10^{-5}$	120	$5.04.10^{-5}$	36,00	$3.42.10^{-5}$
110	$1.45.10^{-4}$	33,00	$1.08.10^{-4}$	85	$6.80.10^{-5}$	41,79	$3.98.10^{-5}$	134	$6.51.10^{-5}$	40,20	$3.96.10^{-5}$
130	$1.71.10^{-4}$	39,00	$1.07.10^{-4}$	95	$8.34.10^{-5}$	46,59	$4.38.10^{-5}$	164	$1.11.10^{-4}$	49,20	$5.51.10^{-5}$
150	$1.90.10^{-4}$	45,00	$1.03.10^{-4}$	110	$9.92.10^{-5}$	51,09	$4.75.10^{-5}$	182	$1.40.10^{-4}$	54,60	$6.25.10^{-5}$
172	$2.13.10^{-4}$	51,60	$1.01.10^{-4}$	125	$1.13.10^{-4}$	55,59	$4.97.10^{-5}$	198	$1.66.10^{-4}$	59,40	$6.83.10^{-5}$
201	$2.35.10^{-4}$	60,30	$9.53.10^{-5}$	139	$1.31.10^{-4}$	60,09	$5.31.10^{-5}$	228	$2.27.10^{-4}$	68,40	$8.13.10^{-5}$
230	$2.68.10^{-4}$	69,00	$9.49.10^{-5}$	155				246	$2.48.10^{-4}$	73,80	$8.22.10^{-5}$
250	$2.97.10^{-4}$	75,00	$9.67.10^{-5}$	170							
280	$3.39.10^{-4}$	84,00	$9.87.10^{-5}$	185							
318	$3.82.10^{-4}$	95,40	$9.79.10^{-5}$	200							
338	$4.10.10^{-4}$	101,40	$9.89.10^{-5}$								
353	$4.22.10^{-4}$	105,90	$9.74.10^{-5}$								
361	$4.33.10^{-4}$	108,30	$9.77.10^{-5}$								
370	$4.44.10^{-4}$	111,00	$9.77.10^{-5}$								

Considérons l'expérience où *Δm/dt* vaut 252 mg/h (triangles, Fig.II.20). Nous observons très nettement l'établissement progressif de la *PK* dans le bulleur. Elle augmente rapidement à partir du moment où la température de la source atteint 800°C, puis semble se stabiliser aux environs de 1.10^{-4} atm en moins de 30 minutes. La légère diminution de *PK* observée après 150 minutes peut s'expliquer par la recondensation du potassium sur les parois froides en bas du four et dans les tuyaux d'évacuation des gaz. La condensation débute certainement en même temps que la circulation du potassium à travers le four. Mais, selon le principe de la nucléation, le carbonate se condense d'autant plus facilement qu'une certaine quantité s'est déjà déposée sur les parois froides. Ceci peut expliquer la diminution de la quantité de potassium arrivant dans le bulleur et donc de la pression partielle de potassium.

Dans les deux autres expériences (ronds et carrés, Fig.II.20) l'évolution de la *PK* est totalement différente. La *PK* augmente beaucoup moins rapidement avec le temps jusqu'à atteindre une valeur constante aux environs de 8.10^{-4} atm dans le cas de l'expérience où Δm/dt vaut 372

mg/h. Ceci confirme l'hypothèse du phénomène de nucléation. En effet, la première expérience présentée a été réalisée dans un four qui venait d'être nettoyé à l'eau, les deux autres à la suite d'une série d'expériences. Même si les tuyaux d'évacuation des gaz sont rincés avant chaque expérience, un dépôt de carbonate persiste toujours sur les parois froides du four et favorise la recondensation. La quantité de potassium arrivant dans le bulleur est donc plus faible, ce qui explique que la *PK* mette plus de temps à atteindre sa valeur d'équilibre. A ce stade, il convient de préciser que le carbonate recondensé n'influe pas sur la *PK* à l'intérieur du four. En effet, des expériences réalisées dans un four "sale" et sans source de potassium ont montré qu'aucune quantité notable de potassium n'était observable dans les échantillons.

La valeur de la *PK* obtenue à la sortie du four ($\sim 1.10^{-4}$ atm) ainsi que la *PK* déterminée au niveau de la source de potassium ($\sim 10^{-2}$ atm) permettent d'encadrer la valeur de la *PK* effective à laquelle sont exposés les échantillons. Ces résultats valident l'utilisation du liquide silicaté de référence puisque la *PK* déterminée à partir du liquide *CS* est comprise entre ces deux valeurs.

II.4.4. Bilan

En résumé, pour le dispositif utilisé, la *PK* s'établit progressivement dans le four et atteint sa valeur maximale en environ 30 minutes. La détermination de la $PK_{(source)}$ par thermogravimétrie ainsi que la mesure de la quantité de potassium circulant dans le bulleur nous ont permis d'encadrer la valeur de *PK* effective au niveau des échantillons. Le dispositif expérimental mis au point nous donne une estimation très correcte de la valeur de la *PK* au niveau des échantillons. De plus, l'utilisation du silicate de référence permet une mesure *in situ* de la *PK*. A condition, toutefois, que la trempe de l'échantillon témoin se fasse correctement et simultanément à celles des autres échantillons, ce qui n'est pas toujours le cas.

Cependant, ce système présente quelques lacunes :

- la détermination de la $PK_{(échantillons)}$ est essentiellement basée sur les relations activité-composition obtenues par Crespin & Steiler (1977)

- contrairement aux prévisions thermodynamiques, il est impossible de faire varier la *PK* sur un ou plusieurs ordres de grandeurs au niveau des échantillons. Les calculs théoriques permettaient d'estimer la *PK* au niveau de la source de potassium sans tenir compte des dimensions du système expérimental. En fait, la gamme de $PK_{(échantillons)}$ effective sur laquelle nous pouvons travailler s'étend d'environ 3.10^{-4} à 1.10^{-3} atm. La $PK_{(échantillons)}$ maximale est limitée par la température de dissociation totale du mélange de carbonate et de graphite (i.e. 1100°C). Quant à la $PK_{(échantillons)}$ minimale, elle est limitée par la très faible solubilité du potassium dans le silicate de référence.

- ce protocole expérimental ne permet pas de reproduire exactement la même *PK* d'une expérience à l'autre. Même si le creuset utilisé et la longueur du fil de suspension sont identiques, la position du creuset dans le four peut être différente. En effet, il suffit de déplacer légèrement le

fil de suspension sur le crochet arrondi au bout du bras de pesée pour que le creuset se retrouve quelques millimètres plus haut ou plus bas dans le four. La source de potassium se trouvant dans une zone où le gradient thermique est de 50°C/cm, une variation de quelques millimètres entraîne une diminution ou une augmentation de $\Delta m/dt$ donc de la P_K. D'autre part, le creuset est excentré dans le four et d'une expérience à l'autre, il peut se trouver plus ou moins proche de la paroi chaude du four, donc à une température différente.

Il s'avère donc nécessaire de mesurer *in situ* la pression partielle de potassium au niveau des échantillons. La plupart des expériences présentées dans ce mémoire ont donc été réalisées en présence du silicate de référence, *CS*. Mais, sont également reportées des expériences préliminaires où l'utilisation de *CS* n'était pas encore systématique et pour lesquelles nous avons déterminé la P_K à l'aide de l'équation II.21. Avant de présenter les résultats obtenus, nous allons définir les conditions expérimentales et les protocoles analytiques utilisés au cours de ce travail.

II.5. Les conditions expérimentales

II.5.1. La température

Toutes les expériences présentées dans ce mémoire ont été réalisées à 1410°C. A cette température, la zone à 1000°C se trouve à environ 20 centimètres au-dessus des échantillons. Lorsque la température de la zone chaude varie, le gradient thermique du four varie également. Plus la température est élevée, plus la zone à 1000°C est éloignée des échantillons et inversement. Or, la distance entre les échantillons et la source est limitée par la hauteur du tube en alumine du four. Pour travailler à des températures supérieures à 1410°C, il faudrait modifier le système expérimental en utilisant un tube plus long et une cloche en matériau résistant mieux à la chaleur que le PVC.

II.5.2. Les pressions partielles d'oxygène

Au cours de nos expériences, la P_{O_2} imposée dans le four ne peut être mesurée directement. Elle peut être déterminée à l'aide d'une sonde zircone. Une sonde zircone est un électrolyte solide constitué d'une chaîne électrochimique, siège d'une force électromotrice E qui, lorsque la conductibilité de l'électrolyte est entièrement ionique (T > 600°C), est régie par la loi de Nernst (Eq.II.21).

Référence (Air P_{O_2} connue) / Pt // ZrO_2-CaO // Pt / Gaz à analyser (P_{O_2} inconnue)

$$E = \frac{RT}{4F} ln \frac{PO_2 connue}{PO_2 inconnue}$$ (Equation II.21)

où E est la force électrochimique de la pile (en V), F, le Faraday (F= 23060 cal.V^{-1}.équiv^{-1}) et T, la température (en K). Lorsque la température est connue, le logarithme de la PO_2 inconnue est directement proportionnel à la force électromotrice de la pile. Il faut que la sonde soit en contact avec l'air ambiant pour générer une force électromotrice, ce qui est difficilement envisageable avec notre protocole expérimental car il faudrait que la sonde traverse la cloche de PVC et qu'elle soit suffisamment longue pour atteindre la zone chaude du four. De plus, l'électrolyte solide ne résiste pas très longtemps dans une atmosphère riche en alcalins.

La PO_2 a donc été déterminée dans un four vertical à atmosphère contrôlée en configuration classique à différentes températures sous flux de CO(g) (N20, L'air liquide®). Les échantillons, placés à 1410°C dans des boucles de platine, sont exposés à une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm. De façon à obtenir des conditions plus réductrices, les échantillons sont placés dans des creusets en graphite sous flux de CO(g). La PO_2 ainsi obtenue est celle du tampon C-CO et vaut, à 1410°C, $10^{-16,2}$ atm (COACH®).

II.5.3. Les produits de départ

II.5.3.a. La source de potassium

Le carbonate utilisé est du K_2CO_3 pur, PROLABO, très hygroscopique. Le graphite est du charbon pour spectromètre de la société Le Carbone Lorraine. Il se présente sous forme de barreaux avec lesquels nous fabriquons des creusets. C'est la poudre de graphite récupérée que nous utilisons. Le carbonate de potassium est conservé dans une étuve à 110°C. Le carbonate de potassium et le graphite sont finement broyés dans un mortier en agate. Le mélange est conservé à l'étuve à 110°C.

II.5.2.b. Les échantillons

Les échantillons utilisés dans nos expériences sont des verres synthétiques, fabriqués à partir de mélanges d'oxydes purs de carbonates et d'hydroxydes sous forme de poudre. L'origine de ces produits est donnée ci-dessous :

- SiO_2 : silice pour analyses métallurgiques, PROLABO,
- $CaCO_3$: carbonate de calcium R.P Normapur™ pour analyses, PROLABO,

- $4MgCO_3$, $Mg(OH)_6,5H_2O$: hydroxycarbonate de magnésium R.P Normapur™ pour analyses, PROLABO, contenant 41,71 % de MgO,

- K_2CO_3 : carbonate de potassium pur, PROLABO,

- $Al_2(OH)_6$: hydroxyde d'aluminium Rectapur®, PROLABO, contenant 64,5 % d'Al_2O_3.

Les quantités nécessaires de ces poudres sont pesées puis broyées dans un mortier en agate afin d'homogénéiser le mélange. Le tout est ensuite placé dans un creuset de platine enfourné à température ambiante dans un four à moufle GERO HTK 8.4. La température est augmentée progressivement jusqu'à 800-900°C, pour permettre l'élimination de l'eau de surface et la décarbonatation. Après deux heures, nous augmentons à nouveau la température jusqu'à 1500°C. Le creuset reste à haute température pendant une à deux heures. Après la fusion du mélange, le creuset est extrait rapidement du four et trempé dans l'eau. Le verre ainsi obtenu est décollé du creuset et cassé. En général, les éclats de verre récupérés sont finement broyés en poudre de verre. Mais pour des raisons de commodités expérimentales, nous travaillons directement avec ces éclats de verre enroulés dans du fil de platine de 0,4 mm de diamètre. A haute température, le principe est le même qu'avec la poudre de verre, les forces de tensions superficielles sont suffisamment importantes pour maintenir la cohésion du liquide silicaté sur la boucle de platine. Ces échantillons ont une masse d'environ 20 mg et forment des billes de 3 mm de diamètre.

L'homogénéité des compositions a été testée à la microsonde électronique (Tab.II.6). Plusieurs compositions simples du système $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (CMAS) ont été étudiées. Mais par souci de simplification, nous avons choisi de les présenter au fur et à mesure des expériences réalisées. Nous ne présenterons ici, que le liquide silicaté de référence pour la calibration de la *PK* : *CS*. Il existe dans l'ensemble une bonne concordance entre les compositions théoriques et les compositions obtenues pour tous les verres analysés (Tab.II.6, pour le verre *CS*).

Tableau II.6 : Compositions théorique et synthétique du verre de référence *CS* mesurées à la microsonde électronique. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type obtenu sur n analyses.

Référence PG	**théorique**	**synthétique**
	pds%	pds%
SiO_2	36,53	36,30 (0,35)
Al_2O_3	12,00	11,80 (0,18)
MgO	5,97	5,90 (0,13)
CaO	45,50	46,00 (0,37)

II.6. Les protocoles analytiques

Nous avons utilisé principalement deux méthodes d'analyse *in situ*, la sonde électronique et la sonde ionique. A la sonde électronique Caméca SX50 (UHP, Nancy I), nous avons analysé tous les éléments composant les liquides silicatés y compris le potassium. Cependant, les teneurs en K_2O inférieures à 0,3 pds% ont été mesurées à la sonde ionique Caméca IMS 3F (CRPG). Nous avons également analysé la composition isotopique du potassium dans le liquide silicaté à la sonde ionique Caméca IMS 1270 du CRPG.

Quelle que soit la méthode d'analyse, les échantillons doivent être placés sur un support. Tout d'abord, les billes de verres sont enrobées dans de la résine. Ensuite, les échantillons sont polis au papier de verre dans un premier temps, puis sur des feutres avec de la pâte diamantée dont la granulométrie varie de 3 à 1 µm. Après cette étape de polissage, les échantillons, non conducteurs, sont recouverts d'un film de carbone ou d'or selon que les analyses se font à la sonde électronique ou à la sonde ionique.

II.6.1. La microsonde électronique de Castaing

II.6.1.a. Principe et description

Le principe de la microsonde électronique de Castaing est celui de la spectrométrie X à sélection de longueur d'onde. Dans ce type de spectromètre, un cristal monochromateur courbé permet de sélectionner une longueur d'onde dans le rayonnement X émis par l'échantillon, et de la réfléchir vers un compteur proportionnel à flux gazeux qui mesure l'intensité du rayonnement grâce à une électronique monocanal de comptage.

La microsonde électronique est composée de différents éléments dont des cristaux monochromateurs, un compteur proportionnel et un système électronique associé. Les cristaux monochromateurs utilisent la propriété de réflexion sélective du rayonnement X par une famille de plans réticulaires. Or, le domaine d'utilisation d'un monochromateur est limité par les déplacements mécaniques possibles. Pour couvrir la gamme de longueur d'onde intéressante en microanalyse X, il est donc nécessaire de disposer de plusieurs monochromateurs de distance réticulaire différente. Autour de la colonne de la sonde électronique, sont disposés de un à cinq spectromètres à sélection de longueur d'onde. Ceux-ci sont séparés de la colonne par des fenêtres fines, transparentes aux photons X et supportant la différence de pression entre colonne et spectromètre (10^{-4} et 10 Pa respectivement).

La microsonde électronique permet de faire l'analyse qualitative : les éléments présents dans un échantillon sont identifiés à partir du spectre d'émission X. De plus, grâce à la relation de proportionnalité entre le nombre de photons d'énergie donnée, engendrés dans un petit volume de

matière, et la concentration massique de l'élément émetteur, il est également possible de faire de l'analyse quantitative.

II.6.1.b. Les conditions d'analyses

Pour réaliser une analyse à la microsonde, il faut choisir les paramètres expérimentaux adaptés au type d'échantillon et d'élément à étudier. Ces paramètres sont l'énergie des électrons primaires qui intervient sur le rendement d'émission et la profondeur et le volume d'interaction, le courant du faisceau électronique proportionnel à l'intensité de rayonnement X recueilli, et l'intensité des raies d'émission analysées.

Pour analyser le potassium, et les alcalins en général, il faut prendre certaines précautions pour éviter la volatilisation de ces éléments sous le faisceau d'électrons. Il faut donc le doser en premier et choisir une intensité et une tension primaire permettant de minimiser la perte de potassium. Toutes les analyses ont été effectuées avec un courant et une tension primaires de 10 nA et 15 kV respectivement. Dans la mesure du possible, c'est-à-dire en fonction de la taille de l'échantillon, le faisceau d'électrons est défocalisé à 10 µm pour éviter la diffusion des alcalins. Avant chaque séance d'analyse, des standards de minéraux sont utilisés pour chaque élément dosé (Tab.II.7).

Tableau II.7 : Liste des standards de minéraux utilisés à la microsonde électronique Caméca SX-50

Elément	Standard	Concentration (% atomique)
Si	Orthose $KAlSi_3O_8$	30,41
Al	Albite $NaAlSi_3O_8$	10,36
Mg	Olivine $(Fe,Mg)_2SiO_4$	30,59
Ca	Wollastonite $CaSiO_3$	33,97
K	Orthose $KAlSi_3O_8$	13,33

La précision analytique et la limite de détection à la microsonde électronique dépendent de la nature de l'élément dosé et surtout de sa concentration. Pour un élément donné, l'erreur relative de la mesure sera d'autant plus faible que la teneur de cet élément est élevée. Un exemple d'analyse réalisée sur le liquide de référence *CS* après expérience est présenté dans le tableau II.8.

Tableau II.8 : Incertitudes sur les mesures à la microsonde électronique SX-50. Exemple d'une analyse réalisée sur le liquide de référence *CS* (courant et tension primaires de 10 nA et 15 kV respectivement).

Elément	Concentration massique (pds%)	Erreur relative (%)	Concentration minimale détectable (pds%)
Si	16,60	0,83	0,08
Al	6,02	1,48	0,08
Mg	3,40	1,92	0,09
Ca	32,56	0,61	0,11
K	0,43	5,27	0,07

II.6.2. La sonde ionique

II.6.2.a. Le principe

Pendant une analyse à la microsonde ionique (Fig.II.21), la surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau d'ions primaires (Slodzian, 1964; Shimizu et al., 1978; Lepareur, 1980; Reed, 1984). Ces ions sont générés soit par un duoplasmatron (oxygène, argon, azote...), soit par une source à métal (césium, gallium).

Une partie de ces ions, de charge positive ou négative, est extraite de la source primaire et accélérée par une tension dont la valeur absolue varie de 4.5 à 17.5 kV. Le faisceau d'ions est ensuite focalisé sur l'échantillon avec un angle d'incidence de 45°. Sous l'effet de ce bombardement, la surface de l'échantillon est pulvérisée et émet une partie de ses éléments constitutifs sous forme d'ions secondaires positifs ou négatifs. La polarité des ions secondaires émis est fonction de la polarité de la tension appliquée entre l'échantillon et la lentille à immersion.

Les ions secondaires sont extraits par un potentiel de 5 à 10 kV et focalisés par un jeu de lentilles et de diaphragmes (Fig.II.21). Les ions sont triés selon leur origine spatiale (optique de transfert), leur énergie (secteur électrostatique) et leur masse (secteur magnétique). Les ions sont ensuite, soit projetés sur un écran fluorescent sur lequel ils forment une image ionique, soit comptés sur une cage de Faraday ou un multiplicateur d'électrons.

La surface de l'échantillon doit être plate et conductrice, elle doit donc être métallisée. Cette métallisation se fait à l'or car celui-ci a une conductibilité élevée et peut s'appliquer en couche très fine (10 à 30 nm) qui est rapidement éliminée par le bombardement ionique. De plus, c'est un élément mono-isotopique, de masse élevée, qui ne provoque pas ou peu d'interférences pendant l'analyse.

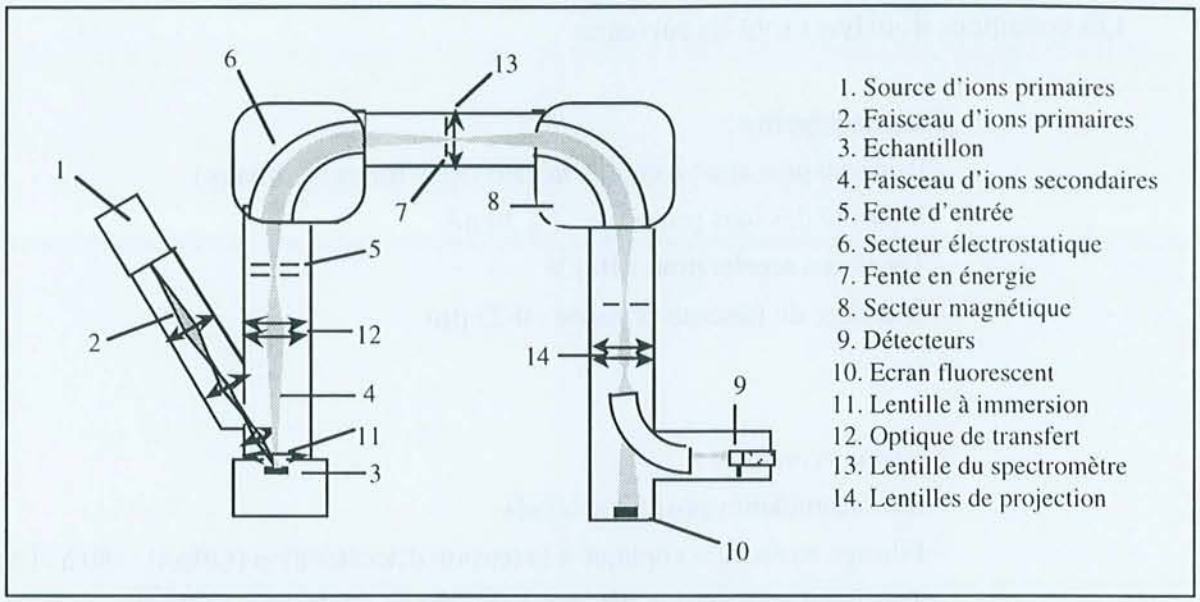

Figure II.21 : Schéma de la sonde ionique Caméca IMS 3f

II.6.2.b. Les conditions d'analyses

- Les analyses quantitatives

Ces analyses ont été réalisées à la sonde ionique IMS 3f. Chaque point d'analyse consiste en une moyenne de 8 blocs contenant chacun 10 cycles. Avant chaque mesure, le bruit de fond est compté durant 50 secondes. Les standards utilisés sont des verres naturels (Tab.II.9). L'homogénéité de ces standards a été vérifiée à la microsonde électronique. Au cours de ces analyses, nous avons mesuré les rapports $^{39}K/^{28}Si$ ou $^{39}K/^{30}Si$ et $^{30}Si/^{28}Si$.

Tableau II.9 : Teneurs en SiO_2 et K_2O des standards utilisés lors des analyses à la sonde ionique Caméca IMS 3f (d'après [1] Deloule et *al.*, 1995 et [2] Chaussidon et *al.*, 1991).

Standard	SiO_2 (pds%)	K_2O (pds%)
Macusanite[1]	72,26	3,66
Schott1[1]	76,08	5,60
Schott2[1]	74,92	5,36
CY82-31-2V[2]	49,06	0,11
CY82-27-1V[2]	50,67	0,26

Les conditions d'analyses sont les suivantes :

Secteur primaire :
- Faisceau primaire : oxygène négatif (sans filtrage primaire)
- Intensité des ions primaires : 5 à 30 nA
- Tension d'accélération : 10 kV
- Diamètre du faisceau primaire : 0-25 µm

Secteur secondaire :
- Ions secondaires positifs analysés
- Filtrage en énergie appliqué à la tension d'accélération (Offset) : -80 à -100 V
- Tension d'accélération des ions secondaires : + 4500 V - Offset
- Fente en énergie centrée sur la masse 28 ou 30 sans offset par rapport à la tension d'accélération secondaire et avec une fenêtre en énergie de ± 10 V.
- Résolution de masse M/ΔM ~2000, permet de séparer les interférences possibles entre les ions monoatomiques et certains ions polyatomiques de même rapport masse/charge
- Détecteur : multiplicateur d'électrons

- ***Les analyses isotopiques***

Ces analyses ont été réalisées à l'aide de la sonde ionique Caméca IMS 1270. Dans ce cas, nous avons mesuré uniquement le rapport $^{41}K/^{39}K$. Chaque point d'analyse consiste en une moyenne de 50 cycles. Avant chaque cycle, le bruit de fond est compté durant 8 secondes. Le standard utilisé est un verre synthétique riche en potassium dont le rapport $^{41}K/^{39}K$ est de $7{,}25.10^{-2}$. Les conditions d'analyses sont les suivantes :

Secteur primaire :
- Faisceau primaire : oxygène négatif O^- (avec filtrage primaire)
- Intensité des ions primaires : 10 nA
- Tension d'accélération : 10 kV
- Diamètre du faisceau primaire : 20-30 µm

Secteur secondaire :

- Ions secondaires positifs analysés
- Tension d'accélération des ions secondaires : + 10 kV
- Résolution de masse M/ΔM ~5000 de façon à éliminer les interférences isobariques, telles que $^{23}Na^{16}O$, $^{25}Mg^{16}O$ et ^{40}CaH
- Détecteur : multiplicateur d'électrons pour le ^{41}K et cage de Faraday pour le ^{39}K ($\sim 2.10^7$ cps)

CHAPITRE III

RESULTATS

III. RESULTATS

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus au cours de cette étude, ils seront plus amplement discutés dans le chapitre IV. Tout d'abord, nous décrirons les processus de condensation et de volatilisation du potassium en fonction des pressions partielles d'oxygène et de potassium imposées dans le four. Ensuite, nous nous intéresserons plus particulièrement aux valeurs d'équilibre et au calcul de la solubilité du potassium dans les liquides silicatés. Enfin, nous présenterons les données de solubilité obtenues sur différentes compositions du système quaternaire $CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$.

III.1. Cinétiques de condensation et de volatilisation du potassium

Nous avons étudié la cinétique de captation du potassium dans un liquide silicaté appartenant au système $CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$. Ce système a été choisi par analogie à certains liquides silicatés naturels comme les basaltes. La composition du liquide étudié (CMAS1) est présentée dans le tableau III.1. Afin de suivre la cinétique de volatilisation sous atmosphère riche en K(g), des expériences ont également été réalisées sur un liquide de composition CMAS1 diluée avec environ 18 pds% de K_2O, CMASK1 (Tab.III.1)

Dans ces expériences, nous utilisons 4 échantillons de composition identique et un échantillon témoin de composition *CS*. Les échantillons sont trempés à des temps différents de façon à suivre l'évolution de la teneur en K_2O du liquide silicaté. Le liquide silicaté témoin, *CS*, est trempé avec le dernier échantillon de façon à déterminer la *PK* du système à l'équilibre. Le temps *to* correspond au moment où le creuset contenant la source se trouve à 800°C, c'est-à-dire au début du fonctionnement de cette dernière. Certaines expériences ont été réalisées sans le silicate de référence. Dans ce cas, nous avons utilisé la relation entre $PK_{(source)}$ et $PK_{(échantillon)}$ définie dans le chapitre précédent pour déterminer la pression partielle de potassium :

$$P_K(échantillons) = \frac{3,44}{100} P_K(source) \qquad \text{(Equation III.1)}$$

Après la trempe, les échantillons sont analysés à la microsonde électronique. Un profil bord-bord d'au moins 10 points est effectué sur chaque bille de verre afin de tester l'homogénéité de la composition.

Tableau III.1 : Compositions initiales en pds% d'oxydes des liquides CMAS1 et CMASK1. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type obtenu sur *n* analyses à la sonde électronique ($10 \leq n \leq 20$).

	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	NBO/T
			(pds%)			
CMAS1	11,23 (0,11)	14,53 (0,34)	57,76 (0,65)		14,48 (0,2)	**0,63**
CMASK1	10,08 (0,19)	14,67 (0,38)	43,59 (0,58)	17,81 (0,16)	12,58 (0,26)	**0,84**

La teneur en K_2O des liquides silicatés est dépendante de la température ainsi que des pressions partielles de potassium (PK) et d'oxygène (PO_2) (Eq.III.2).

$$K_2O(l) \Leftrightarrow 2K(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad \text{(Equation III.2)}$$

Le protocole expérimental développé, nous permet de tester séparément l'influence de chacun de ces paramètres sur la volatilisation et la condensation du potassium. Au cours de cette étude, nous nous sommes uniquement intéressés aux effets de la PK et de la PO_2.

III.1.1. La cinétique de condensation

III.1.1.a. Influence du flux de gaz

Avant de tester l'effet de la PK et de la PO_2, nous nous sommes intéressés à l'influence du débit de gaz sur la condensation du potassium dans les liquides silicatés. Dans ces expériences, les échantillons sont placés à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13.9}$ atm (cf.§.II.5.2), sous des flux de 30, 150 et 300 cc/min de CO(g) (Tab.III.2). Au cours de l'expérience réalisée sous flux de 300 cc/min, les échantillons ont été exposés à une PK inférieure de 25% à celles des deux autres expériences. Cette différence de PK est trop faible pour avoir des conséquences importantes sur l'interprétation des résultats.

Tableau III.2 : Influence du flux de gaz sur la cinétique de condensation du potassium. Résultats des expériences réalisées à 1410°C, sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm (cf.§.II.5.2) et une PK de l'ordre de 10^{-3} atm et sous différents flux de CO(g). Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type obtenu sur n ($10 \leq n \leq 20$) analyses à la sonde électronique.

Δm/dt (mg/h)	Flux (cc/min)	PK (atm)	Temps (min)	MgO (pds%)	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO
192	300	$7,40.10^{-4}$	1,6	10,86 (0,60)	14,51 (0,35)	54,87 (0,93)	**3,65(1,47)**	14,00 (0,92)
			35,6	10,16 (0,14)	13,59 (0,18)	49,57 (0,29)	**10,35(0,18)**	13,59 (0,22)
			64,7	10,14 (0,11)	13,40 (0,17)	50,48 (0,40)	**11,21(0,11)**	13,01 (0,17)
			86,7	9,50 (0,42)	15,17 (0,63)	48,71 (0,42)	**11,36(0,35)**	13,08 (0,38)
312	150	$1,00.10^{-3}$	59,2	9,94 (0,17)	12,50 (0,11)	50,55 (0,32)	**11,62(0,32)**	13,15 (0,16)
			93,2	10,06 (0,15)	12,49 (0,13)	50,93 (0,41)	**12,08(0,10)**	12,82 (0,17)
			132,3	10,06 (0,15)	12,49 (0,12)	50,68 (0,22)	**12,22(0,10)**	13,06 (0,18)
258	30	$1,00.10^{-3}$	2,8	11,29 (0,34)	14,20 (0,31)	53,82 (1,40)	**2,81(1,72)**	15,04 (0,80)
			29,8	10,70 (0,18)	13,34 (0,18)	49,23 (0,75)	**10,48(0,18)**	13,66 (0,07)
			56,9	10,20 (0,64)	13,05 (0,46)	48,99 (1,71)	**11,33(0,18)**	13,51 (0,24)
			84,9	10,31 (0,21)	12,87 (0,08)	47,54 (0,79)	**11,50(0,13)**	13,63 (0,18)
			151,0	10,05 (0,26)	12,51 (0,09)	49,39 (0,48)	**12,14(0,13)**	13,13 (0,19)

De façon générale, la condensation du potassium se traduit par une dilution de la composition du liquide silicaté par K_2O (Tab.III.2). L'évolution de la teneur en K_2O des échantillons au cours du temps est présentée sur la figure III.1. Quel que soit le flux de gaz, la teneur en K_2O du liquide augmente rapidement avec le temps, jusqu'à atteindre une valeur constante en environ une heure. Les résultats indiquent que le flux n'a pas d'influence sur la vitesse de condensation du potassium dans le liquide silicaté, ni sur la teneur en K_2O à l'équilibre. Les valeurs d'équilibre légèrement plus basses observées dans l'expérience réalisée sous un flux de 300 cc/min s'expliquent par la différence de PK.

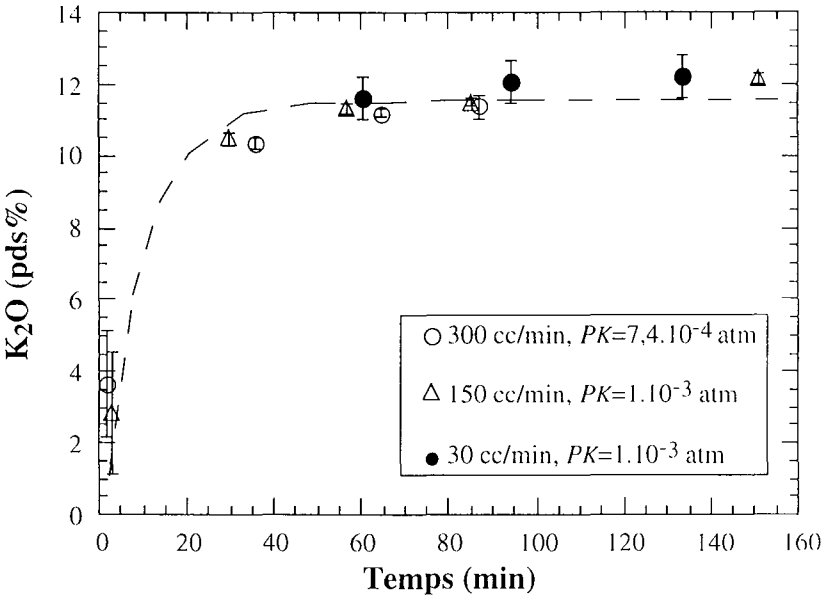

Figure III.1 : Influence du flux de gaz sur la teneur en K_2O à l'équilibre dans le liquide CMAS1, à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13.9}$ atm (cf.§.II.5.2). Les ronds noirs, triangles et ronds blancs correspondent aux expériences réalisées sous des flux de 30, 150 et 300 cc/min respectivement. Les barres d'erreur correspondent aux écart-types obtenus sur des profils de n ($10 \leq n \leq 20$) points réalisés à la sonde électronique.

Plus le débit de gaz est faible, plus la durée de vie de la source est grande (cf.§.II.3.1). Or, quel que soit le flux, les valeurs d'équilibre sont atteintes en environ une heure (Fig.III.1). Il n'est donc pas nécessaire que la source produise du potassium sur une très grande durée. Ce protocole ne requiert donc pas l'utilisation d'une quantité importante de source de K(g) et le flux de gaz imposé peut être élevé. Pour des raisons de procédure expérimentale, nous avons choisi de réaliser toutes nos expériences sous un flux de 300 cc/min avec environ 1 gramme de mélange K_2CO_3+2C initial.

III.1.1.b. Influence de la PK

Plusieurs expériences ont été réalisées à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13.9}$ atm et sous des PK variables. Pour faire varier la PK, il faut changer la température de fonctionnement de la source de potassium en augmentant ou diminuant la longueur du fil de suspension du creuset. La source peut se trouver à 1000±100°C. La PK est déterminée en fin d'expérience. Les résultats sont reportés dans le tableau III.3. Un tableau récapitulatif de toutes les expériences et des conditions expérimentales se trouve en annexe (Annexe II).

Tableau III.3 : Composition en pds% d'oxyde du liquide silicaté CMAS1 en fonction du temps à 1410°C sous $PO = 10^{-13,9}$ atm et PK variables. Le signe ~ indique que la PK a été déterminée à partir de l'équation III.1. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type obtenu sur n ($10 \leq n \leq 20$) analyses à la sonde électronique.

Δm/dt (mg/h)	PK (atm)	Temps (min)	MgO	Al_2O_3	SiO_2 (pds%)	K_2O	CaO
360	$9,83.10^{-4}$	57,1	10,29 (0,17)	12,66 (0,16)	51,21 (0,32)	**10,98(0,13)**	13,28 (0,12)
		109,6	10,18 (0,14)	12,60 (0,12)	51,13 (0,17)	**11,69(0,09)**	13,00 (0,18)
		138,7	9,94 (0,16)	12,51 (0,10)	50,72 (0,24)	**12,01(0,09)**	12,99 (0,11)
240	$8,56.10^{-4}$	1,8	11,51 (0,12)	14,45 (0,18)	56,51 (0,38)	**1,84(0,46)**	14,62 (0,21)
		17,8	10,96 (0,17)	13,83 (0,17)	53,89 (0,36)	**5,89(0,28)**	13,90 (0,11)
		177,6	10,16 (0,12)	12,92 (0,14)	50,50 (0,47)	**11,60(0,20)**	13,08 (0,08)
192	$7,40.10^{-4}$	1,6	10,86 (0,60)	14,51 (0,35)	54,87 (0,93)	**3,65(1,47)**	14,00 (0,92)
		35,6	10,16 (0,14)	13,59 (0,18)	49,57 (0,29)	**10,35(0,18)**	13,59 (0,22)
		64,7	10,14 (0,11)	13,40 (0,17)	50,48 (0,40)	**11,21(0,11)**	13,01 (0,17)
		86,7	9,50 (0,42)	15,17 (0,63)	48,71 (0,42)	**11,36(0,35)**	13,08 (0,38)
252	$7,11.10^{-4}$	6,1	12,06 (0,36)	13,77 (0,32)	48,71 (0,48)	**8,39(0,21)**	16,16 (0,34)
		26,1	11,02 (0,29)	13,53 (0,21)	51,41 (0,70)	**9,09(0,37)**	13,41 (0,19)
		226,4	10,87 (0,21)	12,99 (0,14)	49,85 (0,44)	**11,14(0,17)**	13,77 (0,20)
114	$\sim 2,7.10^{-4}$	2,0	11,11 (0,27)	13,95 (0,14)	55,71 (1,18)	**1,89(1,05)**	14,15 (0,41)
		17,0	10,93 (0,19)	13,94 (0,15)	52,53 (0,39)	**5,92(0,13)**	13,98 (0,12)
		32,0	11,09 (0,28)	13,87 (0,12)	51,94 (0,59)	**6,33(0,18)**	13,93 (0,20)
		57,1	10,51 (0,22)	13,28 (0,12)	51,36 (0,47)	**7,61(0,19)**	13,41 (0,12)

Quelle que soit la PK imposée, la teneur en K_2O du liquide augmente rapidement avec le temps jusqu'à atteindre une valeur constante en une heure d'expérience (Fig.III.2). La variabilité sur la teneur en K_2O est très grande dans les échantillons trempés en début d'expérience ($t \leq 2$ min). Dans les échantillons trempés après une durée plus longue, cette variabilité diminue. A titre d'exemple, nous présentons les profils bord-bord réalisés sur des échantillons trempés au début et à la fin de l'expérience réalisée sous une PK de $7,40.10^{-4}$ atm (Fig.III.3). Dans les échantillons trempés les premiers, nous observons des zonations de composition chimique. La teneur en K_2O augmente du cœur vers le bord des billes. Les profils de diffusion montrent qu'à la surface de la bille, la concentration en K_2O est déjà très élevée, de l'ordre de 6 pds%, au bout de quelques minutes d'exposition (Fig.III.3.a). Les échantillons trempés après 60 minutes d'expérience ne présentent plus ce type de profil, ils sont chimiquement homogènes (Fig.III.3.b).

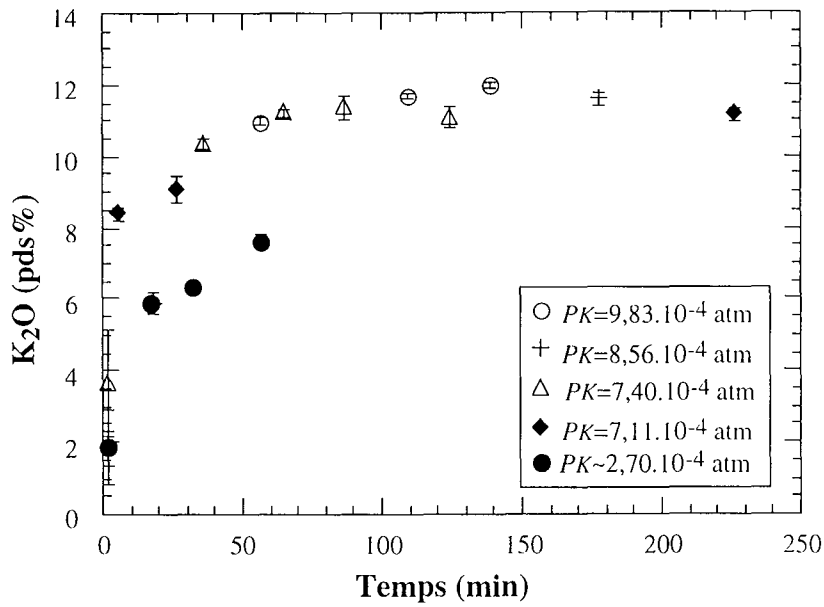

Figure III.2 : Evolution de la teneur en K_2O des échantillons de composition CMAS1 en fonction du temps à 1410°C sous $PO_2 = 10^{-13,9}$ atm et sous différentes PK. Les barres d'erreur correspondent aux écart-types obtenus sur des profils de n points ($10 \leq n \leq 20$) réalisés à la sonde électronique.

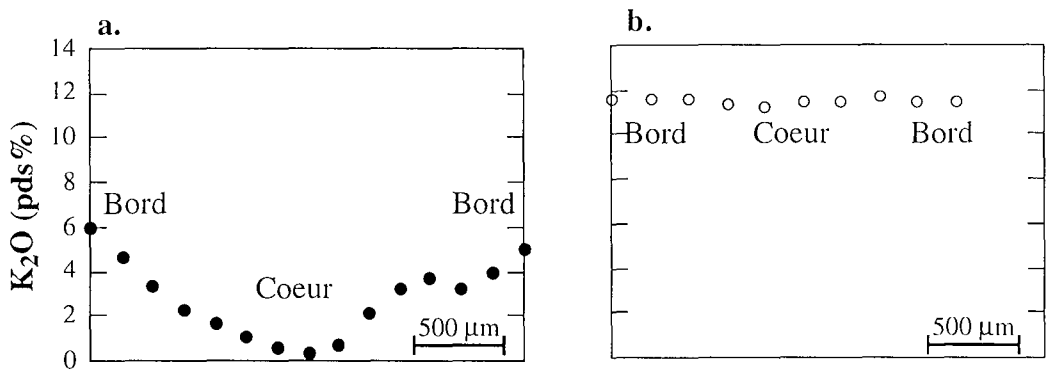

Figure III.3 : Exemples de profils bord-bord réalisés à la microsonde électronique sur deux échantillons trempés au cours de l'expérience où $PK = 7,4.10^{-4}$ (Tab.III.3). **a.)** échantillon trempé à $t \sim 2$ min. **b.)** échantillon trempé à t ~90 min.

Quelle que soit la PK, les teneurs en K_2O des échantillons augmentent rapidement dans les trente premières minutes de l'expérience. Cette augmentation se poursuit progressivement jusqu'à ce que la teneur en K_2O se stabilise après environ 1 heure (Fig.III.2). Au cours de l'expérience réalisée sous une PK de $2,70.10^{-4}$ atm, nous ne sommes pas certains que l'équilibre soit atteint. Cependant, les teneurs en K_2O évoluent moins rapidement après 30 minutes. Dans ce cas, la teneur en K_2O maximale est de l'ordre de 8 pds%, ce qui est inférieur aux valeurs d'équilibre des expériences réalisées sous des PK plus fortes (~12 pds%). D'autre part, malgré la faible gamme de

variation de PK, de $7{,}11.10^{-4}$ à $9{,}83.10^{-4}$ atm (Tab.III.3), les valeurs maximales de K_2O atteintes au cours des autres expériences évoluent avec la PK imposée dans le four. Cette observation est en accord avec l'équation III.2 : plus la PK est élevée, plus la teneur en K_2O du liquide silicaté est importante.

Par contre, ces résultats ne nous permettent pas de mettre en évidence l'influence de la PK imposée dans le four sur la vitesse de condensation du potassium. Afin de comparer les différentes expériences, nous avons normalisé les données à la teneur en K_2O maximale atteinte dans chacune des expériences (Fig.III.4). Quelle que soit la pression partielle de potassium, les données décrivent une même courbe expérimentale. La condensation du potassium dans un liquide silicaté peut être décrite par l'équation suivante (Amatatsu et *al.*, 1985) :

$$(K_2O)_t = (K_2O)_{éq} \cdot (1 - exp(-K't)) \qquad \text{(Equation III.3)}$$

où $(K_2O)_t$ et $(K_2O)_{éq}$ sont les teneurs en K_2O du liquide silicaté à l'instant t et à l'équilibre respectivement. K' est la constante de condensation (min^{-1}).

Nous avons déterminé une constante K' moyenne sur le domaine de PK étudié, à partir des résultats de l'expérience réalisée sous une PK de $7{,}4.10^{-4}$ atm (Tab.III.3). En effet, cette expérience nous permet à la fois de suivre la cinétique de condensation et de déterminer la valeur de K2O à l'équilibre. Dans le cas du liquide CMAS1, à 1410°C et sous $PO_2=10^{-13,9}$ atm, K' est égale à $6{,}65.10^{-2}$ min^{-1}. Cette courbe théorique suit l'allure de la courbe expérimentale définie par l'ensemble des résultats (Fig.III.4).

Or, si la volatilisation et la condensation du potassium sont contrôlées par l'équation III.2, nous devrions observer une dépendance de la constante de condensation à la PK (Amatatsu et *al.*, 1985). Nous pouvons noter que la vitesse d'atteinte de l'équilibre reste la même quand la PK et $K_2O_{éq}$ augmentent, impliquant une vitesse de captation proportionnelle à la pression partielle de potassium. Il est probable que la faible gamme de PK étudiée ne permette pas de montrer cette relation, mais qu'une variation de PK d'un ou plusieurs ordres de grandeur pourrait influencer la cinétique de condensation.

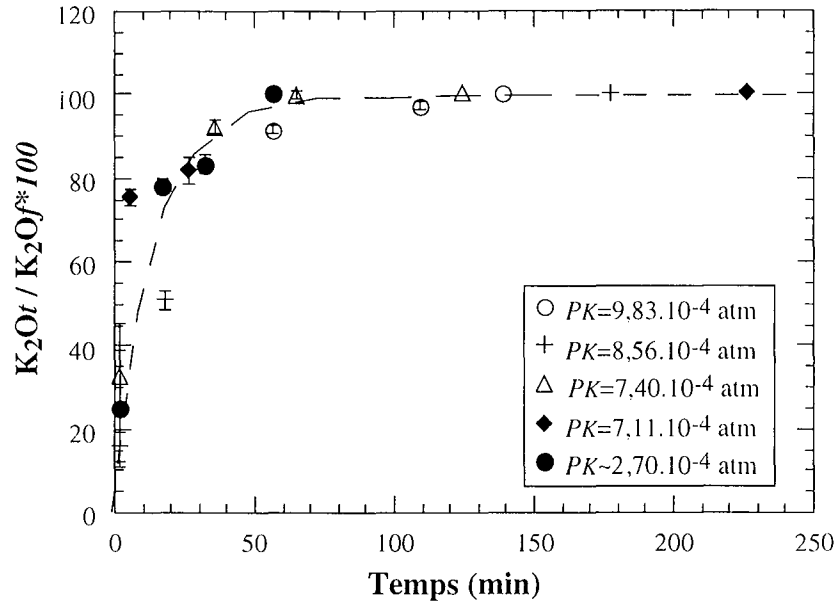

Figure III.4 : Teneurs en K_2O du liquide silicaté à un instant *t*, normalisées à la teneur maximale atteinte (K_2Of) dans chacune des expériences réalisée à 1410°C sous $PO_2=10^{-13,9}$ atm. La courbe pointillée correspond à l'équation $(K_2O)_t=(K_2O)_{éq}.(1-\exp(-6,65.10^{-2}.t))$.

La cinétique de condensation du potassium est donc très rapide et l'équilibre chimique est atteint en environ une heure. Or, ce temps est certainement surestimé en raison du protocole expérimental lui-même. En effet, nous avons vu dans le chapitre II que la pression partielle de potassium s'établit de façon progressive dans le four. Si l'établissement de cette *PK* était instantané, il se pourrait que la condensation du potassium se fasse en quelques minutes, voire en quelques secondes. Cette observation a une importance considérable notamment en ce qui concerne l'explication des teneurs en alcalins observées dans les météorites chondritiques. Ce point sera discuté en détail ultérieurement.

