Etude expérimentale de l'eau et de solutions aqueuses métastables : implications pour le milieu naturel

Mouna El Mekki-Azouzi

▶ **To cite this version:**

Mouna El Mekki-Azouzi. Etude expérimentale de l'eau et de solutions aqueuses métastables : implications pour le milieu naturel. Sciences de la Terre. Université d'Orléans, 2010. Français. NNT : 2010ORLE2017 . tel-00575769

HAL Id: tel-00575769

https://theses.hal.science/tel-00575769

Submitted on 11 Mar 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Institut des sciences de la terre et de l'environnement d'Orléans

THÈSE présentée par :

Mouna EL MEKKI-AZOUZI

Soutenue le : **17 mars 2010**

pour obtenir le grade de : Docteur de l'université d'Orléans

Discipline : Hydrologie, Hydrogéologie, Géostatistique et Géochimie des Eaux

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'EAU ET DE SOLUTIONS AQUEUSES METASTABLES IMPLICATIONS POUR LE MILIEU NATUREL

THÈSE dirigée par :

Mme. Claire RAMBOZ Chargée de recherche(HDR), CNRS Orléans

RAPPORTEURS :

M. Michel DUBOIS Professeur, Université de Lille
M. Yves GARRABOS Directeur de recherche, CNRS Bordeaux

JURY

M. Jean-Louis ROUET	Professeur, Universitéd'Orléans,Président du jury
Mme. Claire RAMBOZ	Chargée de recherche (HDR), CNRS Orléans
M. Michel DUBOIS	Professeur, Université de Lille
M. Yves GARRABOS	Directeur de recherche, CNRS Bordeaux
M. Frédéric Caupin	Maître de conférence, ENS de Paris
M. Jean-Claude BOLLINGER	Professeur, Université de limoges

Sommaire

INTRODUCTION ..... *- 15 -*

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

I **EAU : GENERALITES** ..... *- 25 -*

I.1 *STRUCTURE ELECTRONIQUE ET GEOMETRIQUE DE LA MOLECULE* ..... *- 25 -*

I.2 *LIAISON HYDROGENE, POLARITE ET CONSTANTE DIELECTRIQUE DE L'EAU* ..... *- 26 -*

I.3 *POUVOIR SOLVANT DE L'EAU* ..... *- 27 -*

I.4 *PROPRIETES PHYSIQUES ORIGINALES DE L'EAU* ..... *- 27 -*

I.5 *EAU VOLUMIQUE* ..... *- 28 -*

I.6 *DIAGRAMME DE PHASE* ..... *- 29 -*

I.6.1 *Courbes d'équilibres et points particuliers* ..... *- 29 -*

I.6.2 *Transitions de phase de 1er et 2ème ordre* ..... *- 31 -*

I.7 *STABILITE, METASTABILITE, INSTABILITE, NEUTRALITE* ..... *- 32 -*

II **LA MÉTASTABILITÉ** ..... *- 33 -*

II.1 *DÉFINITION* ..... *- 33 -*

II.2 *SPINODALES : DEFINITIONS, CALCULS ET FORMES* ..... *- 36 -*

II.2.1 *Spinodale thermodynamique* ..... *- 36 -*

II.2.2 *Calcul de la spinodale : équations d'états* ..... *- 38 -*

II.2.3 *Scénarii possibles sur la forme de la spinodale* ..... *- 39 -*

III LA METASTABILITE : UNE AFFAIRE CINETIQUE..... - *41* -

IV LA THEORIE CLASSIQUE DE LA NUCLEATION HOMOGENE (CNT) - *42* -

IV.1 CALCUL DE LA BARRIERE D'ENERGIE LIEE A LA NUCLEATION DE VAPEUR. ..... - 43 -

IV.1.1 Tension de surface ..... - 43 -

IV.2 TRAVAIL MINIMAL DE NUCLEATION D'UNE BULLE ..... - 44 -

IV.2.1 Minimisation de ΔF ..... - 47 -

IV.2.2 Limites de la CNT avec approximation de paroi mince ..... - 51 -

IV.2.3 Modèle de la densité fonctionnelle (DFT) ..... - 51 -

IV.3 ASPECT STATISTIQUE : TAUX DE NUCLEATION ..... - 52 -

V BILAN EXPERIMENTAL SUR LA METASTABLE ..... - *54* -

V.1 EXPERIENCES DE SURCHAUFFE ..... - 55 -

V.1.1 Méthode de gouttes ..... - 55 -

V.1.2 Expériences en tension ..... - 56 -

VI POURQUOI S'INTERESSER A LA METASTABILITE ? ..... - *58* -

VI.1 METASTABILITE DANS LE MILIEU NATUREL ..... - 58 -

VI.2 METASTABILITE ET NUCLEATION AU QUOTIDIEN ..... - 58 -

VI.3 EFFETS BENEFIQUES DE LA METASTABILITE ET DE LA NUCLEATION ..... - 59 -

VI.4 EFFETS GENANTS DE LA METASTABILITE ET DE LA NUCLEATION ..... - 59 -

VII CONCLUSION ..... - *61* -

Chapitre II : Inclusions fluides et microthermométrie

I LES INCLUSIONS FLUIDES SYNTHETIQUES ..... - *65* -

I.1 INTRODUCTION..... - 65 -

I.2 SYNTHESES DES INCLUSIONS FLUIDES..... - 66 -

I.2.1 Minéral et capsule de choix ..... - 66 -

I.2.2 Technique de Bodnar et Sterner : cracks par chocs thermiques..... - 66 -

I.2.3 Techniques de Shmulovich et Graham ..... - 67 -

I.2.4 Cracks par chocs thermiques ..... - 67 -

I.2.5 Croissance cristalline de quartz pur ..... - 67 -

II INCLUSIONS FLUIDES SYNTHETISEES POUR LE PROJET ..... - *68* -

III ETUDE MICROTHERMOMETRIQUE DES INCLUSIONS FLUIDES.. - *70* -

III.1 PRINCIPE ..... - 70 -

III.2 APPAREILLAGE ..... - 71 -

IV MESURE DE LA METASTABILITE DANS LES INCLUSIONS FLUIDES. *74*

Chapitre III : Calibration de la platine microthermométrique

I CALIBRATION OF THE LINKAM THMS 600 MICROTHERMOMETRIC STAGE USING SOLID-SOLID TRANSITIONS IN SALT, CERAMICS AND MINERALS ..... - *79* -

II ABSTRACT ..... - *79* -

III INTRODUCTION..... - *79* -

IV MATERIELS ..... - 81 -

IV.1 APPAREILLAGE ..... - 81 -

IV.2 STANDARDS UTILISES ET DESCRIPTION DE LEURS TRANSITIONS DE PHASE ..... - 82 -

IV.2.1 A froid ..... - 83 -

IV.2.2 A chaud ..... - 83 -

V METHODES ..... - 87 -

V.1 ESTIMATION DU GRADIENT LATERAL ..... - 87 -

V.1.1 A froid ..... - 87 -

V.1.2 A chaud ..... - 87 -

V.2 ESTIMATION DU GRADIENT VERTICAL A 570°C ..... - 88 -

VI PROTOCOLE DE MESURES DES TRANSITIONS ..... - 89 -

VII RESULTATS ET DISCUSSION ..... - 92 -

VIII CONCLUSION ..... - 95 -

Chapitre IV : Les gammes de métastabilité

I PROTOCOLE EXPERIMENTAL ..... - 99 -

I.1 CONTRAINTES ..... - 99 -

I.2 SOLUTIONS ET METHODES ..... - 101 -

II RESULTATS ET DISCUSSION ..... - 104 -

II.1 MESURES DE TH ET TN ..... - 104 -

II.1.1 Reproductibilité ..... - 104 -

II.1.2 Explosivité ..... *- 105 -*

II.1.3 Vitesses de mesure ..... *- 108 -*

II.1.4 Sensibilité à l'environnement externe ..... *- 108 -*

III GAMMES DE METASTABILITE : PRESSIONS NEGATIVES ..... *- 109 -*

III.1 H_2O-NaOH ..... *- 112 -*

III.2 H_2O-NaCl ..... *- 113 -*

III.3 H_2O-$CaCl_2$ ..... *- 115 -*

III.4 H_2O-C_SCL ..... *- 116 -*

IV QU'EST-CE QUI CONTROLE LA METASTABILITE DANS LES IF ? .- *117*

-

IV.1 Forme des IF ..... *- 117 -*

IV.1.1 Traitement d'image avec SPO ..... *- 117 -*

IV.1.2 Microscope confocal ..... *- 119 -*

IV.2 Volume des IF ..... *- 120 -*

IV.2.1 Modes de calcul ..... *- 121 -*

IV.3 Volume en fonction de la gamme de metastabilite ..... *- 123 -*

IV.4 Les effets de la chimie et de l'histoire thermique de l'echantillon ..... *- 124 -*

V CONCLUSIONS ..... *- 126 -*

Chapitre V : Durée de vie de la métastabilité

I LIFETIME OF SUPERHEATED WATER IN A MICROMETRIC SYNTHETIC FLUID INCLUSION *129*

I.1 ABSTRACT. 129

I.2 INTRODUCTION 130

I.3 SCIENTIFIC CONTEXT 131

I.4 SAMPLES. 134

I.5 EXPERIMENTAL PROCEDURE 135

I.5.1 Microthermometry 136

I.5.2 Kinetic measurements 137

I.6 RESULTS 137

I.6.1 Microthermometry 137

I.6.2 Kinetic results 138

I.7 INTERPRETATION OF THE KINETIC DATA SETS 139

I.8 GEOLOGICAL IMPLICATIONS 142

II KINETIC LAW OF STRECHED WATER AND AQUEOUSSOLUTIONS IN MICROMETRIC SYNTHETIC FLUID INCLUSIONS: PART I - NUCLEATION RATES… *145*

II.1 INTRODUCTION 146

II.2 PREREQUISITE TO METASTABILITY 149

II.2.1 Thermodynamics 149

II.2.2 Kinetics 150

II.3 CLASSICAL NUCLEATION THEORY 150

II.4 SAMPLES 153

II.4.1 Pure water Inclusions 153

II.4.2 H_2O- 0.2M $NaHCO_3$ FI 154

II.5 METHODS 155

II.5.1 Microthermometry 155

II.5.2 Calibration 156

II.5.3 Th and Tn measurement. 156

II.6 KINETIC STUDY 157

II.6.1 Lifetime measurements 157

II.6.2 Optimisation of the number of lifetime measurements at each T-step 158

II.6.3 Statistical tests of nucleation rate stationarity 159

II.6.4 Statistical methods of estimation 160

II.7 RESULTS 162

II.7.1 Microthermometry 162

II.7.2 Samples 163

II.8 KINETIC RESULTS 166

II.8.1 Statistical treatment of lifetime series 166

II.8.2 Statistical tests for stationary nucleation 167

II.8.3 Mean lifetimes and nucleation rates. 168

II.9 INTERPRETATION AND DISCUSSION ..... - 170 -

II.9.1 Compatison between measured mean lifetimes and CNT predictions. ..... - 173 -

II.10 CONCLUSIONS AND GEOLOGICAL IMPLICATIONS ..... - 175 -

III KINETIC STRECHED WATER AND AQUEOUS SOLUTIONS IN MICROMETRIC SYNTHETIC FLUID INCLUSIONS:PART II: LIFETIMES AND VOLUMES ..... *- 177 -*

III.1 INTRODUCTION ..... - 177 -

III.2 METHODS OF ESTIMATIONS OF FLUID INCLUSION VOLUMES ..... - 178 -

III.3 RESULTS ..... - 178 -

III.4 DISCUSSION ..... - 180 -

III.4.1 Calculation of τ (Tn) from rate-controlled Tn- V measurements. ..... - 180 -

III.4.2 Parameters controlling the tensile limit of inclusion fluids. ..... - 182 -

III.5 CONCLUSIONS ..... - 185 -

IV MESURE CINETIQUE DANS UNE INCLUSION DE DISLOCATION *- 187 -*

IV.1 CRISTAL UTILISE ET TECHNIQUE DE SYNTHESE ..... - 187 -

IV.2 MICROTHERMOMETRIE ..... - 187 -

IV.3 RESULTATS ET CONCLUSIONS ..... - 188 -

V CAS PARTICULIER DE LA CINETIQUE DANS LES INCLUSIONS FLUIDES SYNTHETIQUES ..... *- 190 -*

VI CAS PARTICULIER DE LA CINETIQUE DANS UNE IF NATURELLE DE L'ANHYDRITE DE LA MER ROUGE ..... *- 192 -*

Chapitre VI : Implications pour le milieu naturel

I LES SYSTEMES NATURELS METASTABLES *195*

I.1 A BASSE TEMPÉRATURE 195

I.2 A HAUTE TEMPÉRATURE 195

II QUELQUES IMPLICATIONS DE LA METASTABILITE *196*

III DISSOLUTION MINERALE DANS UNE INCLUSION FLUIDE NATURELLE *197*

IV CONCLUSIONS *201*

Chapitre VII : Le Nouveau Chapitre de la Thèse

I INTRODUCTION..... *209*

II CADRE GENERAL ET ENJEUX DE LA THESE *210*

II.1 PRESENTATION SUCCINCTE *210*

II.2 LA THESE DANS SON CONTEXTE *211*

II.3 MOI DANS CE CONTEXTE *213*

III DEROULEMENT, GESTION ET COUT DU PROJET..... *214*

III.1 PREPARATION ET CADRAGE DU PROJET *214*

III.2 CONDUITE DE PROJET *215*

III.3 EVALUATION ET PRISE EN CHARGE DU COUT DU PROJET..... *216*

IV SAVOIR-FAIRE ET SAVOIR FAIRE ILLUSTRES PAR DES EXEMPLES..... *218*

IV.1 COMPETENCES SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES..... *218*

IV.2 COMPETENCES METHODOLOGIQUES *219*

IV.3 AUTRES COMPETENCES..... *220*

V RESULTATS ET IMPACTS DE LA THESE..... *222*

V.1 POUR L'EQUIPE, LES PARTENAIRES DU PROJET. *222*

V.2 POUR MOI-MEME..... *222*

Références Bibliographiques……..……..……..203

Liste de figures……..……...217

Liste des tableaux…….……226

ANNEXE. 1: BOITE A OUTIL POUR LA STATISTIQUE… ……. ……. …….- 270 -

Annexe. 2 : Protocole de polissage de l'Université de géologie à Genève…….-246-

Annexe 3 : Mode d'emploi de la platine THMS 600 et de systèmes informatique et électronique…….-248-

Annexe 4 : Classeur de mesure……. ……...-250-

Nomenclature

IF/FI = inclusions fluides.

N = échantillon composé de 1 à 5 fragments de quartz contenant les inclusions fluides.

T = température.

P = pression.

Ts = température de synthèse.

Ps = pression de synthèse.

Th = température d'homogénéisation (°C).

Tn = température de nucléation (°C).

Tf = température de fusion (°C).

Tc = température critique (°C ou K).

Tr = température de transition

t = température réduite (°C ou K).

dh = densité théorique déduite de la même façon que Th.

M = concentration du soluté dans le fluide (molalité).

V = volume de l'inclusion fluide en μm^3.

LV = liquide-vapeur.

LG = liquide-gaz.

EOS = équation d'état.

CNT = théorie classique de la nucléation homogène.

r* = rayon critique (nm).

τ = durée de vie de la métastabilité (s).

J = taux de nucléation ($m^{-3}.s^{-1}$).

γ = énergie de surface ($N.m^{-1}$ ou $J.m^{-2}$).

γ_0 = interface plane ($N.m^{-1}$ ou $J.m^{-2}$).

σ = tension de surface ($N.m^{-1}$ ou $J.m^{-2}$).

δ = distance intermoléculaire (nm).

Eb ou ΔF^* = barrière énergétique (J).

K_B = constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$).

L et l = longueur et largeur de l'inclusion (μm) déduites des mesures optiques.

éq = équation

Introduction

Introduction

L'eau est la condition primordiale de la vie. Elle est déterminante et omniprésente. Le corps humain est composé à 70% d'eau pour l'adulte et 95% pour un embryon de 3 jours. L'eau couvre 70% de la planète : 97 % d'eau salée, essentiellement des océans et 3 % d'eau douce dans différents réservoirs. Elle existe même dans des environnements hyper-arides, par exemple dans les déserts ou sur la planète Mars, où les conditions de température et de sècheresse sont extrêmes. Une simple petite molécule d'eau est capable de commander les processus majeurs de transfert de masse et d'énergie à savoir le cycle de l'eau.

L'eau n'est pas seulement indispensable à la vie, c'est également un élément d'une grande valeur culturelle; elle inspire les artistes et, dans beaucoup de traditions et de religions, elle est un élément essentiel du rituel, symbole de pureté. Objet de recherches scientifiques, l'eau est une des rares substances à exister dans la nature sous les trois formes: gaz, liquide et solide.

Intéressons nous tout particulièrement à une eau liquide qui persiste dans le domaine de stabilité d'une autre phase (solide ou gaz), c'est l'eau métastable. L'état métastable a une durée de vie limitée car la phase stable finit toujours par apparaître. L'eau métastable peut exister sous différentes formes. Dans des cas plus ``simples ´´, on a l'eau surfondue et l'eau surchauffée. Dans un cas plus ``complexe´´, on peut avoir une eau doublement métastable à la fois surfondue et surchauffée, mais très peu d'études s'y sont intéressées. L'absence de connaissances précises de la topologie du diagramme de phase de l'eau à basse température et pression négative rend les interprétations spéculatives.

L'eau surfondue est une eau qui reste liquide en-dessous de sa température de solidification et à pression positive. Les observations expérimentales de cette eau sont très anciennes (Angell, 1982). Les températures limites expérimentalement atteintes sont de -92°C à 200MPa (Kanno *et al.*, 1975), de -41°C à 1 bar et de -32°C sous 1 bar (Debenedetti, 1996).

L'eau surchauffée est une eau qui reste liquide au-delà de sa température d'ébullition. Un liquide surchauffé, lorsqu'il retourne à la stabilité, relâche l'énergie accumulée par explosion de bulles, c'est la nucléation appelée aussi cavitation (Blander et Katz, 1975).

Les températures maximales de surchauffe de l'eau à 1 bar ont été obtenues expérimentalement en faisant remonter une goutte d'eau à travers une colonne d'huile de silicone, dans un gradient de température: 280°C (Apfel, 1972); 302°C (Skripov, 1980) et de 323°C (Angell, 1982) dans une expérience de chauffage pulsé à une pression atmosphérique. L'eau surchauffée peut être soumise à des pressions positives ou négatives.

L'eau tensile est un cas particulier d'eau surchauffée. Elle est obtenue lorsque l'on détend l'eau sous sa pression de vaporisation. Cette détente correspond concrètement à une dilatation moléculaire et donc un étirement de la structure intermoléculaire de l'eau. Grâce à la capacité d'auto-association des liaisons hydrogènes et à la cohésion de son arrangement moléculaire, l'eau peut supporter des tensions très importantes. L'eau peut alors être soumise à des pressions négatives. Par exemple, dans la nature, le système capillaire dans les zones non saturées est en pression négative en raison des forces qui la retiennent aux parois. Ces forces sont appelées forces d'adhésion (forces cohésives entre les molécules et la paroi) ; elles s'ajoutent aux forces de cohésion (entre les molécules au sein du liquide) pour induire une forte résistance à la traction (Imre *et al.*, 1998).

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'état surchauffé du liquide et différentes méthodes ont été utilisées, par exemple : les microgouttes d'eau (Skripov, 1974 ; Skripov, 1980), les ondes focalisées dans un petit volume d'eau (Caupin et Herbert, 2006), les inclusions fluides (Roedder, 1971; Bodnar et Sterner, 1985 ;Green *et al.*, 1990 ; Zheng *et al.*, 1991 ; Alvarenga *et al.*, 1993 ; Takahashi *et al.*, 2002 ; Shmulovich et Graham, 2004 ; Shmulovich *et al.*, 2009 ; El Mekki *et al.*, 2010). Les gammes de métastabilité (ou de surchauffe) extrêmes ainsi obtenues sont variables (allant de -16 à -140MPa) et seraient dépendantes du chemin suivi (Debenedetti,, 1996 ; Davitt *et al.*, in prep.). Cependant, les limites de surchauffe sont mal définies et font l'objet de débats et d'intenses discussions (Poole *et al.*, 1992 ; Franzese et Stanley, 2007). La tension expérimentale extrême enregistrée dans l'eau a été obtenue dans les inclusions fluides synthétiques par microthermométrie et elle est de -140MPa à 42°C (Zheng *et al.*, 1991). Mais, bien que la métastabilité dans les inclusions fluides soit facilement observable, très peu d'études ont essayé de la mesurer de manière extensive et de quantifier les paramètres pouvant la contrôler. De plus, des travaux récents ont évalué les comportements géochimiques et thermodynamiques de dissolution-précipitation de l'eau et des solutions surchauffées (Mercury et Tardy, 1997, Zilberbrand, 1999 ; Mercury et Tardy, 2001; Mercury *et al.*, 2003, 2004; Lassin *et al.*, 2005; Pettenati *et*

al., 2008). D'autres études basées sur des simulations numériques ont montré que cette eau évolue et perturbe les équilibres eau-roche-gaz à partir de -10MPa (Zilberbrand, 1999) ou de -20MPa (Lassin *et al.*, 2005). Ces valeurs de pression sont atteintes et même largement dépassées dans les inclusions fluides. Ces dernières sont déjà reconnues propices à des états fortement tensiles de l'eau.

Enfin, quelques travaux s préliminaires ont abordé la durée de vie de la métastabilité dans les inclusions fluides (Zheng *et al.*, 1991 ; Takahashi *et al.*, 2002). Takahashi et ses collaborateurs ont fait deux mesures sur deux inclusions fluides naturelles, mais avec un protocole expérimental douteux. En revanche, Zheng a réalisé une seule mesure sur une inclusion synthétique.

Il apparaît au travers de ces résultats que la métastabilité est un état complexe. De nombreuses questions restent sans réponse et des données sont encore à acquérir, notamment pour savoir qu'est ce qui contrôle le degré et la durée de vie de la surchauffe dans les inclusions fluides.

Ce travail se propose d'étudier par microthermométrie 28 échantillons synthétisés par Kiril Shmulovich dans lesquels ont été sélectionnées ~700 inclusions fluides. Deux objectifs essentiels sont visés : (i) contribuer à la mesure, extensive des niveaux de métastabilité des solutions aqueuses en inclusions, et préciser comment varie l'extension PT du domaine métastable de l'eau liquide selon la nature des solutés qu'elle contient ; (ii) mesurer la durée de vie de la métastabilité dans les inclusions fluides et l'extrapoler aux échelles environnementales (100 ans) et géologiques (un million d'années).

Ce mémoire se compose de 7 chapitres. Le chapitre I est consacré au rappel des généralités sur l'eau usuelle, les définitions et caractéristiques de l'eau métastable. Les différents débats sur les limites de surchauffe sont ensuite présentés. La cinétique en métastabilité et la Théorie Classique de la Nucléation sont détaillées. Le bilan expérimental et les applications de la métastabilité et de la nucléation clôturent ce chapitre.
Les inclusions fluides synthétiques sont décrites dans le chapitre II et les différentes techniques pour les synthétiser sont présentées.

Le chapitre III est consacrée à la calibration de la platine microthermométrique chauffante-refroidissante Linkam THMS 600. Ce chapitre est présenté sous forme d'article qui sera soumis à Economic Geology.

Le chapitre IV est dédiée aux résultats microthermométriques et à la caractérisation des inclusions fluides : étude de leur forme par traitement d'image, le calcul du volume de la cavité, les effets chimiques et l'histoire thermique de l'inclusion en fonction de la gamme de métastabilité.

Le chapitre V présente la durée de vie de la métastabilité dans les inclusions fluides. Le protocole expérimental et le calcul du temps de vie sont basés sur des méthodes statistiques qui seront précisées. Les temps de vie sont extrapolés à des échelles environnementales et géologiques. Trois 1ères parties de ce chapitre seront présentées sous forme d'articles (un publié et 2 autres qui seront soumis au Geochim. Cosmochim. Acta). Dans le 3ème article, on reprendra l'étude de la forme et de volume des inclusions en relation avec la cinétique. La dernière partie présente les temps de vie d'inclusion synthétisée par puits de corrosion, une autre naturelle provenant de la Mer Rouge Centrale et enfin quelques cas cinétiques particuliers.

Le chapitre VI concerne les implications de la métastabilité pour le milieu naturel, liées à son explosivité et aussi à ses effets chimiques. Nous verrons également une expérience de dissolution de la nahcolite dans des inclusions fluides naturelles. Nous finissons ce chapitre par les conclusions qui découlent de cette étude et évoquons les perspectives de travail qui s'en dégage.

A la fin de ce mémoire, est placé un dernier chapitre VII intitulé « *Le Nouveau Chapitre de la Thèse* ». Après avoir été sélectionnée par l'école doctorale, j'ai suivi une formation de 4 mois pendant la thèse. J'ai été encadrée par l'ABG et par un «mentor ». Le nouveau chapitre de la thèse est une valorisation des compétences. Cette formation conduit le doctorant à regarder sa thèse non plus uniquement comme un sujet scientifique mais comme une expérience personnelle et professionnelle ; comme un véritable projet dont il a dû gérer tous les tenants et aboutissants, ceci lui permettant de développer de nombreuses compétences. Le but de ce travail est de soumettre et faire valider deux projets professionnels par des entreprises. Celui-ci a fait l'objet d'une soutenance devant des spécialistes de recrutement.

