

50376
1977
139

N° d'ordre : 651

50376
1977
139

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR 3^e CYCLE

Mention Chimie Structurale

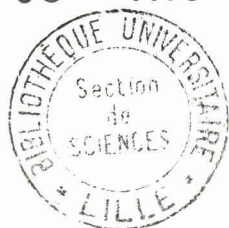
par

Gerard LEMAITRE

Maître ès Sciences

EQUILIBRES ENTRE SOLUTIONS SOLIDES D'OXYDES ET
DE SILICATES DANS LE DIAGRAMME QUATERNAIRE

$\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{NiO} - \text{MgO}$.



Soutenue le 13 juillet 1977 devant la Commission d'examen

MM. P. PERROT	}	Président
D. THOMAS		Examineurs
B. VANDORPE		
J. FOCT		



030 026896 7

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme	DACHARRY Monique	Géographie
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme	EVRRARD Micheline	Chimie Appliquée
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M.	LOUAGE Francis	Electronique
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M.	NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique
M.	WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie

M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
M ^{lle} LEGRAND Denise	Algèbre
M ^{lle} LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

M ^{le} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLEZ Roger	Biologie
M. THERY Pierre	Electronique
M. TOP Gérard	Sciences Economiques
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TREANTON Jean-René	Sociologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILLETTE Michel	Mécanique
M. WALLART Francis	Chimie
M. WERNER Georges	Informatique
M ^{me} ZIN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A Monsieur Pierre PERROT
Maitre de Conférences à l'Université
des Sciences et Techniques de Lille

Témoignage de reconnaissance

A M E S P A R E N T S

A M A F A M I L L E

A M E S A M I S

Témoignage de ma profonde affection

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Thermochimie Métallurgique sous la direction de Monsieur Pierre PERROT, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Il nous est tout particulièrement agréable d'exprimer notre reconnaissance à Monsieur le Professeur P. PERROT pour sa bienveillance constamment prodiguée.

Nous sommes très reconnaissant à Monsieur FOCT, Professeur à l'I.U.T. de génie mécanique de nous avoir fait l'honneur de participer au Jury de cette thèse. Nous le prions de croire en nos sentiments les plus respectueux.

Nous remercions sincèrement Monsieur VANDORPE, Professeur à l'E.U.D.I.L. d'avoir bien voulu faire partie du jury. Nous lui exprimons notre entière gratitude.

Monsieur le Professeur THOMAS a accepté de s'intéresser à notre travail. Qu'il trouve ici l'assurance de notre parfaite reconnaissance.

Nous remercions nos camarades de laboratoire, et plus particulièrement Madame Marie-Chantal TRINEL pour son dévouement sympathique et sa bonne humeur communicative.

Notre reconnaissance est acquise au personnel technique du laboratoire pour sa précieuse contribution à notre travail. L'impression de ce mémoire a été réalisée par Mademoiselle A. OLIVIER. Que sa patience et son apport personnel soient ici remerciés.

Notre travail apporte une contribution à la connaissance du système complexe $\text{SiO}_2 - \text{Fe} - \text{Ni} - \text{Mg} - \text{O}$ dont l'intérêt n'est plus à démontrer puisqu'il constitue la base de minerais silicatés de nickel.

Les systèmes à base d'oxyde de nickel et d'oxyde de fer présentent en outre un intérêt théorique puisque les deux protoxydes NiO et FeO en présence l'un de l'autre sont thermodynamiquement instables. Ils ne possèdent en effet, dans le diagramme d'Ellingham ($\text{RT Log } P_{\text{O}_2}$ vs T) aucun domaine commun, le protoxyde de fer n'étant stable que dans un domaine restreint de pressions d'oxygène, aux températures supérieures à 570°C , domaine entièrement situé dans celui du nickel. Par conséquent, NiO et FeO réagissent l'un sur l'autre avec formation d'un alliage $\text{Fe} - \text{Ni}$ et d'une solution solide spinelle $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$ (1).

Il était intéressant d'examiner l'influence de la silice sur cette réaction de dismutation, car en se combinant avec des oxydes basiques tels que FeO et NiO pour former des silicates, elle a pour effet d'élargir leur domaine d'existence sur le diagramme d'Ellingham et de ce fait, de rendre plus difficile, sinon impossible la réaction de dismutation du protoxyde de fer emprisonné sous forme de fayalite.

Outre la formation des solutions solides $(\text{Ni}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$, nous nous sommes intéressés aux équilibres faisant intervenir les solutions solides $(\text{Ni}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ et $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$.

Malheureusement, les silicates simples sont, à l'exception de la fayalite Fe_2SiO_4 , difficiles à préparer par voie sèche.

Les réactions en phase solide nécessitent des recuits prolongés à haute température suivies de broyages minutieux et les silicates obtenus dans ces conditions sont peu réactifs. Il est possible, par analogie avec ce que l'on observe dans le cas des ferrites, d'espérer préparer ces silicates par précipitation suivie d'un recuit à température modérée. Il est par exemple bien connu que la préparation du ferrite de nickel NiFe_2O_4 par voie sèche nécessite le chauffage pendant plusieurs semaines d'un mélange $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ à 1200°C alors que la précipitation des hydroxydes de fer et de nickel suivie de leur décomposition à 500°C donne facilement un composé très réactif.

Notre travail a donc nécessité la mise au point préalable de techniques de préparation des silicates simples et de leurs solutions solides.

Le plan adopté est le suivant :

CHAPITRE I PREPARATION ET PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SILICATES
DE FER, DE NICKEL, DE MAGNESIUM.

A - Le silicate de fer ou fayalite

B - Le silicate de nickel

C - Le silicate de magnésium

CHAPITRE II ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES DE SILICATES.

Introduction

A - Données bibliographiques

B - Mesure de la composition des solutions solides

C - Mélange Mg_2SiO_4 - Ni_2SiO_4

D - Mélange Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4

E - Mélange Fe_2SiO_4 - Ni_2SiO_4

CHAPITRE III ACTIVITE DANS LES SOLUTIONS SOLIDES DE SILICATES

A - Réactions MgO - Fe_2SiO_4

B - Réactions MgO - Ni_2SiO_4

C - Réactions NiO - Fe_2SiO_4

RESUME ET CONCLUSION.

CHAPITRE I

PREPARATION ET PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

DES SILICATES DE FER, DE NICKEL, DE MAGNESIUM

Les silicates qui nous intéressent Me_2SiO_4 (Me = Mg, Ni, Fe) possèdent la structure de l'olivine à tétraèdres SiO_4^{4-} indépendants ; les cations assurant la neutralité électrique de l'ensemble se logent dans les sites octaédriques formés par 6 ions oxygène appartenant à deux groupes SiO_4^{4-} voisins.

Ces silicates sont orthorhombiques, groupe d'espace Pbnm :

$$\text{MgSiO}_4 : a = 4,756 ; b = 10,195 ; c = 5,981 \text{ (\AA)}$$

$$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 : a = 4,817 ; b = 10,477 ; c = 6,105 \text{ (\AA)}$$

$$\text{Ni}_2\text{SiO}_4 : a = 4,725 ; b = 10,118 ; c = 5,908 \text{ (\AA)}$$

La forsterite (Mg_2SiO_4) et la fayalite (Fe_2SiO_4) forment une solution solide en toutes proportions : l'olivine. Il est aisé de fixer la composition d'une olivine au moyen de son spectre de diffraction des rayons X. La raie (130) est en effet située à 2,7659 Å pour la forsterite et 2,8328 Å pour la fayalite (2). La teneur en forsterite (mole %) de la solution solide est donnée par :

$$\% \text{ Fo} = 4233,91 - 1494,59 d_{130} \text{ (3)}.$$

L'orthosilicate de nickel donne également une solution solide avec la forstérite ; ses réactions avec la fayalite n'ont jamais été étudiées et nous avons vu qu'il n'est pas évident qu'il rentre en solution solide en toutes proportions. L'expérience montrera cependant qu'il en est ainsi. Nous appliquerons par la suite le terme "olivine" aux solutions solides des trois silicates dont la structure est de type olivine.

La silice est également capable de donner avec les oxydes MeO des composés de structure pyroxène MeSiO_3 dans lesquels les tétraèdres SiO_4^{4-} forment des chaînes linéaires, chaque tétraèdre partageant deux oxygènes avec deux tétraèdres voisins. Dans l'enstatite MgSiO_3 , le magnésium peut être remplacé en partie, jusqu'à concurrence de 70 % par du fer, mais le terme final de la solution solide : la ferrosilite FeSiO_3 n'est thermodynamiquement pas stable.

Dans le présent travail, nous ne nous sommes intéressés qu'aux solutions solides de type olivine.

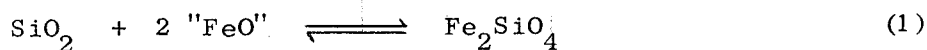
A - LE SILICATE DE FER.

1 - Préparation

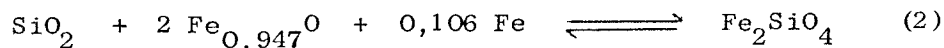
Le silicate de fer se prépare simplement puisque la wüstite ou protoxyde de fer $Fe_{1-x}O$ réagit sur la silice dès $900^{\circ}C$ à l'abri de l'air pour donner la fayalite. La wüstite n'étant stable que dans un domaine limité de pressions d'oxygène, les meilleures conditions de préparation de la fayalite s'obtiennent en faisant réagir sous atmosphères $H_2 - H_2O$ ou $CO - CO_2$ un mélange stoechiométrique de SiO_2 et de Fe_2O_3 . La composition de l'atmosphère doit être choisie dans le domaine de stabilité de la wüstite (figure 1) ; il convient toutefois de remarquer que, sur un diagramme d'Ellingham, le domaine d'existence de la fayalite est plus important que celui de la wüstite. BRISI et ABBATTISTA (4) ont montré qu'à $1050^{\circ}C$, le silicate de fer n'est réduit en silice et fer métal que sous des atmosphères contenant moins de 13,6 % CO_2 tandis que la réduction de la wüstite en fer s'observe, à cette température, dès que la teneur en CO_2 descend au dessous de 28 %. Le résultat est d'ailleurs en bon accord avec celui que l'on calcule à partir des compilations récentes de BARIN et KNACKE (5).

2 - Propriétés thermodynamiques

La réaction de formation de la fayalite à partir de ses oxydes peut être représentée par :



"FeO" représente le protoxyde de fer stoechiométrique dont les propriétés sont tabulées dans l'ouvrage de BARIN et KNACKE (5). Une réaction de formation plus proche de la réalité serait :



$Fe_{O,947}^O$ représente le protoxyde de fer à sa limite inférieure d'oxydation. Aux températures supérieures à $900^{\circ}C$, sa composition varie très peu avec la température.

ΔG_1^O et ΔG_2^O sont donnés en fonction de la température dans le tableau I.

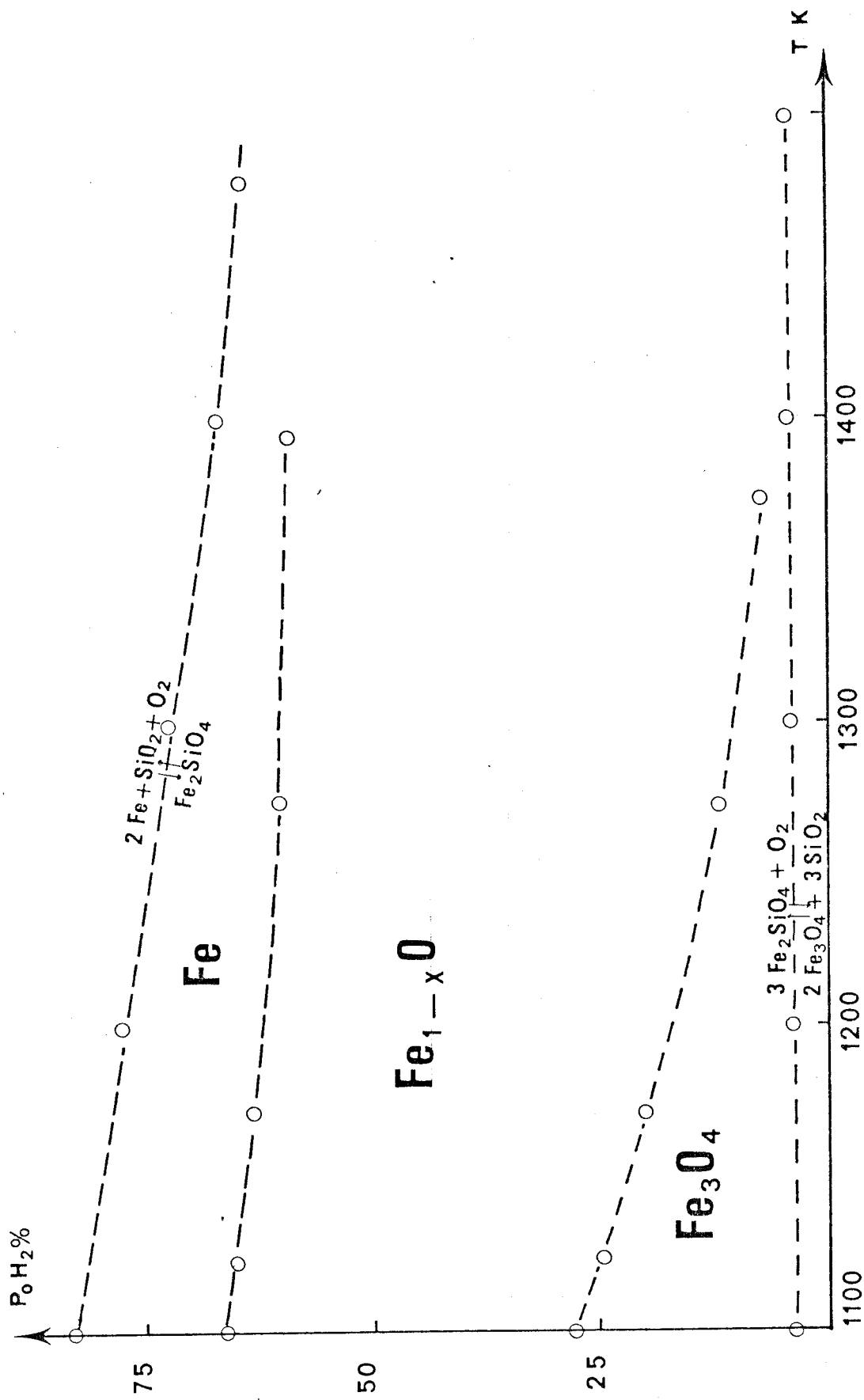


Fig. 1



T ₁ ,K	1100	1200	1300	1400	1471
ΔG ₁ ^o	- 198	+ 415	1016	1604	1950
ΔG ₂ ^o	- 3944	- 3417	- 2902	- 2402	- 2122

TABLEAU I

Enthalpie libre de formation de la fayalite à partir de ses oxydes, calculée d'après les données de BARIN et KNACKE (5)

ΔG₁^o et ΔG₂^o s'expriment simplement en fonction de la température :

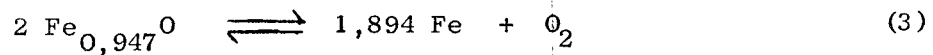
$$\Delta G_1^o = 5,882 T - 6647 \text{ (cal.)}$$

$$\Delta G_2^o = 5,685 T - 9560 \text{ (cal.)}$$

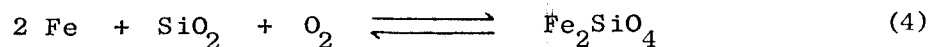
3 - Domaines d'existence de la fayalite.

a - Réduction de la fayalite

L'enthalpie libre de la réaction (2) jointe à celle de formation du protoxyde de fer :



permet de calculer la pression d'oxygène à l'équilibre de réduction de la fayalite :



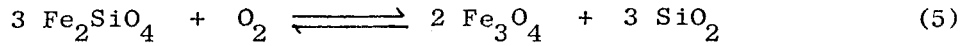
$$\Delta G_4^o = \Delta G_2^o - \Delta G_3^o = 36,82 T - 136 715 \quad (\text{tableau II})$$

Le rapport H₂/H₂O à l'équilibre fer/fayalite est obtenu à partir de la constante de formation de l'eau K(T) :

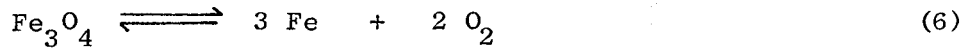
$$\log \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2} = \frac{1}{2} \log P_{\text{O}_2} + \log K(T)$$

b - Oxydation de la fayalite

La fayalite s'oxyde avec formation de magnétite sous une pression d'oxygène supérieure à celle de l'équilibre $\text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$:



L'enthalpie libre de la réaction (4) jointe à celle de formation de la magnétite :



permet de calculer la pression d'oxygène à l'équilibre magnétite/fayalite :

$$\begin{aligned} \Delta G_5^0 &= - 3 \Delta G_4^0 - 2 \Delta G_6^0 \\ &= 37,085 T - 115647 \end{aligned}$$

et de ce fait le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$

La figure 1 permet de comparer, sur un diagramme donnant le pourcentage d'hydrogène en fonction de la température, les domaines d'existence de la wüstite et de la fayalite. Les enthalpies libres des réactions (4) et (5) sont représentées sur le tableau II.

T, K	1100	1200	1300	1400	1478
ΔG_4^0	- 96212	- 92529	- 88848	- 85166	- 82294
ΔG_5^0	- 74853	- 71145	- 67436	- 63728	- 60835
$(\% \text{H}_2)_4$	83,33	77,9	72,46	67,02	63,73
$(\% \text{H}_2)_5$	3,64	3,82	4	4,13	4,36

TABLEAU II

Pression d'oxygène à l'équilibre de réduction (réaction 4)
et d'oxydation (réaction 5) de la fayalite.

Nous retrouvons là les mêmes valeurs que celles calculées à partir des travaux de BURDESE et ABBATISTA (6), KITAYANA - KATSURA (7) et LINDSLEY - SPEIDEL - NAFZIGER (8) pour ΔG_4^0 et $(\% H_2)_4$ et de ces derniers auteurs (8) pour ΔG_5^0 et $(\% H_2)_5$.

4 - Le diagramme FeO - SiO₂

Il est représenté sur la figure 2. La fayalite se caractérise par une température de fusion (1205°C) relativement faible, inférieure à la température de fusion de la wüstite à sa limite inférieure d'oxydation (1380°C). La fayalite donne avec la silice et avec la wüstite deux eutectiques simples, vers 1170°C.

B - LE SILICATE DE NICKEL

Le silicate de nickel aurait une température de fusion voisine de 1650°C (9), mais il semblerait d'après PHILLIPS et coll (10) qu'il se décompose en NiO et SiO₂ à 1818 K. L'étude de la stabilité thermodynamique du silicate de nickel a fait l'objet de plusieurs travaux (11) qui n'ont pas permis d'obtenir une conclusion nette comme nous le montreront les diverses expressions proposées pour l'enthalpie libre de formation de Ni₂SiO₄ à partir de ses oxydes.

1 - Préparation de Ni₂SiO₄

Trois méthodes de préparation ont été utilisées.

a - Par voie sèche

Le silicate de nickel peut être obtenu au-dessus de 1400°C par mélange des oxydes.

La réaction ne se fait pas au-dessous de 1300°C. A 1400°C, en présence d'un excès d'oxyde de nickel que l'on élimine ensuite par attaque acide, la réaction est complète en une semaine.



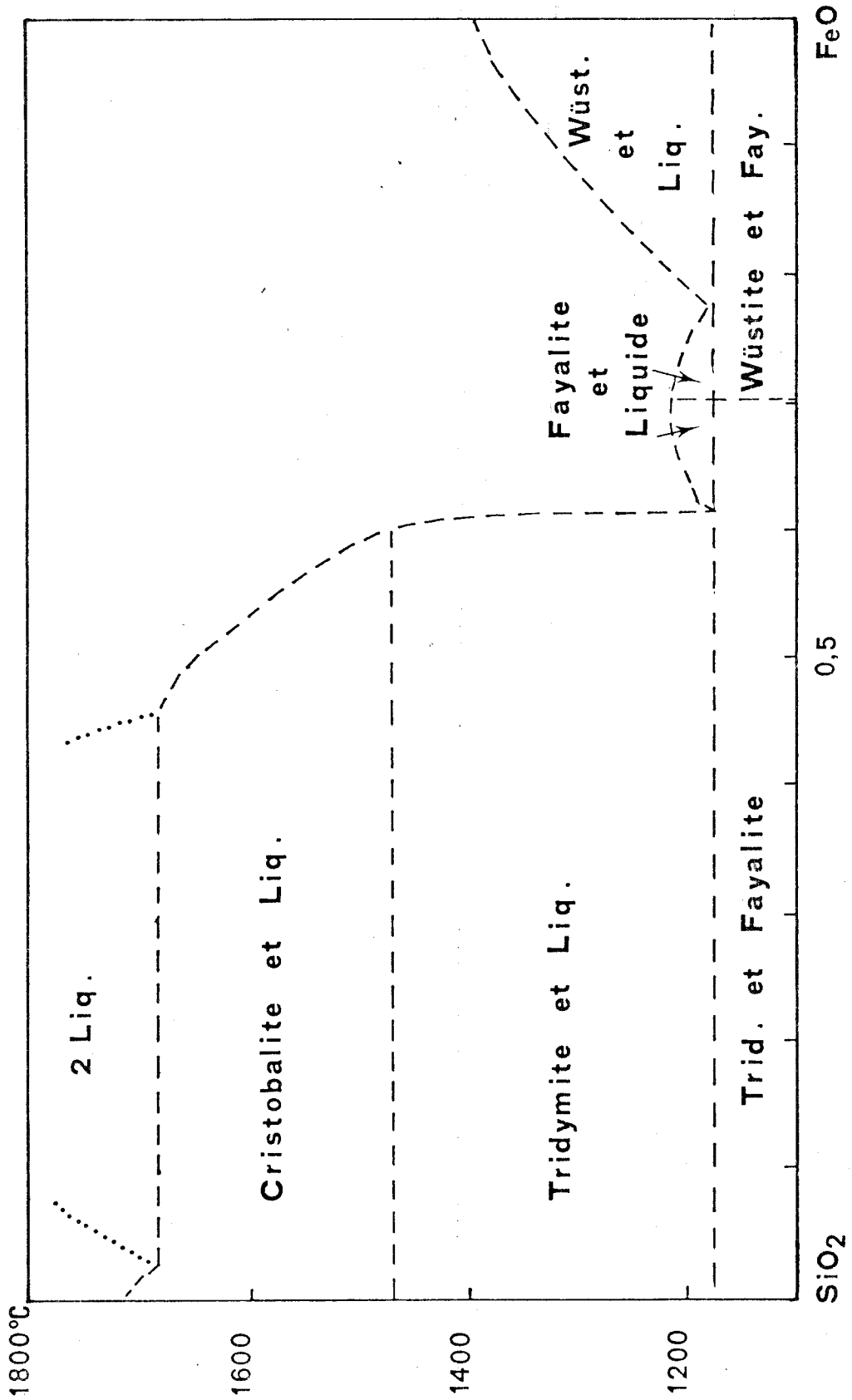


Fig. 2



b - En présence d'un fondant

L'utilisation d'un flux, généralement LiF, CaF₂ ou NaF accélère la vitesse de la réaction. La présence de 3 % CaF₂ (12) permet d'abaisser la température du début de réaction à 1200°C. Malheureusement, les impuretés ainsi introduites sont difficiles à éliminer; dans la mesure du possible, nous avons évité d'utiliser cette méthode de préparation.

c - Préparation en solution

Les difficultés rencontrées lors de la préparation du silicate de nickel par réaction en phase solide proviennent de la nature peu réactive de la silice utilisée. C'est la raison pour laquelle l'utilisation d'un précurseur amorphe a été proposée (13).