III.1.1.c. Influence de la PO_2

De façon à tester l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la solubilité du potassium dans les liquides silicatés, nous avons effectué des expériences sous des conditions plus réductrices, en utilisant toujours la composition CMAS1. La solubilité du potassium dans le silicate de référence *CS* a limité ces expériences car plus les conditions sont réductrices, plus les teneurs en K_2O de *CS* sont faibles. Nous avons donc choisi de réaliser nos expériences au tampon C/CO, en plaçant nos échantillons dans des creusets de graphite. A 1410°C, la pression partielle d'oxygène est alors de : $PO_2 = 10^{-16,2}$ atm (cf.II.5.2). Les résultats sont reportés dans le tableau III.4.

L'évolution des teneurs en K_2O des échantillons est similaire à celle obtenue sous une pression plus oxydante (Fig.III.5).

Tableau III.4 : Influence de la PO_2. Résultats d'expériences réalisées sur le liquide de composition CMAS1 à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-16,2}$ atm et sous différentes *PK*. Le signe ~ indique que les *PK* ont été déterminées à partir de l'équation III.1. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type obtenu sur n ($10 \leq n \leq 20$) analyses à la sonde électronique.

Δm/dt (mg/h)	*PK* (atm)	Temps (min)	MgO	Al_2O_3	SiO_2 (pds%)	K_2O	CaO
420	$1,02.10^{-3}$	61,6	11,50 (0,14)	14,51 (0,16)	55,38 (0,26)	**4,36(0,23)**	14,28 (0,26)
		127,7	11,19 (0,22)	14,26 (0,12)	53,83 (0,30)	**7,05(0,21)**	13,83 (0,13)
		150,7	11,20 (0,15)	14,17 (0,15)	53,23 (0,42)	**7,31(0,12)**	13,90 (0,20)
258	$\sim 6,33.10^{-4}$	19	11,85 (0,24)	14,40 (0,27)	57,08 (0,44)	**1,57(0,38)**	14,41 (0,38)
		166	11,24 (0,30)	14,02 (0,25)	52,76 (0,64)	**7,44(0,47)**	14,33 (0,37)
		227	11,23 (0,26)	14,14 (0,28)	53,63 (0,51)	**6,55(0,28)**	14,35 (0,28)
96	$\sim 2,24.10^{-4}$	4	11,83 (0,20)	14,91 (0,32)	56,06 (0,54)	**0,96(0,21)**	14,76 (0,19)
		16	11,65 (0,23)	14,85 (0,24)	55,98 (0,46)	**0,50(0,56)**	15,34 (0,50)
		22	11,58 (0,19)	14,37 (0,27)	55,41 (0,49)	**1,92(0,23)**	14,57 (0,21)
96	$\sim 2,24.10^{-4}$	5	11,94 (0,18)	14,87 (0,41)	56,36 (0,61)	**0,43(0,21)**	15,09 (0,16)
		15	11,95 (0,18)	14,99 (0,21)	57,25 (0,38)	**0,67(0,13)**	14,88 (0,42)
		79	11,79 (0,20)	14,71 (0,18)	55,87 (0,75)	**1,91(0,12)**	14,81 (0,36)
		111	11,49 (0,19)	14,47 (0,16)	54,79 (0,72)	**2,97(0,21)**	14,71 (0,19)

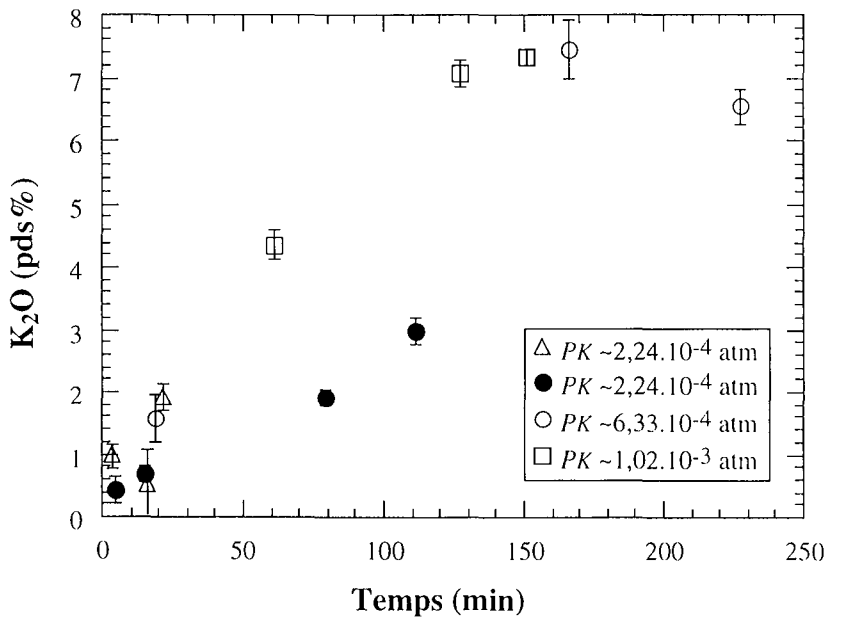

Figure III.5 : Evolution de la teneur en K_2O des échantillons de composition CMAS1 en fonction du temps à 1410°C sous $PO_2=10^{-16,2}$ atm et sous différentes *PK*. Les barres d'erreur correspondent aux écart-types obtenus sur les profils de n points ($10 \leq n \leq 20$) réalisés à la sonde électronique.

Quelle que soit la *PK*, la teneur en K_2O augmente avec la durée de l'expérience puis se stabilise après une centaine de minutes. Sur la gamme de *PK* étudiée, les valeurs maximales de K_2O évoluent avec la *PK* imposée dans le four (Tab.III.4). Sous ces conditions d'oxydoréduction, la cinétique de condensation ne semble pas dépendante de la pression partielle de potassium.

Cependant, sous une PO_2 plus oxydante de $10^{-13,9}$ atm (§.III.1.1.b), l'équilibre est atteint plus rapidement (en moins de 1 heure) suggérant que plus les conditions sont réductrices, plus la vitesse de condensation du potassium est lente. D'autre part, à *PK* équivalente, la diminution de la PO_2 entraîne une baisse de la teneur en K_2O observée à l'équilibre : pour une *PK* de l'ordre de 10^{-3} atm, la valeur d'équilibre est de 12,4 pds% de K_2O sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ et de 7,3 pds% K_2O pour une PO_2 $10^{-16,2}$ atm. Afin de comparer les résultats à ceux obtenus sous des conditions plus oxydantes (PO_2 =$10^{-13,9}$ atm), les teneurs en K_2O ont été normalisées à la teneur maximale observée au cours des expériences où l'équilibre est certainement atteint (Fig.III.6).

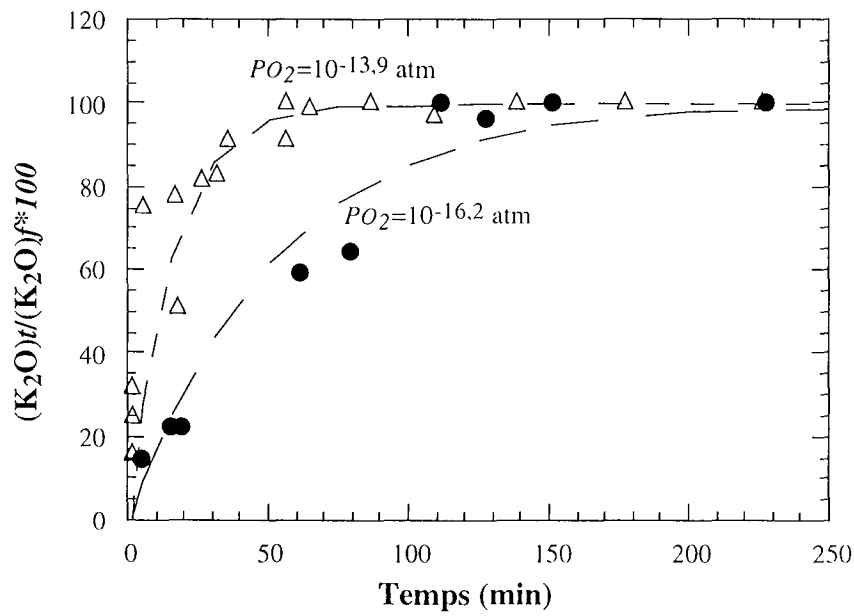

Figure III.6 : Influence de la PO_2. Teneurs en K_2O à un instant *t* normalisées à la teneur maximale atteinte dans chacune des expériences. Les triangles correspondent aux résultats obtenus sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm et les ronds, à ceux obtenus sous une PO_2 de $10^{-16,2}$ atm. Les courbes en pointillés correspondent aux équations $(K_2O)_t=(K_2O)_{éq}.[1-\exp(-6,65.10^{-2}.t)]$ et $(K_2O)_t=(K_2O)_{éq}.[1-\exp(-1,90.10^{-2}.t)]$.

De même que sous PO_2 de $10^{-13,9}$ atm, nous avons calculé la valeur de la constante de condensation, *K'* (Tab.III.5). Sous ces conditions, la valeur de *K'* déterminée est très approximative (Fig.III.6) car les données expérimentales ne permettent pas toutes de suivre la cinétique de condensation et les conditions d'équilibre. Sous ces conditions d'oxydoréduction,

$PO_2 = 10^{-16.2}$ atm, la valeur de la constante de condensation est de $1{,}90.10^{-2}$ min^{-1}, soit environ 3 fois plus faible que sous une PO_2 de $10^{-13.9}$ atm. La vitesse de condensation du potassium dans les liquides silicatés est donc d'autant plus forte que la pression partielle d'oxygène est élevée.

Tableau III.5 : Constante de condensation K' en fonction de la PO_2

PO_2 (atm)	K' (min^{-1})
$10^{-13.9}$	$6{,}65.10^{-2}$
$10^{-16.2}$	$1{,}90.10^{-2}$

III.1.2. Cinétique de volatilisation du potassium

Nous avons testé l'influence de l'atmosphère sur la volatilisation du potassium dans un liquide silicaté. Pour cela, nous avons réalisé des expériences sur le liquide CMASK1 à 1410°C, avec et sans source de potassium sous deux PO_2 différentes.

III.1.2.a. Volatilisation sans source de potassium gazeux

Dans ces expériences, 5 échantillons de composition CMASK1 sont placés à 1410°C, dans des boucles de platine ou des creusets de graphite selon la PO_2 désirée (cf.§II.5.2). Le creuset de platine de la source, bien que vide, est tout de même suspendu à la balance, pour conserver au mieux la configuration du four. Dans chacune des expériences, le premier échantillon est trempé à *to*, c'est-à-dire au moment où le creuset se trouve à 800°C. Or, le processus de volatilisation du potassium a débuté à plus basse température. C'est pourquoi les teneurs en K_2O des premiers échantillons trempés (~16 pds%) sont inférieures à la concentration initiale de CMASK1 (17,81 pds% K_2O) (Tab.III.6).

Tableau III.6 : Volatilisation sans source de potassium gazeux à 1410°C sous deux PO_2 différentes.

PO2 (atm)	*PK* (atm)	Temps (min)	MgO	Al_2O_3	SiO_2 (pds%)	K_2O	CaO
$10^{-13,9}$	0	0	9,59 (0,74	14,83 (0,58)	45.79 (0,85)	**15,95(0,73)**	12.87 (1.00)
		30	9,45 (0,76)	14,45 (0,18)	48,28 (1,10)	**13,71(0,88)**	12.66 (1.00)
		187	10,61 (0,19)	16,09 (0,21)	51,47 (0,38)	**4,98(0,09)**	14.71 (0.19)
		250	11,24 (0,16)	16,81 (0,22)	52,31 (0,34)	**2,66(0,07)**	15.37 (0.14)
$10^{-16,2}$	0	0	9,85 (0,88)	14,08 (0,33)	45.88 (1,21)	**15,83(0,96)**	13.27 (1.40)
		21	10,69 (0,98)	15,52 (0,15)	46,85 (1,36)	**10,91(1,03)**	14.59 (1.36)
		60	11,37 (0,39)	16,14 (0,95)	48,35 (0,66)	**8,34(0,37)**	14.74 (0.74)
		120	10,69 (0,24)	16,55 (0,14)	51,66 (0,43)	**5,50(0,14)**	14.51 (0.34)
		181	11,20 (0,10)	16,89 (0,17)	53.02 (0.31)	**2,30(0,05)**	15.30 (0.18)

Plus les conditions sont réductrices, plus la volatilisation se fait rapidement (Tab.III.6). Pour une même valeur de K_2O initiale, après 3 heures à 1410°C, la teneur en K_2O du liquide est d'environ 5 pds% sous une PO_2 de $10^{-13,9}$atm, alors qu'elle n'est plus que de 2,3 pds% sous une PO_2 de $10^{-16,2}$ atm. Cet effet de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse de volatilisation est présenté dans la figure III.7. Les résultats sont exprimés en fonction du rapport C/Co, c'est-à-dire le rapport de K_2O à l'instant *t* sur K_2O initial. Le logarithme de K_2O/K_2Oi évolue linéairement avec le temps et la pente de la droite est plus élevée quand les conditions sont plus réductrices.

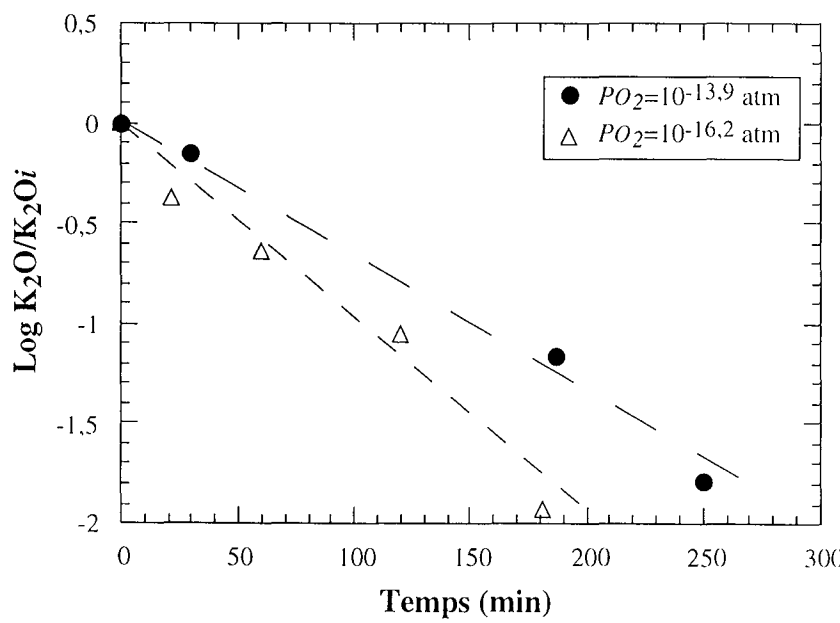

Figure III.7 : Logarithme de K_2O/K_2Oi en fonction du temps, à différentes PO_2 pour le liquide de composition CMASK1 à 1410°C. Les points noirs et les triangles représentent les expériences réalisées sous des PO_2 de $10^{-13,9}$ et $10^{-16,2}$ atm respectivement.

III.1.2.b. Volatilisation sous PK contrôlée

Une série d'expériences a été réalisée en plaçant des échantillons de composition CMASK1 sous des PO_2 de $10^{-13,9}$ ou $10^{-16,2}$ atm et sous *PK* variables (Tab.III.7). La plupart de ces expériences ont été réalisées sans le liquide silicaté témoin d'où la détermination de la *PK* par le calcul.

Les deux expériences au cours desquelles 5 échantillons ont pu être trempés permettent de suivre à la fois la cinétique de volatilisation et l'atteinte de l'équilibre sous *PK* contrôlée (Tab.III.7). De façon à comparer ces deux expériences, nous avons normalisé les teneurs en K_2O observées à un instant *t* à la teneur en K_2O initiale. Le logarithme du rapport K_2O/K_2Oi est reporté en fonction du temps et de la PO_2 sur la figure III.8.

Tableau III.7 : Expériences de volatilisation sous *PK* contrôlée réalisées sur le liquide silicaté CMASK1 à 1410°C sous deux PO_2 différentes. Le signe ~ indique que la *PK* a été déterminée à partir de l'équation III.1. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type obtenu sur *n* ($10 \leq n \leq 20$) analyses à la sonde électronique.

PO_2 (atm)	Δm/dt (mg/h)	*PK* (atm)	Temps (min)	MgO	Al_2O_3	SiO_2 (pds%)	K_2O	CaO
$10^{-13,9}$	318	$8,11.10^{-4}$	19,22	11,75 (0,21)	14,86 (0,21)	46,24 (0,35)	**10,93(0,29)**	14,25 (0,36)
			68,28	11,81 (0,15)	15,18 (0,37)	48,98 (0,33)	**7,59(0,19)**	14,04 (0,20)
			143,4	11,28 (0,16)	15,21 (0,19)	48,90 (0,25)	**8,68(0,19)**	13,81 (0,19)
	150	$\sim 3,56.10^{-4}$	19,77	10,00 (0,57)	14,96 (0,24)	46,53 (0,93)	**13,71(0,55)**	13,34 (0,83)
			79,85	10,62 (0,15)	15,53 (0,18)	50,00 (0,50)	**8,22(0,14)**	14,25 (0,30)
			188,02	10,59 (0,22)	16,27 (0,13)	50,14 (0,19)	**7,14(0,20)**	14,49 (0,18)
			313,13	10,83 (0,43)	16,06 (0,22)	49,74 (0,50)	**7,29(0,25)**	14,70 (0,32)
			418,37	11,72 (0,67)	16,77 (0,30)	48,74 (1,21)	**6,43(0,51)**	15,07 (0,56)
	90	$\sim 2,1.10^{-4}$	6,52	11,15 (0,47)	14,66 (0,18)	45,12 (0,57)	**13,57(0,49)**	13,97 (0,55)
			26,55	10,33 (1,04)	15,34 (0,21)	46,85 (1,41)	**13,43(0,93)**	12,95 (1,24)
			104,65	11,76 (0,27)	16,51 (0,21)	50,25 (0,80)	**6,41(0,25)**	14,84 (0,37)
			163,75	11,63 (0,24)	16,66 (0,30)	49,70 (0,49)	**5,63(0,16)**	14,80 (0,25)
$10^{-16,2}$	234	$\sim 5,7.10^{-4}$	0,37	10,62 (0,99)	14,76 (1,23)	44,18 (0,90)	**16,57(1,45)**	13,21 (1,27)
			72,47	11,65 (0,44)	16,28 (0,21)	49,59 (0,57)	**7,89(0,52)**	14,29 (0,56)
			129,55	11,83 (0,18)	16,89 (0,24)	49,92 (0,65)	**6,22(0,18)**	14,61 (0,20)
			189,55	12,14 (0,16)	16,91 (0,25)	49,96 (0,45)	**5,61(0,49)**	15,13 (0,33)
	54	$\sim 1,24.10^{-4}$	4,47	9,82 (0,81)	14,29 (0,24)	46,88 (1,34)	**14,77(0,93)**	12,97 (1,34)
			61,55	10,67 (1,22)	15,97 (0,29)	48,63 (1,85)	**8,28(1,10)**	14,70 (1,44)
			177,72	11,21 (0,14)	16,73 (0,17)	52,26 (0,27)	**3,99(0,18)**	14,78 (0,19)
			331,10	11,13 (0,14)	17,45 (0,21)	52,31 (0,42)	**2,47(0,08)**	15,22 (0,23)
			371,10	11,31 (0,14)	17,45 (0,16)	52,42 (0,25)	**2,61(0,19)**	15,12 (0,22)

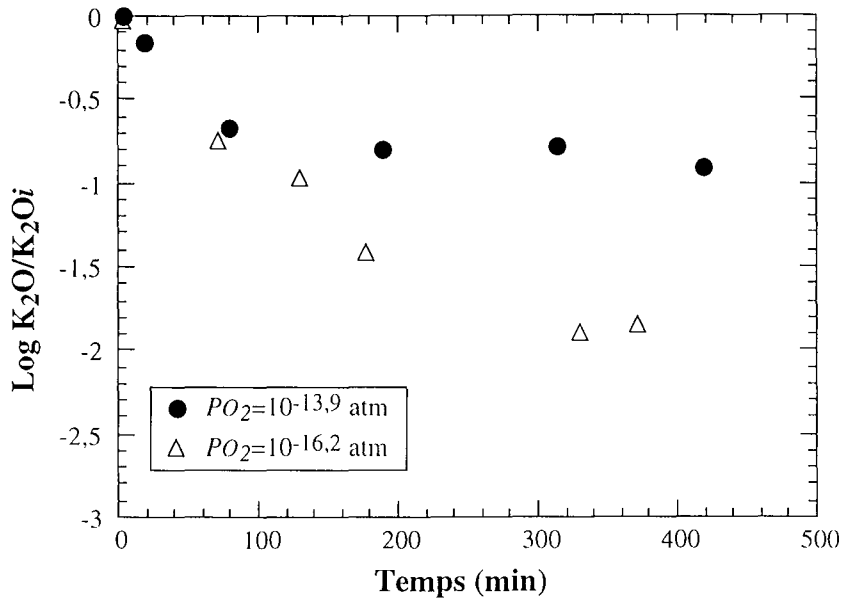

Figure III.8 : Logarithme de K_2O/K_2Oi en fonction du temps sous *PK* et PO_2 contrôlées. Les triangles et les ronds représentent les résultats obtenus à 1410°C sous PO_2 de $10^{-16,2}$ et de $10^{-13,9}$ atm respectivement.

Le logarithme de $(K_2O)/(K_2O)i$ diminue avec le temps et se stabilise à une valeur seuil différente selon la PO_2imposée. Cette valeur d'équilibre est atteinte après environ 200 minutes sous une PO_2 de $10^{-16,2}$ atm alors que, sous une PO_2 plus oxydante, une centaine de minutes suffisent à stabiliser la teneur en K_2O des échantillons.

Ces résultats montrent que, quelle que soit la PO_2, la présence d'une atmosphère riche en potassium gazeux empêche la volatilisation totale du K_2O contenu dans le liquide silicaté. Dans les expériences de volatilisation sans source de potassium, les teneurs en K_2O tendent vers zéro au cours du temps. Alors qu'en présence d'une pression partielle de potassium, les teneurs se stabilisent à une valeur constante différente selon la PO_2 et la *PK* imposées.

III.1.3. Analyses isotopiques

Afin de compléter cette étude sur la volatilisation et la condensation du potassium dans les liquides silicatés, nous avons mesuré la composition isotopique du potassium au cours du temps. Le potassium possède trois isotopes : ^{39}K, ^{40}K (radiogénique) et ^{41}K. K est un élément léger, non fractionné par les processus géochimiques terrestres mais qui subit un fractionnement isotopique lors des réactions de volatilisation. Il permet donc de suivre isotopiquement les processus condensation et de volatilisation.

III.1.3.a. Rappel sur les isotopes stables

Les isotopes non radioactifs ou radiogéniques d'un élément garde des rapports isotopiques stables en tout point du système solaire. Cependant, quand la différence relative de masse entre deux isotopes excède quelques pour cent, des fractionnements peuvent se produire (Vidal, 1994). Ce fractionnement est dû au fait que certaines propriétés thermodynamiques des molécules dépendent de la masse des atomes qui les composent. Ainsi, une molécule formée d'isotopes légers est plus réactive qu'une molécule formée d'isotopes lourds. Des fractionnements isotopiques peuvent se produire au cours de réactions d'échange isotopique, de processus physico-chimiques d'ordre cinétique ou de processus physique entraînant un changement d'état (évaporation/condensation, fusion/cristallisation, adsorption/désorption).

La composition isotopique des éléments stables est généralement exprimée en notation δ, qui représente l'écart de rapport isotopique entre un échantillon et un standard :

$$\delta = \left[\left(\frac{R_{échantillon}}{R_{standard}} \right) - 1 \right] \times 1000 \qquad \text{(Equation III.4)}$$

Avec :

$$R = \left(\frac{A_{lourd}}{A_{léger}} \right) \qquad \text{(Equation III.5)}$$

où A_{lourd} et $A_{léger}$ représentent l'abondance des isotopes lourds et légers d'un même élément dans une phase donnée.

III.1.3.b. Résultats

A titre d'exemple, nous présentons les mesures effectuées sur les échantillons de composition CMAS1 trempés à des temps différents au cours d'une expérience réalisée à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm et une PK de $7,4.10^{-4}$ atm (Tab.III.8, Fig.III.9).

La décomposition du mélange K_2CO_3 + 2C et la volatilisation du potassium à partir d'un liquide silicaté produisent la même espèce potassique, K(g). Ne pouvant mesurer la composition isotopique de la source de potassium, nous avons utilisé un liquide silicaté riche en K_2O comme analogue. Des échantillons de ce liquide, initialement riches en K_2O, ont été portés à haute température (1500°C) sous des conditions d'oxydoréduction proches du tampon solide Fayalite-Magnétite-Quartz, FMQ (Eugster & Wones, 1962), c'est-à-dire une PO_2 de $10^{-5,4}$ atm, et trempés à

des temps différents de façon à suivre le fractionnement isotopique au cours du temps (Tab.III.8, Fig.III.9).

Tableau III.8 : Analyses isotopiques réalisées sur un liquide silicaté riche en K_2O considéré comme analogue de la source de potassium et sur les échantillons de composition CMAS1. Les échantillons ont été trempés à des temps différents au cours d'une expérience réalisée à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13.9}$ atm et une PK de $7{,}4.10^{-4}$ atm. Le rapport $^{41}K/^{39}K$ du standard utilisé est de $7{,}25.10^{-2}$.

Source			Echantillons		
Temps (min)	$^{41}K/^{39}K$	$\delta^{41}K$ (‰)	Temps (min)	$^{41}K/^{39}K$	$\delta^{41}K$ (‰)
0	$7{,}22.10^{-2}$	-4,3	1,58	$7{,}15.10^{-2}$	-13,6
	$7{,}27.10^{-2}$	2,4		$7{,}13.10^{-2}$	-17,2
	$7{,}25.10^{-2}$	0,3		$7{,}19.10^{-2}$	-8,2
	$7{,}25.10^{-2}$	0,2	35,63	$7{,}18.10^{-2}$	-9,6
	$7{,}25.10^{-2}$	-0,5		$7{,}19.10^{-2}$	-8,9
	$7{,}25.10^{-2}$	-0,1		$7{,}19.10^{-2}$	-8,9
30	$7{,}28.10^{-2}$	4,2		$7{,}19.10^{-2}$	-8,1
	$7{,}27.10^{-2}$	2,6	64,68	$7{,}22.10^{-2}$	-3,8
	$7{,}27.10^{-2}$	3,0		$7{,}20.10^{-2}$	-6,8
	$7{,}27.10^{-2}$	2,3		$7{,}20.10^{-2}$	-6,6
	$7{,}27.10^{-2}$	2,4	86,72	$7{,}20.10^{-2}$	-6,7
	$7{,}26.10^{-2}$	1,2		$7{,}20.10^{-2}$	-7,1
	$7{,}27.10^{-2}$	2,6	143,80	$7{,}22.10^{-2}$	-4,1
60	$7{,}31.10^{-2}$	8,2		$7{,}21.10^{-2}$	-6,4
	$7{,}31.10^{-2}$	7,7		$7{,}21.10^{-2}$	-6,0
120	$7{,}40.10^{-2}$	20,8		$7{,}21.10^{-2}$	-5,6
	$7{,}38.10^{-2}$	17,9			
	$7{,}38.10^{-2}$	17,6			
	$7{,}40.10^{-2}$	19,9			

La composition isotopique de la source de potassium évolue linéairement au cours du temps (Fig.III.9). Le potassium libéré sous forme gazeuse est appauvri en isotopes lourds et la source de potassium s'enrichit donc progressivement en ^{41}K. L'ampleur de l'effet isotopique cinétique est proportionnel à l'inverse de la racine carrée des masses des espèces évaporées. Ce qui correspond pour le potassium à un fractionnement de l'ordre de 25‰. A l'inverse, la condensation est un processus à l'équilibre n'engendrant aucun effet isotopique observable. Le facteur de fractionnement est de l'ordre de 0,02 ‰ (Humayun & Clayton, 1995), soit environ trois ordres de grandeur plus faible que l'effet cinétique de la volatilisation.

Au cours de la condensation, la valeur de $\delta^{41}K$ des échantillons augmente avec le temps jusqu'à atteindre une valeur à peu près constante après environ 60 minutes (Fig.III.9). Au début de la condensation, l'évolution de la composition isotopique du potassium des échantillons suit celle

de la source avec un décalage lié au facteur de fractionnement cinétique, de l'ordre de 20‰ dans nos expériences (Fig.III.9). Quand l'équilibre chimique entre le liquide silicaté et la phase gazeuse est atteint, la valeur de $\delta^{41}K$ des échantillons reste constante, suggérant que l'échange isotopique entre le gaz et le liquide est beaucoup moins important que pendant la condensation.

Il est à noter que la composition isotopique des échantillons trempés en début d'expérience est hétérogène : la valeur de $\delta^{41}K$ augmente du cœur vers le bord de la bille, contrairement aux échantillons trempés à des temps plus longs qui sont homogènes isotopiquement. Nous verrons dans un prochain chapitre, l'importance de ces résultats en ce qui concerne les mécanismes de formation des chondres.

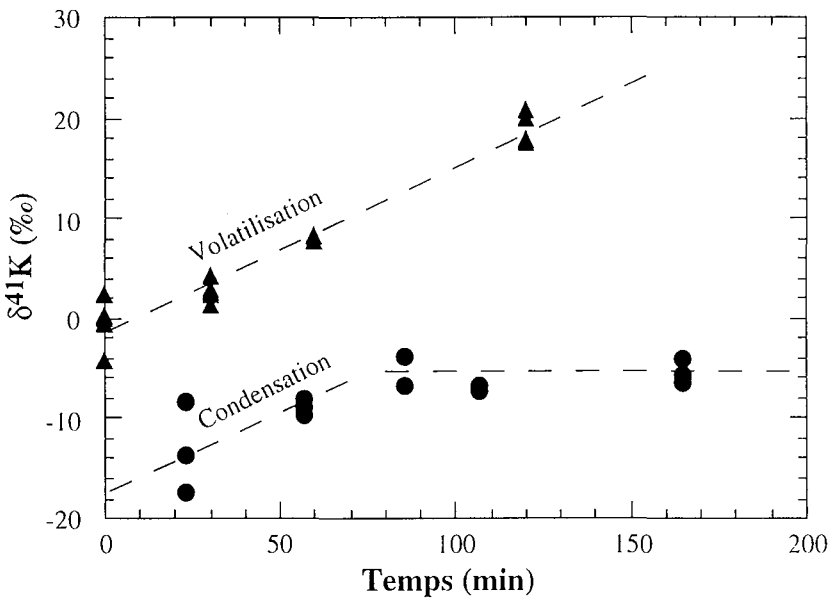

Figure III.9 : Compositions isotopiques de la source de potassium et des échantillons de composition CMAS1 en fonction du temps. Les échantillons ont été trempés à des temps différents au cours d'une expérience réalisée à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm et une PK de $7,4.10^{-4}$ atm

En résumé, les expériences de condensation et de volatilisation nous ont permis de montrer que la teneur en K_2O des liquides silicatés est fortement dépendante de la PO_2 et de la PK, en accord avec l'équation III.2. Plus les conditions sont réductrices, plus la teneur en K_2O du liquide est faible. La présence d'une atmosphère riche en potassium minimise la volatilisation de K_2O et influe sur les valeurs d'équilibre.

Sur la gamme de pression partielle de potassium étudiée, les vitesses de condensation et de volatilisation sont indépendantes de la PK. Par contre, elles sont fortement liées aux conditions d'oxydoréduction imposées dans le four. D'autres expériences sont à prévoir afin de confirmer ces dépendances, en faisant varier la PO_2 mais également la PK sur plusieurs ordres de grandeur.

III.2. Les conditions d'équilibre

Afin de vérifier que les teneurs en K_2O dans le liquide observées à l'équilibre sont bel et bien dépendantes de la *PK* imposée dans le four, nous avons réalisé des expériences inverses. Deux échantillons de composition CMAS1 et deux de composition CMASK1 ont été placés avec un échantillon de référence à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm et une *PK* de $8,59.10^{-4}$ atm. Les résultats sont reportés dans le tableau III.9.

Tableau III.9 : Expérience réalisée sur des échantillons de composition CMAS1 et CMASK1 à 1410°C, sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm et une *PK* de $8,59.10^{-4}$ atm. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type obtenu sur *n* ($10 \leq n \leq 20$) analyses à la sonde électronique.

Composition	Temps (min)	MgO	Al_2O_3	SiO_2 (pds%)	K_2O	CaO
CMAS1	116,88	10,42 (0,12)	13,10 (0,09)	51,18 (0,31)	**11,70(0,08)**	12,96 (0,13)
CMAS1	177,95	10,22 (0,19)	13,23 (0,10)	50,76 (0,43)	**11,96(0,19)**	12,90 (0.34)
CMASK1	116,88	10,94 (0,14)	15,98 (0,22)	47,97 (0,22)	**10,98(0,12)**	13,40 (0,11)
CMASK1	177,95	11,11 (0,15)	15,39 (0,18)	49,14 (0,22)	**11,05(0,11)**	13,34 (0,19)

Les teneurs en K_2O des liquides CMAS1 et CMASK1 tendent vers la même teneur en K_2O. Ces résultats indiquent que la *PK* imposée par le générateur contrôle les processus de condensation et de volatilisation du potassium dans le liquide silicaté. Toutefois, la valeur d'équilibre n'est pas strictement identique pour les deux liquides à cause de la légère différence entre les compositions initiales. Ceci met d'ores et déjà en évidence l'influence de la composition du liquide silicaté sur les teneurs en K_2O observées à l'équilibre.

Par la suite, nous avons réalisé une série d'expériences sur le liquide CMAS1 à 1410°C, sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm et sous des *PK* variables. Les échantillons (3 de composition CMAS1 et 2 de composition *CS*) sont trempés à des temps différents au cours de l'expérience. Dans la mesure du possible, nous trempons un échantillon de composition CMAS1 en début d'expérience (*t* de l'ordre 60 minutes ou moins), puis simultanément un CMAS1 et un *CS* au bout de plusieurs heures. De cette façon, nous pouvons déterminer les *PK* à l'équilibre (Tab.III.10, Fig.III.10).

Tableau III.10 : Influence de la *PK* sur les valeurs d'équilibre. Compositions des échantillons de composition CMAS1 en fonction du temps. Expériences réalisées à 1410°C sous $PO_2=10^{-13.9}$ atm et sous *PK* variables. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type obtenu sur *n* ($10 \leq n \leq 20$) analyses à la sonde électronique.

Δm/dt (mg/h)	*PK* (atm)	Temps (min)	MgO	Al_2O_3	SiO_2 (pds%)	K_2O	CaO
372	$1.06.10^{-3}$	80,48	10,16 (0,14)	12,63 (0,21)	50,97 (0,35)	**11,72(0,08)**	12,99 (0.18)
		104,51	10,16 (0,09)	12,58 (0.14)	50,76 (0.24)	**12,23(0,09)**	12.95 (0.15)
		150,58	9,93 (0,16)	12.57 (0,15)	50,74 (0.28)	**12,44(0,17)**	12.88 (0.27)
312	$1.00.10^{-3}$	59,183	9,94 (0,17)	12,50 (0.11)	50,55 (0.32)	**11,62(0,32)**	13.15 (0.16)
		93,233	10,06 (0,15)	12,49 (0.13)	50,93 (0.41)	**12,08(0,10)**	12.82 (0.17)
		132,3	10,06 (0,15)	12.49 (0,12)	50,68 (0.22)	**12,22(0,10)**	13,06 (0.18)
360	$9.83.10^{-4}$	57,1	10,29 (0,17)	12.66 (0,16)	51,21 (0.32)	**10,98(0,13)**	13.28 (0.12)
		109,63	10,18 (0,14)	12,60 (0,12)	51,13 (0.17)	**11,69(0,09)**	13.00 (0.18)
		138,67	9,94 (0,16)	12,51 (0,10)	50,72 (0.24)	**12,01(0,09)**	12.99 (0.11)
336	$7.92.10^{-4}$	122,2	10,56 (0,09)	13,16 (0,12)	51,63 (0,49)	**11,46(0,09)**	13,41 (0.16)
		162,25	10,59 (0,19)	13,07 (0,14)	51,35 (0.27)	**11,58(0,20)**	13,10 (0.38)
282	$\sim 7.46.10^{-4}$	241,56	10,36 (0,14)	12,91 0,09)	50,60 (0.23)	**11,57(0,14)**	13,34 (0.11)
		241,56	10,63 (0,12)	12,76 (0.25)	50,40 (0,43)	**11,37(0,22)**	13.47 (0.27)
		241,56	10,32 (0,15)	12.87 (0,17)	50,67 (0,34)	**11,63(0,13)**	13,17 (0.16)
192	$7.40.10^{-4}$	64,68	10,14 (0,11)	13,40 (0,17	50,48 (0,40)	**11,21(0,11)**	13.01 (0.17)
		86,72	9,50 (0,42)	15,17 (0,63)	48,71 (0.42)	**11,36(0,35)**	13.08 (0.38)
252	$7.11.10^{-4}$	6,07	12,06 (0,36)	13,77 (0,32)	48,71 (0.48)	**8,39(0,21)**	16,16 (0.34)
		26,08	11,02 (0,29)	13,53 (0,21)	51,41 (0,70)	**9,09(0,37)**	13.41 (0.19)
		226,38	10,87 (0,21)	12,99 (0,14)	49,85 (0,44)	**11,14(0,17)**	13,77 (0.20)
114	$\sim 2.7.10^{-4}$	2	11,11 (0,27)	13,95 (0,14)	55,71 (1.18)	**1,89(1,05)**	14.15 (0.41)
		17,02	10,93 (0,19)	13,94 (0,15)	52,53 (0.39)	**5,92(0,13)**	13,98 (0.12)
		32,03	11,09 (0,28)	13,87 (0,12)	51,94 (0.59)	**6,33(0,18)**	13,93 (0.20)
		57,08	10,51 (0,22)	13,28 (0,12)	51,36 (0,47)	**7,61(0,19)**	13,40 (0.12)

De façon générale, la teneur en K_2O à l'équilibre du liquide silicaté CMAS1 augmente avec la pression partielle de potassium (Fig.III.10) en accord avec l'équation III.2.

$$K_2O(liquide) \Leftrightarrow 2K(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad \text{(Equation III.2)}$$

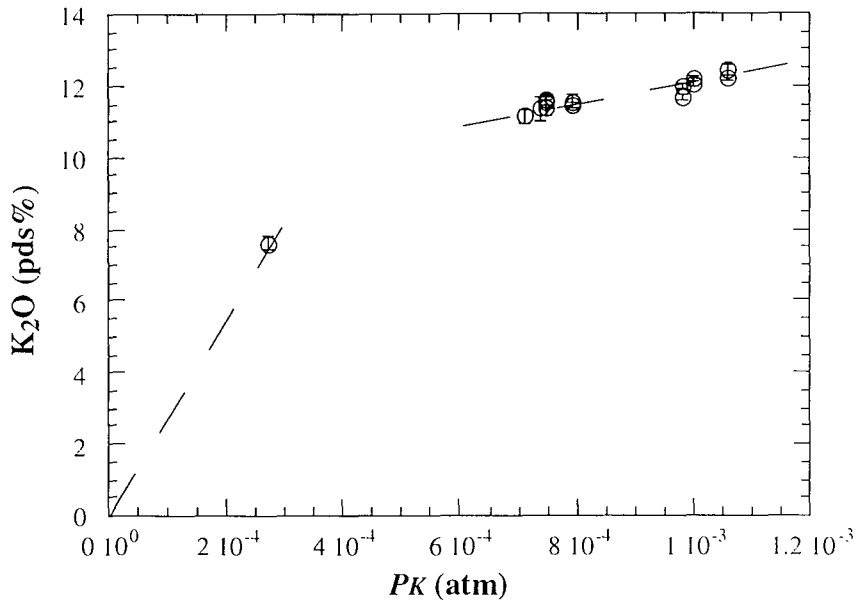

Figure III.10 : Teneur en K_2O à l'équilibre dans le liquide CMAS1 à 1410 °C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm en fonction de la pression partielle de potassium.

La majorité des expériences a été réalisée sous des *PK* supérieures à 7.10^{-4} atm. Sur ce domaine de *PK*, il existe une relation linéaire et positive entre la teneur en K_2O à l'équilibre et la *PK* imposée dans le four. Cependant, cette droite ne passe pas par l'origine. A partir d'une certaine valeur de *PK*, la relation entre la teneur en K_2O du liquide silicaté et la *PK* change. Il est difficile de déterminer exactement à quel moment se produit ce changement de comportement à cause du manque de données sur la gamme de *PK* comprise entre 0 et 7.10^{-4} atm. Et pour la seule donnée existante, la *PK* n'a pas été déterminée *in situ* mais à posteriori grâce à la relation III.1. Mais, l'hypothèse de mélange idéal de K_2O introduit en très faible quantité dans le liquide silicaté, permet de prévoir ce type de comportement comme loi limite (Loi de Henry) quand la teneur en K_2O tend vers 0. Dans ces cas, nous devrions observer une relation linéaire de type y = ax entre la teneur en K_2O et la *PK* jusqu'à ce que la quantité de K_2O soit trop importante pour vérifier l'hypothèse de mélange idéal. D'autres expériences sont donc à prévoir sur la gamme de pression partielle de potassium de 0 à 6.10^{-4} atm de façon à déterminer la teneur en K_2O à partir de laquelle la loi de Henry n'est plus vérifiée.

Les expériences réalisées sur les liquides CMAS1 et CMASK1 ont mis en évidence la dépendance de la solubilité du potassium à la composition du liquide. De façon à établir une relation entre ces deux paramètres, nous avons mené une série d'expériences sur des liquides de compositions variables.

III.3. Dépendance à la composition

Les liquides étudiés appartiennent au système quaternaire CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2. Ce système est intéressant car il permet d'approcher aussi bien certaines compositions de liquides silicatés naturels (basaltes, chondres, etc...) que des compositions de liquides silicatés d'utilisation industrielle comme les laitiers de haut fourneaux. Les applications pourront donc être étendues à plusieurs domaines de recherche fondamentale et industrielle.

De façon à étudier l'influence de la composition, particulièrement des teneurs en SiO_2, Al_2O_3 et MgO, nous avons augmenté progressivement la complexité du système et fait varier indépendamment chacun de ces paramètres. Le choix des compositions a été limité par le protocole expérimental lui-même, notamment par la température du liquidus des mélanges considérés (cf.§.II.5.1). Toutes les expériences présentées dans cette partie ont été réalisées à 1410°C et sous une P_{O_2} de $10^{-13,9}$ atm. Des expériences préliminaires ont été menées de façon à vérifier que l'équilibre est bien atteint dans le même laps de temps pour toutes les compositions. Ces expériences ont montré que l'équilibre est atteint pour toutes les compositions étudiées après environ 3 heures d'expérience. Afin de tester l'influence de la composition du liquide sur la solubilité du potassium, quatre échantillons de compositions différentes et un échantillon de référence (*CS*) sont soumis aux mêmes conditions (T, P_{O_2} , P_K) et sont trempés simultanément en fin d'expérience. La P_K est déterminée en fin d'expérience à partir de la teneur en K_2O du silicate de référence. Les résultats ainsi que les conditions expérimentales sont reportés dans un tableau récapitulatif en annexe (Annexe III).

III.3.1. Le système ternaire CaO-MgO-SiO_2

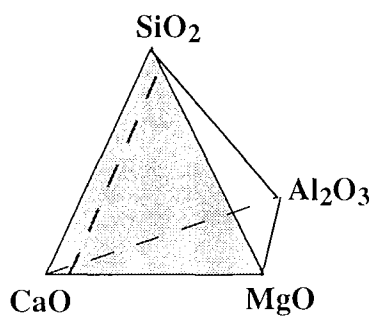

Figure III.11 : Représentation en 3D du quaternaire CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2, le triangle gris représente le ternaire CaO-MgO-SiO_2. Les compositions étudiées se trouvent sur la ligne pointillée grise, elles ont une teneur en Mg constante et un rapport Ca/Si variable.

III.3.1.a. Compositions initiales

Le système ternaire CaO-MgO-SiO_2 est représenté sur la figure III.11. Nous avons fixé la teneur en MgO à 10 pds% et nous avons fait varier le rapport molaire Ca/Si de 1,09 à 0,52. Nous avons opté pour quatre compositions données dans le tableau III.11. Les valeurs de NBO/T ont été calculées d'après la méthode décrite en annexe I.

Tableau III.11 : Compositions initiales étudiées dans le système CaO-MgO-SiO_2. Le calcul de NBO/T est décrit en Annexe 1. L'indice de basicité IB est défini par le rapport : (CaO+MgO)/SiO_2. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type obtenu sur n ($10 \leq n \leq 20$) analyses à la sonde électronique.

Composition	MgO	SiO_2 (pds%)	CaO	Ca/Si	Mg/Ca	Mg/Si	NBO/T	IB
CMS1	9,48 (0,1)	44,15 (0,41)	45,00 (0,30)	1,09	0,29	0,32	**2,82**	1,23
CMS2	9,94 (0,16)	49,82 (0,27)	39,80 (0,34)	0,86	0,35	0,30	**2,31**	0,99
CMS3	9,89 (0,14)	53,81 (0,33)	34,89 (0,10)	0,69	0,39	0,27	**1,94**	0,83
CMS4	9,52 (0,04)	60,78 (0,37)	29,33 (0,28)	0,52	0,45	0,23	**1,50**	0,64

III.3.1.b. Résultats

Les rapports Ca/Si, Mg/Ca et Mg/Si restent à peu près constants après l'incorporation du potassium (Tab.III.12). L'ajout de K se traduit donc par une dilution de la composition initiale du liquide silicaté. L'incorporation du potassium dans le réseau silicaté entraîne une augmentation de la valeur de NBO/T par rapport à sa valeur initiale, ce quelle que soit la composition.

Pour chaque composition, l'augmentation de PK entraîne une augmentation de la teneur en K_2O à l'équilibre. Mais, il apparaît nettement que la composition du liquide silicaté joue un rôle essentiel sur la teneur en K_2O observée à l'équilibre. Les valeurs évoluent de 3 à 7 pds% K_2O pour CMS4 (liquide le plus polymérisé) alors que dans le cas du liquide CMS1 (le moins polymérisé), elles sont comprises entre 0,4 et 0,7 pds% pour des PK équivalentes.

Tableau III.12 : Résultats des expériences réalisées dans le système CaO-MgO-SiO_2, à 1410°C, sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm et sous *PK* variable. Les rapports molaires Ca/Si, Mg/Ca et Al/Si sont également reportés. NBO/T a été calculé en diluant la composition initiale par la teneur en K_2O analysée. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type obtenu sur n ($10 \leq n \leq 20$) analyses à la sonde électronique.

	Temps (min)	Δm/dt (mg/h)	*PK* (atm)	K_2O (pds%)	Ca/Si	Mg/Ca	Mg/Si	NBO/T
CMS1	0	0	0	**0**	1.08	0.30	0.32	2.82
	198	276	$1,04.10^{-3}$	**0,70(0,05)**	1.13	0.28	0.32	2.83
	242	324	$7,80.10^{-4}$	**0,42(0,22)**	1.12	0.31	0,35	2.83
	194	288	$6,94.10^{-4}$	**0,52(0,06)**	1.12	0.26	0.29	2.83
	173	408	$6,83.10^{-4}$	**0,43(0,08)**	1.19	0.27	0.32	2.83
CMS2	0	0	0	**0**	0.86	0,35	0.30	2.31
	198	276	$1,04.10^{-3}$	**2,08(0,05)**	0.88	0,34	0.30	2.33
	329	144	$4,41.10^{-4}$	**0,65(0,03)**	0,84	0,36	0.31	2.32
	280	138	$3,99.10^{-4}$	**0,70(0,03)**	0.95	0,34	0.32	2.32
	296	162	$3,15.10^{-4}$	**0,61(0,07)**	0,92	0.34	0.31	2.32
CMS3	0	0	0	**0**	0.69	0.40	0.27	1,94
	198	276	$1,04.10^{-3}$	**4,38(0,03)**	0.69	0.39	0.27	1.99
	280	138	$3,99.10^{-4}$	**1,74(0,06)**	0.74	0,39	0.29	1.96
	298	174	$3,15.10^{-4}$	**1,63(0,10)**	0.75	0,39	0.29	1.96
CMS4	0	0	0	**0**	0.51	0.46	0.24	1.5
	198	276	$1,04.10^{-3}$	**7,44(0,05)**	0.53	0,47	0.25	1.59
	160	306	$8,20.10^{-4}$	**6,50(0,10)**	0.58	0.44	0,25	1.55
	242	324	$7,80.10^{-4}$	**5,75(0,08)**	0.57	0,46	0.26	1.54
	237	210	$4,41.10^{-4}$	**4,21(0,10)**	0.58	0,47	0.28	1.57
	315	189	$4,20.10^{-4}$	**3,38(0,08)**	0.58	0.45	0.26	1.57
	280	138	$3,99.10^{-4}$	**4,05(0,06)**	0.58	0.45	0.26	1.55

III.3.1.c. Influence de la PK

Nous avons reporté, sur la figure III.12, l'évolution de la teneur en K_2O à l'équilibre en fonction de la *PK* pour chacune des quatre compositions étudiées. La dépendance à la composition apparaît clairement sur la figure III.12. Pour une augmentation de *PK* équivalente, l'augmentation de la teneur en K_2O est beaucoup plus importante pour la composition CMS4 que pour CMS1.