Etat de l'art

Etat de l'art

I Eau : généralités

L'eau est une substance unique car elle a des anomalies bien particulières et des propriétés très complexes. La connaissance des caractéristiques et des propriétés de cette molécule est obligatoire pour comprendre les anomalies de l'eau et la physico-chimie des solutions.

I.1 Structure électronique et géométrique de la molécule

Dans une molécule H_2O, on s'attendrait à une liaison sp entre l'orbitale 1s de l'hydrogène H et une orbitale 2p de l'oxygène O. Ainsi, l'angle formé entre les deux liaisons covalentes O-H serait de 90°. Mais cette molécule originale a deux liaisons hybrides sp^3 entre O et H et son angle HOH est ~104,40° (cas de l'eau à l'état vapeur). Cette molécule est sous forme de tétraèdre plus ou moins régulier (Fig. 1) dont l'atome d'oxygène occupe presque le centre. Dans la glace (de type Ih), l'oxygène est bien centré dans le tétraèdre, l'angle HOH ~109.47° et les tétraèdres forment un réseau hexagonal en forme de chaise ou de bateau.

Les propriétés électroniques et géométriques de la molécule d'eau ont une conséquence importante pour la liaison covalente O-H. L'oxygène, qui est plus électronégatif que l'hydrogène, attire d'avantage les électrons et il se crée ainsi une dissymétrie dans la distribution des charges. *Il y a deux charges négatives provenant de deux paires d'électrons libres de l'oxygène et de deux charges positives provenant des atomes d'hydrogène,* qui en se liant à l'oxygène, lui donnent leur électron et compensent cette perte par un caractère positif de la charge. Les deux paires d'électrons non engagées complètent la structure en tétraèdre et sont responsables du comportement spécifique de l'eau.

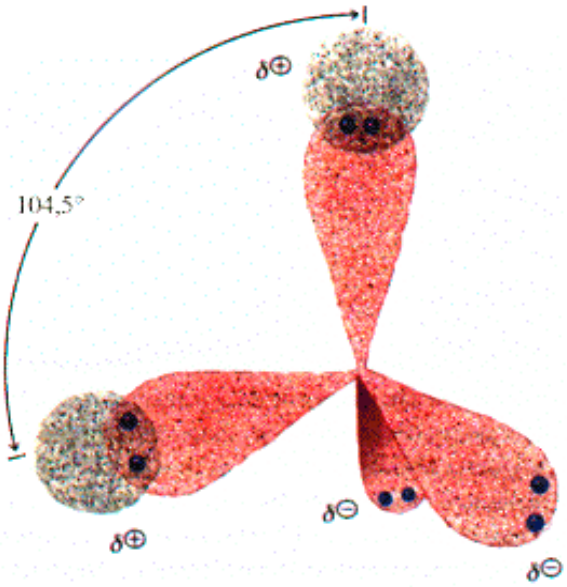


Figure 1: *Géométrie tétraédrique de la molécule d'eau à l'état vapeur.*

I.2 Liaison hydrogène, polarité et constante diélectrique de l'eau liquide

Une conséquence capitale de la polarité de la molécule d'eau est l'attraction qu'elle exerce sur les molécules d'eau avoisinantes. L'atome d'hydrogène d'une molécule subit l'attraction de l'atome d'oxygène d'une autre molécule. Il s'établit une liaison hydrogène**.** Ces liaisons hydrogènes sont de faible énergie mais elles confèrent à l'eau une pseudo-structure très souple. Elles permettent aussi d'interagir avec les espèces à déficience électronique (cations) et de former des liaisons électrostatiques avec les atomes d'hydrogène des molécules voisines. Bien qu'électriquement neutre, la molécule d'eau possède un moment dipolaire très important (1.8 Debye) permettant aux molécules d'eau de s'aligner dans un champ électrique**.** L'eau peut devenir un meilleur conducteur que n'importe quelle solution saline à température ambiante. Tout tient à la structure de la molécule d'eau. La réponse de l'eau au champ électrique est décrite par la constante diélectrique. Cette dernière est une mesure de la diminution des forces électriques qui existent entre les ions lorsqu'ils sont immergés dans le liquide, par rapport à celles qui existent entre eux lorsqu'ils sont dans le vide (Angell, 1982).

Cette constante qui évolue avec la température est une propriété physique très élevée dans le cas de l'eau.

I.3 Pouvoir solvant de l'eau

L'eau est un bon solvant vis-à-vis des composés ioniques et polaires. A haute température, une rupture dans le réseau de liaisons hydrogènes de l'eau augmente la solubilité des solutés non-polaires; *car la force des liaisons hydrogènes agit sur leur hydrophobicité* (Coym et Dorsey, 2004). Sur les continents de la planète, l'eau altère les roches et se charge en sels minéraux solubles, qui se retrouvent dans les lacs et les océans. Ce phénomène de dissolution résulte de deux effets associés : une forte constante diélectrique et l'hydratation appelée aussi solvatation. La forte constante diélectrique du solvant limite les forces d'attraction, empêchant ainsi l'élaboration de liaisons ioniques. L'hydratation est une interaction électrostatique (Van der Waals) entre le solvant et le soluté dissous. La molécule d'eau s'oriente, sous l'effet de sa charge, autour des ions formant des sphères d'hydratation.

I.4 Propriétés physiques originales de l'eau

L'eau a des températures de fusion, d'ébullition et critique anormalement élevées. Lorsqu'un cristal de glace approche de sa température de fusion, l'arrangement et l'orientation moléculaire changent. La rigidité est remplacée par la fluidité et la périodicité cristalline laisse la place à l'homogénéité spatiale. La densité en ce point augmente de 9% (Stillinger, 1980). La densité varie d'une manière différente *entre 0 et 4°C et de 4°C aux températures supérieures*, avec un maximum de densité à 4°C qui est l'anomalie la plus célèbre de l'eau (Fig. 2). Dans un liquide normal, on observe une diminution des fonctions de transfert (par exemple la compressibilité isotherme K_T, la capacité calorifique isobare C_p ou la dilatation thermique α_p) avec la diminution de la température dans la fluctuation des quantités comme le volume ou l'entropie. Contrairement aux liquides normaux, les fonctions de transfert de l'eau augmentent quand la température diminue en-dessous d'une valeur, qui dépend de la quantité considérée. On a une augmentation de K_T au dessous de 46°C, de C_P au dessous de 35°C (Poole *et al.*, 1992 ; Debenedetti, 1996). La capacité calorifique de l'eau est exceptionnellement élevée : une petite augmentation de température provoque une forte

augmentation de sa capacité d'absorber la chaleur. La valeur de $|\alpha_p|$ augmente en dessous de 4°C. En dessous de cette température, le volume molaire de l'eau augmente ce qui explique par exemple qu'un iceberg flotte sur l'eau. A une température ~ - 45 °C, α_p diverge à l'infini, ce qui témoigne d'une sorte de comportement critique (Franzese et Stanley, 2007). Ces propriétés physiques extraordinaires ont permis à l'eau d'exister dans des formes particulières différentes de l'eau usuelle.

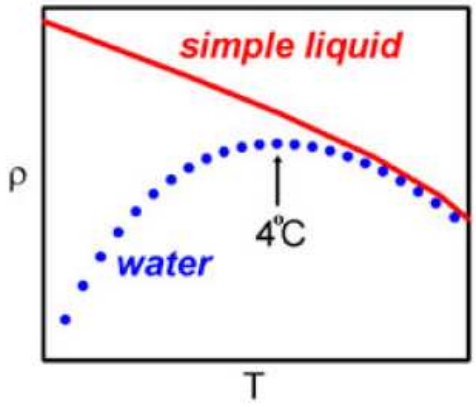


Figure 2 : Evolution de la densité dans le cas d'un liquide simple et de l'eau (Debenedetti, 1986).

I.5 Eau confinée

L'eau capillaire est un exemple d'eau volumique. Cette capillarité de l'eau se met en place du fait de sa grande tension superficielle (expliquée plus loin) et des forces d'adhésion liquide-solide. Cette eau se maintient dans les pores malgré les effets de la gravité. L'eau capillaire est représentée schématiquement dans un pore de forme tubulaire de petite taille, dont les parois sont recouvertes d'un film d'adsorption. La loi de Laplace permet de relier la géométrie du pore à la pression capillaire s'exerçant sur la phase liquide et à la tension superficielle du liquide qui exprime les forces de cohésion (Pettinati, 2006). La pression interne du liquide étant proportionnelle à la taille du pore, plus ce dernier est petit, plus la pression est importante (et négative), d'après la loi de Young-Laplace (éq. 1)

$$\Delta P = P_e - P_a = \frac{2\gamma}{r} \qquad (1)$$

P_a est la pression d'eau atmosphérique (0.1MPa) ; P_e est la pression interne de l'eau ; r est le rayon de courbure du ménisque eau-air. Dans ce cas, on a considéré un ménisque hémisphérique dans lequel les deux rayons de courbure sont égaux ; γ est la tension de surface entre l'eau capillaire et la vapeur d'eau dans l'air.

L'eau capillaire est une eau éternellement stable (déponente des conditions d'humidité) et sa pression interne est négative (Mercury et Tardy, 1997). L'eau métastable est aussi une eau volumique mais dont la durée de vie est finie.

I.6 Diagramme de phase

I.6.1 Courbes d'équilibres et points particuliers

Dans le diagramme de phase d'un corps pur, il y a trois phases connues : solide, liquide et gaz. Quand une seule phase est présente, l'équilibre interne est divariant. L'équilibre devient univariant quand deux phases coexistent. Dans le cas de l'eau, les conditions de fusion de la glace sont représentées dans le plan pression-température (P-T) ou le plan pression volume P-V par une courbe (Fig. 3). De la même manière, on représente les courbes de sublimation (équilibre solide-vapeur) et de vaporisation (aussi appelée courbe binodale : équilibre liquide-vapeur). Ces courbes d'équilibre sont univariantes et délimitent les domaines de stabilité des trois phases (Richet, 2000). La courbe d'équilibre liquide-glace a une pente négative, due à l'augmentation de volume (densité de la glace< densité du liquide). Les pentes des deux autres courbes sont positives. En tous points des courbes d'équilibre, l'enthalpie libre de l'équilibre est nulle. Lorsque les trois courbes se coupent, les trois phases coexistent et le système devient invariant. Le point où les trois courbes se croisent est appelé point triple. Dans le cas de l'eau pure, ce point est à 273.16K et 6.1173×10^{-3} bar. La courbe de vaporisation (binodale) est particulière car contrairement aux autres courbes, elle termine par un point, c'est le point critique. Ce point singulier unit la courbe binodale à la courbe spinodale (Skripov, 1974) (nous verrons la courbe spinodale dans le §II.3). La courbe binodale a une pression proche de zéro qui augmente lorsqu'on approche le point critique : la pression atteint 1 bar à 100°C. Sur un plan P-V, l'isotherme qui admet une tangente

horizontale et un point d'inflexion définit la température critique (Fig. 4). Mathématiquement, le point critique est donc caractérisé par les équations (2et 3):

$$(\partial P/\partial V)_T = 0\,,(\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0 \qquad (2)$$

$$(\partial T/\partial S)_P = 0\,,\ (\partial^2 T/\partial S^2)_P = 0 \qquad (3)$$

S est l'entropie. Le point critique de l'eau est localisé à Tc=674 K, Pc= 2. 108 Pa (21 MPa, 210.8 bar) et ρ_c=0,322g.cm^{-3}. Au voisinage de ce point, les conditions P-T sont suffisamment élevées pour que l'on ne puisse pas distinguer les deux phases liquide et vapeur, qui sont intimement mélangés. En ce point, l'interface entre les 2 phases s'estompe, on observe l'opalescence critique qui correspond à la diffusion de la lumière par des fluctuations de densité. L'indice de réfraction est en général proportionnel à la densité, et des fluctuations de densité sur une échelle de distance correspondent aux longueurs d'onde de la lumière visible. Ces fluctuations engendrent la diffusion de la lumière visible incidente sur l'eau critique.

Au-delà du point critique, s'ouvre le domaine supercritique (ou hypercritique) (Fig. 3 à gauche). Dans cette zone et près du point critique, les fluctuations importantes de densité sont rapides et les deux phases liquide et vapeur sont mélangées. D'autres propriétés physiques, telles que la viscosité et la diffusivité, sont intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz. Dans les laboratoires de chimie, l'eau supercritique est largement utilisée pour synthétiser ou dégrader une substance.

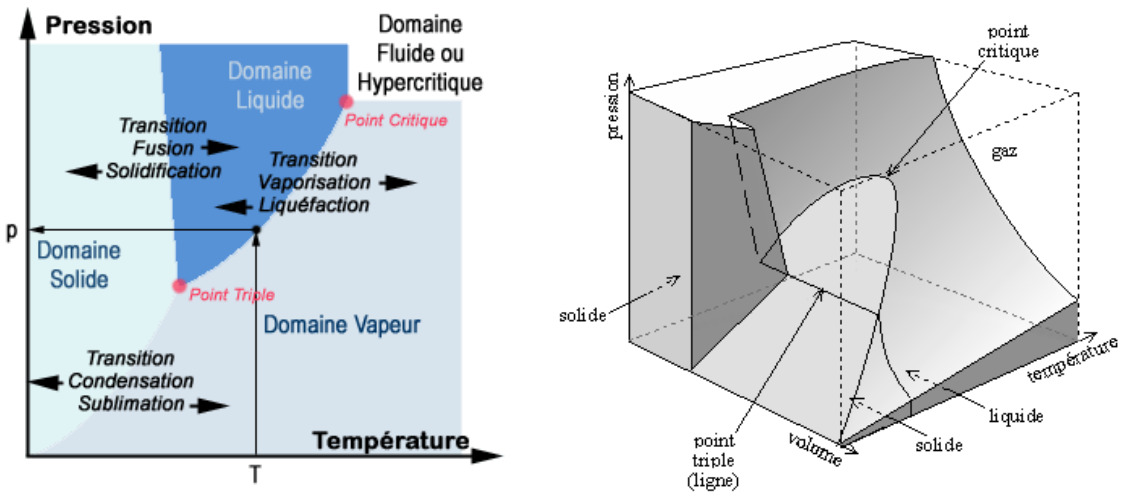


Figure 3 : Diagrammes de phase (P-T) à gauche et en trois dimension (P-V-T) à droite d'une substance pure.
http://www.futura-sciences.com/uploads/tx_oxcsfutura/img/diag_phase_eau.gif

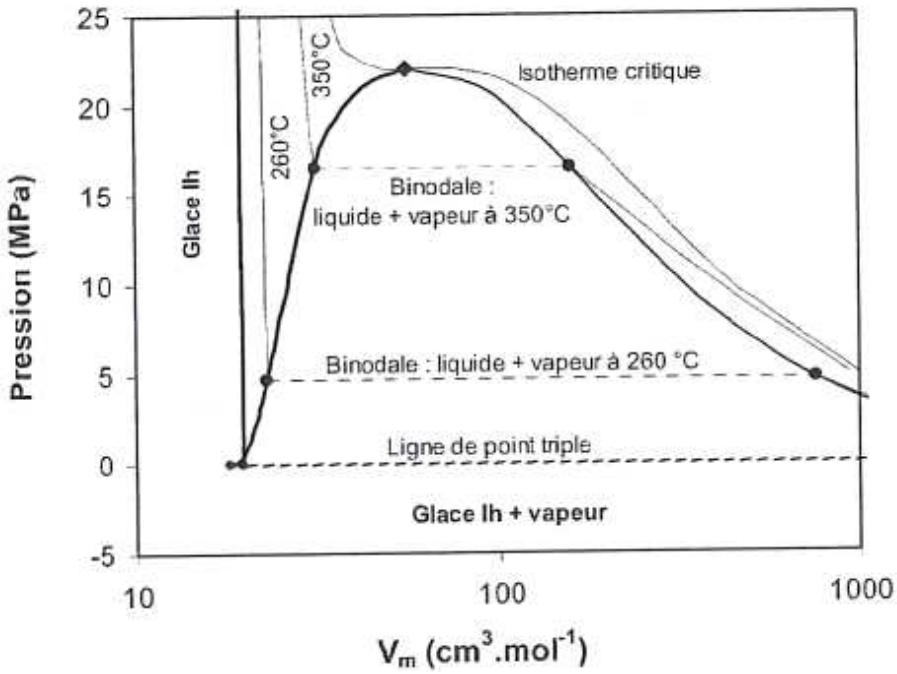


Figure 4 : Diagrammes de phase (P-V) de l'eau liquide (IAPWS-1995 ; Wagner et Pruss, 2002).

I.6.2 Transitions de phase de 1er et 2ème ordre

Les transitions de phases de 1er ordre sont celles qui impliquent une valeur finie de la chaleur latente. En tout point de la courbe d'équilibre P-T, les 2 phases coexistent, séparées par une interface. Ces transitions se produisent à P et T constantes et les potentiels chimiques des 2 phases sont égaux. Au point PT de la transition, il y a une discontinuité de l'enthalpie et de l'entropie des 2 phases, lesquelles gardent une valeur finie. Les plus connues de ces transitions sont : la fusion, la cristallisation, la vaporisation, la condensation et la sublimation. Ces transitions peuvent êtres induites par un changement de P et/ou de T recoupant une courbe d'équilibre. Elles peuvent aussi se produire par la fluctuation de variables telles que la densité à P et T constantes.

Plusieurs transformations se produisent sans que les deux phases en question ne coexistent et elles ne sont pas délimitées par une interface. Il n'existe alors qu'un point où le passage d'une phase à une autre s'effectue d'une manière continue. Ce sont les transitions de 2ème ordre qui, à la température et à la pression de la transition, sont caractérisées principalement par (i) la divergence des fonctions de transfert et (ii) par l'homogénéisation de deux phases même si

initialement leurs compositions chimiques sont différentes. Les variations des fonctions de transfert se produisent non seulement au point critique mais aussi en son voisinage. La transition liquide-vapeur critique d'un fluide pur près du point critique est une transition de $2^{ème}$ ordre.

I.7 Stabilité, métastabilité, instabilité, neutralité

Il existe une représentation classique des équilibres mécaniques (Fig. 5) permettant de distinguer les notions de stabilité, de métastabilité, d'instabilité et de l'état neutre appliquées à une phase. Une phase stable (à l'équilibre) se distingue parce qu'elle a une plus faible énergie interne que tous les autres états (éq. 4) :

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \qquad (4)$$

S (l'entropie) et V (le volume) sont des variables indépendantes pour décrire l'état du système. μ_i étant le potentiel chimique.

On peut aussi passer d'un état métastable à un état stable en franchissant une barrière d'énergie et on passe obligatoirement par un état instable. La moindre fluctuation d'une fonction d'état permet de basculer, dans un sens ou dans un autre, d'un état instable vers un autre stable ou métastable Enfin, l'état d'équilibre neutre reste insensible à toutes sortes de fluctuations de fonctions d'état.

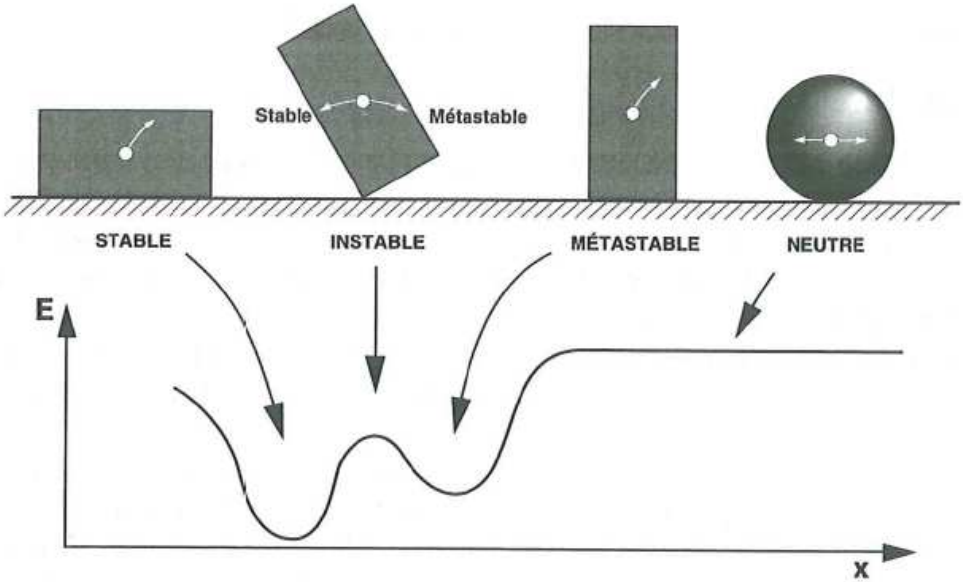


Figure 5 : exemples d'équilibres mécaniques stable, métastable, instable et neutre. Les flèches blanches indiquent comment l'énergie change lorsqu'on fait varier la coordonnée x (Richet, 2000).

II La métastabilité

II.1 Définition

La métastabilité est la persistance d'une phase dans le domaine de stabilité d'une autre phase. Lorsque l'on chauffe un liquide jusqu'à dépasser sa température d'ébullition (par exemple l'eau chauffée au-delà de 100°C sous1 atmosphère) l'apparition de bulles de vapeur, pourtant plus stable, n'est pas immédiate. Ainsi, le liquide peut persister au-delà de cette température, il se trouve alors dans un état surchauffé (Fig. 6a). De même la vapeur sursaturée se maintient dans le domaine de stabilité de liquide. Les isothermes d'un fluide de Van der Waals (les lignes rouges dans la Fig. 6b) présentent deux points à tangente horizontale qui vont définir la courbe spinodale (voir §II-3). La ligne bleu discontinue marque un domaine d'instabilité mécanique (car il est impossible d'augmenter le volume et la pression de liquide en même temps).

Au point critique, la courbe spinodale présente une tangente horizontale qui est tangente à l'isotherme critique. Le domaine métastable dans le plan PV ou PT est le champ compris entre les courbes binodal et spinodale (Fig. 6). On voit que ce domaine s'estompe au point critique et au-delà, le liquide devient instable. La métastabilité est donc obtenue en franchisant la

courbe d'équilibre (Skripov, 1974). Il existe entre autres trois chemins PT possibles pour avoir la métastabilité (Fig. 7) : soit par chauffage isobare (à pression constante), soit par une décompression isotherme, soit en faisant varier P et T à volume constant (isochore). Dans la suite de ce travail, on privilégiera les trajets isochores.

Un état métastable est un état thermodynamique intrinsèquement stable pendant un temps fini d'existence. Les fluctuations thermiques et les agitations moléculaires spontanées peuvent à tout instant faire revenir le système à son état d'équilibre (Debenedetti, 1996). Gibbs a expliqué en détail l'origine de l'existence des états métastables. Elle est spécifique des transitions de phase de 1er ordre (Münster et Rotsch, 2000) et liée au coût énergétique nécessaire pour qu'apparaisse la nouvelle phase.