Une silice plus réactive peut en effet être obtenue à partir d'un gel de silice.

Deux procédés ont été utilisés :

- hydrolyse d'une solution d'acide silicique (0,96 g H₂SiO₄ dans 200 cm³ d'eau) par une solution de chlorure de nickel (4,75 g NiCl₂ · 6 H₂O dans 100 cm³ d'eau). L'hydrolyse se fait en milieu ammoniacal. Les solutions sont décantées, filtrées, déshydratées vers 400°C, puis mises au four. Les raies du silicate de nickel apparaissent à partir de 1200°C.

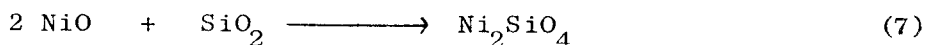
- hydrolyse du silicate d'éthyle par une solution de nitrate de nickel. Ce procédé permet également de préparer Ni₂SiO₄ à partir de 1200°C.

L'utilisation des procédés par voie humide permet donc un abaissement sensible de la température de préparation du silicate de nickel, insuffisant cependant pour justifier l'introduction d'impuretés dans les produits finals.

La méthode la plus sûre, malgré le temps nécessaire (2 à 3 semaines) est la synthèse directe en phase solide.

2 - Propriétés thermodynamiques de Ni₂SiO₄

L'enthalpie libre de formation du silicate de nickel à partir de ses oxydes a fait l'objet de plusieurs déterminations :



La plus ancienne est celle de LEBEDEV et LEVITSKII (14) par une méthode de circulation sous atmosphères CO - CO₂ :

$$\Delta G_7^{\circ} = - 4930 - 0,27 T \text{ (cal)}$$

Cette expression n'est pas acceptable, car elle implique une stabilité accrue du silicate de nickel aux températures élevées, ce qui est contraire à l'expérience.

TAYLOR et SCHMALZRIED (15), en utilisant une pile à électrolyte solide avec séparation des compartiments, préconisent l'expression :

$$\Delta G_7^{\circ} = - 3750 + 2,0 T \text{ (cal)}$$

expression d'ailleurs semblable à celle obtenue par LEVITSKII et coll. (16) qui utilisaient une pile sans séparation de compartiments :

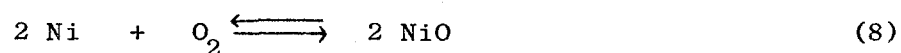
$$\Delta G_7^{\circ} = - 3740 + 1,88 T \text{ (cal)}$$

Remarquons enfin que l'expression proposée par SHIOMI, SANO et MATSUSHITA (17) établie également par une méthode électrochimique :

$$\Delta G_7^{\circ} = - 5270 + 2,93 T \text{ (cal)}$$

est celle qui semble conduire à une température de décomposition de Ni₂SiO₄ (1800 K) la plus proche de l'observation.

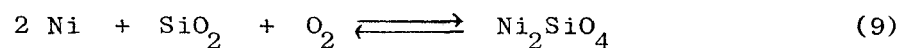
La pression d'oxygène à l'équilibre nickel - silicate de nickel peut être obtenue à partir de ΔG_7° et de ΔG_8° :



Les dernières compilations critiques relatives aux propriétés thermodynamiques de Ni, O₂ et NiO (5) permettent de proposer :

$$\Delta G_8^{\circ} = - 111310 + 39,8 T \text{ (cal)}$$

Cette expression est d'ailleurs en accord avec les évaluations ultérieures de BERGLUND (18), IWASE et coll. (19) :



$$\Delta G_9^{\circ} = \Delta G_8^{\circ} + \Delta G_7^{\circ} = - 116580 + 42,73 T$$

Cette expression est en accord avec celle déduite des travaux de BURDESE et ABBATISTA (6).

La figure 3 permet de comparer sur le diagramme ΔG^0 vs T, les domaines d'existence de la fayalite et du silicate de nickel.

L'intervalle séparant les deux domaines étant faible, on peut s'attendre à la formation d'une solution solide en toutes proportions entre les deux silicates, contrairement à ce que l'on observe avec les deux protoxydes NiO et FeO, le passage en solution solide ayant pour effet d'agrandir les deux domaines, donc de les faire s'interpénétrer.

Nous montrerons expérimentalement l'existence de cette solution solide, puis nous déduirons les équilibres de réduction de l'olivine avec formation d'alliage, la silice étant irréductible sous les pressions d'oxygène considérées.

C - LE SILICATE DE MAGNESIUM

1 - Le diagramme MgO - SiO₂

Le système MgO - SiO₂, représenté sur la figure 4 fait apparaître deux silicates :

- l'enstatite MgSiO₃ qui présente une fusion non congruente vers 1550°C
- la forsterite Mg₂SiO₄ qui présente une fusion congruente vers 1900°C.

La forstérite, beaucoup plus stable se forme préférentiellement (20).

- le mélange MgO - SiO₂ réagit aux températures inférieures à 1500°C avec formation de forstérite, la silice restant en excès ; l'enstatite n'apparaît qu'à partir de 1500°C.

2 - Préparation de Mg₂SiO₄

L'orthosilicate de magnésium, comme celui de nickel peut être préparé par 3 méthodes :

a - Par voie sèche

La silice réagit sur le carbonate de magnésium dès 1000°C. La vitesse de la réaction augmente avec la température et, à 1400°C, elle est complète en quelques heures.

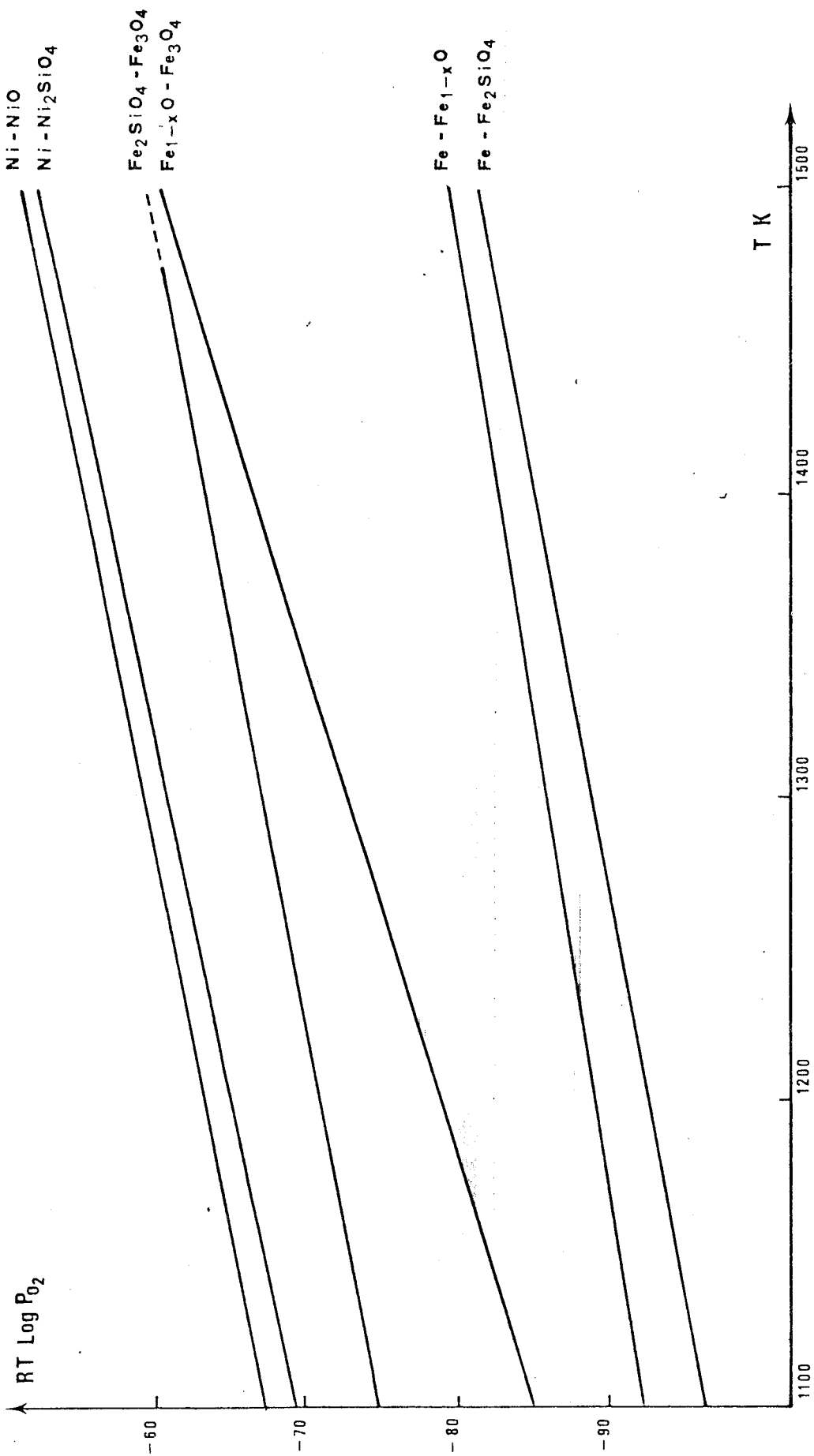


fig.3



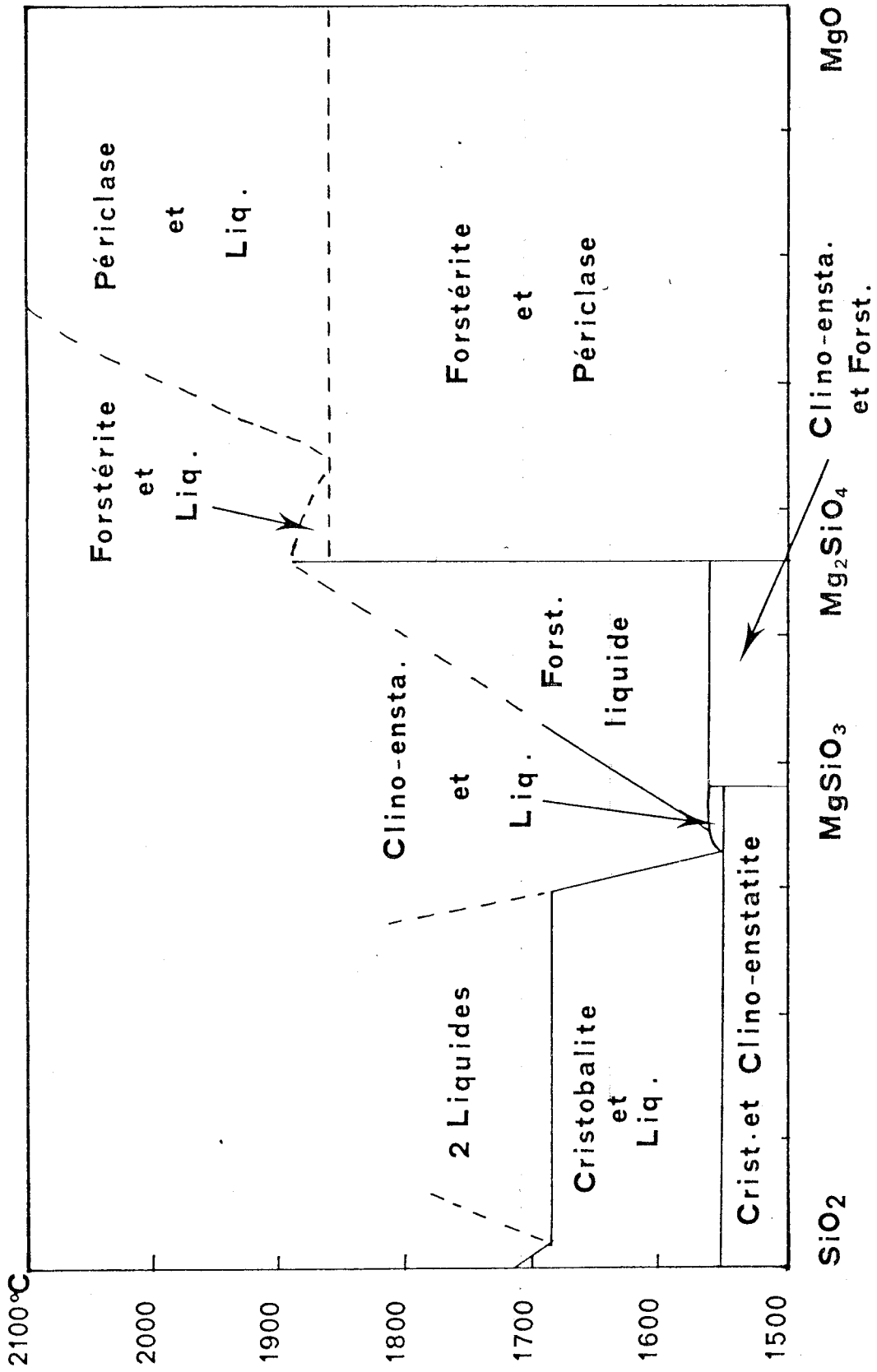


Fig. 4

b - Par voie humide

Par hydrolyse à l'ammoniaque d'une solution d'acide silicique et de chlorure de magnésium, on obtient un gel qui, après déshydratation à 400°C, puis grillage à 1000°C donne le silicate.

c - Avec des fondants

Par addition de fluorures, la température de réaction est ainsi abaissée.

Cette méthode est analogue à celle utilisée pour le silicate de nickel.

La figure 5 résume les réactions observées par chauffage de différents mélanges MgO - SiO₂ en fonction de la température. La durée du chauffage est de 3 jours.

Les échantillons sont analysés et permettent de déterminer les domaines d'existence des différentes variétés de silice. Ils révèlent l'apparition de la forstérite. L' α -quartz disparaît vers 1360°C, sauf pour le mélange 1 SiO₂ - 2 MgCO₃ correspondant à l'orthosilicate où il n'est plus mis en évidence vers 1320°C.

L' α -cristobalite apparaît vers 1200°C ; pour le mélange stoechiométrique cette température s'abaisse vers 1180°C.

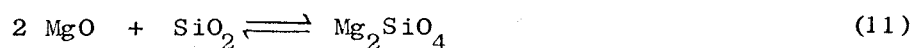
Notons encore que la forstérite apparaît légèrement avant l' α -cristobalite.

3 - Propriétés thermodynamiques des silicates de magnésium

L'enthalpie libre de formation des silicates de magnésium à partir de leurs oxydes est donnée par :

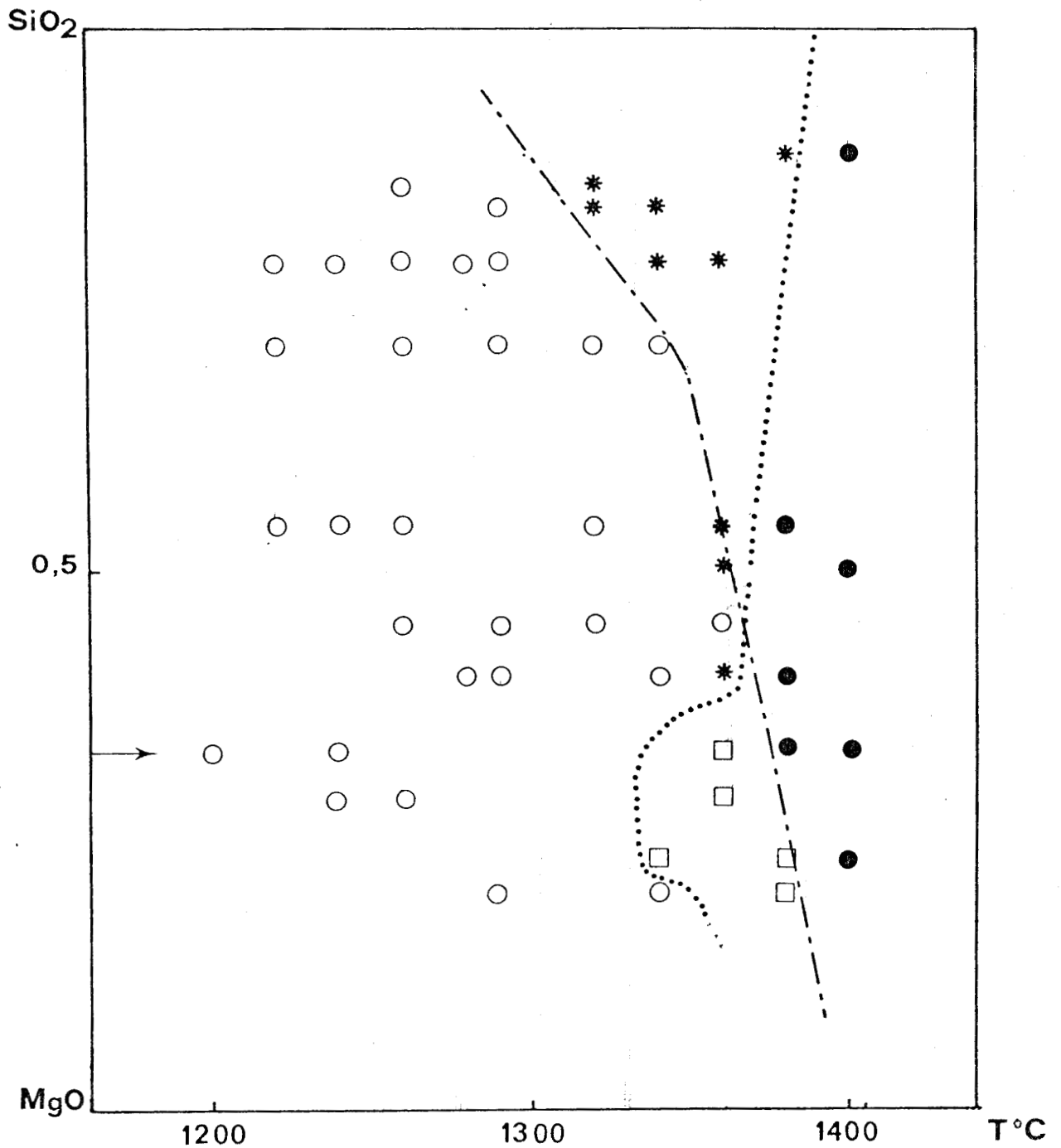


$$\Delta G_{10}^{\circ} = 0,859 T - 9069 \quad (\text{cal})$$



$$\Delta G_{11}^{\circ} = 0,294 T - 15191 \quad (\text{cal})$$

Les silicates de magnésium se réduisent très difficilement, sous des pressions d'oxygène très inférieures à celles correspondant à l'équilibre de réduction des silicates de fer ou de nickel.



- Disparition de l' α -quartz
- - - - Disparition de MgO
- MgO, Forstérite, α -q., α -cristobalite
- * Forst., α -q., α -crist.
- MgO, Forst., α -crist.
- Forst., α -cristo.

Figure 5



CHAPITRE II

ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES DE SILICATES.

Les équilibres faisant intervenir les solutions solides d'orthosilicates doivent être étudiés à une température suffisamment élevée pour que les réactions soient rapides, mais inférieure aux températures d'apparition d'une phase liquide. La température de travail a donc été fixée à 1200°C, légèrement inférieure à la température de fusion de la fayalite (1205°C).

A - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES.

Le système $MgO - FeO - SiO_2$, bien représentatif des équilibres entre solutions solides silicatées, a été étudié par NAFZIGER et MUAN (21) qui ont tracé les lignes de conjugaison entre les solutions solides d'olivine et de pyroxène ; la distribution des cations entre les deux types de sites dans la solution solide pyroxène a été établie par SAXENA et GHOSE (22).