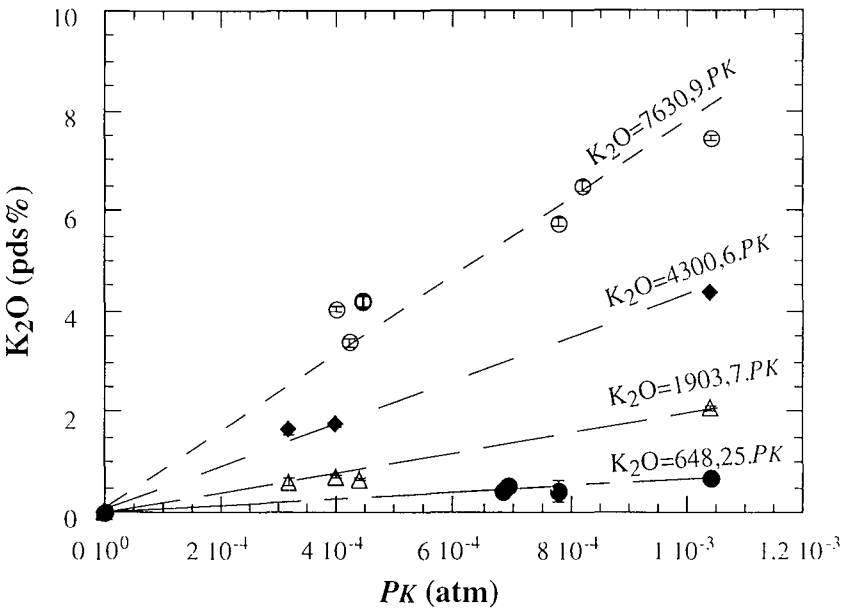

Figure III.12 : Influence de la *PK* sur les teneurs en K_2O du liquide silicaté, pour différentes compositions du ternaire CaO-MgO-SiO_2, à 1410°C sous $PO_2=10^{-13.9}$ atm. Les ronds noirs, triangles, losanges et ronds blancs représentent les résultats obtenus pour les compositions CMS1, CMS2, CMS3 et CMS4 respectivement.

La concentration en K_2O du liquide silicaté augmente linéairement avec la *PK*. Cette linéarité impose un comportement en loi de Henry (hypothèse de mélange idéal). Nous avons fait des régressions linéaires de type y = ax pour chacune des compositions étudiées. Les équations ainsi que les coefficients de régression sont reportés dans le tableau III.13. Il est important de souligner que la loi de Henry est vérifiée jusqu'à des teneurs en K_2O de l'ordre de 8 pds%.

La quantité de potassium dans le liquide silicaté est donc directement proportionnelle à la *PK*. A l'état gazeux, le potassium se trouve sous forme mono-atomique K(g) et dans le liquide silicaté, sous forme d'ion K^+ jouant le rôle de modificateur de réseau ou de compensateur de charge. Nous pouvons donc exprimer une solubilité de potassium dans le liquide selon l'équation :

$$S_K\left(mole.g^{-1}.atm^{-1}\right)=\frac{[K]\left(mole.g^{-1}\right)}{Pression\ partielle\ de\ K(atm)} \qquad \text{(Equation III.6)}$$

Avec :

$$[K]\left(mole.g^{-1}\right)=\frac{2.K_2O\ (pds\%)}{M_{K_2O}\left(g.mole^{-1}\right)}*\frac{1}{100} \qquad \text{(Equation III.7)}$$

La pente de la droite K_2O = a.*PK*, nous permet de déterminer la valeur de la solubilité du potassium dans un liquide de composition donnée : *SK*=a.(2/(MK_2O*100)) (Tab.III.13).

Tableau III.13 : Pente de la droite K_2O = a.*PK* et valeur de la solubilité du potassium pour chacune des compositions du système CaO-MgO-SiO_2. R^2 : coefficient de régression linéaire.

Composition	a (pds%.atm^{-1})	R^2	*SK* (mol.g^{-1}.atm^{-1})
CMS1	648.25	0.97	0.14
CMS2	1903.7	0.99	0,40
CMS3	4300.6	0,99	0,91
CMS4	7630.9	0.98	1.62

La solubilité du potassium est fortement dépendante de la composition du liquide. Elle augmente progressivement de la composition CMS1 à CMS4 suggérant une influence du degré de polymérisation du liquide.

III.3.1.d. Influence du degré de polymérisation

Nous avons reporté le logarithme de la solubilité du potassium en fonction de NBO/T pour chaque composition étudiée (Fig.III.13).

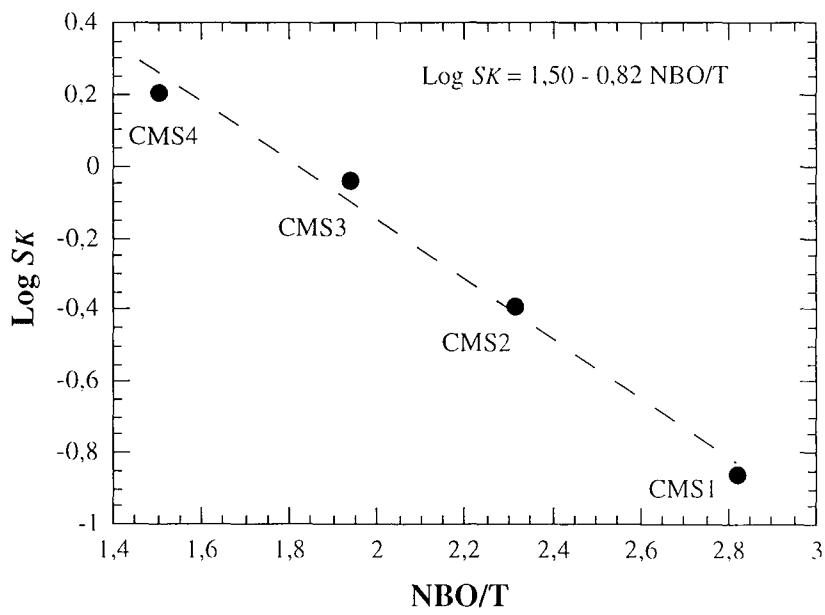

Figure III.13 : Logarithme de *SK* en fonction de NBO/T pour le système CaO-Mg-SiO2 à 1410°C sous PO_2 de $10^{-13,9}$ atm

La solubilité du potassium diminue quand la valeur de *NBO/T* augmente (Fig.III.13). Dans les liquides étudiés, la teneur en MgO est constante et le rapport Ca/Si diminue de CMS1 à CMS4. Le nombre de cations modificateurs de réseau est donc plus élevé dans le liquide CMS1 que dans CMS4. Ces résultats indiquent que l'incorporation du potassium dans un liquide silicaté se fait d'autant plus facilement que celui-ci est riche en silice. La présence de cations Mg^{2+} et Ca^{2+} (modificateurs de réseau) freine l'entrée de K_2O dans le liquide.

En résumé, dans le système CaO-MgO-SiO_2, les teneurs en K_2O observées à l'équilibre sont d'autant plus grandes que la *PK* est élevée. L'évolution de la teneur en K_2O à l'équilibre en fonction de la *PK* suit une loi de Henry sur la gamme de *PK* étudiée. D'autre part, la solubilité du potassium, *SK*, est dépendante de la composition du liquide silicaté et plus particulièrement de son degré de polymérisation. Nous avons déterminé une valeur moyenne de la solubilité du potassium pour chacune des compositions étudiées.

III.3.2. Le système quaternaire CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 : Influence d'Al_2O_3

III.3.2.a. Compositions initiales

Les teneurs en CaO, MgO et SiO_2 des compositions CMS1, CMS2, CMS3 et CMS4 ont été diluées par des quantités différentes d'Al_2O_3 (5, 10 et 15 pds%). Nous nous déplaçons donc vers le pôle alumineux du système quaternaire CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (Fig.III.14). Les rapports Ca/Si et Ca/Mg restent à peu près constants quelle que soit la dilution (Tab.III.14). Les teneurs en MgO diminuent à cause de la dilution par l'alumine. Cependant, dans le cas des compositions à 10 et 15 pds% d'Al_2O_3, ces teneurs sont parfois très inférieures à 10 pds%, ceci est dû à un changement de la source de magnésium lors de la préparation des verres. A la place du carbonate de magnésium, nous avons utilisé de l'oxyde de magnésium, plus hydraté que ne le prédisait son dosage, d'où les erreurs de compositions. Nous avons homogénéisé les notations des différentes compositions : CMASx/y-n où x et y représentent les teneurs en MgO et Al_2O_3 respectivement et n=1, 2, 3, 4 correspond aux différentes compositions étudiées. Rappelons que les compositions de base CMS1 sont les plus dépolymérisées et celles de base CMS4 sont les moins dépolymérisées.

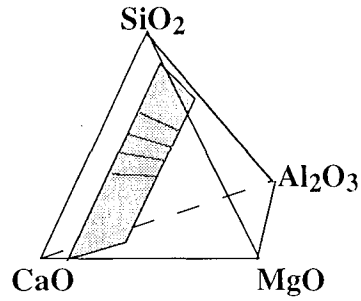

Figure III.14 : Représentation en 3D du quaternaire CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2. Les compositions étudiées se trouvent sur les lignes grises.

Tableau III.14 : Compositions initiales étudiées dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2. Les compositions sont données en pds% d'oxyde. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type obtenu sur une série de n ($10 \leq n \leq 20$) analyses. Les rapports molaires de chaque composition sont également indiqués.

	MgO	Al_2O3	SiO_2	CaO	Ca/Si	Mg/Ca	Mg/Si	Al/Si	NBO/T
		(pds%)							
CMS1	9,48 (0,1)	0	44,15 (0,41)	45,00 (0,30)	1,09	0,29	0,32	0	2,82
CMAS10/5-1	9,89 (0,20)	5,14 (0,44)	42,63 (0,37)	40,83 (0,42)	1,03	0,34	0,35	0,11	2,28
CMAS10/10-1	7,72 (0,24)	9,98 (0,16)	40,56 (0,18)	40,51 (0,47)	1,07	0,27	0,28	0,29	1,87
CMAS10/15-1	7,51 (0,17)	14,44 (0,27)	37,89 (0,42)	38,42 (0,27)	1,09	0,27	0,30	0,45	1,60
CMS2	9,94 (0,16)	0	49,82 (0,27)	39,80 (0,34)	0,86	0,35	0,30	0	2,31
CMAS10/5-2	9,48 (0,08)	5,02 (0,10)	46,84 (0,37)	37,12 (0,32)	0,85	0,36	0,30	0,13	1,93
CMAS10/10-2	7,87 (0,22)	9,76 (0,28)	45,62 (0,31)	35,51 (0,23)	0,83	0,31	0,26	0,25	1,54
CMAS10/15-2	6,34 (0,19)	14,16 (0,46)	42,06 (0,74)	34,51 (0,35)	0,88	0,26	0,22	0,40	1,30
CMS3	9,89 (0,14)	0	53,81 (0,33)	34,89 (0,10)	0,69	0,39	0,27	0	1,94
CMAS10/5-3	10,20 (0,20)	4,98 (0,14)	49,72 (0,36)	34,18 (0,30)	0,74	0,42	0,31	0,12	1,76
CMAS10/10-3	8,44 (0,15)	9,64 (0,13)	50,52 (0,37)	30,20 (0,31)	0,64	0,39	0,25	0,22	1,27
CMAS10/15-3	8,84 (0,37	14,30 (0,23)	44,44 (0,74)	29,63 (0,32)	0,71	0,42	0,30	0,38	1,19
CMS4	9,52 (0,04)	0	60,78 (0,37)	29,33 (0,28)	0,52	0,45	0,23	0	1,50
CMAS10/5-4	9,95 (0,12)	5,05 (0,11)	55,56 (0,40)	29,13 (0,15)	0,56	0,48	0,27	0,11	1,40
CMAS10/10-4	5,57 (0,22)	10,02 (0,20)	56,23 (0,68)	26,98 (0,07)	0,51	0,29	0,15	0,21	0,92
CMAS10/15-4	5,70 (0,18)	14,22 (0,66)	52,41 (1,17)	25,65 (0,89)	0,52	0,31	0,16	0,32	0,80

III.3.2.b. Résultats

Les tableaux III.15, III.16 et III.17 résument toutes les expériences réalisées avec les compositions du système quaternaire CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2, avec 5, 10 et 15 pds% d'Al_2O_3 respectivement. Un tableau récapitulatif de tous les résultats ainsi que des conditions expérimentales se trouve en annexe (Annexe III).

Les rapports molaires Ca/Si, Mg/Ca, Mg/Si et Al/Si restent à peu près constants après l'incorporation du potassium dans le réseau silicaté (Tab.III.15-16-17). Il faut noter toutefois de légères fluctuations sur la valeur du rapport Mg/Ca dues à l'erreur commise lors de l'élaboration des échantillons. Comme dans le cas du système CaO-MgO-SiO_2, l'ajout de potassium se traduit par une dilution de la composition initiale du liquide et par une augmentation de la valeur de NBO/T à l'équilibre.

Tableau III.15 : Résultats des expériences réalisées dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 avec 5 pds% d'Al_2O_3 à 1410°C, sous $PO_2=10^{-13,9}$ atm et sous *PK* variables. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type obtenu sur *n* ($10 \leq n \leq 20$) analyses. NBO/T a été calculé en diluant la composition initiale par la teneur en K_2O analysée.

Composition	Tps (min)	Δm/dt (mg/h)	*PK* (atm)	K_2O (pds%)	Ca/Si	Mg/Ca	Mg/Si	Al/Si	NBO/T
CMAS10/5-1	0	0	0	**0**	1,03	0,34	0,35	0,11	2,28
	194	288	$6,94.10^{-4}$	**0,66(0,07)**	1,12	0,29	0,33	0,13	2,37
	138	324	$5,27.10^{-4}$	**0,42(0,04)**	1,11	0,30	0,33	0,12	2,37
	199	282	$5,05.10^{-4}$	**0,42(0,06)**	1,09	0,31	0,34	0,14	2,37
	225	186	$4,84.10^{-4}$	**0,41(0,05)**	1,06	0,32	0,34	0,15	2,37
CMAS10/5-2	0	0	0	**0**	0,85	0,36	0,30	0,13	1,93
	182	234	$6,73.10^{-4}$	**1,36(0,06)**	0,90	0,33	0,30	0,12	1,95
	276	162	$3,15.10^{-4}$	**0,67(0,03)**	0,91	0,34	0,31	0,12	1,94
CMAS10/5-3	0	0	0	**0**	0,74	0,42	0,31	0,12	1,76
	182	234	$6,73.10^{-4}$	**3,23(0,14)**	0,70	0,39	0,27	0,11	1,80
	138,5	324	$5,27.10^{-4}$	**2,29(0,16)**	0,77	0,40	0,31	0,12	1,79
CMAS10/5-4	0	0	0	**0**	0,56	0,48	0,27	0,11	1,40
	140	306	$8,20.10^{-4}$	**6,90(0,34)**	0,56	0,44	0,25	0,11	1,48
	138,5	324	$5,27.10^{-4}$	**4,95(0,17)**	0,63	0,44	0,28	0,10	1,46
	225	186	$4,84.10^{-4}$	**5,21(0,14)**	0,54	0,46	0,25	0,10	1,45
	217	210	$4,41.10^{-4}$	**4,66(0,10)**	0,56	0,47	0,26	0,11	1,45

Tableau III.16 : Résultats des expériences réalisées dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 avec 10 pds% d'Al_2O_3, à 1410°C, sous $PO_2=10^{-13,9}$ atm et sous *PK* variable. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type obtenu sur *n* analyses. NBO/T a été calculé en diluant la composition initiale par la teneur en K_2O analysée.

Composition	Tps (min)	Δm/dt (mg/h)	*PK* (atm)	K_2O (pds%)	Ca/Si	Mg/Ca	Mg/Si	Al/Si	NBO/T
CMAS10/10-1	0	0	0	0	1,07	0,27	0,28	0,29	1,87
	188	306	$6,94.10^{-4}$	**0,75(0,06)**	1,11	0,27	0,30	0,29	1,88
	194	288	$6,94.10^{-4}$	**0,87(0,05)**	1,13	0,24	0,27	0,29	1,88
	237	228	$5,68.10^{-4}$	**0,58(0,04)**	1,08	0,27	0,29	0,28	1,88
	279	120	$3,15.10^{-4}$	**0,27(0,05)**	1,05	0,25	0,27	0,27	1,88
	297	138	$2.94.10^{-4}$	**0,27(0,02)**	1,08	0,25	0,27	0,27	1,88
	297	138	$2,94.10^{-4}$	**0,25(0,05)**	1,09	0,24	0,27	0,27	1,88
CMAS10/10-2	0	0	0	**0**	0,83	0,31	0,26	0,25	1,54
	188	306	$6,94.10^{-4}$	**2,06(0,09)**	0,90	0,30	0,27	0,26	1,56
	237	228	$5,68.10^{-4}$	**1,62(0,03)**	0,87	0,29	0,25	0,25	1,56
	276	162	$3,15.10^{-4}$	**0,90(0,04)**	0,89	0,31	0,28	0,25	1,55
	279	120	$3,15.10^{-4}$	**0,63(0,05)**	0,87	0,32	0,28	0,25	1,55
CMAS10/10-3	0	0	0	**0**	0,64	0,39	0,25	0,22	1,27
	182	234	$6,73.10^{-4}$	**3,51(0,15)**	0,71	0,35	0,25	0,23	1,31
	237	228	$5,68.10^{-4}$	**3,07(0,10)**	0,70	0,38	0,27	0,23	1,30
	297	138	$2,94.10^{-4}$	**1,47(0,10)**	0,74	0,37	0,27	0,25	1,28
CMAS10/10-4	0	0	0	**0**	0,51	0,29	0,15	0,21	0,92
	237	228	$5,68.10^{-4}$	**5,94(0,13)**	0,53	0,42	0,22	0,21	0,98
	217	210	$4,41.10^{-4}$	**4,79(0,09)**	0,57	0,45	0,26	0,22	0,97
	279	120	$3,15.10^{-4}$	**2,41(0,09)**	0,62	0,41	0,25	0,23	0,94

Tableau III.17 : Résultats des expériences réalisées dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 avec 15 pds% d'Al_2O_3, à 1410°C, sous $PO_2=10^{-13,9}$ atm et sous *PK* variable. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type obtenu sur *n* analyses. NBO/T a été calculé en diluant la composition initiale par la teneur en K_2O analysée.

Composition	Tps (min)	Δm/dt (mg/h)	*PK* (atm)	K_2O (pds%)	Ca/Si	Mg/Ca	Mg/Si	Al/Si	NBO/T
CMAS10/15-1	0	0	0	**0**	1,09	0,27	0,30	0,45	1,60
	160,5	336	$9,04.10^{-4}$	**1,12(0,06)**	1,14	0,22	0,25	0,45	1,61
	194	288	$6,94.10^{-4}$	**0,92(0,09)**	1,13	0,21	0,24	0,45	1,61
	225	186	$4,84.10^{-4}$	**0,55(0,02)**	1,11	0,27	0,30	0,44	1,60
CMAS10/15-2	0	0	0	**0**	0,88	0,26	0,22	0,40	1,30
	211	276	$6,10.10^{-4}$	**2,01(0,12)**	0,90	0,27	0,24	0,41	1,32
	276	162	$3,15.10^{-4}$	**0,96(0,04)**	0,91	0,27	0,24	0,40	1,31
CMAS10/15-3	0	0	0	**0**	0,71	0,42	0,30	0,38	1,19
	160,5	336	$9,04.10^{-4}$	**5,29(0,12)**	0,70	0,28	0,20	0,37	1,25
	182	234	$6,73.10^{-4}$	**3,69(0,08)**	0,74	0,29	0,21	0,38	1,23
	211	276	$6,10.10^{-4}$	**3,79(0,13)**	0,71	0,35	0,25	0,37	1,23
	278	174	$3,15.10^{-4}$	**2,45(0,11)**	0,71	0,36	0,26	0,37	1,22
CMAS10/15-4	0	0	0	**0**	0,52	0,31	0,16	0,32	0,80
	160,5	336	$9,04.10^{-4}$	**7,31(0,09)**	0,57	0,34	0,19	0,37	0,87
	140	306	$8,20.10^{-4}$	**8,88(0,25)**	0,50	0,31	0,16	0,35	0,89
	225	186	$4,84.10^{-4}$	**4,93(0,13)**	0,59	0,36	0,21	0,35	0,85
	217	210	$4,41.10^{-4}$	**4,65(0,07)**	0,60	0,36	0,22	0,33	0,84

III.3.2.c. Influence de la PK

Ces résultats confirment l'influence de la pression partielle de potassium sur la teneur en K_2O observée à l'équilibre (Fig.III.15). Quels que soient le degré de polymérisation et la teneur en Al_2O_3 de la composition, la teneur en K_2O à l'équilibre est d'autant plus grande que la *PK* est élevée. L'ajout d'aluminium ne semble pas affecter les tendances observées dans le cas du système CaO-MgO-SiO_2. Sur la même gamme de *PK*, les valeurs d'équilibre les plus élevées sont observées dans les liquides les plus polymérisés : de l'ordre de 6 à 7 pds% K_2O dans les liquides CMAS10/x-4 alors que les teneurs sont toujours inférieures à 1 pds% dans les liquides CMAS10/x-1.

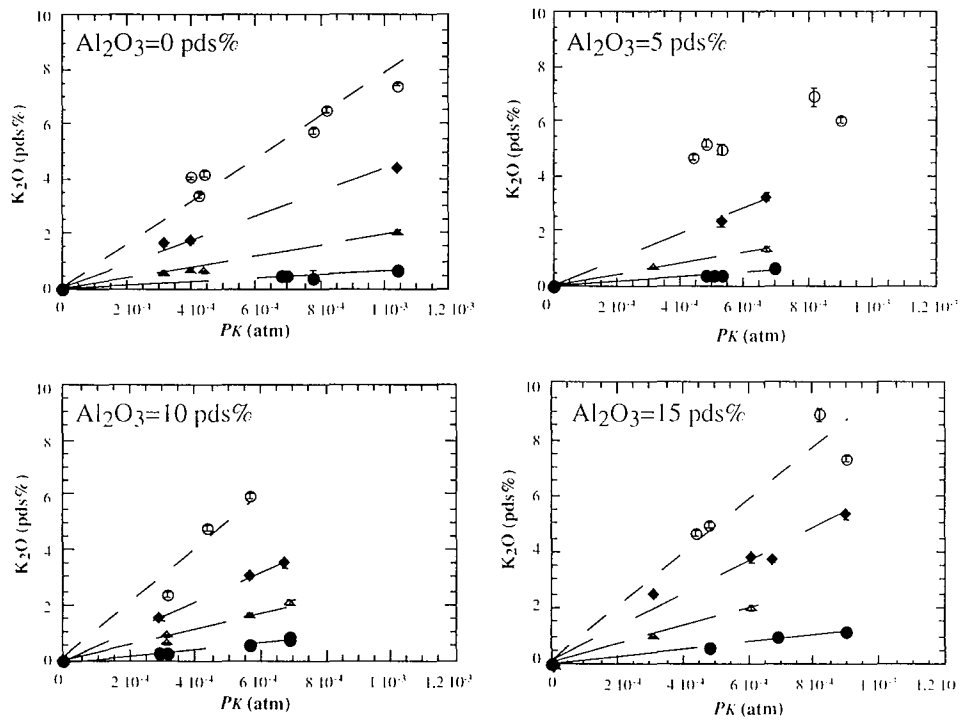

Figure III.15 : Influence de la *PK* sur la teneur en K_2O à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm pour des compositions à teneur en Al_2O_3 variables. Dans chaque cas, les ronds noirs, les triangles, les losanges et les ronds blancs représentent les compositions de type CMAS10/x-1, CMAS10/x-2, CMAS10/x-3 et CMAS10/x-4 respectivement (x=0, 5, 10, 15 pds% d'Al_2O_3). Les barres d'erreur sont également reportées.

L'évolution de la teneur en K_2O en fonction de la *PK* suit une loi de Henry pour la majorité des compositions aux incertitudes expérimentales et analytiques près. Cependant, pour la composition CMAS10/5-4, une déviation à cette loi peut être observée. Nous avions déjà noté ce phénomène dans le cas du liquide CMAS1. Il semble donc que, à partir d'une certaine teneur en K_2O, différente selon la composition du liquide, l'hypothèse de mélange idéal ne soit plus vérifiée.

Afin de confirmer ces observations, il faudrait réaliser des expériences sous des PK inférieures à 10^{-4} atm pour les liquides les plus polymérisés et sous des PK plus élevées pour les liquides dépolymérisés. Ainsi, nous pourrions déterminer la teneur en K_2O au-delà de laquelle le mélange ne suit plus un comportement de Henry.

De même que dans le système CaO-MgO-SiO_2, nous avons effectué des régressions linéaires sur chacune des compositions vérifiant la loi de Henry. La pente de la droite obtenue nous a permis de déterminer la valeur de la solubilité du potassium (Tab.III.18).

Tableau III.18 : Pente de la droite K_2O = a.PK et valeur de la solubilité du potassium pour chacune des compositions du système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 à teneurs en alumine variables. R^2 correspond au coefficient de régression linéaire.

Composition	a (pds%.atm^{-1})	R^2	SK (mol.g^{-1}.atm^{-1})
CMAS10/5-1	872,9	0,99	0,19
CMAS10/5-2	2039,9	0,99	0,62
CMAS10/5-3	4226,8	0,99	0,90
CMAS10/10-1	1085,8	0,97	0,23
CMAS10/10-2	2824,1	0,98	0,60
CMAS10/10-3	5264,8	0,99	1,12
CMAS10/10-4	10133	0,98	2,15
CMAS10/15-1	1250,5	0,99	0,27
CMAS10/15-2	3243	0,99	0,69
CMAS10/15-3	5942,8	0,98	1,26
CMAS10/15-4	9553,3	0,96	2,03

La solubilité du potassium évolue en fonction de la composition du liquide. A teneur en alumine constante, la solubilité augmente avec le degré de polymérisation du réseau silicaté, de même que dans le système CaO-MgO-SiO_2.

III.3.2.d. Influence du degré de polymérisation

Le logarithme de SK est reporté en fonction de NBO/T, pour toutes les compositions (Fig.III.16).

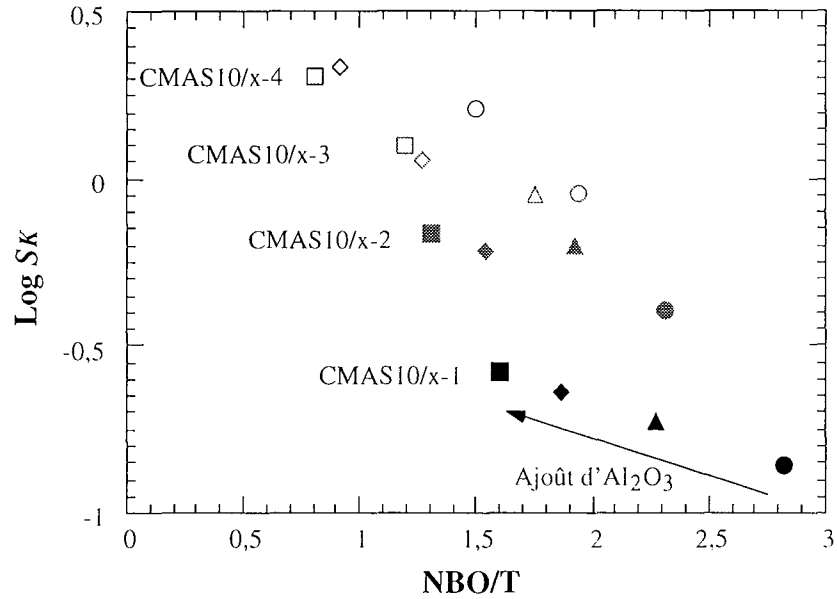

Figure III.16 : Logarithme de la solubilité de potassium en fonction de NBO/T à 1410°C, sous une PO_2 de $10^{-13.9}$ atm. Les ronds, les triangles, les losanges et les ronds blancs représentent les systèmes CMS, CMAS10/5, CMAS10/10 et CMAS10/15 respectivement. Les différents niveaux de gris des symboles correspondent au type de composition : CMAS10/x-n (avec n=1, 2, 3, 4).

Quelle que soit la teneur en Al_2O_3 (0, 5, 10 et 15 pds%), le logarithme de *SK* diminue quand la valeur de NBO/T augmente (Fig.III.16). Le potassium entre préférentiellement dans les liquides les plus polymérisés (base CMS4). D'autre part, dans les compositions de rapports Ca/Si équivalents (CMAS10/x-1, CMAS10/x-2, CMAS10/x-3 et CMAS10/x-4), l'ajout d'Al_2O_3 entraîne une augmentation de *SK* (symboles de même niveau de gris sur la figure III.16). L'influence de la teneur en alumine est d'autant plus forte que le liquide est dépolymérisé. Dans un liquide dépolymérisé de type CMS1, l'ajout de 15 pds% d'Al_2O_3 multiplie par 2 la valeur de la solubilité du potassium. Alors que dans un liquide polymérisé (CMS4), ce même ajout se traduit par une augmentation de la solubilité d'un facteur 1,25.

III.3.3. Le système quaternaire CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 : Influence de MgO

III.3.3.a. Compositions initiales

Bien que Si^{4+} et Al^{3+} soient deux cations formateurs de réseau, l'aluminium influence moins la solubilité du potassium dans les liquides silicatés que le silicium. Nous avons testé l'influence d'un cation modificateur de réseau : Mg^{2+}. Les compositions étudiées appartiennent au système quaternaire CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 avec 15 pds% d'Al_2O_3. Nous avons choisi les deux

compositions avec des rapports Ca/Si les plus extrêmes (CMAS10/15-1 et CMAS10/15-4), et nous nous sommes déplacés vers le pôle magnésien du diagramme de phase (Fig.III.17). Les compositions initiales sont données dans le tableau III.19. Le nombre de compositions ainsi que le nombre d'expériences réalisées ont été volontairement limités.

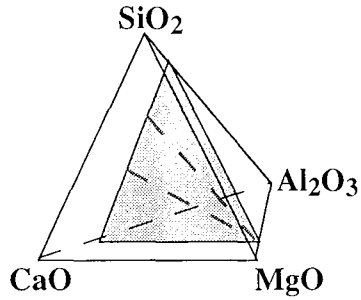

Figure III.17 : Représentation en 3D du quaternaire CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2, le triangle gris représente le système à 15 pds% d'Al_2O_3. Les compositions étudiées se trouvent sur les lignes pointillées grises, chaque ligne a un rapport Ca/Si constant et une teneur variable en magnésium.

Tableau III.19 : Compositions étudiées dans le système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2, à 15 pds% d'Al_2O_3 et teneur en MgO variable (0 à 15 pds%). Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type obtenu sur n ($10 \leq n \leq 20$) analyses à la sonde électronique.

Composition	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Ca/Si	Mg/Ca	Mg/Si	Al/Si	NBO/T
		(pds%)							
CMAS0/15-1	0	14,94 (0,24)	40,88 (0,62)	41,27 (0,25)	1,08	0,00	0,00	0,43	1,21
CMAS2.5/15-1	2,76 (0,09)	14,33 (0,25)	36,81 (0,47)	41,84 (0,36)	1,11	0,09	0,10	0,42	1,41
CMAS10/15-1	7,51 (0,17)	14,44 (0,27)	37,89 (0,42)	38,42 (0,27)	1,09	0,27	0,30	0,45	1,60
CMAS15/15-1	15,55 (0,20)	14,35 (0,10)	32,31 (0,51)	35,09 (0,26)	1,16	0,62	0,72	0,52	2,13
CMAS0/15-4	0	14,17 (0,19)	57,04 (0,51)	24,10 (0,13)	0,45	0,00	0,00	0,29	0,47
CMAS2.5/15-4	2,09 (0,08)	13,13 (0,17)	58,81 (1,08)	21,25 (0,21)	0,44	0,12	0,05	0,26	0,58
CMAS10/15-4	5,70 (0,18)	14,22 (0,66)	52,41 (1,17)	25,65 (0,89)	0,52	0,31	0,16	0,32	0,80
CMAS15/15-4	15,26 (0,17)	14,62 (0,17)	47,07 (0,46)	19,10 (0,23)	0,43	1,11	0,48	0,37	1,08

III.3.3.b. Résultats

Nous avons choisi de présenter les résultats par compositions de rapport Ca/Si constant (Tab.III.20 et III.21). Les rapports molaires Ca/Si, Mg/Ca, Mg/Si et Al/Si restent à peu près constants après l'incorporation du potassium dans le réseau silicaté. (Tableau récapitulatif, voir Annexe III).

Tableau III.20 : Résultats des expériences réalisées avec des compositions du système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 à 15 pds% d'Al_2O_3, un rapport molaire Ca/Si de 1,1 et des teneurs en MgO variables. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type obtenu sur n ($10 \leq n \leq 20$) analyses à la sonde électronique. NBO/T a été calculé en diluant la composition initiale par la teneur en K_2O analysée.

	t (min)	Δm/dt (mg/h)	P_K (atm)	K_2O (pds%)	Ca/Si	Mg/Ca	Mg/Si	Al/Si	NBO/T
CMAS0/15-1	0	0	0	**0**	1,08	0,00	0.00	0,43	1.21
	135	390	$8.83.10^{-4}$	**2,48(0,06)**	1,01	0,00	0.00	0.40	1.24
	167	258	$6.94.10^{-4}$	**2,15(0,07)**	1,00	0,00	0.00	0.40	1.23
CMAS2,5/15-1	0	0	0	**0**	1,11	0.09	0.10	0.42	1.41
	207	270	$7.78.10^{-4}$	**1,40(0,06)**	1,08	0,09	0.09	0.43	1.43
	167	258	$6.94.10^{-4}$	**1,16(0,07)**	1,12	0,09	0.10	0,43	1.42
CMAS15/15-1	0	0	0	**0**	1,16	0.62	0.72	0.52	2.13
	207	270	$7,78.10^{-4}$	**0,51(0,06)**	1,12	0,58	0.65	0,51	2.13
	167	258	$6.94.10^{-4}$	**0,47(0,03)**	1,08	0,59	0,63	0,49	2.13

Tableau III.21 : Résultats des expériences réalisées avec des compositions du système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 à 15 pds% d'Al_2O_3, un rapport molaire Ca/Si de 0,5 et des teneurs en MgO variables. NBO/T a été calculé en diluant la composition initiale par la teneur en K_2O analysée.

	t (min)	Δm/dt (mg/h)	P_K (atm)	K_2O (pds%)	Ca/Si	Mg/Ca	Mg/Si	Al/Si	NBO/T
CMAS0/15-4	0	0	0	**0**	0,45	0,00	0.00	0,29	0.47
	135	390	$8,83.10^{-4}$	**10,82(0,17)**	0,44	0.00	0.00	0,29	0,58
	243	234	$5,89.10^{-4}$	**8,81(0,08)**	0,46	0,00	0.00	0,32	0,56
CMAS2,5/15-4	0	0	0	**0**	0,44	0,12	0,05	0,26	0,58
	207	270	$7,78.10^{-4}$	**9,29(0,14)**	0,45	0,16	0,07	0,32	0,66
	243	234	$5,89.10^{-4}$	**8,29(0,12)**	0,47	0,17	0,08	0,34	0,65
CMAS15/15-4	0	0	0	**0**	0,43	1,11	0,48	0,37	1,08
	207	270	$7,78.10^{-4}$	**6,16(0,12)**	0,45	1,04	0,47	0,37	1,14
	243	234	$5,89.10^{-4}$	**5,48(0,12)**	0,44	1,02	0,45	0,36	1,13
	197	228	$5,89.10^{-4}$	**4,77(0,14)**	0,46	0,99	0,45	0,35	1,13

De même que dans les systèmes CMAS10/x-1, 2, 3 et 4, l'ajout de potassium dans le réseau se traduit par une dilution de la composition du liquide. Les valeurs de NBO/T ont été calculées à partir de la teneur en K_2O analysée et par dilution de la composition initiale. Ces résultats indiquent que, quel que soit le degré de polymérisation du liquide, l'ajout de MgO diminue la solubilité du potassium.

III.3.3.c. Influence de la PK

Nous avons reporté les teneurs en K_2O observées à l'équilibre en fonction de la *PK* imposée dans le four pour toutes les compositions à teneur en MgO variable (Fig.III.18). De même que précédemment, la teneur en K_2O augmente avec la *PK* et les valeurs d'équilibre les plus élevées sont observées dans les liquides les plus polymérisés (symboles vides sur la figure III.18).

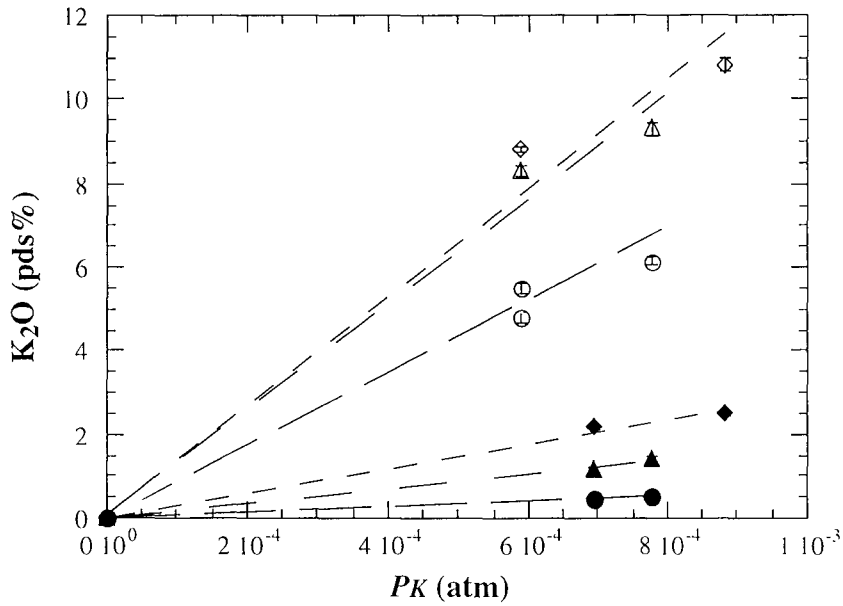

Figure III.18 : Influence de la *PK* sur la teneur en K_2O à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13.9}$ atm pour des liquides contenant 15 pds% d'Al_2O_3 et des teneurs en MgO variables. Les symboles pleins et vides représentent les liquides de type CMASx/15-1 et CMASx/15-4. Les triangles, ronds et losanges correspondent à des teneurs en MgO de 0, 2.5 et 15 pds% respectivement. Les barres d'erreur ont été également reportées.

Bien que nous n'ayons pas d'expériences réalisées sous des *PK* inférieures à 6.10^{-4} atm, l'évolution de la teneur en K_2O semble suivre une loi de Henry quelle que soit la composition. Par régression linéaire, nous avons déterminé la pente des droites $K_2O = a.PK$ et en avons déduit la valeur de la solubilité du potassium pour chaque composition (Tab.III.22).

Il apparaît très clairement dans le tableau III.22 que, à rapport Ca/Si et Al/Si constants, l'ajout de MgO diminue la solubilité du potassium dans les liquides silicatés.

Tableau III.22 : Pente de la droite K_2O = a.*PK* et valeur de la solubilité du potassium pour chacune des compositions du système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 à teneurs en magnésie variables.

Composition	a (pds%.atm^{-1})	R^2	*SK* (mol.g^{-1}.atm^{-1})
CMAS0/15-1	2919,1	0,99	0,62
CMAS2,5/15-1	1742,8	0,99	0,37
CMAS10/15-1	1250,5	0,99	0,27
CMAS15/15-1	615,15	0,99	0,14
CMAS0/15-4	13086	0,99	2,78
CMAS2,5/15-4	12718	0,99	2,70
CMAS10/15-4	9553,3	0,96	2,03
CMAS15/15-4	8336,2	0,99	1,77

III.3.3.c. Influence du degré de polymérisation

L'augmentation du nombre d'ions Mg^{2+} entraîne une dépolymérisation du réseau, donc une augmentation de la valeur de NBO/T. Le logarithme de *SK* est représenté en fonction de NBO/T et de la teneur en MgO sur la figure III.19.

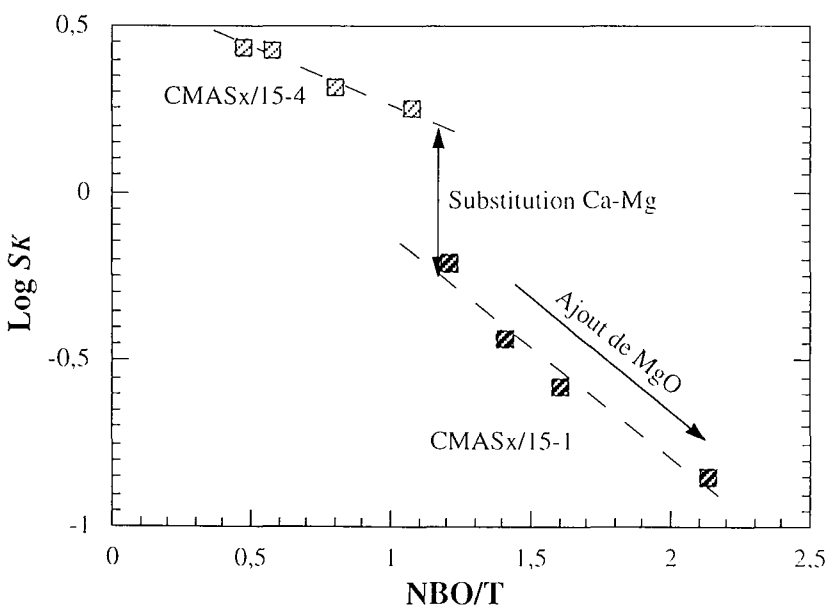

Figure III.19 : Logarithme de la solubilité du potassium en fonction de NBO/T et de la teneur en MgO à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm. Les carrés hachurés clairs et foncés représentent les compositions CMASx/15-1, et CMASx/15-4 respectivement. Plus la teneur en MgO du liquide augmente, plus la valeur de NBO/T est élevée.

Quel que soit le degré de polymérisation de la composition étudiée, l'ajout de MgO entraîne une diminution de la solubilité du potassium. Mais, l'influence de la teneur en magnésie est d'autant plus grande que le liquide est dépolymérisé (symboles foncés, Fig.III.19). Dans la composition de base CMS1 diluée par 15 pds% d'Al_2O_3, l'ajout de 15 pds% de MgO entraîne une diminution de la solubilité d'un facteur 4,4. Alors que ce même ajout de magnésie diminue la solubilité d'un facteur 1,6 pour la composition la plus polymérisée (base CMS4).

De plus, à NBO/T constant, nous pouvons observer l'effet de la substitution Ca-Mg (flèche sur la figure III.9). Dans ce cas, la solubilité augmente avec la teneur en MgO en accord avec les résultats obtenus par Crespin & Steiler (1977) et Karsrud (1984) sur des liquides de compositions analogues à celles de laitier de haut fourneaux. Il est à noter que l'effet de la substitution de Ca par Mg est d'autant plus important que la valeur de NBO/T est élevée et que le liquide est riche en modificateurs de réseau.

III.4. Conclusions sur la dépendance à la composition

Nous avons reporté les logarithmes des valeurs de solubilités obtenues pour chacune des compositions étudiées en fonction de la valeur de NBO/T sur la figure III.20. Les différents symboles et niveaux de gris utilisés sont définis dans la légende.

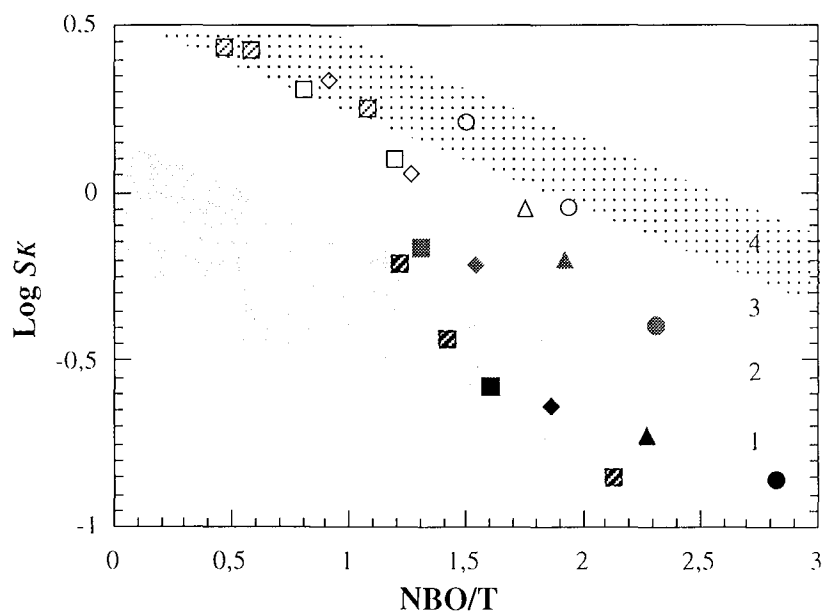

Figure III.20 : Logarithme de la solubilité de potassium en fonction de NBO/T pour toutes les compositions étudiées, à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm. Les ronds, triangles, losanges et carrés représentent les systèmes CMS, CMAS10/5, CMAS10/10 et CMAS10/15 respectivement. Les carrés rayés représentent les systèmes CMASx/15-1 et CMASx/15-4. Les zones de différents niveaux de gris permettent de différencier les compositions de rapports Ca/Si équivalents (même base de composition 1, 2, 3 et 4).

De façon générale, les valeurs de solubilités les plus élevées sont observées dans les liquides les plus polymérisés. Cependant, il apparaît clairement sur la figure III.20 que l'indice NBO/T seul ne peut expliquer la solubilité du potassium dans le liquide. Une même valeur de NBO/T peut représenter différentes compositions avec des teneurs en CaO, MgO, Al_2O_3 et SiO_2 variables. Dans les compositions à teneurs en MgO et Al_2O_3 équivalentes, représentées par les différents symboles sur la figure III.20, la solubilité du potassium augmente quand la valeur du rapport Ca/Si diminue. Quelle que soit la teneur en alumine ou magnésie, le potassium entre préférentiellement dans les liquides les plus riches en silice.

Les compositions de rapports Ca/Si et Mg/Ca équivalents à teneur en Al_2O_3 variables se situent dans les zones de même niveau de gris. La solubilité du potassium augmente avec la teneur en Al_2O_3 du liquide. Enfin, dans les compositions de rapports Ca/Si et Al/Si constants mais à teneur en MgO variable (symboles foncés sur la figure III.20), S_K diminue avec l'augmentation de la teneur en MgO. L'influence du magnésium est d'autant plus forte que le liquide est dépolymérisé. Cependant, la substitution du calcium par le magnésium favorise l'incorporation du potassium dans le réseau silicaté.

CHAPITRE IV

DISCUSSION

IV. DISCUSSION

Rappelons que les principaux facteurs influençant le comportement des alcalins dans les liquides silicatés sont la température, les pressions partielles d'alcalins et d'oxygène ainsi que la composition du liquide. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'aspect cinétique de la condensation et de la volatilisation. Ensuite, en utilisant les données obtenues à l'équilibre sur différentes compositions de liquides, nous essayerons de comprendre les mécanismes de la solubilité du potassium dans les liquides silicatés et de la modéliser.

IV.1. La cinétique de condensation

Les données obtenues à 1410°C sur le liquide de composition CMAS1 montrent qu'à température et PO_2 données, la cinétique de condensation des alcalins est une fonction du temps et d'une constante de condensation K' (Amatatsu et *al.*, 1985) de la forme :

$$ln\left(\frac{C_{éq} - C_t}{C_{éq}}\right) = -K't \qquad \text{(Equation IV.1)}$$

où $C_{éq}$ et C_t correspondent à la teneur en K_2O à l'équilibre et à un instant t respectivement.

Les nombreux travaux réalisés sur des liquides riches en alcalins nous ont permis de faire une analogie entre la cinétique de condensation et de volatilisation. Dans les liquides riches en alcalins, à température et PO_2 données, et en supposant que les échantillons sont de forme sphérique, la volatilisation suit une équation de premier ordre de type :

$$ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\frac{3kt}{r} \qquad \text{(Equation IV.2)}$$

où C_0 et C représentent la concentration initiale et à un instant t, r est le rayon de la sphère et k le taux de volatilisation (cm/min).