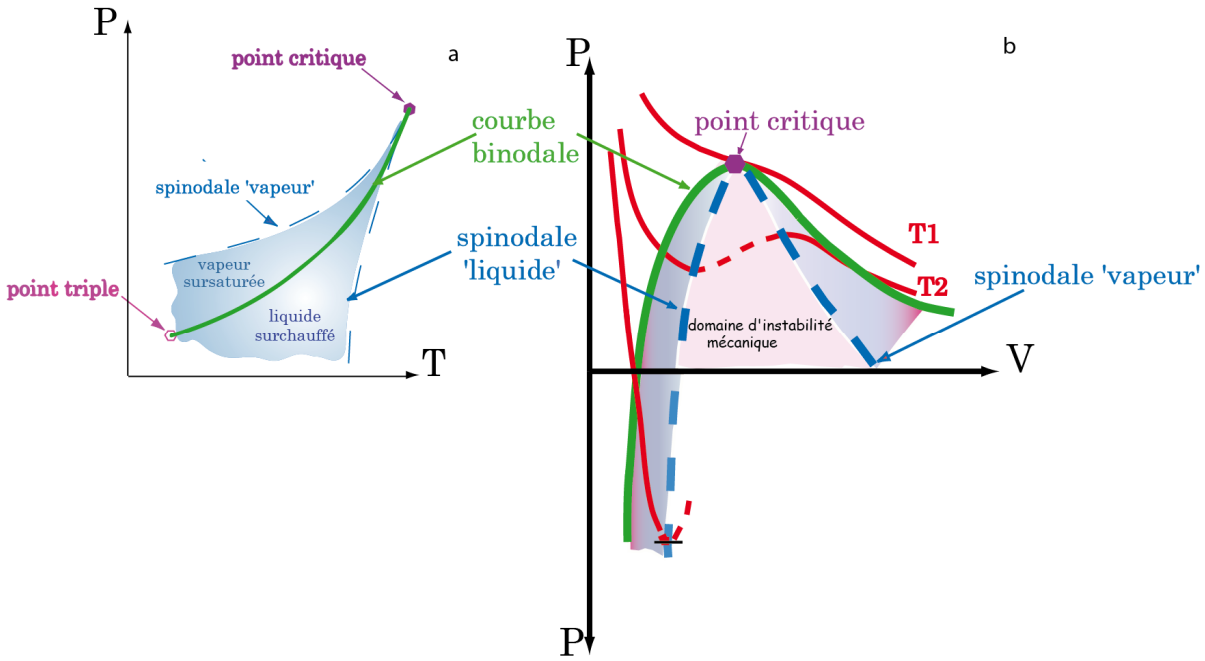


Figure 6 : Phases stables et métastables dans un diagramme (a) P-T ; (b) P-V par la construction de Maxwell

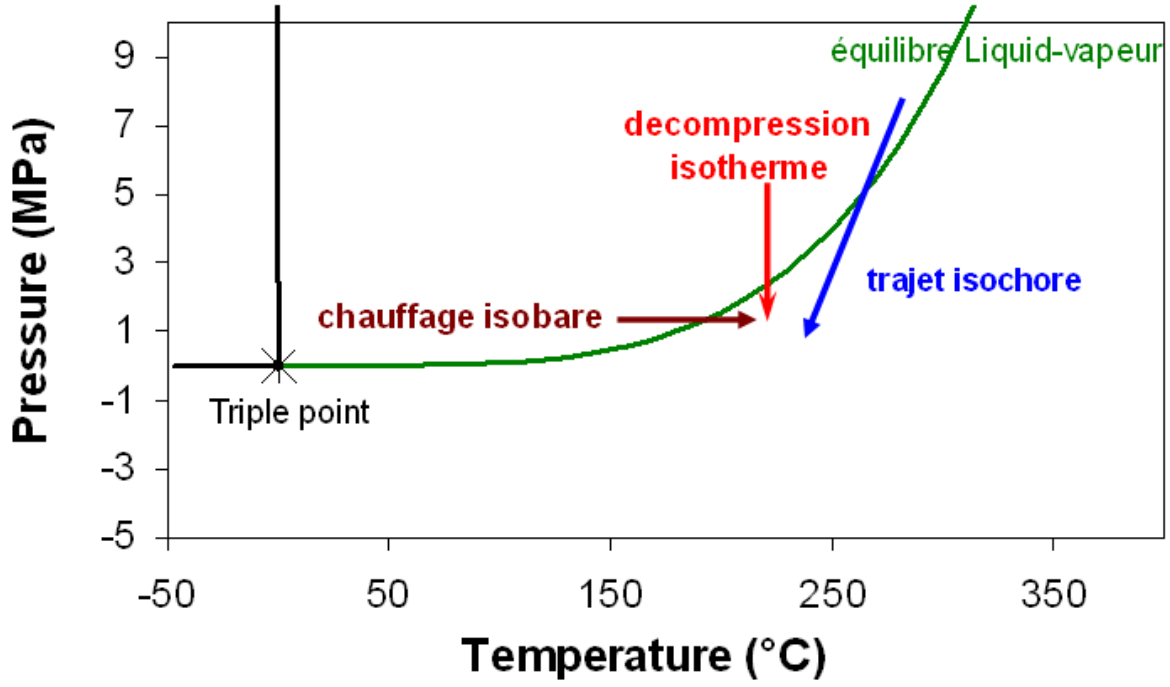


Figure 7 : Trois méthodes expérimentales permettant d'avoir l'état métastable.

Le système doit franchir une barrière d'énergie E_b, dont l'origine est liée à l'existence d'une interface ayant une tension de surface non nulle γ (on verra la définition et le calcul de E_b et de γ dans § IV.1).

L'apparition de la phase stable est appelée nucléation. Lorsque l'on fait nucléer de la vapeur à partir de la phase liquide, on parle alors de cavitation (Zheng *et al.*, 1991) . On distingue deux types de nucléation ou nucléation : la nucléation hétérogène et la nucléation homogène.

➢ Dans la nucléation hétérogène, ce sont des impuretés, des structures internes et des anomalies de surfaces qui vont augmenter brutalement et rapidement les fluctuations de la densité et provoquer la nucléation. D'un autre côté, toute impureté ou irrégularité de paroi ne provoque pas la nucléation. Lorsque la phase existante est suffisamment grande, sa propre structure peut favoriser la nucléation. Par exemple, la structure de la glace pourrait être considérée comme un réseau de polymères avec des trous qui favoriseraient la cristallisation (Schmelzer, 2002).

➢ Dans la nucléation homogène, la nucléation ne dépend que des fluctuations thermiques. C'est avec ce type de nucléation, que l'on obtient la stabilité ou la cohésion intrinsèque du liquide (Caupin et Balibar, 2001). K_B T

II.2 Spinodales : définitions, calculs et formes

La courbe spinodale sépare le domaine de métastabilité du fluide $[(\partial P/\partial V)_T \prec 0]$ du domaine d'instabilité $[(\partial P/\partial V)_T \succ 0]$ (Eberhart et Schnyders, 1973 ; Skripov, 1974 ; Eberhart *et al.*, 1974 ; Eberhart, 1976 ; Cole, 1976 ; Tomoyuki and Matsumoto, 1998). La forme de la spinodale fait encore débat. Dans la suite, on définira les différents types de spinodale et nous verrons les scénarii sur sa forme.

II.2.1 Spinodale : notion d'équilibre thermodynamique

Il existe deux frontières marquant la limite thermodynamique de surchauffe (Fig. 8) : la courbe spinodale GL limitant le champ du liquide surchauffé, et la spinodale LG limitant le champ de la vapeur surchauffée. Ces deux courbes se réunissent au point critique et sont définies par les équations 1, 2 et 3. En effet, au voisinage de ce point, l'interface liquide-vapeur disparait (Cahn et Hilliard, 1957) et toute métastabilité devient impossible. Comme autour du point critique, les fonctions de transfert divergent vers l'infini au voisinage de la spinodale (ligne du point critique) (éq : 5, 6 et 7) :

$$K_T = -\frac{(\delta V/\delta P)_T}{V} \to \infty \qquad (5)$$

$$\alpha_P = \frac{(\delta V/\delta T)_P}{V} = \frac{(dV/dT)}{V} + \left(\frac{dP}{dT}\right)_{K_T} \to -\infty \qquad (6)$$

$$C_P = T\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_P = T\left(\frac{dS}{dT}\right) + TV\left(\frac{dP}{dT}\right)^2_{K_T} \to \infty \qquad (7)$$

Lorsque l'on s'approche de la spinodale, les fluctuations augmentent d'une manière anormale et la moindre fluctuation se trouve alors amplifiée (Skripov, 1974).

II.2.1.a La spinodale GL

Elle correspond à la limite de sursaturation, au-delà de laquelle le gaz devient obligatoirement liquide. La pression d'une vapeur surchauffée est forcément positive. En effet, l'organisation moléculaire et la dominance des forces de répulsion ne permettent pas de dilater un gaz (voir Imre *et al.*, 1998).

II.2.1.b La spinodale LG

Cette spinodale part du point critique et plonge dans le domaine des pressions négatives. Elle limite le domaine de persistance du liquide dans le champ de stabilité de la vapeur et au-delà. Plus un liquide devient tensile (donc pression négative importante), plus la barrière d'énergie E_b liée à la création de l'interface liquide-vapeur diminue. Cependant il existe une limite d'instabilité qui enveloppe les isochores, c'est la spinodale LG thermodynamique (Fig. 8). Le long de cette courbe, E_b s'annule et la nucléation ne peut pas être empêchée. Le liquide et le gaz forment alors un réseau connecté correspondant à la relaxation d'un liquide instable, c'est la décomposition spinodale (Debenedetti, 1996).

II.2.1.c Spinodale cinétique

La spinodale thermodynamique est une limite de stabilité thermodynamique inaccessible expérimentalement à cause de la nucléation hétérogène. La nucléation est provoquée dès qu'E_b est de même ordre que l'agitation thermique K_B T. L'égalité d'E_b et K_T est obtenue avant d'atteindre la spinodale thermodynamique (Blander et Katz, 1976). Une nouvelle limite appelée spinodale cinétique est alors calculée (Kiselev et Ely, 2001). Elle correspond à la limite maximale de nucléation, au-delà de laquelle E_b devient plus grande que K_B T (Shmulovich *et al.*, 2009). Le calcul de la spinodale cinétique n'est pas très convaincant, et on peut simplement tracer une ligne de nucléation aux pressions négatives maximales (Frédéric Caupin : communication personnelle).

II.2.2 Calcul de la spinodale : équations d'états

Les pressions négatives de la spinodale peuvent être calculées à partir d'une équation d'état (EOS) permettant de calculer le comportement (P, V, T) des phases. Les EOS sont ajustées sur des mesures expérimentales réalisées à pressions positives et supposées extrapolables aux pressions négatives. Les prédictions des EOS en dehors de leur domaine de validité doivent toujours être étayées par des mesures expérimentales. L'EOS de Van der Waals (1873) modifiée par Berthelot, reste une référence pour représenter le domaine de métastabilité du liquide et du gaz et pour prédire les limites de surchauffe des fluides avec une précision raisonnable **(**Temperley, 1947; Eberhart, 1976; Blander et Batz, 1975**).** Van der Waals a utilisé seulement 2 paramètres ajustables a et b, où a représenté les forces moléculaires attractives et b le volume incompressible occupé par la molécule du gaz, qui sont, de plus, physiquement significatives. Mais plus le nombre des variables d'états considérées dans l'équation est grand, plus l'EOS devient numériquement évoluée, plus les significations physiques sont réduites. Il existe plusieurs EOS pour différents systèmes chimiques. Par exemple pour l'eau pure l'équation la plus utilisée est celle de Wagner et Pruss (2002). Cette équation est la référence internationale élaborée par l'IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam), aussi appelée de façon abrégée 'IAPWS-95'. Cette équation contient un très grand nombre de paramètres d'état mais Wagner et Pruss (2002) ont montré que leur EOS reproduit correctement les données expérimentales disponibles sur l'eau. Cette EOS a été validée et discutée par plusieurs auteurs (Span et Wagner, 1993; Mercury *et al.*, 2003; Shmuloich *et al.*, 2009). Dans ce travail, pour l'eau pure, on utilisera l'EOS de Wagner et Pruss.

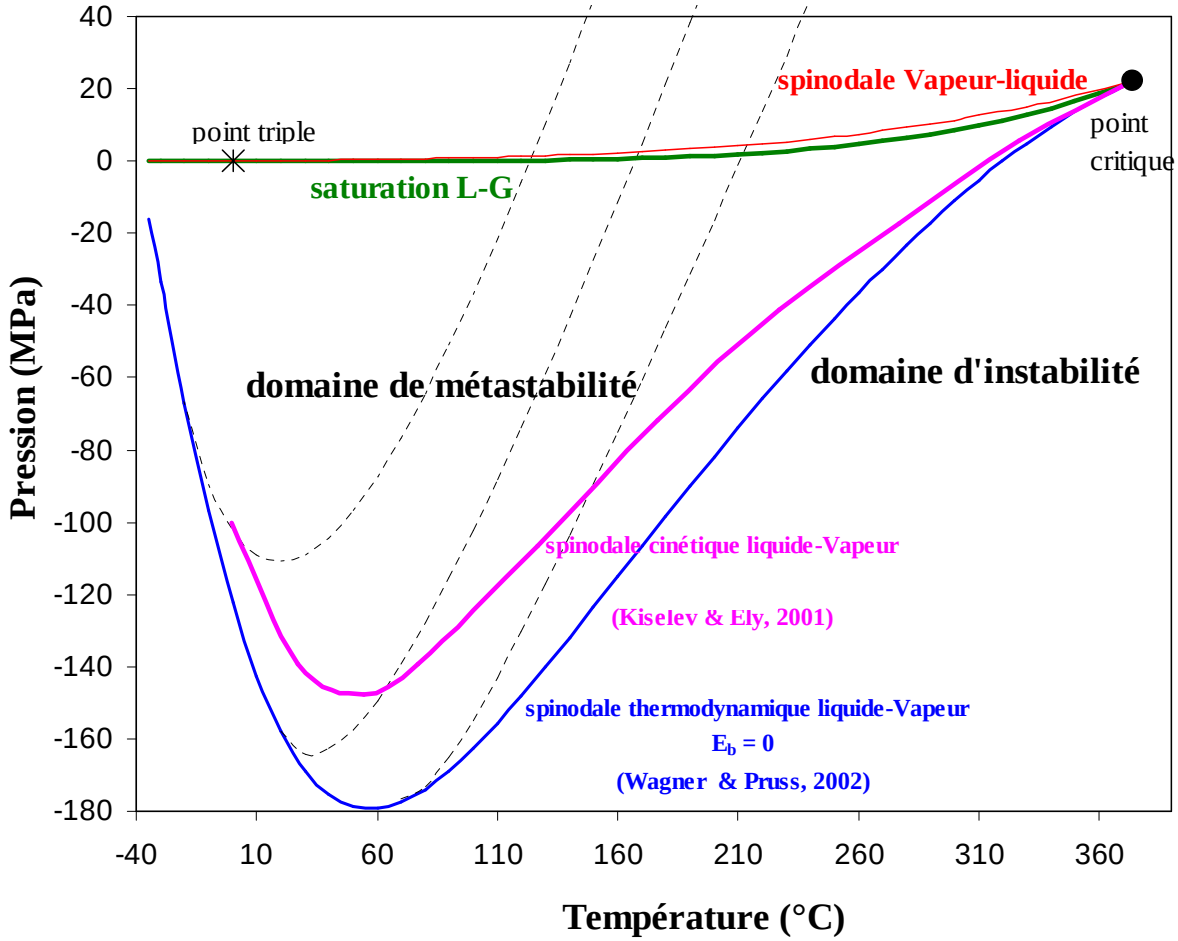


Figure 8 : Diagramme de phase PT avec les spinodales : thermodynamique en bleu et cinétique en rose. Les lignes discontinues sont des isochores.

II.2.3 Scénarii possibles sur la forme de la spinodale

Un sujet toujours d'actualité porte sur la forme de la spinodale thermodynamique. Il existe trois scénarii différents basés sur des modèles théoriques, des données expérimentales et des simulations numériques.

Modèle de la spinodale ré-entrante, proposé par Speedy (1982) (Fig 9.a). Ce modèle s'est basé sur la divergence des fonctions de transfert dans le domaine de surfusion en prenant en considération la surfusion maximale mesurée de -41°C à 1 bar. Cet auteur a proposé un changement de pente de la spinodale liquide à son intersection avec la ligne maximale de densité (TMD) (Speedy, 1982 ; Debenedetti et D'Antonio, 1986a). La spinodale remonte du domaine des P<0 et atteint la température de - 45°C à 1 bar (très proche donc de la valeur maximale mesurée en surfusion). Ce modèle a été soutenu par l'extrapolation de l'EOS

IAPWS-95 de l'eau. Les isochores dans le plan PT, calculées à partir de l'EOS de l'eau changent aussi de pente à la TMD et remontent vers les pressions positives. Le modèle de Speedy n'a pas été soutenu par Taborek (1985). Celui-ci a utilisé la méthode calorimétrique pour observer et mesurer les taux de nucléation de la glace dans de H_2O et de D_2O en surfusion. Taborek a des mesures qui vont jusqu'-36°C sans observer de comportement singulier vers l'infini. En fait, Taborek n'atteint pas l'éventuelle spinodale, le système pouvant passer des barrières d'énergie non nulles. De même les mesures thermodynamiques (c_p, α,…) sur l'eau surfondue montrent des variations rapides dont l'extrapolation semble indiquer une divergence.

Un deuxième modèle est celui de la percolation. Ce modèle considère l'eau surfondue comme un gel structuré par des liaisons hydrogènes. Des mesures par diffusion Raman ont montré que le nombre des liaisons hydrogènes « *intactes* » décroit quand la température augmente (Teixeira, 1999). Ce modèle considère de fortes augmentations des fonctions de transfert mais pas une divergence vers l'infini. Ce modèle propose alors une spinodale qui continue dans les pressions négatives et ne change de pente que si celle de TMD change aussi (Teixeira, 1999).

Un troisième modèle a été proposé par Poole et al. (1992). Ces auteurs ont proposé des calculs de dynamique moléculaire en utilisant un potentiel intermoléculaire de l'eau surfondue. Ils ont distingué deux types du liquides de haute (HDL) et basse (LDL) densité, responsables des anomalies de l'eau. Ces deux types des liquides sont séparés par un point critique dans le domaine des pressions positives (seuls Brovchenko et al trouvaient des pressions positives mais c'est encore débattu). D'après les travaux de Poole et al. (1992) la spinodale s'enfonce continuement dans le champ des pressions négatives et la TMD change de pente (Fig. 9.b). Ce modèle a été soutenu par Yamada et al. (2002) qui ont fait des simulations numériques basées sur la dynamique moléculaire. En fait toutes les simulations de dynamique moléculaires trouvent ce point critique liquide-liquide.

Dans ce travail, on se réfèrera au modèle de spinodale ré-entrante de Speedy (1982), qui a l'avantage d'être en accord avec les prédictions de l'EOS de Wagner et Pruss (2002).

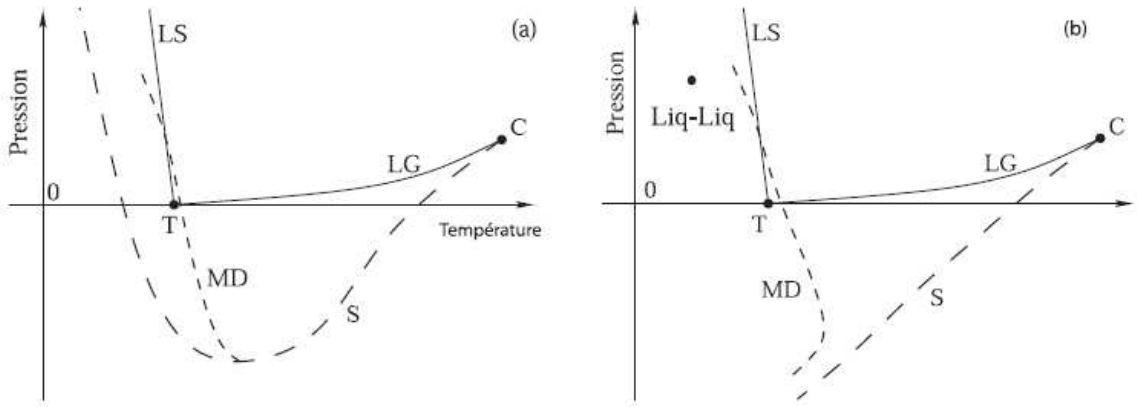


Figure 9 : Les deux formes différentes de spinodale proposées par les différents modèles : (a) ré-entrante : la spinodale remonte aux pressions positives, (b) la spinodale continue dans les pressions négatives (Herbert, 2006).

III La métastabilité : une affaire cinétique

La métastabilité est la capacité d'un état à être stable cinétiquement. La stabilité vient de la théorie cinétique des gaz, qui explique le comportement macroscopique d'un gaz à partir des mouvements des molécules. Cette théorie permet de donner une interprétation microscopique aux notions de température (l'agitation moléculaire et donc l'énergie cinétique) et de pression (des chocs moléculaires contre la paroi). Mais un système métastable n'est pas stable thermodynamiquement. Le retour à l'équilibre exige que le système franchisse une barrière d'énergie appelée énergie d'activation (notée E_b) liée à l'apparition d'une interface. Cette dernière est une barrière d'énergie nécessaire au démarrage d'un processus chimique (rompre les liaisons existantes et en former de nouvelles). Pour former une nouvelle phase vapeur, il faut d'abord avoir deux molécules, ayant l'énergie nécessaire et la bonne orientation au moment de l'impact pour se heurter avec un élan suffisant. La collision des molécules constitue un des fondements théorique de la cinétique chimique. Ce choc moléculaire exige d'abord le contact entre les nuages électroniques des molécules et favorise ensuite la dominance des forces d'attraction par rapport aux forces de répulsion entre les molécules. La variation de la vitesse d'une réaction en fonction de la température peut être décrite par la loi d'Arrhenius, qui est compatible avec la théorie des collisions et avec l'effet stérique (chaque atome occupe un espace et le rapprochement entre ceux-ci coûte de l'énergie). Elle s'exprime ainsi :

$\frac{dLnK}{dT} = \frac{E_b}{RT^2}$ avec K, le coefficient de vitesse, T, la température en Kelvin, R, la constante de gaz parfait égale à 8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ et E_b l'énergie d'activation (barrière d'énergie) donnée en $J.mol^{-1}$. Sur un intervalle de température limité, on peut supposer que E_b est indépendante de la température et on peut alors intégrer la loi d'Arrhenius en : $K = Z\rho.\exp(-\frac{E_b}{RT})$ où Z, la fréquence de collision et ρ le facteur stérique. Ces deux paramètres constituent le facteur pré-exponentiel. Cette loi montre que la valeur d'E_b a une importance prépondérante sur la vitesse des réactions. Ainsi, pour apprécier la cinétique dans les systèmes métastables, il est nécessaire de connaître la valeur d'E_b. Pour ce faire, on a peut utiliser de la Théorie Classique de la Nucléation homogène.

IV La théorie classique de la nucléation homogène (CNT)

On peut considérer que c'est Gibbs qui a jeté les bases de cette théorie (1876-1878). Ce sont ensuite Becker, Döring, Farkas, Volmer, Zeldovich et d'autres qui, à partir des années 1920, lui ont donné la forme aujourd'hui connue sous le nom de Théorie Classique de la Nucléation (Mc Donald, 1962 et 1963 ; Abraham, 1974). La CNT propose un formalisme pour calculer la loi cinétique de la nucléation. Elle est basée sur la loi d'Arrhenius, c'est-à dire qu'elle prend en compte la température comme seul facteur contrôlant la vitesse de nucléation. Un préalable au calcul du taux de nucléation est l'évaluation de la barrière d'énergie qui la contrôle. Dans la CNT, on fait l'hypothèse que l'interface liquide-vapeur n'est pas une zone de transition progressive où on passe de la densité du liquide à celle du gaz. Elle est considérée comme une frontière brutale où la densité du fluide passe du liquide au gaz. Le coût associé à la création de l'interface est alors décrit par la tension de surface σ. On considère que le nucléus a une structure homogène et que la tension interfaciale liquide-vapeur (voir §I.4.1) est égale à sa valeur macroscopique. Cette dernière hypothèse est appelée approximation de la capillarité ou de paroi mince, notée TWA. Un 2ème volet de la CNT permet de calculer sur des bases statistiques la durée de vie de l'état métastable.

IV.1 Calcul de la barrière d'énergie liée à la nucléation de vapeur.

La CNT considère que la variation d'énergie libre E_b liée à la formation de petits clusters de phase vapeur dans un liquide métastable est proportionnelle à la somme des forces de volume et de surface de l'ensemble des clusters (Oxtoby et Kashchiev, 1994). Un cluster est un ensemble de monomères qui se heurtent. L'étude moderne de la nucléation a été dominée par l'approximation de paroi mince TWA (Abraham, 1974). Dans l'hypothèse de la TWA, on considére l'interface liquide-gaz comme une marche de densité (Herbert, 2006).

IV.1.1 Tension de surface

IV.1.1.a Définition

Les forces d'attraction qui s'exercent entre les molécules à la surface d'un liquide sont supérieures à celles s'exerçant au sein du liquide, du fait du moins grand nombre de molécules voisines. La tension de surface, notée σ, est définie comme la force qu'il faut appliquer le long d'une ligne perpendiculaire à la surface d'un liquide en équilibre pour provoquer l'extension de cette surface. Elle décrit le coût associé à la création de l'interface et elle est mesurée en newton par mètre (Nm^{-1}). L'existence d'une interface physique induit l'existence d'une énergie de surface, notée γ, exprimée alors en joules par mètre carré ($J.m^{-2}$). Lorsque l'on traite d'interface entre 2 fluides, γ et σ sont équivalents numériquement. D'un point de vue physico-chimique, la tension de surface est proportionnelle à la force de cohésion intermoléculaire du liquide (forces de Van der Waals et forces électrostatiques).

IV.1.1.b Calcul de la tension de surface

La formule recommandée par l'Association Internationale pour les Propriétés de l'eau (IAPWS, 1994) dans l'évaluation de la tension de surface pour une interface plane γ_0 en fonction de la température est (éq : 8) :

$$\gamma_T = B_0 t^{\mu}.(1+bt) \qquad (8)$$

B_0, b et μ sont des constantes : $B_0 = 235.8 mN.m^{-1}$, b = -0.625, μ = 1.256 ; t est la température réduite =1-T/T_C : T est la température en Kelvin, T_c la température critique (= 647.096K).

La correction de courbure permet de calculer la tension de surface pour une interface courbe, notée γ. Tolman (1949b) a proposé une correction (éq :9) (correction débattue) en se basant sur la thermodynamique de la capillarité de Gibbs. Il a montré que la tension de surface diminue avec le rayon de courbure r (éq : 1).

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{1}{1 + 2\delta / r} \tag{9}$$

où δ est l'épaisseur de la région interfaciale, considérée comme constante et égale à 1 nm.

Melrose (1968) a montré que la tension de surface n'est appréciable que si le rayon de courbure est de dimension moléculaire. Il a donc calculé une autre équation (éq : 10), avec un paramètre δ compris entre 0.2 et 0.4 nm, de l'ordre des distances intermoléculaires dans le liquide. Les deux équations proposées donnent des résultats comparables, montrant en particulier que γ augmente quand la pression diminue (voir Mercury et Tardy, 2001).

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 - \frac{\delta}{r} \tag{10}$$

Kiselev et Ely (2001) ont montré que, si l'on calcule la spinodale LG de l'eau avec l'EOS IAPWS-95, il faut prendre la valeur δ = -0.1 nm pour rendre compte des données expérimentales sur les limites de l'eau tensile.

IV.2 Travail minimal de nucléation d'une bulle

Cette partie est inspirée principalement du livre de Debenedetti (1996) et de la thèse de Mourtada-Bonnefoi (1998).