Les travaux réalisés sur le système ternaire $MgO - NiO - SiO_2$ concernent les solutions solides $MgO - NiO$ (23) ainsi que les solutions solides d'olivine (20). Les ions Mg^{++} du métasilicate $MgSiO_3$ peuvent être en partie remplacés par des ions Ni^{++} . D'après CAMPBELL et ROEDER (24) le pyroxène le plus riche en nickel en contient 13 % à 1500°C, résultat en bon accord avec celui de SHIRANE (25) qui annonce une solubilité de 12 % à 1400°C. Nous avons vu que Ni_2SiO_4 était difficile à préparer et d'une stabilité relativement faible par rapport à ses oxydes (11).

Le système $Fe_2SiO_4 - Ni_2SiO_4$ présente un intérêt d'autant plus grand que les études qui y sont consacrées sont rares. Ces silicates subissent une transition olivine - spinelle (26), la phase spinelle étant stable aux pressions élevées.

B - MESURE DE LA COMPOSITION DES SOLUTIONS SOLIDES

Les orthosilicates de fer, nickel et magnésium cristallisant dans le système orthorhombique, il est aisé de mesurer les paramètres cristallins d'une solution solide et de les relier à sa composition. Il est cependant plus simple de suivre le déplacement des raies les plus intenses : (111), (131), (112) et (222) en fonction de la composition.

Les rayons X utilisés ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) sont engendrés par un tube à anticathode de cuivre. Les distances interréticulaires sont mesurées en utilisant du chlorure de sodium comme étalon interne. Il est ainsi possible d'éliminer le décalage des raies dû à la chambre ou au film.

Pour chaque cliché de diffraction des rayons X, on trace une courbe d'étalonnage en portant la différence (4θ) mesuré - (4θ) calculé égale à $\Delta(4\theta)$ en fonction de (4θ) mesuré sur les raies du chlorure de sodium. Cette courbe permet d'obtenir, pour chaque raie d'un silicate $\Delta(4\theta)$ en fonction de (4θ) mesuré d'où :

$$(4\theta) \text{ réel} = (4\theta) \text{ mesuré} - \Delta(4\theta)$$

Le tableau IV donne les distances interréticulaires des 4 raies les plus intenses des silicates de fer, magnésium et nickel.

h k l	Fe_2SiO_4		Ni_2SiO_4		Mg_2SiO_4	
	4θ	d_{hkl} en Å	4θ	d_{hkl}	4θ	d_{hkl}
1 1 1	50,06	3,55	51,32	3,469	51,04	3,487
1 3 1	69,5	2,57	72,14	2,488	71,4	2,513
1 1 2	71,5	2,50	73,92	2,43	73,04	2,458
2 2 2	103	1,77	105,55	1,733	104,58	1,748

TABLEAU IV

d_{hkl} pour les 4 raies les plus intenses des silicates de Fe, Ni, Mg.

Le cliché de diffraction de rayons X de ces trois silicates est représenté sur la figure 6.

Le déplacement de la raie (130) marquée * sur la figure n'a pas été pris en compte car elle coïncide avec la raie (200) de NaCl ; de plus, elle a une intensité relative de 100, ce qui la rend trop épaisse.

La raie la plus fine, dont les déplacements sont les plus faciles à suivre avec une bonne précision est la raie (112) ; les courbes

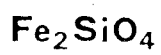
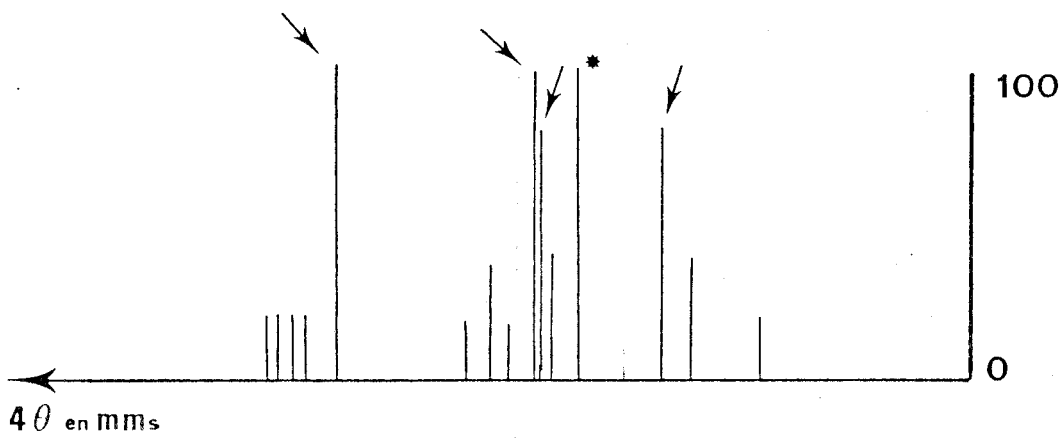
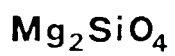
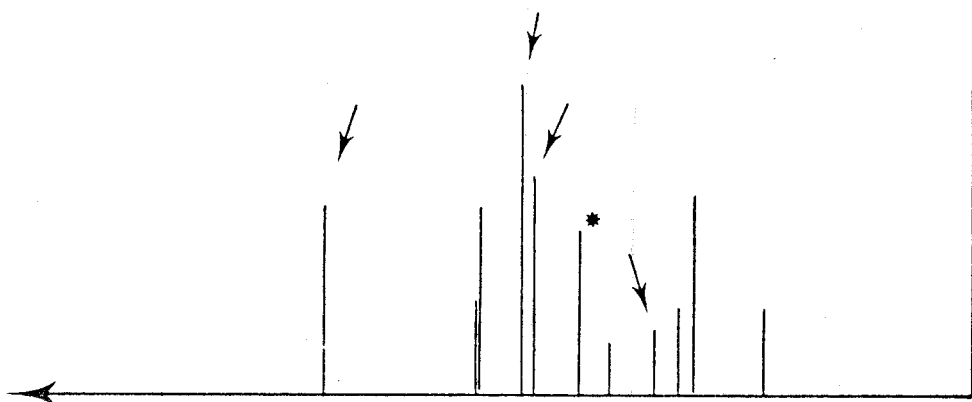
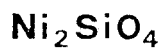
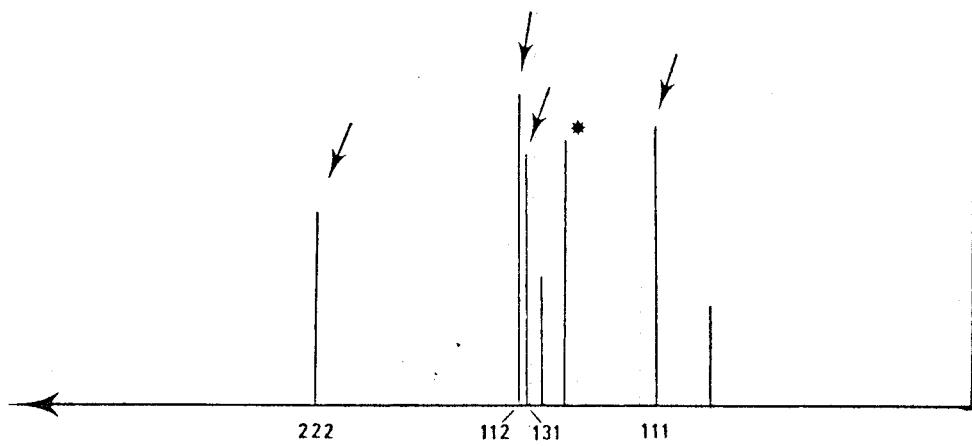


Fig. 6

d'étalonnage ont toutefois été tracées pour les 4 raies considérées et donnent les mêmes résultats.

C - MELANGE Mg_2SiO_4 - Ni_2SiO_4 .

Ces solutions solides suivent la loi de VEGARD (fig. 7). Le tableau V donne d_{112} en fonction de la composition de la solution solide.

N°	x	4θ	d_{112} (Å)
1	0 (Ni_2SiO_4)	73,92	2,43
2	0,091	73,81	2,4367
3	0,111	73,67	2,438
4	0,167	73,66	2,4383
5	0,200	73,59	2,4406
6	0,250	73,58	2,4415
7	0,250	73,48	2,4441
8	0,333	73,54	2,4421
9	0,374	73,53	2,4425
10	0,400	73,48	2,4441
11	0,500	73,385	2,4471
12	0,635	73,29	2,4502
13	0,666	73,32	2,4492
14	0,750	73,20	2,4531
15	0,800	73,22	2,4524
16	0,834	73,20	2,4531
17	0,910	73,12	2,4557
18	1 (Mg_2SiO_4)	73,04	2,458

TABEAU V

d_{112} pour la solution solide $(Mg_x Ni_{1-x})_2SiO_4$.

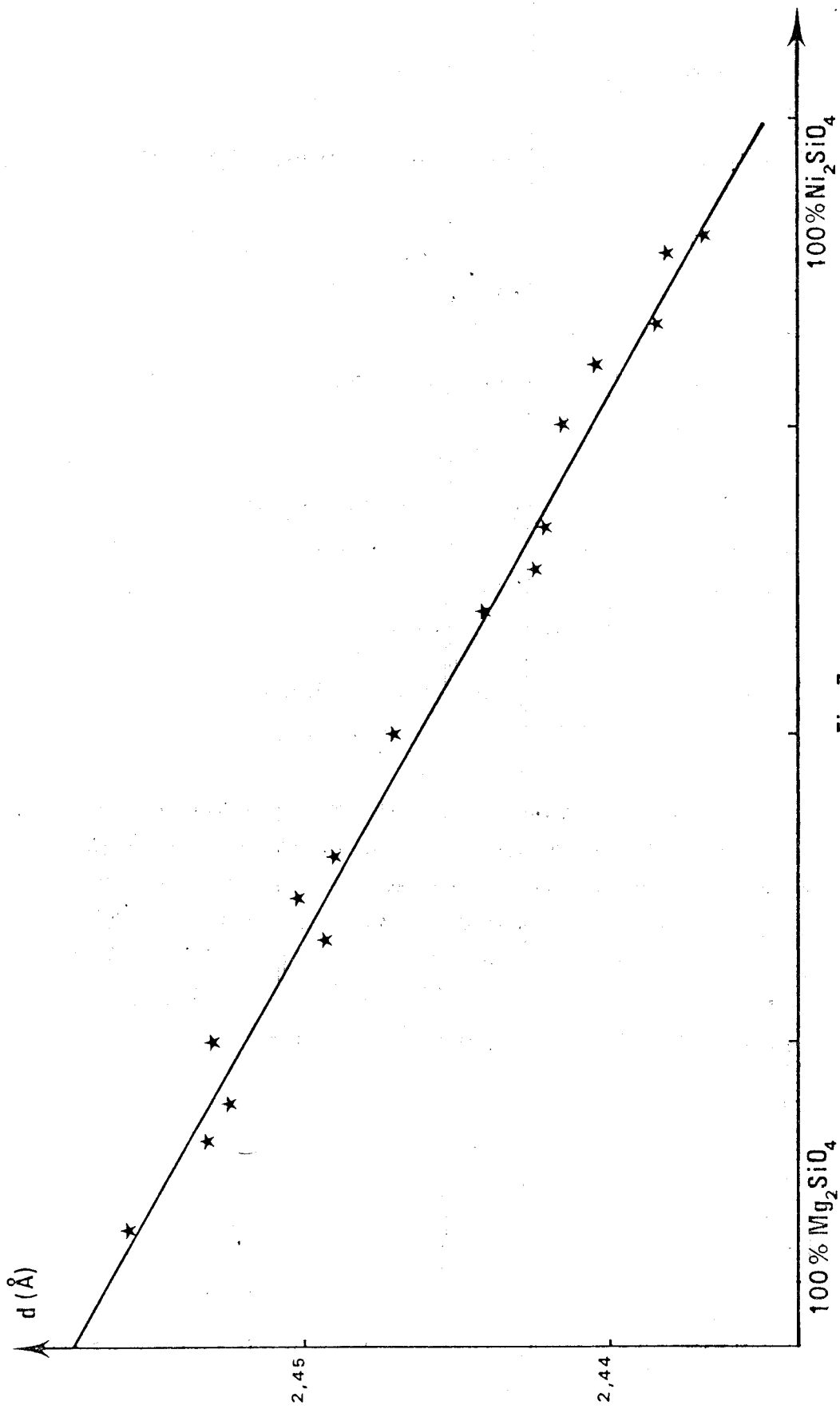


Fig. 7



D - MELANGE Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4

Ce système connu, a fait l'objet de nombreuses études en raison de son intérêt géologique :

C'est en effet le constituant principal du magma situé sous la croûte terrestre. Les solutions solides constituent les olivines dont les termes sont la fayalite et la forstérite.

Le diagramme de fusion se présente sous la forme simple d'un diagramme en fuseau (figure 8).

Nous avons vu que FISCHER (3), étudiant les olivines synthétisées par voie hydrothermale a montré que la raie (130) se déplaçait linéairement en fonction de la teneur en forstérite de la solution solide. En réalité, le comportement des olivines est plus complexe et nous verrons qu'elles ne suivent pas la loi de VEGARD.

Le tableau VI donne respectivement en fonction de la composition, la position des raies (112), (131) et (222) des olivines.

Les distances d_{112} , d_{131} et d_{222} relatives aux olivines $(Fe_x Mg_{1-x})_2SiO_4$ sont également reportées sur la figure 9. On remarque que les paramètres cristallins varient linéairement en fonction de la composition au voisinage de la forstérite et de la fayalite. La courbe présente un point d'inflexion pour une teneur en Mg_2SiO_4 égale à 70 % en mole. Tout se passe comme si les ions Mg^{++} et Fe^{++} n'occupaient pas les mêmes types de sites dans la forstérite et la fayalite.

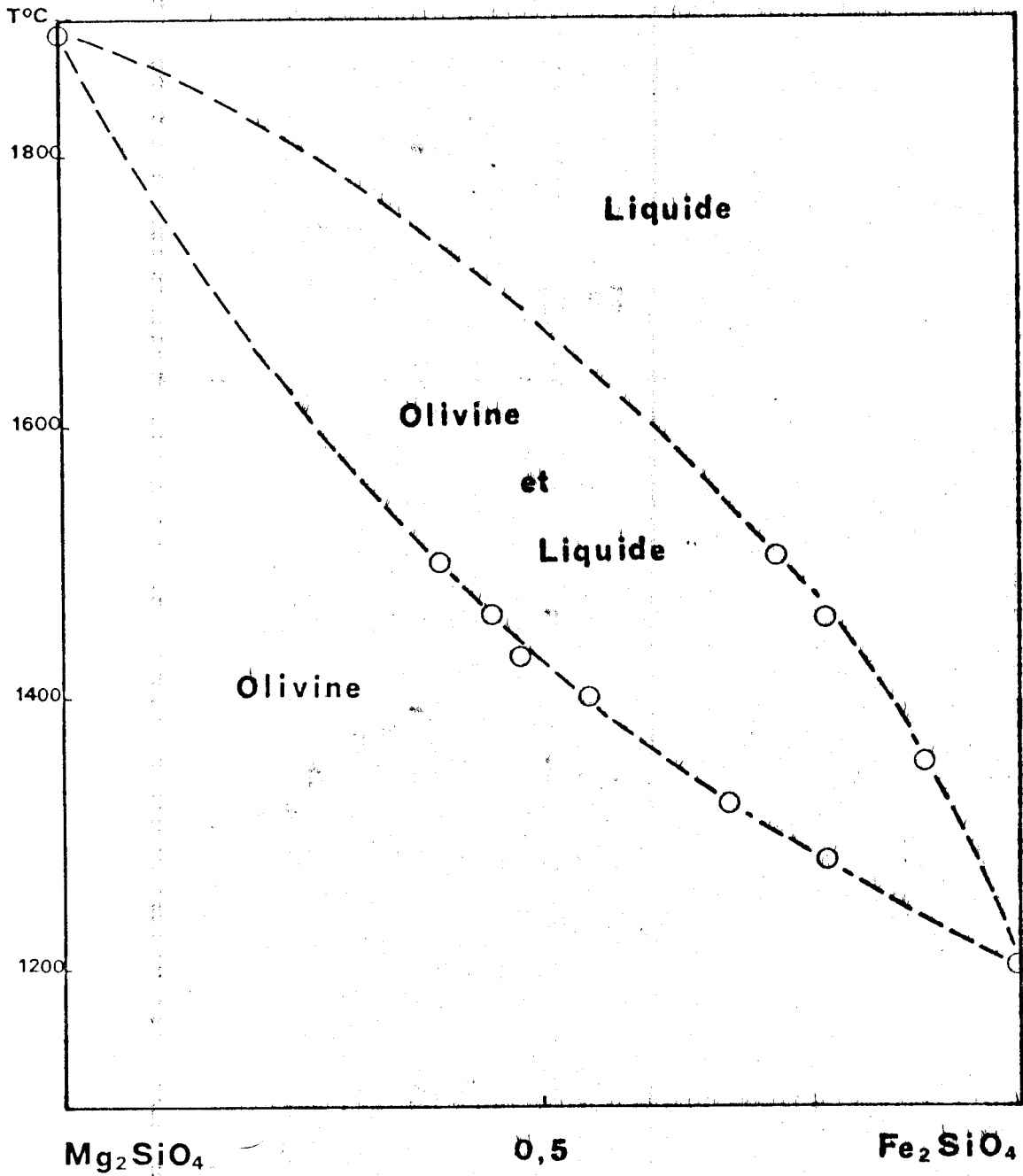


Fig. 8



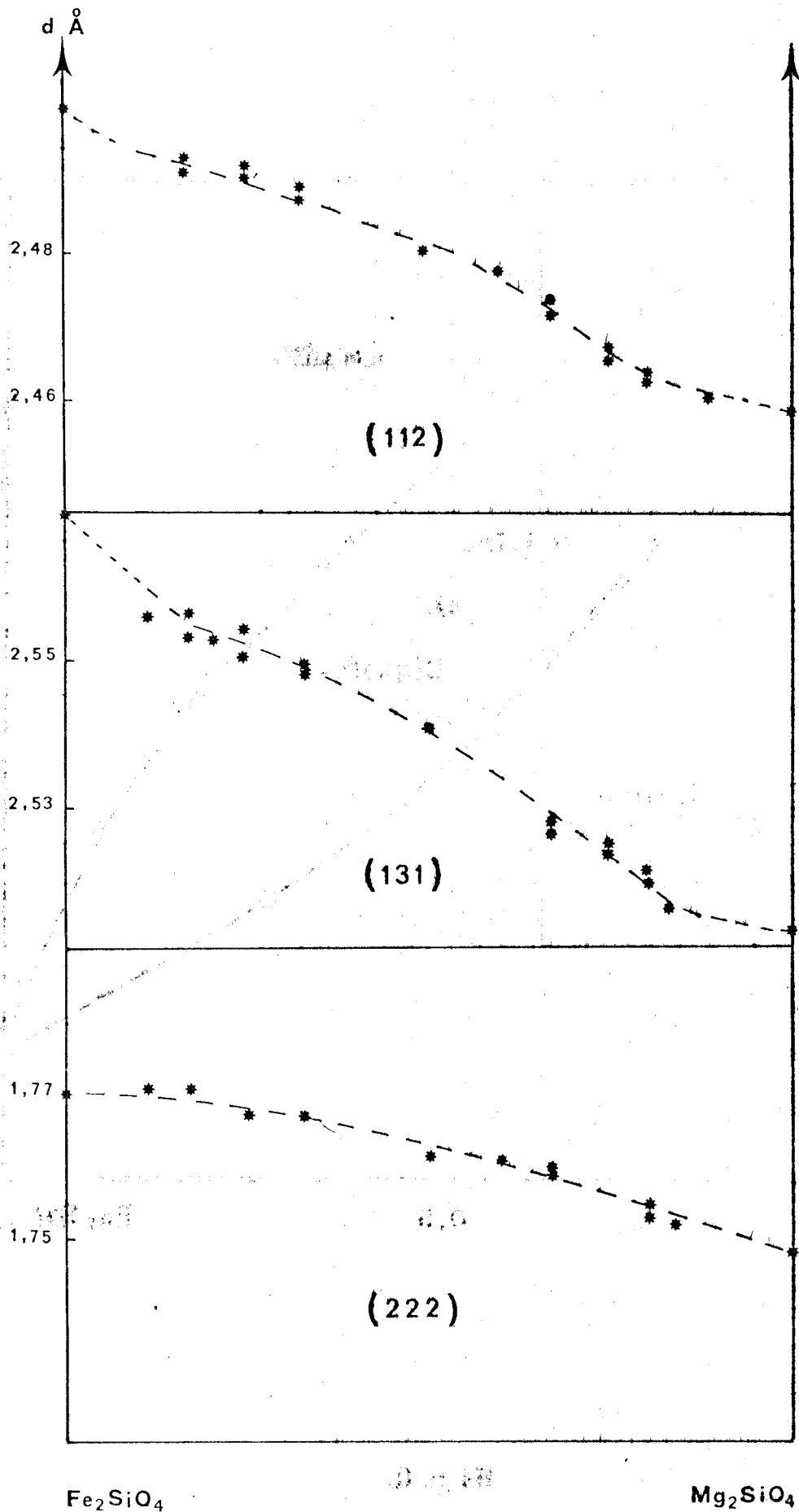


Fig. 9



N°	x	d ₁₁₂	d ₁₃₁	d ₂₂₂
18	0 (Mg ₂ SiO ₄)	2,458	2,513	1,748
19	0,111	2,4596	-	-
20	0,167	2,4503	2,5156	1,7523
21	0,200	2,4632	2,5187	1,7528
22	0,200	2,4622	2,5210	1,7546
23	0,200	-	2,5235	-
24	0,250	2,4670	2,5245	-
25	0,333	2,4737	2,5258	1,7599
26	0,333	2,4714	2,5293	1,7592
27	0,400	2,4770	-	1,7612
28	0,500	-	2,5405	-
29	0,500	2,4796	2,5405	1,7619
30	0,667	2,4869	2,5483	1,7674
31	0,667	2,4886	2,5488	-
32	0,750	2,4919	2,5506	-
33	0,750	2,4909	2,5544	1,7674
34	0,800	-	2,5534	1,7720
35	0,834	2,4906	2,5565	1,7712
36	0,834	2,4926	-	1,7709
37	0,889	2,4916	2,5562	1,7710
38	1 (Fe ₂ SiO ₄)	2,500	2,570	1,770

TABLEAU VI

Position des raies (112), (131) et (222) pour les olivines

(Fe_xMg_{1-x})₂SiO₄ en fonction de x.



