

# Gammes de métastabilité

## I Protocole expérimental

### I.1 Contraintes

Pendant le premier semestre de ma thèse, j'ai mesuré à nouveau les gammes de métastabilité des IF synthétisées par Kiril Shmulovich, pour confirmer les pressions négatives obtenues; et j'ai travaillé de la même façon que lui. La méthode consistait à mettre à la fois 3 ou 4 fragments de quartz dans la platine et de mesurer les Th et les Tn dans les IF. On utilisait des programmes de mesures à vitesses variables et les Th et Tn sont souvent mesurées à une vitesse de 10°C/min. Au bout de 6 mois, j'ai confirmé toutes les gammes de métastabilité (Shmulovich *et al.*, 2009). Pour réaliser des mesures de cinétiques et de spectrométrie, j'ai été amené à retrouver les IF les plus intéressantes à faible et forte tension. Mais il a été extrêmement difficile de retrouver quelques  $\mu\text{m}^3$  parmi quelques millions de  $\mu\text{m}^3$  dans un fragment de quartz parmi les 3 ou 4 autres de même échantillon. Dans un même fragment, il y a des IF très semblables mais avec des comportements métastables différents. Par exemple, dans un fragment d'eau pure de l'échantillon 37, il y a trois IF voisines de même taille et forme (Fig. 22). Ces trois IF ont la même Th. Les IF 11 et 12 ont la même Tn mais l'IF13 n'a pas nucléée même en baissant la température jusqu'à -100°C.

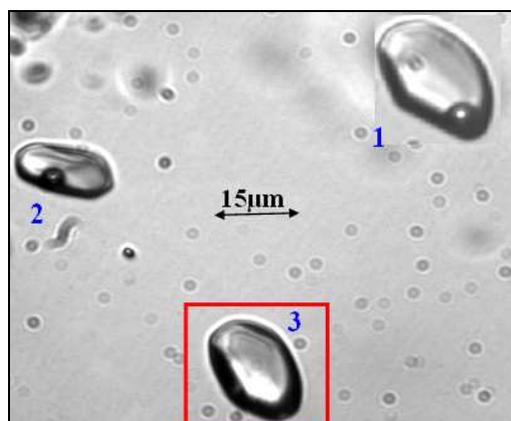
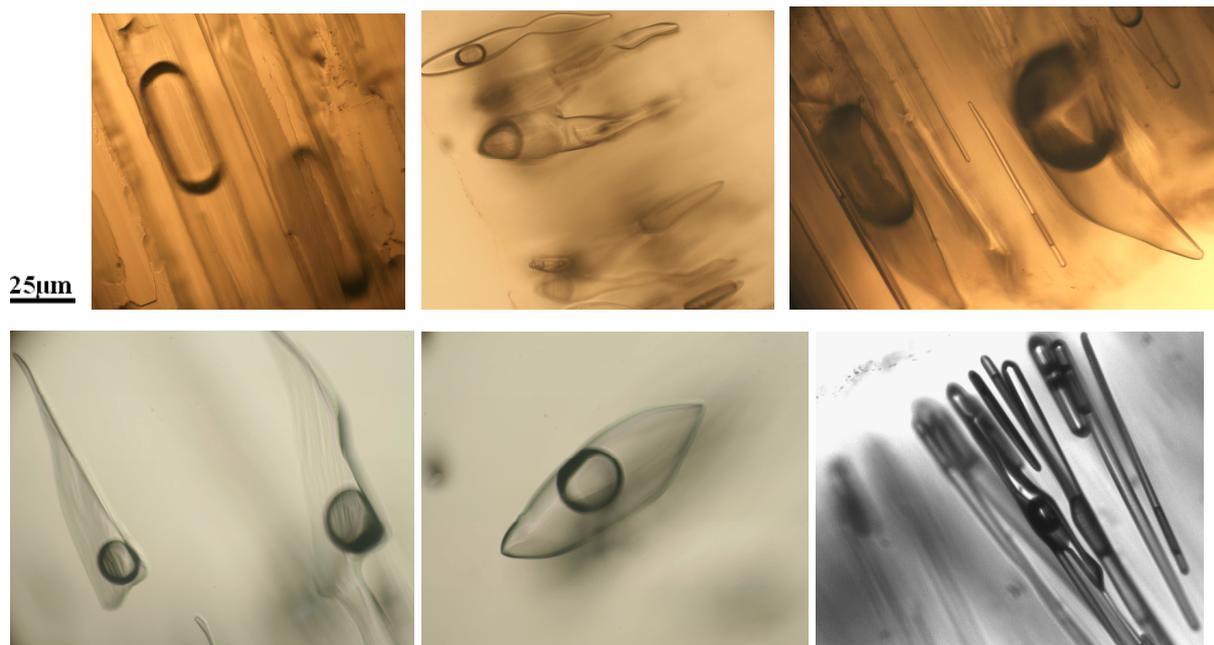


Figure 22 : Trois IF dans un fragment de l'échantillon 37 d'eau pure. Ce sont des If semblables mais à caractères métastables différents.

Le repérage bien précis des IF et des fragments est donc indispensable pour pouvoir continuer ce travail.

A la suite des 1<sup>ères</sup> mesures de microthermométrie, on a fait un premier essai de mesure cinétique (le chapitre V est entièrement consacré à cette étude) sur une IF dans un fragment de quartz composé de trois plans d'IF. C'était un fragment très épais (~1cm) contenant des IF à H<sub>2</sub>O-0.2M NaHCO<sub>3</sub>, de forme cylindrique et de très grande taille, avec un taux de remplissage de ~20% (Fig. 23). Les inclusions étaient réparties en réseaux parallèles extrêmement denses à la fois parallèlement à la surface du cristal et en profondeur (Fig. 23). Cet échantillon avait été synthétisé pour réaliser des mesures physiques nécessitant un grand volume d'eau métastable, de type diffraction des neutrons. Cette mesure est réalisable si l'IF peut rester métastable pendant le temps de l'acquisition. Pour tester la faisabilité de l'expérience, j'ai été amené à mesurer la durée de vie dans cet échantillon.



*Figure 23 : Photos de quelques IF et des certains plans d'IF dans une solution 0.2M NaHCO<sub>3</sub> (x50).*

J'ai choisi une IF avec une Th de 298°C et une Tn de 286°C. La mesure de temps de vie a été réalisée à 287°C et la première durée mesurée est de 16H. Une deuxième mesure de cinétique avait ensuite été réalisée aux mêmes conditions que la précédente. Dans cette expérience, au bout de 16H, l'IF n'avait toujours pas nucléé. L'expérience n'a donc pas été interrompue pendant la nuit et tous les systèmes (électriques, de refroidissement, et informatiques) ont été

contrôlés avant de quitter le laboratoire. Le lendemain matin, nous avons trouvé des dégâts des eaux, le contrôleur de température ne fonctionnait plus, la fenêtre en silice de la platine et la sonde de température étaient cassées. Le condenseur du microscope était démonté et des petits morceaux de l'échantillon étaient éjectés partout dans le laboratoire (sur la moquette, sur la fenêtre et même dans le bureau d'en face). Avec le recul de plus d'un an de mesures cinétiques sans incident, nous pensons que la cause de cet accident a été la relaxation simultanée d'un grand nombre d'IF, soit d'un volume d'eau métastable très important, confiné dans une petite masse de silice. Cet accident a coûté 800euros de réparations pour la seule platine. Par la suite, des monocristaux de quartz plus conventionnels ont été étudiés, contenant des inclusions plus petites et en moins grands nombres.

## **I.2 Solutions et méthodes**

1. Dans un premier temps, j'ai attribué un nom à chaque fragment de quartz d'un même échantillon, pour éviter les mélanges. Par exemple dans l'échantillon 37 d'eau pure, noté N37, il y a 3 fragments notés a, b et c. Les fragments ont été nettoyés pour éliminer les traces de matière organique sur les surfaces et les fissures provenant d'une résine mal dissoute. Les fragments ont été d'abord trempés dans un bécher contenant de l'acétone + de l'eau oxygénée à 30% volume + une goutte d'ammoniaque puis passés aux ultrasons. De même, les outils utilisés (pinces, spatule, aiguilles...) ont été nettoyés à l'acétone avant et après chaque utilisation.

2. Les surfaces de fragments ne sont pas parfaitement planes. Une étude de planéité est donc importante pour mieux contrôler les problèmes de gradients de température sur la platine. A l'aide d'un microscope optique et en lumière réfléchie, j'ai mesuré l'épaisseur des fragments en plusieurs points de la surface (Fig. 24a). Ces épaisseurs sont corrigées si nécessaire pour l'indice du minéral (1.5 pour le quartz). Sur les fragments de quartz ayant des épaisseurs supérieures à 600  $\mu\text{m}$  (Fig.24b), les gradients verticaux sont importants et le choix des IF est donc compliqué. Si une IF intéressante se trouve dans un cristal à plus de 600 $\mu\text{m}$  de hauteur, je repère la face du fragment qui permet de placer l'IF à la distance la plus proche de la surface.

3. Le repérage est l'étape la plus longue et la plus difficile. Il faut d'abord trouver des points de repère permettant de reconnaître chaque face du fragment de quartz (un exemple dans la figure 25a). J'ai choisi d'étudier en moyenne 20 IF par échantillon, à savoir des IF

sélectionnées de façon à prendre des tailles et des formes variables, mais aussi des IF isolées. Les IF sont sélectionnées de façon à prendre des tailles et de formes variables, des IF isolées et des groupements d'IF dans différents parties et profondeurs du fragment. Chaque IF choisie est décrite dans le détail (longueur, largeur, taux de remplissage, forme, particularité...) puis repérée dans le plan X Y, Z par rapport aux bords de fragments (Figure 25b).

4. Après avoir bien centré le fragment de quartz sur la platine microthermométrique, j'ai mesuré les températures eutectiques et de fusion de la glace dans chaque échantillon, pour vérifier si la salinité est conforme aux caractéristiques de l'échantillon.

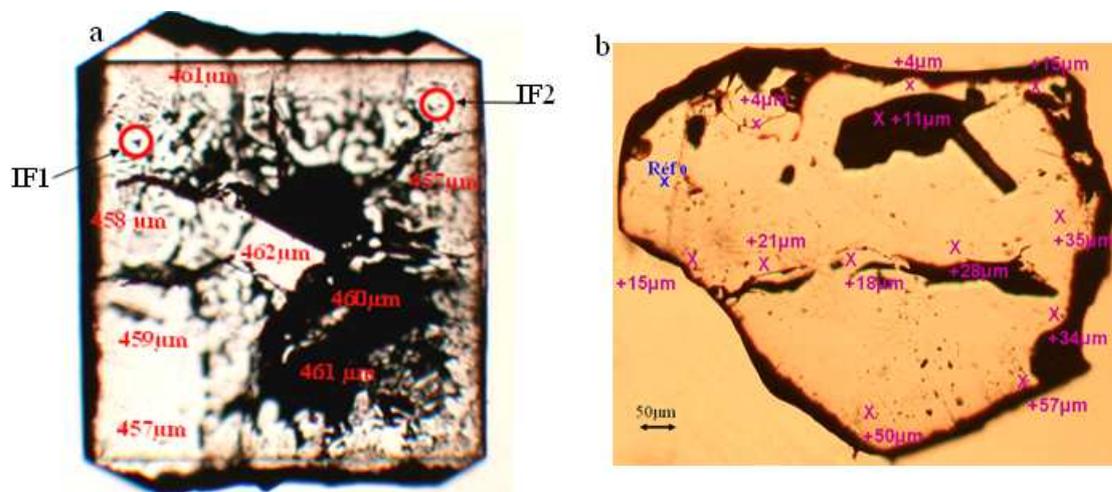


Figure 24 : Etude de la planéité sur une surface : (a) de fragment 18d d'eau pure ; (b) d'un fragment 34b d'eau pure, Réf0 correspond à une épaisseur de 600 $\mu$ m et les croix en rose correspondent à des zones à épaisseurs supérieures à 600 $\mu$ m. G(x10)

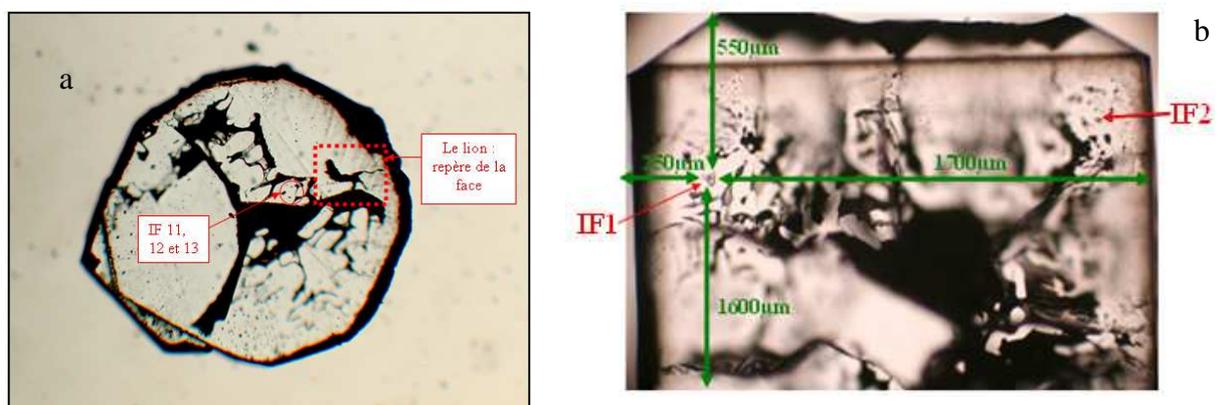


Figure 25 : (a) Repérage de la face A de fragment 41b à 5M NaCl, G(x5) ; (b) repérage dans le plan X, Y, Z de l'IF1 de fragment 18d, (G x10).