De façon générale, ¨ l'énergie d'activation ¨ d'une réaction chimique sans formation de composé intermédiaire correspond à la hauteur de la ¨barrière énergétique¨ entre l'état initial (les réactifs) et l'état final (les produits). Dans le cas de la nucléation d'une bulle au sein d'un liquide, la barrière d'énergie qui contrôle la vitesse de la réaction est le coût énergétique minimal de la nucléation réversible d'une bulle de vapeur dans le liquide métastable.

Dans ce travail, on utilisera comme variable d'état l'énergie libre de Helmholtz F adaptée aux processus isothermes et isochores, tels que nos expériences de cinétique de l'eau métastable en inclusions fluides (voir Hirth *et al.*, 1970). Dans la suite, E_b signifiera la variation d'énergie libre de Helmholtz liée à la nucléation d'une bulle de vapeur dans un liquide. On rappelle : F = U-TS et dF = -PdV-SdT, où S est l'entropie et P, V et T sont la pression, le volume et la température en Kelvin, respectivement. Pour un processus réversible isotherme, on a dT = 0. Il s'en suit :

$$dF = -PdV \qquad (10)$$

Soit un système constitué d'une phase liquide et d'une phase vapeur. L'énergie libre de Helmholtz F de ce système est égale à la somme des énergies libres du liquide (F_L) et du gaz (F_G), plus l'énergie interfaciale γA, où γ est l'énergie de l'interface liquide-vapeur et A est la surface de cette interface.

$$F = F_L + F_G + \gamma A \qquad (11)$$

La variation différentielle dF de l'énergie libre du système, liée à petite variation du rayon du nucleus de vapeur, est de la forme :

$$dF = dF_L + dF_G + d(\gamma A) \qquad (12)$$

On suppose que l'énergie interfaciale γ est une constante qui ne dépend pas du rayon de la bulle de gaz ($d\gamma = 0$). On a :

$$dF = dF_L + dF_G + \gamma dA \qquad (13)$$

Considérons un système à un seul constituant, l'eau. Soit N_{WL} et N_{WG} le nombre de molécules d'eau dans le liquide et dans la vapeur, respectivement. Soit μ_L et μ_G les potentiels chimiques de l'eau dans le liquide et dans la vapeur, respectivement. On a :

$$dF_L = -P_L dV_L + \mu_L dN_L \qquad (14)$$

$$dF_G = -P_G dV_G + \mu_G dN_G \qquad (15)$$

D'où :

$$dF = - P_L dV_L - P_G dV_G + \mu_L \, dN_L + \mu_G \, dN_G + \gamma dA \qquad (16)$$

Le système est fermé et évolue de façon isochore. Cela implique :

$$V^0_L = V_L + V_G \quad \text{soit} \quad dV_L = -dV_G \qquad (17)$$

$$N^0_L = N_L + N_G \quad \text{soit} \quad dN_L = -dN_G \qquad (18)$$

La variation infinitésimale d'énergie libre liée à un petit accroissement du rayon du nucleus de vapeur devient :

$$dF = - (P_G - P_L) \, dV_G + (\mu_{WG} - \mu_{WL}) \, dN_G + \gamma dA \qquad (19)$$

Calculons le coût énergétique ΔF de la nucléation réversible d'une bulle de vapeur sphérique de rayon r dans un liquide métastable.

Le système est initialement constitué d'un liquide formé de N^0_L molécules d'eau qui occupent le volume V^0_L à la pression P_n. Il évolue vers un assemblage diphasique constitué d'un liquide formé de N_L molécules à la pression P_L, et d'une vapeur constituée de N_G molécules à la pression P_G.

$$\text{LIQUIDE METASTABLE}_{(N^0_L, V^0_L, P_n)} \rightarrow \text{LIQUIDE}_{(N_L, V_L, P_L)} + \text{VAPEUR}_{(N_G, V_G, P_G)}$$

L'énergie libre initiale du système est :

$$F_0 = -P_n \, V^0_L + \mu^0_L N^0 \qquad (20)$$

Après nucléation, l'énergie libre du système devient :

$$F = - P_L \, V_L - P_G \, V_G + \gamma \, A + \mu_L \, N_L + \mu_G \, N_G \qquad (21)$$

En remplaçant V^0_L par $V_G + V_L$ et $N^0_L = N_L + N_G$, il vient :

$$F_0 = - P_n (V_L + V_G) + \mu^0_L (N_L + N_G) \quad (22)$$

$$\Delta F = F - F_0 = - P_L V_L - P_G V_G + \gamma A + \mu_L N_L + \mu_G N_G + P_n (V_L + V_G) - \mu^0_L (N_L + N_G) \quad (23)$$

D'où l'expression qui donne ΔF, le coût énergétique de la nucléation réversible d'une bulle de vapeur :

$$\Delta F = F - F_0 = -V_L(P_L - P_n) - V_G (P_G - P_n) + \gamma A - (\mu_L - \mu^0_L) N_L + (\mu_G - \mu^0_L) N_G \quad (24)$$

Pour une vapeur de forme sphérique, on a :

$$V_G = \left[\frac{4\pi r^3}{3} \right] \quad \text{(I-25a)} \qquad dV_G = d\left[\frac{4\pi r^3}{3} \right] = 4\pi r^2 dr \quad (25)$$

$$A = \left[4\pi r^2 \right] \quad \text{(I-26a)} \qquad dA = d\left[4\pi r^2 \right] = 8\pi r \, dr \quad (26)$$

D'où :

$$\Delta F = -V_L (P_L - P_n) - \frac{4}{3}\pi r^3 (P_G - P_n) + 4\pi r^2 \gamma - (\mu_L - \mu^0_L) N_G + (\mu_G - \mu^0_L) N_G \quad (27)$$

IV.2.1 Minimisation de ΔF

Il existe une valeur de r, appelée rayon critique et notée r*, pour laquelle la différentielle de l'énergie libre de nucléation s'annule. La pression du nucléus critique est notée P^*_G.

$$dF = 0 \quad (28)$$

Si l'on explicite dF en fonction de r, on obtient :

$$dF = - 4 \pi r^2 (P_G - P_L)\, dr + (\mu_G - \mu_L)\, dN_G + 8\pi \gamma r\, dr \qquad (29)$$

Le travail de formation d'un embryon de taille quelconque dépend de 2 paramètres indépendants : son rayon et sa pression interne P_G. La condition dF=0 qui définit le rayon critique r* implique l'annulation des 2 termes :

$$[- 4 \pi r^{*2} (P^{*}_{G} - P_L) + 8\pi \gamma r^*] = 0 \qquad (30)$$

$$(\mu^{*}_{G} - \mu_L) = 0 \qquad (31)$$

Ces 2 termes expriment respectivement l'équilibre mécanique (éq : 30) et l'équilibre chimique (éq : 31) entre le nucléus de gaz et le liquide à l'équilibre.
On retrouve dans la condition (I-30) la loi de Laplace, qui relie le différentiel de pression entre un liquide et un gaz séparés par une interface courbe et r, le rayon de courbure de l'interface.

$$r^* = \frac{2\gamma}{(P^{*}_{G} - P_L)} \qquad (32)$$

On peut considérer que la nucléation d'un embryon de taille critique n'entraîne pas la relaxation immédiate du liquide. La pression au sein du liquide est peu modifiée par la présence de nucléi de vapeur ($P_L \approx P_n$). De même, $\mu_L \approx \mu^0_L$. L'équation (27) devient :

$$\Delta F^* \approx \underbrace{\frac{4}{3}\pi r^{*3}}_{(1)} \underbrace{(P^{*}_{G} - P_n)}_{} + \underbrace{4\pi r^{*2}\gamma}_{(2)} + (\mu^{*}_{G} - \mu_L)\, N_G \qquad (33)$$

En tenant compte de la condition (I-30) qui définit la formation de l'embryon critique, On obtient :

$$\Delta F^* \approx r^{*2}\left[\frac{4}{3}\pi r^* (P^{*}_{G} - P_n) + 4\pi\gamma\right] \qquad (34)$$

En remplaçant r* par sa valeur (éq : 32), on obtient :

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(P_L - P_G^*)^2} \qquad (35a)$$

Reprenons l'équation (I-27) qui exprime ΔF, le coût énergétique de la nucléation réversible d'une bulle de vapeur.

$$\Delta F = -V_L (P_L - P_n) - \frac{4}{3}\pi r^3 (P_G - P_n) + 4\pi r^2 \gamma - (\mu_L - \mu_L^0) N_G + (\mu_G - \mu_L^0) N_G \qquad (35b)$$

De façon simplifiée, on peut considérer que l'équation (33) qui donne l'expression de ΔF*, l'énergie minimale de la formation réversible d'un embryon critique, est valable quel que soit la taille de l'embryon.

$$\Delta F \approx \frac{4}{3}\pi r^3 (P_G - P_n) + 4\pi r^2 \gamma + (\mu_G - \mu_L) N_G \qquad (36)$$

D'après la loi des gaz parfaits à l'échelle microscopique, on a : $P_G V_G = N_G kT$ Par ailleurs :

$$\mu_G = \mu° + kT \, Ln \, P_G \qquad (37a)$$

$$\mu_G \approx \mu° + kT \, Ln \, P_G^* \qquad (37b)$$

Il vient : $$\Delta F \approx -\frac{4}{3}\pi r^3 (P_G - P_n) + 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 P_G \, Ln \frac{P_G}{P_G^*} \qquad (37c)$$

(1) (2) (3)

Le travail de formation d'un embryon comporte, de façon simplifiée, 3 termes (Fig.10) :

(1) l'énergie libre d'évaporation qui correspond aux forces de volume $\frac{4\pi r^3}{3}(P_G - P_n)$. Ce terme décroît continument.

(2) l'énergie nécessaire au maintien de l'interface liquide-vapeur $4\pi r^2\gamma$, c'est-à-dire son coût énergétique. Ce terme croît d'une manière continue.

(3) l'énergie de sursaturation $(\mu_G - \mu_L) N_G$ soit $\frac{4}{3}\pi r^3 P_G \, Ln \frac{P_G}{P_G^*}$. Ce terme est positif pour

$r < r^*$ et négatif au-delà.

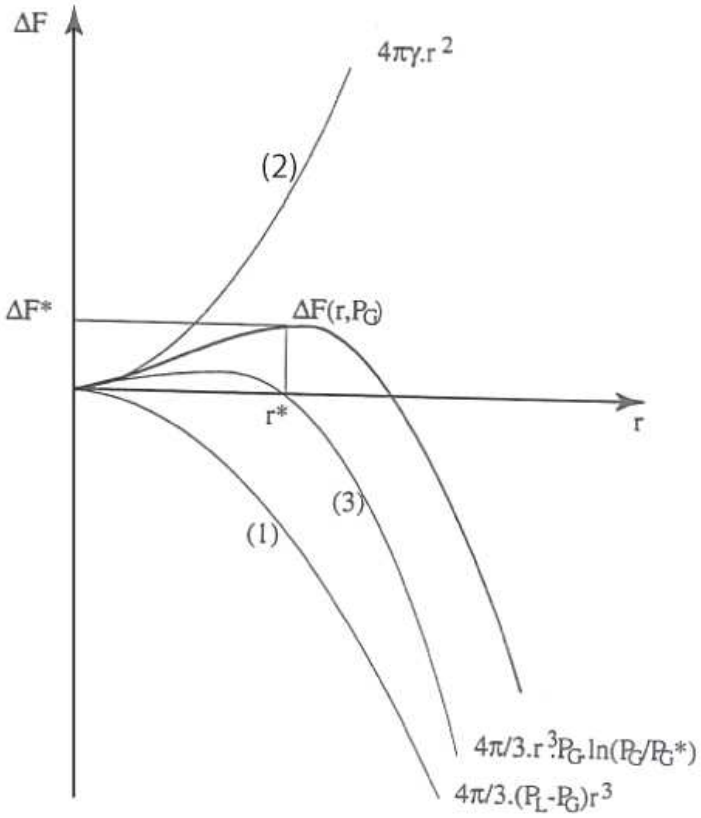


Figure 10 : Le travail de formation ΔF d'un nucléus gazeux de rayon r et de pression interne Pg dans liquide est la somme de trois composantes (1) l'énergie libre d'évaporation ; (2) l'énergie de la formation d'une interface liquide-gaz; (3) l'énergie de sursaturation. Ce travail de formation possède un maximum correspondant au travail de formation ΔF d'un nucléus de taille critique r* en équilibre thermodynamique instable avec le liquide (Mourtada-Bonnefoi, 1998).*

La figure 10 montre l'évolution de ΔF en fonction de r :

- pour r < r* : on a une fonction croissante et décroissante au-delà. Tout nucleus de rayon plus petit que la valeur critique doit augmenter son énergie pour croître, en pratique il se dissout.
- Pour r = r* : lorsque l'embryon atteint la taille critique l'énergie de sursaturation devient nulle : la barrière d'énergie de l'embryon critique résulte du bilan des seules forces de volume et de surface (Swanger et Rhines, 1972 ; Baidakov, 1997 ; Schmelzer, 2002, 2003 et 2005).
- Pour r > r* : Au-delà du rayon critique, l'énergie de sursaturation est négative, la barrière d'énergie nécessaire à la croissance de l'embryon diminue. L'embryon croît alors spontanément.

Notez qu'autour de r* l'évolution de ΔF est très lente, cela est lié à une relation étroite entre le changement de rayon de la bulle et le changement de son nombre de molécules lui-même fonction de la viscosité de liquide. D'après Blander et Katz (1975), quand le rayon de la bulle se réajuste rapidement avec les forces mécaniques, on obtient l'équilibre mécanique seulement. Mais si l'évaporation des molécules de liquide est plus rapide que le réajustement de rayon, seul l'équilibre chimique est assuré.

IV.2.2 Limites de la CNT avec approximation de paroi mince

Ce modèle, qui néglige l'épaisseur de l'interface devant le rayon de la bulle, a deux inconvénients principaux : il ne prévoit pas de spinodale puisque E_b tend vers 0 quand $P \rightarrow \infty$ mais ne s'annule jamais (Schmelzer, 2002). La CNT ne prévoit pas de domaine PT d'instabilité. Ensuite, ce modèle n'est pas valable pour des germes de nucléation dont la taille est nanométrique, c'est-à-dire devient proche de l'épaisseur de l'interface liquide-vapeur, qui est comprise entre 0.4 et 1 nm (Maris, 2006). Il existe un modèle de densité plus récent, qui corrige les défauts de la TWA, c'est celui de la densité fonctionnelle.

IV.2.3 Modèle de la densité fonctionnelle (DFT)

La DFT a été appliquée à l'étude de la nucléation de la phase solide dans le fluide métastable (Maris, 2006). La DFT représente un outil informatique utile pour étudier les propriétés de liquides non homogènes quantiques, particulièrement pour de grands systèmes. Ce modèle met en relation l'énergie libre de système à la densité des particules dans le fluide et fournit un bon compromis entre l'exactitude et le calcul informatique (Ancilotto *et al.*, 2005). Cette théorie prend en compte l'existence de la P maximale (pression à la spinodale) où $E_b = 0$ et considère la ¨non homogénéité de la densité à l'interface. Il supprime donc l'approximation d'une interface brutale et nette entre les deux fluides (Caupin, 2005). Le calcul de ce modèle a été détaillé par plusieurs auteurs (Cahn et Hilliard, 1958 ; Caupin, 2005 ; Ancilotto *et al.*, 2005 ;Maris, 2006). Cahn et Hilliard (1958) ont démontré que la largeur de l'interface augmente avec de la température. Elle devient infinie lorsqu'on s'approche de la température critique. Lorsque la température (T) est juste au-dessous de la température critique (Tc), l'énergie interfaciale libre est proportionelle à $(Tc - T)^{3/2}$.

D'après Maris (2006), un grand avantage de cette approche considère que, même en l'absence de nucléation, il y a une pression négative maximale qu'un liquide peut supporter, c'est la pression à la spinodale. Autrement dit, la DFT ne prévoit pas une barrière empêchant la nucléation à la spinodale.

IV.3 Aspect statistique : taux de nucléation

Ici, je présente uniquement quelques définitions de taux de nucléation, inspirées de Blander et Katz, (1975) et de Cole, (1976). Le traitement statistique des données expérimentales et leur interprétation en termes du calcul de taux de nucléation sont détaillés dans le chapitre IV sous forme d'articles.

La théorie cinétique de la nucléation a été développée pour répondre à la question 'quand un liquide métastable va-t-il bouillir ? (Cole, 1976). Pour ce faire, Abraham (1974) a proposé un modèle phénoménologique simple permettant de rendre compte des processus physiques essentiels régissant la nucléation. Dans notre cas, nous considérons la nucléation de vapeur au sein d'un liquide métastable. Le modèle est basé sur l'existence dans le liquide d'agrégats de molécules (= clusters en anglais) dont les distances intermoléculaires sont comparables à celles d'une vapeur. Ces nucléi sont constitués par quelques molécules ayant un niveau d'énergie considérablement supérieur à la moyenne des molécules du liquide. Dans le cas de l'eau, caractérisée par une très faible pression de saturation, ces nucléi forment des trous de taille nanométrique dans le liquide. Ces agrégats de molécules constituent un complexe activé, caractérisé par une énergie d'activation (cf. Cole, 1976). Pour que la vapeur nuclée, il faut que certains clusters franchissent la barrière d'énergie ΔF* au-delà de laquelle leur croissance sera spontanée.

Un concept essentiel pour appréhender la nucléation est que la population des embryons présents dans le liquide sursaturé ont une distribution en fonction de leur taille qui est de type Boltzmann (Hirth et al., 1970 ; Mac Donal, 1974) :

$$N_g = N_0 e^{-\frac{\Delta F_g}{kT}} \qquad (38)$$

où N_g est le nombre d'agrégats constitués de g molécules dans le liquide, N_0 le nombre total de molécules dans le liquide et ΔF_g est la barrière d'énergie qui contrôle la nucléation de type d'agrégats. Appliquée aux embryons sphériques de rayon r, la formule devient :

$$N_r = N_0 e^{-\frac{\Delta F_g}{kT}} \tag{39}$$

Ecrite sous la forme $\frac{N_r}{N_0} = e^{-\frac{\Delta F_g}{kT}}$, la relation devient une loi de probabilité de former des embryons de taille r dans le liquide à la température T. Par définition, la population des embryons de taille r est dite stationnaire si les propriétés statistiques de la distribution (espérances mathématiques) ne varient pas en fonction du temps. En pratique, la croissance des bulles ou leur disparition sont obtenues respectivement par l'évaporation ou la condensation des molécules à l'interface liquide-gaz. N_r est donc égal à la différence entre le le nombre de molécules qui passent à l'état liquide et le nombre de celles qui se condensent pendant un intervalle de temps donné. N_r dépend de la température et des contraintes hydrodynamiques. Ces contraintes sont imposées par la viscosité de liquide. A partir de la relation (39), on définit le taux de nucléation J_r comme étant le nombre d'embryons de rayon r formés dans le liquide par unité de volume et par unité de temps est appelé, définit comme suit :

$$J_r = J_0 \exp(-\tfrac{\Delta F^*}{K_b T}) \tag{40}$$

L'approche statistique de la nucléation a été développée en 1939. Elle a été focalisée sur la compréhension suivante pourquoi la concentration des clusters est distribuée suivant leurs tailles ? (Abraham, 1974). La CNT fait appel à l'hypothèse d'une distribution stationnaire de la taille des nucléi. Cette hypothèse est valable si la durée nécessaire à l'établissement du régime stationnaire est très inférieure à la durée de vie du liquide. Le taux de nucléation J correspond à la croissance spontanée des bulles au-delà de leurs rayons critiques. (Fig. 10).
Le taux de nucléation peut être vu comme un flux de distribution de nucléus de taille critique n, qui suit la loi d'Arrhenius. Hirth et al. (1970) ont proposé un calcul de n sous la forme de :

$$n = n_0 \exp(-\frac{\Delta F^*}{K_b T}) \quad (41)$$

où n_0 est la concentration des molécules dans le liquide et K_b la constante de Boltzmann. Cette relation de n exprime une probabilité de formation de nucléus est peut être substitué à une équation de taux de nucléation J par unité de temps et unité de volume :

$$J = J_0 \exp(-\frac{\Delta F^*}{K_b T}) \quad (42)$$

J_0 est un facteur pré-exponentiel, dont la signification physique est très difficile à estimer (Maris, 2006).

Dans les systèmes à volume connu, le taux de nucléation peut être calculé à partir de la durée de vie moyenne de la métastabilité, notée τ et J s'écrit :

$$J = \frac{1}{\tau V} \quad (43)$$

τ suit une loi de fiabilité (ou de survie), qui est largement utilisée pour caractériser le comportement des matériaux. C'est une loi de décroissance exponentielle. Dans l'Annexe 1, un rappel sur des lois statistiques indispensables pour la compréhension de la loi de survie.

V Bilan expérimental sur la métastable

Les expériences sur la métastabilité ont commencé depuis le 17ème siècle. Huygens le premier (1662) a renversé une fiole remplie d'eau dans un récipient contenant de l'eau, le tout est mis une cloche à vide. La pompe a aspiré l'air du récipient et l'eau s'est trouvée alors sous sa pression de vapeur. L'eau au sommet de la fiole subit des tractions entre l'eau dans la surface libre de récipient et celle du haut de la fiole (Hayward, 1971; Apfel, 1972; Kell, 1983; Imre and Van Hook, 1998). Cette eau liquide est donc métastable. Plus tard, Berthelot en 1850 a utilisé de l'eau en tube scellé (vase de Berthelot), la densité de l'eau étant contrôlée par le degré de remplissage du tube. Le tube scellé est chauffé jusqu'à expansion de l'eau dans tout le tube, et de manière à dissoudre les microbulles de gaz adsorbées sur les parois. Berthelot a ainsi mesuré une nucléation de -5 MPa à 18°C (Berthelot., 1850). Différents travaux ont par la suite cherché à atteindre les degrés extrêmes de métastabilité de l'eau, que se soit en surfusion, en surchauffe ou sous tension, Il faut principalement éliminer les causes de nucléation hétérogène, en utilisant des liquides ultra purs comme l'eau « ELGA » ; des liquides cryogéniques, qui ont la capacité de dissoudre les impuretés ; en réduisant également

le volume du fluide (Maris,2006). Dans le volume macroscopique, la probabilité de produire des défauts liés à la géométrie locale de la surface (par exemple une fosse conique) est plus forte. Un état de surface parfait des parois au contact du fluide est indispensable, mais la moindre irrégularité de surface, même de taille nanométrique, peut catalyser la nucléation. Turnbull (1949, 81950) a mélangé intimement du mercure pur avec du pétrole. Les gouttelettes de mercure de ~3.8µm ainsi formées ont gelé à des températures comprises entre -98° et -100°C. Les forces atomiques entre le mercure et le pétrole sont plus faibles que les forces entre les atomes de mercure lui-même, la nucléation hétérogène est donc en ce cas improbable.

Mais d'autres méthodes, magnétiques ou électrostatiques, génèrent de l'eau métastable loin de toute paroi, et donc permettent de minimiser la nucléation. Caupin et Herbert (2006) ont fait une revue complète de toutes les méthodes expérimentales utilisées pour étudier les fluides métastables : la centrifugation, la nucléation par laser, le chauffage pulsé, les tubes capillaires, la nucléation hydrodynamique, la méthode des gouttes, les ondes acoustiques, et les inclusions fluides. Ces méthodes sont statiques ou dynamiques, la plupart d'entre elles soumettent les fluides à des pressions anisotropes (Imre *et al.*, 1998). Dans la suite, je parlerai des 3 derniers types d'expériences, et particulièrement de la méthode des inclusions intraminérales.

V.1 Expériences de surchauffe

V.1.1 Méthode de gouttes

Cette technique a été utilisée pour surchauffer un liquide se déplaçant dans un gradient de température contrôlée. Elle consiste à introduire des gouttes de liquide volatil dans le fond d'une colonne contenant un liquide non miscible et plus dense. Les gouttes chauffées montent, sous l'effet d'un gradient de température assuré par un serpentin qui enveloppe la colonne. Ces gouttes augmentent de taille, dépassent leur point d'ébullition, jusqu'à atteindre leurs limites de surchauffe et elles explosent (Skripov et Kukushkin, 1961; Skripov, 1974 ; Blander et Katz, 1975 ; Angell, 1982). Les gammes de surchauffe obtenues par cette méthode sont très variables. Apfel (1980) a surchauffé l'eau jusqu'à de 302°C à 1bar.

V.1.2 Expériences en tension

V.1.2.a Cavitation acoustique

Cette technique consiste à envoyer une onde ultrasonore de grande amplitude (1 MHz), focalisée dans un petit volume de liquide ($100 \mu m^3$). L'onde est émise par une céramique piézo-électrique hémisphérique immergée dans un grand volume de liquide. La focalisation se fait pendant un temps très court (100 ns) et loin de toutes parois. Cette méthode a l'avantage de permettre une cavitation homogène très reproductible. Mais malgré les petits volumes des fluides mis sous tension, cette méthode n'a permis d'atteindre que des tensions de -26MPa à 0°C et -16MPa à 80°C (Herbert, 2006), loin des limites reconnues de l'eau tensile. Cette technique a été largement utilisée dans l'étude de liquides quantiques tels que l'hélium (Caupin et Balibar, 2001).