E - MELANGE Fe_2SiO_4 - Ni_2SiO_4

Bien que le nickel puisse remplacer le fer ou le magnésium dans les olivines, ce système n'a pas, à notre connaissance, fait l'objet d'études détaillées. Nous avons vu qu'une solution solide en toutes proportions peut se former entre ces deux silicates et c'est ce que confirme l'expérience. L'examen des clichés de poudre du mélange $x Ni_2SiO_4$, $(1-x)Fe_2SiO_4$ chauffé à 1200°C sous vide montre que l'on passe régulièrement, lorsque x varie de 0 à 1, du spectre de la fayalite à celui du silicate de nickel et que l'on n'observe pas, quelle que soit la composition, l'apparition d'une deuxième phase.

Le tableau VII donne, en fonction de x, les distances d_{131} , d_{112} , d_{222} des solutions solides $(Ni_x Fe_{1-x})_2 SiO_4$.

Les solutions solides $(Ni_x Fe_{1-x})_2 SiO_4$ suivent, avec une bonne approximation la loi de Vegard.

Les distances interréticulaires peuvent être exprimées par des équations du premier degré en fonction de la composition. Les coefficients ont été calculés par la méthode des moindres carrés :

$$d_{112} = 2,50791 - 0,002638 x$$

(coefficient de corrélation : 0,974)

$$d_{131} = 2,56888 - 0,0030508 x$$

(coefficient de corrélation : 0,981)

$$d_{222} = 1,777 - 0,00177 x$$

(coefficient de corrélation : 0,966 %).

N°	x	d ₁₁₂	d ₁₃₁	d ₂₂₂
38	O(Fe ₂ SiO ₄)	2,500	2,570	1,170
39	0,048	-	-	1,7749
40	0,077	2,4976	2,5601	1,77375
41	0,091	2,4939	2,55895	-
42	0,111	2,4892	2,5593	-
43	0,143	-	2,5615	1,77085
44	0,143	2,4912	2,5537	-
45	0,143	-	-	1,7701
46	0,167	2,48955	2,5572	1,7675
47	0,167	-	-	1,7694
48	0,167	2,4926	2,55825	-
49	0,167	2,49025	2,55615	-
50	0,20	-	2,55195	1,7726
51	0,20	2,4879	-	1,76925
52	0,20	-	2,5572	1,7683
53	0,25	2,4899	2,5502	-
54	0,27	2,4793	-	-
55	0,27	2,4796	-	-
56	0,333	2,4793	2,5460	1,76105
57	0,333	-	2,539	1,76135
58	0,50	2,4687	2,53305	1,7549
59	0,50	-	2,5334	1,75285

TABLEAU VII

Position des raies (112), (131) et (222) pour
les solutions solides (Ni_xFe_{1-x})₂SiO₄



N°	x	d ₁₁₂	d ₁₃₁	d ₂₂₂
60	0,667	2,4557	-	1,7521
61	0,667	2,446	-	-
62	0,667	-	-	1,74075
63	0,75	2,4508	2,51045	1,74255
64	-	-	2,5094	-
65	0,75	-	-	1,74475
66	0,75	2,4521	2,5108	1,7424
67	0,75	2,4505	-	-
68	0,75	2,45225	2,51315	1,74355
69	0,80	2,45275	2,50845	1,74
70	0,80	2,45145	2,51115	1,74225
71	0,833	-	2,4966	1,73885
72	0,833	-	-	1,74075
73	-	-	2,50365	-
74	0,857	2,4486	2,5081	1,7390
75	0,889	2,445	2,5003	1,7378
1	1 (Ni ₂ SiO ₄)	2,43	2,488	1,733

TABLEAU VII (suite)



CONCLUSION

L'existence d'une solution solide en toutes proportions dans le système ternaire $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Ni}_2\text{SiO}_4$ est confirmée. Les solutions solides $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ et $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Ni}_2\text{SiO}_4$ étaient déjà bien connues, mais il restait à vérifier le comportement des mélanges $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Ni}_2\text{SiO}_4$ dans nos conditions de travail (1200°C sous vide).

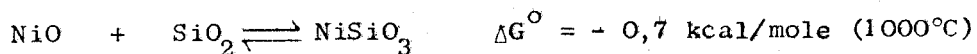
En effet, si l'on se réfère au système $\text{FeO} - \text{NiO} - \text{MgO}$ dans lequel FeO et NiO ne peuvent coexister, on pourrait raisonnablement penser que Fe_2SiO_4 se dismute en présence de Ni_2SiO_4 . La dismutation n'a pas été observée expérimentalement ce qui s'explique par le fait que les domaines d'existence de Ni_2SiO_4 et de Fe_2SiO_4 , plus larges respectivement que ceux de NiO et de FeO sont assez proches.

Les figures 10 et 11 représentent schématiquement le diagramme des phases à l'état solide des 4 sous-systèmes ternaires du système quaternaire $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{NiO} - \text{MgO}$. Les domaines biphasés e, e' et e'' représentent respectivement les phases magnésio-wüstite + olivine, magnésio-bunsenite + olivine et bunsenowüstite + olivine. Les diagrammes $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{NiO}$ et $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{NiO}$ ne sont naturellement que pseudo-ternaires en raison de l'apparition d'un alliage et d'une phase spinelle entre NiO et FeO .

Dans le système quaternaire $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{NiO} - \text{MgO}$, il doit apparaître : une zone olivine + silice, une zone pyroxène + silice et, entre les deux, une zone olivine + pyroxène + silice. La forme exacte des domaines ainsi définis n'est pas connue.

Les métasilicates FeSiO_3 et NiSiO_3 ne figurent pas sur le diagramme, car ils n'apparaissent pas dans nos conditions de travail. Nous avons vu que la ferrosilite FeSiO_3 est métastable sous pression ordinaire et ne devient stable qu'au-dessus de 20 kbars.

Le silicate de nickel NiSiO_3 est stable par rapport à ses oxydes.



mais est instable par rapport au mélange. $\text{SiO}_2 + \text{Ni}_2\text{SiO}_4$. Il est cependant possible de prévoir la possibilité d'un remplacement important de l'ion Mg^{++} du silicate MgSiO_3 par l'ion Ni^{++} .

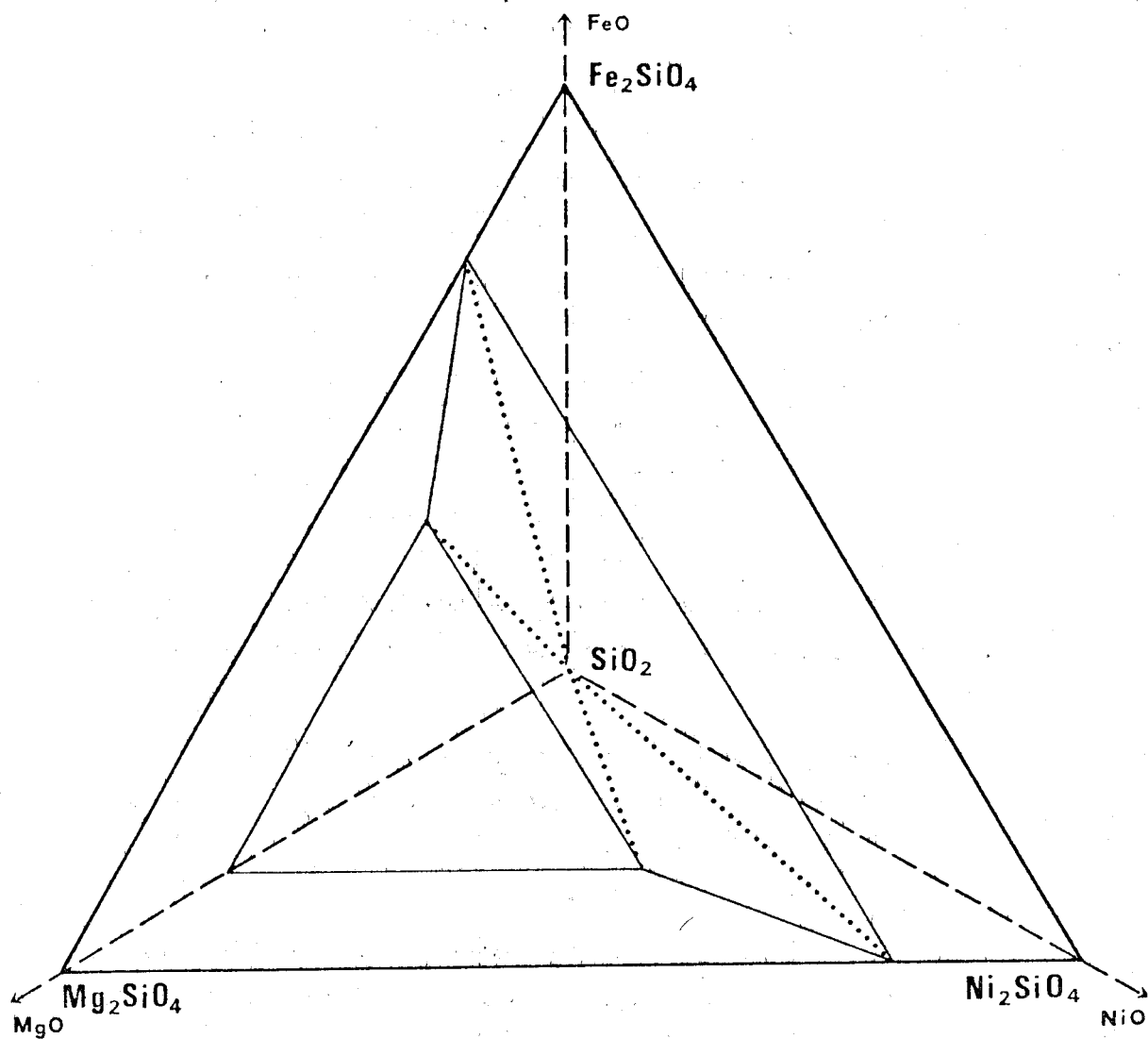


Fig. 10



- a Pyroxene + SiO_2
- b Olivine + Pyroxene
- c Olivine + Pyr. + SiO_2
- d Oli. + SiO_2
- e Magnesiowustite + Oli.

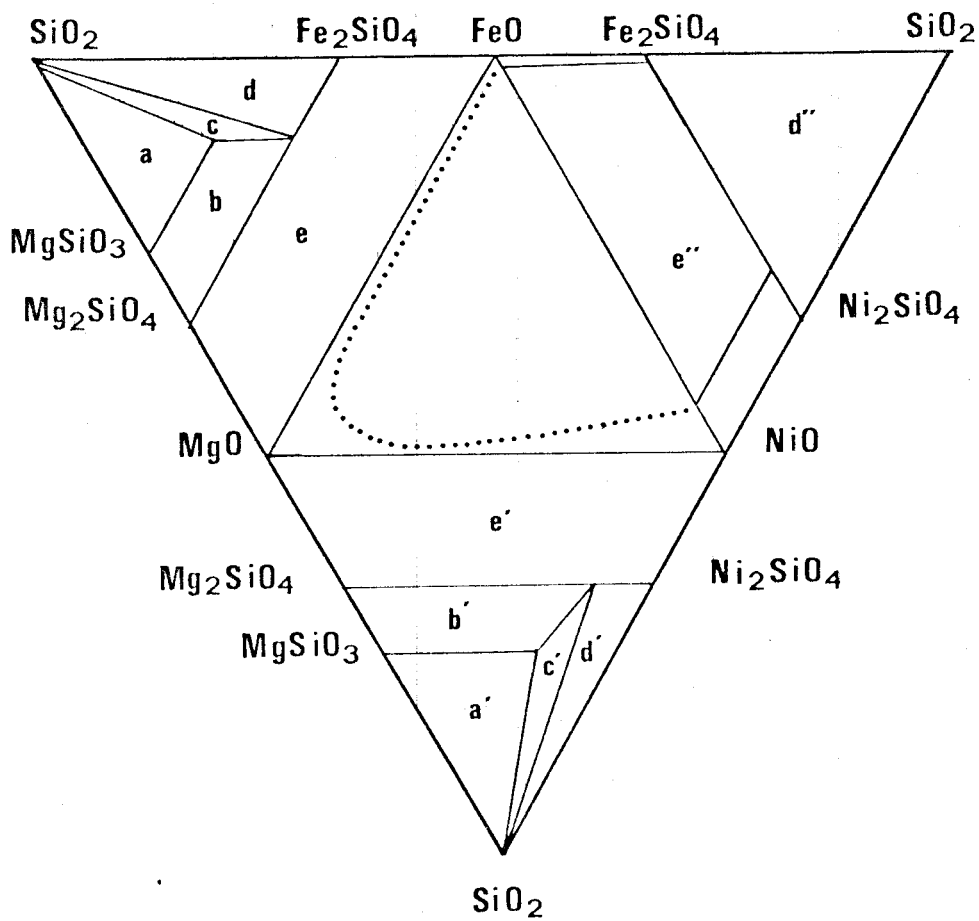


Fig. 11



CHAPITRE III

ACTIVITE DANS LES SOLUTIONS SOLIDES DE SILICATES

Après avoir établi l'existence de la solution solide $\text{Ni}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ à 1200°C nous nous proposons de montrer comment il est possible d'atteindre les activités à partir des mesures d'équilibre dans les systèmes biphasés oxyde - silicate.

Rappelons tout d'abord que l'activité est un rapport entre la pression de vapeur du composé considéré dans la solution solide et sa pression de vapeur dans son état standard :

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0}$$

Les pressions de vapeur ne sont guère accessibles directement sauf cas particuliers favorables.

Dans le cas de solutions solides d'oxydes ou de silicates, nous choisirons comme état standard ($a_i = 1$) le composé solide pur à la température considérée.

L'expérience ne donne en général facilement que l'activité d'un constituant d'une solution solide. L'activité du deuxième constituant s'obtient par intégration de la relation de GIBBS-DUHEM :

$$x_A \, d \text{Log } a_A + x_B \, d \text{Log } a_B = 0$$

L'intégration se fait en utilisant les coefficients d'activité. En effet, si

$$x_A \rightarrow 0 \quad a_A \rightarrow 0 \quad \text{Log } a_A \rightarrow -\infty$$

mais $\text{Log } \gamma_A \rightarrow$ valeur finie, ce qui est l'expression de la loi de HENRY.

De même $x_A \rightarrow 1 \quad a_A \rightarrow 1$ et la courbe (a, x) est tangente à la bissectrice, ce qui est l'expression de la loi de RAOULT.

La relation de GIBBS-DUHEM, écrite sous la forme :

$$x_A \, d \text{Log } \gamma_A + x_B \, d \text{Log } \gamma_B = 0$$

donne, par intégration :

$$\text{Log } \gamma_B = \int_{x_B=1}^{x_B} - \frac{x_A}{x_B} d \text{Log } \gamma_A$$

La figure 12 présente l'allure générale d'une courbe activité - concentration faisant apparaître la loi de HENRY ($a_A = \gamma_A^0 x_A$) aux faibles teneurs et la loi de RAOULT ($a_A = x_A$) aux fortes teneurs.

Lorsque $a_A = x_A$ dans tout le domaine de composition, la solution est idéale : il n'y a pas entre les particules A et B d'interactions différentes des interactions A - A ou B - B :

$$E_{AB} = \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB})$$

Lorsque $a_A > x_A$, la solution présente un écart positif à l'idéalité : les interactions entre A et B sont moins attractives que les interactions A - A ou B - B. A la limite, on observe une démixion :

$$E_{AB} < \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB})$$

Inversement, lorsque $a_A < x_A$, la solution présente un écart négatif à l'idéalité : les interactions A - B sont plus attractives que les interactions A - A ou B - B. A la limite, on observe la formation d'un nouveau composé :

$$E_{AB} > \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB})$$

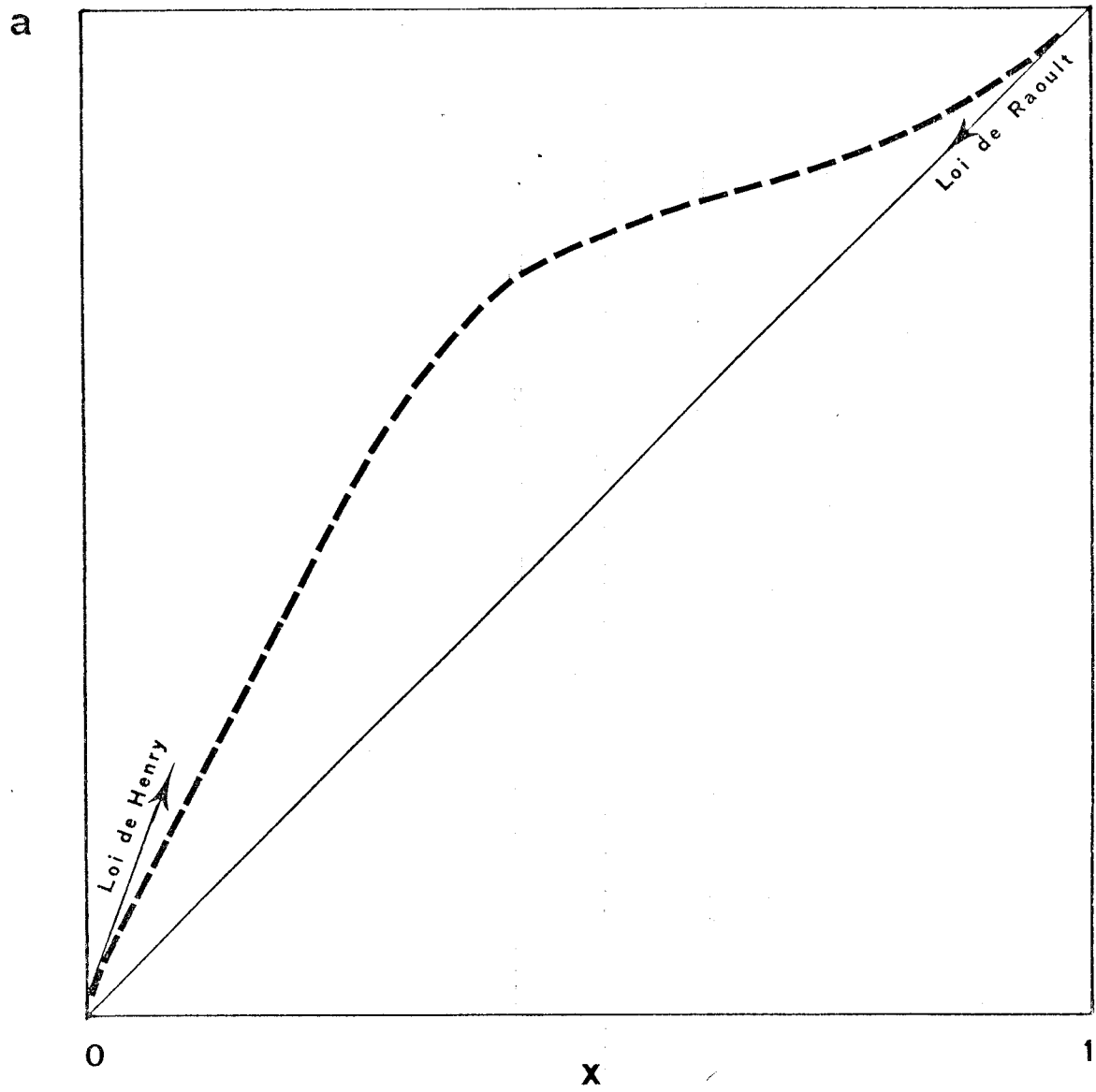
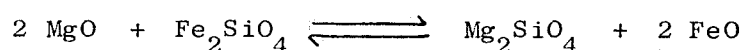


Fig. 12

A - REACTIONS MgO - Fe₂SiO₄

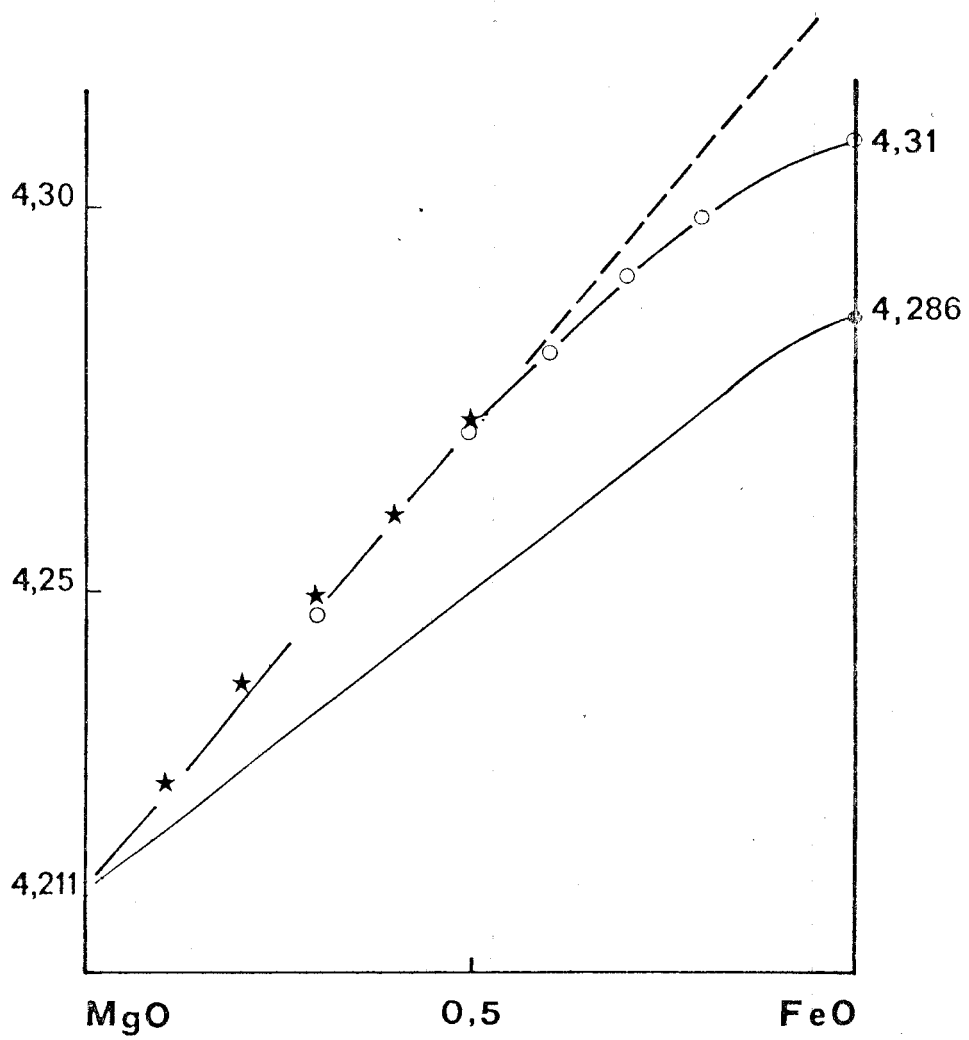
Nous nous proposons de tracer les lignes de conjugaison existant entre les solutions solides MgO - "FeO" et Mg₂SiO₄ - Fe₂SiO₄. Nous en déduisons les relations activité - composition dans la solution solide d'olivine. La cohérence des résultats obtenus sera vérifiée en calculant, pour chaque ligne de conjugaison, la constante de l'équilibre :



1 - RESULTATS ANTERIEURS.