#### Chapitre IV : Gammes de métastabilité

Pour les mesures de  $T_h$  et  $T_n$ , j'ai fait une première mesure en utilisant des vitesses de chauffe et de refroidissement assez rapide ( $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Cet essai m'a permis de situer les températures de changement de phase. Ensuite, j'ai renouvelé les mesures en utilisant un programme avec des vitesses plus appropriées, voir exemple (Tab.6).

Tableau 6: Exemple de programme de mesure utilisé pour les IF.

<b>T (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>25° à <math>T_h - 30</math></b>	<b><math>T_h - 20</math></b>	<b><math>T_h</math></b>	<b><math>T_h + 10</math></b>	<b><math>T_n + 30</math></b>	<b><math>T_n + 20</math></b>	<b><math>T_n</math></b>	<b><math>T_n - 10</math></b>
<b>Vitesse</b>			<b>1</b>				<b>1</b>	
<b>de rampe</b>	<b>30</b>	<b>20</b>	<b>à</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>10</b>	<b>à</b>	<b>10</b>
<b>(<math>^\circ\text{C}/\text{min}</math>)</b>			<b>5</b>				<b>5</b>	

5. Les mesures de  $T_h$  et  $T_n$  ont été répétées 4 ou 5 fois, à la suite de la 1<sup>ère</sup> mesure mais aussi à des périodes plus éloignées. Ces répétitions servent à vérifier la reproductibilité des mesures, démontrant que l'IF n'évolue pas, et d'autre part à observer les différentes manifestations de la nucléation.

6. Sur certaines IF, j'ai testé l'effet de la vitesse de rampe sur la gamme de métastabilité et sur la coalescence des bulles après la nucléation. Certaines IF ont été mesurées et filmées avec une caméra rapide (200 images/seconde). Un programme de traitement d'images a été écrit sur Labview avec le module Imagvision par L. Perdereau (Ingénieur ISTO), qui permet de sélectionner des zones d'intérêt sur l'image vidéo, et de réaliser en ligne des traitements tels que courbes de densité, ...

7. J'ai établi une fiche d'identité et de mesures pour chaque échantillon (Annexe 4). Chaque fiche contient les noms, le nombre de fragments et d'IF analysées, les conditions de synthèse et les éventuelles remarques importantes.

8. Enfin, j'ai établi une fiche de mesure complète pour chaque IF mesurée. Cette fiche contient toutes les informations obtenues: sa photo avec les dimensions, le repérage, la position sur la platine, les programmes de mesures de  $T$ ,  $T_h$ ,  $T_n$ ,  $P_n$ , éventuellement la  $T_f$ , le mode de nucléation, d'autres remarques...

L'établissement de ces fiches de mesures a été la clef de ce travail. Elles ont bien servi à choisir rapidement des IF de taille, gamme de métastabilité définies, pour d'autres communautés scientifiques et d'autres types de mesures.

## II Résultats et discussion

### II.1 Mesures de Th et Tn

Toutes les mesures microthermométriques sont détaillées dans l'Annexe 4. Généralement, les Th des IF d'un même échantillon sont très peu variables. Parfois, les valeurs de Th s'étalent sur une dizaine de degrés sans pour autant changer significativement la Dh. Par contre, les valeurs de Tn sont très variables et cette différence peut être importante. Par exemple, dans l'échantillon N31 à eau pure, il y a une différence de : 105.8°C entre IF5 et IF6, de 75°C entre l'IF4 et IF19 de l'échantillon N17 synthétisé avec une solution à H<sub>2</sub>O-5M CaCl<sub>2</sub>, différence de 59°C entre IF21 et 23 dans l'échantillon N38 à 5M CsCl.

#### II.1.1 Reproductibilité

Les mesures de Th et Tn obtenues avec un même programme de vitesse de contrôle de T sont reproductibles. Dans la majorité des cas, j'ai obtenu exactement les mêmes valeurs de Th et Tn quand les répétitions sont faites d'une façon successive et tout de suite après la 1<sup>ère</sup> mesure. Il y a des répétitions qui sont faites à des intervalles de temps irréguliers, plus ou moins éloignés et étalés sur 3 ans. Ces répétitions ont concerné, entre autres, des IF ayant des Th et Tn très reproductibles et d'autres ayant des Th reproductibles mais des Tn très variables. Dans l'échantillon N31, on a deux types d'IF, l'un ayant des Tn reproductibles à l'erreur aléatoire près de quelques dixième de degré, et l'autre pour lequel ce n'est pas le cas, ce sont les IF1 et 7 (voir Annexe 4). La variabilité de Th et Tn dans les deux IF est présentée sous forme d'histogrammes (Fig. 26). L'IF1 a une forme d'un cristal négatif et sa Th (=144.3°C) est reproductible à ±0.5°C mais malgré cette forme d'équilibre, à chaque mesure l'IF a une nouvelle Tn encore plus petite, c'est-à-dire une gamme de métastabilité de plus en plus large. En revanche, l'IF7, et malgré sa forme hors d'équilibre de 'necking down', avait des T reproductibles à ±0.2°C pour la Th (=144.4°C) et à ±2.3°C pour la Tn (=86.5°C). Notez que la Th de l'IF7 a été mesurée plus de 150 fois (pendant les expériences cinétiques) avec une excellente reproductibilité. Des mesures supplémentaires sur l'IF1 ont été réalisées réalisées à l'aide d'une caméra rapide (800 images/s). On a cherché à observer plus en détail les parois de l'IF et le comportement de la nucléation (dans § II.1.2). L'IF1 possède une forme complexe

avec plusieurs angles, arêtes et facettes. La modification de sa gamme de tension serait peut être liée à une modification de la structure du cristal hôte. Malgré les nombreuses observations réalisées sur les deux faces du fragment, aucune modification évidente n'a pu être observée.

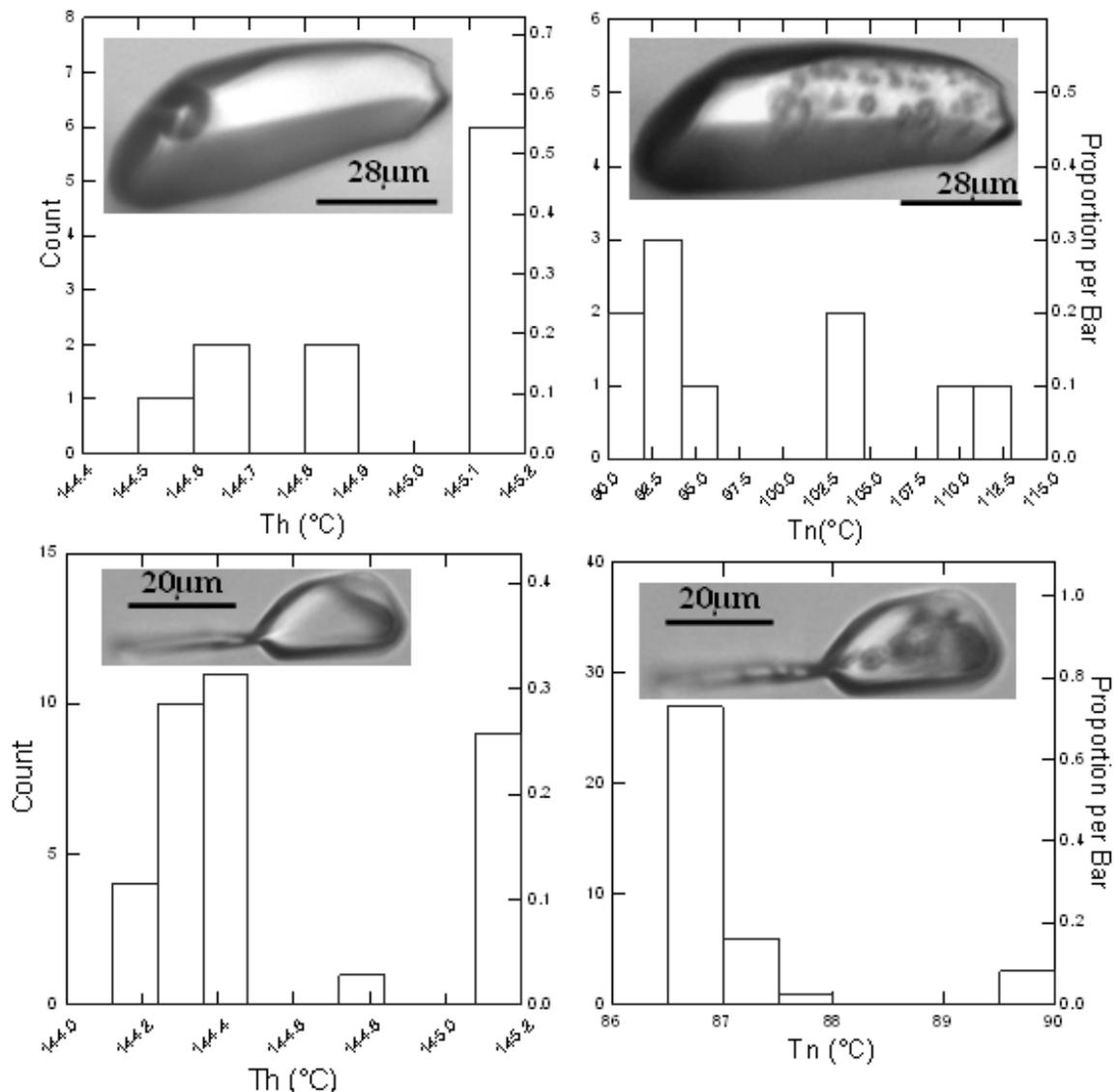


Figure 26 : Etude de la reproductibilité des Th et Tn dans les N31-IF1 et 7 contenants de l'eau pure.