V.1.2.b Méthode isochore : les inclusions fluides

La méthode est isochore, adaptée de la méthode du tube de Berthelot (1850), mais à une échelle micronique. Les inclusions fluides sont des micro-volumes de fluide piégés dans une matrice minérale. Dans les cristaux naturels, on trouve des microinclusions remplies de fluides variés : solutions aqueuses, gaz (CO_2, CH_4, N_2), hydrocarbures. Des inclusions aqueuses intracristallines peuvent être synthétisées au laboratoire. L'eau en inclusions a montré une capacité à résister à de grandes tensions pendant des temps très longs (Roedder, 1967 ; Green *et al.*, 1990 ;Shmulovich *et al.*, 2009). Ici, je vais seulement citer quelques gammes de tensions enregistrées pour l'eau en inclusions fluides. Les inclusions fluides couvrent une large gamme de domaine de pressions négatives et la mesure record de métastabilité enregistrée dans une inclusion fluide d'eau pure est de -140MPa à 42°C (Zheng *et al.*, 1991). La figure.11 présente quelques pressions négatives obtenues dans les inclusions fluides d'eau pure comparées à celle des ondes focalisées (Herbert, 2006) et de la méthode des gouttes d'eau de Skripov. La majorité des données d'inclusions fluides publiées à ce jour sur le comportement de l'eau métastable en inclusions a été interprétée à l'aide de l'EOS Wagner et Pruss (2002). Dans ce travail, nous resterons donc en cohérence avec ces interprétations. On se référera aux papiers de Mercury et al. (2003) et Schmulovich et al.

(2009) pour une discussion détaillée sur la pertinence de l'IAPWS-95 dans le domaine de l'eau tensile.

Alvarenga et al. (1993) ont confirmé la pression négative de -100MPa à 20°C dans une inclusion fluide synthétique, en mesurant *macroscopiquemen*t la vitesse du son dans le fluide sous tension par la diffusion Brillouin.

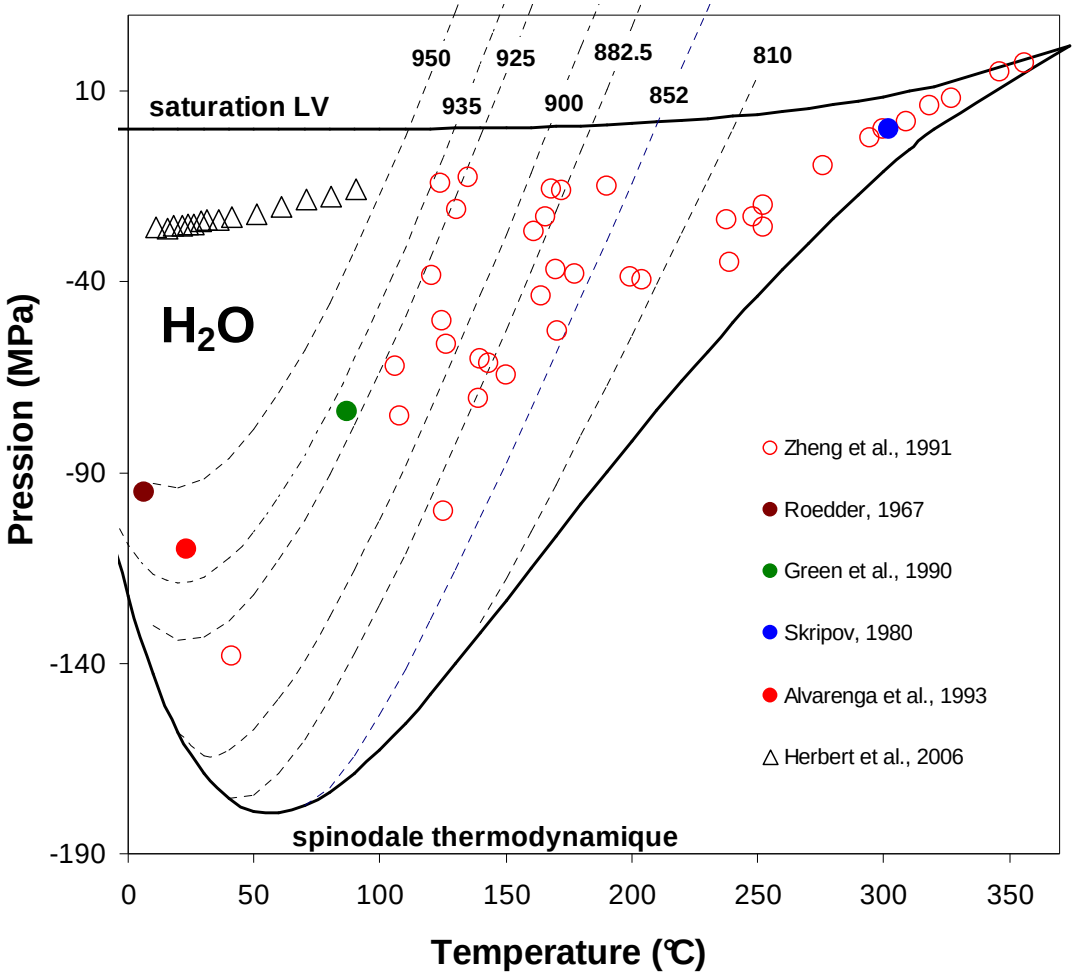


Figure 11 Quelques exemples des limites de l'eau pure tensile obtenus par trois méthodes : la méthode de la goutte (cercle bleu ; Skripov (1980), les ondes focalisées (triangle).Les autres cercles sont des pressions de nucléation maximales obtenues dans des inclusions fluides synthétiques. Les lignes pointillées sont les isochores. Les chiffres hauts sont les densités exprimes en kg/m^3

VI Pourquoi s'intéresser à la métastabilité ?

VI.1 Métastabilité dans le milieu naturel

Le projet ANR « SURCHAUF » dans lequel s'inscrit cette thèse, a été entièrement consacré à l'étude du rôle en milieu naturel des solutions aqueuses métastables. Mais, cet état exotique et mystérieux, pourtant présent dans les systèmes naturels terrestre et extra-terrestre aux faibles et basses températures, est souvent méconnu et ignoré. La capillarité dans les sols sous-saturés (Pettenati *et al.,* 2008), la stabilité de solutions aqueuses dans les environnements hyper-arides (déserts, planète Mars) (Meslin *et al.,* 2006 ;Jouglet *et al.,* 2007 ; Milliken *et al.,* 2007), les injections de solutions hydrothermales dans des zones de flux thermique élevé tels que les geysers (Ramboz *et al.,* 1988 ;Ramboz et Danis, 1990), l'explosivité des magmas hydratés (Thiéry et Mercury, 2009 a et b) et l'état physique de l'eau dans la croûte profonde (Shmulovich et Graham, 2004) , sont les phénomènes naturels où cette métastabilité pourrait jouer un rôle.

La métastabilité est aussi présente dans différents domaines de la vie**,** et ses capacités d'explosion (la nucléation) peuvent avoir des effets neutres ou bénéfiques. Mais dans d'autres cas, l'explosion est très violente et les effets en sont catastrophiques.

VI.2 Métastabilité et nucléation au quotidien

La métastabilité est présente dans notre quotidien. Par exemple, lorsque l'on fait chauffer une casserole d'eau; on peut durant un certain temps, observer de la vapeur d'eau sans qu'il y ait une ébullition**.** La température dans la casserole est plus importante sur les bords. L'eau circule par convection des bords vers le centre de la casserole. Les bords de la casserole sont des surfaces imparfaites, propices à des nucléations hétérogènes. Ainsi l'eau au centre de la casserole reste plus longtemps métastable et retourne à la stabilité par simple immersion d'une petite cuillère. De la même façon, on peut faire de l'eau (ou du café, en ajoutant un petit morceau de sucre) métastable dans le four à micro-onde. Il existe un danger lorsque l'on fait

sortir l'eau métastable du micro-onde et qu'elle peut nucléer au moindre choc thermique et exploser. Si la personne ne prend pas des précautions, l'ébullition de l'eau peut causer des graves brûlures.

VI.3 Effets bénéfiques de la métastabilité et de la nucléation

L'eau surchauffée est largement utilisée comme une phase chromatographique mobile (Smith, 2002 ; Coym et Dorsey, 2004). Elle permet d'extraire les hydrocarbures des shales bitumineux (Ogunsola et Berkowtz, 1995) et les huiles essentielles de plantes comme le romarin. Elle est aussi utilisée pour la remédiation des sols. Une eau surchauffée à 250°-270°C pendant 35 min permet d'extraire les herbicides et de convertir un sol stérile en un sol fertile. L'eau surchauffée est appelé le solvant vert car c'est le moyen le plus propre, rapide, écologique et moins couteux pour les extractions (Chienthavorn and Su-in, 1999; Smith, 2006 ; Chienthavorn et Su-in, 2006). Elle sert aussi à ôter les lipides des aliments et à les conserver sans changer leur goût (Rzoska *et al.*, 2010). Dans l'industrie, on peut utiliser la métastabilité pour contrôler la résistance mécanique des matériaux. Par exemple, dans l'industrie des plastiques, le matériau est considéré comme un liquide. Le plastique est « métastabilisé » afin de contrôler son élasticité (Fisher, 1948).
Enfin, l'eau surchauffée dans le sol de zones non saturées, limite le réchauffement climatique lié aux gaz à effet de serre, car elle pompe le CO_2 dans l'atmosphère (Lionel Mercury : communication personnelle).

VI.4 Effets gênants de la métastabilité et de la nucléation

Dans certains cas, la nucléation dans un liquide métastable peut être explosive et provoquer des dégâts catastrophiques (Blander et Katz, 1975 ; Reid, 1976 ; Schmelzer, 2005).

➢ *Dans les procédés industriels* : les effets destructeurs liés à des états transitoires d'eau métastable sont observés par exemple en métallurgie, en faisant couler un métal chaud sur une surface froide. Aussi, dans l'industrie de la bière et des boissons gazeuses, on cherche à contrôler la mousse et la dépressurisation brutale, et donc la nucléation (Swanger and Rhines, 1972).En plus, dans l'industrie de l'énergie nucléaire, la nucléation, lors de la première

condensation de vapeur polluée avec du chlorure de sodium, peuvent provoquer de violentes explosions dans les réacteurs nucléaires (Fisher, 1976; Blander and Katz, 1973; voir aussi le chapitre 1 du livre de Debenedetti (1996), qui contient aussi d'autres références)

➢ *Dans l'hydraulique, les fluides cryogéniques …* : la nucléation peut causer la destruction de matériels. Par exemple dans les propulseurs (hélices) de bateau, la nucléation peut générer des flashs lumineux (appelés sonoluminescences) et provoquent des érosions des surfaces indiquant des températures de quelques milliers de degrés (Herbert, 2006). Le même phénomène est aussi observé dans les turbines hydrauliques, dans les générateurs de son et dans les systèmes cryogéniques. De même, le transport des gaz naturels liquéfiés dans des zones à forte chaleur peut engendrer des accidents graves.

➢ *Chez les êtres humains* : un exemple bien connu est celui du plongeur, qui remonte très vite des grandes profondeurs vers la surface. Le sang n'a alors pas le temps de s'équilibrer et bout en arrivant à la surface, ce qui provoque la mort du plongeur s'il n'est pas mis en caisson hyperbare (Swanger and Rhines, 1972).

➢ *Dans le règne animal* : par exemple, certaines espèces de crevettes (*Alpheus heterochaelis*) ont une grosse pince à détente. L'ouverture et la fermeture ultra rapide de cette pince permet de provoquer la nucléation de l'eau. Elle s'exprime par un claquement sonore qui peut atteindre 200 décibels lorsque la population est importante (Caupin et Herbert, 2006). Les crevettes utilisent ce phénomène comme un système de communication et d'alarme ce qui rend parfois la pêche difficile.

➢ *Dans le règne végétal* : les plantes ou les arbres puisent l'eau et les substances minérales dans le sol. Ces nutriments sont apportés dans la sève brute via les canaux du xylème, depuis les racines jusqu'à des hauteurs parfois vertigineuses. Le moteur de l'ascension est l'énergie solaire, qui permet d'évaporer l'eau liquide arrivant aux feuilles. Ainsi la sève brute est aspirée (par capillarité) depuis le haut de l'arbre et se trouve dans un état métastable. La remontée de la sève peut être empêchée par différents obstacles dont la nucléation. Cruiziat et Tyree (1990) ont notamment montré par des expériences que la nucléation provoque la sécheresse des végétaux (Pokman et al., 1995 ; Tyree et Zimmermann, 2002).

VII Conclusion

L'ensemble des données de la littérature montre que les gammes de métastabilité sont très variables et dépendent de la technique expérimentale utilisée. La méthode des inclusions fluides a été reconnue propre à atteindre des niveaux de métastabilité très élevés dont les limites théoriques sont encore débattues (Poole *et al.*, 1992 ; Franzese et Stanley, 2007). La métastabilité dans les inclusions fluides est facilement mesurée grâce à la microthermométrie. Cependant aucune étude n'a mesuré d'une manière extensive les gammes de surchauffe (hypertension !) dans les inclusions fluides. La métastabilité est un état transitoire et sa durée de vie est limitée, et la nucléation parfois explosive y met fin. La CNT propose un formalisme pour calculer la loi cinétique de la nucléation et déduire un temps de vie de l'eau métastable. Il existe seulement deux études sur la durée de vie de l'eau tensile dans les inclusions fluides (Zheng *et al.*, 1991 ; Takahashi *et al.*, 2002). Mais le manque de crédibilité de certains protocoles expérimentaux, le nombre très limité de mesures rendaient ces travaux peu concluants.

Le chapitre suivant expose les différentes méthodes de synthèse des inclusions fluides, dont celles utilisées pour le projet, avec leurs avantages, leurs inconvénients et leurs caractéristiques.

Inclusions fluides et microthermométrie

Inclusions fluides et microthermométrie

I Les inclusions fluides synthétiques

I.1 Introduction

Les inclusions fluides sont des microsystèmes minéraux contenant un fluide (Roedder, 1963, 1971, 1979, 1984). Dans le cas des inclusions fluides naturelles, le fluide piégé a circulé au moment de la formation ou de la fracturation de la roche. Il existe trois types d'inclusions fluides : primaires, secondaires et pseudo-secondaires.

Les inclusions primaires ont des formes simples et elles se trouvent réparties aléatoirement dans le volume du cristal.

Dans le cristal, les inclusions secondaires ont des formes très variées et elles se disposent sur des plans plus ou moins rectilignes sécants sur les directions cristallographiques du cristal. Dans le dernier type, des inclusions de formes variées se regroupent le long des zones de croissance du minéral hôte (Dubois, 1992).

Les inclusions fluides sont utilisées pour déterminer les conditions de température, pression et composition des fluides qui circulent dans les systèmes géologiques. Il existe différentes méthodes physiques permettant l'analyse des IF telles que : la microthermométrie, les spectroscopies Raman, Infrarouge et Brillouin, les méthodes nucléaires PIXE, PIGE, la microfluorescence X.

L'analyse microthermométrique est la plus utilisée (Bodnar, 1994). Cette méthode permet d'observer et de mesurer la métastabilité de fluides occlus dans les inclusions (Roedder, 1968 ; Roedder, 1971 ; Weisbrod et Leroy, 1987; Roedder et Belkin, 1988 ; Bodnar, 1994). Les fluides piégés dans les inclusions naturelles ont des compositions souvent très complexes. Alors des systèmes analogues bien contrôlés, avec des fluides plus simples ont été fabriqués, ce sont les inclusions fluides synthétiques, notées IF.

I.2 Synthèses des inclusions fluides

I.2.1 Minéral et capsule de choix

La fabrication des IF se fait par synthèse hydrothermale. Le quartz, la calcite, la fluorine et la barytine sont des exemples de minéral hôte utilisé. Le quartz reste le minéral de choix pour piéger les IF. Les grands atouts du quartz sont de n'être quasiment jamais maclé, peu soluble dans les solutions salines, pas fragile grâce à sa haute température de fusion, parfaitement translucide donc rendant possible l'observation microscopique des phases intracristallines.

Le quartz a une transition polymorphique α-β à 573°C qu'il faut considérer dans les synthèses. Ce quartz est placé dans une capsule, puis dans un autoclave à pression et température contrôlées. Le type de capsule dépend des conditions de synthèse choisies.

On utilise des capsules en or pour les basses et moyennes températures, en argent pour les moyennes et hautes températures et en platine pour les hautes températures.

Il existe deux modes de synthèses, d'abord celle de groupe de Bodnar ensuite celle de groupe de Kril Shmulovich (SFI).

I.2.2 Technique de Bodnar et Sterner : cracks par chocs thermiques

La méthode des IF synthétiques a été développée par Bodnar et Sterner (1987). Elle consiste à microfissurer des prismes de quartz par des chocs thermiques. Un prisme de quartz microfissuré est placé avec une solution de composition connue dans une capsule d'or scellée à froid. La capsule est ensuite placée dans un autoclave à PT choisis en fonction de la densité des inclusions fluides que l'on veut obtenir.

Cette méthode peut donner des traînées d'IF ou des IF isolées. Les IF obtenues ont souvent des formes hors d'équilibre même dans les conditions élevées de température et avec des solutions alcalines.

Cette technique a été reconnue fiable pour des synthèses de basse température (300°C) avec des systèmes simples. Cette méthode a été modifiée par K. Schmulovich pour l'adapter à des systèmes plus complexes.

I.2.3 Techniques de Shmulovich et Graham

I.2.4 Cracks par chocs thermiques

Shmulovich et Graham (1999, 2004) ont proposé deux méthodes. Dans la première, ils ont développé la méthode de cracks par chocs thermiques pour des gammes de températures plus larges et plus importantes. Le défaut de cette méthode, tient au fait qu'il ne faut pas analyser les nombreuses IF se trouvant sur les bords du quartz. Cependant, dans les bords de ce dernier, certaines IF se remplissent rapidement de beaucoup de solution et d'un peu d'air, alors que d'autres se remplissent d'abord d'air puis de très peu de solution. Dans ces derniers cas, la fugacité de l'air diminue la gamme de métastabilité de fluide occlus.

I.2.5 Croissance cristalline de quartz pur

La deuxième méthode utilise la croissance cristalline du quartz pur. Cette dernière a permis de synthétiser des IF contenant des systèmes ternaires (H_2O-CO_2-NaCl ou $CaCl_2$) à 800°C et 0.9GPa. L'avantage de cette technique est de faire des plans très riches en IF. Mais l'inconvénient est d'obtenir parfois des IF dont on ignore complètement le contenu.

Pendant son séjour à l'ISTO, Kiril Shmulovich a utilisé la deuxième technique pour préparer quelques capsules et j'ai participé à ces synthèses.

I.2.5.a Mode opératoire

A l'aide d'une scie diamantée, le quartz naturel pur est coupé en petit prismes de 2x2x12 mm. La plus grande dimension est parallèle à l'axe c du quartz. Ces prismes sont placés dans des récipients en verre puis dans un four à 120°C pendant une nuit. A la sortie du four, les prismes sont trempés dans de l'eau froide, ensuite, ils sont placés dans une capsule en or (5x25 mm) puis chauffés sur un bec Bunsen sans dépasser les 573°C (on garde un quartz de type α). Après chauffage, on rajoute 100µl de fluide et de la silice amorphe pour favoriser la cicatrisation des microfissures. Le fluide occupe seulement ¼ de volume de la capsule (490

mm^3) à 25°C pour éviter de faire exploser la capsule dans l'autoclave. Enfin, les capsules sont placées dans un autoclave contrôlé thermiquement par deux thermocouples Pt-Pt 13% (calibrés à ±1°C). La pression dans l'autoclave est mesurée à l'aide de jauges de pression. La durée de synthèse est de l'ordre de la semaine, elle est allongée pour les conditions de température les plus basses (500°C). Les capsules sont ensuite trempées à P et T ambiantes. Les prismes de quartz sont mis dans un tube en verre, fixés par la résine (baume de Canada) puis coupés en disques (ou fragments) très fins contenant chacun des milliers d'IF. Enfin, les fragments sont polis jusqu'à atteindre une épaisseur de ~ 500µm. Une partie des fragments a été polie avec une technique qu'on a importé du laboratoire de géologie de l'Université de Genève (Protocole dans l'Annexe 1).

II Inclusions Fluides synthétisées pour le projet

Kiril Schmulovich a synthétisé 42 échantillons à Edimbourg et j'ai travaillé sur 38 d'entre eux. Les solutions choisies pour cette études sont : de l'eau pure, des solutions aqueuses à 0.1 et 0.5M NaOH, 1 et 5M NaCl, $CaCl_2$, CsCl et des solutions mixtes de 5 M NaCl + 0.1M NaOH et de 5 M CsCl + 0.1M NaOH. Ces synthèses hydrothermales ont duré entre 6 et 13 jours. (Tab.1). Elles ont été réalisées dans 4 autoclaves, contenant chacun des capsules correspondant aux solutions choisies. Toutes les synthèses ont été faites à une pression de ~ 750MPa et à des températures comprises entre 530° et 700°C. Les densités (en équivalent « eau pure ») sont donc bien contrôlées et comprises entre 0.75 et 0.92 $g.cm^3$. Les IF ainsi obtenues sont de tailles et de formes très variées. La plus petite que j'ai pu observer, avec un objectif. X80 ou x100, est une IF ronde de 2µm. de diamètre. Les plus grandes ressemblent à des capillaires d'une longueur pouvant atteindre 300µm. Les formes des IF sont très variables (rondes, hexagonales, allongées, tubulaires…) et dépendent fortement du type de solutions piégées et des conditions de synthèse.

Tableau 1: Les échantillons de quartz dans différentes conditions de synthèse dans les autoclaves, chaque échantillon.

Echantillon	Autoclave N°	Température (°C)	Durée de synthèse (jours)
4, 5 et 6	1	600	11
7, 8, 9, 10, 11	1	600	10
12, 13, 14	1	600	6.5
15, 16, 17, 18, 19, 20	2	650	8
21, 22, 23	2	650	8
24, 25, 26	2	650	12
27, 28, 29, 30	4	700	11
31, 32	5	550	13
33, 34, 35, 36	4	700	13
37, 38, 39	3	530	13
40, 41, 42	4	700	13

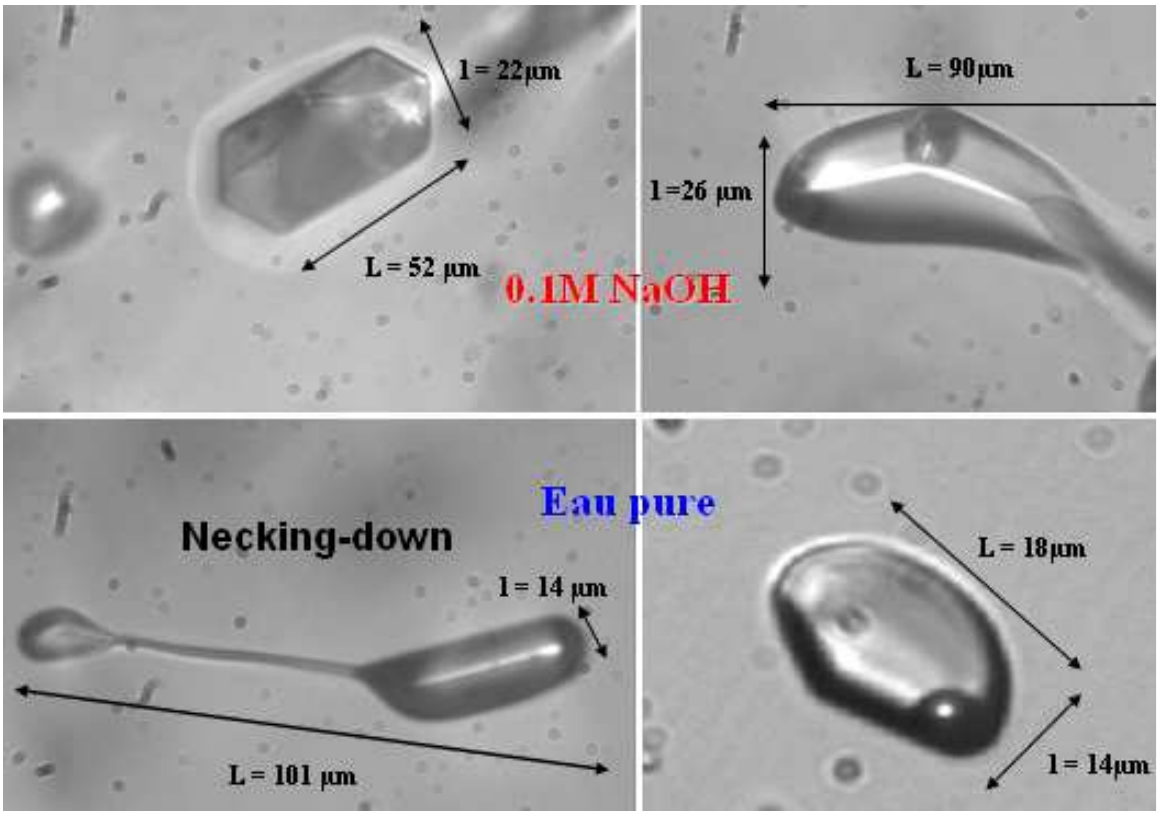


Figure 12 : Photos de quelques inclusions fluides en formes de cristal négatif dans des solutions alcalines (en haut) et très hétérogènes dans l'eau pure (en bas) (x50).