La représentation graphique de ln(C/Co) en fonction du temps est une droite quelles que soient la température et/ou la pression partielle d'oxygène considérées (Tsuchiyama et *al.*, 1981; Amatatsu et *al.*, 1985). La constante de volatilisation, k, déterminée à partir de la pente de la droite et par régression linéaire, est fonction des pressions partielles d'oxygène et d'alcalins, de la

composition du liquide et de la température. Par analogie, nous avons donc essayé de mettre en évidence l'influence de ces paramètres sur la constante de condensation K'.

IV.1.1. Influence de la PO_2

A température constante, une baisse de la pression partielle d'oxygène entraîne une augmentation de la quantité d'espèces alcalines volatilisées et de la vitesse de volatilisation (Donaldson, 1975; Tsuchiyama et *al.*, 1981; Yu & Hewins, 1998). Les expériences de volatilisation sous atmosphère contrôlée ont permis de mettre en évidence la relation de proportionnalité entre la constante de volatilisation, k, et la PO_2 (Eq.IV.3) (Tsuchiyama et *al.*, 1981; Tissandier et *al.*, 1998; Toppani et *al.*, 1999).

$$ko = ko' \cdot PO_2^{-1/4} \qquad \text{(Equation IV.3)}$$

La constante de volatilisation est proportionnelle à la PO_2 à la puissance -1/4, ce qui suggère que l'équation IV.4 reflète mieux le phénomène de volatilisation des alcalins contenus dans les liquides silicatés (Tsuchiyama et *al.*, 1981).

$$MeO_{1/2}(l) \Leftrightarrow Me(g) + \frac{1}{4}O_2(g) \qquad \text{(Equation IV.4)}$$

avec une constante d'équilibre, *Kéq,* définie par :

$$Kéq = \frac{(P_{Me}) \cdot (P_{O_2})^{1/4}}{a_{MeO_{1/2}}} \qquad \text{(Equation IV.5)}$$

Si, la même réaction contrôle la cinétique de condensation, nous devrions observer une relation de proportionnalité entre la constante de condensation K' et la PO_2.

Nos expériences de condensation sous PK et PO_2 contrôlée, nous ont permis de calculer les valeurs de la constante de condensation sous deux PO_2 différentes (cf.Chap.III). Les valeurs de ces constantes sont reportées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Constante de condensation K' en fonction de la PO_2

PO_2 (atm)	K' (min^{-1})
$10^{-13,9}$	$6,65.10^{-2}$
$10^{-16,2}$	$1,90.10^{-2}$

Nous disposons uniquement de deux valeurs de K', il faut donc pondérer l'interprétation de ces résultats. Cependant, ces données indiquent une proportionnalité entre la constante K' et la PO_2 de la forme :

$$K' = K'_0 \cdot \left(P_{O_2}\right)^{0,23} \qquad \text{(Equation IV.6)}$$

avec une valeur de 0,23 suffisamment proche de la valeur de 0,25 attendue pour suggérer que l'équation IV.4 peut également rendre compte des processus de condensation du potassium. Cependant, d'autres expériences réalisées sous des PO_2 variables seront nécessaires pour confirmer la relation entre K' et PO_2.

IV.1.2. Influence de la PK

Si la réaction IV.4 rend compte de la condensation du potassium dans un liquide silicaté, nous devrions observer une relation de proportionnalité entre la constante K' et la pression partielle de potassium de type $K' = a.PK$. Or, les expériences visant à tester l'influence de la PK sur la cinétique de condensation du potassium ont été réalisées sous des PK de $7,11.10^{-4}$ à $9,83.10^{-4}$ atm (cf.chap.III). Malheureusement, cette gamme de pression partielle de potassium est trop faible pour permettre de déterminer sans ambiguïté une relation entre la valeur de K' et la PK.

Cependant, l'influence de la pression partielle de potassium peut être mise en évidence de façon indirecte dans des expériences de volatilisation. Pour cela, nous avons réalisé deux séries d'expériences, avec et sans générateur de potassium gazeux sous deux PO_2 différentes. Les résultats obtenus nous ont permis de montrer que la PK générée par la volatilisation du potassium contenu dans les échantillons contribue de façon non négligeable à la PK totale à l'intérieur du four.

A partir de l'équation IV.3 et des résultats des expériences réalisées sans source de K(g) sur des échantillons de composition CMASK1 (cf.§.III.1.2.a), nous avons calculé la valeur de la constante de volatilisation, k', en fonction de la PO_2 pour des billes de 0,15 cm de diamètre (Tab.IV.2).

Tableau IV.2 : Constante de volatilisation du potassium à 1410°C sous PO_2 variables

log PO_2 (atm)	k (cm/min^{-1})
$10^{-13,9}$	$1,5.10^{-4}$
$10^{-16,2}$	$2,2.10^{-4}$

Les résultats obtenus ne confirment pas la proportionnalité observée par Tsuchiyama et *al.* (1981) entre la constante de volatilisation et $(PO_2)^{-1/4}$. La constante k est beaucoup moins dépendante de la PO_2 (Eq.IV.7).

$$k = k'_0 \cdot \left(P_{O_2}\right)^{-0.072,3} \qquad \text{(Equation IV.7)}$$

La valeur obtenue est trois fois plus faible que la valeur de 0,25 attendue, suggérant l'influence d'un biais expérimental lié à l'existence d'une PK "parasite". En effet, ce phénomène peut être attribué au système de trempe multiple utilisé. En règle générale, dans les expériences de volatilisation, un seul échantillon est placé à haute température par expérience (Donaldson, 1979; Tsuchiyama et *al.*, 1981; Lewis et *al.*, 1993). Or, il a été montré que le flux de gaz influence considérablement la volatilisation dans les liquides silicatés riches en alcalins (Donaldson, 1979; Tissandier et *al.*, 1998). Ce flux de gaz, indispensable au contrôle de la PO_2, entraîne avec lui toutes les espèces vaporisées autour de l'échantillon. Lorsque le flux n'est pas suffisant pour évacuer toutes les espèces vaporisées à la surface de l'échantillon, une atmosphère riche en alcalins se crée autour de ce dernier (Tissandier et *al.*, 1998; Toppani et *al.*, 1999). Les alcalins de la phase gazeuse peuvent alors se recondenser dans l'échantillon et ralentir la volatilisation.

Dans notre système expérimental, le nombre d'échantillons est multiplié par 5 et la teneur en K_2O initiale de chacun d'entre eux est de l'ordre de 20 pds%. Dans les expériences de volatilisation classiques (Donaldson, 1979; Tsuchiyama et *al.*, 1981; Lewis et *al.*, 1993; Tissandier et *al.*, 1998; Toppani et *al.*, 1999), la teneur initiale en alcalins des échantillons n'a jamais dépassé 10 pds%. Nous pouvons donc imaginer que le potassium évaporé crée une atmosphère très riche en K(g) autour des échantillons et ralentit de façon considérable la volatilisation.

De plus, les expériences réalisées en présence du générateur de potassium (cf.Chap.III) ont montré que, dans un premier temps, la vitesse de volatilisation n'est pas affectée par la présence d'une atmosphère riche en potassium (Fig.IV.1). Les courbes de volatilisation obtenues avec et sans générateur de potassium se superposent pour des temps de trempe inférieurs à 100 et 200 minutes selon la PO_2. Par la suite, la teneur en K_2O des échantillons se stabilise à une valeur constante différente selon la PO_2 et la PK imposées dans le four.

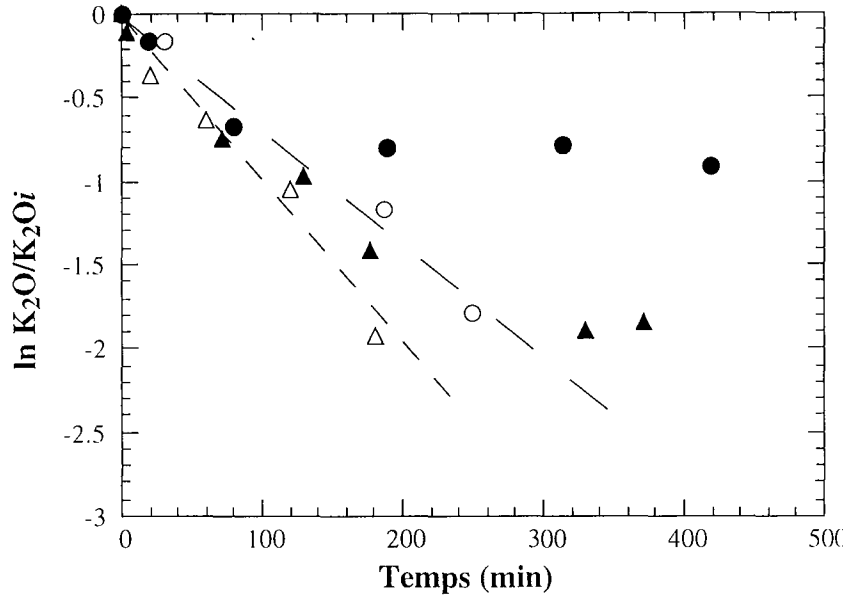

Figure IV.1 : Logarithme du rapport K_2O/K_2Oi en fonction du temps, à 1410°C pour deux PO_2 différentes : $PO_2 = 10^{-13.9}$ atm (cercles) et $PO_2 = 10^{-16.2}$ atm (triangles). Les symboles blancs représentent l'évolution de la concentration de K_2O dans les expériences réalisées sans générateur de K(g). Les droites pointillées correspondent à la régression linéaire effectuée sur ces données. Les symboles noirs correspondent aux expériences réalisées sous des PK de $\sim 1{,}24.10^{-4}$ atm (triangles) et $\sim 3{,}56.10^{-4}$ atm (ronds) et présentées dans le chapitre III.

En début d'expérience, la PK générée par les 5 échantillons est certainement supérieure à celle produite par la source de potassium et c'est elle qui contrôle le comportement du potassium. Nous avons estimé la valeur de cette pression partielle de potassium. Sachant que :

$$P_K = \frac{nK}{ng} \cdot Pt \qquad \text{(Equation IV.8)}$$

où nK et ng représentent le nombre de moles de potassium et le nombre de moles totales respectivement.

Dans les expériences de volatilisation sans source de potassium, nous pouvons déterminer le nombre de moles de potassium volatilisées entre deux trempes :

$$nK = \frac{2 \cdot (x \cdot m_{éch}) \cdot \left[(K_2O)_{ti+1} - (K_2O)_{ti} \right]}{MK_2O} \qquad \text{(Equation IV.9)}$$

avec x : le nombre d'échantillons suspendus ($1 \leq x \leq 5$)

$m_{éch}$: la masse de l'échantillon (g)

$(K_2O)_{ti}$: la teneur en K_2O (pds%) analysée dans un échantillon trempé à un instant *ti*

MK_2O : la masse molaire de K_2O ($g.mol^{-1}$)

De même, le nombre de moles total de gaz est directement lié au flux imposé dans le four :

$$ng = \frac{Qg \cdot (t_{i+1} - t_i)}{V} \qquad \text{(Equation IV.10)}$$

Avec Qg : le débit de gaz en l/min

V : le volume molaire, soit 22,4 l à la température des débitmètres massiques

En considérant des échantillons de 20 mg, nous avons déterminé la pression partielle générée par la volatilisation du potassium contenu dans les échantillons (Tab.IV.3).

Tableau IV.3 : Pression partielle générée par la volatilisation de K_2O contenu dans les échantillons (calculée d'après les équations IV.8, IV.9 et IV.10).

PO_2	t (min)	K_2O (pds%)	nK (mol)	ng (mol)	PK (atm)
$10^{-13,9}$	0	15,95			
	30	13,71	0,0047	0,4018	$1,18.10^{-2}$
	187	4,98	0,0148	2,1027	7.10^{-3}
	250	2,66	0,0029	0,8437	$3,5.10^{-3}$
$10^{-16,2}$	0	15,83			
	21	10,91	0,0104	0,2812	$3,71.10^{-2}$
	60	8,34	0,0044	0,5223	$8,3.10^{-3}$
	120	5,50	0,0036	0,8036	$4,5.10^{-3}$
	181	2,30	0,0027	0,8170	$3,3.10^{-3}$

Comme nous pouvons le voir, la PK générée par la volatilisation du potassium des échantillons est de l'ordre de grandeur de la PK produite par le mélange carbonate-graphite. Dans la première heure de l'expérience, la PK produite est beaucoup plus élevée quand les conditions sont

réductrices (Tab.IV.3). Mais sa valeur diminue plus rapidement au cours du temps sous ces conditions. Après 3 heures d'expériences, ces PK valent respectivement 7.10^{-3} et $3.3.10^{-3}$ atm sous des PO_2 de $10^{-13.9}$ et $10^{-16.2}$ atm (Tab.IV.3).

Dans les deux expériences de volatilisation sous PK imposée, présentées dans la figure IV.1, les PK générées par la source en début d'expérience sont de $1,04.10^{-2}$ atm et $3,62.10^{-3}$ atm sous des PO_2 de $10^{-13.9}$ et de $10^{-16.2}$ atm respectivement. Dans les deux cas, la $PK_{(échantillons)}$ est plus élevée que la $PK_{(source)}$. Ceci peut expliquer la superposition des courbes expérimentales obtenues avec et sans source de potassium pendant les premières heures de l'expérience. De plus, ces courbes se superposent plus longtemps dans des conditions réductrices (environ 200 minutes sous une PO_2 de $10^{-16.2}$ atm et seulement une centaine de minutes sous une PO_2 de $10^{-13.9}$ atm). Dans cette expérience, la $PK_{(source)}$ est très faible et très inférieure à la $PK_{(échantillons)}$, elle prend donc moins rapidement le contrôle de la PK totale imposée dans le four.

Après un certain temps, différent selon la PO_2 imposée dans le four, la PK à laquelle sont exposés les échantillons est celle générée par la source de potassium uniquement ou par la contribution des deux sources (mélange carbonate/graphite et échantillons riches en K_2O). Les expériences de volatilisation avec le générateur de potassium ont été réalisées sans le silicate de référence CS, les PK ont donc été déterminées à partir de la valeur de $\Delta m/dt$. Compte tenu des remarques précédentes, il est donc fort probable que nous ayons minimisé cette valeur de PK.

Ces résultats permettent de mettre indirectement en évidence l'importante influence de la pression partielle de potassium sur le processus de condensation du potassium sans pour autant que nous puissions, ici, quantifier cette dépendance.

Hormis la température et les pressions partielles d'oxygène et d'alcalins, il existe un autre facteur influençant considérablement leur comportement dans le système silicate liquide-gaz : la diffusion des alcalins dans le liquide. Ce paramètre est directement lié à la taille de l'échantillon et à sa composition chimique.

IV.1.3. Influence de la diffusion des alcalins dans le liquide silicaté

Au cours des expériences de condensation réalisées sur le liquide de composition CMAS1, les échantillons trempés après quelques minutes présentent des profils de diffusion, alors que ceux trempés après une dizaine de minutes sont chimiquement homogènes (cf.chap.III). En utilisant les équations de diffusion établies par Crank (1975) et nos résultats expérimentaux, nous avons déterminé une valeur approximative du coefficient de diffusion du potassium dans le liquide CMAS1.

Les échantillons étudiés sont des billes d'environ 3 mm de diamètre. En supposant que la diffusion est radiale et pour un coefficient de diffusion, D, constant, l'équation de diffusion peut s'écrire (Crank, 1975) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \qquad \text{(Equation IV.11)}$$

Au cours de la condensation du potassium, la surface de l'échantillon a une concentration variable en fonction du temps. La concentration initiale est égale à 0 et la concentration à la surface est définie par :

$$\phi(t) = C_l \cdot \left[1 - exp(-K't) \right] \qquad \text{(Equation IV.12)}$$

avec K', la constante de condensation et C_l, la concentration finale à la surface de la sphère.
La condensation du potassium en fonction du temps est régie par l'équation suivante (Equation IV.13) :

$$\frac{3M_t}{4\pi a^3 C_l} = 1 - \frac{3D}{K'a^2} exp(-K't) \left\{ 1 - \left(\frac{K'a^2}{D} \right)^{1/2} \cdot cot \left(\frac{K'a^2}{D} \right)^{1/2} \right\} + \frac{6K'a^2}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{exp\left(-Dn^2\pi^2 t/a^2\right)}{n^2 (n^2\pi^2 - K'a^2/D)}$$

où Mt, D et a représentent la quantité de l'élément diffusant dans la sphère et le coefficient de diffusion et le rayon de la bille respectivement. Les solutions de cette équation sont reportées sur la figure IV.2, pour différentes valeurs du paramètre $K'a^2/D$.

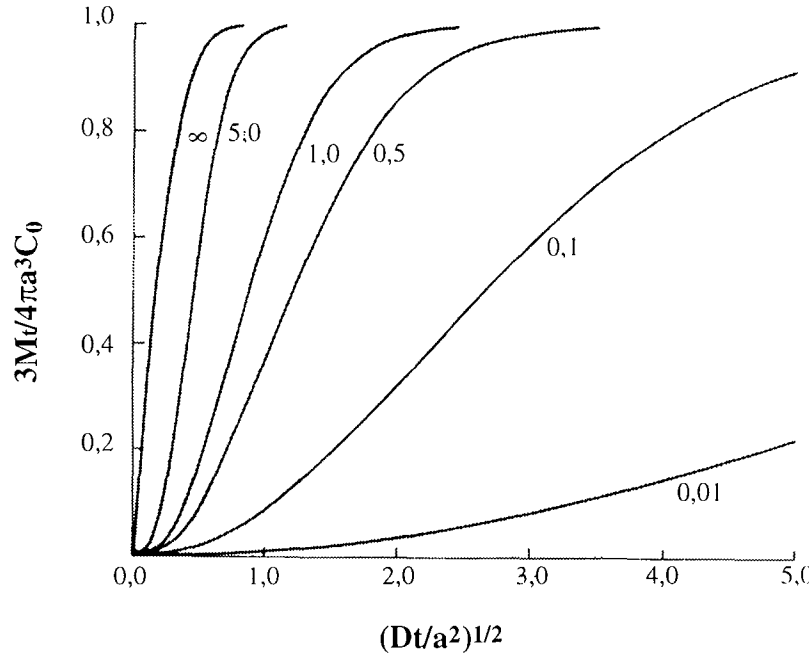

Figure IV.2 : Solution de l'équation IV.6 en fonction de $(Dt/a^2)^{1/2}$ pour différentes valeurs du paramètre $K'a^2/D$ (de 0.01 à ∞) (d'après Crank, 1975).

Ces différentes courbes (Fig.IV.2) représentent le temps nécessaire pour atteindre la saturation d'un liquide en un élément donné en fonction du coefficient de diffusion de cet élément et de la taille de l'échantillon. Pour le liquide silicaté CMAS1, à 1410°C et sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm, la valeur de la constante de condensation, K', est de $6,65.10^{-2}$ min^{-1} soit $1,1.10^{-3}$ s^{-1}. Les échantillons étant des sphères de $1,5.10^{-3}$ m de rayon, nous pouvons écrire :

$$\frac{K' \cdot a^2}{D} = \frac{2,475.10^{-9}}{D} \qquad \text{(Equation IV.14)}$$

Les valeurs généralement admises pour le coefficient de diffusion des alcalins (Na et K) dans un liquide silicaté sont de l'ordre de 10^{-9}-10^{-11} $m^2.s^{-1}$ (Tsuchiyama et *al.*, 1981; Jambon, 1982; Lowry et *al.*, 1982; Terry & Asjadi, 1994). La valeur du paramètre $K'a^2/D$ diffère en fonction du coefficient de diffusion D (Fig.IV.2). Nous avons estimé le temps nécessaire à l'obtention de la teneur en K_2O d'équilibre dans une bille de $1,5.10^{-3}$ m de rayon pour différentes valeurs du coefficient D (Tab.IV.3).

Tableau IV.4 : Temps nécessaires à l'atteinte l'équilibre chimique dans le liquide CMAS1 sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm en fonction de la valeur du coefficient de diffusion, pour des échantillons de 3.10^{-3} m de diamètre. La constante K' est de $1,1.10^{-3}$ s^{-1}.

D ($m^2.s^{-1}$)	$K'a^2/D$	$(Dt/a^2)^{1/2}$	t (s)	t (min)
1.10^{-8}	0,25	6	$8,10.10^3$	135
5.10^{-9}	0,50	3,5	$5,51.10^3$	92
$2,5.10^{-9}$	0,99	2,35	$4,97.10^3$	83
1.10^{-9}	2,48	1,3	$3,80.10^3$	63
5.10^{-10}	4,95	1,1	$5,45.10^3$	91
1.10^{-10}	24,75	0,8	$1,44.10^4$	240
1.10^{-11}	247,50	0,8	$1,44.10^5$	2400

L'augmentation de la valeur du coefficient de diffusion D de 1.10^{-11} à 1.10^{-9} $m^2.s^{-1}$ se traduit par une diminution du temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre (Tab.IV.4), ce jusqu'à $D = 1.10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$. Si la valeur du coefficient de diffusion augmente encore, la durée de l'équilibration devient plus longue. Il y a une compétition entre les vitesses de condensation et de diffusion du potassium dans le liquide. La constante de condensation est alors trop faible et limite la diffusion du potassium dans le liquide.

Nos résultats expérimentaux indiquent que l'équilibre chimique entre le potassium contenu dans le liquide et la phase gazeuse est atteint en une cinquantaine de minutes d'expérience (cf.Chap.III). Nous pouvons en déduire une valeur du coefficient de diffusion du potassium dans le liquide silicaté, à 1410°C et sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm, comprise entre $2,5.10^{-9}$ et 1.10^{-10} $m^2.s^{-1}$. Cette estimation est en accord avec les données de la littérature (Tsuchiyama et *al.*, 1981; Jambon, 1982; Lowry et *al.*, 1982; Terry & Asjadi, 1994).

A la même température mais sous des conditions plus réductrices ($PO_2 = 10^{-16,2}$ atm), la constante de condensation K' vaut $1,90.10^{-2}$ min^{-1} soit $3,2.10^{-4}$ s^{-1}. Toutes choses égales par ailleurs, si le coefficient de diffusion est indépendant de la PO_2, la valeur du paramètre $K'a^2/D$ devrait diminuer légèrement en entraînant une augmentation de $(Dt/a^2)^{1/2}$. Le temps nécessaire à la saturation du liquide en K_2O doit être supérieur à celui obtenu sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm. D'après le calcul, pour un coefficient de diffusion de l'ordre de 1.10^{-9} $m^2.s^{-1}$, ce temps est de 150 minutes. Les données expérimentales confirment ce résultat puisque sous PO_2 de $10^{-16,2}$ atm, l'équilibre chimique est atteint en une centaine de minutes.

Ces observations nous amènent à considérer l'influence de la taille de l'échantillon sur les mécanismes de volatilisation et de condensation des alcalins. L'équation de volatilisation (Eq.IV.4) indique que plus le rayon de la sphère est petit, plus l'effet de la volatilisation est important (Corrigan & Gibb, 1979; Tsuchiyama et *al.*, 1981). En calculant l'énergie d'activation de la

volatilisation du sodium, Tsuchiyama et *al.* (1981) ont montré que, sur des échantillons de taille millimétrique, la volatilisation des alcalins n'est pas limitée par la diffusion dans le liquide. De plus, les teneurs en alcalins sont homogènes sur tout l'échantillon (Donaldson, 1975; Corrigan & Gibb, 1979; Tsuchiyama et *al.*, 1981). Par contre, si la quantité d'échantillon est plus importante, de l'ordre du gramme ou plus, des gradients de composition peuvent être observés (Terry & Asjadi, 1994).

Au cours de la condensation, à coefficient de diffusion constant, l'augmentation de la taille de l'échantillon fait croître la valeur paramètre $K'a^2/D$ (Fig.IV.2). Le temps nécessaire à la saturation du liquide en K_2O doit donc augmenter proportionnellement à $(0,8*a)^2/D$. A titre d'exemple, avec un coefficient de diffusion de 10^{-9} $m^2.s^{-1}$, le temps nécessaire à l'homogénéisation de la teneur en K_2O dans un échantillons de 1 cm de diamètre est d'environ 270 minutes. Soit un temps 5 fois plus long pour un échantillon 3 fois plus grand que ceux que nous avons étudiés. Cependant, les vitesses de condensation définies dans cette étude, prennent en compte tout le volume de l'échantillon. En augmentant le rayon de la bille, le rapport surface/volume diminue et la vitesse de condensation telle que nous l'avons définie pourrait diminuer également. Avec un rapport D/a^2 constant, le temps de captation augmente lorsque K' diminue (Fig.IV.2).

Ces observations ont d'importantes implications tant en sidérurgie qu'en cosmochimie car, dans ces deux cas, la taille des liquides réactants est totalement différente. Elle peut varier de quelques micromètres pour les chondres des météorites chondritiques jusqu'à quelques mètres pour les haut fourneaux sidérurgiques. Ces points seront discutés plus en détail dans les deux prochains chapitres.

Le coefficient de diffusion est fonction de la température et de la composition du liquide. La valeur du coefficient de diffusion augmente avec la température (Jambon & Carron, 1976; Roselieb et *al.*, 1988). Même si l'influence de la température n'a pas été testée dans cette étude, nous pouvons imaginer que le temps nécessaire à la disparition des profils de diffusion diminue avec l'augmentation de la température. Cependant, à des températures plus élevées et sous des conditions d'oxydoréduction appropriées, la compétition entre la condensation et la volatilisation des alcalins influe sur le comportement des alcalins dans les liquides silicatés (Walter & Carron, 1964; Donaldson, 1975; Tsuchiyama et *al.*, 1981; Yu & Hewins, 1998). D'autre part, le coefficient de diffusion d'un élément est fonction de la composition chimique du liquide. Or, nos résultats ne nous permettent pas de déterminer précisément la valeur de ce coefficient. Nous ne pouvons en donner qu'une estimation à 1410°C pour le liquide de composition CMAS1. Par contre, les résultats obtenus au cours de cette étude permettent de montrer que la composition chimique du liquide influence directement la volatilisation ou la condensation des alcalins.

IV.1.4. Influence de la composition du liquide

La constante de volatilisation des alcalins peut être directement liée à la composition chimique du liquide silicaté donc à sa structure (Amatatsu et *al.*, 1985; Terry & Asjadi, 1994). Amatatsu et *al.* (1985) ont montré que la vitesse de volatilisation du potassium diminue avec la diminution de l'indice de basicité [i.e. rapport $(CaO+MgO)/SiO_2$] du liquide (Fig.IV.3). Les oxydes de métaux alcalins étant des oxydes basiques, la rétention de K_2O dans le liquide est favorisée par une composition acide, c'est-à-dire riche en silice (Crespin & Steiler, 1977; Amatatsu et *al.*, 1985).

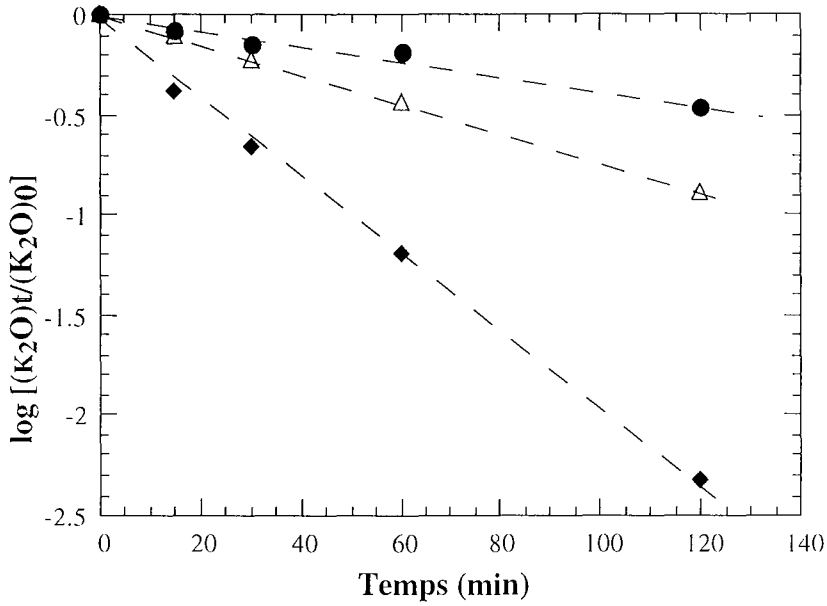

Figure IV.3 : Evolution de la vitesse de volatilisation du potassium en fonction de l'indice de basicité du liquide (rapport $(CaO+MgO)/SiO_2$) à 1400 °C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm. Les ronds, triangles et losanges correspondent à des compositions d'indice de basicité de 0,8, 1 et 1,2 respectivement (d'après Amatatsu et *al.*, 1985).

Dans le cas de la condensation, nous avons très peu de données permettant de relier la composition du liquide silicaté à la constante *K'*. La cinétique de condensation a été étudiée uniquement sur le liquide de composition CMAS1. Mais, les expériences de calibration de la *PK* réalisées sur le liquide de référence, *CS*, nous ont permis de déterminer la valeur de *K'* dans ce liquide. De même, nous avons utilisé les données d'Amatatsu et *al.* (1985) obtenues dans des liquides de compositions analogues à celles des laitiers de haut fourneaux (silico-aluminates riches en calcium).

Amatatsu et *al.* (1985) ne précisent pas les teneurs en oxydes des compositions étudiées. S'agissant de laitier, ils doivent contenir de l'ordre de 35 à 40 pds% de CaO, de 30 à 40 pds% de SiO_2, environ 10 pds% d'Al_2O_3 et de 0 à 10 pds% de MgO. Ces auteurs ont travaillé sous des

conditions expérimentales équivalentes aux nôtres : 1400°C, PO_2 de $10^{-13,9}$ atm et PK de 10^{-3} atm. Nous avons donc comparé les résultats de ces deux études (Tab.IV.5, Fig.IV.4).

Tableau IV.5 : Influence de l'indice de basicité du liquide silicaté sur la valeur de la constante K'

	$(CaO+MgO)/SiO_2$	K' (s^{-1})
Amatatsu et *al.* (1985)	1.15	$6,4.10^{-2}$
	0.90	$5,4.10^{-2}$
	0.70	$8,7.10^{-2}$
Cette étude	0,44 (CMAS1)	$6,65.10^{-2}$
	1,57 (CS)	$4,8.10^{-2}$

La constante de condensation augmente quand la valeur de l'indice de basicité du liquide silicaté diminue (Fig.IV.4). Ne connaissant pas précisément les compositions utilisées par Amatatsu et *al.* (1985), nous ne pouvons dire s'il s'agit d'une évolution linéaire ou si plusieurs tendances se dessinent en fonction de la composition. Néanmoins, la vitesse de condensation du potassium est plus rapide quand le liquide est riche en silice.

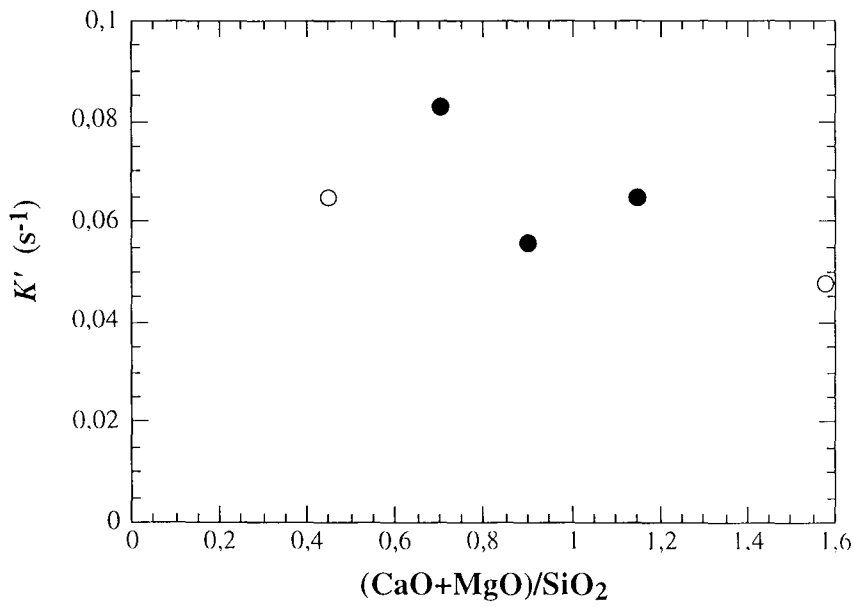

Figure IV.4 : Evolution de la constante de condensation K' en fonction de l'indice de basicité du liquide silicaté. Sont reportés les résultats de cette étude (ronds blancs) et ceux obtenus par Amatatsu et *al.* (1985) (ronds noirs).

Ces résultats confirment la forte affinité du potassium pour les liquides riches en silice. Il serait intéressant de tester l'influence de la teneur en chaque oxyde composant les liquides silicatés sur les vitesses de condensation des alcalins. Dans les paragraphes suivants, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux conditions d'équilibre et à la solubilité du potassium en fonction de la composition du liquide.

IV.2. Influence de la composition du liquide sur la solubilité de potassium

Les expériences réalisées à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13.9}$ atm sur des liquides de compositions variables ont mis en évidence la dépendance de la solubilité du potassium à la composition du liquide silicaté. La figure IV.5, déjà présentée dans le chapitre III, rappelle la dépendance de *SK* à la valeur de NBO/T.

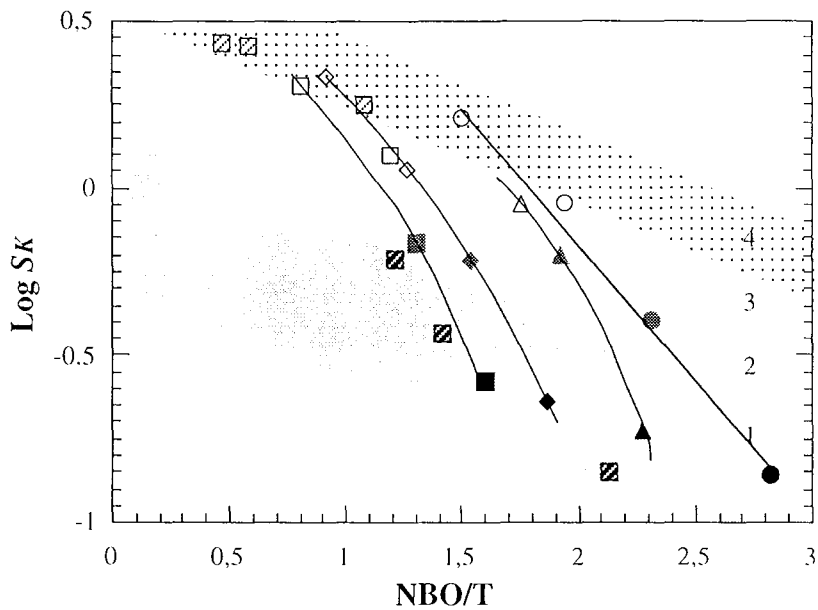

Figure IV.5 : Logarithme de la solubilité de potassium en fonction de NBO/T pour toutes les compositions étudiées, à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13.9}$ atm. Les ronds, triangles, losanges et carrés représentent les systèmes CMS, CMAS10/5, CMAS10/10 et CMAS10/15 respectivement. Les carrés rayés représentent les systèmes à teneur en MgO variable, CMASx/15-1 et CMASx/15-4. Les zones de différents niveaux de gris permettent de différencier les compositions de rapports Ca/Si équivalents (même base de composition 1, 2, 3 et 4).

Nous avons vu que l'indice NBO/T seul ne permet pas de rendre compte de la dépendance de la solubilité à la composition du liquide. Dans tous les systèmes étudiés, S_K diminue quand le rapport Ca/Si du liquide augmente, c'est à dire quand le liquide est moins riche en silice. Une dépendance curviligne à la valeur de NBO/T semble se dessiner indiquant une plus forte dépendance de S_K à la composition du liquide quand ce dernier est dépolymérisé.

A Ca/Si constant, l'ajout d'aluminium augmente la solubilité du potassium dans les liquides. Cette influence décroît progressivement avec la diminution du rapport Ca/Si. Dans un liquide dépolymérisé (Ca/Si~1,1), l'ajout de 15 pds% d'Al_2O_3 multiplie par 2 la valeur de la solubilité du potassium, alors que dans un liquide polymérisé (Ca/Si~0,5), ce même ajout se traduit par une augmentation de la solubilité d'un facteur 1,25. Enfin, à rapports Ca/Si et Al/Si constants, la solubilité du potassium diminue quand la teneur en MgO augmente (carrés rayés, Fig.IV.5) mais la substitution du calcium par le magnésium entraîne une augmentation de S_K.

Dans cette partie, nous cherchons à expliquer ces différentes observations et essayons de comprendre quels sont les paramètres qui favorisent ou empêchent l'incorporation du potassium dans le liquide en fonction de sa composition.

IV.2.1. Solubilité du potassium dans le système CaO-MgO-SiO_2

Sans tenir compte de la spécificité des cations Ca^{2+} et Mg^{2+}, à teneur en MgO fixe, la diminution du rapport Ca/Si implique une augmentation du nombre de cations formateurs de réseau par rapport aux modificateurs. Or, les résultats expérimentaux montrent que la solubilité du potassium est plus importante dans les liquides les plus riches en silice.

Le partage du potassium entre la phase gazeuse et le liquide silicaté est fortement dépendant de la composition chimique du liquide donc de ses caractéristiques structurales. Nous pouvons donc faire une analogie avec les données obtenues sur le partage des éléments entre liquides silicatés et phases cristallines ou entre liquides immiscibles (Watson, 1976; Ryerson & Hess, 1978; Hess & Wood, 1980; Wood & Hess, 1980). L'immiscibilité entre deux liquides silicatés apparaît quand l'enthalpie libre de mélange (ΔH_{mix}) devient supérieure à l'entropie de mélange ($T\Delta S_{mix}$), de telle sorte que l'énergie libre de mélange devienne positive (Eq.IV.15).

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \qquad \text{(Equation IV.15)}$$

Afin de minimiser l'énergie libre du système, le liquide se sépare en deux liquides, l'un très dépolymérisé (teneurs en cations métalliques et en oxygènes non-pontants élevées), l'autre polymérisé (riche en silice, de l'ordre de 70 pds% et ne contenant que très peu de cations métalliques). L'étude de ces liquides immiscibles a montré, tout comme nos résultats, la forte

affinité du potassium pour les liquides les plus riches en silices (Ryerson & Hess, 1980; Watson, 1976; Hess & Wood, 1980; Wood & Hess, 1980). Du au plus grand nombre de sites potentiels où les cations de champ électrostatique élevé peuvent être stabilisés, ces cations sont, en général, plus enrichis dans les liquides dépolymérisés (Hess & Rutherford, 1974; Watson, 1976; Ryerson & Hess, 1978; Ryerson & Hess, 1980; Wood & Hess, 1980). Les cations de faible densité de charge, tels que les alcalins, entrent préférentiellement dans les liquides les plus riches en silice.

En terme de réaction acide/base, Navrotsky (1995) a montré, par des mesures calorimétriques, que l'équation IV.16 est plus exothermique quand la capacité du cation à concurrencer Si pour se lier avec l'oxygène diminue (la différence de caractère acide/base augmente).

$$SiO_2 + 2MxO = SiO_4^{4-} + 2xM^{2+/x} \qquad \text{(Equation IV.16)}$$

La forte basicité de l'oxyde de potassium contribue à expliquer son enrichissement dans les liquides acides (Watson, 1976; Crespin & Steiler, 1977; Amatatsu et *al.*, 1985; Navrotsky, 1995).

D'autre part, Watson (1976) montre que l'enrichissement en alcalins et alcalino-terreux des liquides acides augmente avec la taille de l'alcalin. Il en déduit que ces liquides ont une structure plus ouverte que les liquides basiques, ce qui facilite l'incorporation des gros cations. Ceci a été confirmé par des résultats de calculs d'orbitales moléculaires (Geisinger et *al.*, 1985; Navrotsky et *al.*, 1985). La rupture d'une liaison SiOSi entraîne une augmentation de la longueur de liaison et une diminution de l'angle SiOSi (Navrotsky et *al.*, 1985). Geisinger et *al.* (1985) ont montré que la longueur de la liaison SiO est plus grande et l'angle SiOSi plus étroit quand la capacité du cation à concurrencer Si pour se lier avec l'oxygène augmente, ce qui correspond à la séquence Na, Li, Mg, Al. Un liquide du système CaO-MgO-SiO_2 contenant peu de silice a une structure plus fermée qu'un liquide riche en silice. De par sa grande taille et son faible champ électrostatique, le potassium entre donc plus facilement dans un liquide riche en silice.

L'influence de la teneur en MgO sur la solubilité du potassium n'a pas été testé dans ce système. Cependant, Mg^{2+} étant un petit cation de champ électrostatique élevée, sa présence dans le réseau va minimiser les espaces disponibles pour le potassium et l'ajout de MgO, comme de CaO, pourrait diminuer la solubilité du potassium. Cependant, ces résultats ne nous permettent pas de différencier le rôle de Mg^{2+} ou Ca^{2+}, il nous est donc difficile d'imaginer l'influence de la substitution de Ca par Mg dans le système CaO-MgO-SiO_2.

IV.2.2. Solubilité du potassium en présence d'Al_2O_3

L'ajout d'Al_2O_3 dans le liquide engendre des changements structuraux importants. De façon à compenser les déficits de charge, un certain nombre de cations Mg^{2+} et Ca^{2+} sont utilisés comme compensateurs, et le degré de polymérisation du réseau augmente. Il existe une hiérarchie des cations compensateurs de charge liée à la valeur du champ électrostatique du cation.

La substitution de Si^{4+} par Al^{3+} peut se traduire par l'équation IV.17. L'énergie de cette réaction a été étudié par calorimétrie (Navrotsky et *al.*, 1985; Navrotsky, 1995). Ces mesures indiquent que la réaction de substitution du silicium par l'aluminium en site tétraédrique (Eq.IV.17) devient plus exothermique avec l'augmentation de la basicité du cation compensateur de charge. De même que dans le système CaO-MgO-Si_2O, ce comportement peut être interprété en terme de compétition entre le cation métallique et le silicium ou l'aluminium pour se lier avec l'oxygène, en accord avec les calculs d'orbitales moléculaires (Geisinger et *al.*, 1985; Navrotsky et *al.*, 1985). Le réseau tétraèdrique du liquide est plus perturbé, en terme d'angle de liaison, quand la valeur du champ électrostatique du cation augmente.

$$Si^{4+} = Al^{3+} + (1/n)M^{n+} \qquad \text{(Equation IV.17)}$$

Les données obtenues sur la viscosité des liquides silicatés confirment ce comportement (Bottinga &Weill, 1972). Par exemple, dans un système MeO-Al_2O_3-SiO_2 (avec $n Al_2O_3 \geq n$MeO), le remplacement de CaO par MgO entraîne une diminution de la viscosité, indiquant que les groupes $CaAl_2O_4$ sont plus stables que les groupes $MgAl_2O_4$. Ces observations ont conduit Bottinga & Weill (1972) à établir une hiérarchie des composants alumineux selon leur stabilité : $KAlO_2$ > $NaAlO_2$ > $BaAl_2O_4$ > $SrAl_2O_4$ > $CaAl_2O_4$ > $MgAl_2O_4$ en accord avec les valeurs d'enthalpie libre. De plus, le partage des éléments entre liquides immiscibles indique que la distribution de Al_2O_3 est fortement dépendante de la nature des cations compensateurs de charge (Hess & Wood, 1980; Wood & Hess, 1980). Ainsi, Al_2O_3 est enrichi dans les liquides riches en silice en présence de K_2O. Et, en l'absence d'alcalins, les cations Ca^{2+} sont préférentiellement utilisés pour combler les déficits de charge engendrés par la substitution Al^{3+}-Si^{4+}.

D'un point de vue énergétique, quand les compensateurs de charge sont des cations divalents, pour neutraliser localement la charge électrostatique, deux tétraèdres AlO_4 doivent se trouver à proximité d'un même cation compensateur. L'entropie de configuration du liquide n'est alors pas maximale et l'énergie libre du système n'est pas minimisée. Par contre, avec un cation compensateur monovalent, et si la répartition de Al^{3+} dans le liquide se fait au hasard, les chances que deux cations Al^{3+} occupent des sites voisins sont moindres. L'entropie de configuration est alors maximale et l'énergie libre minimale (Wood & Hess 1980). L'utilisation d'un cation monovalent en compensateur de charge augmente donc la stabilité du liquide.

Dans un réseau aluminosilicaté, l'incorporation des alcalins se fait très certainement par substitution avec Ca^{2+} selon l'équation IV.18 (Hess & Wood, 1980; Libourel, 1999 par exemple).

$$CaAl_2O_4 + 2SiOMe = 2MeAlO_2 + SiOCaOSi \qquad \text{(Equation IV.18)}$$

Plus le liquide est riche en aluminium, plus il y a de cations Ca^{2+} compensateurs de charge donc plus de cations disponibles pour la substitution Ca-K. Les résultats expérimentaux confirment cette hypothèse. Si le potassium entre dans le réseau en se substituant au calcium en tant que compensateur de charge, cela implique que les ions Ca^{2+} "éjectés" vont avoir un rôle de modificateur de réseau et vont dépolymériser ce dernier. Quel que soit le liquide, à rapport Ca/Si constant (Fig.IV.5), la présence d'alumine augmente la solubilité du potassium. Tous les liquides étudiés, très polymérisés ou non, ont un rapport Ca/Al initial supérieur à 1. La quantité de calcium ne limite donc pas la substitution Ca-K. Or, la solubilité du potassium est plus élevée dans les liquides les plus polymérisés. Nous pouvons donc imaginer qu'en présence d'alumine, la substitution du calcium par le potassium favorise l'incorporation du potassium. Si l'entrée du potassium dans le réseau était uniquement liée à la teneur en alumine, les solubilités seraient identiques quel que soit le degré de polymérisation du liquide et dans le système $CaO-MgO-SiO_2$, l'incorporation du potassium n'aurait pas été possible.

Les différences de solubilité entre les liquides polymérisés et dépolymérisés peuvent s'expliquer par le nombre de liaisons SiOSi disponibles et par l'effet stérique imposé par les cations modificateurs ou formateurs de réseau. Dans un liquide riche en silice, les liaisons SiOSi sont nombreuses et la structure du liquide permet, en plus de la substitution de Ca par K, l'incorporation du potassium par rupture de ces liaisons. A l'inverse, dans les liquides pauvres en silice, les liaisons SiOSi sont beaucoup moins nombreuses et la structure plus fermée du liquide peut empêcher l'incorporation du potassium en tant que modificateur de réseau.

D'autre part, à rapport Ca/Si constant, l'augmentation de la teneur en MgO du liquide se traduit par une diminution de la solubilité du potassium (Fig.IV.5). Dans ce cas, il s'agit uniquement d'une augmentation du nombre de cations modificateurs de réseau par rapport au nombre de formateurs expliquant ainsi la diminution de la solubilité du potassium, liée encore une fois, à l'effet stérique et aux liaisons SiOSi moins disponibles. Cependant, nous avons vu également qu'à degré de polymérisation constant, la substitution de CaO par une quantité équivalente de MgO augmente la solubilité du potassium et cet effet est d'autant plus marqué que le liquide est dépolymérisé. Karsrud (1984) explique l'influence de MgO en terme d'acido-basicité. En effet, un liquide riche en MgO est moins basique que son équivalent riche en CaO. L'oxyde de potassium étant une base forte, ceci qui peut expliquer l'augmentation de la teneur en K_2O avec la substitution du calcium par le magnésium.

IV.2.3. Influence de la structure du liquide silicaté

Les études spectroscopiques (RMN et Raman) ont montré que les propriétés d'un liquide silicaté sont fortement liées au réseau tétraédrique et au degré de connectivité ou de polymérisation des différentes unités tétraédriques (Merzbacher et *al.*, 1990 entre autres). Les spectres de RMN du ^{29}Si et ^{27}Al obtenus par rotation à l'angle magique ont permis de quantifier la répartition des entités Q^n définies dans le chapitre I (Engelhardt et *al.*, 1985; Murdoch et *al.*, 1985; Merzbacher et *al.*, 1990; Maekawa et *al.*, 1991; Stebbins et *al.*, 1992).

La distribution des espèces Q^n ainsi que leur abondance relative sont reliées à une réaction de la forme :

$$2Q^n = Q^{n-1} + Q^{n+1} \qquad \text{(Equation IV.19)}$$

où $1 \leq n \leq 3$ (Mysen et *al.*, 1980; DeJong et *al.*, 1981; Murdoch et *al.*, 1985).

Les équilibres de ces réactions dites de dismutation (Eq.IV.19) sont déplacés préférentiellement vers la droite en présence de petits cations, augmentant ainsi la proportion relative de sites Q différents (Murdoch et *al.*, 1985; Stebbins et *al.*, 1992). Le rôle structural des cations modificateurs de réseau est fonction de la valeur de leur champ électrostatique. La nature du cation influe sur la géométrie des liaisons présentes dans le liquide. Cet effet se traduit sur les spectres de RMN par un élargissement des pics représentatifs des entités Q^n observé quand la valeur du champ électrostatique augmente (Maekawa et *al.*, 1991). Quand le pouvoir de polymérisation du cation est grand, rapport z/r^2 élevé, ils interagissent plus fortement avec les oxygènes pontants et sont plus aptes à casser les liaisons SiOSi. Le cation Mg^{2+} déplace donc plus facilement les équilibres des réactions de dismutation vers la droite que le cation Ca^{2+}, entraînant une augmentation de la proportion de sites polymérisés à forte densité de liaisons SiOSi et favorisant ainsi la solubilité du potassium.