## II.1.2 Explosivité

J'ai observé essentiellement 3 trois styles différents de nucléation dans les IF. Dans la majorité des cas, elle s'exprime par l'apparition d'un nuage (ou un voile) de points, sur une

partie (Fig.27a) ou sur la totalité (Fig.27b) de la surface de l'IF. Couramment, cette manifestation est précédée ou accompagnée d'une perturbation brutale et rapide de l'image qui devient généralement floue (Fig.27b, c, d) ou invisible pendant un temps très court. Cette perturbation est accompagnée d'une légère déviation de la courbe de régulation de la température. Le deuxième type de comportement de la nucléation est une apparition de la bulle de vapeur au sein du liquide et loin de toutes parois (Fig.27c), c'est une nucléation « douce » qui ne perturbe pas le système. La troisième expression de la nucléation est l'apparition d'une (Fig.III.24d) ou plusieurs bulles (Fig.27e) dans un angle (souvent dans le plus étroit) ou le long d'un mur de l'IF. Une même IF peut donner parfois ce type de nucléation et d'autre fois une nucléation « douce », sans la moindre perturbation. Des mesures supplémentaires sur N31-IF1 d'eau pure ont été réalisées avec la caméra rapide (200 images/s). Le but étant d'observer plus en détail la nucléation et la coalescence des bulles. Dans un premier temps, j'ai réalisé un grand nombre d'observations pour localiser la surface d'intérêt où apparaissent les 1<sup>ères</sup> bulles. En plus, j'ai pu apprécier la dynamique et l'organisation des bulles à la coalescence. Ensuite, j'ai focalisé la caméra ultra-rapide sur cette zone d'intérêt. Cette focalisation permet d'augmenter le nombre d'images jusqu'à 825 par seconde. Malgré ces efforts, je n'ai jamais pu observer le début de la nucléation. Les premières images captées par la caméra ne montrent pas de nuage mais des bulles de taille et structure bien avancées. Il faut augmenter le nombre des images à ~10000 images/s voire plus pour pouvoir observer le 1<sup>er</sup> incrément de la nucléation. Ce même travail a été réalisé sur N31-IF6, une petite IF tubulaire qui a la plus grande différence  $T_h - T_n$  dans les échantillons d'eau pure. La nucléation dans l'IF6 a été observée 100 fois d'une manière continue. J'ai réalisé ensuite un montage photos de toutes les étapes de nucléation, soit 62 expressions différentes de la nucléation qui commence à chaque fois par un nuage de points. Dans la figure 28, il y a un exemple de ces étapes de nucléation. Ici, la relaxation du liquide est un phénomène très complexe, rapide et donc difficile à observer dans sa totalité.

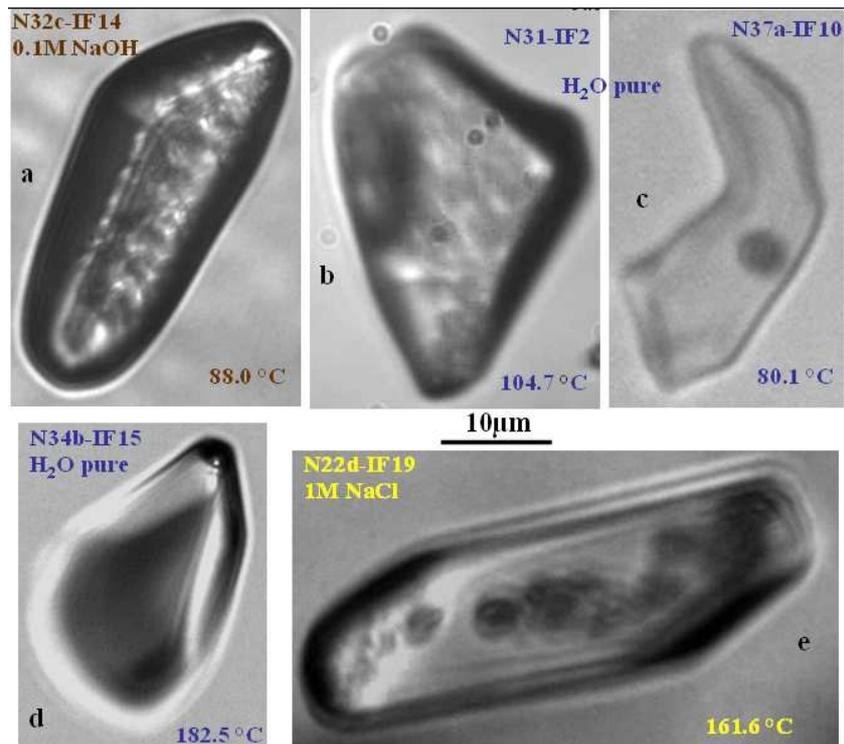


Figure 27 : Quelques photos illustrant différentes expressions de la nucléation dans les IF. Les températures indiquées en bas des photos sont les  $T_n$ . Le flou observé sur certaines photos s'est installé au moment de la nucléation

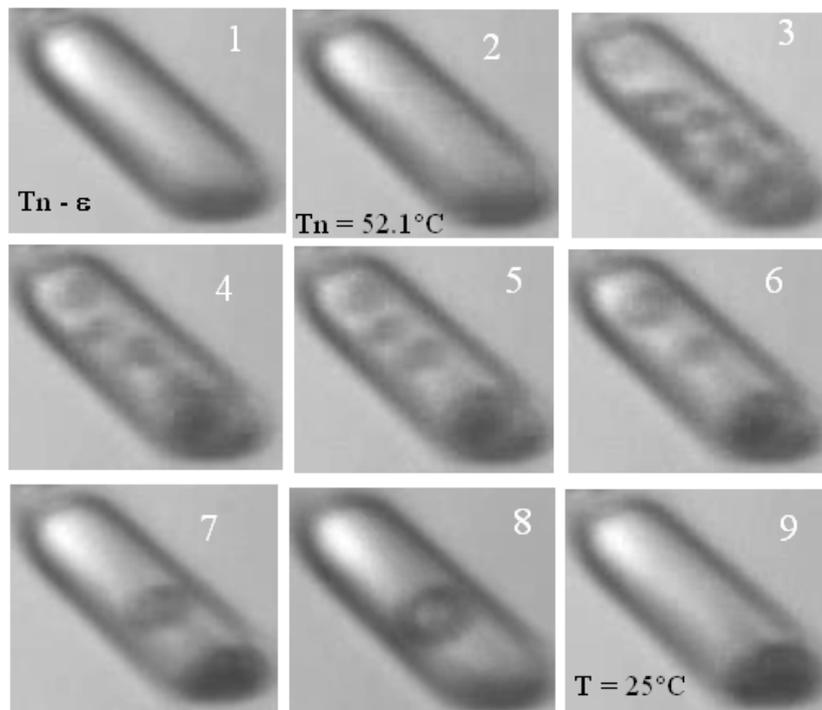


Figure 28 : Un exemple de nucléation dans le N31-IF6 à eau pure.

### **II.1.3 Vitesses de mesure**

Pendant les mesures microthermométriques, j'ai testé l'effet de la vitesse de chauffage et de refroidissement sur les valeurs de  $T_h$  et  $T_n$ . J'ai utilisé des vitesses programmées à 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 et 30°C/min. Les valeurs de  $T_h$ , toutes solutions confondues, sont insensibles aux variations de vitesse. Par contre, la valeur de  $T_n$  change d'une manière spectaculaire lorsque la vitesse est supérieure à 5°C/min. J'ai fait varier les vitesses pour N31-IF7, une IF montrant un 'necking down' qui avait des  $T_h$  et  $T_n$  très reproductibles (voir Annexe 4). Toutes les  $T_n$  mesurées à des vitesses supérieures à 5°/min donnent des valeurs très différentes, jamais reproductibles. Il est important de noter que plus la vitesse est importante plus la gamme de métastabilité obtenue est petite. Des études sur l'effet de la vitesse ont été réalisées en surfusion par Bigg (1953) ; qui a réalisé ses expériences sur des gouttelettes d'eau, avec différentes vitesses de refroidissement : 0.5°, 3°, 5° et 15°C/min. La température de solidification obtenue à 3°C/min a une différence de 2°C par rapport à la valeur obtenue à 0.5°C/min. Les expériences antérieures à celles de Bigg n'avaient pas souligné ce problème car les vitesses utilisées étaient très faibles de 0.1° ou 0.2°C/min.

### **II.1.4 Sensibilité à l'environnement externe**

Il est important de préciser que les mesures microthermométriques peuvent être modifiées par des événements extérieurs. Par exemple, pendant la construction du laboratoire voisin, le passage des engins, les coups de marteau sur les murs, le déplacement des objets lourds ont fait des micro-tremblements de terre provoquant ainsi la nucléation dans les IF. Dans d'autres cas, un coup de tonnerre ou un simple claquement de porte (où même un très fort éternuement) ont fait apparaître la bulle de gaz. Dans tous ces cas, les expériences sont arrêtées et recommencées ultérieurement.

### III Gammes de métastabilité : pressions négatives

Dans la suite, je vais présenter les gammes de pressions négatives interprétées à partir de mes mesures microthermométriques. J'ai utilisé les mêmes EOS que *Shmulovich et al. (2009)* pour pouvoir comparer les gammes de pressions négatives.

Les Th des IF d'un même échantillon peuvent être variables à très variables mais les isochores calculés sont toujours assez bien définis (Fig.29).

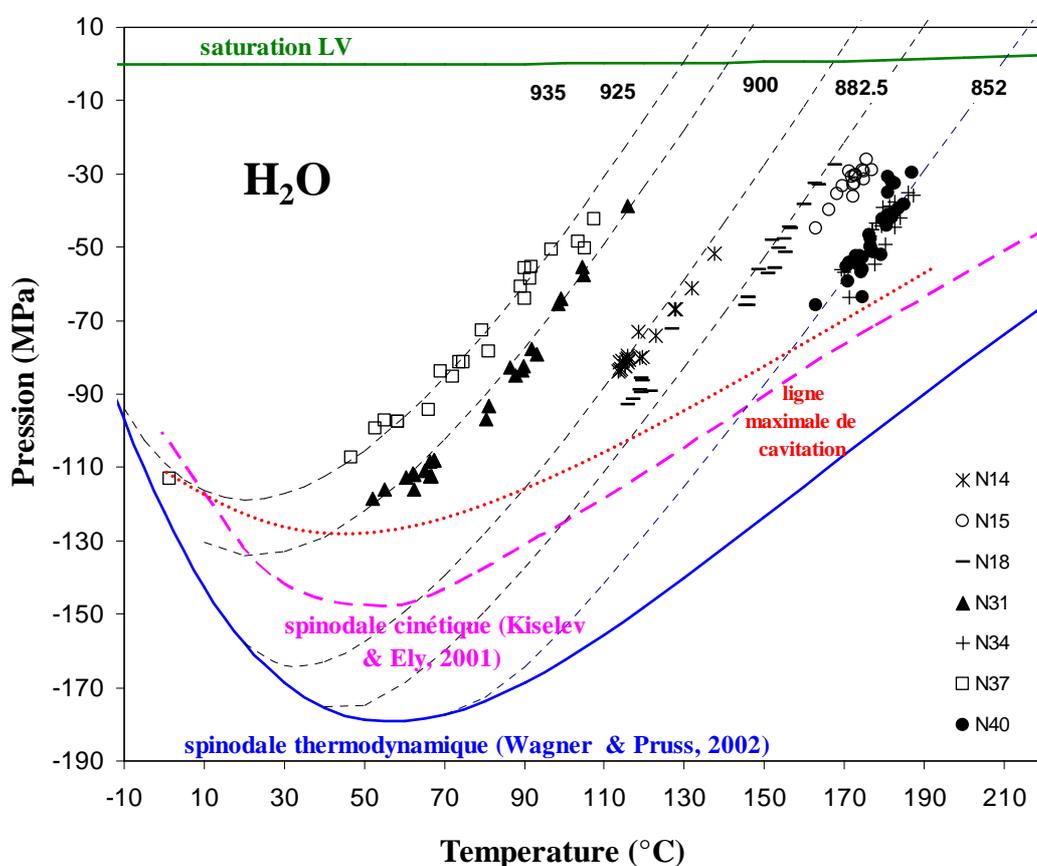


Figure 29 : Coordonnées P-T de nos mesures microthermométriques sur 164 inclusions fluides dans le quartz pur. Les isochores sont libellés par les densités de l'eau pure en  $\text{kg.m}^{-3}$ . Les calculs sont effectués à l'aide de l'équation d'état de l'eau de *Wagner et Pruss (2002)*. Les points tirés en rouge correspondant à notre ligne maximale de nucléation.