Dans les solutions alcalines, par exemple 0.1 M NaOH (Fig.12), grâce à la solubilité accrue de la silice, à la longue durée de synthèse sous fortes températures, les IF ont des formes très équilibrées, simples ou complexes, qu'on appelle cristal négatif. Par contre, dans les IF d'eau pure, la solubilité de la silice est plus faible et les formes obtenues sont très hétérogènes. La forme de necking-down (Fig.12 en bas à gauche) témoigne d'inclusions en cours de transformation vers leur forme d'équilibre. Ainsi, une IF de grande taille se coupe en deux cavités plus petites. Si pendant la synthèse, cette division a eu lieu avant l'apparition de la bulle de gaz, les deux cavités seront alors de même densité. Mais si l'IF se scinde après l'apparition du gaz, les deux cavités auront des densités différentes. Le processus de necking-down donne des morphologies telles que des micro-canaux présents aux extrémités d'une IF ou une cavité avec un micro-canal ou, un micro-canal qui connecte deux cavités, ce dernier étant très fin, voire invisible. Les IF peuvent prendre toutes les formes, même artistiques qui facilitent leurs repérages dans le fragment de quartz. Enfin, les IF ont des taux de remplissages (le % volumique occupé le liquide dans l'IF) compris entre 80% et 90% en moyenne.

III Etude microthermométrique des inclusions fluides

III.1 Principe

Cette technique est une observation microscopique minutieuse des transitions de phase (Poty *et al.*, 1976) qui surviennent dans un cycle de chauffage (thermométrie, de 25° à 600°C) et de refroidissement (cryométrie, de 25° à -150°C). En se référant à des systèmes connus, ces mesures permettent d'estimer les conditions de piégeage des fluides, de caractériser leurs propriétés physico-chimiques (densité globale, concentration, composition…), à condition que la cavité soit restée un système clos (que, l'IF n'ait subi aucune perte de son contenu) et que son volume soit resté constant. Les températures habituellement mesurées sont :

- Celle d'homogénéisation, notée Th, qui correspond à la température de disparition de la bulle de gaz. (Th représente la température minimale de piégeage et détermine la densité du fluide piégé, notée Dh).

- La température eutectique, notée Te, correspond à l'apparition de la première goutte de liquide dans l'inclusion gelée (début du processus de fusion de la glace ou des hydrates).
- La température de fin de fusion de la glace, notée Tf, qui dépend d'une part de la salinité et d'autre part de la nature des sels présents en solution.
- La température de nucléation ou de nucléation, notée Tn, qui correspond à l'apparition de la bulle de vapeur dans le liquide métastable.

III.2 Appareillage

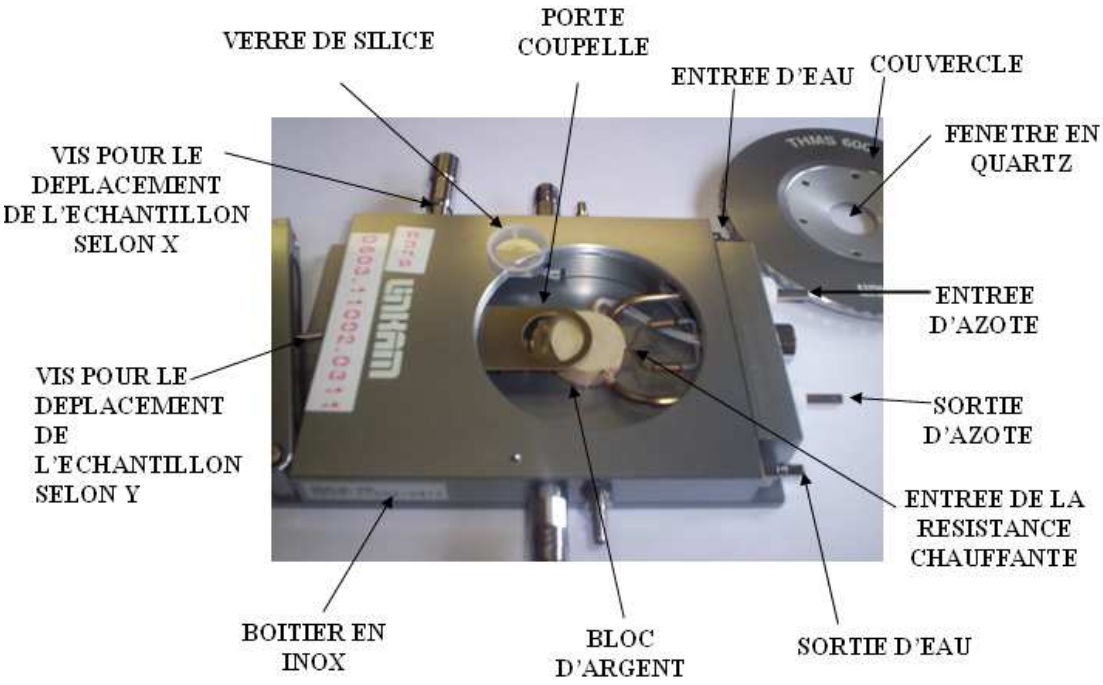
Au laboratoire, nous avons réalisé l'étude microthermométrique des IF à l'aide de l'équipement suivant :

- une platine linkam THMS 600 (Fig. 13): l'échantillon est posé sur un bloc d'argent chauffé à l'aide d'une résistance électrique. Une sonde à résistance de platine (Pt 100), placée dans le bloc d'argent, sert à mesurer la température. Il s'agit d'une platine à conduction qui nécessite une calibration pour corriger les températures auxquelles se produisent les transitions de phase sur l'échantillon même. Ici la calibration est présentée sous forme d'article qui sera publié à « Economic Geology »(voir le chapitre III).
- La platine est montée sur un microscope de marque Olympus avec des objectifs 10,, 20x, et des objectifs à longue distance frontale 32x, 50x et 80x.

Cette platine est montée dans un environnement informatique et vidéographique réalisé au laboratoire (Fig. 14),

- un boitier électronique constitué de deux parties : un boitier électronique comprend une alimentation pour la résistance chauffante (18V, intensité maximale 4A), un contrôleur Eurotherm qui affiche la température (Conception et réalisation : D. Bellenoue, Ingénieur). Grâce à une sortie analogique, le contrôleur est piloté par ordinateur via un logiciel ISTO écrit sous Labview qui permet de fixer une série de températures de consigne et de rampes de chauffage ou de refroidissement (réalisation L. Perdereau, Ingénieur).

L'acquisition d'images se fait avec une caméra noir et blanc Marlin équipée d'un capteur CMOS 2/3'', vitesse d'acquisition de 25 images/s, taille de l'image 1280 x 1024 pixels). La température et éventuellement le temps, sont incrustés directement sur l'image. Les images sont échantillonnées puis toutes stockées sur un PC après compression en MPG4. Toute la programmation vidéo a été réalisée également par L. Perderau sous Labview.



Le porte échantillon

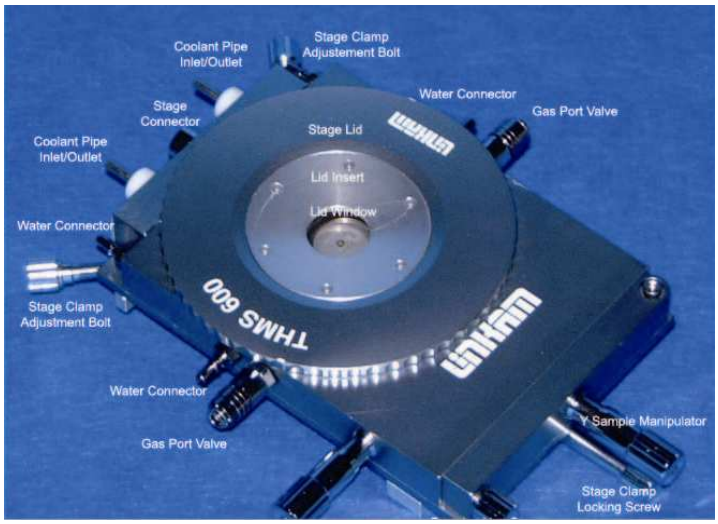


Figure 13: La platine Linkam THMS 600

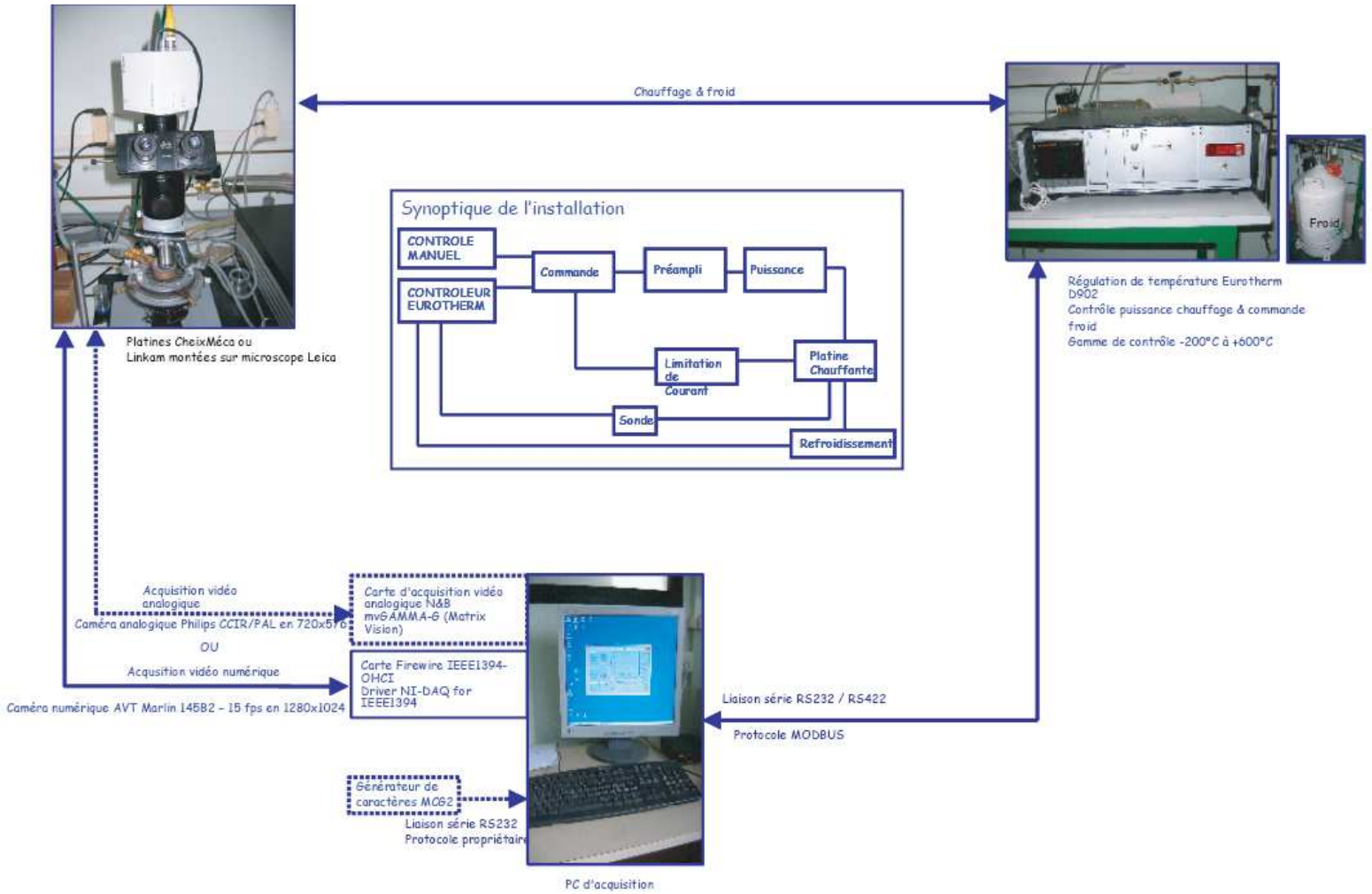


Figure 14 : Schéma de fonctionnement de la microthermométrie dans son environnement électronique et vidéographique (d'après Laurent Perdereau)

IV Mesure de la métastabilité dans les inclusions fluides

La pression fluide dans les IF surchauffées est toujours hydrostatique, isotrope. Pour rentrer dans le domaine métastable, l'IF est chauffée en suivant la ligne d'équilibre LG jusqu'à dissolution de la bulle de gaz (trajet de 1 à 3, Fig. 15). A la Th, le liquide occlus remplit toute la cavité (Fig. 15 position 3). Afin de dissoudre toutes les microbulles de gaz éventuellement adsorbées sur les parois de la cavité, l'IF est chauffée au-delà de sa Th le long de la ligne isochore (Fig. 15, trajet de 3 à 4). Cette procédure est recommandée pour inhiber ultérieurement la nucléation hétérogène (K.Shmulovich : communication personnelle). Ce chauffage ne doit pas cependant être excessif pour éviter le phénomène de la décrépitation (une surpression interne qui provoque la perte partielle ou totale de contenu de l'IF ; cf. Alvarenga et al. (1993) ; Dubois (1992). Ensuite, on refroidit le système à vitesse constante jusqu'à une température < Th (Fig.15 le trajet isochore de 4 à 6). La bulle n'apparait pas à Th lorsque l'on franchit la courbe LG, on pénètre donc dans le domaine métastable : le fluide occlus se trouve donc sous tension, rentre dans le domaine en traction (P devient négative). Mais les bulles finissent par apparaitre de façon explosive (l'inclusion cavite) et on enregistre ainsi Tn ((Fig.15 position 6). Lorsque l'IF redevient diphasique, le système retourne sur la courbe d'équilibre (Fig.15 position 2). On peut calculer la pression négative de la nucléation, notée Pn, à partir de Dh et Tn, en utilisant une EOS. La précision sur les températures de transition de phase est très importante dans la définition de domaine métastable dans les IF. L'acquisition des données de T précises est obtenue grâce à la calibration de la platine Linkam THMS 600.

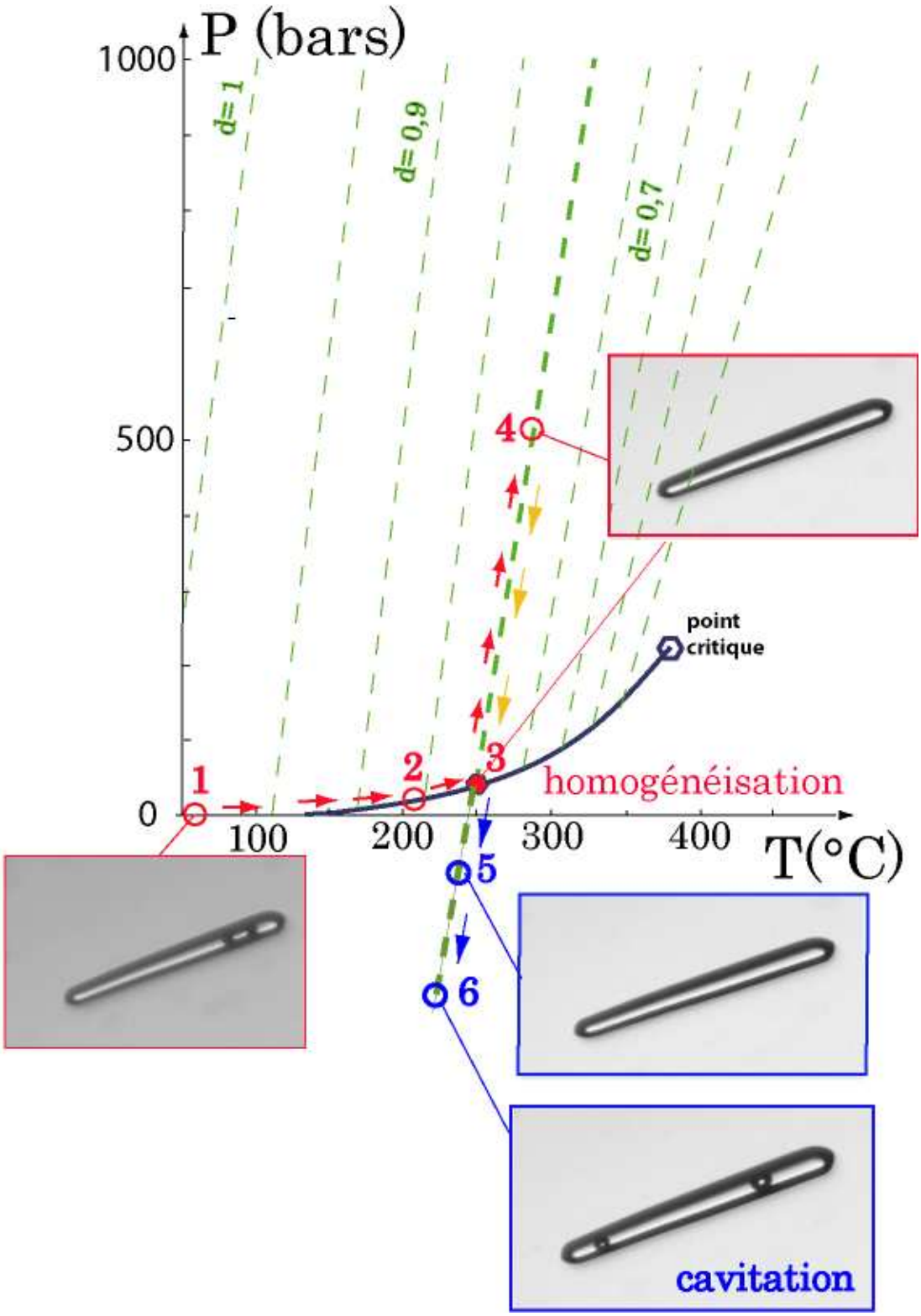


Figure 15 : Trajet PT suivi par une IF chauffée sous microscope et microphotographies des états du fluide (Claire Ramboz, modifié).

Calibration de la platine microthermométrique

Calibration of the Linkam THMS 600 microthermometric stage using solid-solid transitions in salt, ceramics and minerals

MOUNA EL MEKKI, CLAIRE RAMBOZ, D. BELLENOUE et LAURENT PERDEREAU

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 6113 CNRS/Universités d'Orléans et Tours, 1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex, France.

I Abstract

La calibration de la platine Linkam THMS 600 entre -56°C et + 573°C a été réalisée à l'aide de standards montrant des transitions solide-solide ou des fusions facilement observables et parfaitement réversibles dans des sels, des céramiques et des minéraux, ainsi qu'avec des inclusions fluides synthétiques. Les dix transitions mesurées définissent sur la gamme de température investiguée une droite de calibration de pente négative, montrant une correction allant de 3° à 16°C entre 100° et 600°C. Les gradients verticaux et latéraux sont aussi estimés.

II Introduction

Sur le marché, deux types de platines microthermométriques sont disponibles principalement : des platines en convection et des platines en conduction. Dans le premier type d'instruments, le vecteur de la chaleur est un flux de gaz autour de l'échantillon. Dans les platines en conduction, l'échantillon est placé sur un bloc métallique chauffé par une résistance électrique interne. Chaque type d'instrument présente ses avantages et ses inconvénients; par exemple, la platine USGS à flux gazeux a l'avantage de présenter une inertie thermique très faible et des gradients verticaux négligeables, du moins en-dessous de 500°C (B. Linnen, com.pers.), La mesure de température sur cette platine se fait à l'aide d'un thermocouple de type K placé directement sur l'échantillon : en pratique, cette platine ne nécessite pas de correction de

température. Cependant, la précison d'un thermocouple K, même de classe 1, est limitée : ±1.5° entre −40 °C et 330°C ; elle devient supérieure à 14°C au-dessus de 350°C. D'autre part, ce thermocouple présente une jonction nickel chrome / nickel aluminium dont les propriétés peuvent se modifier par oxydation. Les platines en conductions telles que la platine Linkam ont au contraire une inertie thermique plus importante (Belkin, 1994), et elles nécessitent d'être calibrées pour évaluer le gradient de T qui existe entre la sonde de température placée dans le bloc métal et l'échantillon posé à sa surface. Le capteur de température interne au bloc métal est dans ce cas une sonde à résistance de platine (Pt100) qui présente l'avantage d'offrir une bien meilleure précision que celle des thermocouples (Roedder, 1984). Un dernier avantage très important des platines en conduction est qu'elles peuvent facilement être pilotées par ordinateur, à chaud comme à froid : il suffit pour cela de contrôler l'intensité du courant alimentant la résistance chauffante, ou de réguler le débit d'azote (par une électrovanne, par exemple).

Qualités requises pour des standards de température : Pour calibrer en température une platine microthermométrique avec une précision ≤ 5%, des standards devraient idéalement présenter les qualités suivantes : être des produits inaltérables (ne pas se déshydrater par exemple) dans les conditions de laboratoire qui peuvent varier typiquement entre 15° à 40°C, présenter une ou plusieurs transitions de phase réversibles, observables sur des volumes de quelques 100 à 1000 µm, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les inclusions fluides étudiées sous microscope.

Jehl (1974) a calibré de façon extensive la platine en conduction Chaix-méca entre 0° et 3 °C en utilisant une série de standards inorganiques proposés par Merck ainsi que des IF naturelles. Macdonald et Spooner (1981) ont utilisé ces mêmes standards ainsi que des composés solides et des métaux pour calibrer une platine Linkam TH 600. Les standards inorganiques de type Merck sont des produits chimiques qui se présentent en petits cristaux ou en poudre. Il est de ce fait difficile, avec ce type de produit, de réaliser une calibration ponctuelle (sur une surface < ~100 à 300µm selon l'objectif utilisé). En raison des effets de masse importants, la fusion se produit dans des gradients latéraux et verticaux de T d'autant plus importants que la température est élevée. Les mesures sont difficiles à observer, la fusion débutant et finissant souvent hors du champ de l'objectif. Les précisions obtenues avec ces produits sont donc mauvaises, de l'ordre de 5°C à 330°C (Jehl, 1974). Quant à la fusion de métaux, elle est difficile à voir sous microscope sans lumière réfléchie.

L'utilisation d'inclusions fluides naturelles et surtout synthétiques pour calibrer les platines (Sterner et Bodnar,1984) a constitué un réel progrès. Les IF permettent de mesurer des

températures de référence sur des systèmes de la taille de quelques centaines de μm^3. Elles ne s'altèrent pas au laboratoire ni au cours des mesures, à condition qu'on ne les surchauffe pas. Enfin, les IF synthétiques fournissent des standards de T absolus, en permettant la mesure sous microscope des transitions sur des assemblages de phases invariants, par ailleurs aisément répétables à l'infini.

L'usage d'IF synthétiques comme standards de température sous microscope présente cependant quelques limitations. Les points invariants les plus hauts en température qui peuvent être mesurés avec des IF synthétiques sont les points critiques. D'une part, les points critiques des solutions salines ne vont guère au-dessus de 450°C. D'autre part, la transition critique est par essence une transition continue et non un changement brutal. Les IF synthétisées avec des fluides aqueux de densité critique sont de petite taille (tubes étroits ou sphères 15µm de diamètre maximum). Tout ceci justifie que les mesures de températures critiques soient difficiles à faire et imprécises avec des IF

Dans ce travail, nous présentons une courbe de calibration de la platine Linkam THMS 600 réalisées avec 9 températures de référence réparties entre -56° et 573°C. Plusieurs nouveaux types de standards sont utilisés, dont des céramiques, du quartz contenant des micro-solides occlus, des sels. L'objectif de ce travail est double : (1) fournir une confirmation expérimentale de la linéarité de la courbe de calibration entre -56° et 573°C. (2) Présenter un standard fiable et facile à mesurer fournissant un point de calibration très précis proche de la limite en température de l'appareil. Ce point conditionne en effet la précision sur la pente de la droite de correction, donc sur la précision des mesures elles-mêmes.

III Matériels

III.1 Appareillage

Nous avons utilisé une platine Linkam THMS 600 montée sur un microscope Olympus BH2 équipé d'objectifs 10x, 20x, et de deux objectifs à longue distance frontale 32x et 50x. L'échantillon est posé sur un bloc d'argent cylindrique de 2 cm de diamètre. Une sonde à résistance platine (Pt 100 de classe B) incorporée dans le bloc permet de mesurer T avec une précision intrinsèque qui varie entre 0,15° et 1.35°C entre 0° et 600°C. La platine est

alimentée sous une tension de 18V, l'intensité du courant est limitée à 4A. La température est lue environ toutes les 400 ms avec un contrôleur Eurotherm 902 équipé d'une sortie analogique. La platine est pilotée par ordinateur avec un logiciel écrit sous Labview. Chaque mesure de changement de phase est faite lors d'un cycle de chauffage incluant plusieurs paliers de température et de vitesses de rampe qui décroissent jusqu'à atteindre 1°C/mn quand on approche de la mesure. Une caméra noir et blanc Marlin équipée d'un capteur CMOS 2/3'' permet l'acquisition d'images. La taille de l'image est 1280 x 1024 pixels carrés. La température est incrustée directement sur l'image avec un temps de rafraichissement de l'ordre de 1/3 à ½ s. Les images sont stockées sur un PC après compression en norme MPG4. La caméra peut acquérir jusqu'à 25 images/s mais en pratique, la vitesse des transmissions entre la caméra, le voltmètre et le PC limite le nombre d'images réellement stockées autour de 13 images/s. On constate que, pour le gradient de température choisi pour observer la transition de phase (entre 0.2° et 1°C/mn), la mesure est toujours faite à l'image près sur la bande vidéo. Notre chaîne d'acquisition de la mesure (vidéographique et électronique) n'est pas le facteur qui limite la précision des mesures de T, qui reste contrôlée par le capteur de température.