Quand le rapport molaire Me/Al (Me : alcalins ou alcalino-terreux) est supérieur à 1, l'aluminium se trouve uniquement en sites tétraédriques (Taylor & Brown, 1979a, 1979b; Mysen et *al.*, 1981). Le nombre de tétraèdres alumineux voisins, m, autour d'un tétraèdre de silicium est noté $Q^n(mAl)$ (Merzbacher et *al.*, 1990) où $0 \leq m \leq n$. Plus la valeur de m est élevée plus le désordre Al/Si est grand. Dans ce cas, le type d'équilibre pouvant être affecté par la nature du cation (alcalin ou alcalino-terreux) implique un changement de la distribution des tétraèdres Al et Si plutôt que des changements d'unités structurales Q^n (Eq.IV.20). Les études spectroscopiques ont montré que l'aluminium se trouve préférentiellement dans les sites les plus polymérisés (Mysen et *al.*, 1981; Domine & Piriou, 1986; Oestrike & Kirkpatrick, 1988).

$$2Q^4(mAl) \Leftrightarrow Q^4[(m+1)Al] + Q^4[(m-1)Al] \qquad \text{(Equation IV.20)}$$

L'équilibre de la réaction IV.20 est déplacé vers la droite quand la valeur du champ électrostatique du cation est élevée ($Mg^{2+} > Ca^{2+}$), augmentant ainsi la variété du nombre de tétraèdres alumineux voisins d'un silicium (MacMillan et *al.*, 1982; Murdoch et *al.*, 1985). Dans ce cas, la présence de Mg donne des environnements tétraèdriques alumino-silicatés plus riches en liaisons SiOSi et favorise l'incorporation du potassium.

Il semble se dégager de cette étude deux facteurs essentiels contrôlant la solubilité du potassium dans les liquides silicatés : l'effet stérique qui favorise l'incorporation du potassium dans les liquides polymérisés et la compensation de charge de l'aluminium. Un autre point important mis en évidence au cours de cette étude est l'évolution de la teneur en K_2O selon une loi de Henry. En effet, quel que soit la composition du liquide, la teneur en K_2O augmente linéairement avec la pression partielle de potassium jusqu'à des valeurs de l'ordre de 8 pds%. Cependant, les données obtenues sur le liquide CMAS1 ont montré qu'à partir d'une certaine teneur en K_2O, une déviation à la loi de Henry peut être observée. Passée cette valeur seuil, le liquide semble se comporter comme un liquide très dépolymérisé et la solubilité du potassium continue à augmenter avec la P_K mais de façon beaucoup moins importante. Il existe donc un facteur limitant la solubilité du potassium, certainement lié au rapport K/Al (voir infra).

En résumé, dans les liquides très dépolymérisés, la solubilité du potassium dépend fortement de la composition du liquide. Il semble que, dans ces liquides, ce soit le sous réseau de cations modificateurs qui contrôle la solubilité du potassium. A l'inverse, S_K devient de moins en moins dépendante de la composition du liquide avec l'augmentation du degré de polymérisation et dans ce cas, ce sont les cations formateurs de réseau qui contrôlent la solubilité du potassium. Nos résultats ne nous permettent pas, cependant, de déterminer directement l'influence de la structure du liquide sur la solubilité du potassium. Il serait intéressant de faire des analyses spectroscopiques (RMN ou Raman) sur nos verres avant et après expérience afin de déterminer les changements structuraux engendrés par l'incorporation de K^+ dans le réseau.

IV.2.4. Modélisation de la solubilité

Nous avons essayé de réaliser un modèle rendant compte de la solubilité du potassium en fonction de la composition du liquide. S_K a pu être déterminée quand les teneurs en K_2O du liquide évoluent suivant une loi de Henry en fonction de la P_K (Tab.IV.6). Les teneurs en SiO_2, Al_2O_3 et MgO des liquides ont une influence sur la solubilité du potassium. C'est pourquoi, nous avons appliqué la méthode des moindres carrés afin de déterminer une équation ajustant au plus près nos données expérimentales en fonction des rapports (Ca+Mg)/Si, Si/(Si+Al) et Ca/(Ca+Mg).

Tableau IV.6 : Solubilité du potassium à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm pour toutes les compositions étudiées.

Composition	S_K (mol.g^{-1}.atm^{-1})	Composition	S_K (mol.g^{-1}.atm^{-1})	Composition	S_K (mol.g^{-1}.atm^{-1})
CMS1	0,14	CMAS10/10-1	0,23	CMAS0/15-1	0,62
CMS2	0,40	CMAS10/10-2	0,60	CMAS2.5/15-1	0,37
CMS3	0,91	CMAS10/10-3	1,12	CMAS15/15-1	0,14
CMS4	1,62	CMAS10/10-4	2,15	CMAS2.5/15-4	2,78
CMAS10/5-1	0,19	CMAS10/15-1	0,27	CMAS15/15-4	2,70
CMAS10/5-2	0,62	CMAS10/15-2	0,69	CMAS15/15-4	1,77
CMAS10/5-3	0,90	CMAS10/15-3	1,26		
		CMAS10/15-4	2,03		

Le résultat de la régression correspond à l'équation suivante (Equation IV.21) :

$$LogS_K = -1,28\frac{Ca+Mg}{Si} - 0,72\frac{Si}{Si+Al} - 0,86\frac{Ca}{Ca+Mg} + 2,44$$

Le coefficient de corrélation déterminé par cette méthode compare les valeurs estimées et les valeurs réelles. Dans ce cas, le coefficient est très proche de 1 : R^2=0,96, indiquant que l'estimation de la solubilité est très proche des valeurs réelles. Nous avons reporté les valeurs de solubilité déterminées avec l'équation IV.21 et celles obtenues expérimentalement sur la figure IV.6. Les données s'alignent sur une droite de pente 1 indiquant la bonne corrélation entre le modèle et les valeurs expérimentales, tant pour le système CaO-MgO-SiO_2 que pour CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2. D'après l'équation IV.21, la solubilité du potassium diminue quand le degré de polymérisation ((Ca+Mg)/Si) diminue et augmente avec la teneur en alumine (Si/(Si+Al)). L'ajout de MgO entraîne une diminution du rapport (Ca/(Ca+Mg)) mais celle ci est compensée par l'effet du rapport (Ca+Mg)/Si, d'où la diminution de la solubilité du potassium en accord avec nos résultats expérimentaux. Par contre, la substitution du calcium par le magnésium n'influence pas le paramètre (Ca+Mg)/Si. Dans ce cas, seul le rapport Ca/(Ca+Mg) varie, entraînant une augmentation de S_K en accord avec les résultats obtenus par Karsrud (1984) sur les liquides de composition analogue de laitiers de haut-fourneaux et avec l'extrapolation de nos résultats sur l'influence de MgO (cf.§.III.3.3.c). A teneurs en Al_2O_3 et SiO_2 constantes, le remplacement de CaO par une quantité équivalente de MgO entraîne une augmentation de la teneur en K_2O observée à l'équilibre. Dans les liquides étudiés par Karsrud (1984), la quantité de Ca est toujours supérieure à celle de Al, la substitution Ca-Mg n'influe pas sur le rôle de compensateur de charge de l'ion Ca^{2+}.

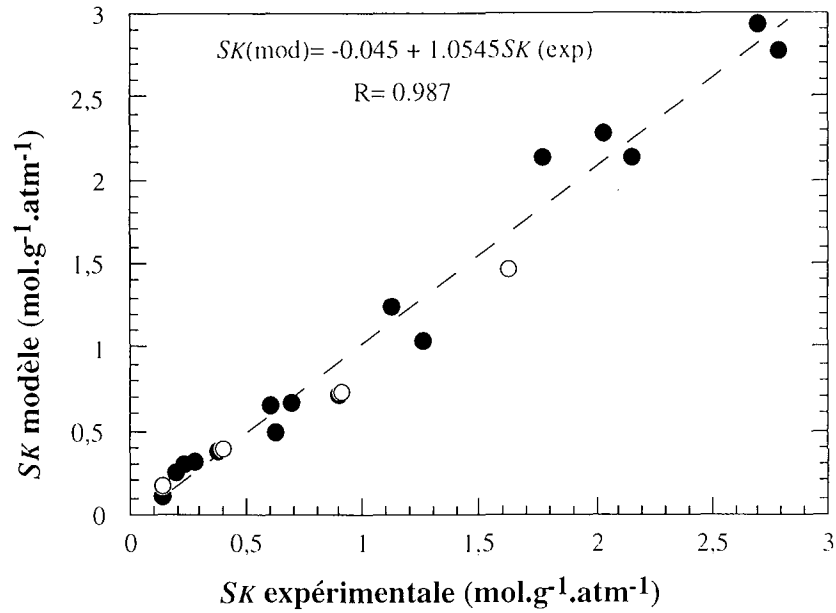

Figure IV.6 : Solubilité calculée d'après l'équation IV.21 en fonction des valeurs expérimentales. Les ronds blancs correspondent aux valeurs de solubilité du système CaO-MgO-SiO_2.

Dans le domaine de composition étudié (Tab.IV.7), il est donc possible de prédire la solubilité du potassium en fonction des rapports (Ca+Mg)/Si, Si/(Si+Al) et Ca/(Ca+Mg) du liquide silicaté à 1410 °C sous une PO_2 de $10^{-13.9}$ atm.

Tableau IV.7 : Domaine de compositions étudié, pour lequel l'équation IV.21 peut être appliquée.

Oxyde	Domaine de compositions
	(pds%)
SiO_2	45-60
Al_2O_3	0-15
CaO	30-45
MgO	0-15

Nous avons vu dans le chapitre III, que la loi de Henry ne pouvait être appliquée aux compositions CMAS10/5-4 et CMAS1. Afin de tester notre modèle de solubilité, nous l'avons donc appliqué à ces compositions ainsi qu'à la composition *CS* et à deux compositions analogues à celles de chondres de types I et II (Annexe III). Les rapports (Ca+Mg)/Si, Si/(Si+Al) et Ca/(Ca+Mg) ainsi que la solubilité calculée pour chacune de ces compositions sont reportés dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Application du modèle de solubilité à différentes compositions étudiées. (a) SK_{exp} déterminée à partir de la valeur obtenue sous PK inférieure à 4.10^{-4} atm, (b) SK_{exp} déterminée à partir des données d'une seule expérience présentée en annexe, (c) moyenne de SK_{exp} du liquide de référence et (d) en supposant que la loi de Henry est vérifiée pour le liquide CMAS10/5-4.

Composition	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	(Ca+Mg)/Si	Si/(Si+Al)	Ca/(Ca+Mg)	*SK* (exp.)	*SK* (mod.)
		(pds%)						($mol.g^{-1}.atm^{-1}$)	($mol.g^{-1}.atm^{-1}$)
CMAS10/5-4	9,95	5,05	55,56	29,13	0,83	0,90	0,68	1.77 (d)	1.40
CMAS1	11,23	14,53	57,76	14,48	0,56	0,77	0,48	5.98 (a)	5.71
Type II	5,70	13,57	69,95	8,79	0,26	0,81	0,53	4.37 (b)	11.86
Type I	5,63	24,19	47,20	20,61	0,65	0,62	0,72	2.97 (b)	3.48
CS	5,97	12,00	36,51	45,52	1,58	0,72	0,85	0.10 (c)	0.15

Les résultats obtenus indiquent que notre modèle prédit relativement bien la solubilité du potassium dans les liquides silicatés à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13.9}$ atm, à l'exception de la composition type II, pour laquelle la solubilité modélisée est beaucoup trop élevée. La composition de ce liquide est certainement trop éloignée de la gamme de composition étudiée : teneur en silice très élevée et teneur en CaO très faible. Il en est de même pour le liquide *CS*, la valeur de *SK* prédite est supérieure à la valeur mesurée. Pourtant, les quantités de K_2O mesurées dans ce liquide sont toujours inférieures à 1 pds% et dans ce cas, la loi de Henry est très certainement vérifiée. La teneur en SiO_2 de la composition *CS* est basse par rapport à celles pour lesquelles le modèle a été établi, ce qui peut expliquer la différence entre $SK_{mod.}$ et SK_{exp}. Pour le liquide CMAS10/5-4, nous avons déterminé une solubilité expérimentale en supposant que l'évolution de la teneur en K_2O du liquide en fonction de la *PK* suit une loi de Henry (Fig.III.10). La valeur de *SK* prédite par le modèle est plus faible que la valeur expérimentale. Compte tenu de la dispersion des données expérimentales obtenues sur le liquide CMAS10/5-4, ce résultat n'est pas aberrant.

En ce qui concerne le liquide CMAS1, une expérience a été réalisée sous une faible *PK* ($2,7.10^{-4}$ atm). Dans ce cas, la teneur en K_2O observée à l'équilibre est de 7,61 pds% et *SK* vaut 5,98 $mol.g^{-1}.atm^{-1}$ en bon accord avec le modèle. Les données obtenues sur le liquide CMAS1 sous des fortes *PK* montrent que la teneur en K_2O évolue linéairement en fonction de la *PK* selon une droite de pente très faible. Grâce à ces résultats, il nous est possible de voir à partir de quelle teneur en K_2O, le mélange ne peut plus être considéré comme idéal. En utilisant la valeur de solubilité calculée d'après le modèle, nous avons retracé l'évolution de la teneur en K_2O du liquide pour les faibles valeurs de *PK*. Nous avons déterminé l'équation de la droite $K_2O=a.PK+b$ obtenue pour les fortes valeurs de *PK*. L'intersection de ces deux droites permet de calculer la valeur de K_2O à partir de laquelle la loi de Henry n'est plus vérifiée. Cette valeur vaut 9,78 pds% et correspond à un rapport K/Al = 0,78. Ce rapport, proche de l'unité, nous ammène à penser que le facteur limitant la solubilité du potassium en présence d'alumine est lié à la compensation des déficits de charges des $[AlO_4]^{5-}$ par les cations K^+. Passé ce seuil, la plus faible dépendance de la

solubilité du potassium à la PK suggère que le liquide se comporte comme un liquide très dépolymérisé et que le potassium entre en compétition avec le réseau de cations modificateurs.

Nous disposons de peu de données sur les teneurs en K_2O observées à l'équilibre sous des conditions plus réductrices (PO_2 de $10^{-16.2}$ atm). Nous avons tout de même essayé de voir comment évolue SK en fonction de la PO_2. Pour cela, nous avons utilisé l'expérience réalisée sur le liquide de composition CMAS1 à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-16.2}$ atm et une PK de $1{,}02.10^{-3}$ atm (déterminée d'après le silicate de référence). La teneur en K_2O à l'équilibre est de 7,31 ± 0,12 pds%. La valeur de la solubilité est de 1,52 mol.g^{-1}.atm^{-1} alors qu'elle vaut 5,98 mol.g^{-1}.atm^{-1} sous PO_2 de $10^{-13.9}$ atm. Ces résultats suivent une relation de type :

$$SK = C_1 \cdot \left(P_{O_2}\right)^{0.20} \qquad \text{(Equation IV.22)}$$

C_1 est une constante qui est fonction de la composition du liquide.

La proportionnalité entre PK et PO_2 à la puissance 0,20, confirme que c'est bien la réaction IV.23 qui contrôle la solubilité du potassium dans les liquides silicatés.

$$K_2O(liquide) \Leftrightarrow K(g) + \frac{1}{4}O_2(g) \qquad \text{(Equation IV.23)}$$

Ces résultats demandent à être confirmés en réalisant d'autres expériences sous des PO_2 différentes. Ainsi, cela permettrait d'étendre la validité de notre modèle sous différentes conditions d'oxydoréduction.

Dans le chapitre qui va suivre, nous allons voir comment les résultats obtenus sur la cinétique de condensation et de volatilisation du potassium ainsi que sur la dépendance de la solubilité du potassium à la composition du liquide peuvent être appliqués à deux domaines de recherche totalement différents.

CHAPITRE V

APPLICATIONS

V. APPLICATIONS

Le protocole expérimental mis au point au cours de cette étude nous a permis d'apporter de nouvelles données sur le comportement des alcalins dans le système silicate liquide-gaz. Les résultats obtenus sur la cinétique de condensation de K(g) et la dépendance de la solubilité du potassium à la composition du liquide silicaté ont des conséquences importantes dans de nombreux domaines de recherche. Dans ce chapitre, nous présentons deux applications différentes de nos résultats, l'une en cosmochimie et l'autre, plus appliquée, en sidérurgie. Nous verrons que, dans ces deux cas, le partage des alcalins entre les liquides silicatés et la phase gazeuse est un facteur essentiel.

V.1. Application cosmochimique

L'étude des chondrites, et particulièrement celle des chondres qui les composent, apporte des indications sur l'histoire de la nébuleuse protosolaire en offrant la possibilité de comprendre les premiers stades de la formation de notre système planétaire (Brearley & Jones, 1998). Nous verrons que, de part leur texture et leur composition chimique, les chondres portent des enregistrements très précis de l'environnement pré-accrétionnel dans lequel ils se sont formés. L'étude du comportement des éléments volatils ou modérément volatils, tels que les alcalins, permet de mieux contraindre les processus de formation des chondres.

Nous avons choisi de faire un rappel sur les chondrites, les chondres et leur processus de formation avant de présenter nos conclusions dans ce domaine. Cette application a fait l'objet d'une publication soumise à la revue "Meteoritics and Planetary Sciences" en octobre 1999 et présentée dans ce chapitre.

V.1.1. Les chondrites

V.1.1.a. Définition

Les météorites sont classées en trois groupes, les météorites pierreuses, les sidérites (météorites de fer) et les mésosidérites. Les pierreuses représentent 92,8 % des météorites et sont divisées en 2 sous-groupes : les chondrites (85,7 %) et les achondrites (7,1 %). Les chondrites tirent leur nom des petits corps sphériques (0,5-1 mm de diamètre) de matériel silicaté pouvant

constituer jusqu'à 80% de leur matière : les chondres. Les chondrites, roches les plus primitives de notre système solaire, peuvent également contenir du métal et des sulfures ainsi que des inclusions réfractaires. Les chondres et les autres éléments sont englobés dans une matrice qui assure la cohésion de l'ensemble.

Les chondres sont des billes de silicates ferromagnésiens présentant une origine ignée. Ils sont composés majoritairement d'olivines et/ou de pyroxènes, d'une mésostase vitreuse et peuvent parfois contenir du fer métal. Certains chondres contiennent également des grains "relique" ou "dusty olivine" (Nagahara, 1981; Rambaldi, 1981; Jones, 1994). La forme et la texture des chondres, cristaux inclus dans une phase vitreuse, témoignent d'une formation à haute température, alors que la matrice des chondrites n'a jamais subi de phase de haute température. Les chondres semblent donc avoir été formés dans la nébuleuse protosolaire avant leur incorporation dans le corps-parent des météorites chondritiques.

Les inclusions réfractaires, les CAIs (Calcium-Aluminium rich Inclusions), sont surtout présentes dans les chondrites carbonées (Blander & Fuchs, 1975). Les CAIs sont constituées de minéraux crisallisant à haute température (melilite, spinelle...). Il est fort probable qu'elles se sont formées très tôt dans l'histoire du système solaire. Ces inclusions sont le résultat de séquence d'évaporation, de condensation et de fusion ayant eu lieu dans la nébuleuse et sont le siège d'anomalies isotopiques. Certaines chondrites contiennent du métal, alliages de fer et de nickel de différentes composition et structure, ainsi que des sulfures, comme la troilite.

Quant à la matrice, c'est un mélange de silicates, d'oxydes, de métal, de sulfures et de composés organiques représentant la fraction basse température du matériel de la nébuleuse. La matrice est composée de grains d'olivine et de pyroxène finement cristallisés.

V.1.1.b. Classification

Les chondrites présentent une large diversité de composition. Elles ont une composition chimique et des caractéristiques physiques directement issues de la nébuleuse à partir de laquelle elles se sont formées. Les chondrites les plus abondamment collectées (67% des météorites) sont appelées chondrites ordinaires (O). Les autres types de chondrites tirent leur nom du minéral dominant leur composition comme les chondrites à enstatite (E) (12,5 %), ou de leur teneur en certains éléments comme les chondrites carbonées (C) (5,7 %). Les chondrites carbonées ont des compositions proches de celle du soleil, particulièrement les CI (I pour Ivuna, Tanzanie), dont la composition est considérée comme étant la meilleure estimation de l'abondance des éléments dans le système solaire. La composition des chondrites est généralement normalisée à celle des CI, et notamment à la météorite d'Orgueil.

Les différents groupes de chondrites peuvent être ensuite sub-divisés en fonction de leur état d'oxydation. Un changement de l'état d'oxydation se traduit par une réaction entre le fer métal et l'oxygène. A l'intérieur d'un même groupe, les chondrites sont classées en fonction du rapport

Fe/FeO. Outre ces différences de composition chimique, les groupes de chondrites se distinguent également les uns des autres par leur composition isotopique en oxygène. Chaque groupe occupe une portion différente du diagramme $\delta^{17}O$ vs $\delta^{18}O$ (Clayton et *al.*, 1976). La mesure de la composition isotopique de l'oxygène dans une météorite chondritique permet de définir son appartenance à un certain groupe.

Les chondrites sont des roches complexes. Elles sont les témoins de séquences d'évènements qui les ont affectées pendant ou après leur formation. Les processus primaires tels que la condensation, la volatilisation ou l'oxydoréduction les affectent directement pendant leur formation dans la nébuleuse solaire. Mais la majorité des chondrites ont subi des processus d'altération secondaire, altération aqueuse ou métamorphisme, qui se sont déroulés dans leur corps-parent. Les chondrites ne présentant aucune trace d'altération secondaire sont les meilleurs indicateurs pour la compréhension des mécanismes prédatant l'accrétion.

V.1.1.c. Age des chondrites

L'âge de la roche totale des chondrites a été déterminé en utilisant la méthode Rb-Sr. Quel que soit le type de chondrite analysée, les données décrivent une isochrone d'âge 4,555 Ga (Minster et *al.*, 1982). Les CAIs, composées de minéraux de haute température comme la melilite ou le spinelle, se sont certainement formées au début de la séquence de condensation dans la nébuleuse primitive. La meilleure estimation de l'âge des inclusions réfractaires de la météorite d'Allende est de 4,559 ± 0,004 Ga, déterminé à l'aide de la méthode $^{207}Pb/^{206}Pb$ (Chen & Wasserburg, 1981). En utilisant la radioactivité éteinte de ^{26}Al, McPherson et *al.* (1995) ont trouvé un rapport initial $^{26}Al/^{27}Al$ de 5.10^{5} dans de nombreuses CAIs, alors que ce rapport est généralement inférieur à 1.10^{5} dans les chondres. Si cette différence est uniquement due à la décroissance de ^{26}Al, cela implique un laps de temps de 2 millions d'années entre la formation des CAIs et celle des chondres. Ces valeurs ont été confirmées par des analyses de ^{53}Mn et ^{129}I (Swindle et *al.*, 1996). De la même façon, les processus d'altération secondaire des astéroïdes, comme l'altération aqueuse et le métamorphisme, ont été datés respectivement, à environ 10 Ma (Swindle et *al.*, 1991) et 6 Ma après la formation des CAIs (Zinner & Göpel, 1992). Ces processus ont donc duré plusieurs dizaines de millions d'années (Swindle & Podosek, 1988; Göpel et *al.*, 1994). La figure V.1 représente l'échelle de temps de la formation des chondrites.

L'âge et la texture des chondres indiquent qu'ils se sont formés dans la nébuleuse avant leur accrétion dans le corps-parent des météorites chondritiques. Mais il est difficile de déterminer exactement à quel moment a eu lieu l'accrétion, c'est-à-dire pendant ou après la formation des chondres.

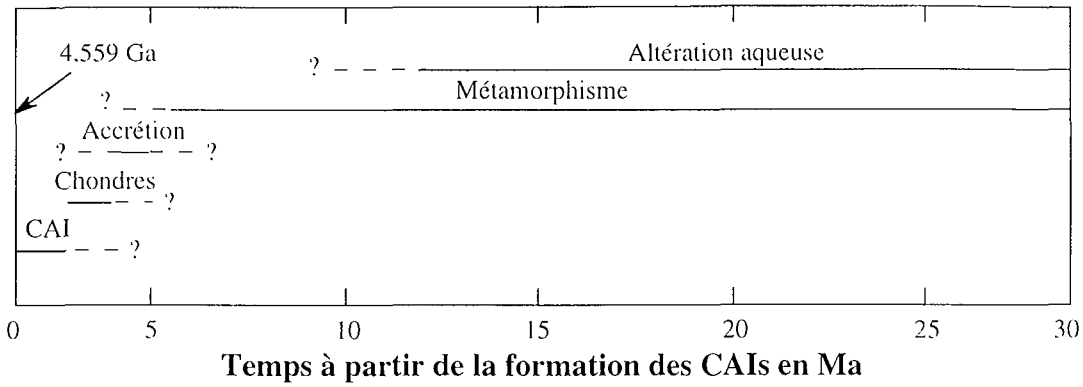

Figure V.1 : Echelle de temps de la formation des chondrites. Les temps sont référencés au début de la formation des CAIs, il y a 4,559 Ga. Les traits pointillés représentent les incertitudes (d'après Brearley & Jones, 1998).

V.1.2. Les chondres

Les processus de formation des chondres sont encore très mal compris. Les études géochimiques réalisées sur les chondres des chondrites primitives ont montré que les éléments volatils, et notamment les alcalins, apportent des contraintes importantes sur la nature de leur formation. La forme sphérique des chondres et leurs contours très nets laissent penser qu'ils ont été formés à partir de gouttes de liquide fondu (Sorby, 1877). Il existe deux types de modèles de formation qui diffèrent par l'environnement dans lequel les chondres ont été créés : soit un environnement planétaire (corps-parents de la taille du mètre ou plus), soit un environnement nébulaire (dans le système solaire au début de l'accrétion). Les modèles "nébulaires" sont eux-mêmes divisés en deux catégories. La première implique la condensation de liquide directement à partir de la phase gazeuse chaude de la nébuleuse (Wood, 1962; Blander & Katz, 1967; Blander, 1983). La seconde nécessite la re-fusion de matériaux solides (poussières nébulaires) au cours d'épisodes de chauffe temporaires (Wood, 1984).

Le modèle généralement accepté est celui de la formation des chondres dans une nébuleuse solaire riche en poussières prédatant ou datant de l'accrétion planétaire. Depuis la découverte de l'existence de grains-reliques dans les chondres (Nagahara, 1981; Rambaldi, 1981), les modèles de formation sont basés sur la fusion de matériaux préexistants. Les teneurs variables en certains éléments, notamment les alcalins, observées dans les chondres peuvent alors s'expliquer par l'existence de précurseurs multiples de compositions variables, ou par l'existence d'un précurseur unique ayant été soumis à des conditions très réductrices pendant la formation des chondres, ce qui aurait engendré la volatilisation de ces éléments.

V.1.2.a. Classifications des chondres

Les chondres présentent une large diversité de texture, de minéralogie et de composition chimique. Les différentes classifications des chondres sont basées essentiellement sur ces critères. Les principaux minéraux composant les chondres sont l'olivine et le pyroxène, auxquels s'ajoutent des oxydes ainsi que des métaux et des sulfures. La composition des olivines se situe dans la solution solide forstérite (Mg_2SiO_4) - fayalite (Fe_2SiO_4). Les pyroxènes se situent entre les pôles enstatite ($Mg_2Si_2O_6$) et ferrosilite ($Fe_2Si_2O_6$), et les pyroxénoides comme la wollastonite ($Ca_2Si_2O_6$). Le métal est sous forme d'alliages fer-nickel de compositions et structures cristallines variables. La plupart du temps, les sulfures sont essentiellement de la troilite (FeS), parfois avec Ca, Mn, Mg, Zn, Cr (McSween, 1999). Le matériel interstitiel, communément appelé mésostase, est généralement vitreux dans les chondrites non équilibrées. Le verre peut contenir des microcristaux de trempe, généralement des pyroxènes riches en calcium. Les mésostases des chondres sont composées essentiellement d'oxydes tels que SiO_2, Al_2O_3, CaO, Na_2O, K_2O et parfois FeO.

- *textures*

Les textures des chondres sont définies en fonction de la forme et de la nature des cristaux (olivine et orthopyroxène) et de leur taille. Les principaux types de chondres sont : les chondres porphyriques, les chondres barrés, les chondres radiés et les chondres granulaires (Fig.V.2). Ces différentes textures impliquent différents degrés de fusion et de refroidissement pendant la formation des chondres.

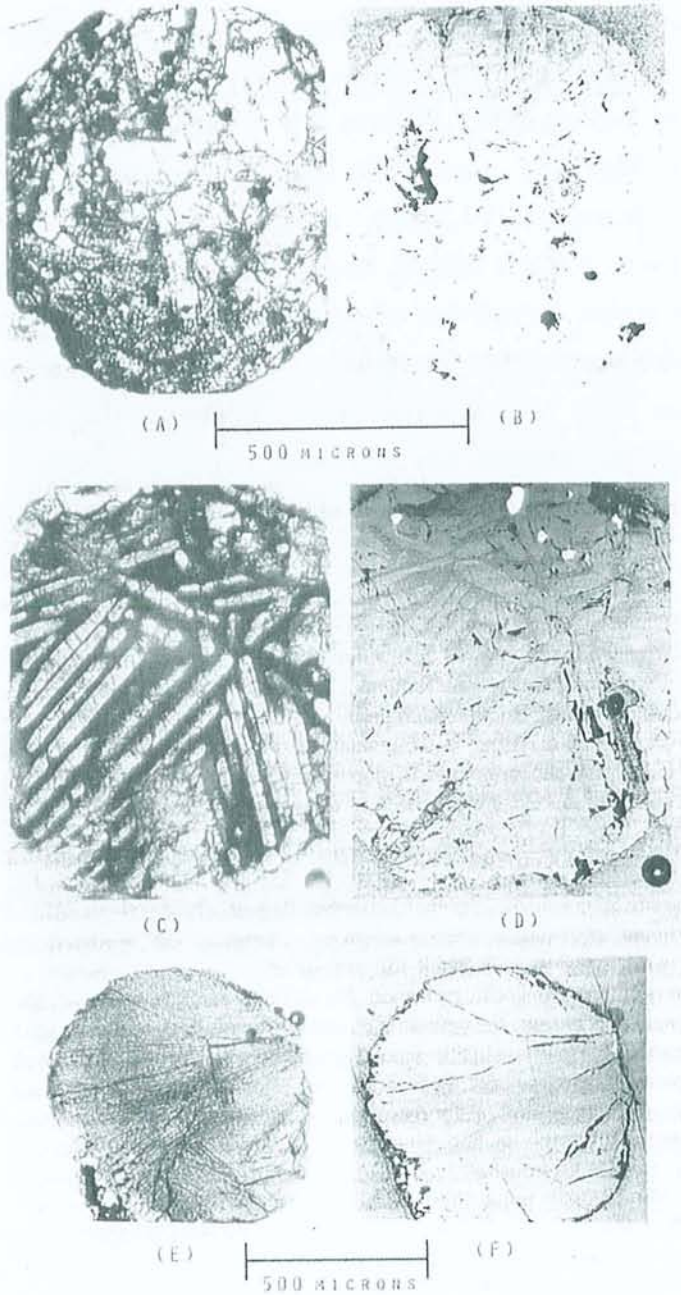

Figure V.2 : Chondres porphyrique, barré, radial px, granulaire (d'après Gooding & Keil, 1981).

- *compositions chimiques*

Deux grandes populations de chondres se distinguent : les chondres de type I contenant des silicates pauvres en FeO mais dans lesquels se trouvent parfois des billes de métal, et les chondres de type II contenant des silicates riches en FeO (McSween, 1977; Scott & Taylor, 1983). Chacun de ces deux groupes peut être subdivisé en fonction de la teneur en silice des chondres, c'est-à-dire en fonction de la proportion d'olivine et de pyroxène. Les chondres de type I peuvent être divisés en trois groupes (Jones & Scott, 1989; Jones, 1994) : les chondres de type IA riches en olivine, IB dans lesquels la proportion d'olivine est inférieure à 20 % et IAB dont la proportion d'olivine peut varier de 20 à 80 %. De façon générale, les rapports Fe/(Fe+Mg) sont plus élevés dans les chondres de type IB/AB que dans les chondres de type IA. De la même façon, les chondres Type II peuvent être classés en type IIA, IIB et IIAB (Jones, 1990, 1996).

Les figures V.3.a et b présentent les compositions globales des chondres de type I et de type II de la météorite de Semarkona considérée comme une des météorites les moins affectées par les processus d'altération secondaire (d'après Jones, 1994, 1996). Les abondances sont normalisées aux abondances des chondrites CI.

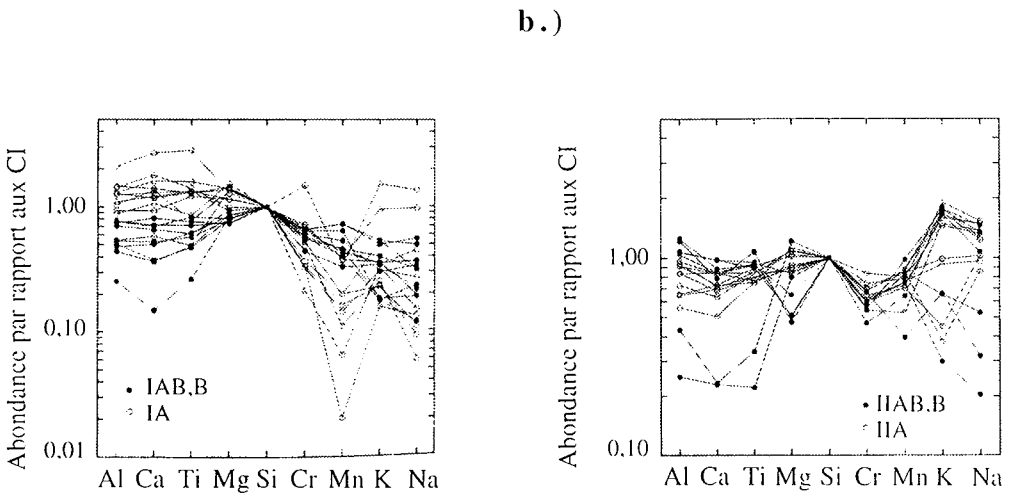

Figure V.3 : **a.)** Compositions globales de chondres de type IAB, IB et IA de la météorite de Semarkona en termes d'abondance relative à Si et CI, d'après Jones (1994) et **b.)** compositions globales de chondres de type IIAB, IIB et IIA de la météorite de Semarkona d'après Jones (1996).

Les chondres de type IAB/B sont appauvris en Al, Ca, Ti et Mg et enrichis en Mn par rapport aux chondres de type IA (Fig.V.3). Par contre, dans le cas des chondres riches en FeO (type II), il n'apparaît aucune relation évidente entre les différents groupes de chondres.

Le tableau V.1 présente les compositions moyennes des mésostases des chondres de type IA, IB, IAB, IIA et IIA/AB de la météorite de Semarkona (Jones & Scott, 1989; Jones, 1990,

1994, 1996). Les alcalins contenus dans les chondres sont principalement concentrés dans la mésostase. Les teneurs en sodium sont généralement plus élevées que les teneurs en potassium car le sodium a une plus grande abondance cosmique. De façon générale, les chondres de type I sont appauvris en éléments modérément volatils, Na et K. Mais les chondres de type II peuvent indifféremment être appauvris ou enrichis en ces éléments (Kurat et *al.*, 1983; Jones & Scott, 1989; Jones, 1990; Lu et *al.*, 1990). Cependant, les valeurs des écarts types sont élevées et les gammes de compositions des types I et II se recoupent.

Tableau V.1 : Moyenne des compositions des mésostases des chondres de type IA, IB, IAB, IIA et IIB de la météorite de Semarkona. Les valeurs en italique correspondent aux écarts types obtenus sur plusieurs chondres du même groupe (d'après les données de Jones & Scott, 1989; Jones, 1990, 1994, 1996).

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
					(pds%)					
Type IA	52,54	0,85	21,78	0,42	0,74	0,12	5,14	15,90	1,83	0,19
	7,94	*0,35*	*5,14*	*0,32*	*0,47*	*0,11*	*1,34*	*4,90*	*2,14*	*0,25*
Type IB	61,63	0,48	16,97	0,38	3,17	0,81	3,27	6,27	4,40	0,63
	4,67	*0,11*	*2,38*	*0,25*	*1,79*	*0,43*	*0,61*	*4,22*	*2,01*	*0,26*
Type IAB	59,18	0,51	18,05	0,29	2,95	0,69	3,35	8,50	4,70	0,34
	1,85	*0,03*	*1,61*	*0,09*	*0,70*	*0,20*	*0,29*	*1,99*	*1,44*	*0,12*
Type IIA	62,60	0,45	11,40	0,27	8,06	0,28	4,41	7,26	4,45	0,56
	1,63	*0,05*	*1,72*	*0,14*	*1,27*	*0,08*	*2,03*	*1,93*	*1,43*	*0,15*
Type IIA/AB	63,48	0,46	13,61	0,22	10,16	0,42	1,26	4,76	4,24	0,66
	3,79	*0,02*	*2,98*	*0,25*	*2,61*	*0,18*	*1,29*	*3,21*	*1,90*	*0,20*

De nombreuses études ont été menées de façon à expliquer l'appauvrissement en éléments volatils observé dans les chondres de type I. Certains auteurs ont montré qu'il est possible de dériver la composition des chondres de type I à partir des chondres de type II par réduction de fer et volatilisation de Si et Na (Jones, 1990; Lu et *al.*, 1990).

Cependant, il existe un autre modèle basé sur la teneur en éléments volatils des précurseurs des chondres. Dans ce cas, les teneurs en alcalins observées dans les chondres pourraient s'expliquer par l'existence de précurseurs multiples de compositions variables (Gooding et *al.*, 1980; Grossman, 1988; Jones & Scott, 1989; Hewins, 1991; Jones, 1994, 1996). Enfin, il est possible que les alcalins, notamment le sodium, se soient volatilisés pendant la formation des chondres et aient pu recondenser dans certains cas. S'il y a eu perte de volatils et réactions chimiques entre le chondre et le gaz de la nébuleuse, la composition des chondres aurait largement dérivé par rapport à celle des précurseurs (Larimer & Anders, 1967; Kurat et *al.*, 1983; Matsunami, 1993; Scott, 1994; Sears et *al.*, 1996).

V.1.2.b. Observations des chondres et résultats expérimentaux

L'observation et l'analyse des chondres imposent des contraintes sur leur processus de formation et permettent de rejeter ou de valider les différents modèles (Grossman, 1988; Boss, 1996). Les teneurs variables en éléments modérément volatils dans les différents types de chondres et la présence de grains d'olivine "reliques", observés dans certains d'entre eux (Nagahara, 1981; Rambaldi, 1981; Jones, 1994), ont des implications sur les processus de formation. Les grains-reliques sont, par définition, les seuls matériaux précurseurs à avoir survécu au dernier épisode de chauffe subi par les chondres (Greenwood & Hess, 1996). Leur présence est une indication sur la température maximale atteinte par l'intérieur des chondres et/ou sur la durée de l'épisode de chauffe (Greenwood & Hess, 1996; Hewins, 1998).

Une façon de déterminer les conditions de formation des chondres est d'essayer de reproduire en laboratoire leur texture et leur minéralogie. De nombreuses expériences réalisées ont été basées sur les propriétés des alcalins. Les résultats expérimentaux obtenus ont permis d'estimer les températures de formation, la durée de l'épisode de chauffe et les vitesses de refroidissement (Tsuchiyama et *al.*, 1981; Fujii & Miyamoto, 1983; Hewins, 1988; Hewins & Radomski, 1990; Hewins & Connolly, 1996; Yu et *al.*, 1996; Connolly et *al*, 1998).

L'observation des chondres et les données expérimentales indiquent que la majorité des chondres a été fondue au moins à 80% et que très peu de chondres ont été totalement fondus. Les chondres ont donc été chauffés à des températures proches de celle de leur liquidus, qui dépend de la composition chimique. Les températures estimées se situent entre 1550 et 1900°C (Jones, 1994; Hewins & Connolly, 1996; Jones, 1996). Les résultats expérimentaux indiquent que les vitesses de refroidissement des chondres sont comprises entre 10^2 et 10^3°C/h (Hewins, 1988; Lofgren, 1989; Radomsky & Hewins, 1990; Jones & Lofgren, 1993). Cependant, un ralentissement de la vitesse de refroidissement au cours de la formation des chondres n'est pas exclu, car il permettrait de reproduire les textures et les compositions des chondres tout en favorisant la rétention des éléments volatils (Yu et *al.*, 1998). Un épisode de chauffe intensif mais bref (*Flash Heating*), d'une durée d'une minute ou moins, suivi d'un refroidissement rapide au moins dans un premier temps, permet de préserver des teneurs significatives en éléments volatils dans la charge expérimentale (Yu et *al.*, 1998). Ces pics de température ne peuvent pas être très longs afin d'empêcher la dissolution des grains-reliques ainsi que la volatilisation des éléments volatils.

Le *Flash Heating* est universellement accepté, principalement à cause des hautes teneurs en éléments volatils observées dans les chondres de type II. Cependant, à l'heure actuelle, son existence est très discutée. Yu et *al.* (1995) ont montré que le noyau de grains d'olivines riches en Mg, dont la taille est comprise entre 20 et 80 µm, peut persister pendant deux heures à 1400°C. Il n'est donc pas exclu que les chondres aient pu être portés à haute température pendant plusieurs minutes voire plusieurs heures en préservant des grains-reliques (Hewins et *al.*, 1998). D'autre part, les compositions des chondres de type II (riches en volatils) sont impossibles à expliquer par une fusion dans une nébuleuse canonique (Hewins, 1998). Même avec un épisode de chauffe bref

et intense, les teneurs en alcalins peuvent être préservées uniquement sous de hautes pressions totales avec des pressions partielles d'oxygène et/ou d'alcalins élevées (Lewis et *al.*, 1993; Ebel & Grossman, 1998; Yu & Hewins, 1998).

IV.1.2.c. Formation des chondres dans une nébuleuse hétérogène ?

Une autre façon d'interpréter les variations de teneurs en alcalins dans les chondres est donc de considérer un enrichissement local de la phase gazeuse en certains de ces éléments. Une pression partielle d'alcalins régnant autour des chondres pendant leur formation pourrait augmenter ou maintenir les teneurs en ces éléments (Hewins, 1989; Lewis et *al.*, 1993; cette étude). Lewis et *al.*(1993) ont montré que la présence d'une vapeur riche en Na, de l'ordre de 10^{-6} atm, permet de maintenir ou d'augmenter la teneur en sodium des chondres. La pression partielle de Na utilisée par Lewis et *al.* (1993) est très élevée par rapport à celle prédite par les modèles canoniques de la nébuleuse (de l'ordre de 10^{-10} atm), mais cette valeur est plausible pour la formation des chondres dans un environnement riche en gaz et en poussière (Wood, 1988). Les alcalins, qui sont des éléments modérément volatils, vont être parmi les derniers à se condenser. Ils peuvent donc être légèrement plus concentrés dans les fines particules ou se trouver sous forme de fine pellicule sur des grains déjà condensés, ce qui favorise leur volatilisation. Pendant l'épisode de formation des chondres, les particules très fines ont pu être volatilisées et créer des pressions partielles d'alcalins suffisamment importantes pour minimiser la perte en alcalins des chondres (Lewis et *al.*, 1993). Comme les précurseurs ont été chauffés à différents degrés, en dégazant, ils ont pu former leur propre environnement local. Le degré selon lequel la pression partielle d'alcalins a été modifiée dépend de la durée et de l'intensité de l'épisode de chauffe, de la pression totale et du pourcentage d'alcalins volatilisés. La quantité d'espèces gazeuses alcalines peut donc varier très fortement d'une région de formation à une autre en fonction de la température de la nébuleuse et des variations de composition des précurseurs. Ebel & Grossman (1998) ont montré qu'un enrichissement local en poussières 500 fois supérieur à celui de la nébuleuse canonique, est nécessaire pour stabiliser Na aux teneurs observées dans les chondres.

L'analyse isotopique du potassium contenu dans les météorites chondritiques ne met en évidence aucun fractionnement isotopique notable (Humayun & Clayton, 1995; Yu et *al.*, 1998; Grossman, 1998). Or, les processus physiques entraînant un changement d'état, tels que l'évaporation et la condensation, engendrent des fractionnements isotopiques (Chap.III,§X) (Davis et *al.*, 1990). L'absence de fractionnement isotopique observé dans les météorites chondritiques peut trouver plusieurs explications : soit il n'y a pas eu de volatilisation des alcalins pendant la formation des chondres (Humayun & Clayton, 1995), soit cette évaporation a eu lieu sous des conditions autres que celle de la distillation de Rayleigh (Esat, 1996a, 1996b), soit K a été incorporé dans les chondres après leur formation (Grossman et *al.*, 1998; Yu et *al.*, 1998), soit la

condensation du potassium a eu lieu à l'équilibre avec le gaz de la nébuleuse pendant la formation des chondres (cette étude, §.III.1.3).

V.1.3. Condensation du potassium pendant la formation des chondres

L'interprétation de nos résultats est présentée sous forme d'un article soumis à la revue "Meteoritics and Planetary Sciences".

Résumé en français

Les chondres, principaux composants des météorites chondritiques, semblent avoir été formés par fusion de matériaux précurseurs dans la nébuleuse solaire avant ou pendant l'accrétion. L'épisode de chauffe, bref mais intense, est communément appelé *Flash Heating*. Les résultats expérimentaux obtenus jusqu'à présent, montrent que dans une nébuleuse canonique, *le Flash Heating* permet de reproduire les teneurs élevées en éléments modérément volatils observées dans les chondres (Tsuchiyama et *al.*, 1981; Hewins & Connolly, 1996; Yu et al., 1998). Cependant, quelques incohérences persistent en ce qui concerne les éléments alcalins. La volatilisation du potassium à partir d'un liquide silicaté entraîne, en effet, une forte augmentation de $\delta^{41}K$ dans le liquide résiduel (Yu et *al.*, 1998). Or ce fractionnement n'est pas observé dans les météorites chondritiques (Humayun & Clayton, 1995; Grossman et *al.*, 1998; Yu et *al.*, 1998). Nous avons développé un protocole expérimental permettant d'étudier, à haute température, la cinétique de condensation du potassium dans un liquide silicaté sous des pressions partielles de potassium et d'oxygène contrôlées. Les résultats obtenus montrent que l'incorporation du potassium à partir de la phase gazeuse permet d'expliquer les teneurs en alcalins des chondres ainsi que leurs signatures isotopiques en $\delta^{41}K$. Nous suggérons que les chondres se soient formés dans des environnements nébulaires non canoniques et que le scénario du *Flash Heating* n'est pas nécessaire à la formation des chondres.

Experimental constraints on alkali condensation in chondrule formation

(P.Georges, G. Libourel & E. Deloule)

INTRODUCTION

Geochemical studies conducted on chondrules of primitive chondrites have shown that volatile or moderately volatile elements, including alkalis, can provide some of the best constraints on the nature of the chondrule formation processes and of chondrule precursors (Hewins & Radomski, 1990; Connolly Jr et *al*, 1998; Hewins & Connolly Jr, 1996; Tsuchiyama et *al*., 1981; Yu et *al*., 1996). Mainly due to the high volatility of alkalis at high temperature and low oxygen fugacity, it is hitherto accepted that chondrules are formed by brief melting events (flash heating) of solid mineral precursors in the early solar nebula (Grossman, 1988; Hewins, 1988; Hewins & Radomski, 1990; Boss, 1996; Wasson, 1996; Wood, 1996; Connolly Jr. et *al*., 1998). Although flash heating (Hewins & Connolly Jr, 1996) and transient heating, volatile-loss experiments from melt (Tsuchiyama et *al*., 1981; Yu et *al*., 1996) can reasonably reproduce the high contents of moderately volatile elements in chondrules under canonical nebular conditions, several inconsistencies still remain with regard to alkalis in chondrules. For instance, evaporative loss of potassium from melt droplets would produce strong increases in $\delta^{41}K$ in residual melts by Rayleigh distillation even at modest levels of evaporation (Yu et *al*., 1998), which are *not* observed in chondrules (Humayun & Clayton, 1995; Grossman et *al*., 1998; Alexander & Grossman, 2000). Despite the high volatility of alkalis at conditions appropriate for chondrule formation (Tsuchiyama et *al*., 1981, Tissandier et *al*, 1998), such a scenario does not take into account the effect of partial pressure of alkalis in the surrounding nebular gas, which may drastically affect the rate of volatilization and condensation of alkalis in molten chondrules (Hewins, 1989; Lewis et *al*. 1993), and thus, our interpretation of chondrule forming events, i.e. nature of chondrule precursors, heating time at peak temperature, and heating-cooling conditions. Although an alkali-rich vapor is often invoked during chondrule formation events, its effect has not been well documented (Lewis et *al*., 1993). Therefore, to quantify how an alkali-rich vapor might affect alkali behaviour in chondrules, a new experimental setup was designed to expose silicate melt samples to a controlled alkali partial pressure at high temperature under a fixed oxygen fugacity.

EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Experimental strategy

The first kind of experiments involving alkali vapor was undertaken by Lewis et *al.* (1993) to investigate the effect of Na vapor on the Na content of a basaltic melt. Using a NaCl source, they showed that silicate melts may indeed retain or even gain Na depending on the magnitude of the Na partial pressure in the furnace, and by analogy, that alkali condensation from the nebular gas may well explain the alkali concentration observed in chondrules. To better constrain such alkali gas-melt exchange, we set up a new high temperature experimental design able to control both the alkali partial pressure and the oxygen fugacity surrounding the melt samples. We also strove to build a device equiped with a multi-quench facility to estimate independently the kinetics of alkali volatilization, retention or condensation in the melt. In these experiments, K was prefered to Na because of the possibility of using the K isotopic composition as a tracer. A mixture of potassium carbonate and graphite was used as a K-gas source.

Experimental device

The experiments were performed at one atmosphere total pressure in the thermal gradient of a 1800°C closed vertical furnace hosting an alumina muffle tube with a 4.2 cm inside diameter (GERO HTVR 70-250). This furnace was modified to host the K-rich vapor experiments (Fig.1) and is equiped with a controlled gas flow of CO and CO_2 gases. A source of potassium gas is suspended in a platinum crucible in the cold zone of the furnace (800-1100°C) above the hot spot, where synthetic glass samples are independently suspended on an alumina rod using the classical platinum wire-loop technique (Donaldson & Gibb, 1979). Temperatures are measured with PtRh10-Pt thermocouples, calibrated against the melting temperature of silver, gold and paladium, at the sample and the potassium source locations.

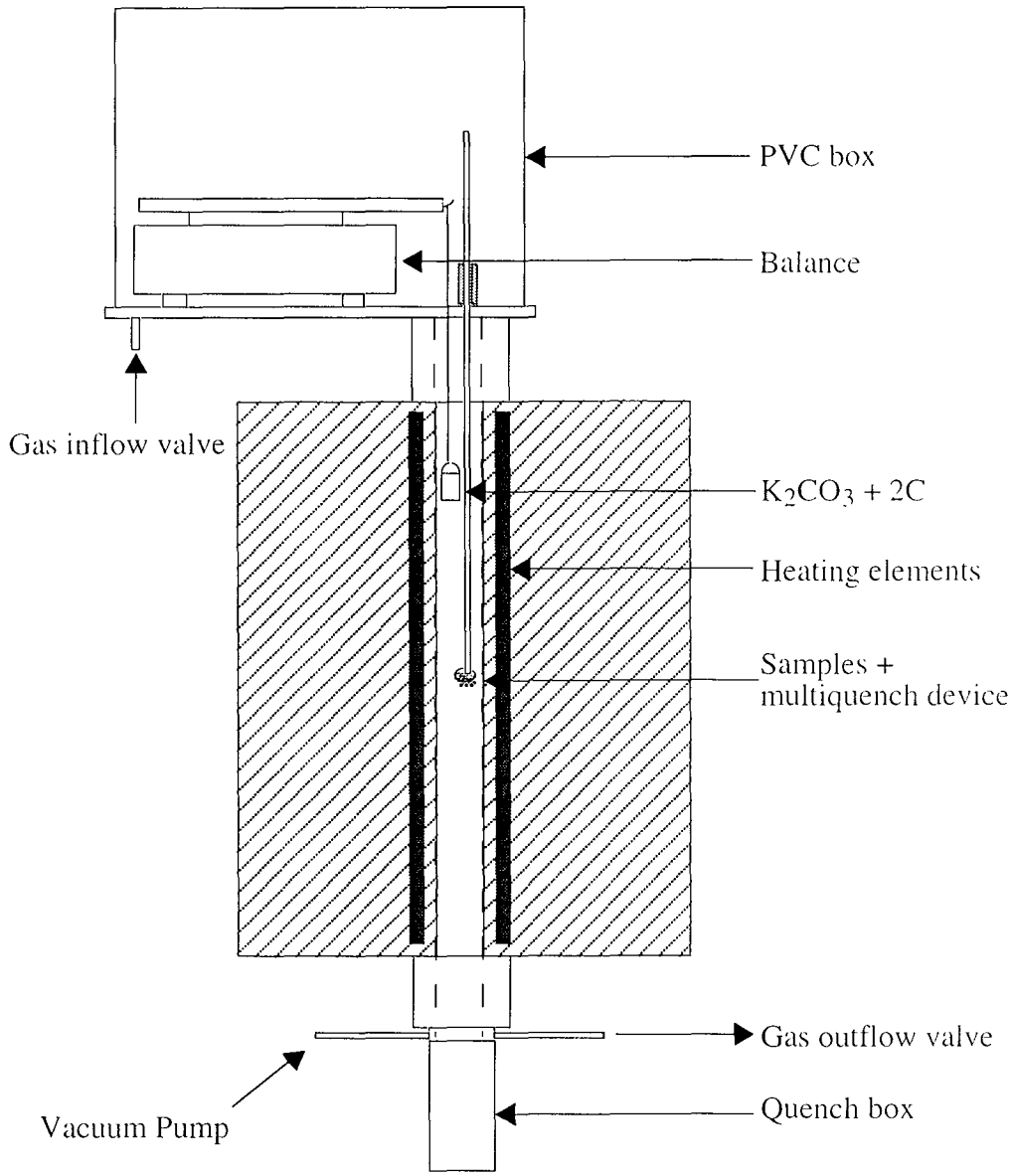

Figure 1: Schematic of experimental design.

In this device, the potassium source is a mixture of K_2CO_3 and C, in the proportion of 1 to 2. Thermogravimetric calibration of the source from 800 up to 1100°C, and examination of the residual species (Georges, 2000) show that the mixture reacts to produce K(g) and CO(g) species (Wood *et al.*, 1985) according to the reaction:

$$K_2CO_{3\,(s)} + 2\,C_{(s)} = 2\,K_{(g)} + 3\,CO_{(g)} \qquad (1)$$

The K partial pressure is i) monitored by thermogravimetric measurements during the experiments, because the amount of K vaporized is directly related to mass loss of the source (Steiler, 1976; Crespin & Steiler, 1977) and ii) ajusted by changing the temperature of the source

(1010 to 1060°C), i.e. by moving the source in the thermal gradient of the furnace. For all these experiments, the glass samples were run at a unique temperature of 1410°C. About 1 gram of the K_2CO_3 + 2C mixture is loaded in the platinum crucible which is suspended on a standard balance (SARTORIUS®, LP220s). Glass samples and potassium source are introduced in a cold furnace (500 and 200 °C respectively). To prevent CO(g) escape in the laboratory, the balance is placed above the furnace in a closed epoxy box with a volume of ca. 30 liters (Fig.1). At the beginning of each experiment, the air contained in the system is pumped to 10^{-3} torr before flowing the CO-CO_2 gas mixture. Preliminary calibration experiments of our device have shown that K partial pressures do not depend on the gas flow at rates of between 1.8 to 18 liters per hour (l/h) (Georges, 2000). Therefore a constant flow rate of 18 l/h has been used for all the experiments in order to lower as much as possible the contribution of the source to the oxygen fugacity (PO_2) of the furnace atmosphere (see eq. 1). When the total pressure equals 1 atm, the temperature of the furnace is then increased to the dwell temperature at a rate close to 45 °C/mn. After 20 minutes, the crucible reaches 800°C and the decomposition of the mixture K_2CO_3 and graphite begins. Ten minutes later, temperatures at the source and the samples levels become constant (~1000°C and 1410°C, respectively) and the mass-loss remains constant during the experiment. The multiquench system permits drop-quenching of five samples in the furnace atmosphere, at different times during the same experiment.

For this study, the starting samples are glasses belonging to either the CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (CMAS) or CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-K_2O (CMASK) systems (Table 1) corresponding to beads of about 20 mg and 2 to 3 mm in diameter. After each experiment, the quenched charges was polished, examined optically, and analyzed on CAMECA SX50 electron microprobe. K-feldspar (for Si and K), albite (for Al), olivine (for Mg) and wollastonite (for Ca) were used as standards. An accelerating potential of 15 kV, a beam current of 10 nA and a counting time of 20 s were employed. Data were reduced by the ZAF method. A 10 µm-defocalized beam were used to minimize loss of K by volatilisation during analyses. 10 analyses were performed on each sample from core to rim to check the homogeneity of the glass.

Table 1: Starting glass compositions in wt%.

	SiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	CaO (wt%)	MgO (wt%)	K_2O (wt%)
CMAS	57.6	15.1	15.3	12	
CMASK	44.2	14.9	12.6	10.2	18.1

Control of potassium partial pressure

According to reaction (1), potassium carbonate and graphite react to produce K(g) and CO(g) species. During the reaction, the mass loss is thus related to gas masses, mK and mCO, by:

$$\Delta m = mK + mCO = 2.074\ mK$$

with the potassium partial pressure defined by:

$$P_K = \frac{nK}{ng} \times Pt \qquad (2)$$

where Pt = 1 atm, nK and ng represent the number of moles of K evaporated from the K-source, and the total number of moles of gas flowing through the furnace, respectively. The K-source is an open system with a constant gas flow. By partial differentiation of equation 2 and assuming the steady state ($\partial PK/\partial t=0$), we obtain :

$$P_K = \frac{\partial nK/\partial t}{\partial ng/\partial t} \times Pt \qquad (3)$$

Assuming gases behave as ideal gases, $\partial ng/\partial t$ can be related to the gas flow rate of CO-CO_2:

$$\frac{\partial ng}{\partial t} = \frac{Pt}{RT} \times \frac{\partial Vg}{\partial t} = \frac{Pt \times Qg}{RT} \qquad (4)$$

whereQg, R and T represent the gas flow rate (l/h), the gas constant and the source temperature (K) respectively, and Pt = 1 atm. The mole number of K produced by the source as a function of time, $\partial nK/\partial t$, could be related to the mass loss by:

$$\frac{\partial nK}{\partial t} = \frac{1}{MK} \times \frac{\partial mK}{\partial t} = \frac{0.482}{MK} \times \frac{\Delta m}{dt} = 1.2 \times 10^{-2} \times \frac{\Delta m}{dt} \qquad (5)$$

where MK is the molar mass of K.

Combining equations (4) and (5) in (3) relates the K partial pressure of the source to the mass loss according to :

$$PK_{source} = 9.84 \times 10^{-7} \times \frac{T}{Qg} \times \frac{\Delta m}{dt} \qquad (6)$$

To define the K partial pressure at the sample level during the experiments, which corresponds to the real PK imposed by the source in the furnace ($PK_{furnace}$), the diffusion of K in the whole volume of the experimental device and the K lost by condensation on the cold walls have to be taken in

account. In the furnace, the variation of the amount of K (nK) which remains in gaseous form as a function of time could be described by the difference of the amount of K produced and the amount of K lost :

$$\frac{dnK}{dt} = \left[1.2 \times 10^{-2} \times \frac{\Delta m}{dt}\right] - \left[\frac{nK}{ng} \times f\right] \qquad (7)$$

where $(nK/ng) \times f$ represents the number of moles of K lost both by recondensation in the cold zones of the device and in the gas outlet of the furnace. This K lost is assumed to be proportional to the K partial pressure. Integration of equation 7 gives:

$$ln\left(1.2 \times 10^{-2} \times \frac{\Delta m}{dt} - \frac{nK}{ng} \times f\right) = C_1 - \frac{f}{ng} \times t \qquad (8)$$

Since at t=0, nK=0, the constante $C_1 = ln[1.2 \times 10^{-2} \times (\Delta m/dt)]$, we can write :

$$\frac{nK}{ng} = \frac{1.2 \times 10^{-2} \times \frac{\Delta m}{dt}}{f} \times \left(1 - exp\left(-\frac{f}{ng} \times t\right)\right) \qquad (9)$$

Using equation 2 and knowing the total pressure in the furnace (Pt=1 atm), the K partial pressure at the sample level, $PK_{furnace}$, can be therefore evaluated :

$$PK_{furnace} = \frac{1.2 \times 10^{-2} \times \frac{\Delta m}{dt}}{f} \times \left(1 - exp\left(-\frac{f}{ng} \times t\right)\right) \qquad (10)$$

This equation clearly indicates that the K partial pressure at the sample level is less than the one imposed by the source itself, and increases progressively at the beginning of a run. When the system reaches a steady state, the K partial pressure at the sample level approaches a value given by :

$$PK_{furnace} = \frac{1}{f} \times 9.84 \times 10^{-7} \times \frac{T}{Qg} \times \left(\frac{\Delta m}{dt}\right) \qquad (11)$$

For this work, the value of $PK_{furnace}$ were calibrated independently by performing experiments using a silicate melt (table 1) of known PK - aK_2O relationships (Steiler, 1976; Crespin and Steiler, 1977). Indeed, if equilibrium between the reference melt and the gas is described by equation (12), the PK at the sample level can be determined from the equilibrium constant, the PO_2 and the activity of K_2O in this reference melt.

$$K_2O(melt) = 2K(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad (12)$$

These calibration experiments reveal that, in our device, the P_K at the sample level (eq. 11) corresponds to around 3 % ($f \approx 30$) of the P_K imposed by the source (eq. 6). This value of 3% is in agreement with the ratio between the furnace volume (muffle tube : ~1 liter) and the total volume of the experimental system (~30 liters). The outset of a condensation run (t=0) was taken when the K source starts to evaporate, i.e. when the source reaches a temperature of 800 °C.

Potassium isotopes measurements

To further document the condensation process in silicate melt, K isotopic measurements were carried out on several glass samples (including those presented in Figure 2a) using a Cameca IMS 1270 ion microprobe. The measurements were performed using an O^- primary beam and positive secondary ions at a mass resolution of 5000, to resolve isobaric interferences, such as $^{23}Na^{16}O$, $^{25}Mg^{16}O$ and ^{40}CaH. Instrumental mass fractionation was determined by analyzing a CMASK synthetic glass (Tissandier et *al.*, 1998) and a terrestrial natural volcanic glass (macusanite, Deloule et *al.*, 1995). The K isotopic composition is expressed in $\delta^{41}K$ notation (in ‰), corresponding to :

$$\delta^{41}K = \left(\frac{R_{sample}}{R_{std}} - 1 \right) \times 1000$$

where $R=^{41}K/^{39}K$.

RESULTS

Kinetic of potassium condensation

Synthetic glasses belonging to the system $CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ with or without K_2O were used as starting materials, and held above their liquidus temperatures at 1410°C. Experiments were conducted at fixed oxygen partial pressure ($P_{O2}=1.3\times10^{-14}$ atm corresponding to a mixture of 99.8% CO-0.2% CO_2) under different K partial pressures ranging from 7.4×10^{-4} to 9.7×10^{-4} atm (Table 2). The samples were quenched at different times in the ambient furnace atmosphere. For the K-free CMAS starting composition, results show that K_2O content of the melt increases rapidly with the exposure time (run 1, Table 2), and reached steady state at a value of 11.3 wt% after ca. 30 minutes (Figure 2a). It is worth noting that, with short run times, K content of the glass is highly variable and decreases from rim to core, whereas, at saturation, the K content is homogeneous with no diffusion profile (run 1, Table 2). Longer run times (run 2, Table 2)

reproduce the same amount of K_2O dissolved in the melt, and suggests that, for the imposed conditions, gas/melt equilibrium is reached in less than 30 minutes. According to Amatatsu et *al.* (1985), kinetic of K condensation in a silicate melt can be described by the equation :

$$(K_2O)_t = (K_2O)_{eq} \times (1 - exp(-K't)) \qquad (13)$$

where $(K_2O)_{eq}$ corresponds to the K_2O content in the melt at steady state, $(K_2O)_t$, to the K_2O content in the melt at the time t and K' is the condensation constant. For our K-free CMAS composition (Table 2) and PK ranging from 7.4×10^{-4} to 9.7×10^{-4} atm, K' does not depend on the PK (Georges, 2000) and is equal to 6.65×10^{-2} min^{-1}. It is of note that the equilibration time for this melt composition has to be considered as a maximum value since the time needed to stabilize a constant PK in the furnace is not taken into account. This time, estimated at 10 min., corresponds to the increase of the temperature of the source from 800°C to the dwell temperature of the source. Accordingly, condensation time must be slightly overestimated and the value of K' underestimated by up to 20%.

Table 2: Run conditions, mean K_2O contents (in wt%)and mean $\delta^{41}K$ (in ‰ notation) of glass samples, together with their standard deviations. All experiments were performed at T =1410°C and $PO2 = 1.3\times10^{-14}$ atm under different K partial pressures with a gas flow rate of 300 cc/min. See text for explanations.

Run	Composition	PK (atm)	Time (min)	K_2O (wt%)	$\delta^{41}K$ (‰)
1	CMAS	$7.4*10^{-4}$	1.58	3.65±1.47	-13.00±4.53
			35.63	10.35±0.18	-8.88±0.61
			64.68	11.21±0.11	-6.70±0.14
			86.72	11.36±0.35	-6.90±0.28
			124.77	11.13±0.30	-6.00±0.40
2	CMAS	$7.9*10^{-4}$	123.2	11.46±0.09	
			164.25	11.58±0.2	
3	CMAS	$6.6*10^{-4}$	138.65	10.88±0.11	
			175.65	11.00±0.12	
			222.7	10.91±0.12	
4	CMAS	$9.7*10^{-4}$	104.51	12.23±0.09	
			150.58	12.44±0.17	
5	CMAS	$8.6*10^{-4}$	117.88	11.70±0.08	
			178.95	11.96±0.19	
	CMASK	$8.6*10^{-4}$	117.88	10.98±0.12	
			178.95	11.05±0.11	

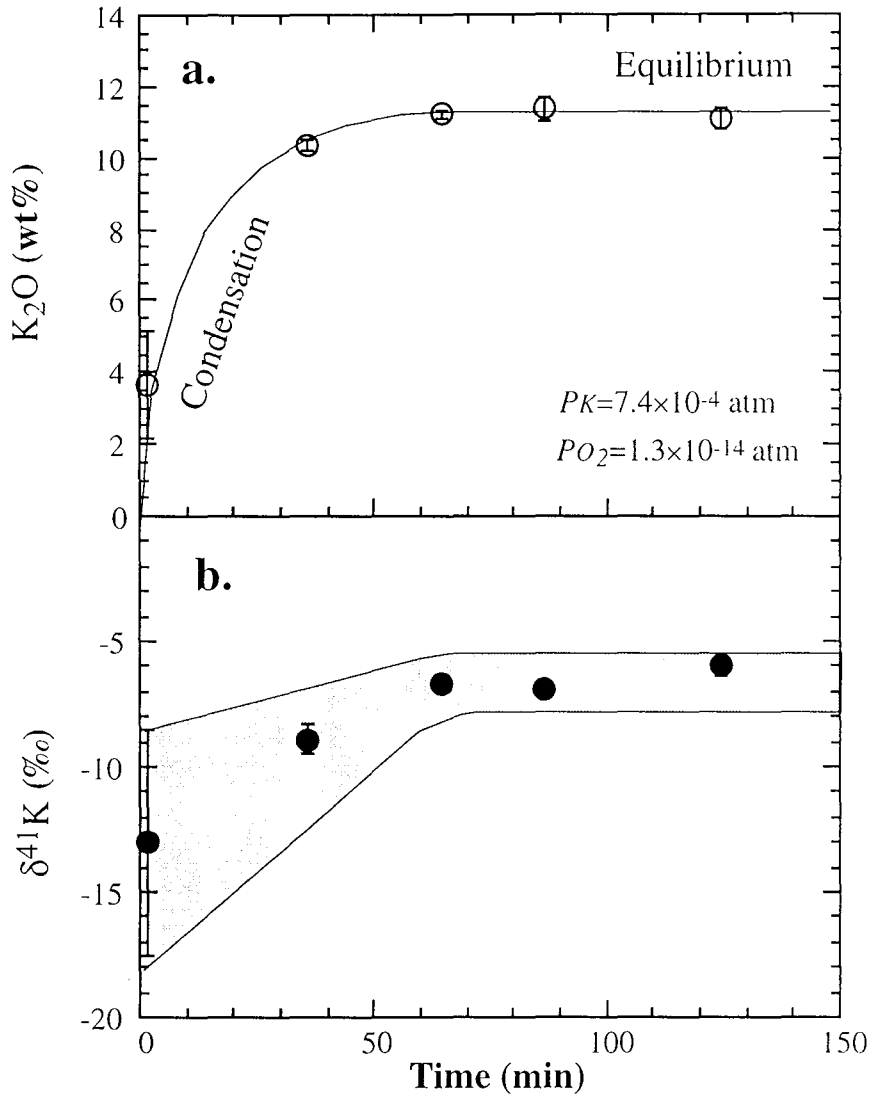

Figure 2: **a)** Mean K_2O (wt%) contents vs time, for glass samples of run 1 (Table 2). Error bars indicate minimum and maximum values of 10 electron microprobe analyses (for long duration experiments, error bars are less than the size of the symbols). **b)** Mean $\delta^{41}K$ (‰) isotopic composition vs time diagram for the same glasses. Error bars indicate minimum and maximum values of 3 to 5 ion probe analyses.

Potassium melt saturation

Experiments (runs 2, 3 and 4, Table 2) clearly establish that, at equilibrium, the K_2O concentration of the melt is positively correlated with the imposed potassium partial pressure. To check the efficiency of our device in controlling the K partial pressure at the sample level, a reversal experiment was carried out by running the K-free composition described above and the same base composition containing 18 wt% of K_2O at the same time (run 5, Table 2). After 120 minutes under a $P_K = 8.6 \times 10^{-4}$ atm, the K_2O contents of the two different glasses level off at almost an identical

value between 11 and 12 wt%. Despite the small discrepancy in K_2O content (run 5, Table 2), which is very likely due to small differences in the starting compositions, these data suggest that the K-source controls, at fixed PO_2 and temperature, the K_2O solubility in the melt phase, according to the reaction (12).

Potassium isotopic composition.

Isotopic measurements indicate that mean $\delta^{41}K$ of each sample increases markedly with the exposure time and then, levels off and reaches a near constant value for longer durations (Table 2, Figure 2b). Samples are isotopically heterogeneous for short duration runs with $\delta^{41}K$ decreasing from rim to core, but become more homogeneous as the run duration increases. All the condensation experiments we performed are characterized by similar isotopic evolution curves. The observed variations in $\delta^{41}K$ (Figure 2b) for short run times can be related to the Rayleigh-type mass fractionation of K in the source because the K gas evaporated from the source follows the same evolution as the source itself, with an offset equal to the kinetic mass fractionation factor (Humayun & Clayton, 1995). After K saturation of the melt, $\delta^{41}K$ remains constant in the melt, suggesting that isotopic exchange between gas and melt is inefficient at the time scale of our experiment (few hours). Most importantly, during the condensation process, the K isotopic composition of the melt remains in isotopic equilibrium with the gas.

DISCUSSION

Results obtained with our new experimental design allow to constrain thermodynamic properties of complex K-bearing silicate melts and kinetics of potassium condensation. The data suggest that K condensation processes may be fast enough to insure potassium saturation in the melt in less than a few tens of minutes and, that high potassium solubility can be reached at steady state (e.g. 12 wt% K_2O). These results can be used to obtain information on chondrule formation processes in the early solar nebula.

Potassium contents measured in mesostasis of chondrules of unequilibrated chondrites rarely exceed the weight percent level, ranging, for instance, from 0.01 to 0.93 wt% K_2O for type I and 0.31 to 0.84 wt% K_2O for type II chondrules of the 3.0 Semarkona Unequilibrated Ordinary Chondrites (Jones and Scott, 1989; Jones, 1994; Jones, 1996). Since only a few seconds to a few minutes are needed in our experiments to reach these representative values, K-entering from the gas phase is thus a plausible mechanism to reproduce, at time scales relevant to chondrule

formation (seconds to minutes), both the K_2O contents of chondrule mesostasis and the occurrence of inward alkali zonation observed in some chondrules (e.g. Matsunami et *al.*, 1993). However, if chondrules have remained at high temperature for longer durations, our experiments show that equilibrium will be reached in less than a few tens of minutes, and that the K contents of a given type of chondrules will depend directly on both the P_{O2} and P_K of the surrounding nebular gas (see eq. 12).

In addition, isotopic compositions analysed in sample quenched at different time during the same experiment and constant $\delta^{41}K$ isotopic composition observed in chondrules (Yu et *al.*, 1998; Humayun and Clayton, 1995; Grossman et *al.*, 1998; Alexander and Grossman, 2000) strongly suggest that K condensation occurs in equilibrium with the nebular gas, and that condensation processes overwhelmingly dominates evaporation during chondrule formation heating events.

In the light of these results, the K partial pressure required to match the K_2O contents observed in type I and type II chondrules of Semarkona can be calculated. From equation (12), the potassium activity coefficient (γK_2O_{melt}) of the CMAS melt can be expressed:

$$\gamma_{KO_{0.5}}^{melt} = \frac{(P_K)\cdot(P_{O_2})^{1/4}}{e^{\left(-\frac{\Delta G_{(12)}}{RT}\right)}\cdot x_{KO_{0.5}}^{melt}} \qquad (14)$$

Using the imposed conditions (T, P_{O2}, P_K) of run 1, a free energy $\Delta G_{eq12\,(1683K)} = 63188$ J.mol^{-1} (from the thermodynamic data bank: Thermodata) and because $K_2O(l) = KO_{0.5}(l)$, the K_2O activity coefficient could be determined :

$$a_{K_2O}^{melt} = \left(a_{KO_{0.5}}^{melt}\right)^2 = \left(\gamma_{KO_{0.5}}^{melt}\cdot x_{KO_{0.5}}^{melt}\right)^2 \qquad (15)$$

In this case: $\gamma_{K_2O}^{CMAS} = 7.5\times10^{-11}$

It is of note that, even if our data set doesn't strickly verify an Henrian behavior, we used for this calculation a K_2O solubility obeying to an Henry's law. Indeed, this assumption may result in an underestimation of K_2O solubility in the melt and, a higher K_2O solubility will only slightly decrease the P_K needed at equilibrium with chondrules during their formation processes. According to this assumption, the K partial pressure during chondrule formation can be estimated in the range of 10^{-5} up to 10^{-4} for a total pressure of one atmosphere (Figure 3).

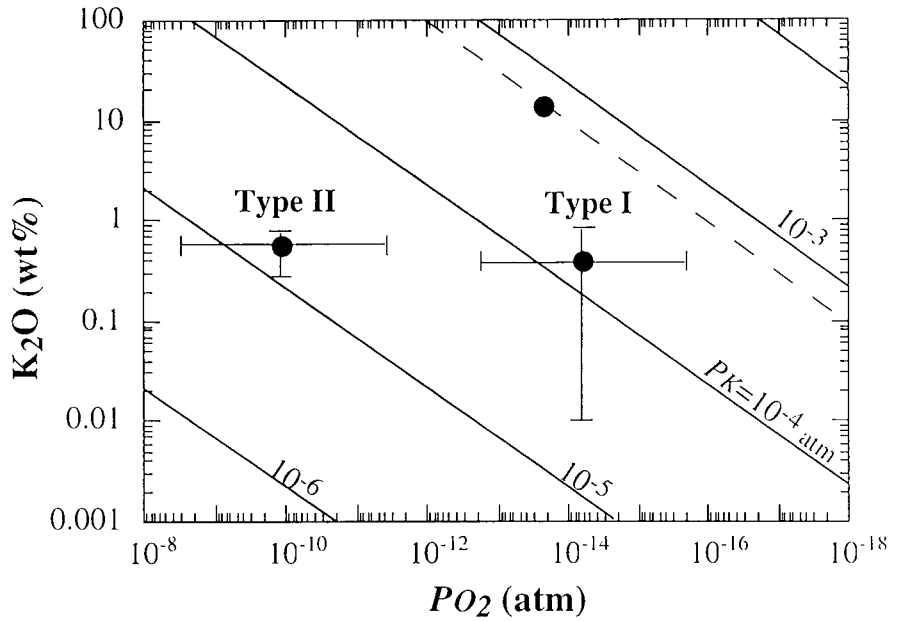

Figure 3: Cross plot showing the calculated K_2O contents (wt%) of the CMAS melt (run 3, Table 2) at equilibrium (1 atm total pressure) as function of oxygen (*PO2*) and potassium (*PK*) partial pressures (diagonal lines) of the gas phase. These data are compared to the compositional range of type I and type II chondrules of Semarkona (Jones & Scott, 1989; Jones, 1994; Jones, 1996) and their estimated oxygen partial pressure range of formation (Sears, 1995).

Assuming a total pressure of 10^{-3} atm (Larimer, 1967) in the nebula and that *PK* is proportional to the total pressure, these data give an estimate of potassium pressures in the range of 10^{-7}-10^{-8} atm for nebular conditions, in excess by a factor of 10^2 - 10^3 of the canonical value of 10^{-10} atm (Anders and Grevesse, 1989). If true and if K content in chondrule mesostasis is only due to potassium entering from the nebular gas, this suggests that only non-canonical values of potassium partial pressure may be responsible for the heterogeneity of K distribution in chondrules.

In this eventuality, the variable K_2O contents measured in chondrules hint at the existence of variable *PK* and/or *PO2* in the solar nebula during chondrule formation. This variation could be local and associated with heating events. In this case, *PK* may result from evaporation of fine dust particles (Ebel and Grossman, 1998; Hewins et *al.*, 1998) in environments having different dust/gas ratios, while the constant $\delta^{41}K$ isotopic composition observed in chondrules implies the total volatilization of the dust to cancel out the mass fractionation effect. On the other hand, if chondrules formed in an heterogeneous solar nebula, K_2O contents give a record of the local *PK* and *PO2*, since condensation processes are fast enough, relative to the chondrule formation events, to record the surrounding gas composition. If K, and by analogy Na, enter the chondrule from the gas phase, we suggest that brief heating events at peak temperature (flash heating) are no longer a

prerequisite to explain chondrule formation and that caution needs to be taken in deciphering the nature of chondrule precursors from bulk chondrule compositions.

Acknowledgements– The authors would like particularly to thank A. Rouillier for his pertinent advice and his assistance to perfect the new experimental design presented in this paper. We would also like to acknowledge M. Chaussidon and M. Toplis for many useful discussions, and R. Podor and S. Barda for technical assistance with electron microprobe. Electron microprobe analyses were carried out at the Service d'Analyses of the Université Henri Poincaré, Nancy. We also thank G. Lofgren and A. Tsuchiyama for their very thorough and helpful reviews which helped improve the clarity of the manuscript. This work was partly supported by funding from the "Programme National de Planétologie" (G.L). CRPG contribution n°1465.

REFERENCES

ALEXANDER C.M.O'D. and GROSSMAN J.N. (2000) The K isotopes in Semarkona Chondrules. *Lunar Planet. Sci.* **31**, CD-ROM.

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

ANDERS E. and GREVESSE N. (1989) Abundance of the elements: meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 197-214

BOSS A. P. (1996) A concise guide to chondrule formation models. In *Chondrules and the protoplanetary disk* (eds. Hewins, R.H., Jones, R.H. & Scott, E.R.D.), pp. 257-263. Cambridge Univ. Press.

CRESPIN P. and STEILER J. M. (1977) Influence du zinc et des métaux alcalins sur la marche du haut-fourneau. *IRSID*. 7210-AA/3/305.

CONNOLLY H. C. JR, JONES B. D. and HEWINS R. H. (1998) The flash melting of chondrules: An experimental investigation into the melting history and physical nature of chondrule precursors. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2725-2735

DONALDSON C. H. and GIBB F. G. F. (1979) Changes in sample composition during experiments using the "wire-loop" technique. *Mineralogical Magazine* **43**, 115-119

EBEL D. S. and GROSSMAN L. (1998) Effect of dust enrichment on solid and liquid compositions en equilibrium with cosmic gases. *Lunar Planet. Sci.* **29**, CD-ROM.

EBEL D. S. and GROSSMAN L. (2000) Condensation in dust-enriched systems. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**, 339-366.

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

GROSSMAN, J. N. (1988) Formation of chondrules. In *Meteorites and the early solar system* (eds. Kerridge, J.F. & Matthews, M.S.), pp. 680-696. Univ.of Arizona, Tucson.

GROSSMAN J. N., ALEXANDER C. M. O'D., WANG J., ZANDA B., BOUROT-DENISE M., HEWINS R. H. and YU Y. (1998) The lack of potassium isotopic fractionation in Bishunpur chondrules (abstract). *Meteorit. Planet. Sci.* **33 (Suppl.)**, A64-A65.

HEWINS, R. H. (1988) Experimental studies of chondrules. In *Meteorites and the early solar system* (eds. Kerridge, J.F. & Matthews, M.S.), Univ. of Arizona Press, Tucson.

HEWINS R. H. and RADOMSKI P. M. (1990) Temperature conditions for chondrules formation. *Meteoritics* **25**, 309-318

HEWINS R. H. and CONNOLLY JR H.C. (1996) Peak temperature of flash-melted chondrules. In *Chondrules and the Protoplanetary Disk* (eds. Hewins, R.H., Jones, R.H. & Scott, E.R.D.), pp. 197-204. Cambridge Univ. Press.

HEWINS R. H., ZANDA B., YU Y. and BOUROT-DENISE M. (1998) Toward a new model for chondrules. *Paul Pellas Symposium* , 31-34.

HUMAYUN M. and CLAYTON R. N. (1995) Potassium isotope cosmochemistry: genetic implications of volatile element depletion. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2131-2148

JONES R. H. and SCOTT E. R. D. (1989) Petrology and thermal history of type IA chondrules in the Semarkona (LL3.0) chondrite. *Lunar Planet. Sci. proc.* **19**, 523-536.

JONES R. H. (1994) Petrology of FeO-poor, porphyritic pyroxene chondrules in the Semarkona chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 5325-5340

JONES R. H. (1996) FeO-rich, porphyritic pyroxene chondrules in unequilibrated ordinary chondrites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **60**, 315-3138

LARIMER J. W. (1967) Chemical fractionation in meteorites-I. Condensation of the elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 1215-1238

LEWIS R. D., LOFGREN G., FRANZEN H. and WINDOM K. E. (1993) The effect of Na vapor on the Na content of chondrules. *Meteoritics* **28**, 622-628

MATSUNAMI S. (1993) Thermoluminescence and compositional zoning in the mesostasis of a Semarkona group A1 chondrule and new insights into the chondrule-forming process.*Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2101-2110

SEARS D. W. G. (1995) Open-system behavior during chondrules formation. In *Chondrules and the protoplanetary disk* (eds. Hewins, R.H., Jones, R.H. & Scott, E.R.D.), pp. 221-232. Cambridge Univ. Press.

STEILER J. M. (1976) Etude thermodynamique des laitiers du système K_2O-SiO_2 *IRSID.* PCM.76-RP.110.

TISSANDIER L., LIBOUREL G., TOPLIS M. J. and CHAUSSIDON M. (1998) Alkali volatilization at high temperature in silicate melts. *Meteorit. Planet. Sci.* **33 (Suppl.)**, A154-A155.

TSUCHIYAMA A., NAGAHARA H. and KUSHIRO I. (1981) Volatilisation of sodium from silicate melt spheres and its application to the formation of chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 1357-1367

WASSON J. T. (1996) Chondrules formation : energetics and lenght scales. In *Chondrules and the Protoplanetary disk* (eds. Hewins, R.H., Jones, R.H. & Scott, E.R.D.). pp. 45-54. Cambridge Univ. Press.

WOOD B.J., BRITTAIN R.D. and LAU K.H. A study of the role of alkali metal salts as char gasification catalysts by knudsen cell mass spectrometry. *Carbon* **23**, 73-77.

WOOD J. A. (1996) Unresolved issues in the formation of chondrules and chondrites. In *Chondrules and the Protoplanetary Disk* (eds. Hewins, R.H., Jones, R.H. & Scott, E.R.D.). pp. 55-69. Cambridge Univ. Press.

YU Y., HEWINS R. H. and ZANDA B. (1998) Sodium and sulfur in chondrules: heating time and cooling curves. In *Chondrules and the protoplanetary disk* (eds. Hewins, R.H., Jones, R.H. & Scott, E.R.D.), pp. 213-220. Cambridge Univ. Press.

YU, Y. et *al.* (1998) Mass fractionation of K isotopes in chondrule evaporation experiments. *Lunar Planet. Sci. proc.* **29**, CD-ROM

V.1.4. Conclusions

Cette étude a permis de montrer que la vitesse de condensation du potassium est rapide et que l'équilibre chimique entre le liquide silicaté et la phase gazeuse est atteint en moins d'une heure. Cependant, dans le système expérimental développé, l'établissement de la pression partielle de potassium n'est pas instantané. Si c'était le cas, l'équilibre pourrait être atteint encore plus rapidement, en quelques minutes ou moins.

D'autre part, la diffusion des alcalins dans les liquides silicatés peut freiner la condensation de ces éléments et faire apparaître des zonations chimiques. Or, certains chondres présentent des enrichissements en alcalins en bordure. Ces profils étaient jusqu'à présent interprétés par une volatilisation des alcalins suivie d'une recondensation par rétro-diffusion dans les chondres (Ikeda & Kimura, 1985; Dehart et *al.*, 1988; Matsunami, 1993). Mais, au vu de nos résultats, il est probable que ces chondres n'ont pas été exposés suffisamment longtemps à des pressions partielles d'oxygène et d'alcalins pour permettre l'homogénéisation des teneurs en alcalins. Dans ce cas, le processus de diffusion aurait freiné la condensation.

Au cours de la condensation, la composition isotopique du potassium suit celle de la phase gazeuse jusqu'à ce que l'échange isotopique entre le gaz et le liquide devienne moins important. Or, une phase gazeuse isotopiquement homogène pourrait effacer toute trace de fractionnement isotopique lors de la condensation. Cela permettrait d'expliquer l'absence de fractionnement observé dans les chondres (Humayun & Clayton, 1995; Grossman et *al*, 1998; Yu et *al.*, 1998). Il est donc fort probable que le potassium observé dans les chondres se soit condensé à partir de la phase gazeuse, après ou pendant la formation de ces derniers. A l'heure actuelle, on tend de plus en plus à expliquer la formation des chondres dans un système ouvert et à s'intéresser aux processus de fractionnement liés à la condensation et aux réactions entre solide et phase gazeuse (Nagahara & Ozawa, 2000; Tissandier et *al.*, 2000).

Les différentes teneurs en alcalins observées dans les chondres de type I et II peuvent s'expliquer par des différences de $P_{alcalins}$ et PO_2 dans la nébuleuse primitive. Les résultats de cette étude ont permis de montrer que les teneurs en K_2O observées à l'équilibre dans les liquides silicatés sont fortement dépendantes de ces deux paramètres. Cependant, nous avons également mis en évidence la très forte dépendance de la solubilité du potassium à la composition du liquide silicaté et notamment à sa teneur en silice. Les valeurs du rapport molaire Ca/Si des mésostases de différents types de chondres de la météorite de Semarkona présentés dans le tableau V.1 ont été calculés (Tab.V.3).

Tableau V.2 : Teneurs en K_2O observées dans les mésostases des chondres de type IA, IB, IAB, IIA et IIB de la météorite de Semarkona en fonction de leur rapport molaire Ca/Si d'après les données de Jones & Scott, 1989; Jones, 1990, 1994, 1996). La valeur de NBO/T a été également calculée (Annexe 1).

	Ca/Si	NBO/T	K_2O (pds%)
Type IA	0,32	0,35	0,19 (0,25)
Type IB	0,11	0,18	0,63 (0,26)
Type IAB	0,15	0,22	0,34 (0,12)
Type IIA	0,12	0,45	0,56 (0,15)
Type IIA/AB	0,08	0,25	0,66 (0,20)

Que ce soit dans les chondres de type I ou II, la teneur en K_2O observée est d'autant plus forte que le liquide est polymérisé et riche en silice (rapport Ca/Si faible). Il est donc envisageable que deux chondres exposés aux mêmes conditions de PO_2 et de PK puissent avoir des teneurs en K_2O différentes selon leur composition chimique, expliquant ainsi les variations naturelles observées. Ces premiers résultats démontrent l'importance des interactions gaz-solide au sein de la nébuleuse primitive et leur possible implication dans les fractionnements chimiques des objets primitifs (CAI, chondres) du système solaire.

V.2. Application à l'extraction des alcalins par les laitiers de hauts fourneaux

Depuis longtemps, la responsabilité des alcalins dans les dommages subis par les réfractaires dans les étalages et les bas de cuve de hauts fourneaux a été reconnue. Les premières observations ont été faites à partir de prélèvements de gaz par des sondes verticales et horizontales, révélant la présence de cyanure de potassium. Plus récemment, des informations plus complètes ont pû être obtenues à la suite de prélèvements de poussières ainsi que par les études réalisées après les extinctions de hauts fourneaux (Crespin & Steiler, 1977).

Dans cette partie, nous rappelons le principe de fonctionnement d'un haut fourneau et nous présentons le problème de la recirculation des alcalins avant de présenter les implications de notre étude sur les conditions favorisant l'élimination des alcalins.

V.2.1. Le fonctionnement du haut fourneau

V.2.1.a. Les matières premières

Les minerais sont des oxydes de fer associés à une gangue formée d'oxyde de calcium, d'aluminium, de silicium et de magnésium. Ces minerais subissent des traitements mécaniques (concassage, broyage,...), éventuellement un enrichissement magnétique par flottation et des traitements thermiques qui permettent l'agglomération des fines particules. Le coke métallurgique s'obtient par chauffage à 1100°C de charbon à l'abri de l'air afin d'obtenir un produit relativement pur (peu de soufre).

V.2.1.b. Le principe du haut fourneau

Le haut fourneau est un four à cuve (Fig.V.4), à marche continue dont les parois réfractaires sont doublées extérieurement d'un blindage en tôle soudée refroidi par des boites à circulation d'eau ou par ruisselement. La réduction des oxydes de fer en fonte et la transformation de la gangue en laitier s'effectuent en plusieurs stades.
Entre 300 et 400°C, c'est la réaction suivante qui joue :

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2 \qquad \text{(Equation V.1)}$$

Puis à plus haute températures, ce sont les réactions (V.2) et (V.3) qui entrent en jeu :

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2 \qquad \text{(Equation V.2)}$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2 \qquad \text{(Equation V.3)}$$

L'élévation de température est obtenue par combustion du coke à l'aide d'air chaud insufflé à la base du haut fourneau par les tuyères. C'est le monoxyde de carbone (CO), obtenu par la réduction de CO_2 formé (réaction V.4), qui va réduire les oxydes de fer en fonte.

$$CO_2 + C = CO \qquad \text{(Equation V.4)}$$

L'ajout de fondants dans le haut fourneau permet de transformer la gangue en laitier (silico-aluminates de calcium). En jouant judicieusement sur la composition de ces laitiers, les sidérurgistes épurent ainsi au maximum la fonte, notamment en soufre. La ségrégation de la fonte et du laitier s'effectue par gravité. Le laitier surnageant la fonte, ils sont écoulés périodiquement par deux orifices distincts.

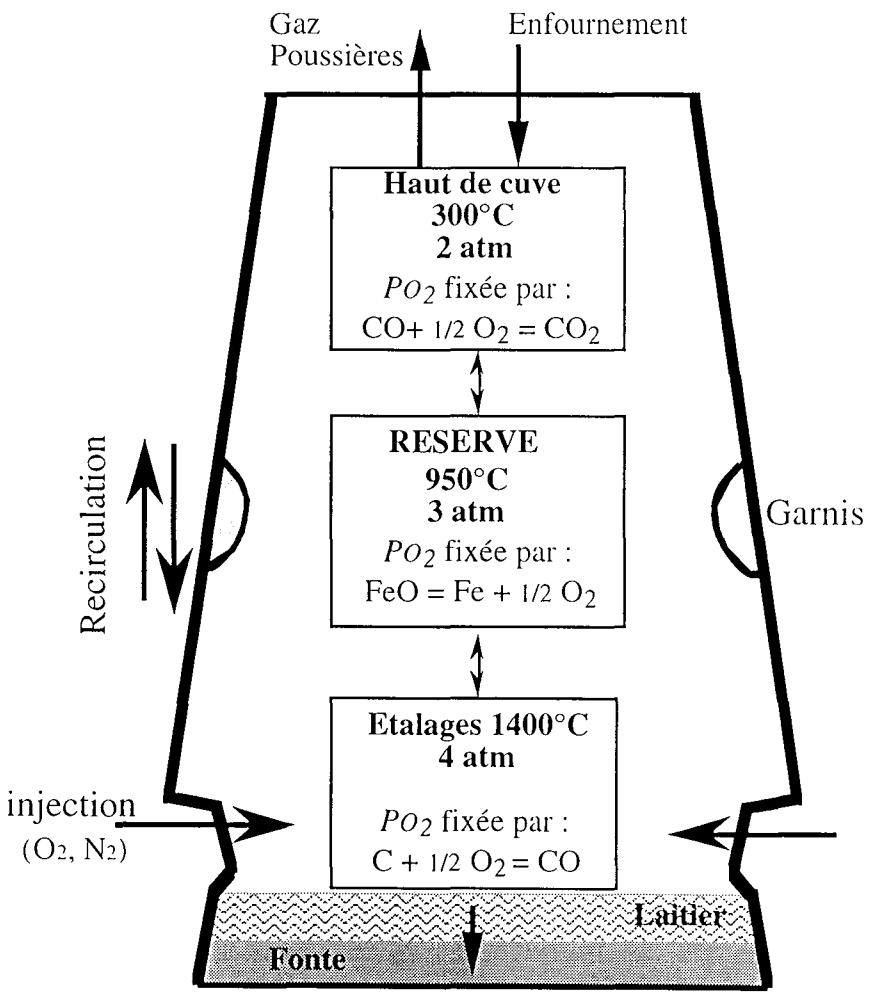

Figure V.4 : Schéma d'un haut fourneau

Il y a dans le haut fourneau un double déplacement à contre-courant : le mélange solide de minerai, fondants et coke introduit par le gueulard qui descend, et les gaz injectés à la base du haut fourneau qui remontent et entraînent avec eux les espèces volatilisées et les poussières. Après environ 12 heures de transit, la réduction des oxydes de fer en fonte et la transformation de la gangue en laitier sont effectives.

V.2.2. Les alcalins

Diverses observations montrent l'existence d'une concentration élevée en alcalins dans certaines zones du haut fourneau. L'analyse de poussières prélevées a montré qu'elles étaient essentiellement composées de potassium, le sodium ne représentant qu'environ un cinquième du total. Les résultats des extinctions de hauts fourneaux indiquent que la répartition des alcalins est fonction des isothermes et de la forme de la zone de fusion, donc de la distribution de gaz dans le four (Crespin & Steiler, 1977).

V.2.2.a. La recirculation des alcalins

Les alcalins entrent dans le haut fourneau sous forme de silicates ou aluminosilicates contenus dans la charge ferrifère et les cendres du coke. La charge, enfournée par le haut, va descendre progressivement dans le haut-fourneau et être soumise à des températures de plus en plus élevées. Les alcalins restent stables jusqu'à l'apparition de phase liquide. Vers 1300°C, ils sont incorporés dans le laitier. Les conditions de température et de PO_2 très réductrices sont alors favorables à leur réduction en Me(g) (Me=Na ou K) (Crespin & Steiler, 1977). Le gaz entrant dans le haut fourneau devrait réduire la totalité des alcalins contenus dans le laitier. Si le temps de contact entre les deux phases (laitier + gaz) était suffisamment long, aucune quantité notable d'alcalins ne devrait être observée dans le laitier coulé, ce qui n'est pas le cas.

Les vapeurs alcalines sont entrainées par le mouvement ascendant des gaz vers des zones plus oxydantes et de plus basses températures. Les alcalins recondensent alors sous forme de carbonate, soit sur la charge ou les parois réfractaires, soit sur les poussières qui les entraînent vers le gueulard. Le carbonate de potassium déposé sur les parois froides du haut fourneau va s'accumuler jusqu'à former des croûtes (garnis) nuisant à la bonne circulation des gaz (Fig.V.4). Le carbonate condensé sur la charge, descend avec elle vers des zones plus chaudes et plus réductrices où il va se réduire en K(g). Les espèces alcalines gazeuses vont à nouveau être entraînées et subir un nouveau cycle d'oxydo-réduction. Ce phénomène est communément appelé la recirculation des alcalins. Le cycle est alimenté en permanence par les silicates ou aluminosilicates de la charge.