Cet alignement confirme d'une part l'iso-densité des IF et est d'un autre part une preuve supplémentaire de la qualité de synthèse d'IF par Kiril Shmulovich. La plus large gamme de métastabilité obtenue ici est de -119MPa à 52,1°C dans la petite IF6 de N31 (Fig 29). Par

contre, la plus petite gamme obtenue a été enregistrée dans l'IF19, un grand necking down de N15 (Fig 30) est de -26MPa à 175.7°C.

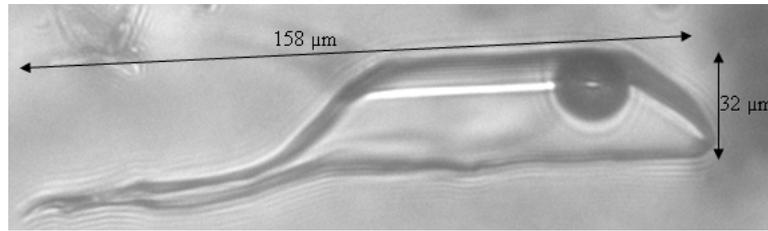


Figure 30 : Photo de l'IF 19 de l'échantillon 15 d'eau pure. G x20.

Dans l'échantillon N37a, il y a une IF particulière, c'est l'IF6, qui a une Pn de -113MPa à 1.3°C (Fig.29). Avant de commencer les mesures sur cet échantillon, cette IF n'avait pas de bulles à température ambiante, elle était donc naturellement métastable. Le comportement de cette IF a été surveillé ~24H avant la mesure de Th et Tn dans l'échantion. A température ambiante et pendant une nuit, l'IF6 n'avait pas de bulles. Elle a été refroidie jusqu'à -100°C, mais la nucléation n'a pas eu lieu. Le lendemain, j'ai trouvé une bulle de vapeur qui s'est homogénéisée à 138.3°C et est nucléée ensuite à 1.3°C. Un mois plus tard, l'IF6 a été homogénéisée à 134.2°C, puis elle a été nucléé à la même Tn (1.3°C). L'IF N37a-IF5 est localisée à 36μm de l'IF6 (Fig.31). Cette dernière a pratiquement la même forme et la même taille que l'IF6, mais son comportement vis-à-vis de la métastabilité est complètement différent. Il y a un autre cas semblable à celui-ci, évoqué précédemment, c'est celui des N37b-IF11, 12 et 13 (Fig.22). Ici l'IF13 est doublement métastable, elle n'a pas nucléée de bulles même à -100°C. Cette IF a fini par caviter à température ambiante mais en dehors des expériences microthermométriques.

Les gammes de pression obtenues dans nos IF couvrent pratiquement toutes les gammes de métastabilité enregistrées sur différents types d'expériences en métastabilité (Fig.32). Nos Pn calculées à partir de l'EOS de Wagner et Pruss (2002) restent inférieures à la Pn record de Zheng (1991) : -140MPa à 42°C calculé avec l'EOS de Haar et al. (1984) ou bien de -143MPa à 42° calculé avec l'EOS de Wagner et Pruss (2002). La Pn extrême enregistrée dans nos IF d'eau pure est inférieure de 20MPa à la valeur record de Zheng

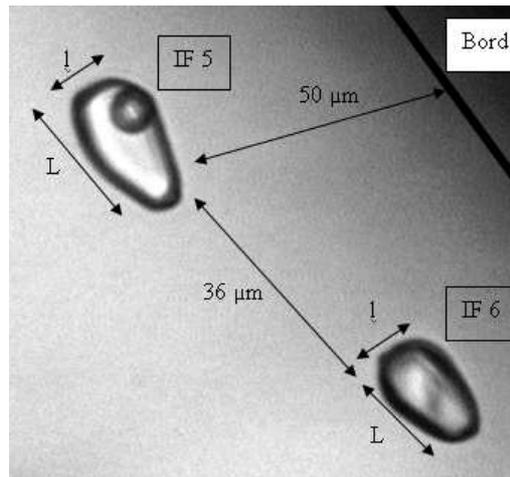


Figure 31 : Photo des IF 5 et 6 de l'échantillon 37a. G x 50.

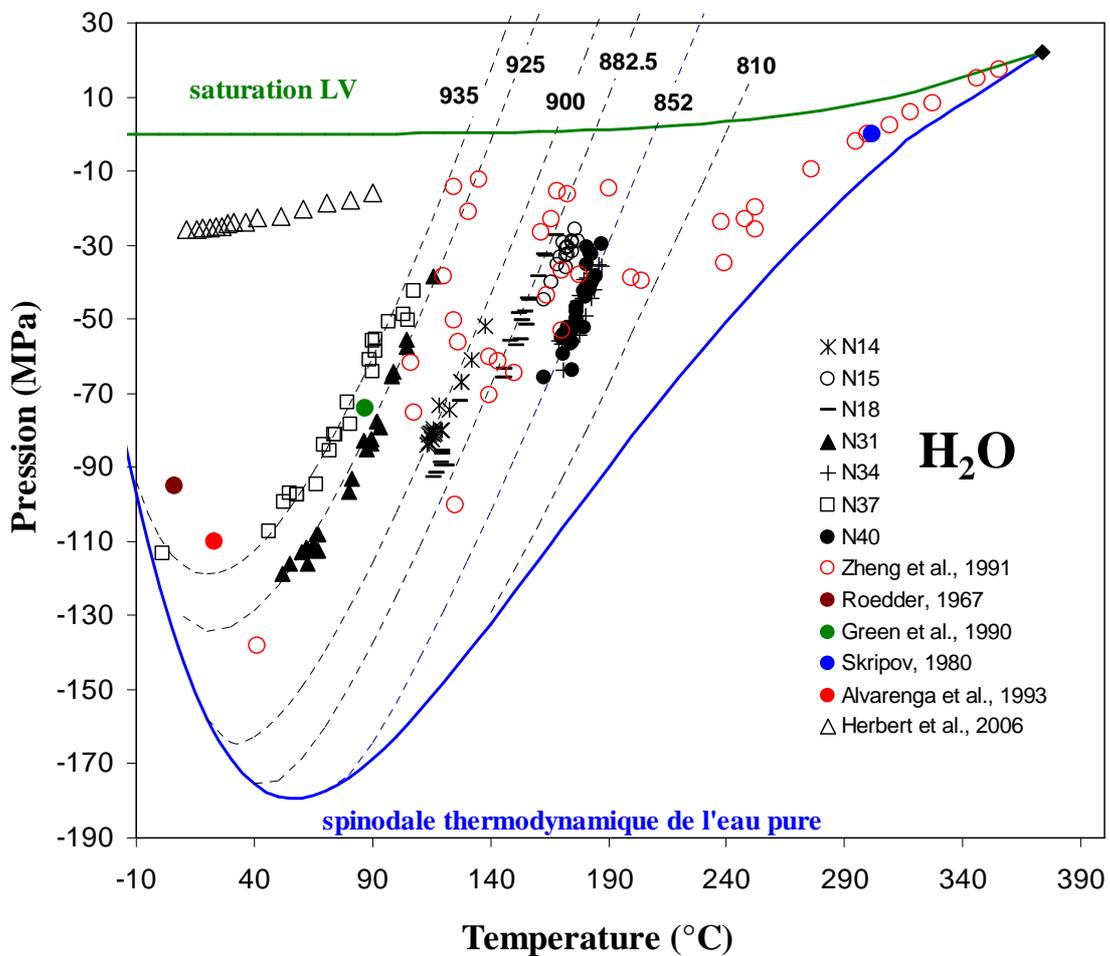


Figure 32 : Nos points expérimentaux comparés avec la littérature (les cercles rouge, vert, marron : travaux sur les inclusions fluide) le cercle bleu = goutte de Skripov

### III.1 H<sub>2</sub>O-NaOH

Les fluides occlus dans les IF contiennent des solutions faiblement concentrées à H<sub>2</sub>O-0.1 et 0.5M NaOH. Ici les Pn sont calculées de la même façon que dans l'eau pure mais étalées sur un domaine de métastabilité plus restreint compris entre -15 et -100MPa (Fig.33).

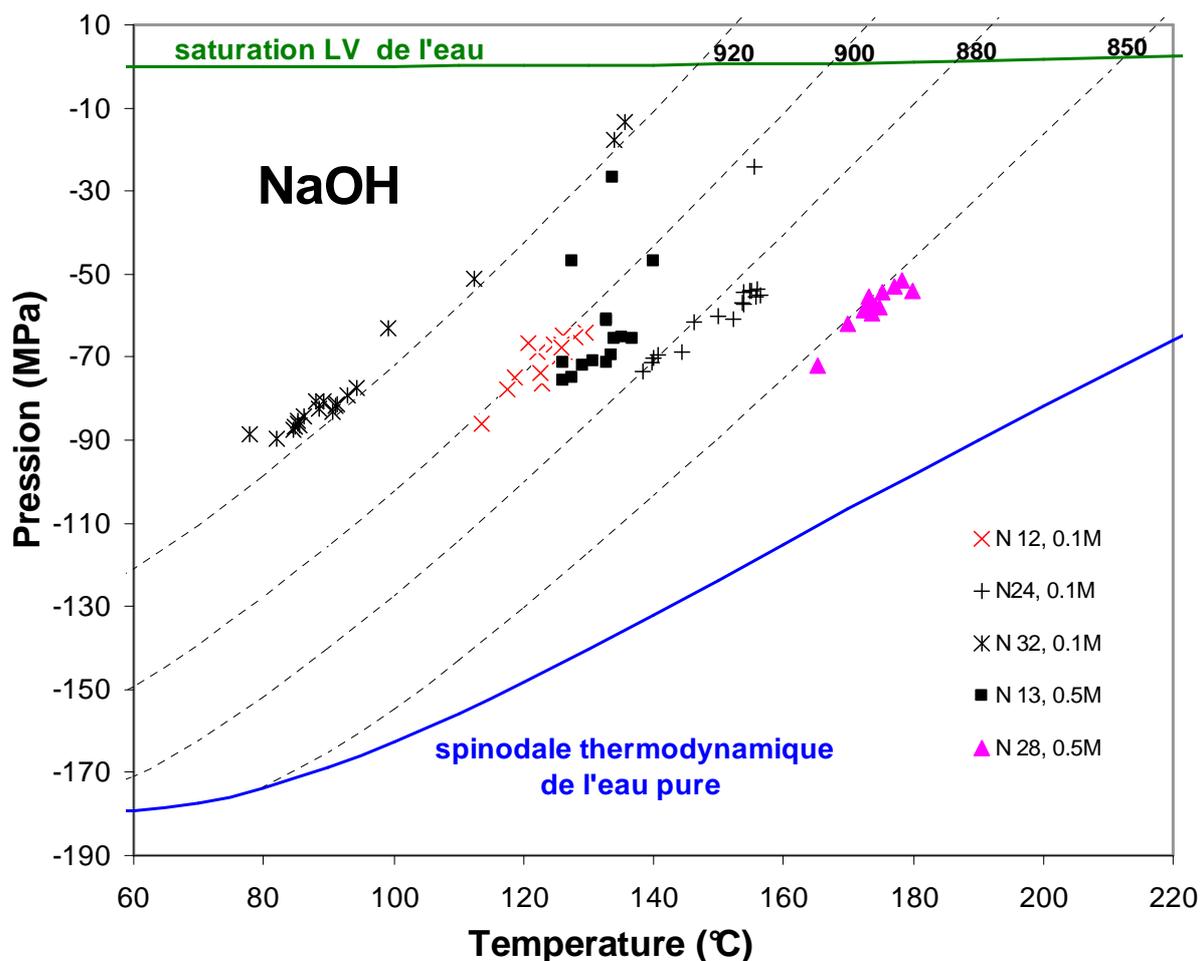


Figure 33 : Pressions négatives dans des solutions aqueuses à H<sub>2</sub>O+ 0.1M et +0.5M NaOH dans un quartz pur, à partir des mesures microthermométriques (83 inclusions fluides).