Dans le chapitre précédent, nous avons évalué, en fonction de la composition de l'olivine, les distances interréticulaires (112), (131) et (222), les variations observées confirmaient celles de NAFZINGER et MUAN (21) relatives aux raies (131) et (112).

Un travail identique a été effectué par ces derniers auteurs sur la raie (200) et par SAHA et BIGGAR (27) sur la raie (220) de la solution solide FeO - MgO. Il est naturellement dangereux d'appliquer sans précautions aux magnésio-wüstites les méthodes qui ont été utilisées avec succès avec les olivines en raison de la non-stoechiométrie du protoxyde de fer. Le paramètre cristallin d'une solution solide FeO - MgO n'est pas suffisant en effet pour définir sa composition. Les travaux de BERTHET (28), MAJA et ABBATTISTA (29) montrent en effet (figure 13) que le paramètre de ces solutions solides varie avec leur degré d'oxydation ; les solutions solides les plus oxydées, qui comprennent le plus grand nombre de lacunes, sont celles qui, pour une même teneur en magnésium, ont le paramètre le plus petit. En reportant sur ces courbes, les paramètres calculés à partir des mesures de NAFZINGER et MUAN (21), SAHA et BIGGAR (27), on constate que les points expérimentaux correspondent aux paramètres des solutions solides de magnésio-wüstite à leur limite inférieure d'oxydation, c'est-à-dire en équilibre avec le fer métal.



Paramètre cristallin des solutions solides de magnésiowüstite

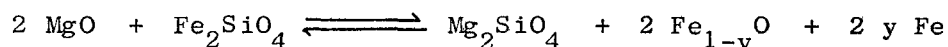
○ Saha et Biggar

★ Nafziger et Muan



Fig. 13

Les propriétés thermodynamiques de ces dernières solutions solides étant par ailleurs bien connues (36) nous équilibrerons les solutions solides silicates avec les magnésiowüstites à leur limite inférieure d'oxydation. La présence de fer métal permet de s'assurer que l'on travaille bien dans ces conditions. C'est naturellement le cas, si le mélange initial est $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO}$; la fayalite ne contenant pratiquement pas d'ions Fe^{3+} , le fer métal apparaît obligatoirement d'après la réaction :



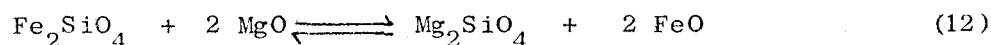
y , qui mesure l'écart à la stoechiométrie du protoxyde de fer est d'autant plus petit que la teneur en magnésium du protoxyde est plus élevée. En pratique, dès que cette teneur excède 50 % en moles, le fer métal présent est difficilement décelable.

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les mélanges $x(\text{MgO})_2 - (1-x)\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ sont portés pendant 2 jours en tubes de silice scellés sous vide, à la température de 1200°C. Après vérification de l'absence de réaction de la poudre sur les parois du tube de silice, les mélanges sont analysés par diffraction des rayons X.

Les variations des distances interréticulaires des phases oxyde et silicate montrent que du FeO est entré en solution solide dans MgO et qu'inversement, des ions Mg^{++} ont remplacé Fe^{++} dans la fayalite ; la composition globale du mélange n'a naturellement pas varié.

Les résultats obtenus sont représentés sur les tableaux VIII et IV. La composition de l'olivine en équilibre avec la magnésiowüstite a été déterminée à partir du déplacement des raies (112) et (131). Les deux courbes obtenues diffèrent légèrement (figure 14) mais de manière systématique. Les deux courbes montrent qu'à l'équilibre la phase silicate est beaucoup plus riche en magnésium que la phase oxyde ; cette observation s'explique aisément par le fait que MgO , qui est un oxyde beaucoup plus basique que FeO , présente une affinité beaucoup plus grande pour la silice oxyde acide, elle traduit le fait que la constante d'équilibre de la réaction :



est très supérieure à l'unité.

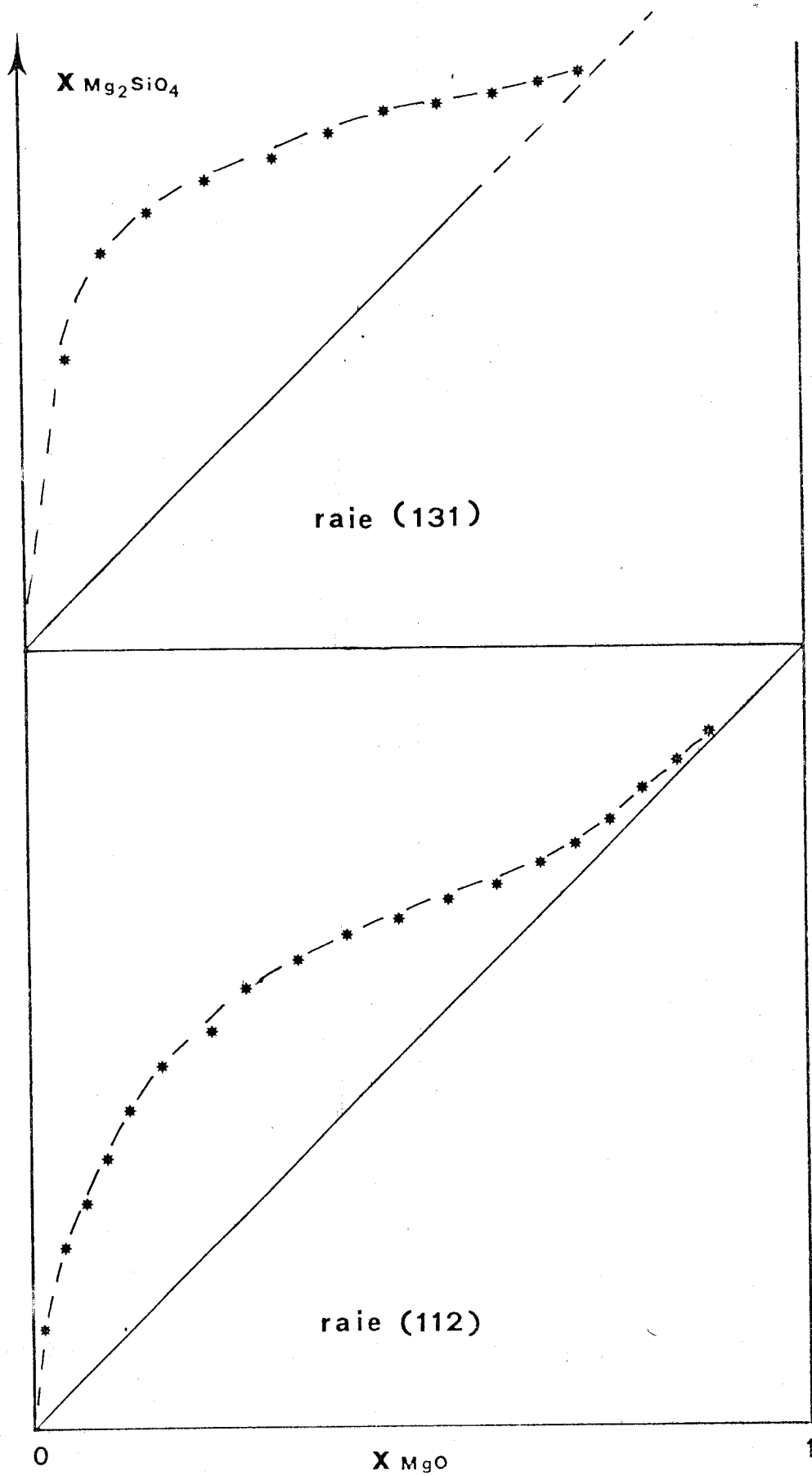


Fig. 14



En effet $\Delta G_{12}^{\circ} = - 8544 - 5,59 T$

Concentrations obtenues à partir de la raie (112) de l'olivine. Les chiffres donnent la teneur en magnésium (% molaire).							
Oxyde	1,6	4,4	7,2	10	12,8	16,8	
Olivine	13,2	23,6	29,2	34,8	40,8	46,4	
Oxyde	23,2	28	34,8	41,6	48	54,4	
Olivine	50,8	56,4	60	63,2	65,6	68	
Oxyde	60,4	66	70,8	75,2	79,6	84	88
Olivine	69,6	72,4	74,8	78	82	85,2	88,8

TABLEAU VIII

Concentrations obtenues à partir de la raie (131) de l'olivine. Les chiffres donnent la teneur en magnésium (% molaire).						
Oxyde	5,6	10,4	16	23,6	32	39,2
Olivine	36,8	50,8	56	60	62,8	66
Oxyde	46,4	53,6	60,4	66,4	71,6	
Olivine	68,4	69,6	70,8	72,4	73,6	

TABLEAU IX

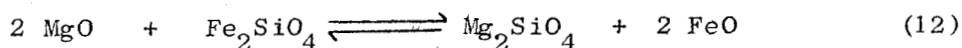
Aux teneurs élevées en magnésium, le fer et le magnésium se partagent équitablement entre les deux phases.



3 - CALCUL DES ACTIVITES.

Il est aisé, connaissant la position des droites de conjugaison entre deux solutions solides et les relations activité - composition dans l'une d'entre elles, d'obtenir ces relations dans l'autre.

Considérons par exemple l'équilibre qui nous intéresse :



$$K_{12} (T) = \frac{a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} \cdot a_{\text{FeO}}^2}{a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} \cdot a_{\text{MgO}}^2}$$

En différenciant cette expression à température constante et en écrivant la relation de GIBBS-DUHEM relative à chaque solution solide, on obtient un système de 3 équations différentielles à 4 inconnues.

En éliminant 2 de ces 4 inconnues on obtient :

$$d \text{ Log } a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = \left(\frac{x_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}}{x_{\text{MgO}}} \right) \cdot 2 d \text{ Log } a_{\text{FeO}}$$

On obtiendrait bien sûr une relation analogue entre $d \text{ Log } a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}$ et $d \text{ Log } a_{\text{MgO}}$.

Par intégration, il vient :

$$\left| \text{ Log } a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} \right|_{x_{\text{FeO}}=1}^{x_{\text{FeO}}} = 2 \int_{x_{\text{FeO}}=1}^{x_{\text{FeO}}} \frac{1 - x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}}{1 - x_{\text{FeO}}} d \text{ Log } a_{\text{FeO}}$$

On obtiendrait de même :

$$\left| \text{ Log } a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} \right|_{x_{\text{MgO}}=1}^{x_{\text{MgO}}} = 2 \int_{x_{\text{MgO}}=1}^{x_{\text{MgO}}} \frac{1 - x_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}}{1 - x_{\text{MgO}}} d \text{ Log } a_{\text{MgO}}$$

Les activités de FeO et de MgO dans les solutions solides de magnésio-wüstite à la limite inférieure d'oxydation ont été déterminées à 900°C par SCHMAHL, FRISCH et STOCK (31), à 1000°C par ENGELL (32), MAJA et ABBATTISTA (29), à 1100°C par HAHN et MUAN (33), à 1200°C par GORDEEV, TRETYAKOV et KHOMYAKOV (34), à 1300°C par HAHN et MUAN (33). Les résultats ne font pas apparaître une variation nette des activités en fonction de la température. BERTHET et PERROT (30) ont par ailleurs montré que les solutions solides de magnésio-wüstite étaient approximativement régulières :

$$a_i = x_i \exp \beta (1 - x_i)^2$$

avec $\beta = 1,115$ à 850°C, variant peu avec la température.

Les activités de Mg_2SiO_4 et Fe_2SiO_4 , calculées à partir du déplacement de la raie (112) de la solution solide d'olivine sont représentées sur les tableaux X et XI.

x_{MgO}	a_{MgO}	$x_{Mg_2SiO_4}$	$a_{Mg_2SiO_4}$
0,88	0,89	0,888	0,802
0,84	0,855	0,852	0,745
0,796	0,82	0,82	0,69
0,752	0,785	0,78	0,638
0,71	0,76	0,748	0,603
0,66	0,73	0,724	0,562
0,604	0,7	0,696	0,527
0,544	0,665	0,68	0,47
0,48	0,62	0,656	0,445
0,416	0,575	0,632	0,405
0,348	0,535	0,6	0,369
0,28	0,48	0,564	0,324
0,232	0,43	0,508	0,283
0,164	0,35	0,464	0,219
0,126	0,29	0,406	0,196
0,1	0,25	0,348	0,159



TABLEAU X

$a_{Mg_2SiO_4}$ obtenue à partir du déplacement de la raie (112)

x_{FeO}	a_{FeO}	$x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$	$a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$
0,12	0,29	0,112	0,027
0,16	0,355	0,148	0,041
0,204	0,41	0,18	0,055
0,248	0,475	0,22	0,075
0,29	0,525	0,252	0,092
0,34	0,575	0,276	0,112
0,396	0,625	0,304	0,136
0,456	0,675	0,32	0,163
0,52	0,71	0,344	0,186
0,584	0,745	0,368	0,214
0,652	0,775	0,4	0,243
0,72	0,815	0,436	0,296
0,768	0,845	0,492	0,343
0,836	0,89	0,536	0,442
0,874	0,915	0,594	0,525
0,9	0,93	0,652	0,586

TABLEAU XI

Activité de Fe_2SiO_4 obtenue à partir du déplacement de la raie (112).

La figure 15 reproduit le graphe des courbes $a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ et $a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}$ en fonction respectivement de $x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ et $x_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}$.

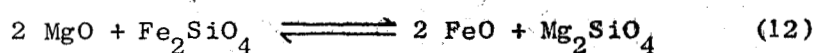


La cohérence des résultats peut être vérifiée de deux manières :

- En vérifiant que

$$\int_{x_1=0}^1 \text{Log} \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 = 0 \quad (\text{Figure 16})$$

- En calculant, à partir des droites de conjugaison, la constante d'équilibre de la réaction (12) :



4 - CALCUL DE LA CONSTANTE K (1200°C)

Le tableau XII donne pour chaque droite de conjugaison la valeur de K obtenue :

$$K_{12} (1473) = \frac{a_{\text{FeO}}^2 \cdot a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}}{a_{\text{MgO}}^2 \cdot a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}}$$

a_{FeO}	$a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}$	a_{MgO}	$a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$	K
0,29	0,802	0,89	0,027	3,154
0,355	0,745	0,855	0,041	3,133
0,41	0,69	0,82	0,055	3,136
0,475	0,638	0,785	0,075	3,115
0,525	0,653	0,76	0,092	3,128
0,575	0,562	0,73	0,112	3,113
0,625	0,527	0,7	0,136	3,089
0,675	0,49	0,665	0,163	3,097
0,71	0,445	0,62	0,186	3,137
0,745	0,408	0,575	0,214	3,177
0,775	0,369	0,535	0,243	3,187
0,815	0,324	0,48	0,296	3,156
0,845	0,283	0,43	0,343	3,186

TABEAU XII

a

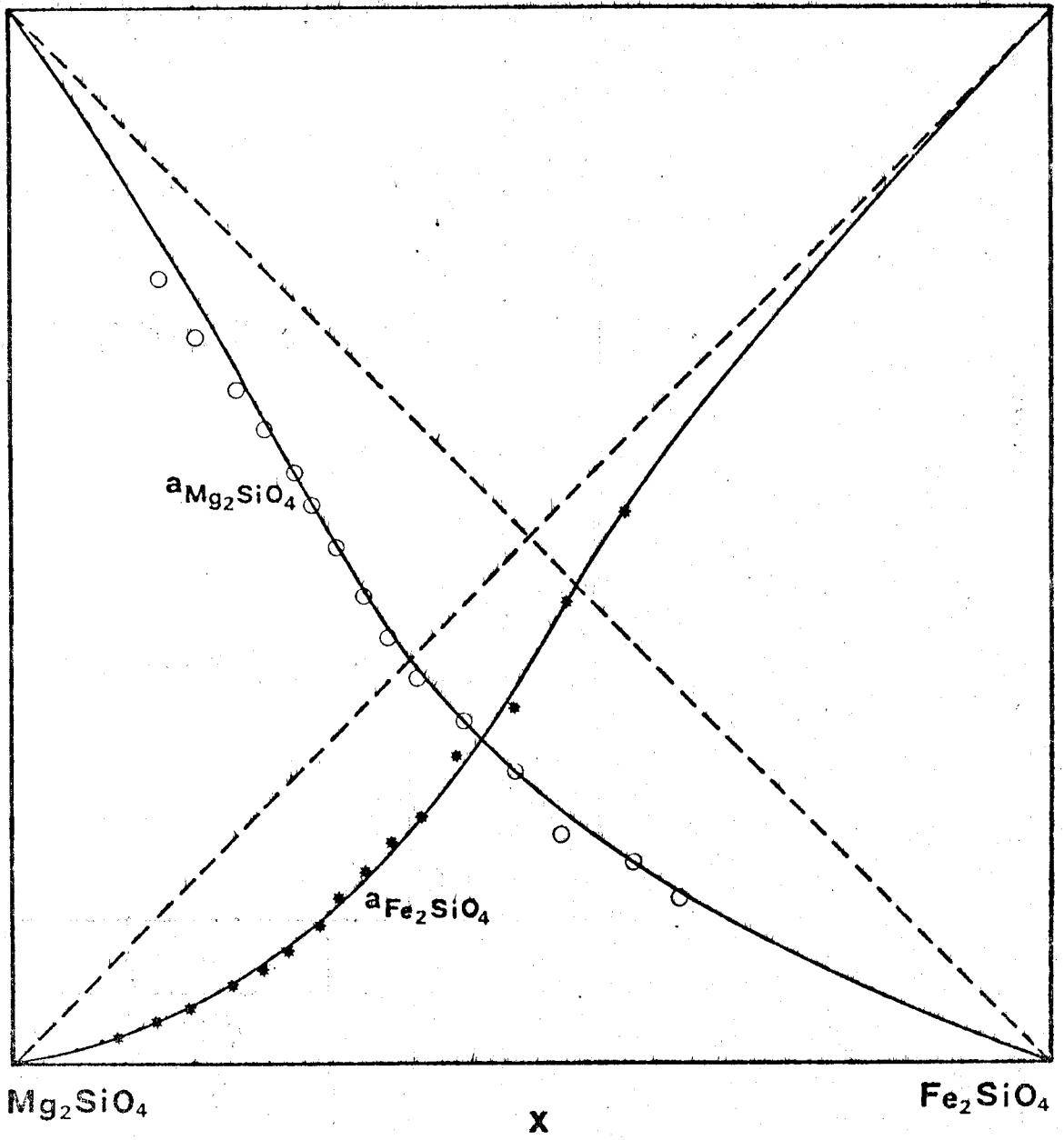


Fig. 15



Nous trouvons un K_{12} moyen = 3,139, l'écart type étant de 0,032. Nous avons écarté les 3 valeurs pour $a_{\text{FeO}} > 0,85$ en raison de l'imprécision plus importante sur ces valeurs.

La valeur obtenue à partir des données de la littérature : K_{12} (1473 K) = 308 est en contradiction avec celle que nous venons de déterminer.