Les alcalins, bien qu'en faible teneur à l'entrée du haut fourneau, peuvent donc exercer une influence considérable sur son fonctionnement, surtout s'ils viennent à interférer avec les diverses réactions qui s'y produisent : gazéification du coke et réduction des oxydes de fer à haute température.

- Entrées d'alcalins

Les entrées d'alcalins (Na_2O et K_2O) sont généralement comprises entre 2 et 6 kg par tonne de fonte et sont apportés par les combustibles (1,5 à 2 kg/tonne de fonte du au coke), les matières ferrifères (teneur variable selon le minerai) et les fondants ou autre produit de récupération ou de recyclage interne à l'usine. Ainsi, même avec un minerai totalement dépourvu d'alcalin, il est difficile d'espérer diminuer les entrées au dessous d'un niveau limite de l'ordre de 2,5 kg/tonne de fonte. Une grande partie des matières premières et des produits de recyclage est généralement agglomérée avant l'enfournement du haut fourneau. Cette opération peut permettre une élimination partielle des alcalins par formation de composés volatils aux températures considérées.

- Evacuation des alcalins

L'élimination des alcalins a lieu par le gueulard, sous forme de poussières, et par le laitier. La répartition quantitative des alcalins éliminés, entre le laitier et les poussières du gueulard, varie d'un haut-fourneau à l'autre. Toutefois, le laitier contribue majoritairement à l'évacuation des alcalins : généralement plus de 90% du total des sorties. Et dans ce cas, il les élimine simultanément du circuit haut fourneau-agglomération.

Pour des conditions de marche d'un haut fourneau données, la grandeur déterminant la solubilité maximale de l'oxyde alcalin dans le laitier est son activité thermodynamique. Plus cette activité est faible, plus l'oxyde est stable à l'état dissous et ainsi meilleure est l'évacuation par le laitier. Les sondages et les analyses de garnis mettent en évidence des teneurs en sodium plus faibles que celles de potassium, à la fois dans les matières solides et les gaz. C'est pourquoi les efforts de compréhension du comportement des alcalins se focalisent uniquement sur le potassium.

En régime permanent, le cycle de recirculation se stabilise à un niveau qui permet au laitier d'évacuer une quantité d'alcalins équivalente à celle introduite. Toutefois, il apparaît un seuil de saturation du laitier en alcalins. Lorsque celui-ci n'est plus en mesure d'évacuer la totalité des alcalins enfournés, il entre en phase d'accumulation entraînant une augmentation de la masse circulante d'alcalins.

VI.2.2.b. Influence de la composition du laitier

Il est difficile de diminuer les entrées alcalines dans les hauts fourneaux à cause de la quantité d'alcalins contenus dans le coke. De plus, les conditions de température et de pression partielle d'oxygène à l'intérieur d'un haut fourneau sont fixées par les réactions de réduction de l'oxyde de fer, présentées dans les paragraphes précédents. La seule variable possible de ce système est la composition chimique du laitier et la capacité de ce dernier à retenir les alcalins. De nombreuses études ont donc été menées visant à déterminer la composition de laitier la plus favorable à la rétention des alcalins (Crespin & Steiler, 1977; Karsrud, 1984; Amatatsu et *al.*, 1985; Terry & Asjadi, 1994).

La composition des laitiers est définie par les teneurs en ses constituants majeurs, c'est-à dire les oxydes CaO, SiO_2, Al_2O_3 et MgO. Un terme couramment employé pour définir la composition d'un laitier est son indice de basicité : le rapport (CaO+MgO)/SiO_2. Nous avons reporté dans le tableau IV.X des exemples de composition de laitiers de hauts fourneaux (d'après Slag Atlas, 1995).

Tableau IV.3 : Exemple de composition moyenne de laitiers de hauts fourneaux (d'après Slag Atlas, 1995)

MgO	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_{total} (pds%)	Mn_{total}	TiO_2	S_{total}	P_{total}	T (°C)
9,5	8,5	41,0	36,0	0,3	0,4	1,2	1,5	0,10	1400/1450
9,5	10,5	40,0	37,0	0,2	0,3	1,0	1,5	0,01	1450/1500
13,5	8,0	35,5	38,5	0,2	0,2	0,9	1,5	0,01	1500

Il est désormais bien connu que les laitiers acides sont plus aptes à piéger le potassium (Crespin & Steiler, 1977; Karsrud, 1984; Terry & Asjadi, 1994). D'ailleurs, au cours de cette étude, nous avons montré que la solubilité du potassium dans un liquide silicaté est d'autant plus forte que celui-ci est riche en silice. D'autre part, nous avons vu que l'augmentation de la quantité de cations modificateurs de réseau diminue la solubilité du potassium dans un liquide. Par contre, à basicité constante (rapport (CaO+MgO)/SiO_2), une augmentation de la teneur en MgO de 0 à 11 pds% entraîne une augmentation de la teneur en K_2O de 5,5 à 7 pds% (Karsrud, 1984). De plus, nos résultats ont permis de montrer que l'influence de la substitution de Ca par Mg est plus importante quand le liquide est dépolymérisé, ce qui est le cas des laitiers de haut fourneaux. En termes d'acido-basicité, un laitier riche en MgO est moins basique que son équivalent riche en CaO (Karsrud, 1984), la substitution de CaO par MgO entraîne donc une augmentation de la teneur en K_2O (Crespin & Steiler; 1977; Karsrud, 1984). Quant à la teneur en alumine, Crespin & Steiler, 1977, ont montré, qu'à indice de basicité et teneur en MgO constants, l'augmentation d'Al_2O_3 de 12 à 17 pds% n'exerce aucune influence notable sur l'activité de K_2O, ce qui semble en

contradiction avec nos résultats. En effet, dans la gamme de composition que nous avons étudiée, les compositions très dépolymérisées de type CMAS10/x-1 sont les plus proches de celles des laitiers. Or, nous avons montré qu'une augmentation de la teneur en Al_2O_3 de 10 à 15 pds% entraîne une augmentation de la solubilité du potassium de 0,23 à 0,27 $mol.g^{-1}.atm^{-1}$, soit une hausse de 20 %. Nous avons appliqué l'équation IV.21 aux liquides étudiés par Steiler. Il en résulte que, sous les conditions de température et de pression partielle d'oxygène pour lesquelles le modèle a été déterminé (1410°C et $10^{-13.9}$ atm), les valeurs de S_K sont de 0,20 et 0,22 $mol.g^{-1}.atm^{-1}$. Soit une augmentation de la solubilité de 10 % pour un ajout de 5 pds% d'Al_2O_3. Les résultats de Crespin & Steiler (1977) ont été obtenus à 1500°C sous des conditions plus oxydantes. Mais en supposant que la solubilité évolue linéairement avec la température et la P_{O_2}, ces auteurs auraient du observer une dépendance à la teneur en alumine. Cependant, il faut admettre que dans cette gamme de composition, la solubilité du potassium est très faible et il est donc fort probable que cette variation ait été masquée par les incertitudes expérimentales et analytiques.

Il apparaît que la meilleure façon d'éliminer les alcalins des hauts fourneaux est d'augmenter l'acidité des laitiers. Cependant, ceci peut avoir des répercussions néfastes sur le pouvoir de désulfurisation du laitier. En effet, le partage du soufre entre le métal et le laitier augmente quand la basicité de ce dernier est élevée (Crespin & steiler, 1977). A basicité constante, le remplacement d'une partie de la chaux par une quantité équivalente de magnésie ne dégrade pas le partage du soufre et augmente la solubilité du potassium dans le laitier (Crespin & Steiler, 1977; Karsrud, 1984; cette étude). Par contre, les résultats obtenus au cours de ce travail ont montré que la teneur alumine du laitier peut favoriser la captation du potassium par ce dernier et que dans ce cas, la solubilité du potassium est d'autant plus élevée que la teneur en MgO est faible, à rapport Ca/Si constant.

L'optimisation de la composition du laitier est basée sur des modèles thermodynamiques nécessitant l'apport de données expérimentales sur le comportement de l'oxyde de potassium dans ces liquides aluminosilicatés. Cependant, à ce jour, aucune étude n'a permis de déterminer la solubilité du potassium sous P_K et P_{O_2} contrôlée. Les seules données expérimentales de la littérature sidérurgique ont été obtenues par Crespin & Steiler, 1976 et par Karsrud, 1984.

La méthode utilisée par Crespin & Steiler (1976), présentée dans le chapitre I est basée sur la perte de masse d'un laitier riche en K_2O. Elle peut être valable pour les faibles teneurs en K_2O, impliquant peu de volatilisation. Par contre dans le cas de liquides initialement plus riches en potassium, la compétition entre la volatilisation et la recondensation du potassium, mise en évidence dans notre étude, peut avoir une influence non négligeable sur les résultats obtenus par ces auteurs. Dans la méthode isostatique proposée par Karsrud (1984), les pressions partielles de potassium et d'oxygène ne sont pas contrôlées. Afin de déterminer l'activité de K_2O dans le laitier, cet auteur suppose que le produit $(P_K) . (P_{O_2})$ est constant. Or, nous avons montré tout au long de ce mémoire que la solubilité du potassium est intimement liée aux pressions partielles d'oxygène et

de potassium. Il est donc difficile de déterminer la capacité d'un liquide silicaté à retenir du potassium sans connaître ces deux paramètres.

V.2.3. Implications des résultats de cette étude

Au cours de cette étude, nous avons obtenu des données sur la solubilité du potassium dans des liquides silicatés de compositions variées sous des pressions partielles de potassium et d'oxygène contrôlées. Le modèle proposé pour la solubilité du potassium tient compte des différentes teneurs en oxydes composant les liquides silicatés. Cependant, les sidérurgistes utilisent un autre terme pour définir la composition des laitiers, la basicité optique, et nous allons exprimer nos résultats selon les notations employées.

V.2.3.a. La basicité optique dans les liquides silicatés

Le terme généralement utilisé par les sidérurgistes pour définir la composition d'un liquide silicaté est la basicité optique, Λ (Eq.V.5). Ce paramètre correspond aux déplacements de la fréquence de la bande d'absorption associée à la transition 6s-6p dans la région ultra-violet du spectre optique (Duffy & Ingram, 1976). Ce déplacement peut être considéré comme une mesure du pouvoir donneur de l'électron et est généralement exprimé en terme de basicité optique.

$$\Lambda = \frac{\sum x_i n_i \Lambda_{thi}}{\sum x_i n_i} \qquad \text{(Equation IV.5)}$$

où Λ_{th} correspond à la basicité optique des différents oxydes composant le liquide, calculée à partir des valeurs d'électronégativité de Pauling (Slag Atlas, 1995), x_i est la fraction molaire de chaque oxyde et n_i correspond au nombre d'atomes d'oxygène de la molécule d'oxyde.
Les valeurs de la basicité optique des différents oxydes composants les liquides silicatés étudiés sont reportées dans le tableau IV.4.

Tableau V.4 : Valeur de la basicité optique des différents oxydes composant les liquides silicatés (d'après Slag Atlas, 1995).

Oxyde	Λth
SiO_2	0,480
Al_2O_3	0,605
MgO	0,780
CaO	1,000

Tableau V.5 : Basicité optique et valeur de NBO/T des différents liquides silicatés présentés dans ce mémoire.

Composition	NBO/T	Λ	Composition	NBO/T	Λ
CMS1	2,82	0,67	CMAS10/15-1	1,60	0,66
CMS2	2,31	0,65	CMAS10/15-2	1,30	0,64
CMS3	1,94	0,63	CMAS10/15-3	1,19	0,63
CMS4	1,5	0,60	CMAS10/15-4	0,80	0,60
CMAS10/5-1	2,28	0,67	CMAS0/15-1	1,21	0,65
CMAS10/5-2	1,93	0,65	CMAS2,5/15-1	1,41	0,66
CMAS10/5-3	1,76	0,63	CMAS15/15-1	2,13	0,68
CMAS10/10-1	1,87	0,66	CMAS0/15-4	0,47	0,58
CMAS10/10-2	1,54	0,64	CMAS2,5/15-4	0,58	0,58
CMAS10/10-3	1,27	0,62	CMAS15/15-4	1,08	0,61
CMAS10/10-4	0,92	0,60			

La basicité optique du liquide diminue avec l'augmentation du degré de polymérisation de ce dernier (Tab.V.5). Les compositions les plus dépolymérisées de base CMS1 ont des valeurs de basicité optique plus élevées que les compositions plus polymérisées de base CMS4. Cependant, il est à noter que ces deux termes ne sont pas forcément corrélés et qu'à une même valeur de Λ peuvent être associées plusieurs valeurs de NBO/T et inversement.

V.2.3.b. Relation entre la basicité optique et la capacité du liquide

Pour certains éléments, la relation entre la composition du liquide (basicité optique) et le partage de ces éléments a été déterminée (soufre, phosphate, oxygène, manganèse, vanadium) en fonction de la température. Par contre, aucune relation n'a pû être établie pour le potassium car jusqu'à présent, aucun protocole expérimental ne permettait de contrôler séparément la P_K et la P_{O_2}. Grâce à nos données, nous pouvons exprimer la capacité de l'oxyde de potassium (Eq.IV.6) en fonction de la composition du laitier (basicité optique).

$$C_{K_2O} = \frac{(\%K_2O)}{(P_K)\cdot(P_{O_2})^{0.25}} \qquad \text{(Equation V.6)}$$

Rappelons la définition de la solubilité du potassium dans un liquide silicaté :

$$S_K = \frac{[K]}{P_K} = \frac{2\cdot(\%K_2O)}{M_{K_2O}\cdot 100}\cdot\frac{1}{P_K} \qquad \text{(Equation V.7)}$$

Connaissant la PO_2 ($10^{-13.9}$ atm) et le rapport (%K_2O)/PK, il nous est possible de déterminer C_{K2O} en fonction de la basicité optique du liquide à 1410°C (Fig.V.5).

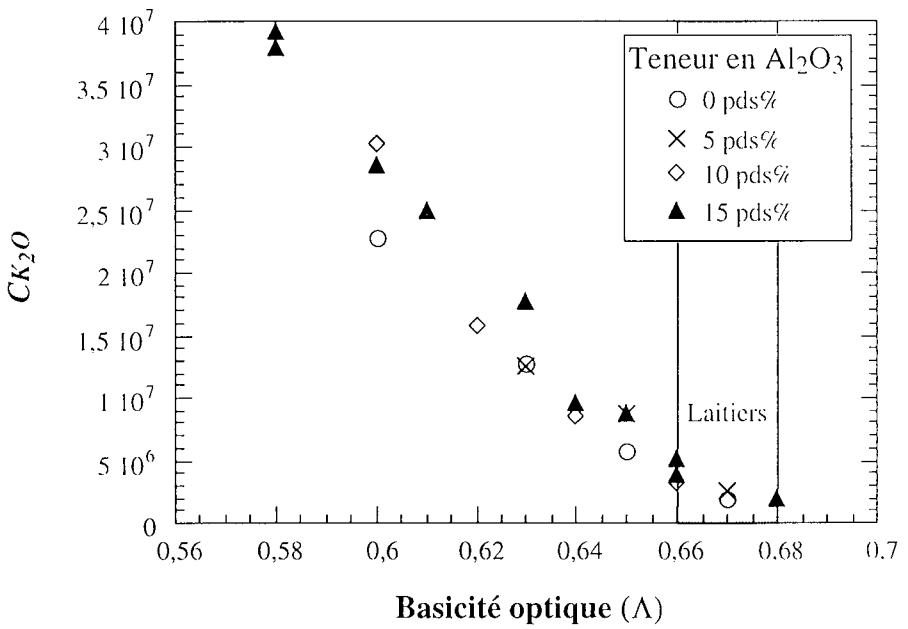

Figure V.5 : Capacité de K_2O en fonction de la basicité optique du liquide silicaté. La zone grisée correspond au domaine des laitiers de hauts fourneaux présentés dans le tableau V.3.

Bien que le domaine de composition étudié ne s'étende pas sur une large gamme de variation de la basicité optique, nous pouvons constater que la capacité du liquide en K_2O diminue avec l'augmentation Λ (Fig.V.5). La capacité en K_2O du liquide est donc d'autant plus forte que celui est polymérisé (faible valeur de Λ). A basicité optique constante, la capacité du liquide silicaté est plus élevée quand le liquide est riche en alumine. Cependant, quelle que soit la teneur en Al_2O_3, la capacité du liquide évolue en fonction de la basicité optique selon une loi de type y = a + b/x. A titre d'exemples, pour le système à 15 pds% d'alumine CK_2O= -2,29.10^8 + 1.55.10^8/Λ avec un

coefficient de régression de 0,99 et pour le système sans alumine (CMS) la relation peut s'écrire $C_{K_2O} = -1{,}82.10^8 + 1{,}23.10^8/\Lambda$ avec un coefficient de régression de 0,99.

Il apparaît clairement sur la figure V.5 que sur le domaine de composition correspondant aux laitiers de hauts fourneaux, la capacité des liquides à capter du potassium est très faible. L'utilisation de laitiers plus polymérisés permettrait de solubiliser des quantités plus importantes de potassium. Une façon d'augmenter le degré de polymérisation du liquide est, bien entendu, de l'enrichir en silice. Or, nous avons vu que la diminution de la basicité du laitier nuit à la désulfurisation de la fonte. Compte tenu des résultats obtenus sur l'influence de la teneur en Al_2O_3, la seconde possibilité envisageable pour permettre d'augmenter la solubilité du potassium est d'augmenter la teneur en alumine du liquide et de diminuer la teneur en MgO. Cependant, l'augmentation de la teneur en alumine a une influence nettement moins importante que la teneur en silice sur l'augmentation de la solubilité du potassium.

V.2.3.c. Captation et diffusion du potassium dans le liquide silicaté

Notre étude sur la cinétique de condensation du potassium dans le liquide de composition CMAS1 a permis de déterminer la vitesse de captation du potassium gazeux dans le liquide ainsi que la valeur de son coefficient de diffusion. Ces deux paramètres sont importants car ils permettent de s'assurer que 1) le temps de réaction entre la phase liquide et la phase gazeuse est suffisamment long pour que la captation du potassium par le liquide soit efficace et 2) les rapports entre le volume du liquide, les vitesses de condensation et de diffusion du potassium utilisent de façon optimale la capacité de captation du liquide.

V.2.3.d. Le potassium dans le fer métal

Nous avons vu que l'augmentation de la polymérisation du liquide permet d'augmenter la solubilité du potassium dans ce dernier. Cela permettrait également d'éviter que le potassium ne se solubilise dans le fer métal si celui ci contient des quantités non négligeables de soufre. En effet, des études menées sur le partage du potassium entre le fer métal et un liquide silicaté (Chabot & Drake, 1999), sous des conditions de hautes températures et de pressions (1900°C et 15 kbar), ont montré que la composition du liquide a une influence significative sur la solubilité du potassium dans le fer métal (Fig.V.6).

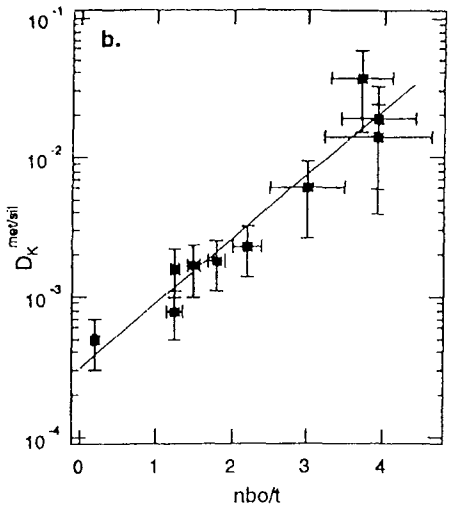

Figure V.6 : Coefficient de partage du potassium, $DK = K_{(métal)}$ (pds%) / $K_{(silicate)}$ (pds%), en fonction de la valeur de NBO/T du liquide. Résultats d'expériences réalisées afin de tester l'effet de la composition du liquide silicaté sur la solubilité du potassium dans le fer métal à 1900°C sous une pression de 15kbar (d'après Chabot & Drake, 1999).

Le coefficient de partage, $DK = K_{(métal)}$ (pds%) / $K_{(silicate)}$ (pds%), augmente quand le liquide devient plus dépolymérisé, c'est à dire quand la valeur de NBO/T augmente (Fig.V.6). Ce qui est en accord avec nos résultats puisque nous avons montré que la solubilité du potassium dans un liquide silicaté est d'autant plus forte que ce dernier est polymérisé. D'autre part, Chabot & Drake (1999) ont montré que la solubilité du potassium dans un liquide métallique est favorisée par la présence de soufre. Une augmentation du degré de polymérisation du liquide, par ajout d'alumine, permettrait donc à la fois d'extraire des quantités plus importantes d'alcalins mais également d'épurer au maximum la fonte en potassium.

Nota Bene : Il est à noter pour conclure que nous avons présenter ici quelques pistes possibles pour l'utilisation de nos résultats dans l'optique d'optimiser la fabrications des aciers. Cependant, nous sommes bien conscients du fait qu'il s'agit d'un travail à part entière et que nous ne nous sommes pas intéresser de façon réaliste aux problèmes des alcalins dans les haut fourneaux.

VI. CONCLUSIONS

et

PERSPECTIVES

VI. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail, nous avons mis au point un système expérimental permettant d'imposer et de contrôler, à haute température, une pression partielle de potassium sous des conditions d'oxydoréduction fixées. Ce protocole nous a permis d'étudier la cinétique de condensation et de volatilisation du potassium dans les liquides silicatés. Ces deux processus sont fortement dépendants des pressions partielles de potassium et d'oxygène imposées dans le four et semblent être régis par l'équation suivante :

$$KO_{1/2}(liquide) \Leftrightarrow K(g) + \frac{1}{4}O_2(g)$$

Rappelons que, pendant la condensation, la teneur en K_2O du liquide silicaté suit une loi de type :

$$(K_2O)_t = (K_2O)_{éq} \cdot (1 - exp(-K't))$$

Nous avons montré que la condensation du potassium dans un liquide silicaté est rapide et que l'équilibre chimique entre la phase gazeuse et le liquide peut être atteint en moins d'une heure sous une PO_2 de $10^{-13.9}$ atm. Quand les conditions sont plus réductrices, la vitesse de condensation diminue et l'atteinte de l'équilibre nécessite un temps d'exposition à la PK plus long. Nous avons déterminé les valeurs de la constante de condensation du potassium, K', en fonction de la pression partielle d'oxygène. D'autre part, si la vitesse de condensation est trop lente ou si la taille de l'échantillon est trop importante, la diffusion des alcalins dans les liquides silicatés peut freiner la condensation de ces éléments et faire apparaître des zonations chimiques. Les expériences ont montré que la vitesse d'atteinte de l'équilibre est indépendante de la PK, sur la gamme de pressions partielles étudiée. Comme les concentrations en K_2O observées sont proportionnelles à la PK, le flux de condensation est, lui aussi, proportionnel à la PK.

A l'équilibre, nous avons montré que la teneur en K_2O du liquide observée évolue linéairement avec la PK selon une loi de Henry, ce jusqu'à des teneurs en K_2O de l'ordre de 8 pds%. Les données acquises permettent de déterminer la solubilité du potassium à 1410°C sous une PO_2 de $10^{-13.9}$ atm dans des liquides silicatés de compositions variables et de dériver une équation rendant compte de la dépendance à la composition :

$$LogS_K = -1,28\frac{Ca+Mg}{Si} - 0,72\frac{Si}{Si+Al} - 0,86\frac{Ca}{Ca+Mg} + 2,44$$

La solubilité du potassium diminue quand le degré de polymérisation (rapport (Ca+Mg)/Si) du liquide diminue et augmente avec la teneur en alumine (Si/(Si+Al)). La substitution du calcium par le magnésium n'influence pas le paramètre (Ca+Mg)/Si. Dans ce cas, seul le rapport Ca/(Ca+Mg) varie, et la solubilité du potassium augmente. Nous avons également montré que dans les liquides dépolymérisés, la solubilité du potassium est fortement dépendante de la composition du liquide et notamment de la nature et la quantité de cations modificateurs de réseau. A l'inverse, dans les liquides plus polymérisés, cette dépendance semble diminuer et c'est uniquement le réseau de cations formateurs qui régit l'incorporation du potassium dans le liquide.

Nous avons montré que ces différents résultats peuvent être appliqués à différents domaines de recherche, notamment la cosmochimie et la sidérurgie. Le dispositif expérimental mis au point nous donne une estimation très correcte de la valeur de la PK au niveau des échantillons grâce à l'utilisation du silicate de référence. La détermination de la $PK_{(échantillons)}$ est essentiellement basée sur les relations activité-composition obtenues par Crespin & Steiler (1977). Toutefois, il est à noter que les pressions définies de cette façon sont en très bon accord avec celles calculées d'après la perte de masse de la source de potassium au cours des expériences, en tenant compte de sa dilution dans le dispositif expérimental. Contrairement aux prévisions thermodynamiques, il est impossible de faire varier la PK sur un ou plusieurs ordres de grandeurs au niveau des échantillons. La gamme de $PK_{(échantillons)}$ effective sur laquelle nous pouvons travailler s'étend donc de 3.10^{-4} à 1.10^{-3} atm.

Il faudrait envisager de réduire les dimensions du système expérimental afin de minimiser les pertes de potassium dues à la recondensation sur les parois froides du four. L'utilisation d'une thermobalance spécialement adaptée permettrait de réduire le volume du système. Une autre solution serait d'utiliser comme source de potassium gazeux d'un alliage de potassium et d'un autre métal, dont les pressions de vapeur pourraient être uniquement liées à la température, indépendamment de la PO_2.

Néanmoins, dans sa configuration actuelle, le système pourrait être utilisé sur une plus grande gamme de composition de liquides silicatés et ainsi que sur des liquides métalliques, notamment les alliages fer-soufre, fer-carbone ou fer-nickel. De même, il serait possible d'étudier le partage du potassium dans des systèmes minéraux-liquide-gaz. Enfin, en l'état, ce protocole expérimental pourrait être appliqué à l'étude du comportement d'autres éléments volatils ou modérément volatils, la principale difficulté étant de trouver un générateur d'espèces gazeuses fonctionnant dans les gammes de température imposées par le gradient thermique du four.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

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

Anders E. & Grevesse N. (1989). Abundance of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **53**, p. 197-214.

Blander M. (1983). Condensation of chondrules. In : *Chondrules and their Origins* (ed. E. A. King). Lunar and Planetary Institute, Houston. p. 1-9.

Blander M. & Katz J. L. (1967). Condensation of primordial dust. *Geochimica et Comoschimica Acta*. Vol. **31**, p. 1025-1034.

Blander M. & Fuchs L. H. (1975). Calcium-Aluminium-rich inclusions in the Allende meteorite: Evidence for a liquid origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **39**, p. 1605-1619.

Boss A. P. (1996). A concise guide to chondrule formation models. In : *Chondrules and the protoplanetary disk* (ed. R. H. Hewins, R. H. Jones and E. R. D. Scott). Cambridge University Press, Piscataway. p. 257-263.

Bottinga Y. & Weill D. F. (1972). The viscosity of magmatic silicate liquids : a Model for calculation. *American Journal of Sciences*. Vol. **272**, p. 438-475.

Brearley A. J. & Jones R. H. (1998). Chondritic meteorites. In : *Planetary Materials* (ed. J. J. Papike). Mineralogical Society of America, Washington. p. 313-398.

Brown J. G. E., Farges F. & Calas G. (1995). X-ray scattering and X-ray spectroscopy studies of silicate melts. In : *Structure, dynamics and properties of silicate melts* (ed. J. F. Stebbins, P. F. MacMillan and D. B. Dingwell). Mineralogical Society of America,Washington, p. 317-410.

Chabot N.L. & Drake M.J. (1999). Potassium solubility in metal: the effects of composition at 15 kbar and 1900°C on partitioning between iron alloys and silicate melts. *Earth and Planetary science Letters*. Vol. **172**, p. 323-335.

Chaussidon M., Sheppard S. M. F. & Michard A. (1991). Hydrogen, sulphur and neodymium isotope variations in the mantle beneath the EPR at 12°50' N. In : *Stable Isotope Geochemistry : A tribute to Samuel Epstein* (ed. H. P. Taylor, J. R. O'Neil and I. R. Kaplan). Geochemical Society, Washington. p. 325-337.

Chen J. H. & Wasserburg G. J. (1981). The isotopic composition of uranium and lead in Allende inclusions and meteoritic phosphates. *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. **52**, p. 1-15.

Clayton R. N., Onuma N. & Mayeda T. K. (1976). A classification of meteorites based on oxygen isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. **30**, p. 10-18.

Connolly Jr H. C., Jones B. D. & Hewins R. H. (1998). The flash melting of chondrules: An experimental investigation into the melting history and physical nature of chondrule precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **62**, p. 2725-2735.

Corrigan G. & Gibb F. G. F. (1979). The loss of Fe and Na from a basaltic melt during experiments using the wire-loop method. *Mineralogical Magazine*. Vol. **43**, p. 121-126.

Crank J. (1975). *The mathematics of diffusion -2nd ed.* Oxford University Press, New York. 414 pp.

Crespin P. & Steiler J. M. (1977). Influence du zinc et des métaux alcalins sur la marche du haut-fourneau. *Rapport : IRSID*.

Davis A. M., Hashimoto A., Clayton R. N. & Mayeda T. K. (1990). Isotope mass fractionation during evaporation of Mg_2SiO_4. *Nature*. Vol. **347**, p. 655-658.

DeHart J. M., Sears D. W. G. & Lofgren G. E. (1988). Sodium enriched luminescent chondrule mesostasis rims in the Unequilibrated Ordinary Chondrites. *Meteoritics and Planetary Science*. Vol. **23**, p. 265.

DeJong B. H. W. S. & Schramm C. M. (1981). Comparison of silica species distribution in vitreous and partially devitrified Li_2O-$2SiO_2$ glass by magic angle spinning ^{29}Si NMR. *Transaction of the American Geophysical Union (EOS)*. Vol. **45**, p. 1070.

Deloule E., Paillat O., Pichavant M. & Scaillet B. (1995). Ion microprobe determination of water in silicate glasses: Methods and applications. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*. Vol. **125**, p. 19-28.

DeMaria G., Balducci G., Guido M. & Piacente V. (1971). Mass spectrometric investigation of the vaporization process of Apollo 12 lunar samples. *Lunar and Planetary Science Conference* **II**, Houston. p. 1367-1380.

Domine F. & Piriou B. (1986). Raman spectroscopic study of the SiO_2-Al_2O_3-K_2O vitreous system : Distribution of silicon second neighbors. *American Mineralogist*. Vol. **71**, p. 38-50.

Donaldson C. H. (1975). A sample holding technique for study crystal growth in silicate melts. *American Mineralogist*. Vol. **60**, p. 324-326.

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

Donaldson C. H. & Gibb F. G. F. (1979). Changes in sample composition during experiments using the "wire-loop" technique. *Mineralogical Magazine*. Vol. **43**, p. 115-119.

Duffy J.A & Ingram M.D (1976) *Journal of non-crystalline Solids*. Vol. **21**, p. 313.

Dupree R., Holland D., McMillan P. W. & Pettifer R. F. (1984). The structure of soda-silica glasses : a MAS NMR study. *Journal of non-crystalline Solids*. Vol. **68**, p. 399-410.

Ebel D. S. & Grossman L. (1998). Effect of dust enrichment on solid and liquid compositions en equilibrium with cosmic gases. *Lunar and Planetary Science Conference* **XXIX**, Houston. p. CD-ROM.

Engelhardt G., Nofz M., Forkel K., Wihsmann F. G., Magi M., Samoson A. & Lippmaa E. (1985). Structural study of calcium aluminosilicate glasses by high resolution solid state ^{29}Si and ^{27}Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance. *Physics and Chemistry of Glasses*. Vol. **26**, p. 157-165.

Esat T. M. (1996a). Comment on " Potassium isotope cosmochemistry: Genetic implication of volatile element depletion" by M. Humayun and R.N. Clayton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **60**, p. 3755-3758.

Esat T. M. (1996b). Volatile depletion in the inner solar system: Rayleigh distillation and potassium isotopes. *Lunar and Planetary Science Conference* **XXVII**, Houston. p. 341-342.

Eugster H. P. & Wones D. R. (1962). Stability relations of the ferruginous biotite, annite. *Journal of Petrology*. Vol. **3**, p. 82-125.

Fujii N. & Miyamoto M. (1983). Constraints on the heating and cooloing processes of chondrule formation. In : *Chondrules and their Origins* (ed. E. A.King). Lunar and Planetary Institute, Houston. p. 53-60.

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

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

Gooding J. L., Keil K., Fukuoka T. & Schmitt R. A. (1980). Elemental abundances in chondrules from unequilibrated chondrites: Evidence for chondrule origin by melting of pre-existing materials. *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. **50**, p. 171-180.

Gooding J. L. & Keil K. (1981). Relative abundances of chondrule primary textural types in ordinary chondrites and their bearing on conditions of chondrule formation. *Meteoritics and Planetary Science*. Vol. **16**, p. 17-43.

Göpel C., Manhès G. & Allègre C. J. (1994). U-Pb systematics of phosphates from equilibrated ordinary chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. **121**, p. 153-171.

Greaves G. N. (1985). EXAFS and the structure of glasses. *Journal of non-crystalline Solids*. Vol. **71**, p. 203-217.

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

Greenwood J. P. & Hess P. C. (1996). Congruent melting kinetics: Constraints on chondrule formation. In : *Chondrules and the Protoplanetary disk* (ed. R. H. Hewins, R. H. Jones and E. R. D. Scott). Cambridge University Press, Piscataway. p. 205-211.

Grossman J. N. (1988). Formation of chondrules. In : *Meteorites and the early solar system* (ed. J. F. Kerridge and M. S. Matthews). University of Arizona, Tucson. p. 680-696.

Grossman J. N., Alexander C. M. O. D., Wang J., Zanda B., Bourot-Denise M., Hewins R. H. & Yu Y. (1998). The lack of potassium isotopic fractionation in Bishunpur chondrules. *61st Meteoritical Society Meeting*, Dublin. p. 64.

Hatano M., Miyazaki T., Iwanaga Y. & Kirino T. (1981). Alkali circulation in the blast furnace and its influence on the blast furnace operation. *The Sumitomo Search*. Vol. **26**, p. 1-13.

Hess P. C. & Rutherford M. J. (1974). Element fractionation between immiscible. *Lunar and Planetary Science Conference V*, Houston. p. 328-329.

Hess P. C. & Wood M. I. (1980). Aluminium coordination in metaaluminous and peralkaline silicate melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Vol. **81**, p. 103-112.

Hewins R. H. (1988). Experimental studies of chondrules. In : *Meteorites and the early solar system* (ed. J. F. Kerridge and M. S. Matthews). University of Arizona Press, Tucson. p. 660-679.

Hewins R. H. (1989). The evolution of chondrules. *Proceedings of the NIPR Symposium on Antarctic Meteorites*, Tokyo. p. 200-220.

Hewins R. H. (1991). Retention of sodium during chondrule melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **55**, p. 935-942.

Hewins R. H. (1996). Chondrules and the protoplanetary disk: an overview. In : *Chondrules and the protoplanetary disk* (ed. R. H. Hewins, R. H. Jones and E. R. D. Scott). Cambridge University Press, Piscataway. p. 3-9.

Hewins R. H. & Radomski P. M. (1990). Temperature conditions for chondrules formation. *Meteoritics and Planetary Science*. Vol. **25**, p. 309-318.

Hewins R. H. & Connoly Jr H. C. (1996). Peak temperature of flash-melted chondrules. In : *Chondrules and the protoplanetary disk* (ed. R. H. Hewins, R. H. Jones and E. R. D. Scott). Cambridge University Press, Piscataway. p. 197-204.

Hewins R. H., Zanda B., Yu Y. & Bourot-Denise M. (1998). Toward a new model for chondrules. *Paul Pellas Symposium*, Paris. p. 31-34.

Humayun M. & Clayton R. N. (1995). Potassium isotope cosmochemistry: Genetic implications of volatile element depletion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **59**, p. 2131-2148.

Ikeda Y. & Kimura M. (1985). Na-Ca zoning of chondrules in Allende and ALHA-77003 carbonaceous chondrites. *Meteoritics and Planetary Science*. Vol. **20**, p. 670-671.

Jambon A. & Carron J. P. (1976). Diffusion of Na, K, Rb and Cs in glasses of albite and orthoclase composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **40**, p. 897-903.

Jambon A. (1982). Tracer diffusion in granitic melts. *Journal of Geophysical Research*. Vol. **87**, p. 10,787-10,810.

Jones R. H. (1990). Petrology and mineralogy of type II, FeO-rich chondrules in Semarkona (LL3.0): Origin by closed-system fractional crystallization, with evidence for supercooling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **54**, p. 1785-1802.

Jones R. H. (1994). Petrology of FeO-poor, porphyritic pyroxene chondrules in the Semarkona chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **58**, p. 5325-5340.

Jones R. H. (1996). FeO-rich, porphyritic pyroxene chondrules in unequilibrated ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **60**, p. 315-3138.

Jones R. H. & Scott E. R. D. (1989). Petrology and thermal history of type IA chondrules in the Semarkona (LL3.0) chondrite. *Lunar and Planetary Science Conference XIX*. Houston. p. 523-536.

Jones R. H. & Lofgren G. E. (1993). A comparison of FeO-rich porphyritic olivine chondrules in unequilibrated chondrites and experimental analogues. *Meteoritics and Planetary Science*. Vol. **28**, p. 213-221.

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

Kirkpatrick R. J., Smith K. A., Kinsey R. A. & Oldfield E. (1982). High-resolution ^{29}Si NMR of glasses and crystals in the system CaO-MgO-SiO_2. *EOS*. Vol. **63**, p. 1140.

Kurat G., Pernicka E., Herrwerth I. & Goresy A. E. (1983). Prechondritic fractionation of Chainpur constituents: Evidence for strongly reducing conditions in the early solar system. *Meteoritics and Planetary Science*. Vol. **18**, p. 330-331.

Lacy E. D. (1963). Aluminum in glasses and melts.*Physics and Chemistry of Glasses*. Vol. **4**. p. 234-238.

Larimer J. W. (1967). Chemical fractination in meteorites-I. Condensation of the elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **31**, p. 1215-1238.

Larimer J. W. & Anders E. (1967). Chemical fractionation in meteorites-II. Abundance patterns and their interpretation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **31**, p. 1239-1270.

Lepareur M. (1980). Le micro-analyseur ionique de seconde génération Caméca, modèle 3F. *Rapport : Revue Technique Thomson CSF*.

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

Libourel G. (1999). Systematics of calcium partitioning between olivine and silicate melt: Implications for melt structure and calcium content of magmatic olivines. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Vol. **136**, p. 63-80.

Lofgren G. (1989). Dynamic crystallization of chondrule melts of porphyric olivine composition: Textures experimental and natural. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **53**, p. 461-470.

Lowry R. K., Henderson P. & Nolan J. (1982). Tracer diffusion of some alkali, alkaline Earth and transition elements ions in a basaltic and andesitic melt - An ion probe determination. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Vol. **80**, p. 254-261.

Lu J., Sears D. W. G., Keck B. D., Prinz M., Grossman J. N. & Clayton R. N. (1990). Semarkona Type I Chondrules compared with similar chondrules in other classes. *Lunar and Planetary Science Conference XXI*, Houston.

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

Matsunami S. (1993). Thermoluminescence and compositional zoning in the mesostasis of a Semarkona group A1 chondrule and new insights into the chondrule-forming process. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **57**, p. 2101-2110.

McKee D. W. & Chatterji D. (1978). The catalysed reaction of graphite with water vapor. *Carbon*. Vol. **16**, p. 53-57.

McMillan P. F. & Wolf G.H. (1995). Vibrational spectroscopy of silicate liquids. In *: Stucture, Dynamics and Properties of Silicate Melts* (ed. J. F. Stebbins, P. F. McMillan and D. B. Dingwell). Mineralogical Society of America, Washington. p. 247-315.

McMillan P. F., Piriou B. & Navrotsky A. (1982). A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **46**, p. 2021-2037.

McPherson G. J., Davis A. M. & Zinner E. K. (1995). The distribution of aluminium-26 in the early solar system- A reappraisal. *Meteoritics and Planetary Science*. Vol. **30**, p. 365-386.

McSween Jr H. Y. (1977). Chemical and petrological constraints on the origin of chondrules and inclusions in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **41**, p. 1843-1860.

McSween Jr H. Y. (1999). *Meteorites and Their Parent Planets*. Cambridge University Press, Cambridge. 310 pp.

Merzbacher C. I., Sherriff B. L., Hartman J. S. & White W. B. (1990). A high resolution ^{29}Si and ^{27}Al NMR study of alkaline earth aluminisilicate glasses. *Journal of non-crystalline Solids*. Vol. **124**, p. 194-206.

Minster J. F., Birck J. L. & Allègre C. J. (1982). Absolute age of formation of chondrites studied by the ^{87}Rb-^{87}Sr method. *Nature*. Vol. **300**, p. 414-419.

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

Mysen B. O. (1988). *Structure and properties of silicate melts*. (ed. W. S. Fyfe).Elsevier, Amsterdam. 354 pp.

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

Mysen B. O., Ryerson F. J. & Virgo D. (1981). The structural role of phosphorus in silicate melts. *American Mineralogist.* Vol. **66**, p. 106-117.

Nagahara H. (1981). Evidence for secondary origin of chondrules. *Nature.* Vol. **292**, p. 135-136.

Nagahara H. & Ozawa K. (2000). The role of back reaction on chemical fractionation during evaporation of a condensed phase. *Lunar and Planetary Science Conference* **XXXI**, Houston. CD-ROM.

Naughton J. J., Derby J. V. & Lewis V. A. (1971). Vaporization from heated lunar samples and the investigation of lunar erosion by volatilized alkalis. *Lunar and Planetary Science Conference* **II**, Houston. p. 449-457.

Navrotsky A. (1995). Energetics of silicate melts. In *: Stucture, Dynamics and Properties of Silicate Melts* (ed. J. F. Stebbins, P. F. McMillan and D. B. Dingwell). Mineralogical Society of America, Washington. p. 121-143.

Navrotsky A., Geisinger K. L., McMillan P. & Gibbs G. V. (1985). The tetrahedral framework in glasses and melts-inferences from molecular orbital calculations and implications for structur, thermodynamics and physical properties. *Physics and Chemistry of Minerals.* Vol. **11**, p. 284-298.

Navrotsky A., Putnam R. L., Winbo C. & Rosen E. (1997). Thermochemistry of double carbonates in the K_2CO_3-$CaCO_3$ system. *American Mineralogist.* Vol. **82**, p. 546-548.

Notsu K., Onuma N. & Nishida N. (1978). High temperature heating of the Allende meteorite. *Geochimica et Cosmochima Acta.* Vol. **42**, p. 903-907.

Oestrike R. & Kirkpatrick R. J. (1988). ^{27}Al and ^{29}Si MASS NMR spectroscopy of glasses in the system anorthite-diopside-forsterite. *American Mineralogist.* Vol. **73**, p. 534-546.

Radomsky P. M. & Hewins R. H. (1990). Formation conditions of pyroxene-olivine and magnesian olivine chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* Vol. **54**, p. 3475-3490.

Rambaldi E. R. (1981). Relict grains in chondrules. *Nature.* Vol. **293**, p. 558-561.

Rammensee W. & Fraser D. G. (1982). Determination of activities in silicate melts by Knudsen cell mass spectrometry. The system $NaAlSi_3O_8$-$KAlSi_3O_8$. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* Vol. **46**, p. 2269-2278.

Reed S. J. B. (1984). Geological application of SIMS. In : *"SIMS IV"* (ed. A. Benninghoven). Springer Verlag, Berlin. p. 451-455.

Richet P. & Bottinga Y. (1995). Rheology and configurational entropy of silicate melts. In : *Structure, dynamics and properties of silicate melts* (ed. J. F. Stebbins, P. F. MacMillan and D. B. Dingwell). Mineralogical Society of America,Washington, p. 67-93.

Rogez J., Chastel R., Bergman C., Brousse C., Castanet R. & Mathieu J. C. (1983). Etude thermodynamique du système albite-othose par calorimétrie de dissolution et effusion de Knudsen couplée à un spectromètre de masse. *Bulletin de Minéralogie*. Vol. **106**, p. 119-128.

Roselieb K., Chaussidon M., Mangin D. & Jambon A. (1998). Lithium diffusion in vitreous jadeite ($NaAlSi_2O_6$): An ion microprobe investigation. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. Vol. **172**, p. 245-257.

Ryerson F. J. & Hess P. C. (1978). Implications of liquid-liquid distribution coefficients to mineral-liquid partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **42**, p. 921-932.

Ryerson F. J. & Hess P. C. (1980). The role of P_2O_5 in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **44**, p. 611-624.

Scott E. R. D. (1994). Evaporation and recondensation of volatils during chondrule formation. *Lunar and Planetary Science* **XXIV**, Houston. p. 1227-1228.

Scott E. R. D. & Taylor G. J. (1983). Chondrules and other components in C, O and E chondrites: Similarities in their properties and origins. *Journal of Geophysical Research*. Vol. **88 (suppl)**, p. B275-B286.

Sears D. W. G., Shaoxiong H. & Benoit P. H. (1995). Chondrule formation, metamorphism, brecciation, an important new primary chondrule group, and the classification of chondrules. *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. **131**, p. 27-39.

Sears D. W. G., Huang S. & Benoit P. H. (1996). Open-system behavior during chondrules formation. In : *Chondrules and the protoplanetary disk* (ed. R. H. Hewins, R. H. Jones and E. R. D. Scott). Cambridge University Press, Piscataway. p. 221-233.

Shimizu N., Semet M. P. & Allègre C. J. (1978). Geochemical applications of quantitative ion-microprobe analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **42**, p. 1209-1214.

Slodzian G. (1964). Etude d'une méthode d'analyse locale chimique et isotopique utilisant l'émission ionique secondaire. *Spécialité : Thèse Docteur ès-Sciences Physiques*. Université de Sciences Paris-Orsay. 58 pp.

Sorby H. C. (1877). On the structure and origin of meteorites. *Nature*. Vol. **15**, p. 495-498.

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

Stebbins J. F., Farnan I. & Xue X. (1992). The structure and dynamics of alkali silicate liquids: A view from NMR spectroscopy. *Chemical Geology*. Vol. **96**, p. 371-385.

Stebbins J.F. (1995). Dynamics and structure of silicate and oxide melts : nuclear magnetic resonance study. In *: Stucture, Dynamics and Properties of Silicate Melts* (ed. J. F. Stebbins, P. F. McMillan and D. B. Dingwell). Mineralogical Society of America, Washington. p. 191-246.

Steiler J. M. (1976). Etude thermodynamique des laitiers liquides du système K_2O-SiO_2. *Rapport : IRSID.*

Swindle T. D. & Podosek F. A. (1988). Iodine-Xenon dating. In : *Meteorites and the Early Solar System* (ed. J. F. Kerridge and M. S. Matthews). University of Arizona Press, Tucson. p. 1127-1146.

Swindle T. D., Grossman J. N., Olinger C. T. & Garrison D. H. (1991). Iodine-Xenon, chemical and petrographic studies of Semarkona chondrules: Evidence for the timing of aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **55**, p. 3723-3734.

Swindle T. D., Davis A. M., Hohenberg C. M., McPherson G. J. & Nyquist L. E. (1996). Formation times of chondrules and Ca-Al-rich inclusions: Constraints from short-lived radionuclides. In : *Chondrules and the Protoplanetary Disk* (ed. R.H. Hewins, R. H. Jones and E. R. D. Scott). Cambridge University Press, Cambridge. p. 77-86.

Taylor M. & Brown Jr G.E. (1979a). Structure of mineral glasses -I.The feldpar glasses $NaAlSi_3O_8$, $KAlSi_3O_8$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **43**, p. 61-75.

Taylor M. & Brown Jr G.E. (1979b). Structure of mineral glasses -II.The SiO_2-$NaAlSiO_4$ join. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **43**, p. 1467-1473.

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

Tissandier L., Libourel G., Toplis M. J. & Chaussidon M. (1998). Alkali volatilization at high temperature in silicate melts. *61st Meteoritical Society Meeting*, Dublin. p. 154-155.

Tissandier L., Libourel G., Robert F. & Chaussidon M. (2000). SiO_2 condensation experiments and implications for protosolar materials. *Lunar and Planetary Science Conference* **XXXI**, Houston. CD-ROM.

Toplis M. J., Dingwell D. B. & Lenci T. (1997). Peraluminous viscosity maxima in Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **61**, p. 2605-2612.

Toppani A., Libourel G. & Tissandier L. (1999). Volatilisation du potassium dans les liquides silicatés. *Rapport : ENSG*.

Tsuchiyama A., Nagahara H. & Kushiro I. (1981). Volatilisation of sodium from silicate melt spheres and its application to the formation of chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **45**, p. 1357-1367.

Vidal P. (1994). *Géochimie*. Dunod, Paris. 188 pp.