Les IF d'un même échantillon ont souvent la même densité à l'exception de 3 IF (dans le domaine de faible pression): N13-IF10 et 15 et N24-IF4 qui ont des densités différentes par rapport aux IF de même échantillon. Les deux IF : N32-IF10 et 13 ont des Pn beaucoup plus petites que les autres IF de même échantillon. Les différences de densité et de Pn dans ces IF

peuvent être dues aux formes particulières de cristal négatif ou de 'necking down' ou les deux à la fois (N13-IF10) (Fig.34).

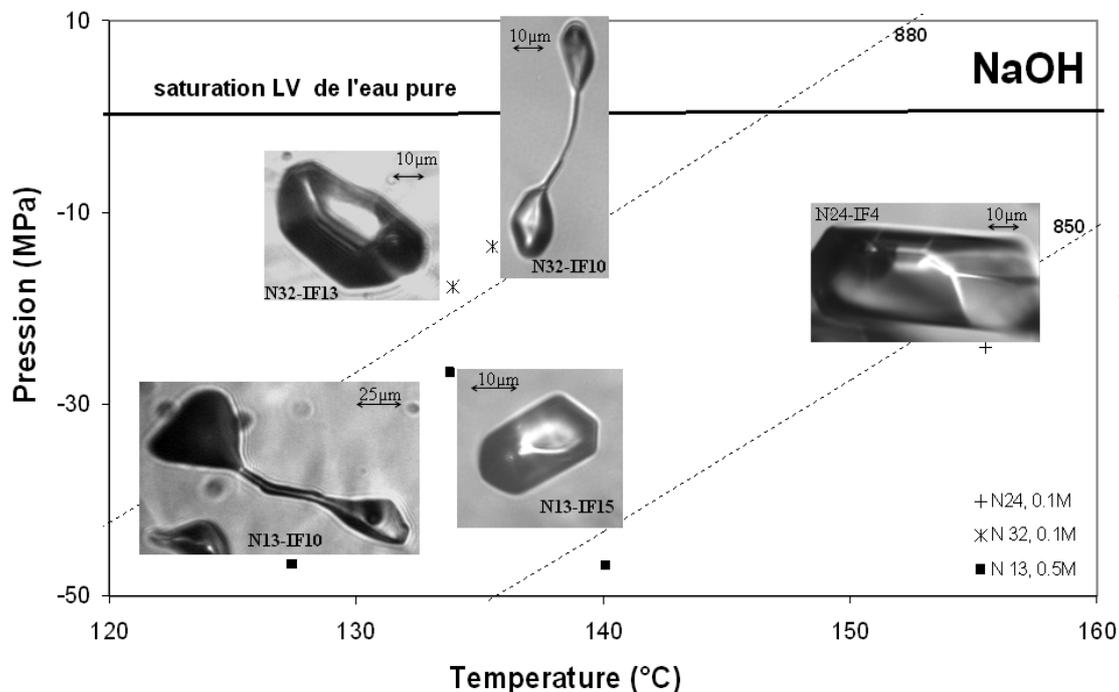


Figure 34 : Inclusions fluides avec forme de cristal négatif très complexe ou des formes qui associent le cristal négatif et le « necking down » à la fois. Ces inclusions ont des densités et/ou des tensions très différentes des inclusions de même fragment.

### III.2 H<sub>2</sub>O-NaCl

Dans ces systèmes, on a calculé Dh avec le modèle de groupe de Duan ([http://www.geochem-model.org/fluidinc/h2o\\_nacl/calc.php](http://www.geochem-model.org/fluidinc/h2o_nacl/calc.php)). Pour chaque échantillon, un point d'isochore a été calculé à pression positive et à une T équivalente à la valeur de  $[-(Th-Tn)]$ . La Pn est ensuite obtenue par extrapolation à partir de Dh et Tn. Les gammes de pression obtenues sont comprises entre -30 et -85 MPa (Fig.35). Kiril Shmulovich a analysé d'autres échantillons à H<sub>2</sub>O-1M et 5M NaCl et a obtenu des gammes de métastabilité plus importantes sur un domaine de sous tension plus large que celui de l'eau pure. Dans N26, on a un fluide à H<sub>2</sub>O-5M NaCl + 0.1M NaOH. Le but étant d'augmenter l'alcalinité et d'améliorer la qualité des

surfaces des IF. La majorité des IF obtenues dans N26 sont des cristaux négatifs, mais leur gamme de métastabilité n'est pas forcément plus importante sur que celles des échantillons à NaCl sans soude.

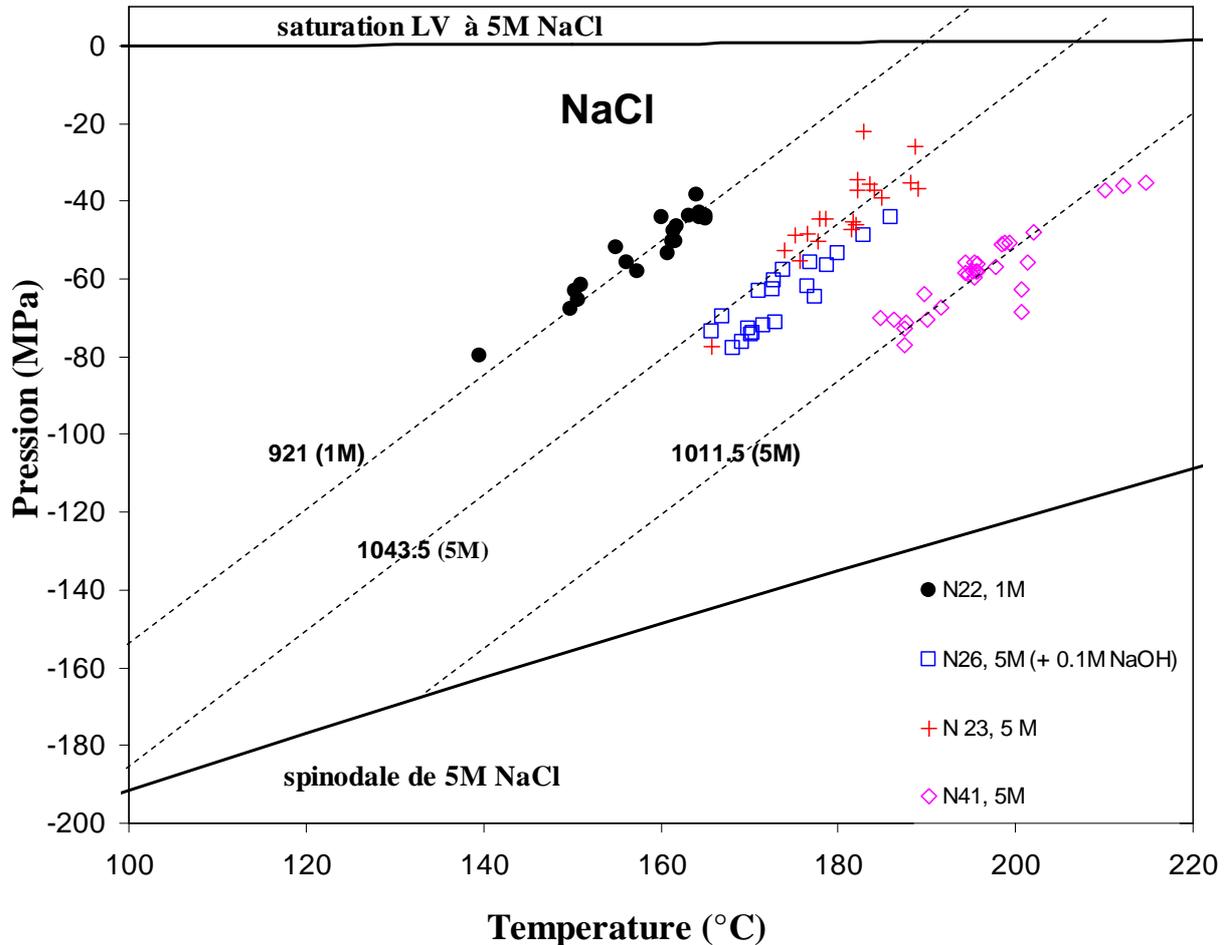


Figure 35 : Coordonnées P-T des solutions à H<sub>2</sub>O + 1M et +5M NaCl dans 88 inclusions fluides, à partir des mesures microthermométriques. Les isochores sont libellées avec les densités de liquide en kg.m<sup>-3</sup>. La spinodale thermodynamique de H<sub>2</sub>O + 5M NaCl a été calculée à partir de l'EOS de Anderko et Pitzer (1993).

### III.3 H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub>

Un grand nombre d'IF sont analysées dans des solutions à H<sub>2</sub>O-1 et 5M CaCl<sub>2</sub>. Le calcul des propriétés d'homogénéisation (Ph et Dh) est plus compliqué que pour NaCl. Dans ce système, on a deux types de calcul de Ph, dépendants de la valeur de Th. Lorsque la Th est inférieure à 250°C, on utilise le modèle de groupe de Duan sur le système H<sub>2</sub>O-NaCl ([http://www.geochem-model.org/models/h2o\\_cacl2/index.htm](http://www.geochem-model.org/models/h2o_cacl2/index.htm), détails dans Mao et Duan, 2008). Mais pour les IF à Th > 250°C, on utilise l'EOS de Duan et al. (2006) (voir : Duan et al., 2006 doi:10.1016/j.gca.2006.05.007). Les Pn de chaque échantillon sont alignées sur un même isochore, montrant l'iso-densité des IF (Fig.36). Les gammes de Pn sont importantes et supérieures à -50MPa. Les IF à H<sub>2</sub>O-5M CaCl<sub>2</sub> de faibles densités (de 975 et de 1210 kg.m<sup>-3</sup>) ont des Pn spécialement élevées et plus importantes que celles de l'eau pure ou de H<sub>2</sub>O NaCl. La plus grande tension calculée ici est de -210.6MPa à 142.5°C, dans une grande IF en necking -down.

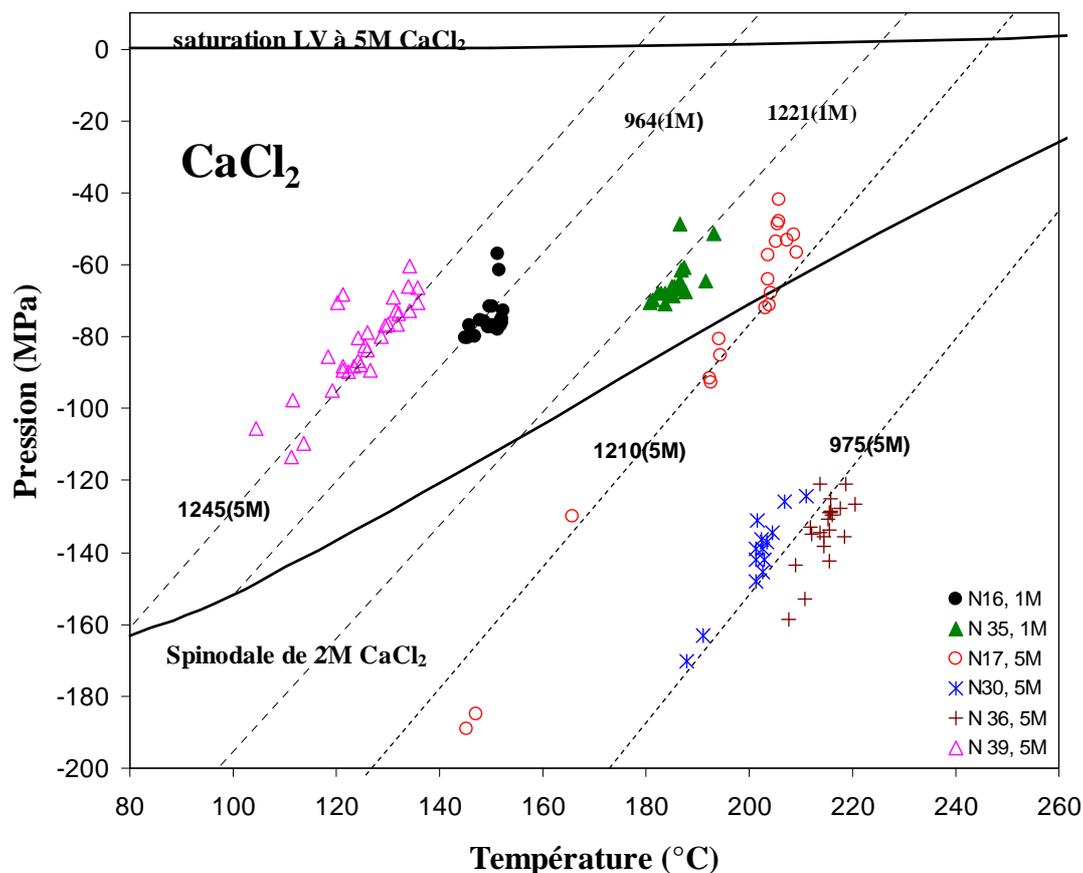


Figure 36: Tension dans des solutions à 1M et 5M CaCl<sub>2</sub> dans 128 inclusions fluides, à partir des mesures microthermométriques. Les isochores sont libellées avec les densités de liquide en kg.m<sup>-3</sup>.

