



Sujet proposé pour un début de contrat en octobre 2020

TITRE du SUJET : Combien et comment ? quel est le rôle des éléments en fonction de leurs teneurs dans un silicate fondu ?

Directeur (trice) : **Neuville Daniel, (DR), neuville@ipgp.fr**
Co-directeur/ Co-encadrant: Robert Moretti (moretti@ipgp.fr) et Charles Le Losq (lelosq@ipgp.fr).

Equipe d'accueil : **IPGP- Equipe de Géomatériaux – UMR7154**

Financement : **Contrat doctoral avec ou sans mission d'enseignement**

*Plus de renseignement voir : <http://ed560.ipgp.fr>, Rubrique : Offres de thèse
Il est indispensable de faire acte de candidature sur le site de l'Ecole doctorale*

Développement du Sujet : (1 à 2 pages)

Dans les magmas, la concentration, l'environnement moléculaire et les propriétés électrochimiques des éléments déterminent (i) leur influence sur les propriétés du silicate fondu, ainsi que (ii) leur comportement (i.e. partitionnement chimique et isotopique) lors des phénomènes de cristallisation associés à l'évolution du magma. Connaître les liens entre concentration, rôle structural et partitionnement est donc un point central à la fois pour les sciences de la Terre, mais aussi pour les sciences des matériaux, puisque ces connaissances nous permettent par exemple d'utiliser les coefficients de partitionnements chimiques et isotopiques pour mieux comprendre l'évolution des séries magmatiques, ou encore de modéliser la rhéologie des coulées de lave.

Cependant, une question fondamentale subsiste : est-ce que le rôle d'un élément et son comportement sont identiques en fonction de sa concentration ? Par exemple, le fer peut être présent à des concentrations de l'ordre du pourcent dans des silicates fondus magmatiques, mais n'atteint que la centaine de ppm dans des silicates fondus industriels. Peut-on utiliser les mêmes modèles dans ces différentes compositions, et ainsi fermer le fossé entre des disciplines différentes mais complémentaires ? En revenant à l'exemple du fer, l'évolution de son degré d'oxydation dans un silicate fondu géologique peut être facilement modélisé en fonction de la température, de la composition chimique et de la fugacité en oxygène en utilisant divers modèles tel que celui de Moretti (2005), mais aucun modèle n'est capable de prédire le degré d'oxydation et le rôle du fer en condition diluée moins de 1000ppm. En effet, les modèles existants ne prédisent pas de changements du degré d'oxydation du fer en fonction de sa concentration, or de tels changements ont été reportés par des expériences. Par exemple, Ferreira et al. (2013) ont confirmé les travaux de Densen et Turner (1938) : le fer se réduit préférentiellement à très faibles concentrations, et cela n'est pas prédit par les modèles actuels (Figure 1).

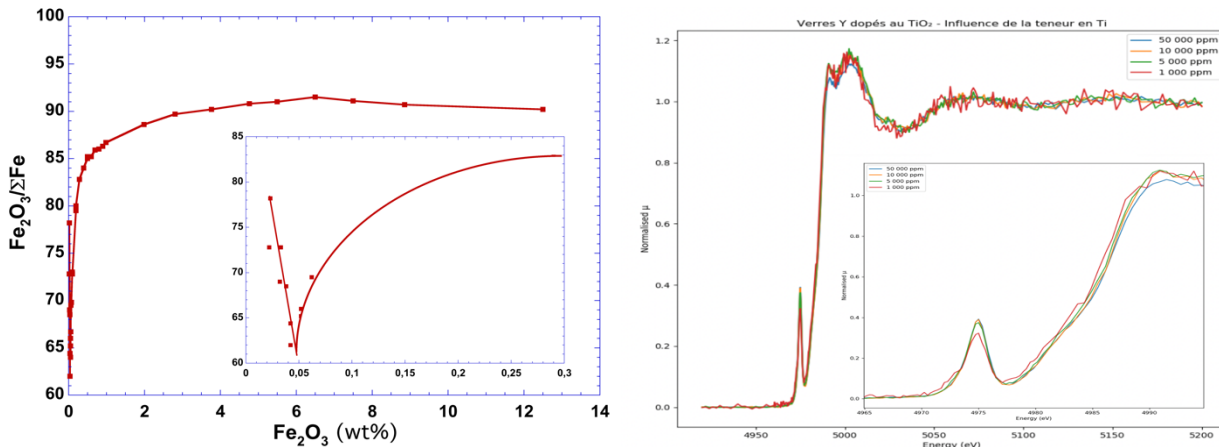


Figure 1 : A) rapport Fe_2O_3/Fe^{tot} en fonction de la teneur en Fe_2O_3 (d'après [Densen et Turner, 1938](#)) et B) spectre d'absorption de rayon X au seuil K de Ti en fonction de la teneur en Ti.

Cet effet n'est pas limité au fer. L'aluminium change de coordinance et de rôle dans les silicates fondus et vitreux en fonction de sa concentration lorsque sa concentration devient inférieure au pourcent ([Neuville et al., 2006, 2008](#)). Récemment, dans le cadre du M2 de Thibaut Robine, nous venons aussi d'observer par absorption de rayon X au seuil K de Ti que le degré d'oxydation du titane varie en fonction de sa teneur dans un silicate fondu : à moins de 2000 ppm, le Ti est plus réduit que la valeur attendue par les modèles thermodynamiques (Figure 1B). Ces trois exemples montrent que le rôle de la teneur est cation dépendante, puisque le changement de comportement se situe à 500 ppm, 2000 ppm et 1% respectivement pour le fer, le titane et l'aluminium.

Ces trois cas montrent clairement que la coordinance mais également le degré d'oxydation d'un élément est dépendant **de la composition chimique de la matrice, de la température, et de la fugacité d'oxygène, mais également du cation lui-même et de sa teneur**. Or quelques soient le domaine d'étude, la teneur d'un élément peut varier de quelques ppm à plusieurs pourcents en fonction du contexte : quelques ppm de titane dans une olivine à plus de 10% dans les verres lunaires par exemple.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous proposons d'étudier le comportement du titane, du chrome, du vanadium et de l'étain en fonction de leur teneur dans des silicates fondus allant de systèmes basaltiques à des systèmes rhyolitiques. Les mesures thermodynamiques (C_p , $\Delta H^{formation}$, ..) seront couplés à l'étude structurale (spectrométries Raman, Infrarouge, XAS, RMN) pour déterminer la valence, la coordinance et le rôle structural de chaque élément. Ce travail permettra ainsi de mieux contraindre comment le comportement d'un élément change en fonction de sa concentration. Les résultats obtenus pourront être valorisés pour (i) affiner les modèles thermodynamiques et structuraux de formation des minéraux et roches, et (ii) mieux comprendre comment les coefficients de partitionnement chimique pourraient être influencés en fonction du changement de rôle des éléments.