Porte échantillon : L'échantillon est posé sur un verre de silice de forme ronde, de 1,6 mm de diamètre. Echantillon et verre de silice sont centrés une fois pour toutes sur le bloc d'argent en début d'expérience et c'est l'ensemble de la platine qui est déplacé sous le microscope pour rechercher les inclusions à analyser. Etant donné la géométrie de la platine et son régime conductif, les mesures d'échantillons sont toujours faites dans un champ de température à symétrie cylindrique qui présente des gradients verticaux et latéraux. Le respect d'un centrage strict des échantillons et de la lame de verre pour la calibration et pour la mesure permet d'optimiser la précision des mesures.

Les mesures ont été répétées cinq fois pour voir la reproductibilité des valeurs obtenues. Afin de vérifier si les valeurs mesurées sont réversibles notamment pour les céramiques, des programmes de mesure faisant augmenter puis diminuer la température autour de Tr (température de transition) ont été réalisés grâce au logiciel Labview.

III.2 Standards utilisés et description de leurs transitions de phase

III.2.1 A froid

- des IF synthétiques composées d'eau pure ont permis de s'étalonner à 0°C en mesurant la température de fusion de la glace.
- les inclusions fluides naturelles triphasées du quartz de Camperio, à eau + CO_2 liquide + CO_2 vapeur ont permis de s'étalonner avec la température de fusion du CO_2 solide à -56.6°C.

III.2.2 A chaud

On a utilisé une série de standards solides synthétiques montrant des transitions de phase à températures connues comprises entre 32° et 574°C.

Sel AgI : L'iodure d'argent est un sel de couleur verdâtre qui présente à pression atmosphérique une transition de phase β/γ AgI→ α AgI à 147°C (Chaok et Oxtoby, 1997 ; Tanaka *et al.*, 1994), quel que soit le polymorphe de départ (β AgI ou γ AgI), puis une fusion à 557°C (Mellander et al. 1981). Ces transitions sont facilement identifiables grâce à un changement de couleur (Mellander et al. 1981), mais nous les avons aussi observées sur l'image vidéo en niveau de gris. La première transition se manifeste par l'apparition de tâches blanches sur le sel initialement de couleur grise (Fig. 16a). La fusion à la température nominale de 557°C se manifeste par la disparition des cristaux remplacés par une surface qui réfléchit la lumière (Fig. 16b). Le sel AgI recristallise si on le refroidit après fusion et la mesure peut être répétée plusieurs fois avec le même produit de départ.

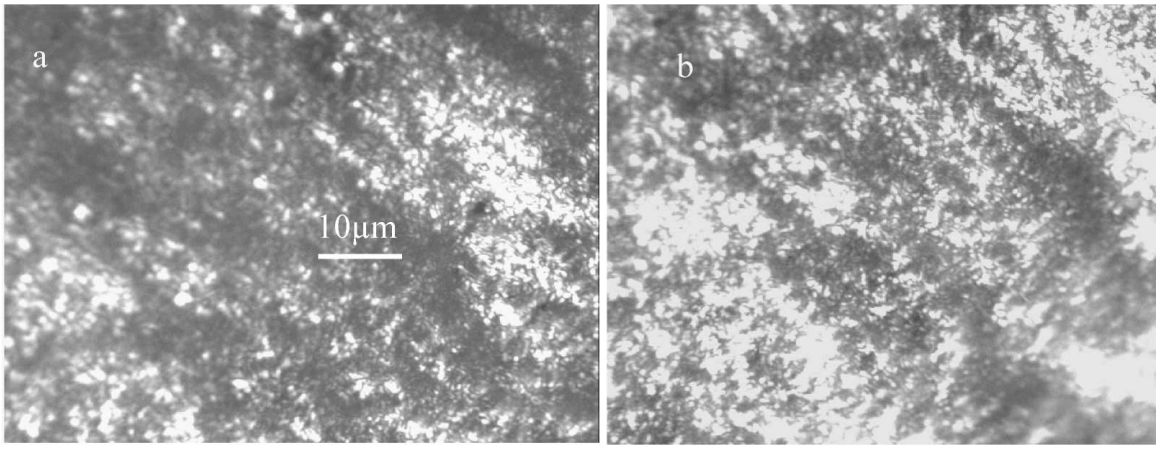


Figure 16 : Transitions de phase observées sous microscope dans l'AgI (x50). a : transition β/γ → α à 147°C, b : fusion à 557°C.

Céramiques supraconductrices : Nous avons utilisé 2 céramiques transparentes synthétisées par la méthode des flux : $CsPbCl_3$ et $Pb_3(PO_4)_2$.

-Pour $CsPbCl_3$, nous avons pu mesurer à pression atmosphérique de deux transitions solide / solide : à 37° et 47°C (Hideo et al., 1973). Une troisième transition qui se produit à 52°C est également observée.

Les transitions dans la céramique CsPbCl3 ont été mesurées à température croissante, avec un objectif (x50) sur un cristal rectangulaire de 1 cm de longueur (fig. 17a). La première transition se traduit par l'apparition d'une première famille de mâcles (fig. 17b). La deuxième transition est révélée par la mise en place d'un second réseau de mâcles, plus dense (fig. 17c). Cette dernière transition est matérialisée par un assombrissement de la surface du cristal (Fig. 17d). Après la troisième transition le cristal retourne à son état initial (fig. 17a).

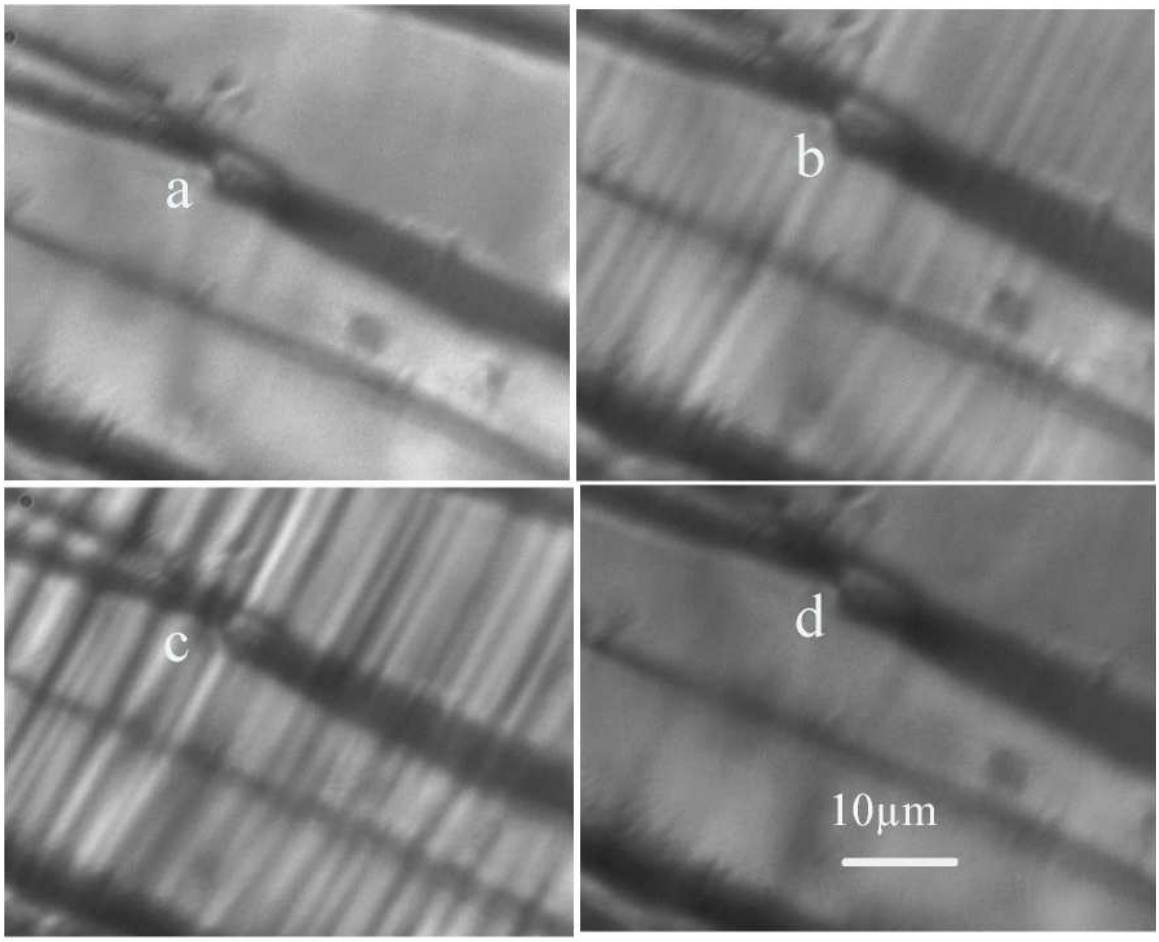


Figure 17 : Les différentes transitions de $CsPbCl_3$. : (a) à l'état initial avant la transition (b) 1ère transition à 37°C, (c) 2ème transition à 47°C, (d) 3ème transition à 52°C. G (x50).

L'orthophosphate de plomb $Pb_3(PO_4)_2$ est un cristal monoclinique à T et P ambiante qui devient orthorhombique à 180°C (Chapelle *et al.*, 1976). Cette transition est très facilement observable sous microscope car elle est matérialisée par la disparition de mâcles parfaitement réversible. Dans ce travail, la transition a été observée avec un objectif (x50) sur un petit monocristal d'épaisseur comprise entre 70µm et 250µm non poli. L'observation de la transition est facilitée quand on se place sur une irrégularité de surface (gradin) (Fig. 18).

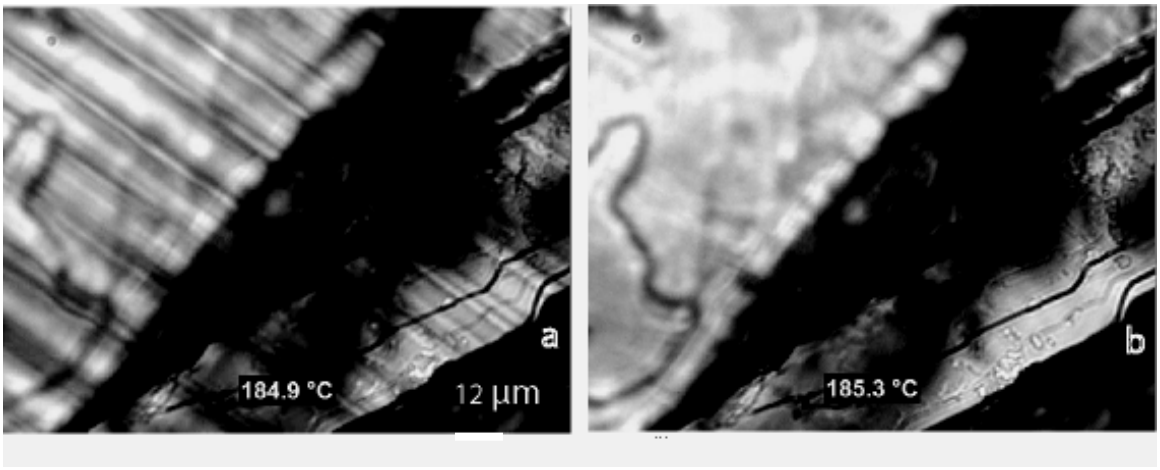


Figure 18 : Observation de la transition orthorhombique dans un cristal monoclinique de l'orthophosphate de plomb $Pb_3(PO_4)_2$. *(x50)*

Quartz du volcan de la Soufrière : Le quartz présente une transition de phase trigonal (α)-hexagonal (β) qui se produit à 573° ±0,5°C à pression atmosphérique (Koster Van Groos, 1973 ; Shen *et al.*, 1993). L'idée d'utiliser cette transition pour se calibrer en température est ancienne (par exemple, Tuttle, 1949). Plusieurs travaux ont montré que les cristaux de quartz volcanique sont appropriés pour mesurer optiquement cette transition. D'une part, ces quartz sont naturellement fracturés. L'augmentation de volume lors de la transition α→β provoque la disparition instantanée de la réflexion totale de la lumière sur les parois des fractures (voir photos in Massare *et al.*, 1988). D'autre part, certains de ces cristaux contiennent des inclusions vitreuses nombreuses. La transition dans le quartz au voisinage des inclusions vitreuses se produit sans changement notable de la pression, à l'inverse de ce qui se produit autour des inclusions fluides où une correction de pression doit être envisagée (Mosbah *et al.*, 1997).

On a observé la transition α–β du quartz avec deux vitesses de rampe, à la même température de 588.7°C. A 20°C/min, on a observé des variations brutales et rapides du volume de la bulle

tandis qu'1°C/min, la variation de diamètre de la bulle n'a pas été vraiment spectaculaire, mais un flou s'est installé à 588.7°C (Fig. 19b), qui a disparu rapidement pour revenir à l'état initial (Fig. 19a). Il semble que la vitesse de rampe ait peu d'importance à très haute température par exemple à 500°C.

De 477°C à 560°C, le diamètre de la bulle observée est passé de 0.4cm à 0.2cm, donc la bulle est devenue de plus en plus petite avec le chauffage. A la transition α→β de quartz, on observe des variations rapides de la taille de la bulle. Mosbah et al. (1997) ont observé des changements de diamètres de la bulle avant, pendant et après la transition α→β de quartz. La transition α→β de quartz est une transition lambda qui s'accompagne d'une opalescence critique (par ex. Bartis, 1973). On a donc essayé de mesurer la transition en utilisant la propriété de diffusion de la lumière par le réseau cristallin à la température de transition. La platine Linkam a été posée sur la table et la lumière d'un laser à CO_2 a été envoyé par au-dessus sur le cristal chauffé. Nous n'avons vu à l'œil aucun phénomène spectaculaire qui pourrait révéler la transition. Nous avons observé seulement un phénomène très ténu que l'on aurait peine à décrire, mais à une température qui a été confirmée comme celle de la transition. Cette méthode de mesure sans observation microscopique n'est pas recommandée pour le quartz.

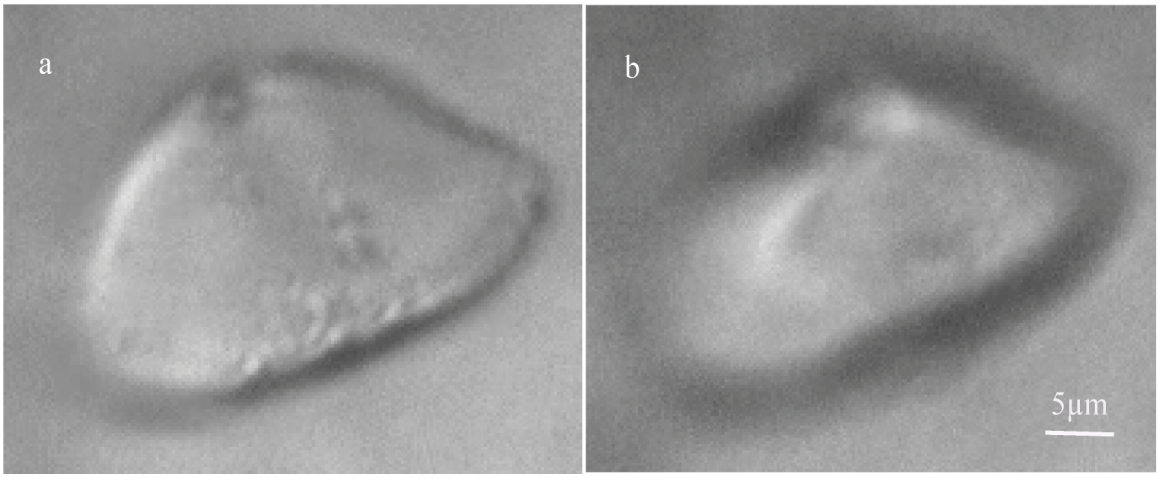


Figure 19 : Inclusion vitreuse dans un quartz du volcan de la Soufrière. a : juste avant la transition et b : installation d'un flou juste à la transition. (x50).

-En plus des sels et des céramiques, on a choisi des inclusions fluides synthétiques biphasées contenant de l'eau critique et d'autres de l'eau pure dans du quartz. Sur ces inclusions, le point de fusion de la glace à 0°C et l'opalescence critique à 374°C ont été observées successivement.

IV Méthodes

IV.1 Estimation du gradient latéral

IV.1.1 A froid

Un morceau de quartz de Campeirio de 2 mm de large et ~ 300µm d'épaisseur a été placé sur le bloc d'argent. Quatre IF ont été mesurées sur une même plage avec l'objectif x50. Une IF était sur l'axe optique, et 3 autres éloignées du centre de 80, 120 et 150µm. Puis les 3 IF ont été chacune à leurs tours placées sur l'axe optique et rémesurées. A -56.6 °C, un décentrage de 80 et 120 µm par rapport à l'axe optique n'entraîne aucun changement par rapport à une mesure des IF centrées. A partir de 150 µm, le décentrage entraîne une variation de 0.2°C sur la mesure par rapport à celle qui est centrée.

IV.1.2 A chaud

A~ 220°C. Un prisme de quartz de 2 mm de côté et épais de 450 µm, contenant des IF synthétiques d'eau pure avec des Th voisines de 220°C a été placé sur la platine. 3 IF ont été mesurées sur l'axe optique puis remesurées à 30 µm puis 150 µm de l'axe (Fig.20). Ces décentrages ont induit une hausse de Th de 0,4° et 1,8°C, respectivement.

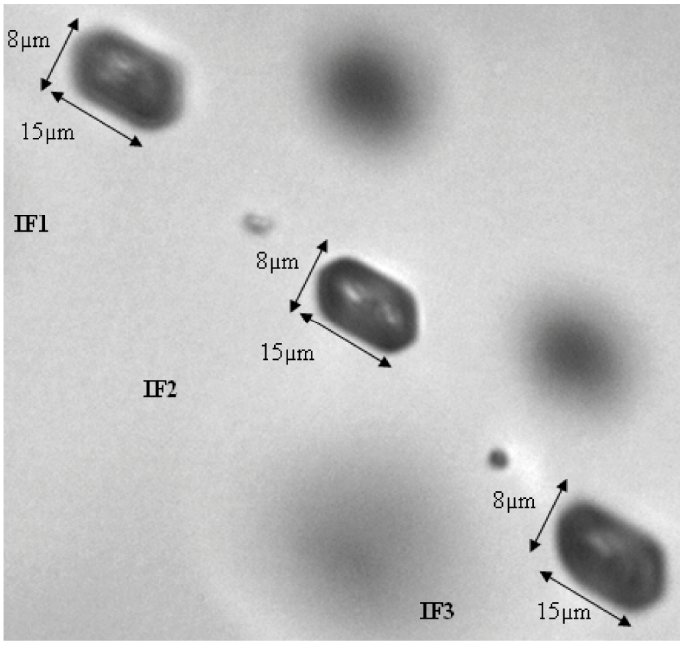


Figure 20 : Photos d'un groupement d'inclusions fluide (IF1, 2 et 3) d'eau pure dans un monocristal de quartz pure, synthétisé par Kiril Shmulovich. (x 50)

IV.2 Estimation du gradient vertical à 570°C

On a centré sur la platine une inclusion vitreuse d'un monocristal de quartz de la Soufrière épais de 700 µm. L'inclusion étant située à une hauteur de 100 µm par rapport au bloc d'argent, on a mesuré la transition $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz. Puis, on a retourné le cristal et remesuré cette même transition, l'inclusion étant maintenant placée à 600µm du bloc d'argent. La seconde mesure a été augmentée de 1.7°C par rapport à la première . Cette expérience permet d'estimer le gradient vertical de T dans le quartz à 570° C (température vraie) de 0,3°- 0,4°C pour 100 µm sur la platine Linkam THMS 600. Par comparaison, un gradient vertical de ≈ 0.5°C sur 200 µm a été mesuré en suivant la transition orthorhombique-monoclinique de l'orthophosphate de plomb par spectrocopie Raman (Coll. Avec J.M. Bény).

V Protocole de mesures des transitions

Pour chaque transition, la montée en température a été programmée avec une succession de rampes et de températures de consignes. Toutes les mesures ont été faites avec un gradient de vitesse de 0.2 à 1°C/mn. Les conditions de nos mesures sont résumées dans les tableaux 2 et 3. Les erreurs aléatoires de mesure ont été estimées à 0,3°C, en répétant à 5 fois toutes les mesures.

Pour toutes les transitions sur les céramiques, une méthode de 'cycling' a été adoptée afin d'améliorer la précision des mesures (Roedder, 1967 ; Ramboz *et al.*, 1988 ; Ramboz et Danis, 1990).

Tableau 2 : Les différents programmes de température et de vitesse de rampe utilisés pour la calibration de la platine Linkam THMS600 à basse température.

température en °C	**inclusion dans le quartz de camperio**	-100	-60	-55	10	**H2O pure**	-50	-20	2
vitesse de rampe en °C/min		30	10	1	30		30	10	1

Tableau 3 : Les différents programmes de température et de vitesse de rampe utilisés pour la calibration de la platine Linkam THMS600 à haute température.

température en °C	**H_2O critique**	340	360	375	380	390	**$Pb_3(PO_4)_2$**	175	195	205	**$CsPbCl_3$**	30	52	80	**AgI**	120	140	160	350	530	570	**quartz α – β**	550	595	598	420
vitesse de rampe en °C/min		10	5	2	1	0.5		5	0.2	5		10	0.5	10		20	5	1	30	10	0.5		20	1	5	10

VI Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau. 4 ci-dessous :

Tableau 4 : Mesure d'étalonnage avec les standards à basse et haute température, ΔT étant la différence entre la température vraie et la température mesurée.

Les standards à haute température	**T vrai (°C)**	**T mesurée (°C)**	**ΔT (°C)**
Qaurtz Camperio	-56.6	-57.6	1
Eau pure	0	0.3	-0.3
Eau critique	374	383.9	-9.9
Orthophosphate de Plomb $Pb_3(PO_4)_2$	180	185.1	-5.1
$CsPbCl_3$ _ transition 1	37	38.7	-1.7
$CsPbCl_3$ _ transition 2	47	49	-2
Iodure d'argent (AgI) transition 1	147	151.8	-4.8
Iodure d'argent (AgI) transition 2	557	572.2	-15.2
Transition α–β du quartz	573	588.7	-15.7

La courbe de calibration qui donne la correction de T pour chaque température lue a une pente -0.0255 (Fig. 21). L'erreur de l'intervalle de confiance à 95% sur la mesure est estimée à environ ±1°C. Les ΔT ont des valeurs négatives qui augmentent avec la température. D'après cette courbe, la correction est de 3°C à 100°C, 8°C à 300°C et 16°C à 600°C.

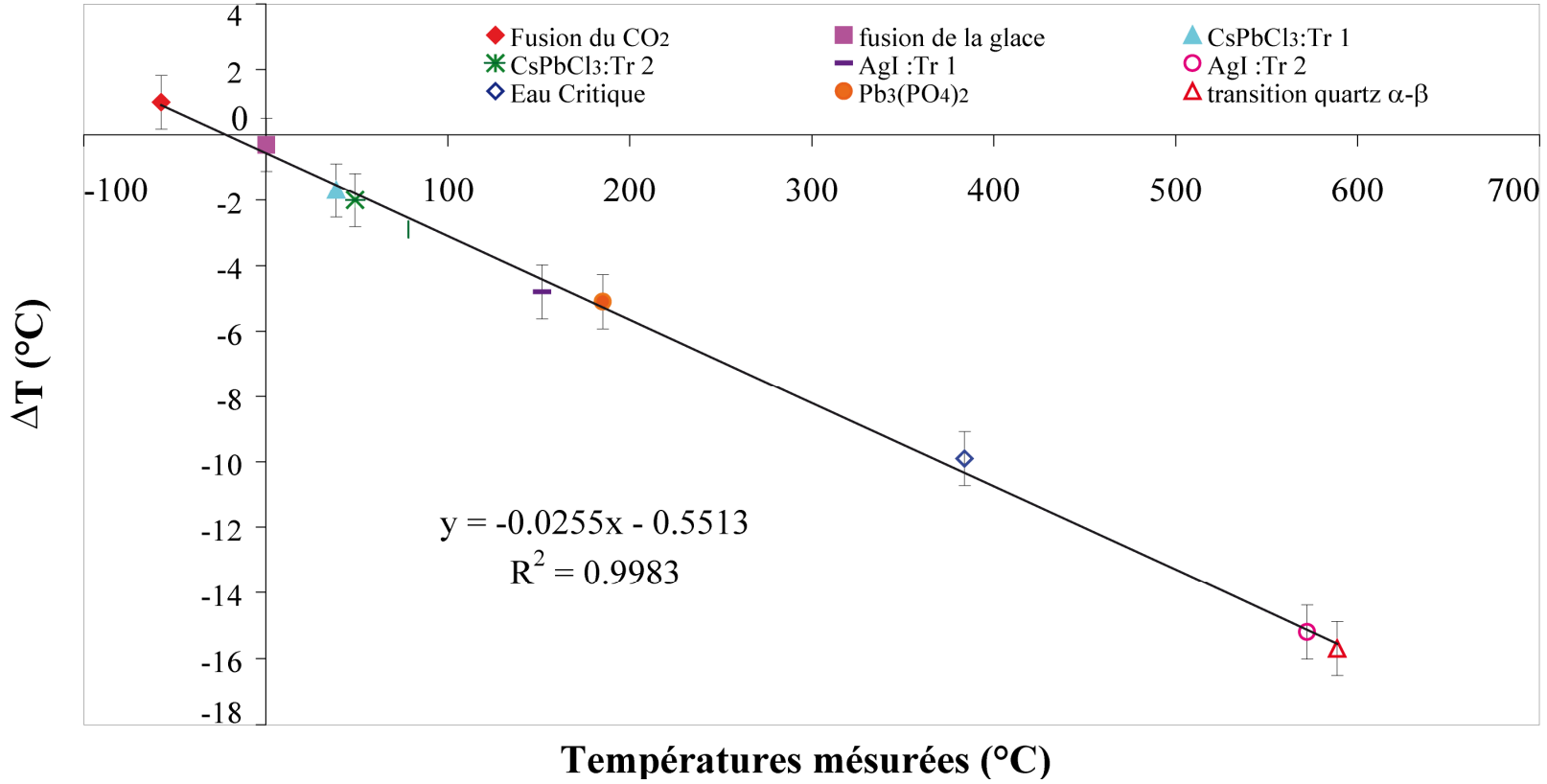


Figure 21 : Courbe de calibration à basses et à hautes températures de la platine linkam THMS 600.