### III.4 H<sub>2</sub>O-CsCl

Il n'existe pas d'EOS permettant de calculer les Pn pour ce système. Une ligne isochore est donc tracée reliant les conditions T et P de synthèse à la Th. Cette ligne est extrapolée pour calculer Tn. Pour les échantillons à H<sub>2</sub>O-1M CsCl, on a utilisé l'EOS de H<sub>2</sub>O-NaCl de Zhang et Frantz (1987) qui est valable jusqu'à une concentration de 2M. Pour les solutions de H<sub>2</sub>O-5M CsCl, on a utilisé l'EOS de l'eau pure et on a obtenu les gammes de pressions les plus élevées jamais enregistrées précédemment, comme cela a été discuté par Schmulovich et al. (2009). Dans l'échantillon N38 (Fig. 37), on a déduit les Pn les plus élevées avec un maximum à ~-280MPa à 0°C. Cet échantillon contient des formes d'équilibre très complexes associées parfois à des necking-down et 80% de ces IF sont doublement métastables.

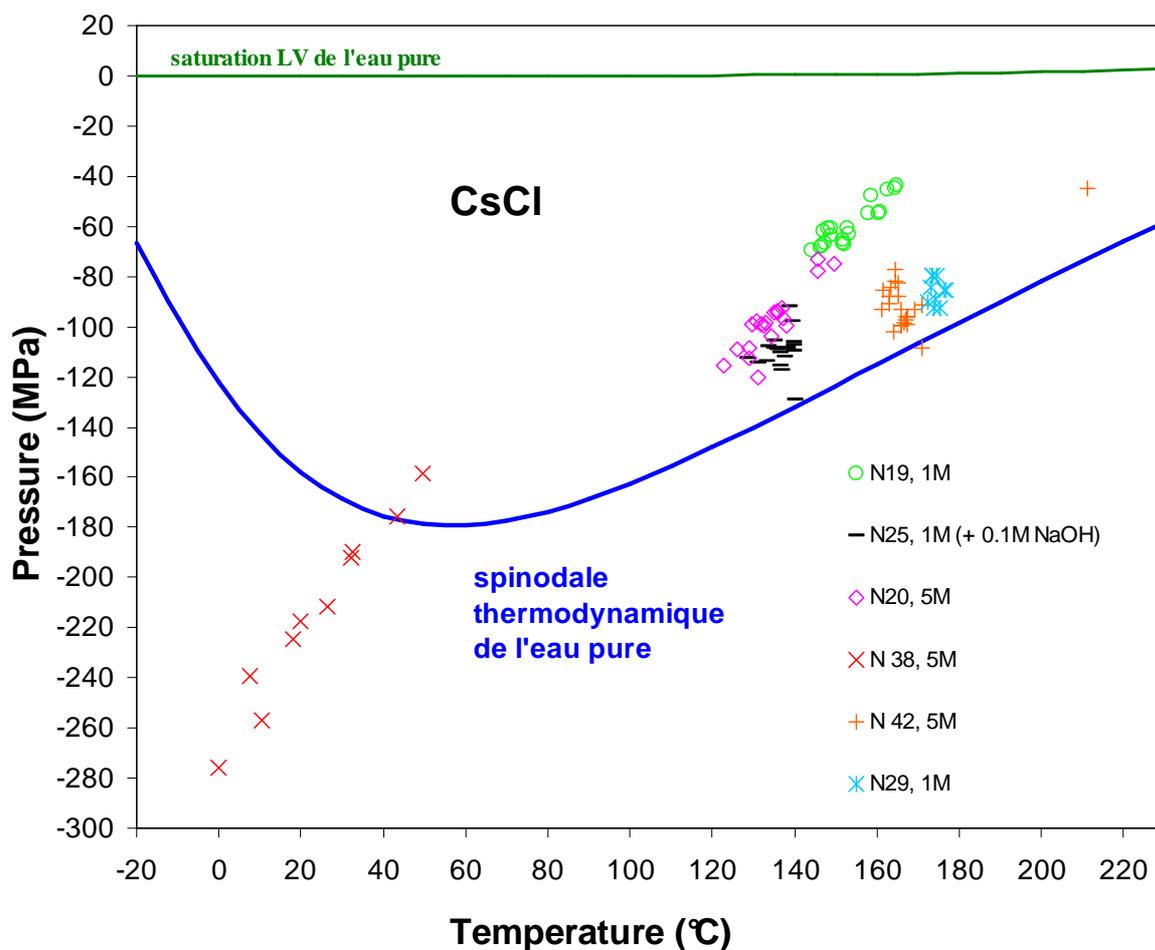


Figure 37 : Pressions négatives dans des solutions aqueuses à H<sub>2</sub>O-1M et H<sub>2</sub>O-5M CsCl dans un quartz pur, à partir des mesures microthermométriques (128 inclusions fluides).

## IV Qu'est ce qui contrôle la métastabilité dans les inclusions fluides ?

Dans chaque échantillon analysé, quelle que soit la chimie de la solution et sa concentration, il y a des gammes de pression négatives très variables. Par la suite, on va tenter de trouver les explications possibles de cette variabilité de la gamme de métastabilité des IF.

### IV.1 Forme des IF

#### IV.1.1 Traitement d'image avec SPO

En premier lieu, on s'est intéressé à la forme des IF. On a réalisé des traitements d'images avec le logiciel SPO2003 (Launeau, 2004) en utilisant l'option 'Intensité'. Le travail consiste à digitaliser et seuiller (en noir et blanc) une IF manuellement ou numériquement avec le logiciel GIMP. Ensuite, l'image (en  $\mu\text{m}$ ) est redimensionnée en pixels sur SPO où chaque IF est rapportée à une ellipse dont les principales caractéristiques sont calculées : la longueur de grand axe  $a$ , la longueur de petit axe  $b$ , l'orientation de grand axe  $\alpha$  et le rapport de forme  $R$ . Nous nous sommes intéressés essentiellement aux rapports de forme  $R$ . SPO attribue des couleurs foncées allant du violet au vert foncé pour les IF dont le rapport de forme  $R$  est proche de 1, typiquement un cercle. Des couleurs claires (du vert clair au gris) sont attribuées aux IF dont les rapports de forme  $R$  sont supérieurs à 1, donc typiquement des ellipses avec des surfaces planes. On a réalisé ce travail sur un grand nombre d'IF dans les différents systèmes chimiques. Ici, je présente un exemple de traitement d'images sur les IF de l'échantillon N31 qui contient une grande variabilité des formes, de tailles et de métastabilité (Fig. 38). Le logiciel attribue des couleurs foncées (violet, bleu et vert) aux IF de forte gamme de métastabilité. L'IF5 est une IF de faible gamme de tension, et SPO lui attribue des couleurs claires. En fait, le programme SPO partitionne nos IF en deux populations d'inclusions de part et d'autre du paramètre  $(T_h - T_n) = 50^\circ\text{C}$ . Il attribue des couleurs foncées à des IF sphériques ou ellipsoïdales avec des  $T_h - T_n > 50^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire de forte gamme de tension, et des couleurs claires pour les IF en forme d'ellipse avec des surfaces planes et des  $T_h - T_n < 50^\circ\text{C}$ . Ce logiciel a du mal à apprécier les rapports des formes dans les cristaux négatifs. Par exemple, l'IF N34b-IF11 est un cristal négatif d'eau pure, sa  $P_n$  est de  $-35.8\text{MPa}$  à  $187.3^\circ\text{C}$ ,

son paramètre ( $T_h - T_n$ ) est de  $25.2^\circ\text{C}$ . Malgré sa faible gamme de métastabilité, SPO lui attribue une couleur bleu foncé (Fig.39). De même, dans le N13 à  $\text{H}_2\text{O}-0.5\text{M NaOH}$ , on a des cristaux négatifs de formes complexes avec des gammes de métastabilité très variables auxquelles SPO donne la même couleur foncée. Une étude supplémentaire sur la forme d'IF en cristaux négatifs a été réalisée avec le microscope confocal de Neuro-Sciences à Bordeaux afin de voir leurs structures internes.

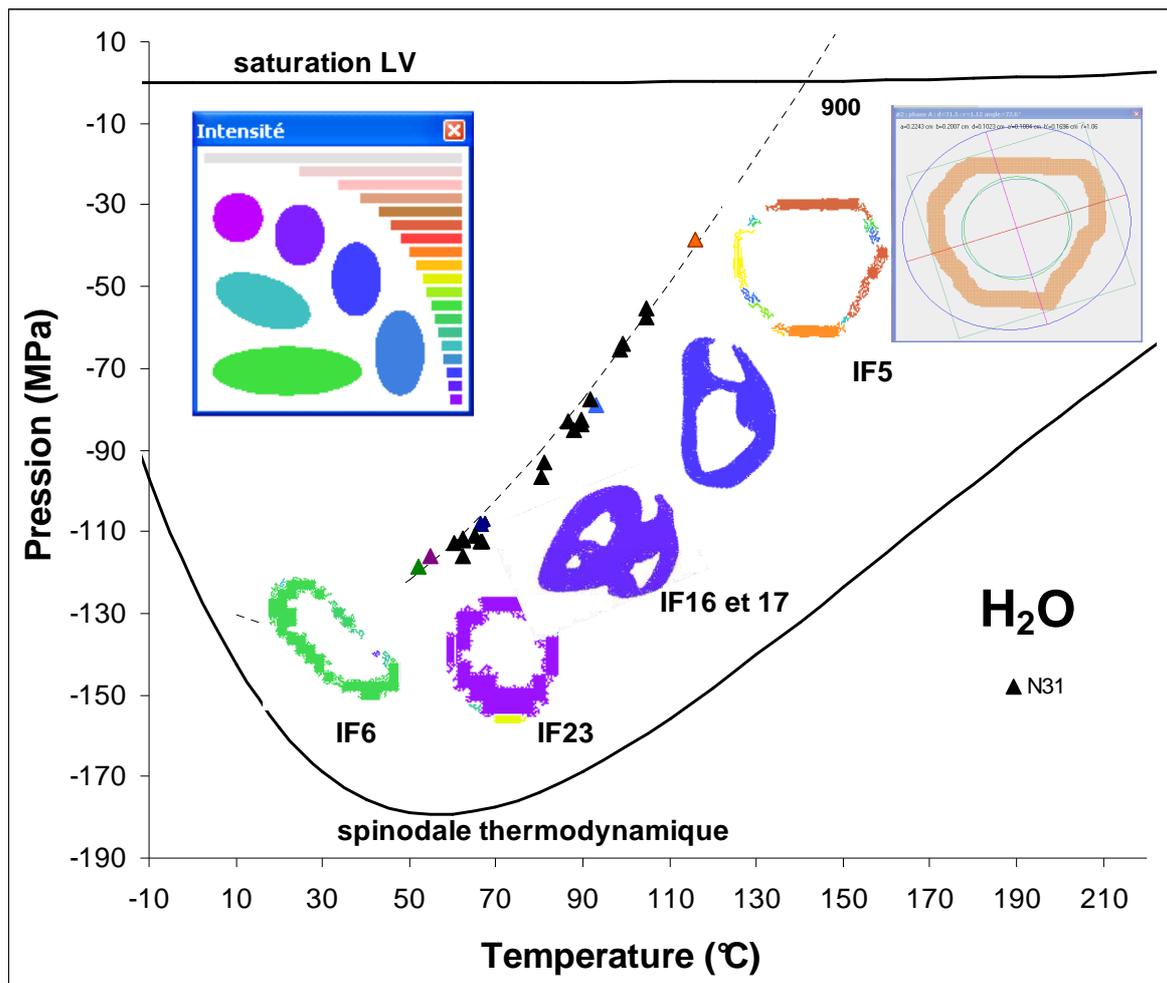


Figure 38 : Etude des formes des IF à l'aide du logiciel SPO 2003 (Launeau, 2004). Les couleurs foncées sont attribuées à des IF de forte tension et les couleurs claires pour celle qui ont une faible gamme de métastabilité.