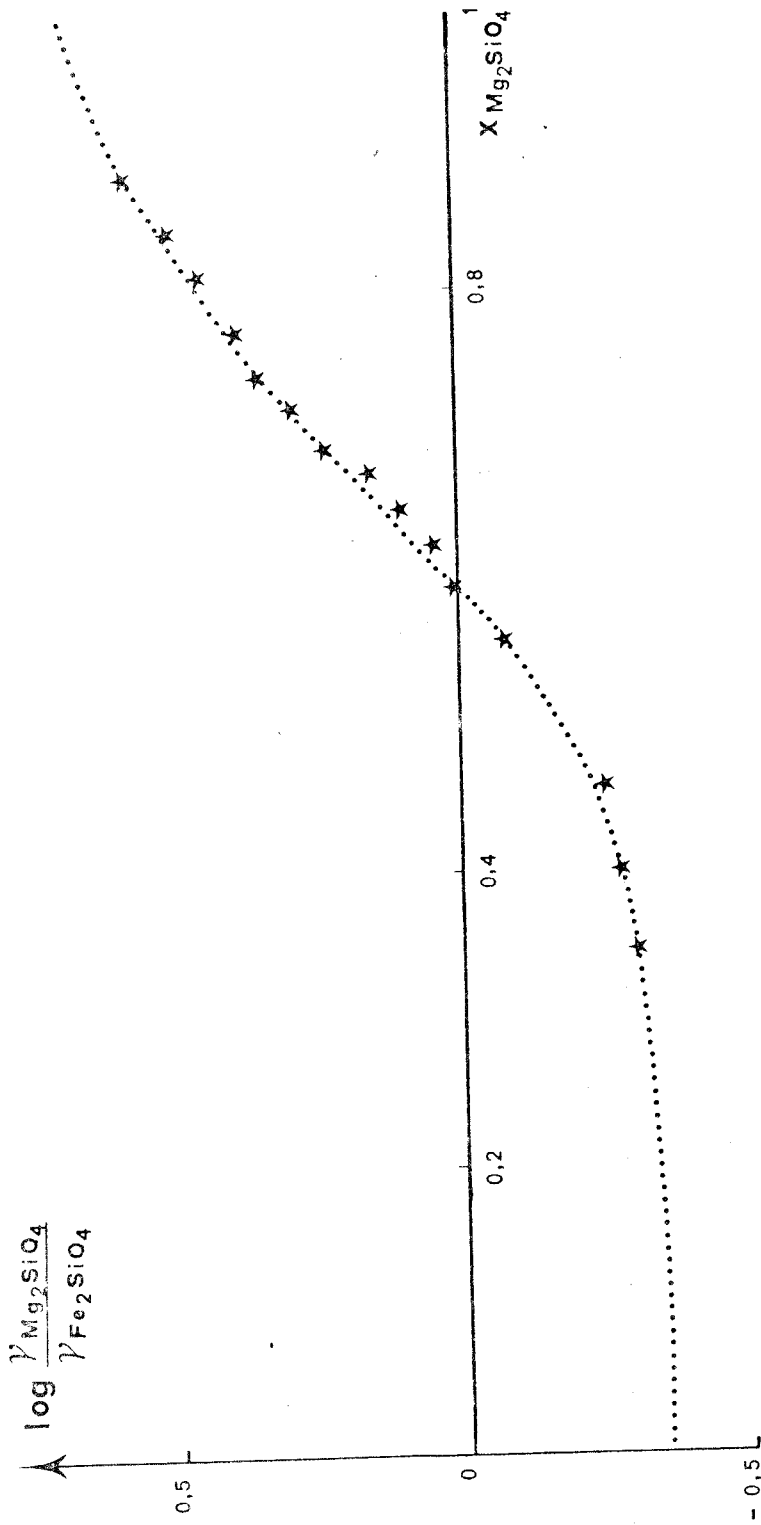


Fig. 16

B - REACTIONS MgO - Ni₂SiO₄

1 - TRAVAUX ANTERIEURS

Les phases coexistant à 1400°C dans le système ternaire SiO₂ - MgO - NiO sous une pression d'oxygène égale à 0,21 atm ont été déterminées par YASHINORI (35). Les phases oxyde et silicate suivantes peuvent coexister :

- une solution solide d'orthosilicate de structure olivine
(Mg₂SiO₄ - Ni₂SiO₄)
- une solution solide de métasilicate de structure pyroxène
(MgSiO₃ - NiSiO₃)
- une solution solide d'oxyde de structure type NaCl
(MgO - NiO).

Le pyroxène de nickel pur NiSiO₃ n'est pas stable dans les conditions normales de pression, KUREPIN (36) a montré qu'il pouvait être obtenu à 1100°C sous une pression de 32 kbars. La présence de magnésium stabilise NiSiO₃. Il suffit en effet de 12 % Mg remplaçant Ni pour obtenir une solution solide stable sous 1 atm.

2 - PARAMETRES DE LA SOLUTION SOLIDE NiO - MgO.

Comme nous nous proposons de déterminer la composition de deux solutions solides en équilibre en suivant le déplacement des raies, il est nécessaire d'étalonner au préalable la solution solide NiO - MgO. Les résultats obtenus (tableau XIII) s'écartent peu de ceux obtenus par N. GUISEZ (23).

La raie (200), qui ne coïncide pas avec d'autres raies intenses de l'olivine, peut être représentée par :

$$d(200) = 2,1050 - 0,000657 x$$

x représentant alors la fraction molaire de MgO dans la solution solide.

Ech.	x	a (Å)	Ref (24)
	0 (NiO)	4,1760	4,180
86	0,091	4,1792	
87	0,111	4,1792	
88	0,143	4,1833	
89	0,167	4,1828	
90	0,250	4,1861	4,184
91	0,333	4,1874	
92	0,400	4,1866	
93	0,500	4,1902	4,189
94	0,600	4,2014	
95	0,750	4,1958	4,200
96	0,800	4,206	
97	0,800	4,1991	
98	0,857	4,2065	
99	0,889	4,2065	
100	0,909	4,2060	
	1 (MgO)	4,2120	4,213

TABLEAU XIII

Paramètres des solutions solides $Mg_x Ni_{1-x} O$

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Des mélanges $x(MgO)_2 - (1-x)Ni_2SiO_4$ portés pendant 48 h à 1200°C sous vide réagissent avec passage de nickel dans l'oxyde et de magnésium dans l'olivine. Les résultats obtenus sont représentés tableau XIV.



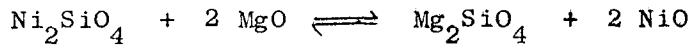
N°	x	raie oxyde a(200)	raie oxyde a(111)	raie silicate d(112)	raie silicate d(131)
1	$O(Ni_2SiO_4)$			2,43	2,488
101	0,048	4,1746	4,1761	2,4319	2,4936
102	0,048			2,4351	2,49225
103	0,077	4,1741	4,1746	2,4364	2,4953
104	0,077		4,1761	2,4357	
105	0,111	4,1756	4,1761	2,4377	2,49495
106	0,111	4,1751	4,1751		
107	0,143	4,1741			2,4956
108	0,143	4,1778			
109	0,20	4,1751	4,1761		
110	0,20	4,1764			
111	0,25		4,1789	2,4431	2,5973
112	0,25		4,1779		
113	0,333			2,4444	2,4979
114	0,333			2,4447	2,4979
115	0,429	4,1778	4,1871		2,5013
116	0,429		4,1854		
117	0,50			2,44825	2,5027
118	0,50			2,4476	2,5006
119	0,50				2,50235
120	0,600		4,1924	2,4486	
121	0,667	4,1884			2,50435
122	0,667				2,50705
123	0,667				2,50505
124	0,714	4,1898			2,5094
125	0,75	4,1917	4,1975	2,4521	
126	0,75			2,4511	
127	0,80	4,1996	4,2007		2,51028
128	0,833	4,2032	4,2023	2,4539	2,51115
129	0,833	4,2042			2,5115
130	0,833				2,5101
	$1 (MgO)_2$	4,212	4,2106		

TABLEAU XIV

Déplacements des raies en fonction
de la composition de $x(MgO)_2, (1-x)Ni_2SiO_4$



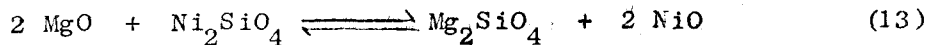
Les lignes de conjugaison (figure 17) déduites montrent que l'olivine est plus riche en magnésium que l'oxyde avec lequel elle est en équilibre. Ce résultat rend compte de l'affinité de la magnésie pour la silice, plus forte que celle de l'oxyde de nickel pour la silice, ce qui est conforme au fait que MgO soit plus basique que NiO. L'équilibre (13) :



est déplacé vers la formation du silicate de magnésium ($\Delta G_{13}^0 < 0$).

4 - CALCUL DES ACTIVITES

Le principe du calcul est identique à celui qui a été appliqué aux équilibres magnésie - fayalite. L'application des relations de GIBBS-DUHEM aux deux solutions solides (Ni, Mg)O et (Ni, Mg)₂SiO₄ jointe à la différenciation de K₁₃

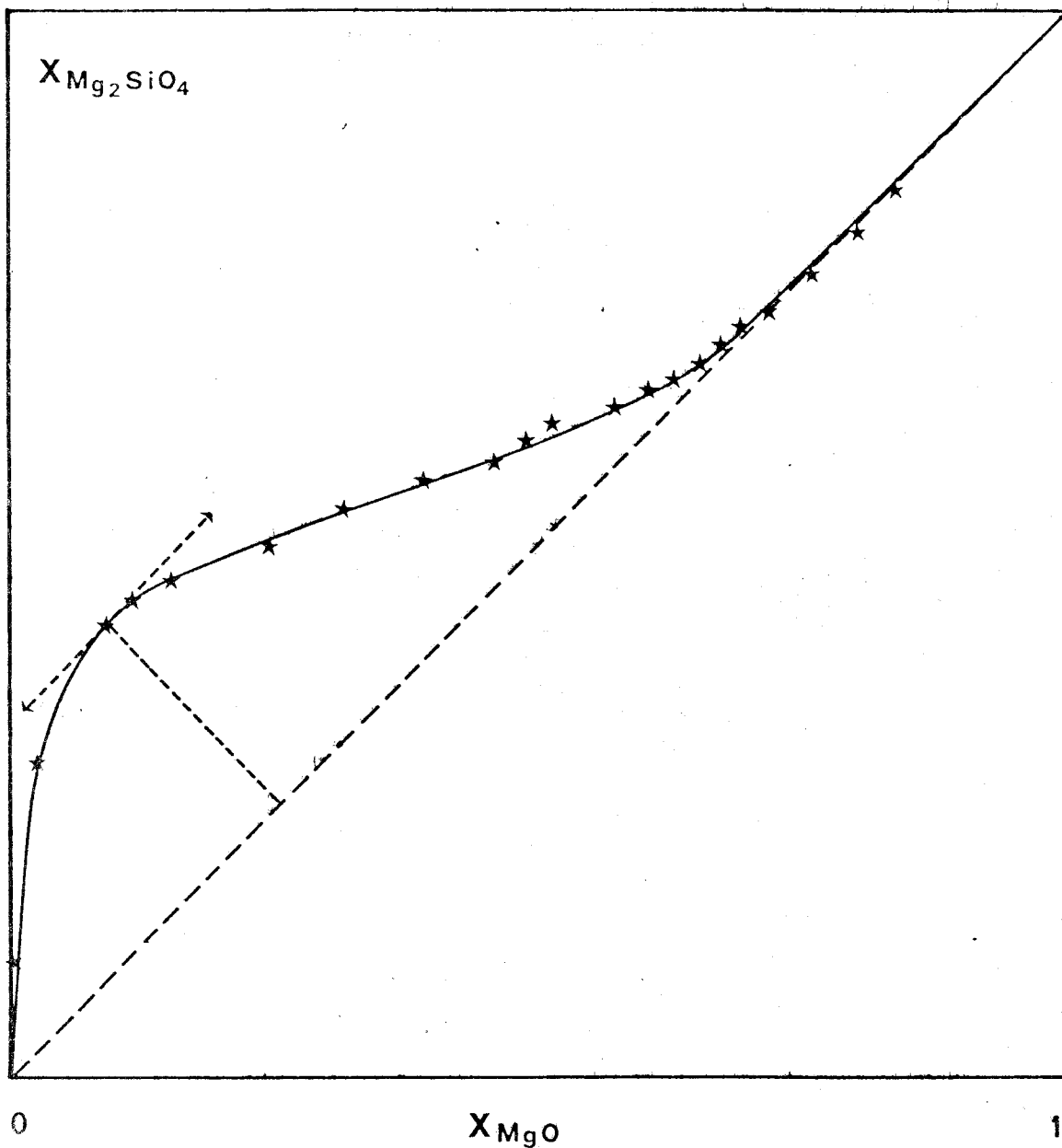


permet d'écrire :

$$\log a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} = 2 \int_{x_{\text{MgO}}=1}^{x_{\text{MgO}}} \frac{1 - x_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}}{1 - x_{\text{MgO}}} d \log a_{\text{MgO}}$$

$$\log a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4} = 2 \int_{x_{\text{NiO}}=1}^{x_{\text{NiO}}} \frac{1 - x_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}}{1 - x_{\text{NiO}}} d \log a_{\text{NiO}}$$

Il est naturellement nécessaire de connaître les relations activité - composition dans les solutions solides NiO + MgO. PETOT, PETOT-ERVAS et RIGAUD (37) en accord avec W.C. HAHN et A. MUAN (33) ont montré que ces solutions solides étaient idéales.



raie (112)

Fig . 17



Les activités des silicates de nickel et de magnésium dans la solution solide d'olivine sont calculées tableau XI et représentées sur la figure 18.

$\begin{matrix} a \\ (NiO)_2 \\ = \\ x \end{matrix}$	$\begin{matrix} x \\ Ni_2SiO_4 \end{matrix}$	Ni_2SiO_4	$\begin{matrix} a \\ (MgO)_2 \\ = \\ x \end{matrix}$	$\begin{matrix} x \\ Mg_2SiO_4 \end{matrix}$	Mg_2SiO_4
0,158	0,165	0,001	0,842	0,835	0,705
0,195	0,205	0,0015	0,805	0,795	0,643
0,238	0,245	0,0023	0,762	0,755	0,573
0,28	0,28	0,0031	0,72	0,72	0,51
0,305	0,295	0,0037	0,695	0,705	0,477
0,325	0,31	0,0042	0,675	0,69	0,45
0,345	0,33	0,0048	0,655	0,67	0,425
0,37	0,343	0,0055	0,63	0,657	0,395
0,395	0,355	0,0064	0,605	0,645	0,368
0,42	0,375	0,0072	0,58	0,625	0,34
0,483	0,385	0,01	0,517	0,615	0,28
0,508	0,4	0,0113	0,492	0,6	0,259
0,535	0,42	0,0127	0,465	0,58	0,238
0,605	0,44	0,0287	0,395	0,56	0,186
0,68	0,465	0,0268	0,32	0,535	0,138
0,75	0,5	0,0384	0,25	0,5	0,099
0,84	0,53	0,067	0,16	0,47	0,055
0,905	0,57	0,1247	0,095	0,43	0,029
0,965	0,7	0,2723	0,037	0,3	0,008
0,995	0,89	0,6944	0,005	0,11	0,003

TABLEAU XV

Activités des silicates Ni_2SiO_4 et Mg_2SiO_4

On vérifie aisément (figure 19) que :

$$\int_{x=0}^1 \log \frac{Y_2}{Y_1} dx = 0$$



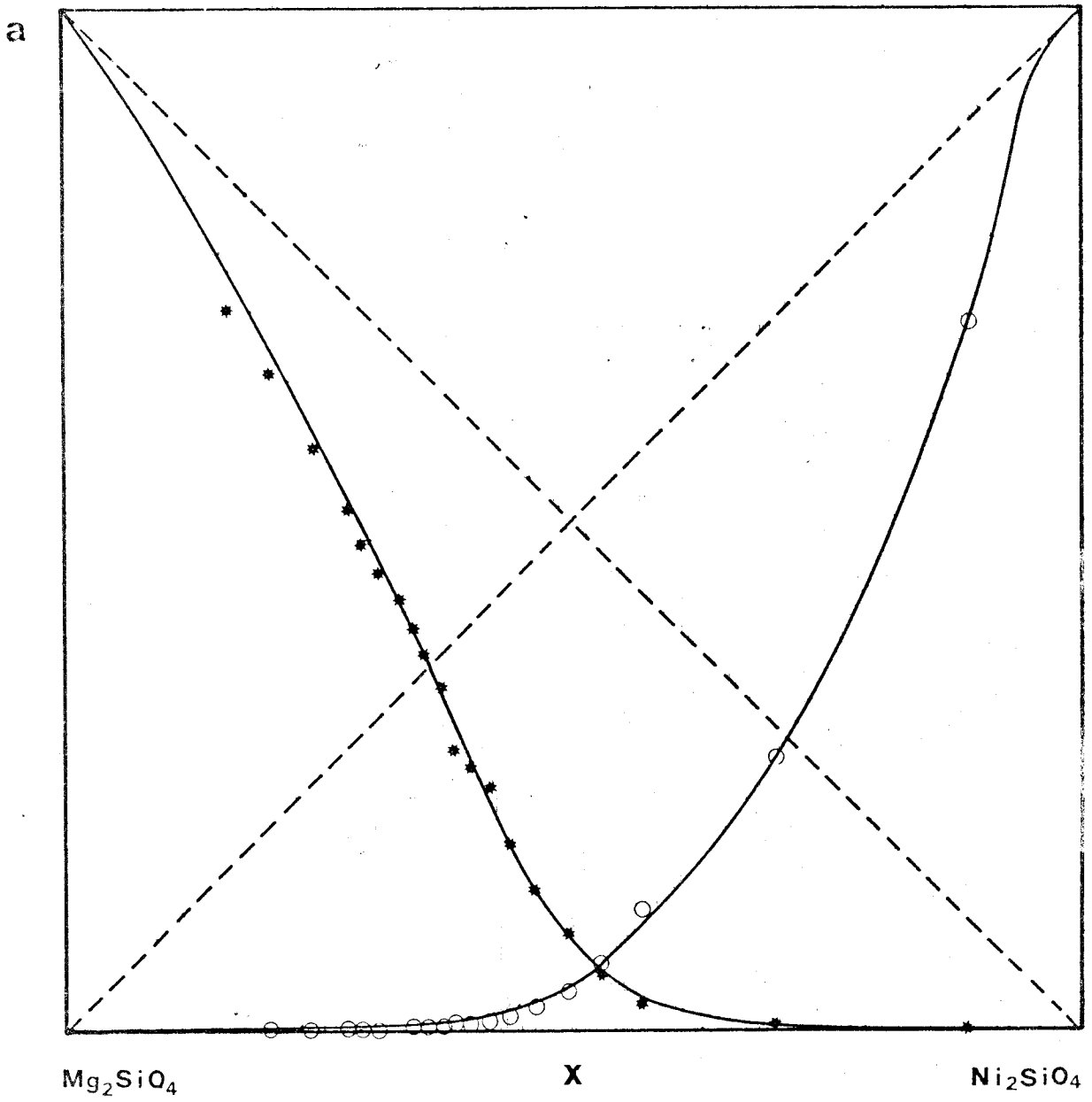


Fig. 18



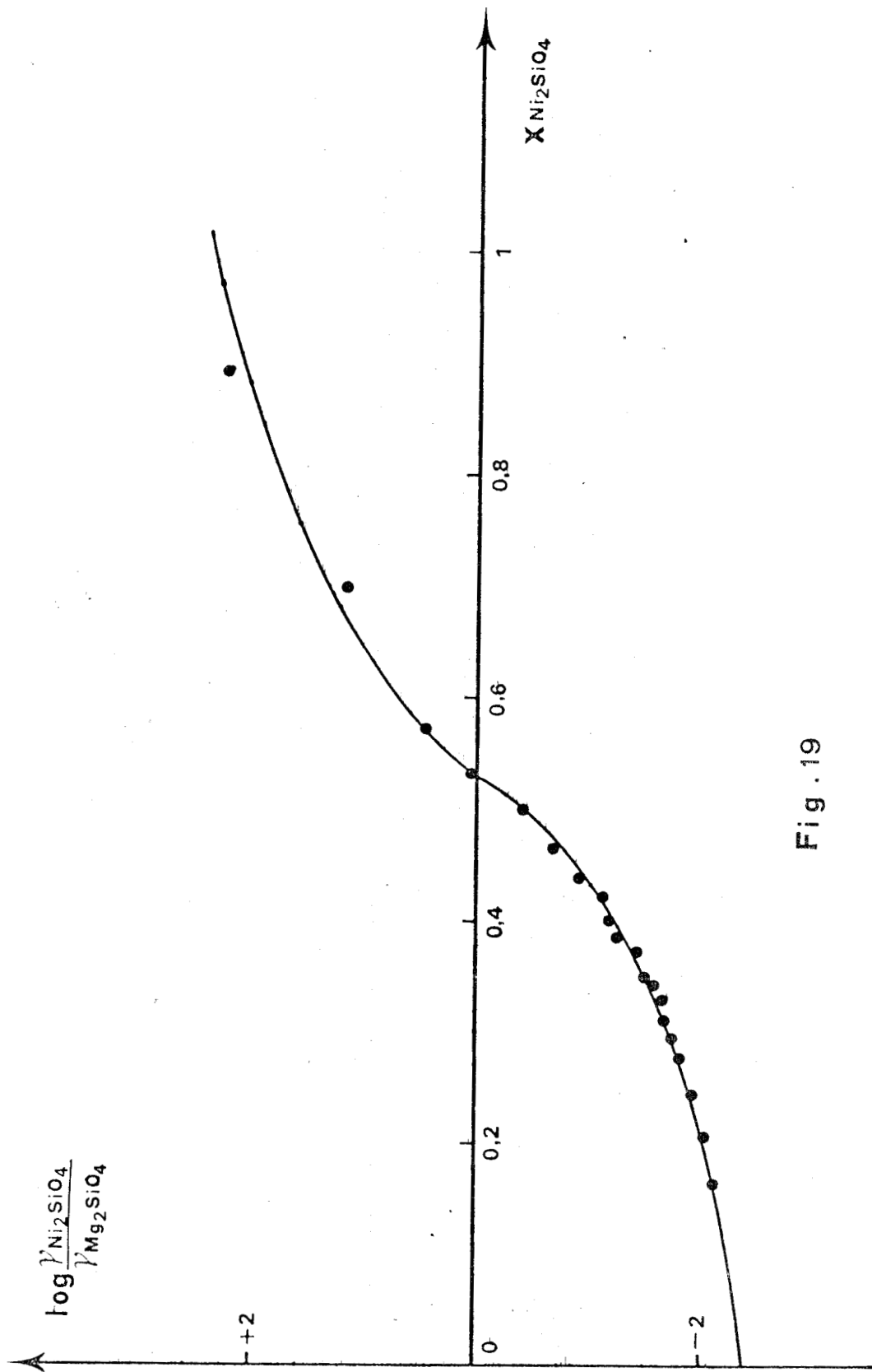


Fig. 19

5 - CALCUL DE K

Le calcul de $K = \frac{2 \cdot a_{NiO} \cdot a_{Mg_2SiO_4}}{2 \cdot a_{MgO} \cdot a_{Ni_2SiO_4}}$ est alors évident d'après

le tableau XVI.

a_{NiO}	$a_{Mg_2SiO_4}$	a_{MgO}	$a_{Ni_2SiO_4}$	K
0,158	0,705	0,842	0,001	24,824
0,195	0,643	0,805	0,0015	25,1534
0,238	0,573	0,762	0,0023	24,3036
0,28	0,51	0,72	0,0031	24,8805
0,305	0,477	0,695	0,0037	24,8283
0,325	0,45	0,675	0,0042	24,838
0,345	0,425	0,655	0,0048	24,564
0,37	0,395	0,63	0,0055	24,772
0,395	0,368	0,605	0,0064	24,51
0,42	0,34	0,58	0,0072	24,7622
0,483	0,28	0,517	0,01	24,44
0,508	0,259	0,492	0,0113	24,435
0,535	0,238	0,465	0,0127	24,81
0,605	0,186	0,395	0,0187	23,33
0,68	0,138	0,32	0,0268	23,25
0,75	0,099	0,25	0,0384	23,30

TABLEAU XVI

K moyen = 24,431, l'écart type moyen = 0,618

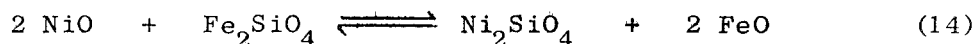
Les 4 valeurs pour $a_{NiO} > 0,75$ ont été écartées à cause de leur im-
précision.