Walter L. S. & Carron M. K. (1964). Vapor pressure and vapor fractionation of silicate melts of tektite composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **28**, p. 937-951.

Wasson J. T. (1996). Chondrules formation: Energetics and length scales. In : *Chondrules and the Protoplanetary disk* (ed. R. H. Hewins, R. H. Jones and E. R. D. Scott). Cambridge University Press, Piscataway. p. 45-54.

Watson E. B. (1976). Two-liquid partition coefficients: Experimental data and geochemical implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Vol. **56**, p. 119-134.

Wood J. A. (1962). Chondrules and the origin of the terrestrial planets. *Nature*. Vol. **197**, p. 127-130.

Wood J. A. (1984). On the formation of meteoritics chondrules by aerodynamic drag heating in the solar nebula. *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. **70**, p. 11-26.

Wood J. A. (1988). Chondritic meteorites and the solar nebula. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. Vol. **16**, p. 53-72.

Wood J. A. (1996). Unresolved issues in the formation of chondrules and chondrites. In : *Chondrules and the Protoplanetary Disk* (ed. R. H. Hewins, R. H. Jones and E. R. D. Scott). Cambridge University Press, Piscataway. p. 55-69.

Wood B. J., Brittain R. D. & Lau K. H. (1985). A study of the role of alkali metal salts as char gasification catalysts by Knudsen cell mass Spectrometry. *Carbon*. Vol. **23**, p. 73-77.

Wood M. I. & Hess P. C. (1980). The structural role of Al_2O_3 and TiO_2 in immiscible silicate liquids in the system SiO_2-MgO-CaO-FeO-TiO_2-Al_2O_3. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Vol. **72**, p. 319-328.

Yu Y. & Hewins R. H. (1998). Transient heating and chondrule formation: Evidence from sodium loss in flash heating simulation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **62**, p. 159-172.

Yu Y., Hewins R. H., Clayton R. N. & Mayeda T. K. (1995). Experimental study of high temperature oxygen isotope exchange during chondrule formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. **59**, p. 2095-2104.

Yu Y., Hewins R. H. & Zanda B. (1996). Sodium and sulfur in chondrules: Heating time and cooling curves. In : *Chondrules and the Protoplanetary disk* (ed. R. H. Hewins, R. H. Jones and E. R. D. Scott). Cambridge University Press, Piscataway. p. 213-219.

Yu Y., Wang J., Zanda B., Alexander C. M. O. D., Bourot-Denise M. & Hewins R. H. (1998). Mass fractionation of K isotopes in chondrule evaporation experiments. *Lunar and Planetary Science Conference* **XXIX**, p. CD-ROM.

Zachariasen W. H. (1932). The atomic arrangment in glass. *Journal of American Chemical Society*. Vol. **54**, p. 3841-3851.

Zinner E. & Göpel C. (1992). Evidence for ^{26}Al in feldspars from the H4 chondrite Ste Marguerite. *Meteoritics and Planetary Science*. Vol. **27**, p. 311-312.

ANNEXES

ANNEXE I

METHODE DE CALCUL DE NBO/T

ANNEXE I

Calcul de NBO/T

En fonction de leur composition, les liquides silicatés peuvent être plus ou moins polymérisés, c'est à dire plus ou moins riches en tétraèdres interconnectés. Le degré de polymérisation est défini à partir du nombre d'oxygène non pontant par tétraèdre : NBO/T. Plus NBO/T est élevé, plus le liquide est dépolymérisé. De nombreuses propriétés physiques telles que la viscosité, la conductivité thermique,... sont dépendantes de NBO/T. Il existe différentes façon de calculer NBO/T. Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode décrite par les sidérurgistes (Slag Atlas, 1995) :

1./ Détermination de la fraction molaire de chaque constituant du réseau silicaté, $xSiO_2$, xAl_2O_3, xCaO, xMgO....

2./ Comme certaines molécules contiennent deux cations, comme Al_2O_3, il faut multiplier leur fraction molaire par deux, pour obtenir la somme des cations formateurs de réseau :

$$x_T = \sum x_{SiO_2} + 2x_{Al_2O_3} + \ldots$$

3./ Détermination de la fraction , f, de Fe^{3+} en coordinence IV et VI. Dans notre cas, f est toujours égal à zéro.

4./ Détermination de la charge totale des cations modificateurs de réseau :

$$y^1_{NB} = \sum 2(x_{CaO} + x_{MgO} + x_{K_2O} + x_{Na_2O} + \ldots) + 6(1 - f)x_{Fe_2O_3}$$

5./ Calcul de y^2_{NB} c'est à dire les cations effectivement modificateurs de réseau et non compensateurs de charge :

$$y^2_{NB} = y^1_{NB} - 2x_{Al_2O_3} - 2fx_{Fe_2O_3}$$

6./ Enfin :

$$NBO/T = y_{NB}^{2} / x_{T}$$

Un liquide totalement polymérisé a une valeur de NBO/T = 0, ce qui correspond en terme d'unité à SiO_2. NBO/T = 1 correspond en terme de minéralogie à une structure en feuillet d'unité $[Si_2O_5]^{2-}$, NBO/T = 2 à une structure en chaine ou en cycle d'unité $[Si_2O_6]^{4-}$,NBO/T = 3 à un sorosilicate d'unité $[Si_2O_7]^{2-}$, et NBO/T = 4 à un nésosilicate d'unité $[SiO_4]^{4-}$.

ANNEXE II

TABLEAUX DE RESULTATS

CINETIQUE DE CONDENSATION

ET DE VOLATILISATION

ANNEXE II

Les tableaux suivants correspondent aux résultats obtenus sur la cinétique de condensation et de volatilisation du potassium dans les liquides CMAS1 et CMASK1. Toutes les expériences ont été réalisées à 1410°C.

Les tableaux contiennent :

- le nom de l'expérience,
- le débit de gaz,
- le logarithme de la PO_2.
- la température de la source calculée à partir de l'équation :

$$\Delta m/dt\ (mg/h) = 2{,}58.T\ (°C) - 2404{,}5$$

- la perte de masse : $\Delta m/dt$,
- la composition du liquide analysée à la sonde électronique (moyenne sur n ($10 \leq n \leq 20$) analyses et écart-type)
- les pressions partielles potassium :

1.) au niveau de la source de potassium, calculées d'après l'équation :

$$P_K = \frac{9,84.10^{-7}}{Q_g} \cdot T \cdot \left(\frac{\Delta m}{dt}\right)$$

2.) au niveau des échantillons, calculées à partir de la teneur en K_2O à l'équilibre observée dans *CS* et d'après l'équation :

$$\sqrt{aK_2O} \cdot 10^5 = 0,6745 \cdot K_2O$$

ou à partir de l'équation suivante (valeur en italique) :

$$P_K(échantillons) = \frac{3,44}{100} \cdot P_K(source)$$

Expérience							Sonde électronique					PK	
	Flux	logPO2	Tsource	Δm/dt	t		MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	source	éch.
	(cc/min)	(atm)	(°C)	(mg/h)	(min)		(pds%)					(atm)	(atm)
CMAS2	300	-13.9	1010	192	1.58	CMAS1	10.86	14.51	54.87	3.65	14.00	1.34E-02	7.40E-04
							0.60	*0.35*	*0.93*	*1.47*	*0.92*		
					35.63	CMAS1	10.16	13.59	49.57	10.35	13.59		
							0.14	*0.18*	*0.29*	*0.18*	*0.22*		
					64.68	CMAS1	10.14	13.40	50.48	11.21	13.01		
							0.11	*0.17*	*0.40*	*0.11*	*0.17*		
					86.72	CMAS1	9.23	16.12	48.17	11.36	12.95		
							0.90	*2.90*	*1.68*	*0.35*	*0.56*		
CMAS3	30	-13.9	1030	258	2.78	CMAS1	11.29	14.20	53.82	2.81	15.04	3.85E-02	1.00E-03
							0.34	*0.31*	*1.40*	*1.72*	*0.80*		
					29.83	CMAS1	10.70	13.34	49.23	10.48	13.66		
							0.18	*0.18*	*0.75*	*0.18*	*0.07*		
					56.87	CMAS1	10.20	13.05	48.99	11.33	13.51		
							0.64	*0.46*	*1.71*	*0.18*	*0.24*		
					84.92	CMAS1	10.31	12.87	47.54	11.50	13.63		
							0.21	*0.08*	*0.79*	*0.13*	*0.18*		
					151.00	CMAS1	10.05	12.51	49.39	12.14	13.13		
							0.26	*0.09*	*0.48*	*0.13*	*0.19*		
CMAS4	300	-13.9	980	114	2.00	CMAS1	11.11	13.95	55.71	1.89	14.15	7.78E-03	*2.70E-04*
							0.27	*0.14*	*1.18*	*1.05*	*0.41*		
					17.02	CMAS1	10.93	13.94	52.53	5.92	13.98		
							0.19	*0.15*	*0.39*	*0.13*	*0.12*		
					32.03	CMAS1	11.09	13.87	51.94	6.33	13.93		
							0.28	*0.12*	*0.59*	*0.18*	*0.20*		
					57.08	CMAS1	10.51	13.28	51.36	7.61	13.41		
							0.22	*0.12*	*0.47*	*0.19*	*0.12*		
CS-CMAS4	300	-13.9	1060	336	122.2	CMAS1	10.56	13.16	51.63	11.46	13.41	2.45E-02	7.92E-04
							0.09	*0.12*	*0.49*	*0.09*	*0.16*		
					162.25	CMAS1	10.59	13.07	51.35	11.58	13.10		
							0.19	*0.14*	*0.27*	*0.20*	*0.38*		
					162.25	CS	5.78	11.72	36.26	0.38	45.43		
							0.16	0.14	0.23	*0.04*	0.31		
CS-CMAS9	300	-13.9	1070	360	57.1	CMAS1	10.29	12.66	51.21	10.98	13.28	2.65E-02	9.83E-04
							0.17	*0.16*	*0.32*	*0.13*	*0.12*		
					109.63	CMAS1	10.18	12.60	51.13	11.69	13.00		
							0.14	*0.12*	*0.17*	*0.09*	*0.18*		
					138.67	CMAS1	9.94	12.51	50.72	12.01	12.99		
							0.16	*0.10*	*0.24*	*0.09*	*0.11*		
					109.63	CS	5.59	11.12	36.14	0.44	45.27		
							0.09	*0.09*	*0.16*	*0.03*	*0.24*		
					139.67	CS	5.53	10.99	36.03	0.47	45.25		
							0.12	*0.09*	*0.19*	*0.02*	*0.33*		
CS-CMAS11	300	-13.9	1080	372	80.48	CMAS1	10.16	12.63	50.97	11.72	12.99	2.74E-02	1.06E-03
							0.14	*0.21*	*0.35*	*0.08*	*0.18*		
					104.51	CMAS1	10.16	12.58	50.76	12.23	12.95		
							0.09	*0.14*	*0.24*	*0.09*	*0.15*		
					150.58	CMAS1	9.93	12.57	50.74	12.44	12.88		
							0.16	*0.15*	*0.28*	*0.17*	*0.27*		
					104.51	CS	5.62	11.37	36.22	0.42	44.76		
							0.07	*0.14*	*0.26*	*0.12*	*0.24*		
					150.58	CS	5.57	11.36	35.85	0.50	44.66		
							0.14	*0.24*	*0.29*	*0.04*	*0.32*		
CS-CMAS28	300	-13.9	1025	240	1.83	CMAS1	11.51	14.45	56.51	1.84	14.62	1.70E-02	8.56E-04
							0.12	*0.18*	*0.38*	*0.46*	*0.21*		
					17.85	CMAS1	10.96	13.83	53.89	5.89	13.90		
							0.17	*0.17*	*0.36*	*0.28*	*0.11*		
					177.65	CMAS1	10.16	12.92	50.50	11.60	13.08		
							0.12	*0.14*	*0.47*	*0.20*	*0.08*		
					177.65	CS	*5.88*	*11.72*	*35.45*	0.20	45.36		
							0.11	*0.15*	*0.32*	*0.04*	0.29		

Expérience							Sonde électronique					PK	
	Flux	logPO2	Tsource	Δm/dt	t		MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	source	éch.
	(cc/min)	(atm)	(°C)	(mg/h)	(min)				(pds%)			(atm)	(atm)
CS-CMAS10	150	-13.9	1050	312	59.183	CMAS1	9.94	12.50	50.55	11.62	13.15	2.26E-02	1.00E-03
							0.17	*0.11*	*0.32*	*0.32*	*0.16*		
					93.233	CMAS1	10.06	12.49	50.93	12.08	12.82		
							0.15	*0.13*	*0.41*	*0.10*	*0.17*		
					132.3	CMAS1	10.06	12.49	50.68	12.22	13.06		
							0.15	*0.12*	*0.22*	*0.10*	*0.18*		
					93.233	CS	5.62	11.37	36.22	0.44	44.76		
							0.07	*0.14*	*0.26*	*0.02*	*0.24*		
					132.3	CS	5.57	11.36	35.85	0.48	44.66		
							0.14	*0.24*	*0.29*	*0.05*	*0.32*		
CS-CMAS23	300	-13.9	1040	282	241.56	CMAS1	10.36	12.91	50.60	11.57	13.34	1.70E-02	*7.46E-04*
							0.14	*0.09*	*0.23*	*0.14*	*0.11*		
					241.56	CMAS1	10.63	12.76	50.40	11.37	13.47		
							0.12	*0.25*	*0.43*	*0.22*	*0.27*		
					241.56	CMAS1	10.32	12.87	50.67	11.63	13.17		
							0.15	*0.17*	*0.34*	*0.13*	*0.16*		
CS-CMAS05	300	-13.9	1030	252	6.07	CMAS1	12.06	13.77	48.71	8.39	16.16	1.79E-02	7.11E-04
							0.36	*0.32*	*0.48*	*0.21*	*0.34*		
					26.08	CMAS1	11.02	13.53	51.41	9.09	13.41		
							0.29	*0.21*	*0.70*	*0.37*	*0.19*		
					226.38	CMAS1	10.87	12.99	49.85	11.14	13.77		
							0.21	*0.14*	*0.44*	*0.17*	*0.20*		
					26.08	CS	5.21	9.66	37.09	0.26	46.59		
							0.09	0.14	0.28	*0.04*	0.24		
					226.38	Cs	*5.81*	*11.10*	*35.80*	0.34	45.44		
							0.08	*0.15*	*0.34*	*0.04*	*0.38*		
CS-CMASK	300	-13.9	1055	318	19.22	CMASK1	11.75	14.86	46.24	10.93	14.25	2.31E-02	8.11E-04
							0.21	*0.21*	*0.35*	*0.29*	*0.36*		
					68.28	CMASK1	11.81	15.18	48.98	7.59	14.04		
							0.15	*0.37*	*0.33*	*0.19*	*0.20*		
					143.4	CMASK1	11.28	15.21	48.90	8.68	13.81		
							0.16	*0.19*	*0.25*	*0.19*	*0.19*		
					210.46	CS	5.46	9.63	33.47	0.23	45.00		
							0.14	*0.31*	*10.53*	*0.05*	*0.21*		
CMASK-2	300	-13.9	970	90	6.52	CMASK1	11.15	14.66	45.12	13.57	13.97	6.00E-03	*2.10E-04*
							0.47	*0.18*	*0.57*	*0.49*	*0.55*		
					26.55	CMASK1	10.33	15.34	46.85	13.43	12.95		
							1.04	*0.21*	*1.41*	*0.93*	*1.24*		
					104.65	CMASK1	11.76	16.51	50.25	6.41	14.84		
							0.27	*0.21*	*0.80*	*0.25*	*0.37*		
					163.75	CMASK1	11.63	16.66	49.70	5.63	14.80		
							0.24	*0.30*	*0.49*	*0.16*	*0.25*		
CMASK-5	300	-13.9	990	150	19.77	CMASK1	10.00	14.96	46.53	13.71	13.34	1.04E-02	*3.56E-04*
							0.57	*0.24*	*0.93*	*0.55*	*0.83*		
					79.85	CMASK1	10.62	15.53	50.00	8.22	14.25		
							0.15	*0.18*	*0.50*	*0.14*	*0.30*		
					188.02	CMASK1	10.59	16.27	50.14	7.14	14.49		
							0.22	*0.13*	*0.19*	*0.20*	*0.18*		
					313.13	CMASK1	10.83	16.06	49.74	7.29	14.70		
							0.43	*0.22*	*0.50*	*0.25*	*0.32*		
					418.37	CMASK1	11.72	16.77	48.74	6.43	15.07		
							0.67	*0.30*	*1.21*	*0.51*	*0.56*		
CMASK1	300	-13.9		0	0	CMASK1	9.59	14.83	45.79	15.95	12.87		
							0.74	*0.58*	*0.85*	*0.73*	*1.00*		
					30	CMASK1	9.45	14.45	48.28	13.71	12.66		
							0.76	*0.18*	*1.10*	*0.88*	*1.00*		
					187	CMASK1	10.61	16.09	51.47	4.98	14.71		
							0.19	*0.21*	*0.38*	*0.09*	*0.19*		
					250	CMASK1	11.24	16.81	52.31	2.66	15.37		
							0.16	*0.22*	*0.34*	*0.07*	*0.14*		

Expérience							Sonde électronique					PK	
	Flux	logPO2	Tsource	Δm/dt	t		MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	source	éch.
	(cc/min)	(atm)	(°C)	(mg/h)	(min)		(pds%)					(atm)	(atm)
PG-CMAS (K)	300	-13.9	1050	306	116.88	CMAS1	10.42	13.10	51.18	11.70	12.96	2.21E-02	8.59E-04
							0.12	*0.09*	*0.31*	*0.08*	*0.13*		
					177.95	CMAS1	10.22	13.23	50.76	11.96	12.90		
							0.19	*0.10*	*0.43*	*0.19*	*0.34*		
					116.88	CMASK1	10.94	15.98	47.97	10.98	13.40		
							0.14	*0.22*	*0.22*	*0.12*	*0.11*		
					177.95	CMASK1	11.11	15.39	49.14	11.05	13.34		
							0.15	*0.18*	*0.22*	*0.11*	*0.19*		
CMAS-5	300	-16.2	970	96	4.00	CMAS1	11.83	14.91	56.06	0.96	14.76	6.52E-03	*2.24E-04*
							0.20	*0.32*	*0.54*	*0.21*	*0.19*		
					16.00	CMAS1	11.65	14.85	55.98	0.50	15.34		
							0.23	*0.24*	*0.46*	*0.56*	*0.50*		
					22.00	CMAS1	11.58	14.37	55.41	1.92	14.57		
							0.19	*0.27*	*0.49*	*0.23*	*0.21*		
CMAS-6	300	-16.2	970	96	5.000	CMAS1	11.94	14.87	56.36	0.43	15.09	6.52E-03	*2.24E-04*
							0.18	*0.41*	*0.61*	*0.21*	*0.16*		
					15.000	CMAS1	11.95	14.99	57.25	0.67	14.88		
							0.18	*0.21*	*0.38*	*0.13*	*0.42*		
					79.000	CMAS1	11.79	14.71	55.87	1.91	14.81		
							0.20	*0.18*	*0.75*	*0.12*	*0.36*		
					111.000	CMAS1	11.49	14.47	54.79	2.97	14.71		
							0.19	*0.16*	*0.72*	*0.21*	*0.19*		
CMAS-7	300	-16.2	1030	258	19.00	CMAS1	11.85	14.40	57.08	1.57	14.41	1.84E-02	*6.33E-04*
							0.24	*0.27*	*0.44*	*0.38*	*0.38*		
					105.00	CMAS1	11.66	14.26	54.35	2.95	14.98		
							0.14	*0.27*	*0.52*	*0.35*	*0.50*		
					166.00	CMAS1	11.24	14.02	52.76	7.44	14.33		
							0.30	*0.25*	*0.64*	*0.47*	*0.37*		
					227	CMAS1	11.23	14.14	53.63	6.55	14.35		
							0.26	*0.28*	*0.51*	*0.28*	*0.28*		
CMASK-3	300	-16.2	1020	234	0.37	CMASK1	10.62	14.76	44.18	16.57	13.21	1.66E-02	*5.70E-04*
							0.99	*1.23*	*0.90*	*1.45*	*1.27*		
					72.47	CMASK1	11.65	16.28	49.59	7.89	14.29		
							0.44	*0.21*	*0.57*	*0.52*	*0.56*		
					129.55	CMASK1	11.83	16.89	49.92	6.22	14.61		
							0.18	*0.24*	*0.65*	*0.18*	*0.20*		
					189.55	CMASK1	12.14	16.91	49.96	5.61	15.13		
							0.16	*0.25*	*0.45*	*0.49*	*0.33*		
CMASK-4	300	-16.2	950	54	4.47	CMASK1	9.82	14.29	46.88	14.77	12.97	3.62E-03	*1.24E-04*
							0.81	*0.24*	*1.34*	*0.93*	*1.34*		
					61.55	CMASK1	10.67	15.97	48.63	8.28	14.70		
							1.22	*0.29*	*1.85*	*1.10*	*1.44*		
					177.72	CMASK1	11.21	16.73	52.26	3.99	14.78		
							0.14	*0.17*	*0.27*	*0.18*	*0.19*		
					331.10	CMASK1	11.13	17.45	52.31	2.47	15.22		
							0.14	*0.21*	*0.42*	*0.08*	*0.23*		
					371.10	CMASK1	11.31	17.45	52.42	2.61	15.12		
							0.14	*0.16*	*0.25*	*0.19*	*0.22*		
Blanc	300	-16.2		0	0	CMASK1	9.85	14.08	45.88	15.83	13.27		
							0.88	*0.33*	*1.21*	*0.96*	*1.40*		
					21	CMASK1	10.69	15.52	46.85	10.91	14.59		
							0.98	*0.15*	*1.36*	*1.03*	*1.36*		
					60	CMASK1	11.37	16.14	48.35	8.34	14.74		
							0.39	*0.95*	*0.66*	*0.37*	*0.74*		
					120	CMASK1	10.69	16.55	51.66	5.50	14.51		
							0.24	*0.14*	*0.43*	*0.14*	*0.34*		
					181	CMASK1	11.20	16.89	53.02	2.30	15.30		
							0.10	*0.17*	*0.31*	*0.05*	*0.18*		

Expérience							Sonde électronique					*PK*	
	Flux	logPO2	Tsource	Δm/dt	t		MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	source	éch.
	(cc/min)	(atm)	(°C)	(mg/h)	(min)				(pds%)			(atm)	(atm)
PG-CMAS5	300	-16.2	1095	420	61.6	CMASK1	11.50	14.51	55.38	4.36	14.28	3.14E-02	1.02E-03
							0.14	*0.16*	*0.26*	*0.23*	*0.26*		
					127.7	CMASK1	11.19	14.26	53.83	7.05	13.83		
							0.22	*0.12*	*0.30*	*0.21*	*0.13*		
					150.73	CMASK1	11.20	14.17	53.23	7.31	13.90		
							0.15	*0.15*	*0.42*	*0.12*	*0.20*		
					127.7	CS	5.95	12.13	36.09	0.13	45.05		
							0.10	0.15	0.33	0.00	0.16		
					150.73	CS	5.82	12.12	36.29	0.15	45.03		
							0.06	0.22	0.25	0.02	0.49		

ANNEXE III

TABLEAUX DE RESULTATS

CONDITIONS D'EQUILIBRE

ANNEXE III

Les tableaux suivants correspondent aux résultats obtenus sur la dépendance de la solubilité du potassium à la composition du liquide silicaté. Toutes les expériences ont été réalisées à 1410°C, sous un flux de CO(g) de 300 cc/min et une PO_2 de $10^{-13,9}$ atm.

Les tableaux contiennent :

- le nom de l'expérience,
- la température de la source calculée à partir de l'équation :

$$\Delta m/dt\ (mg/h) = 2,58.T\ (°C) - 2404,5$$

- la quantité de mélange K_2CO_3 + 2C initiale (m_0),
- la perte de masse : $\Delta m/dt$,
- la composition du liquide analysée à la sonde électronique (moyenne sur n ($10 \leq n \leq 20$) analyses et écart-type)
- les teneurs en K_2O analysées à la sonde ionique pour la composition *CS* quand la valeur était inférieure aux limites de détection de la sonde électronique
- les pressions partielles potassium :

  1.) au niveau de la source de potassium, calculées d'après l'équation :

$$P_K = \frac{9,84.10^{-7}}{Q_g} \cdot T \cdot \left(\frac{\Delta m}{dt}\right)$$

  2.) au niveau des échantillons, calculées à partir de la teneur en K_2O à l'équilibre observée dans *CS* et d'après l'équation :

$$\sqrt{aK_2O} \cdot 10^5 = 0,6745 \cdot K_2O$$

ou à partir de l'équation suivante (valeur en italique) :

$$P_K(échantillons) = \frac{3,44}{100} \cdot P_K(source)$$

Expérience						Sonde électronique					Sonde ionique	P_K	
	Tsource	mo	Δm/dt	t	Composition	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	K2O	source	éch.
	(°C)	(g)	(mg/h)	(min)				(pds%)				(atm)	(atm)
19CMS-n	1040	1.0482	276	198.48	CS	5.77	11.60	36.24	0.49	45.11		1.98E-02	1.04E-03
						0.09	*0.13*	*0.35*	*0.04*	*0.25*			
				198.48	CMS1	9.18	0.02	42.98	0.70	45.20			
						0.15	*0.02*	*0.21*	*0.05*	*0.27*			
				198.48	CMS2	9.70	0.01	47.65	2.08	39.24			
						0.13	*0.01*	*0.79*	*0.05*	*0.33*			
				198.48	CMS3	9.38	0.02	52.23	4.38	33.72			
						0.15	*0.02*	*0.22*	*0.03*	*0.25*			
				198.48	CMS4	9.17	0.02	55.01	7.44	27.31			
						0.13	*0.02*	*0.32*	*0.05*	*0.18*			
23CMS-n	985	1.026	138	279.63	CS	5.49	10.92	36.47	0.14	46.00	0.19	9.49E-03	3.99E-04
						0.15	*0.13*	*0.22*	*0.06*	*0.26*	*0.03*		
				279.63	CMS2	9.88	0.00	45.83	0.70	40.68			
						0.13	*0.00*	*0.50*	*0.03*	*0.41*			
				279.63	CMS3	10.09	0.02	51.27	1.74	35.66			
						0.10	*0.02*	*0.39*	*0.06*	*0.24*			
				279.63	CMS4	9.59	0.01	54.62	4.05	29.35			
						0.18	*0.01*	*0.20*	*0.06*	*0.23*			
20CMS-n	1060	1.2879	144	329.12	CS	5.41	10.31	36.06	0.09	46.87	0.21	9.93E-03	4.41E-04
						0.08	*0.15*	*0.47*	*0.03*	*0.61*	*0.08*		
				329.12	CMS2	10.08	0.03	49.15	0.65	38.72			
						0.24	*0.01*	*0.53*	*0.03*	*0.21*			
21CMS-n	1000	1.0334	189	315.43	CS	5.35	10.34	36.38	0.11	46.52	0.20	1.32E-02	4.20E-04
						0.06	*0.16*	*0.29*	*0.02*	*0.24*	*0.03*		
				315.43	CMS4	9.61	0.02	55.27	3.38	29.70			
						0.13	*0.02*	*0.54*	*0.08*	*0.24*			
27CMS-n	1060	1.2892	324	241.82	CS	5.43	10.81	35.53	0.35	46.02	0.37	2.36E-02	7.80E-04
						0.09	*0.12*	*0.33*	*0.02*	*0.25*	*0.02*		
				241.82	CMS1	9.97	0.01	43.01	0.42	44.95			
						2.30	*0.02*	*0.62*	*0.22*	*1.76*			
				241.82	CMS4	9.57	0.01	54.16	5.75	28.85			
						0.13	*0.02*	*0.65*	*0.08*	*0.31*			
06CMS1	1090	1.008	408	151.32	CS-2	5.48	10.81	35.53	0.35	45.99			
						0.09	*0.17*	*0.33*	*0.02*	*0.25*			
				173.35	CS-3	5.41	10.60	36.17	0.33	46.38		3.04E-02	6.83E-04
						0.07	*0.18*	*0.22*	*0.03*	*0.25*			
				92.47	CMS1-1	10.70	0.00	43.35	0.20	44.41			
						3.00	*0.00*	*0.78*	*0.17*	*2.50*			
				151.32	CMS1-2	8.79	0.01	43.32	0.48	45.75			
						0.12	*0.02*	*0.21*	*0.03*	*0.35*			
				173.35	CMS1-3	8.93	0.00	42.11	0.43	46.78			
						0.64	*0.00*	*1.19*	*0.08*	*1.02*			
11CS-CMAS	1060	1.0819	324	138.45	CS	5.59	10.26	35.70	0.25	46.30	0.260	2.36E-02	5.27E-04
						0.11	*0.15*	*0.35*	*0.04*	*0.28*	*0.004*		
				138.45	CMAS10/5-1	9.24	4.30	41.67	0.42	43.27			
						0.13	*0.09*	*0.37*	*0.04*	*0.28*			
				138.45	CMAS10/5-3	9.82	4.90	47.18	2.29	33.96			
						0.17	*0.10*	*0.54*	*0.16*	*0.30*			
				138.45	CMAS10/5-4	8.87	4.16	47.61	4.95	28.02			
						0.19	*0.08*	*1.17*	*0.17*	*0.27*			
12CS-CMAS1	1040	1.2237	282	198.7	CS-2	5.50	10.23	36.71	0.22	46.42			
						0.11	*0.13*	*0.21*	*0.04*	*0.29*			
				263.78	CS-3	5.43	10.07	37.04	0.25	46.26	0.240	2.03E-02	5.05E-04
						0.17	*0.05*	*0.39*	*0.05*	*0.08*	*0.005*		
				149.6	CMAS10/5-1	9.56	5.40	42.06	0.44	42.23			
						0.13	*0.09*	*0.13*	*0.04*	*0.16*			
				198.7	CMAS10/5-1	9.57	4.81	41.83	0.42	42.65			
						0.15	*0.11*	*0.17*	*0.06*	*0.33*			
				263.78	CMAS10/5-1	9.67	4.59	41.64	0.38	42.91			
						0.11	*0.07*	*0.46*	*0.03*	*0.36*			

Expérience						Sonde électronique					Sonde ionique	*PK*	
	Tsource	mo	Δm/dt	t	Composition	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	K2O	source	éch.
	(°C)	(g)	(mg/h)	(min)				(pds%)				(atm)	(atm)
31CS-CMAS	980	0.8244	120	279.2	CS	5.31	9.86	37.37	0.08	45.33	0.15	8.21E-03	3.15E-04
						0.11	*0.13*	*0.31*	*0.03*	*0.48*	*0.02*		
				279.2	CMAS10/10-1	7.37	9.46	40.99	0.27	40.27			
						0.14	*0.13*	*0.26*	*0.05*	*0.26*			
				279.2	CMAS10/10-2	8.30	9.38	44.13	0.63	35.96			
						0.14	*0.12*	*0.17*	*0.05*	*0.33*			
				279.2	CMAS10/10-4	8.44	9.65	49.57	2.41	28.75			
						0.15	*0.16*	*0.36*	*0.09*	*0.30*			
02CS-CMAS	1050	1.5043	306	188	CS	5.29	10.62	35.50	0.30	45.73	0.33	2.21E-02	6.94E-04
						0.12	*0.12*	*0.51*	*0.04*	*0.37*	*0.00*		
				188	CMAS10/10-1	7.91	9.50	38.77	0.75	40.32			
						0.15	*0.18*	*0.56*	*0.06*	*0.34*			
				188	CMAS10/10-2	7.67	9.21	41.74	2.06	35.14			
						0.10	*0.20*	*0.57*	*0.09*	*0.28*			
03CS-CMAS	985	1.005	138	296.78	CS	5.26	9.90	37.41	0.09	45.58	0.14	9.49E-03	2.94E-04
						0.12	*0.10*	*0.31*	*0.03*	*0.35*	*0.01*		
				296.78	CMAS10/10-1	7.37	9.20	40.57	0.27	40.94			
						0.11	*0.17*	*0.15*	*0.02*	*0.22*			
				296.78	CMAS10/10-1	7.25	9.34	40.59	0.25	41.30			
						0.10	*0.13*	*0.28*	*0.05*	*0.21*			
				296.78	CMAS10/10-3	8.51	9.77	46.81	1.47	32.40			
						0.13	*0.13*	*0.39*	*0.10*	*0.29*			
07CS-CMAS	1020	1.0015	228	236.68	CS	5.45	10.61	36.80	0.26	45.58	0.270	1.61E-02	5.68E-04
						0.08	*0.17*	*0.32*	*0.04*	*0.27*	*0.011*		
				236.68	CMAS10/10-1	7.78	9.56	40.29	0.58	40.73			
						0.14	*0.13*	*0.34*	*0.04*	*0.21*			
				236.68	CMAS10/10-2	7.41	9.51	44.61	1.62	36.15			
						0.11	*0.10*	*0.40*	*0.03*	*0.31*			
				236.68	CMAS10/10-3	8.46	9.37	47.28	3.07	30.92			
						0.10	*0.16*	*0.23*	*0.10*	*0.30*			
				236.68	CMAS10/10-4	7.69	9.05	51.03	5.94	25.29			
						0.13	*0.12*	*0.36*	*0.13*	*0.24*			
09CS-CMAS	1040	1.0231	276	210.57	CS	5.34	10.48	36.28	0.27	46.22	0.290	1.98E-02	6.10E-04
						0.11	*0.09*	*0.27*	*0.04*	*0.18*	*0.015*		
				210.57	CMAS10/15-2	6.70	14.14	40.84	2.01	34.45			
						0.12	*0.11*	*0.36*	*0.12*	*0.20*			
				210.57	CMAS10/15-3	7.38	13.89	44.16	3.79	29.39			
						0.08	*0.17*	*0.29*	*0.13*	*0.33*			
18CS-CMAS	1060	1.0158	336	160.46	CS	5.39	11.06	35.03	0.42	45.67	0.430	2.45E-02	9.04E-04
						0.14	*0.10*	*0.61*	*0.04*	*0.23*	*0.023*		
				160.46	CMAS10/15-1	6.32	14.15	37.04	1.12	39.28			
						0.10	*0.18*	*0.46*	*0.06*	*0.32*			
				160.46	CMAS10/15-3	5.88	13.86	44.17	5.29	28.75			
						0.11	*0.20*	*0.59*	*0.12*	*0.17*			
				160.46	CMAS10/15-4	5.91	14.47	45.62	7.31	24.45			
						0.14	*0.16*	*0.55*	*0.09*	*0.19*			
16-CMAS10/x-4	1050	0.9127	306	139.56	CS	5.33	10.84	35.31	0.39	45.64	0.390	2.21E-02	8.20E-04
						0.12	*0.18*	*0.50*	*0.03*	*0.26*	*0.015*		
				139.56	CMS-4	9.03	0.01	53.02	6.50	28.82			
						0.18	*0.01*	*0.48*	*0.10*	*0.36*			
				139.56	CMAS10/5-4	8.45	4.56	50.96	6.90	26.61			
						0.17	*0.09*	*0.54*	*0.34*	*0.26*			
				139.56	CMAS10/15-4	5.07	14.08	47.61	8.88	22.45			
						0.08	*0.15*	*0.61*	*0.25*	*0.25*			
30CMAS10/x-3	1000	1.0752	174	277.70	CS	5.17	9.56	36.27	0.15	46.09	0.150	1.21E-02	3.15E-04
						0.09	*0.13*	*0.26*	*0.04*	*0.30*	*0.007*		
				277.70	CMS3	9.96	0.01	51.21	1.63	35.67			
						0.12	*0.02*	*0.17*	*0.10*	*0.34*			
				277.70	CMAS10/15-3	7.62	13.73	44.03	2.45	29.35			
						0.09	*0.21*	*0.36*	*0.11*	*0.18*			

Expérience						Sonde électronique					Sonde ionique	*PK*	
	Tsource	mo	Δm/dt	t	Composition	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	K2O	source	éch.
	(°C)	(g)	(mg/h)	(min)				(pds%)				(atm)	(atm)
17- CMAS10/x-1	1040	1.0189	288	193.56	CS	5.25	10.66	33.95	0.32	45.71	0.330	2.07E-02	6.94E-04
						0.11	*0.17*	*0.45*	*0.03*	*0.35*	*0.009*		
				193.56	CMS-1	8.53	0.11	43.27	0.52	45.44			
						0.58	*0.30*	*0.26*	*0.06*	*0.63*			
				193.56	CMAS10/5-1	8.95	4.50	40.43	0.66	42.27			
						0.23	*0.67*	*0.71*	*0.07*	*0.38*			
				193.56	CMAS10/10-1	7.00	9.69	38.99	0.87	40.97			
						0.13	*0.15*	*0.37*	*0.05*	*0.22*			
				193.56	CMAS10/15-1	5.97	14.46	37.55	0.92	39.45			
						0.11	*0.16*	*0.62*	*0.09*	*0.28*			
29CMAS10/x-2	995	1.042	162	275.80	CS	5.22	9.81	36.77	0.14	46.24	0.150	1.12E-02	3.15E-04
						0.08	*0.17*	*0.28*	*0.03*	*0.26*	*0.006*		
				275.80	CMS2	9.90	0.02	47.62	*0.61*	40.74			
						0.10	*0.02*	*0.28*	*0.07*	*0.21*			
				275.80	CMAS10/5-2	9.44	4.68	45.18	*0.67*	38.42			
						0.06	*0.13*	*0.33*	*0.03*	*0.24*			
				275.80	CMAS10/10-2	8.13	9.15	43.85	*0.90*	36.44			
						0.12	*0.12*	*0.21*	*0.04*	*0.25*			
				275.80	CMAS10/15-2	6.74	14.10	41.27	*0.96*	35.25			
						0.03	*0.09*	*0.24*	*0.04*	*0.19*			
1CMAS10/x-4	1010	1.0158	210	216.55	CS	5.42	10.15	35.99	0.19	45.93	0.210	1.48E-02	4.41E-04
						0.07	*0.13*	*0.22*	*0.05*	*0.26*	*0.008*		
				216.55	CMS4	10.09	0.00	54.56	4.21	29.74			
						0.11	*0.00*	*0.34*	*0.10*	*0.23*			
				216.55	CMAS10/5-4	9.22	4.67	52.09	4.66	27.28			
						0.07	*0.07*	*0.28*	*0.10*	*0.19*			
				216.55	CMAS10/10-4	8.57	9.20	49.60	4.79	26.23			
						0.09	*0.10*	*0.26*	*0.09*	*0.22*			
				216.55	CMAS10/15-4	6.93	13.02	46.99	4.65	26.46			
						0.12	*0.13*	*0.33*	*0.07*	*0.22*			
5CMAS	1000	0.9781	186	224.78	CS	5.48	10.39	36.16	0.21	45.58	0.230	1.30E-02	4.84E-04
						0.08	*0.12*	*0.35*	*0.06*	*0.35*	*0.013*		
				224.78	CMAS10/5-1	9.48	5.12	41.53	0.41	41.24			
						0.12	*0.09*	*0.35*	*0.05*	*0.23*			
				224.78	CMAS10/15-1	7.44	13.88	37.41	0.55	38.85			
						0.12	*0.13*	*0.24*	*0.02*	*0.39*			
				224.78	CMAS10/5-4	8.86	4.42	53.18	5.21	26.68			
						0.06	*0.08*	*0.31*	*0.14*	*0.30*			
				224.78	CMAS10/15-4	6.63	13.78	46.87	4.93	25.74			
						0.08	*0.13*	*0.26*	*0.13*	*0.18*			
CMASx/15-1	1030	1.0006	258	166.68	CS	5.58	11.20	36.23	0.33	45.39	0.33	1.84E-02	6.94E-04
						0.10	*0.11*	*0.26*	*0.05*	*0.33*	0.03		
				166.68	CMAS0/15-1	0.01	14.49	42.93	2.15	40.02			
						0.01	*0.15*	*0.40*	*0.07*	*0.30*			
				166.68	CMAS2.5/15-1	2.70	14.42	39.61	1.16	41.38			
						0.06	*0.16*	*0.27*	*0.07*	*0.28*			
				166.68	CMAS15/15-1	14.79	14.57	34.95	0.47	35.13			
						0.14	*0.17*	*0.29*	*0.03*	*0.24*			
CMASx/15-4	1020	1.048	234	242.68	CS	5.29	10.57	35.90	0.33	45.55	0.28	1.66E-02	5.89E-04
						0.07	*0.11*	*0.39*	*0.04*	*0.23*	0.07		
				242.68	CMAS0/15-4	0.01	14.34	53.36	8.81	23.16			
						0.02	*0.18*	*0.35*	*0.08*	*0.16*			
				242.68	CMAS2.5/15-4	2.72	14.56	51.07	8.29	22.58			
						0.10	*0.19*	*0.62*	*0.12*	*0.19*			
				242.68	CMAS15/15-4	13.99	14.42	46.74	5.48	19.06			
						0.19	*0.14*	*0.28*	*0.12*	*0.17*			

Expérience						Sonde électronique					Sonde ionique	*PK*	
	Tsource	mo	Δm/dt	t	Composition	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	K2O	source	éch.
	(°C)	(g)	(mg/h)	(min)				(pds%)				(atm)	(atm)
CMASx/15-n	1040	1.0672	270	206.81	CS	5.49	11.22	36.87	0.34	44.91	0.37	1.93E-02	7.78E-04
						0.07	*0.18*	*0.44*	*0.04*	*0.30*	0.04		
				206.81	CMAS2.5/15-1	2.49	14.57	40.12	1.40	40.49			
						0.07	*0.20*	*0.23*	*0.06*	*0.25*			
				206.81	CMAS2.5/15-4	2.46	14.07	51.87	9.29	21.61			
						0.06	*0.13*	*0.37*	*0.14*	*0.29*			
				206.81	CMAS15/15-1	14.59	14.60	33.69	0.51	35.14			
						0.12	*0.14*	*0.38*	*0.06*	*0.32*			
				206.81	CMAS15/15-4	14.27	14.33	45.57	6.16	19.00			
						0.10	*0.14*	*0.59*	*0.12*	*0.26*			
CMAS0/15-n	1080	1.0213	390	135.00	CS	5.50	10.59	36.64	0.41	45.95	0.42	2.89E-02	8.83E-04
						0.10	*0.11*	*0.30*	*0.05*	*0.31*	0.05		
				135.00	CMAS0/15-1	0.01	14.43	42.44	2.48	39.88			
						0.02	*0.26*	*0.40*	*0.06*	*0.30*			
				135.00	CMAS0/15-4	0.01	13.21	53.41	10.82	21.73			
						0.02	*0.18*	*0.33*	*0.17*	*0.38*			
CMASx/y-n	1022.7	1.0087	234	182.28	CS	5.24	9.98	37.08	0.25	46.34	0.32	1.66E-02	6.73E-04
						0.09	*0.12*	*0.28*	*0.03*	*0.33*	0.007		
				182.28	CMAS10/5-2	9.11	4.68	45.02	1.36	37.89			
						0.24	*0.13*	*0.79*	*0.06*	*0.35*			
				182.28	CMAS10/15-3	6.29	14.18	43.95	3.69	30.19			
						0.12	*0.11*	*0.34*	*0.08*	*0.20*			
				182.28	CMAS10/5-3	8.94	4.77	49.44	3.23	32.29			
						0.13	*0.07*	*0.46*	*0.14*	*0.25*			
				182.28	CMAS10/10-3	7.75	9.24	46.77	3.51	31.18			
						0.12	*0.15*	*0.33*	*0.15*	*0.23*			
CMAS15/15-4	995	1.0036	228	196.84	CS	5.37	10.25	36.79	0.22	46.50	0.28	1.61E-02	5.89E-04
						0.08	*0.09*	*0.27*	*0.03*	*0.22*			
				196.84	CMAS15/15-4	14.02	13.76	46.02	4.77	19.63			
						0.13	*0.13*	*0.21*	*0.14*	*0.18*			
Type I	1025	1.0164	246	98.67	TypeI-1	4.69	19.50	47.65	10.72	15.55		1.75E-02	8.40E-04
						0.12	*0.20*	*0.22*	*0.15*	*0.28*			
				127.7	TypeI-2	4.51	19.30	46.81	11.61	15.31			
						0.11	*0.15*	*0.33*	*0.14*	*0.34*			
				184.78	TypeI-3	4.46	19.40	47.02	11.91	15.06			
						0.07	*0.13*	*0.23*	*0.16*	*0.27*			
				127.7	CS	5.63	11.41	35.95	0.38	44.85			
						0.11	*0.11*	*0.34*	*0.03*	*0.37*			
				184.78	CS	5.52	11.16	35.79	0.40	45.19			
						0.07	*0.13*	*0.18*	*0.02*	*0.19*			
Type II	1025	1.0053	240	77.1	TypeII-1	4.19	10.93	61.56	14.44	7.39		1.70E-02	7.40E-04
						0.08	*0.11*	*0.54*	*0.21*	*0.32*			
				123.17	TypeII-2	4.20	10.99	60.42	15.20	7.20			
						0.10	*0.17*	*0.40*	*0.17*	*0.16*			
				185.25	TypeII-3	4.09	11.07	60.58	15.18	7.13			
						0.14	*0.15*	*0.32*	*0.15*	*0.21*			
				123.17	CS	5.54	11.13	36.00	0.33	45.10			
						0.10	*0.09*	*0.26*	*0.02*	*0.34*			
				185.25	CS	5.59	11.17	36.03	0.35	45.03			
						0.14	*0.16*	*0.25*	*0.01*	*0.30*			

Université HENRI POINCARÉ NANCY 1

FACULTÉ DES SCIENCES

Mademoiselle **GEORGES Peggy**

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY-I

en GEOSCIENCES

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 25 AVR. 2000 n° 375

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ NANCY 1 LE PRÉSIDENT

C. M. BURLET

Résumé

Le principal objectif de ce travail de recherche a été la mise au point d'une nouvelle méthode expérimentale visant à établir et contrôler des pressions partielles de potassium gazeux (P_K) à haute température et sous fugacité d'oxygène imposée (P_{O_2}). Cette approche thermochimique a permis d'acquérir des données sur le partage du potassium entre silicates fondus et gaz.

Le protocole expérimental développé est basé sur l'utilisation d'une source de potassium gazeux : un mélange de K_2CO_3 et de graphite. La décomposition de cette source, placée à environ 1000°C dans le gradient thermique d'un four vertical à atmosphère contrôlée, fixe la P_K selon la réaction : $K_2CO_3 + 2C = 2K(g) + 3CO(g)$. La mesure thermogravimétrique de la source permet de déterminer la P_K *in situ* dans le four. La P_{O_2} est ajustée en soufflant un mélange gazeux (CO-CO_2). Les échantillons de liquides silicatés sont placés dans la zone chaude du four (à 1410°C) et sont trempés dans l'atmosphère du four. Un système de trempe multiple permet de tremper les échantillons indépendamment les uns des autres. Ce système permet soit de tremper des échantillons de même composition à des temps différents au cours de la même expérience et ainsi, de suivre la cinétique de condensation et de volatilisation du potassium, soit de tremper des échantillons de compositions différentes simultanément et ainsi tester la dépendance de la solubilité du potassium à la composition de liquide sous les mêmes conditions de T, P_{O_2} et P_K.

Les résultats de cette étude montrent que les processus de condensation et de volatilisation du potassium dans les liquides silicatés peuvent être décrits par l'équation suivante: $KO_{1/2}$ (liquide) = K (g) + 1/4 O_2 (g). Ces deux processus sont fortement liés à la P_K, la P_{O_2} ainsi qu'à la composition du liquide silicaté. Dans un liquide appartenant au système CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2, la condensation du potassium est rapide et l'équilibre chimique peut être atteint en moins d'une heure. La vitesse de condensation et la teneur en K_2O dans les échantillons observée à l'équilibre sont fonction de la P_{O_2} et la P_K imposées dans le four. La condensation suit une loi de type :

$$(K_2O)_t = (K_2O)_{éq} \cdot (1 - exp(-K't))$$

où $(K_2O)_t$ et $(K_2O)_{éq}$ sont les teneurs en K_2O du liquide silicaté à l'instant t et à l'équilibre respectivement. K' est la constante de condensation (min^{-1}).

D'autre part, les données obtenues à l'équilibre sur des liquides de compositions différentes ont permis de dériver un modèle permettant de prédire la solubilité du potassium dans un liquide silicaté, à 1410°C et sous une P_{O_2} de $10^{-13.9}$ atm, en fonction de la composition de ce dernier (degré de polymérisation, teneur en SiO_2, Al_2O_3 et MgO).

Cette étude a permis, en outre, d'apporter des contraintes nouvelles sur la formation des chondres des météorites primitives (pressions partielles d'alcalins de la nébuleuse protosolaire) et d'apporter des réponses relatives au problème de l'extraction des alcalins des hauts fourneaux sidérurgiques par les laitiers (aluminosilicates calciques).

Mots clés : liquides silicatés, potassium, condensation, volatilisation, chondres, laitiers.