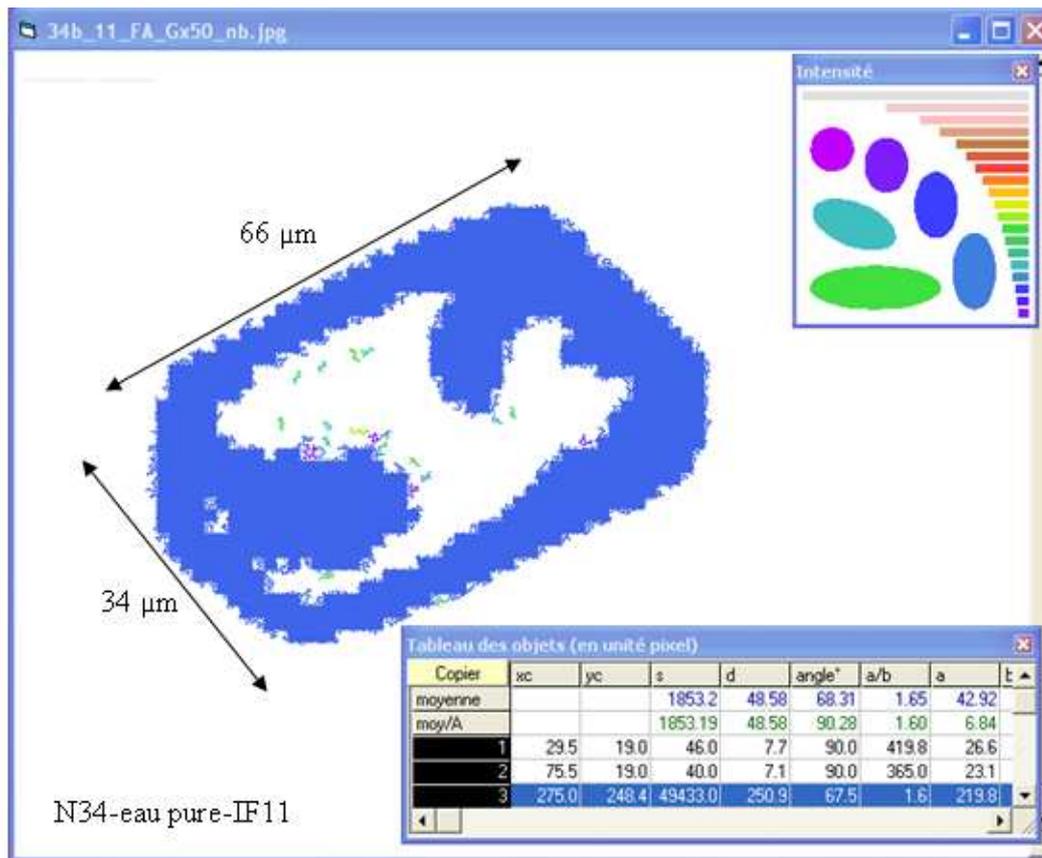


Figure 39 : Etude de forme de cristal négatif par le programme SPO

## IV.1.2 Microscope confocal

Le système confocal utilisé est un microscope de la marque SP Leica. L'objectif utilisé pour l'observation est un HC PL FLUOTAR 10.0 x 0.30 DRY. Les IF sont étudiées en transmission et les images sont reconstituées à partir du signal obtenu sur le photomultiplicateur prévu à cet effet. L'IF est éclairée par 4 raies d'un laser Argon (478, 476, 488 et 494nm) avec une puissance utile du laser à 15%. On a réalisé 4 profils sur des cristaux négatifs de N13 à H<sub>2</sub>O-0.5M NaOH et N38 à H<sub>2</sub>O-5MCsCl ((Fig. 40). Les profils de niveau de gris des images 1, 5, 10, 15, 20 et 30 des IF selon les flèches rouges sont tracés sur les photos illustrées ici. Il est donc visible que la structure des IF n'est pas homogène et qu'en fonction du plan où se situe la prise d'image, il y a un décalage dans l'espace. Ce décalage montre la complexité des structures dans ces cristaux négatifs qui serait due à la présence de plusieurs arrêtes, angles et plans.

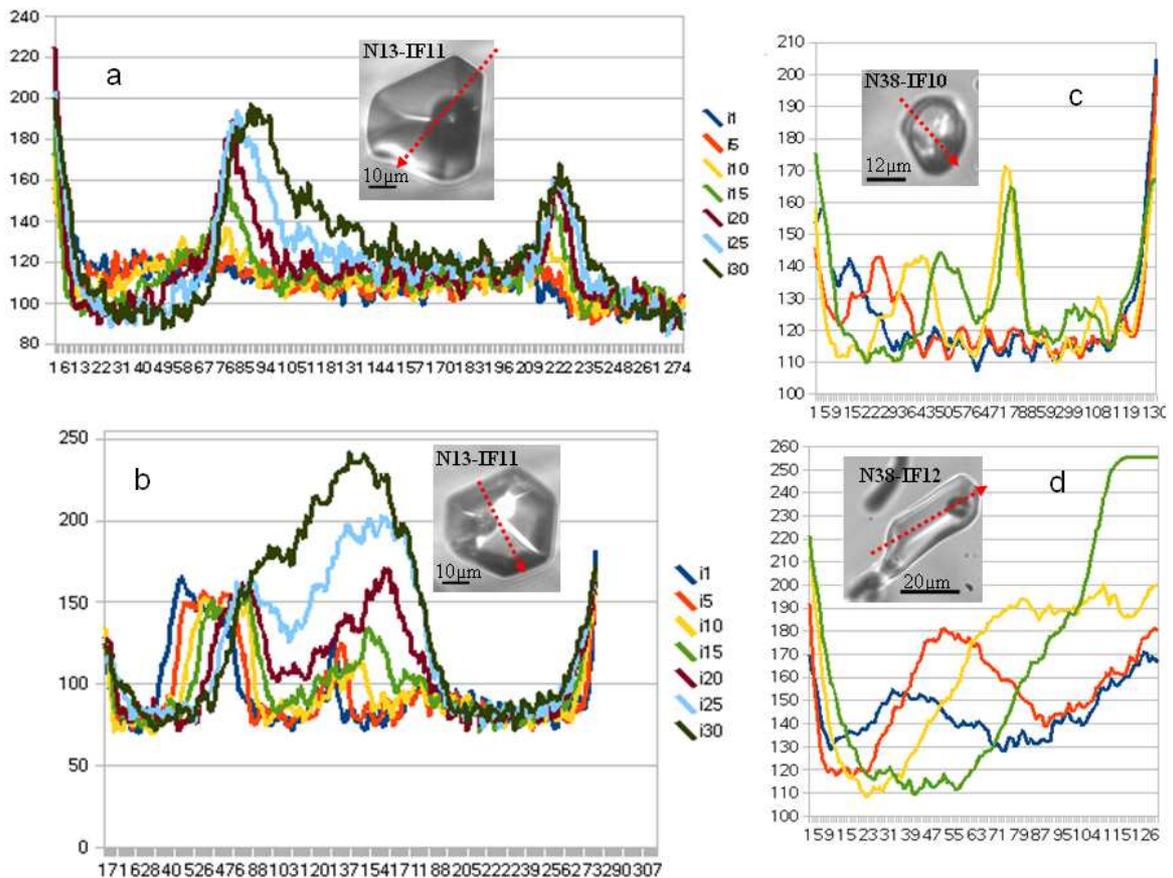


Figure 40 : Quelques profils d'IF réalisés sur un microscope confocal.

## IV.2 Volume des IF

Cette partie sera intégrée dans l'article du chapitre V.

On a vu précédemment que la plus grande Pn calculée dans l'eau pure est enregistrée dans une petite IF tubulaire (N31-IF6). Au contraire, la plus petite gamme de métastabilité a été enregistrée dans une IF de grande taille (N15-IF19). On a essayé de calculer les volumes des IF, noté V, pour voir l'influence de ce paramètre sur les gammes de métastabilité. On a utilisé différentes méthodes de calcul du volume et on les a appliqué à l'échantillon d'eau pure N31. C'est l'échantillon sur lequel j'ai concentré les efforts en raison des hétérogénéités de forme, de taille et de gamme de métastabilité.

## **IV.2.1 Modes de calcul**

Dans un premier temps, on a fait un calcul mathématique grossier et simple de volume ne faisant intervenir que les paramètres géométriques globaux de l'IF comme la longueur, notée  $L$  et la largeur, notée  $l$ . On considère l'IF comme une sphère ( $V = 4/3.\pi.l^3$ ) ou comme un cylindre ( $V = \pi.l^2.L/4$ ). Dans un second temps, on a utilisé d'autres méthodes plus précises permettant de déduire le volume de l'IF à partir du volume de la phase vapeur (pour les IF sphériques). Pour cela, il faut d'abord calculer le volume de la bulle, noté  $V_{gz}$ , à température ambiante. Ensuite, calculer le volume de liquide ( $V_{liq}$ ) dans l'IF de la manière suivante :

$$V_{liq} = -\frac{d_{IF} \times V_{gz}}{d_{IF} - d_{liq}}$$

$d_{IF}$  est la densité globale de l'inclusion déterminée à partir de sa valeur de  $Th$ ;  $d_{liq}$  est la densité de liquide à température ambiante. Par exemple la  $d_{liq}$  de l'eau pure à 20°C est de 998.19 Kg.m<sup>-3</sup>.

Le volume total de l'IF sera donc la somme de volume de liquide et de gaz :

$$V_{IF} = V_{liq} + V_{gz}$$

Trois méthodes ont été développées pour calculer  $V_{gz}$  de l'IF : mesure directe de diamètre de la bulle en pixels, méthode de trois points et calcul de  $V_{gz}$  sur image en direct avec Labview. On a aussi calculé des volumes à l'aide de reconstructions en 3D avec des images confocales pour le système CsCl.

### ***IV.2.1.a Méthode de mesure directe des pixels de diamètre de la bulle :***

L'IF est prise en photo à température ambiante. Les dimensions de cette photo ainsi que le diamètre de la bulle de l'IF ont été mesurés sur le microscope et avec différents objectifs (x20 et x50). Cette photo est importée par la suite sur le logiciel GIMP où elle est redimensionnée à nouveau en nombre de pixels correspondants. Un outil appelé « la pince » permet de se déplacer sur la bulle de l'IF et de mesurer approximativement son diamètre en pixels. Ce dernier correspond à celui mesuré avec le microscope utilisé pour calculer  $V_{gz}$ .

**IV.2.1.b Méthode de trois points :**

Cette méthode consiste à choisir trois points sur le périmètre de la bulle de gaz, cela se fait sur une photo traitée par le logiciel GIMP. Un outil appelé « la croix » permet de déterminer les coordonnées (x,y) de chaque point choisi. Le centre et le rayon d'un cercle passant par ces points sont calculés, permettant par la suite de calculer  $V_{gz}$ .