C - REACTIONS NiO - Fe₂SiO₄

1 - INTRODUCTION

Contrairement à ce que nous avons vu précédemment, la réaction (14) :



n'est pas représentative des phénomènes observés car FeO et NiO ne donnent pas de solutions solides en toutes proportions, mais une réaction de dismutation avec formation d'un alliage Fe - Ni et d'une solution solide spinelle. Expérimentalement, cette dismutation se traduit par l'apparition de magnétisme dans les produits finals de la réaction.

L'oxyde de nickel peut dissoudre 20 % de FeO à 1000°C (1), la présence d'un excès de fer se traduisant par l'apparition d'une phase métallique riche en nickel.

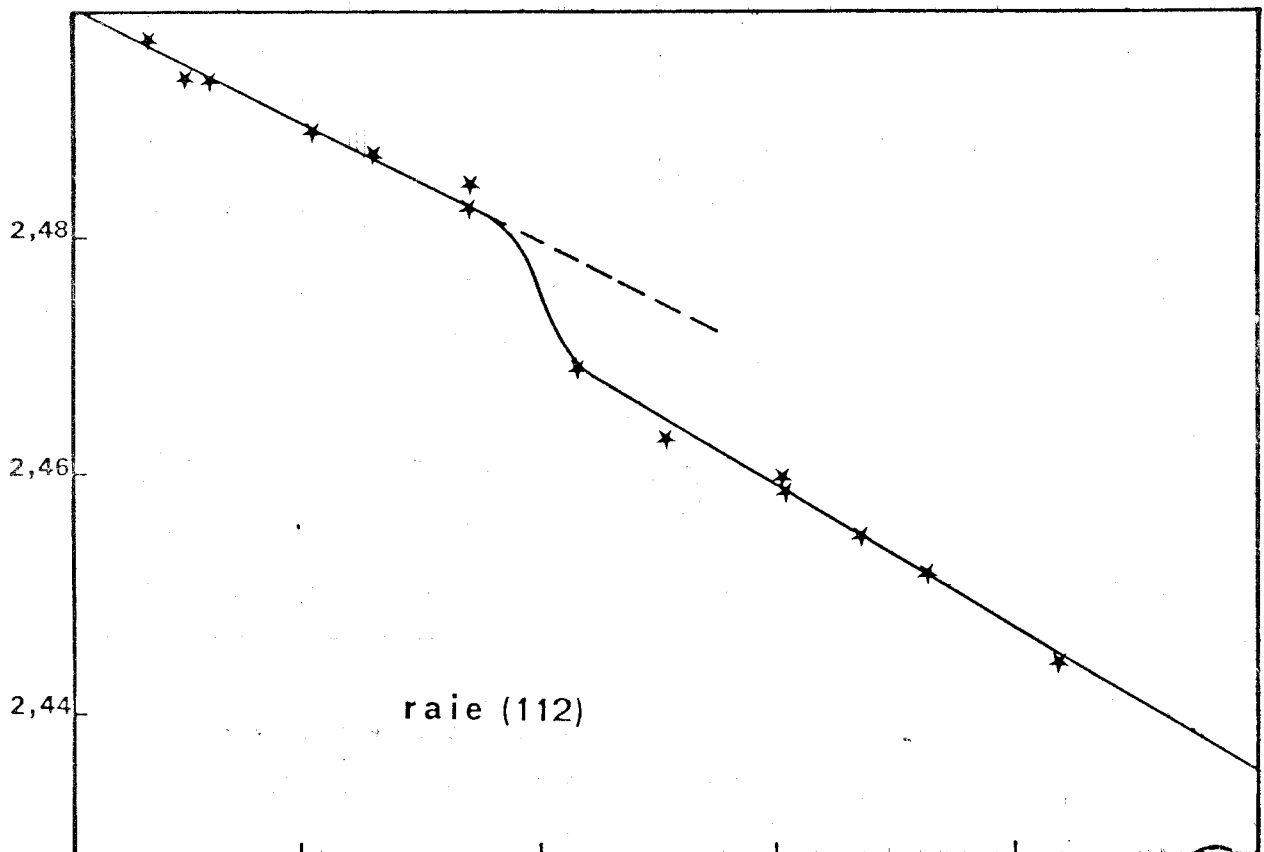
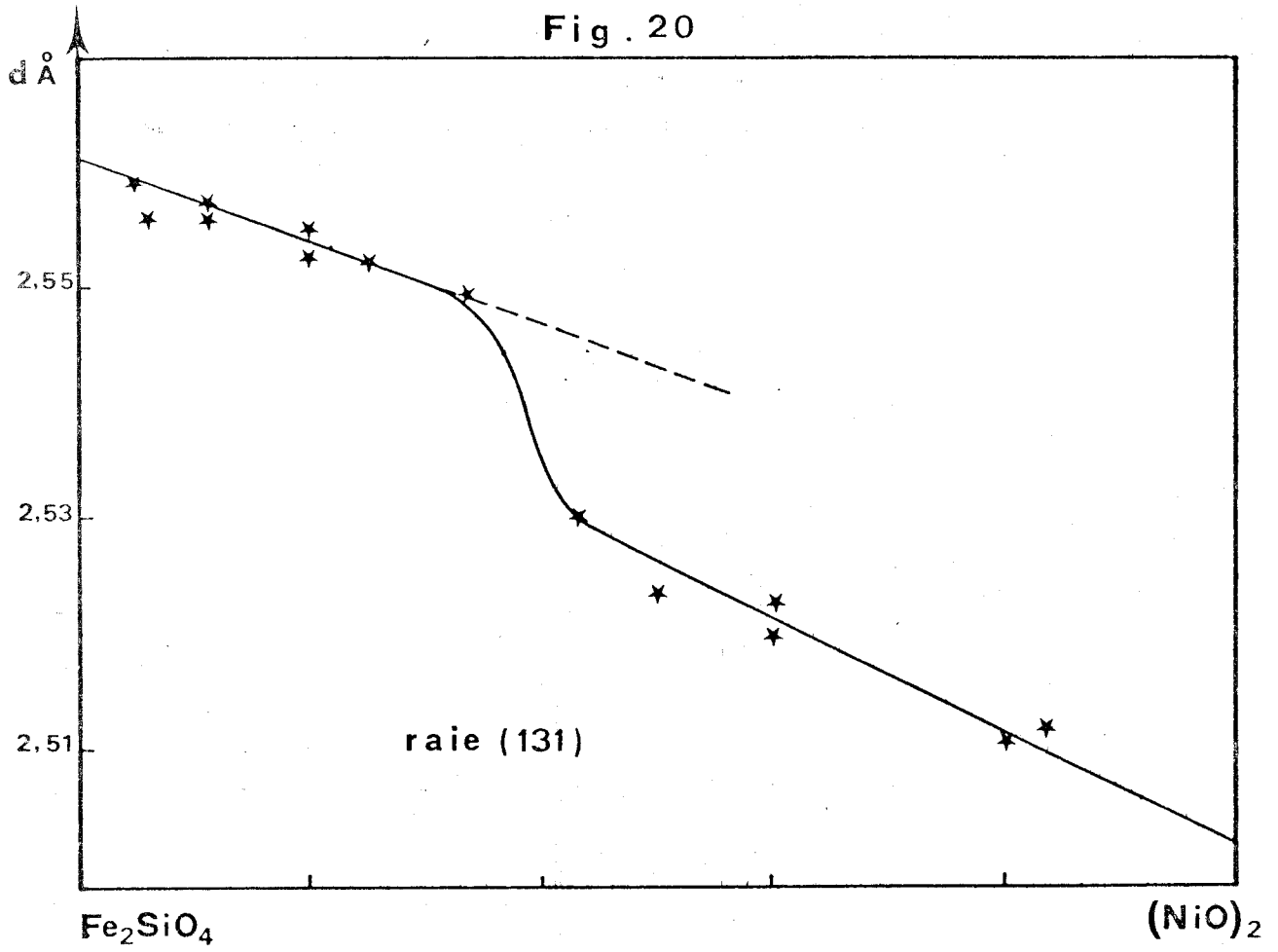
Néanmoins, les silicates de fer et de nickel pouvant donner une solution solide en toutes proportions, il est possible de définir, dans la phase oxyde en équilibre avec la solution solide d'olivine, une activité du protoxyde de fer et une activité de l'oxyde de nickel, que cette phase oxyde soit une phase de structure type NaCl (NiO ayant dissous du FeO et réciproquement) ou une phase de structure spinelle ($\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ en équilibre avec un alliage).

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ils sont représentés sur le tableau XVII qui donne, pour chaque valeur de x dans le mélange initial $x(\text{NiO})_2 + (1-x)\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ la distance interréticulaire observée sur les raies (112) et (131) de la solution solide d'olivine.

Les résultats, représentés sur la figure 20 montrent une discontinuité dans les paramètres des solutions solides olivines formées par réaction $x(\text{NiO})_2 + (1-x)\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ pour une composition initiale voisine de $x = 0,4$. Tout semble se passer comme si, au voisinage de cette composition, il se formait deux phases à l'équilibre. Nous

Fig. 20



observons enfin, au voisinage de $x = 0,4$ la présence à l'équilibre d'une phase magnétique importante constituée d'un alliage et d'un spinelle.

N°	x	d en Å (112)	d en Å (131)
38	0 (Fe ₂ SiO ₄)	2,4991	2,5644
131	0,048		2,5593
132	0,059	2,4973	2,5561
133	0,091	2,4939	2,5547
134	0,111	2,4939	2,5579
135	0,111		2,5561
136	0,20	2,4926	2,5551
137	0,20	2,4895	2,5526
138	0,20	2,4889	
139	0,25	2,4879	2,5526
140	0,333	2,4852	2,5495
141	0,333	2,4826	
142	0,429	2,4694	2,5307
143	0,50	2,4638	2,5238
144	0,60	2,4605	2,5200
145	0,60	2,4592	2,5231
146	0,667	2,4557	2,5128
147	0,714	2,4524	2,5125
148	0,80	2,4531	2,5111
149	0,833	2,4450	2,5122

TABIEAU XVII

Déplacements des raies (112) et (131) en fonction de la composition de $x(\text{NiO})_2, (1-x)\text{Fe}_2\text{SiO}_4$.



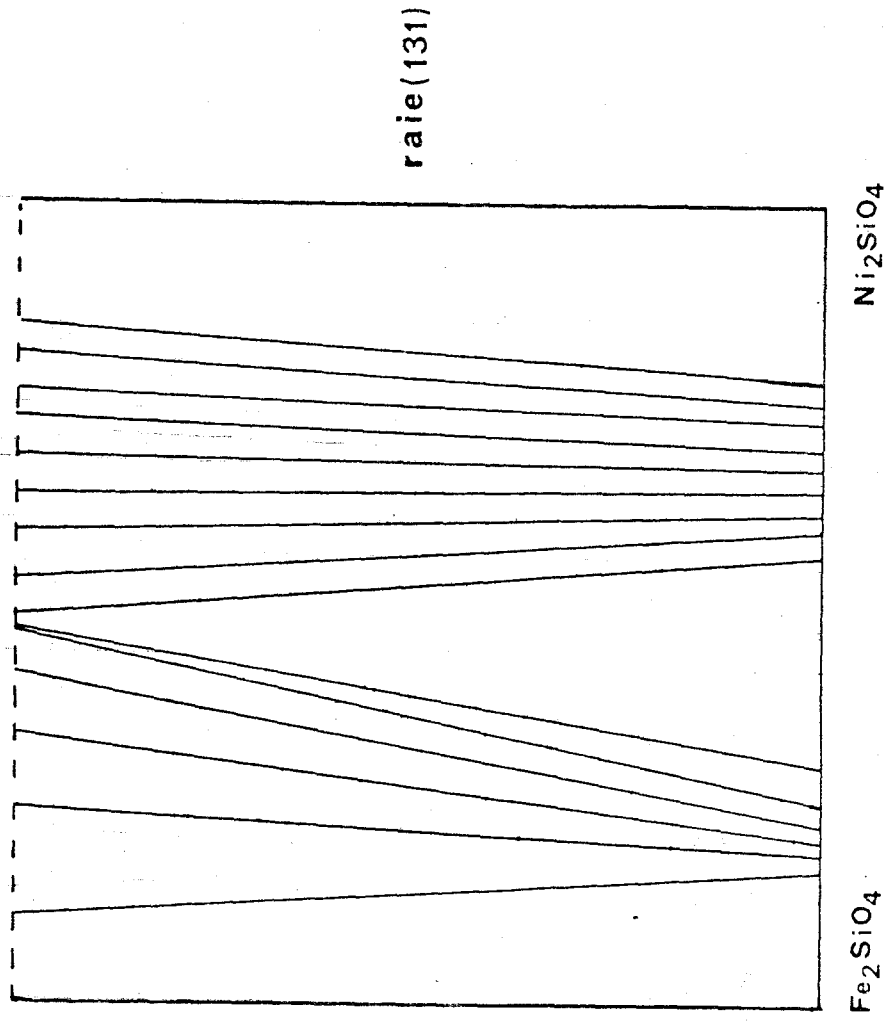
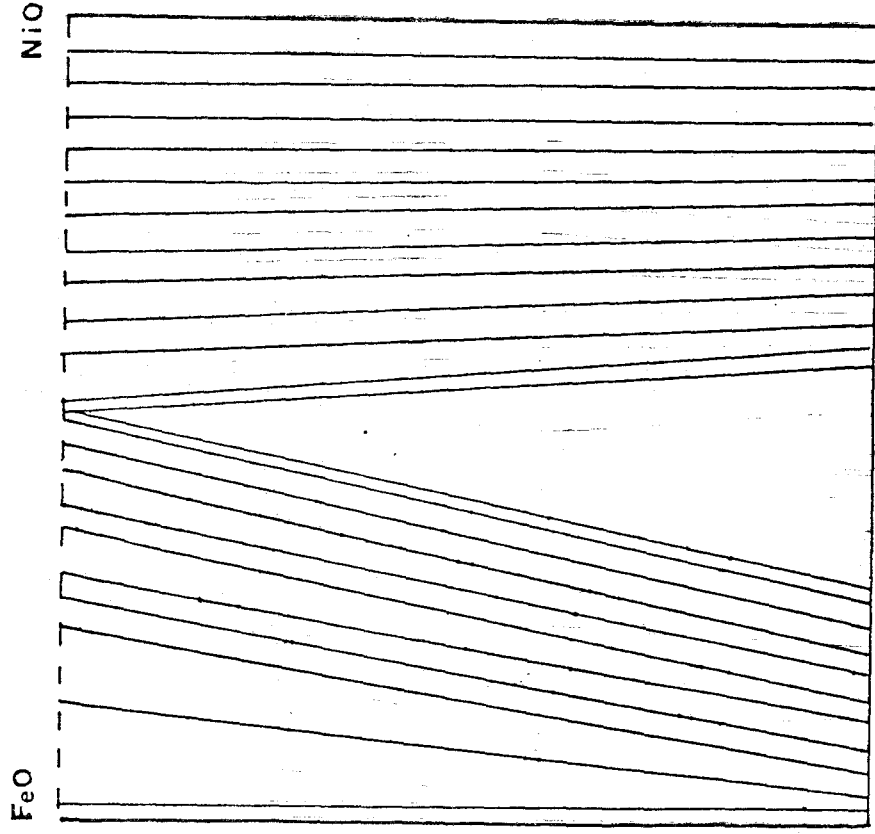


Figure 21



3 - LE DIAGRAMME SiO_2 - Fe - Ni - O.

La figure 21 donne la position des lignes de conjugaison obtenues respectivement à partir du déplacement des raies (112) et (131) de l'olivine. Contrairement aux cas précédents (chap. III A et III B), la droite NiO - FeO ne représente ici qu'un système pseudo-binaire en raison des réactions de dismutation observées.

Les lignes issues de la solution solide Fe_2SiO_4 - Ni_2SiO_4 convergent en un point de l'axe NiO - FeO au voisinage du rapport NiO/FeO = 1. Ce phénomène s'explique par la présence de trois phases : spinelle, silicate et alliage.

4 - DISCUSSION

Les lignes de conjugaison, telles qu'elles ressortent de l'examen de la figure 22, laissent supposer une solubilité réciproque importante de l'oxyde de fer et de l'oxyde de nickel, et par conséquent un intervalle de composition très réduit à l'intérieur duquel se produirait la dismutation. Une telle hypothèse est parfaitement envisageable. En effet, si l'on reprend le système Fe - Ni - O tel qu'il a été tracé à 1000°C par M.C. TRINEL (1) (figure 23), on s'aperçoit que le domaine biphasé alliage - spinelle (AXZC) diminue avec l'augmentation de la température. En effet, la solubilité de FeO dans NiO (20 % à 1000°C) croît avec la température, ce qui implique un déplacement du point X vers le point représentatif du fer ; au contraire le point A (80 % Ni à 1000°C) se déplace vers le point représentatif du nickel lorsque la température augmente.

Une étude précise du diagramme Fe - Ni - O à 1200°C serait nécessaire ; elle permettrait de préciser les limites du domaine AXZC qui devrait être plus réduit qu'à 1000°C, mais qui ne devrait cependant pas avoir totalement disparu. Le diagramme quaternaire SiO_2 - Fe - Ni - O pourrait alors avoir, à 1200°C, l'allure représentée sur la figure 24.

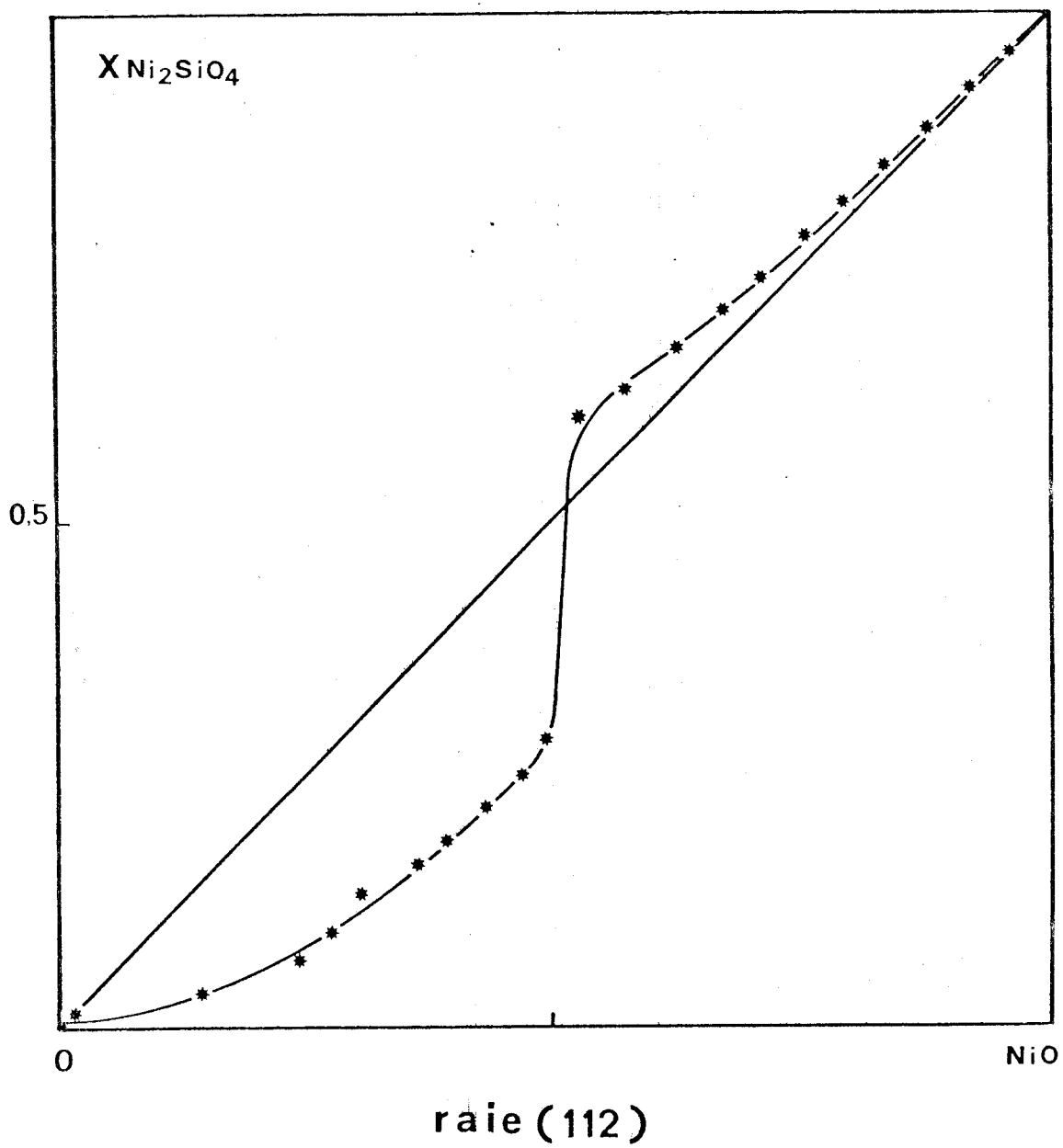


Figure 22



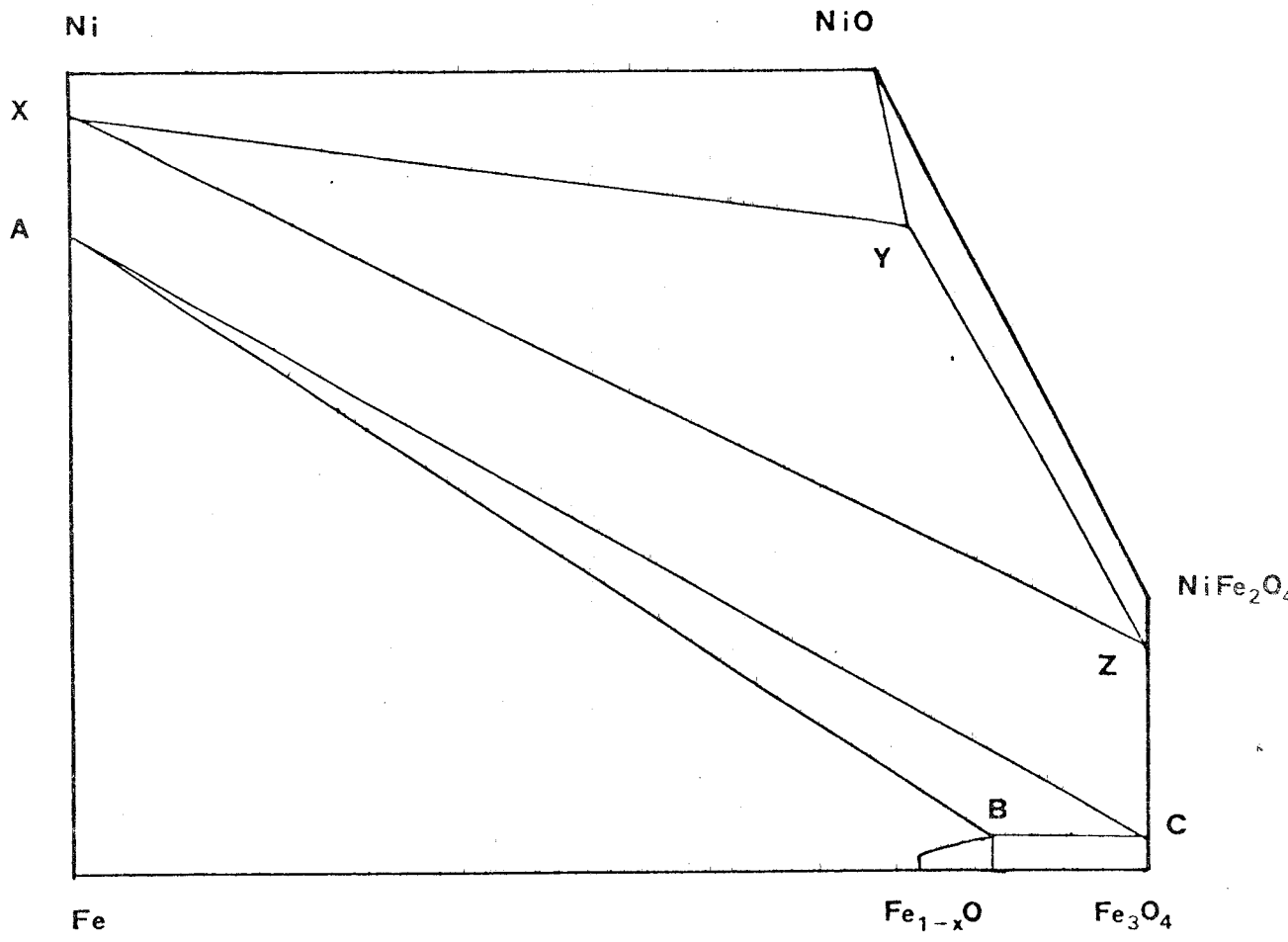


Fig. 23



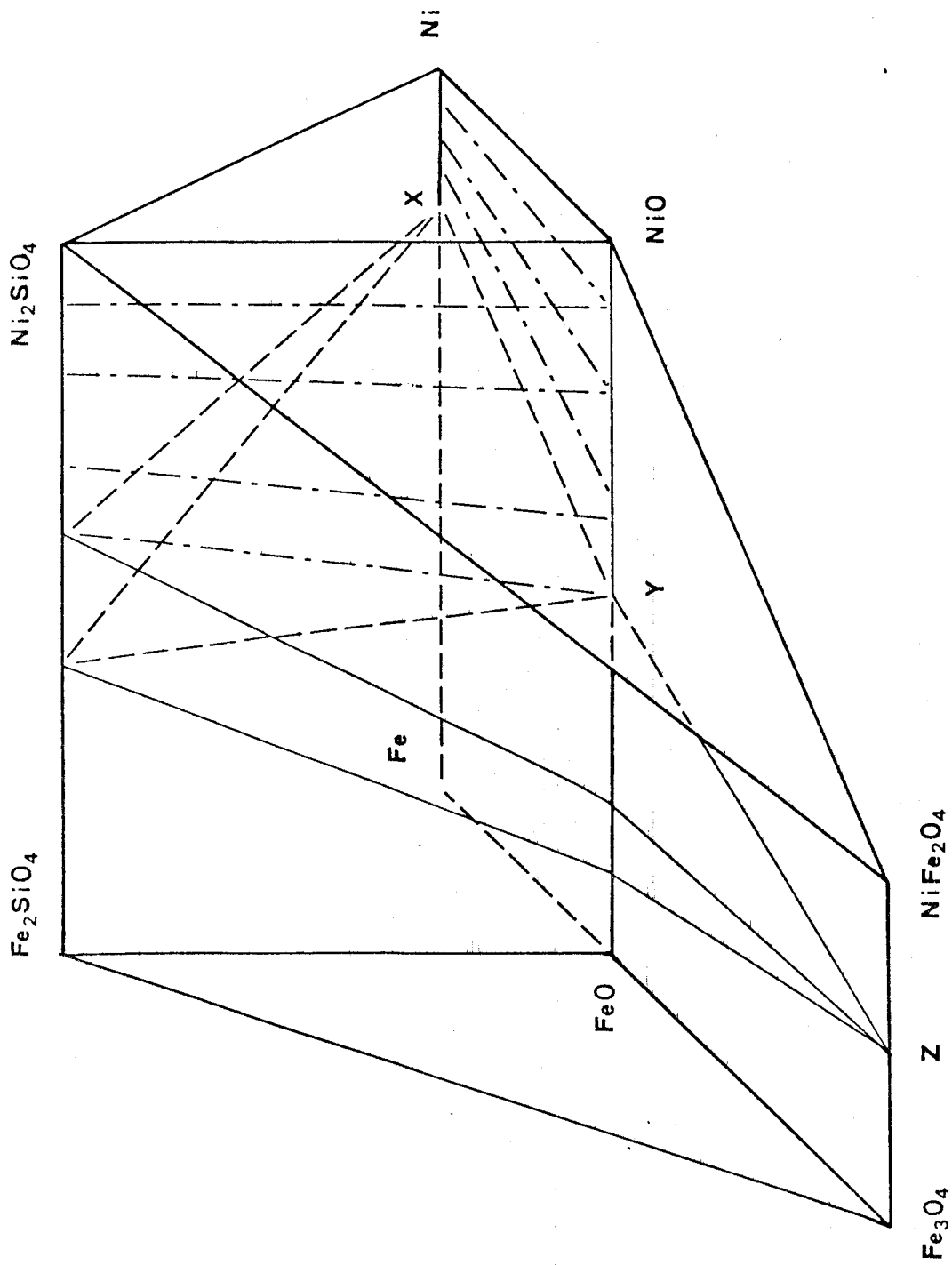


Fig. 24

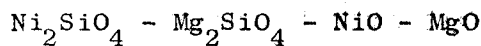
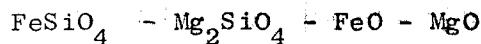


RESUME ET CONCLUSION

RESUME ET CONCLUSION

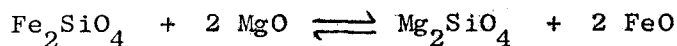
Notre travail est relatif à l'étude des équilibres entre solutions solides d'oxyde et solutions solides de silicate de structure olivine dans le diagramme $\text{SiO}_2 - \text{Fe} - \text{Ni} - \text{Mg} - \text{O}$. Dans un premier temps, nous nous sommes limités aux orthosilicates M_2SiO_4 . Ces silicates existent en effet pour $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mg}$, donnent entre eux des solutions solides en toutes proportions et, contrairement aux métasilicates NiSiO_3 et FeSiO_3 sont stables et se forment facilement à la température de 1200°C . Les oxydes FeO et MgO d'une part, MgO et NiO de l'autre donnent également une solution solide en toutes proportions.

De ce fait, les sous-systèmes :

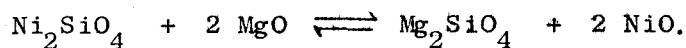


sont biphasés et se présentent simplement : la solution solide $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SiO}_4$ est en équilibre, dans tout son domaine de composition avec la solution solide de magnésio-wüstite $(\text{Fe}_{1-y}\text{Mg}_y)\text{O}$ à sa limite inférieure d'oxydation. De même l'olivine $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{SiO}_4$ est également en équilibre avec l'oxyde $(\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y)\text{O}$.

Pour ces deux sous-systèmes, la relation entre x , composition de la phase olivine et y , composition de la phase oxyde a été déterminée. Les lignes de conjugaison ainsi tracées traduisent respectivement les équilibres :



et



Les constantes d'équilibre différenciées jointes aux relations de GIBBS-DUHEM relatives à chaque solution solide fournissent pour chaque sous-système trois équations différentielles à 4 inconnues. Leur intégration permet d'accéder aux relations activité - composition dans la phase olivine.

Le sous-système $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Ni}_2\text{SiO}_4 - \text{FeO} - \text{NiO}$ ne se comporte pas aussi simplement, car les oxydes FeO et NiO ne présentent qu'une

solubilité partielle. Les deux solutions solides limites ne peuvent pas coexister pour des raisons thermodynamiques : on observe une réaction de dismutation avec formation d'un alliage Fe - Ni et d'une phase spinelle $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Il n'était pas impossible d'imaginer a priori que le même phénomène puisse s'observer pour les silicates de fer et de nickel. En réalité, nous avons montré que ces deux silicates donnaient malgré tout une solution solide en toutes proportions, comportement expliqué par le fait que le passage de l'oxyde pur à l'oxyde combiné à la silice a pour effet d'augmenter son domaine d'existence aussi bien dans le cas du fer que dans celui du nickel. Le sous-système $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Ni}_2\text{SiO}_4 - \text{FeO} - \text{NiO}$ est néanmoins pseudo-binaire : les olivines riches en fer coexistent avec le protoxyde de fer ayant dissous du nickel ; de même les olivines riches en nickel coexistent avec l'oxyde de nickel ayant dissous de la wüstite ; les olivines de composition intermédiaire coexistent avec un alliage Fe - Ni et une solution solide spinelle.

Les observations relatives aux équilibres entre solutions solides dans le diagramme $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{MgO} - \text{NiO}$ peuvent être résumées dans la figure 25.

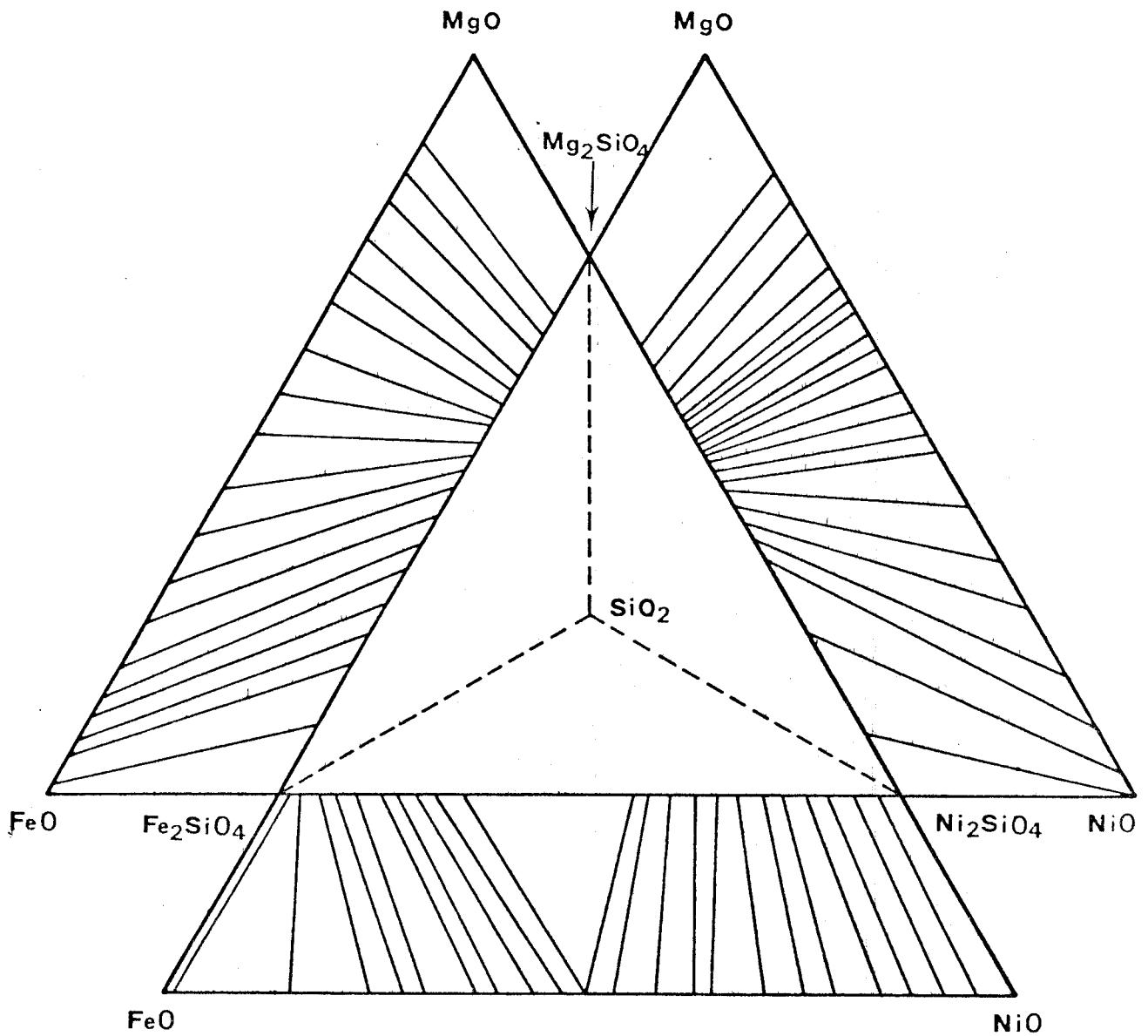


Figure 25



BIBLIOGRAPHIE

- 1 - M.C. TRINEL, Thèse, Lille, 1977.
- 2 - M.J. YODER, T.G. SAHAMA, Carnegie Inst. Yearbook 1953, p.119/120, (publ. 1954).
- 3 - G.W. FISHER, Carnegie Inst. Yearbook 1965, p. 209-217 (publ. 1967).
- 4 - C. BRISI, F. ABBATISTA, Metall. Ital., 57, (5), 194, (1965).
- 5 - I. BARIN, O. KNACKE, Thermodynamical Properties of Inorganic Substances, Ed. Springer-Verlag (1973).
- 6 - A. BURDESE, F. ABBATISTA, Metallurgia Italiana, 55, 557-9, (1963).
- 7 - K. KITAYAMA, T. KATSURA, J. Chem. Soc. Japan, 41, 525/528, (1968).
- 8 - D.M. LINDLEY, D.H. SPEIDEL, R.H. NAFZIGER, Am. Jour. Sci., 266, 342/61, (1968).
- 9 - A.E. RINGWOOD, Geochim. Gerochim. Acta, 10, 298, (1956).
- 10 - B. PHILLIPS, J. HUTTO, J. WARSHAW, J. Am. Ceram. Soc., 46, 579, (1969).
- 11 - V.W. SHIBANOV, N.A. FILIN, P. ARIAS, Zh. Prikl. Khim., 49, (10), 2354, (1976).
- 12 - T.J. RUTTA, J. WARSHAW, J. Am. Ceram. Soc., 46, (12), 579/83, (1963).
- 13 - T. PROKS, K. ADAMKOVICOVA, Silikaty, 19 (1), 77/9, (1975).
- 14 - B.G. LEBEDEV, V.A. LEVITSKII, Zh. Fiz. Khim., 35, 2780, (1961).
- 15 - P.W. TAYLOR, M. SCHMALZRIED, J. Phys. Chem., 68, 2440, (1964).
- 16 - V.A. LEVITSKII, Yu. G. GOLOVANOVA, S.G. POPOV, V.N. CHENTSOV, Zh. Fiz. Khim., 49, 1645/9, (1975).
- 17 - S. SHIOMI, N. SANO, Y. MATSUSHITA, Tetsu to Hagane, 61, (2), 177/8, (1975). (C.A. 82, 103932 C).
- 18 - S. BERGLUND, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 80, (9), 862/6, (1976).
- 19 - H. IWASE, K. FUJIMURA, T. MORI, Nippon Kinzoku Gakkaishi, 39 (11), 1118/27, (1975).
- 20 - F. ABBATISTA, Atti. Ac. Sci. Torino, U. Sc. Fis., 100, 191/9, (1966).
- 21 - R.H. NAFZIGER, A. MUAN, Am. Mineralogist, 52, (1967).
- 22 - S.K. SAXENA, S. GHOSE, Amer. Mineral., 56, (3/4), 532/59, (1971).
- 23 - N. GUISEZ, Thèse Lille, 1969.
- 24 - F.E. CAMPBELL, P. ROEDER, Amer. Mineral, 53, (1/2), 257/68, (1968).

- 25 - Y. SHIRANE, Nippon Kinzoku Gakhaishi, 39 (9), 908/16, (1975),
(C.A. 84 , 35876-B).
- 26 - A. SYUMITI, Amer. Mineral., 59 , (5/6), 486/90, (1974).
- 27 - P. SAHA, G.M. BIGGAR, Indian J. Earth. Sci., 1/2, 131/40, (1974).
- 28 - A. BERTHET, Thèse Nancy, 1963.
- 29 - M. MAJA, F. ABBATISTA, Metall. Ital., 65, 565/70, (1973).
- 30 - A. BERTHET, P. PERROT, Mem. Sci. Rev. Met., 67, 747/53, (1970).
- 31 - N.J. SCHMAHL, B. FRISCH, G. STOCK, Arch. Eisenhüttern, 32, 297,
(1961).
- 32 - H.J. ENGELL, Z. Phys. Chem., Frankfurt, 35 , 192, (1962).
- 33 - W.C. HAHN, A. MUAN, Trans. AIME, 224, 416/20, (1962).
- 34 - J.V. GORDEEV, Yu. O. TROTYAKOV, K.G. KHOMYAKOV, Vestn. Misk.
Univ., Ser. Khim., N° 6, 59, (1963).
- 35 - S. YASHINORI, Nippon Kimzoku Gakhaishi, 39 (9), p. 908/16, (1975).
- 36 - V.A. KUREPIN, Vopr. Geokhim., Mineral. Petrol. Rudokaz, 72/6,
(1974).
- 37 - C. PETOT, G. PETOT-ERVAS, M. RIGAUD, Com. Met. Quat. 10 (3), 203/5,
(1971).