**IV.2.1.b.1 Ajustement d'un cercle sur la phase vapeur directement sur image :**

Un module permettant de calculer le volume de la bulle sur une image d'une IF à température ambiante a été programmé sous Labview. Un outil appelé « anneau » permet d'ajuster le périmètre de la bulle et de calculer son rayon ( $\mu\text{m}$ ). Le volume de l'IF est ensuite calculé selon les formules données précédemment  $V_{gz}$  et  $V_{IF}$  en ( $\mu\text{m}^3$ ) (Fig. 41). Avec cette méthode, on calcule plusieurs valeurs de V pour différentes mise au point et on déduit un V moyen. En général, la différence de volume suivant la mise au point est de  $\sim 1\mu\text{m}^3$  seulement.

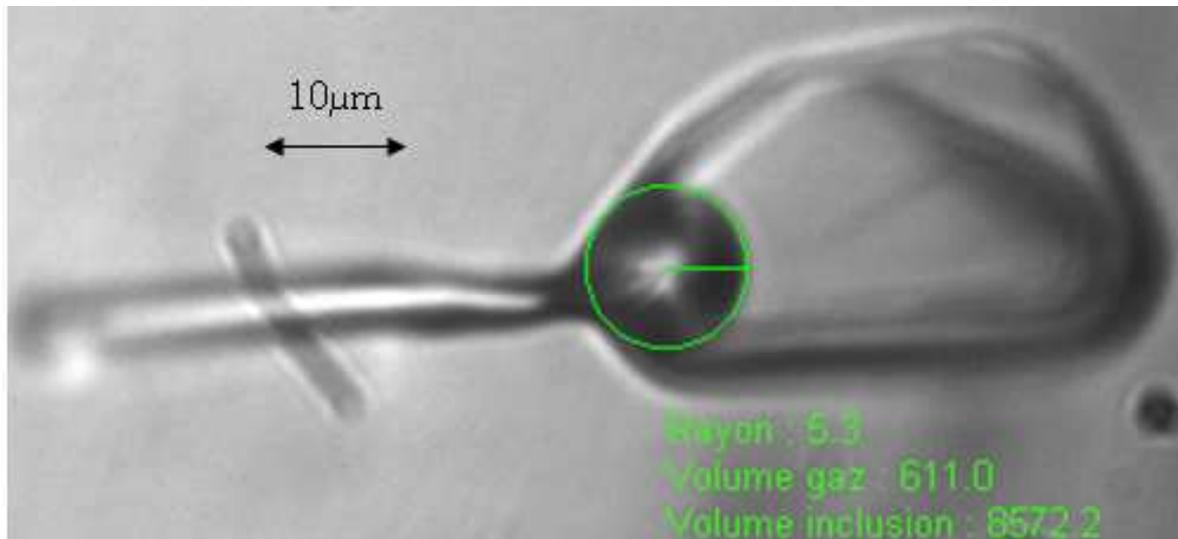


Figure 41 : Calcul de rayon, de volume de gaz et de volume total de l'IF 7 de l'échantillon 31 d'eau pure.

**IV.2.1.b.2 Reconstruction 3D avec des images confocales :**

Cette méthode a été utilisée d'une part pour vérifier quelques  $V_{gz}$  calculés avec un microscope classique et d'autre part pour calculer les  $V$  dans les systèmes pour lesquels on ne possède pas de données de densité, comme  $H_2O-CsCl$ . Dans la plupart des cas, la méthode 3 développée sur Labview est la plus proche des valeurs obtenues par le microscope confocal ; mais, on a aussi des exemples où les  $V_{gz}$  obtenus par différentes méthodes sont très proches (Tab.7).

*Tableau 7 : Volumes d'IF calculé par différentes méthodes*

$\text{Log}(V_{IF})$	méthode 1	méthode 2	méthode 3	méthode 4	Calcul mathématique
N31-IF					
1	4,60	4,62	4,68	4,65	4,69
7	4,26	4,22	4,03	3,99	4,30

**IV.3 Volume en fonction de la gamme de métastabilité**

Cette partie sera développée et discutée dans le troisième article de chapitre V de ce manuscrit. L'évolution du volume avec la gamme de tension sera liée à la cinétique et donc à la durée de vie de la métastabilité dans les IF.

#### IV.4 Les effets de la chimie et de l'histoire thermique de l'échantillon

La solubilité de quartz est fortement dépendante de la salinité, c'est-à-dire, de cation présent dans la solution. Les solutions de CsCl et NaOH augmentent la solubilité de quartz et permettent la formation des IF équilibrées avec des surfaces de qualité meilleure. Par contre, dans les solutions de NaCl et CaCl<sub>2</sub>, le quartz est moins soluble et les IF ont des surfaces équilibrés mais d'une qualité moindre. D'un autre côté, les tensions de surfaces  $\gamma$  dans les solutions augmentent avec la salinité. Autrement dit, quand la salinité augmente  $E_b$  augmente et les gammes de métastabilités deviennent importantes (Shmulovich *et al.*, 2009). Avec ces différences de solubilité et de salinité, on s'attendait à des gammes de métastabilités différentes entre les solutions. Mais, dans la solution à NaOH, malgré l'importance de  $\gamma$  et la bonne qualité des surfaces dans les IF, les gammes de surchauffe sont plus petites que celle de l'eau pure. De même le CaCl<sub>2</sub>, pourtant moins dissous que NaCl, a des Pn plus importantes. Ce comportement peut être expliqué par  $\gamma$  qui est 2 fois plus grande dans CaCl<sub>2</sub> que dans NaCl. Cette différence est liée à la concentration d'électrolyte dans la solution de CaCl<sub>2</sub>, elle même liée à la nature de cation : Ca<sup>2+</sup> est un fabricant de structure avec une entropie molaires d'hydratation fortement négative ; Na<sup>+</sup> est un léger cation, casseur de structure et son entropie d'hydratation est faiblement positive (Weissenborn et Pugh, 1996). Mais pour une Ts et Ps données, l'augmentation de la salinité de CaCl<sub>2</sub> n'a pas d'influence sur la gamme de métastabilité (Fig. 42 c), ici les 4 IF (N17-IF4, 15, 16 et 17) ayant des gammes de tension importantes sont des cas particuliers de necking down de structure très complexe ou des cristaux négatifs (voir les photos dans l'Annexe 4). Dans les systèmes CaCl<sub>2</sub>, NaCl et NaOH, la chimie de solutions a peu d'effet sur la gamme de métastabilité; il faut donc augmenter la Ts pour améliorer les degrés de surchauffe dans les IF (voir l'exemple de CaCl<sub>2</sub> dans Fig. 47.c). Dans ces systèmes l'histoire thermique des échantillons a le plus grand contrôle sur la métastabilité. En revanche, le CsCl a une  $\gamma$  qui augmente d'une manière moins importante que le NaCl, pourtant les différences les plus importantes entre les Th et Tn sont dans les solutions à CsCl. Lorsqu'on augmente la concentration de CsCl aux mêmes conditions de Ts et Ps, on augmente considérablement la gamme de métastabilité (exemple dans la figure.47 a). Cependant, lorsqu'on change les Ts, les gammes ne change pratiquement pas et elles deviennent importantes seulement à Ts = 530°C (Fig.47 d). D'ailleurs, c'est à cette Ts qu'on a le plus grand nombre d'IF doublement métastable. Les N37 à eau pure, N38 à 5M CsCl et N39 à 5M CaCl<sub>2</sub>, sont synthétisés dans le même autoclave à 7500bar et 530°C. Les IF dans

ces échantillons sont très dense (donc de Th faible) et s'alignent sur les isochores les plus proche de domaine de double métastabilité.

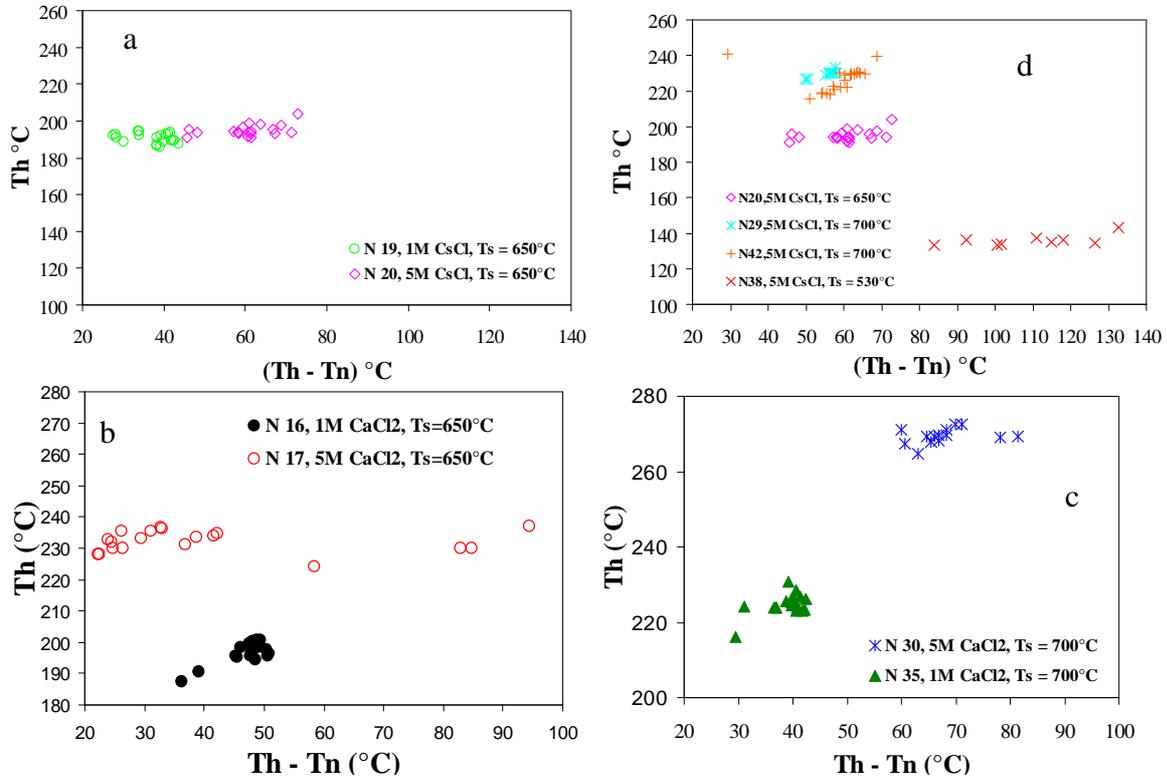


Figure 42 : Effet de l'augmentation de la molalité à température de synthèse constante (a) dans le CsCl ; (b) dans le CaCl<sub>2</sub> et les effets de changement des conditions de synthèses (d) sur la gamme de métastabilité.

## **V Conclusions**

Les gammes de métastabilité dans les IF sont très variables. La méthode de synthèse des inclusions fluides prend en compte la solubilité et la salinité des solutions et permet d'obtenir des Pn importantes. Dans les IF d'eau pure, les gammes de surchauffe se trouvent au-dessus de la spinodale cinétique de [Kiselev et Ely \(2001\)](#). La Pn maximale calculée à partir des mesures microthermométriques dans l'eau pure est de -119MPa à 52,1°C. Dans les solutions, les gammes sont importantes avec un record de -190MPa à 145°C dans une solution à H<sub>2</sub>O-5M CaCl<sub>2</sub> et ~-280MPa à 0°C dans une solution à H<sub>2</sub>O-5M CsCl. La métastabilité dans les IF est contrôlée par plusieurs paramètres : la forme, le volume et l'état de surface de la cavité, la chimie de la solution et les conditions de synthèses en autoclave. Pour des IF présentant une même forme on observe une relation linéaire entre les volumes et les gammes de métastabilité. Ce comportement est prévu par la loi de Young-Laplace et par la théorie de la nucléation homogène : plus on diminue le volume plus le degré de surchauffe est important. Dans les cristaux négatifs selon la complexité de la structure, on peut avoir le comportement normal ou un autre comportement inverse dans lequel le volume augmente avec l'augmentation de la métastabilité.

La métastabilité dans les IF est facilement appréciée, mais est ce qu'elle dure et peut contrôler les systèmes naturels?

*Durée de vie de la métastabilité*