VII Conclusion

La platine Linkam THMS 600 a été calibrée avec 8 standards qui ne s'altèrent pas au laboratoire et qui montrent des transitions de phase faciles à voir, réversibles : ce sont des céramiques, un sel et des inclusions fluides naturelles et synthétiques. Grâce à l'utilisation de nombreux standards sur toute la gamme de T et, notamment, grâce à la mesure d'un standard fiable proche de la limite supérieure d'utilisation de la platine, on a obtenu une courbe de calibration linéaire dont l'erreur sur la pente fixe la précision des mesures à ± 1°C entre 100° et 600°C, à condition que la phase mesurée ne soit pas éloignée verticalement du bloc d'argent de plus de 200µm. Ces résultats valident notre protocole de mesure : garder l'échantillon toujours centré sur la platine et déplacer l'ensemble de la platine avec l'échantillon pour amener les objets à mesurer sur l'axe optique ; chauffer lentement et à vitesse contrôlée (1°C/mn) au voisinage des transitions de phase. La précision des mesures de transition est aussi grandement améliorée grâce au dépouillement d'une bande vidéo. L'œil est un détecteur performant qui perçoit des changements de quelques pixels entre 2 images passées à forte vitesse : il détecte des mouvements. Finalement, à l'issu de ce travail détaillée sur le champ de T sur la platine microthermométrique, il suffit de 2 standards les plus éloignés possibles sur toute la gamme de T comme la fusion du CO_2 et la transition α–β du quartz pour travailler avec une grande précision. La platine Chaix-Méca (dont le bloc de laiton a été isolé de l'air ambiant par une céramique serrée par des vis sur le bloc métallique) a été calibrée dans notre laboratoire avec les mêmes standards, à l'exception de la transition α–β de quartz.

Tableau 5 comparaison des corrections de température sur les platines Chaix-Méca et Linkam THMS 600

Température (°C)	Chaix-Méca ΔT	Linkam THMS 600 ΔT
0	**-2.6**	**-0.3**
100	**-6.8**	**-3**
200	**-11**	**-5.5**
500	**-23.8**	**-12.6**

Le tableau 5 montre qu'à haute température, les corrections sont environ deux fois plus importantes pour la platine Chaix-Méca qu'avec la Linkam sur toute la gamme -60° - 600°C. Ceci est dû au fait que le bloc chauffant de la platine Linkam a une masse plus petite et se compose d'un métal plus conducteur, par ailleurs cette platine est aussi mieux isolée.

Remerciements : Nous sommes reconnaissants à toutes les personnes qui nous ont procuré les standards présentés dans ce travail : F. Gervais et P. Simon du CEMHTI pour les 2 oxydes céramiques ; N. Métrich du LPS (Saclay, France) et S. Poussineau et C. Gondet (ISTO) pour le quartz volcanique. D. Massare (LPS) pour les sels d'AgI. Merci à J. Roux grâce à qui les inclusions d'eau pure de densité critique ont été synthétisées à l'ISTO.

Gammes de métastabilité

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 μm^3 parmi quelques millions de μm^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.

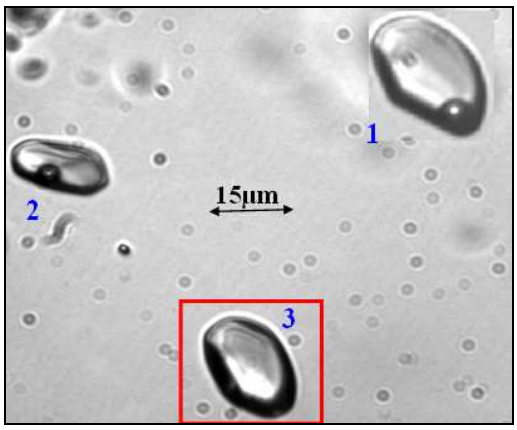


Figure 22 : Trois IF dans un fragment de l'échantillon 37 d'eau pure. Ce sont des If semblables mais à caractères métastables différents.

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

A la suite des 1ères 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_2O-0.2M $NaHCO_3$, 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.

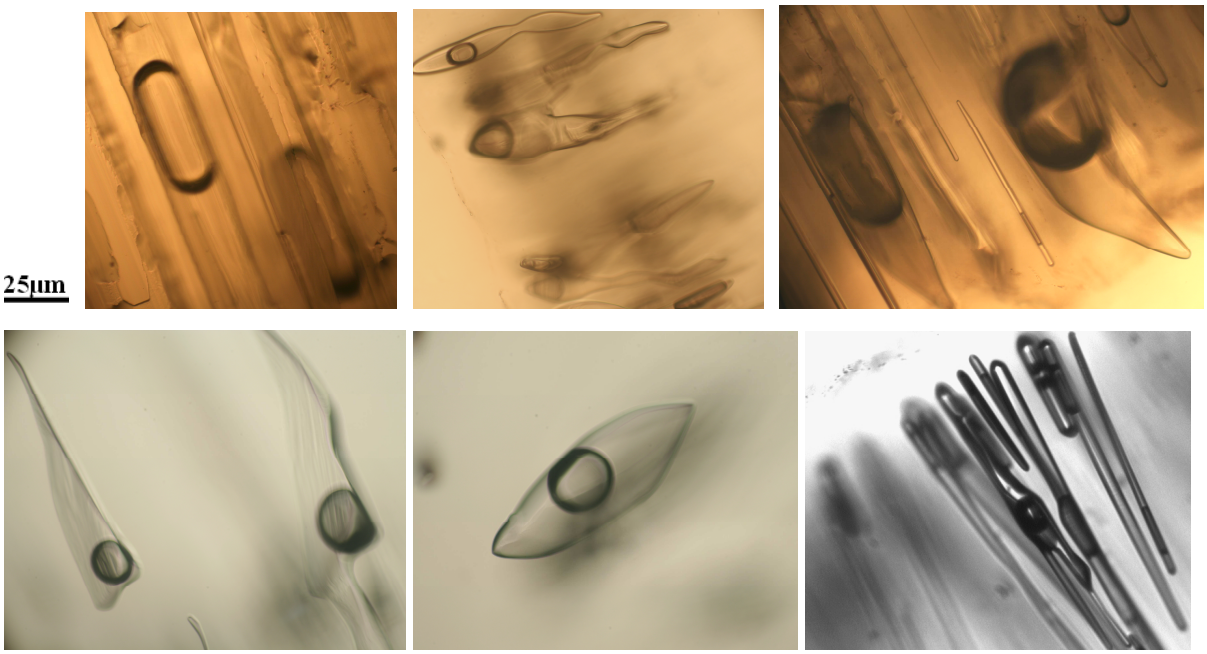


Figure 23 : Photos de quelques IF et des certains plans d'IF dans une solution 0.2M $NaHCO_3$ (x50).

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 de16H. 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 µm (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 600µm 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.

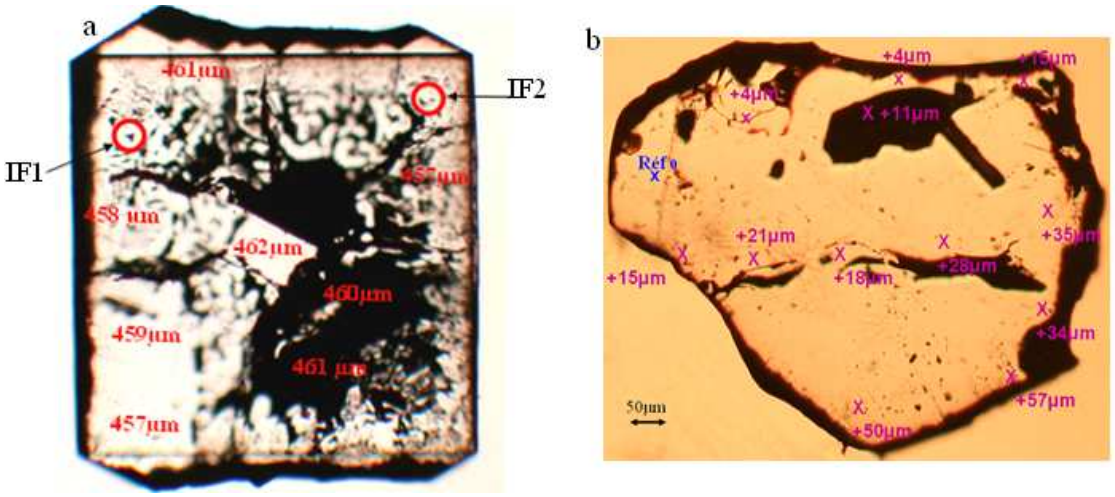


Figure 24 : Etude de la planéité sur une surface : (a) de fragment 18d d'eau pure ; (b) d'un fragment 34b d'eau pure, Réf 0 correspond à une épaisseur de 600µm et les croix en rose correspondent à des zones à épaisseurs supérieures à 600µm. G(x10)

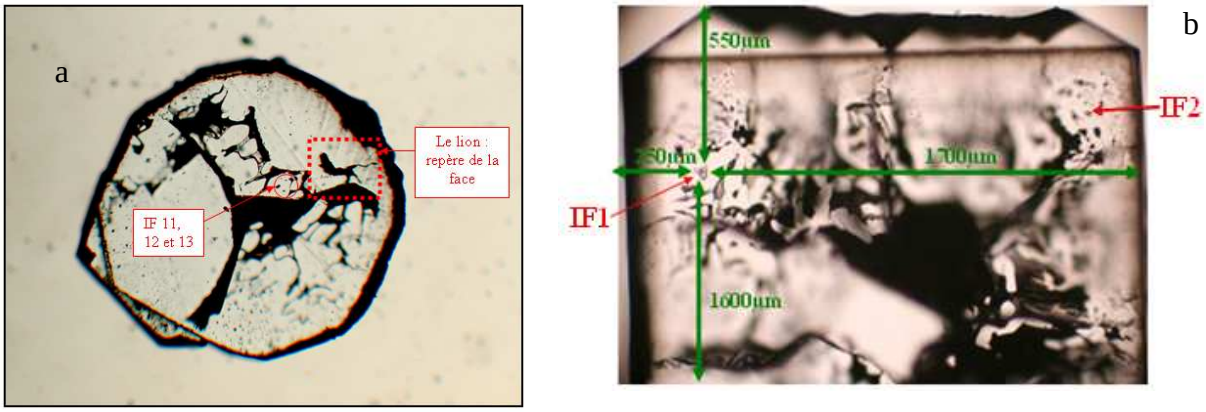


Figure 25 : (a) Repérage de la face A de fragment 41b à 5M NaCl, G(x5) ; (b) repérage dans le plan X, Y, Z de l'IF1 de fragment 18d, (G x10).

Pour les mesures de Th et Tn, j'ai fait une première mesure en utilisant des vitesses de chauffe et de refroidissement assez rapide (30°C/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.

T (°C)	**25° à Th - 30**	**Th - 20**	Th	**Th + 10**	**Tn + 30**	**Tn + 20**	Tn	**Tn - 10**
Vitesse de rampe (°C/min)	**30**	**20**	**1 à 5**	**10**	**30**	**10**	**1 à 5**	**10**

5. Les mesures de Th et Tn ont été répétées 4 ou 5 fois, à la suite de la 1ère 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, Th, Tn, Pn, éventuellement la Tf, 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_2O-5M $CaCl_2$, 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 1ère 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 répétions 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.

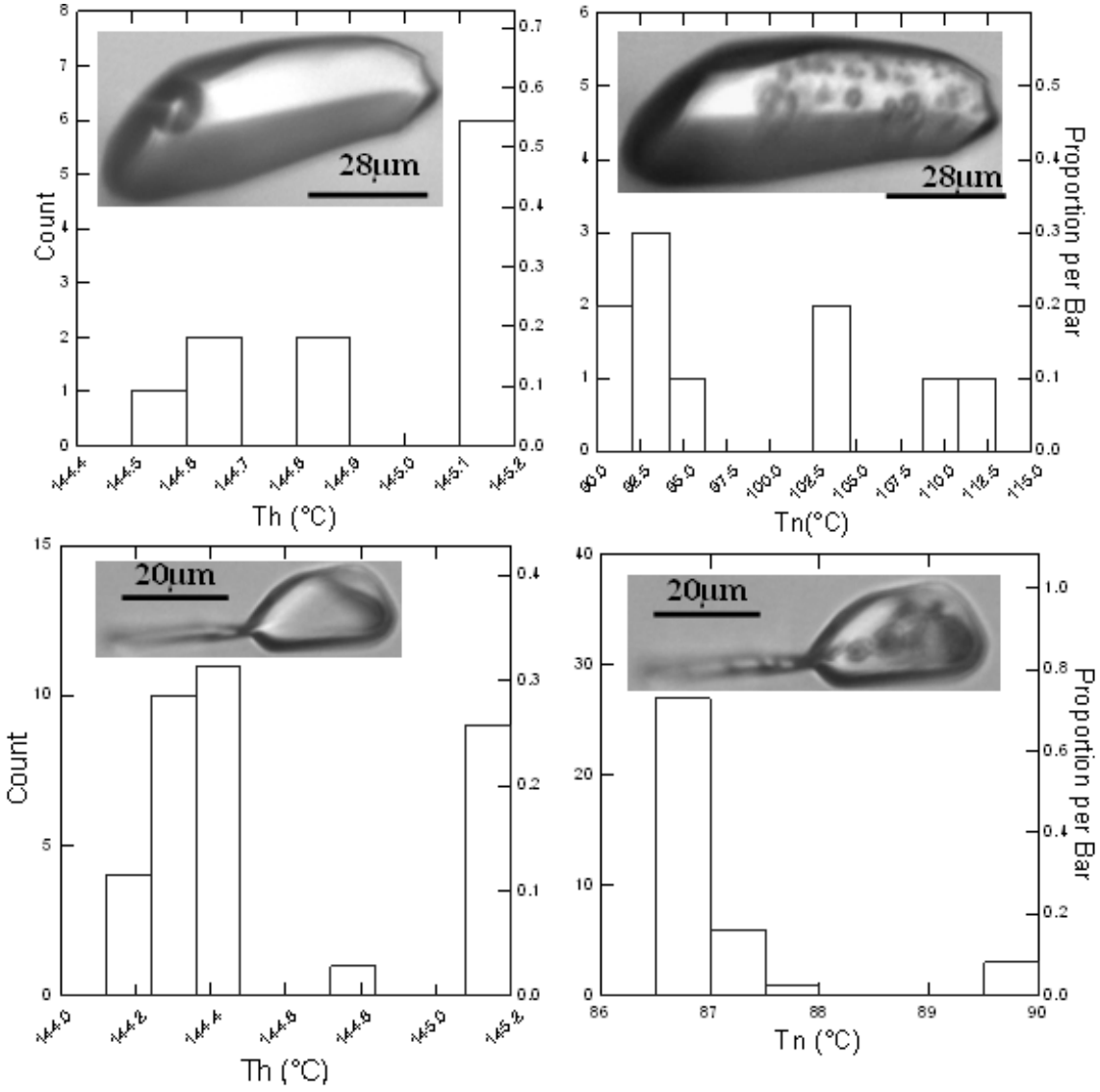


Figure 26 : Etude de la reproductibilité des Th et Tn dans les N31-IF1 et 7 contenants de l'eau pure.

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 $1^{ères}$ 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^{er} incrément de la nucléation. Ce même travail a été réalisé sur N31-IF6, une petite IF tubulaire qui a la plus grande différence Th - Tn 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.

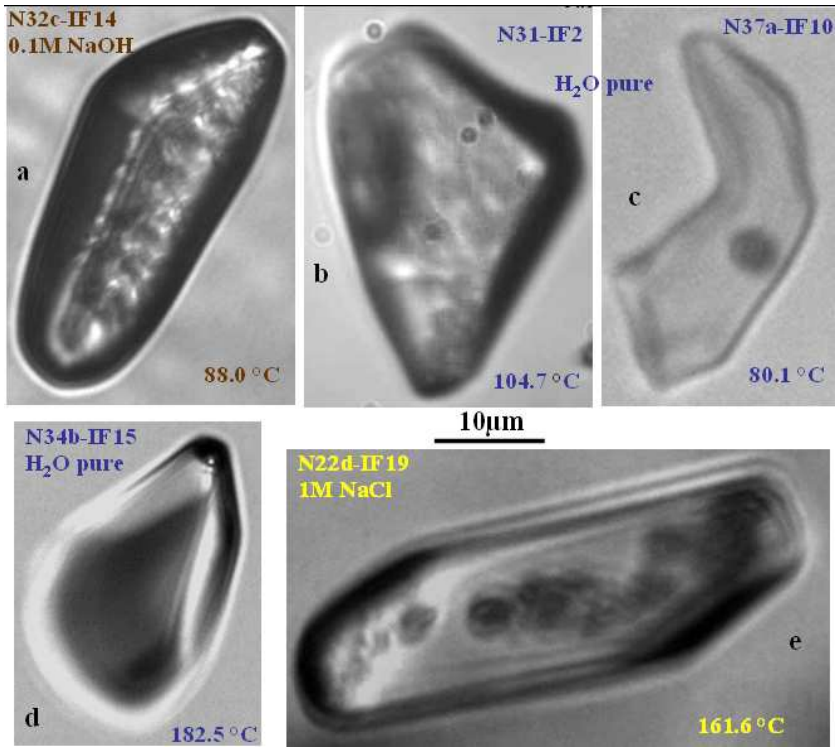


Figure 27 : Quelques photos illustrant différentes expressions de la nucléation dans les IF. Les températures indiquées en bas des photos sont les Tn. Le flou observé sur certaines photos s'est installé au moment de la nucléation

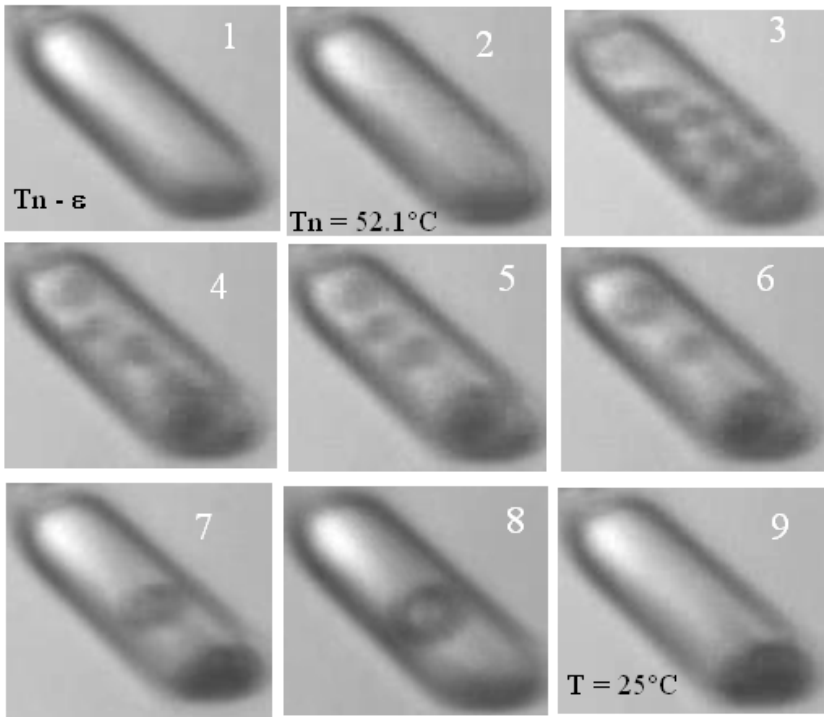


Figure 28 : Un exemple de nucléation dans le N31-IF6 à eau pure.

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 Th et Tn. J'ai utilisé des vitesses programmées à 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 et 30°C/min. Les valeurs de Th, toutes solutions confondues, sont insensibles aux variations de vitesse. Par contre, la valeur de Tn 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 Th et Tn très reproductibles (voir Annexe 4). Toutes les Tn 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).

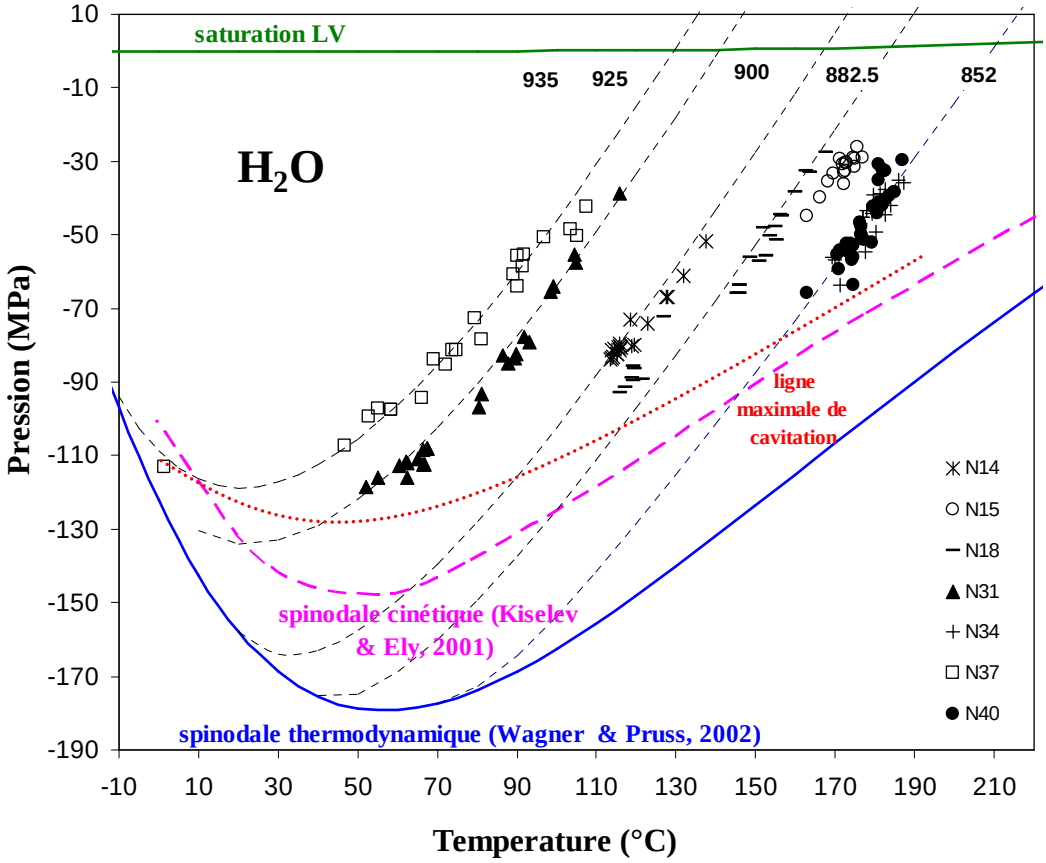


Figure 29 : Coordonnées P-T de nos mesures microthermométriques sur 164 inclusions fluides dans le quartz pur. Les isochores sont libellés par les densités de l'eau pure en kg.m^{-3}. Les calculs sont effectués à l'aide de l'équation d'état de l'eau de Wagner et Pruss (2002). Les points tirés en rouge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

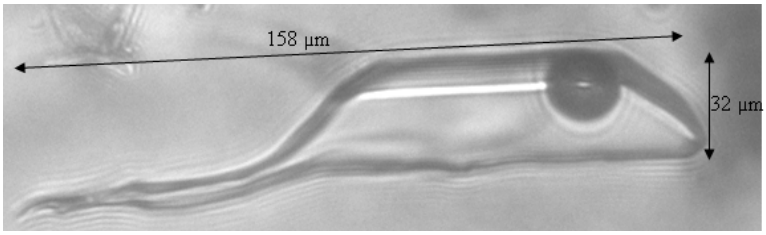


Figure 30 : Photo de l'IF 19 de l'échantillon 15 d'eau pure. G x20.

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

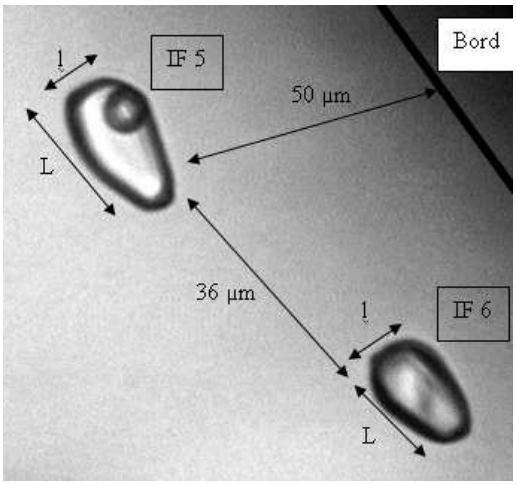


Figure 31 : Photo des IF 5 et 6 de l'échantillon 37a. G x 50.

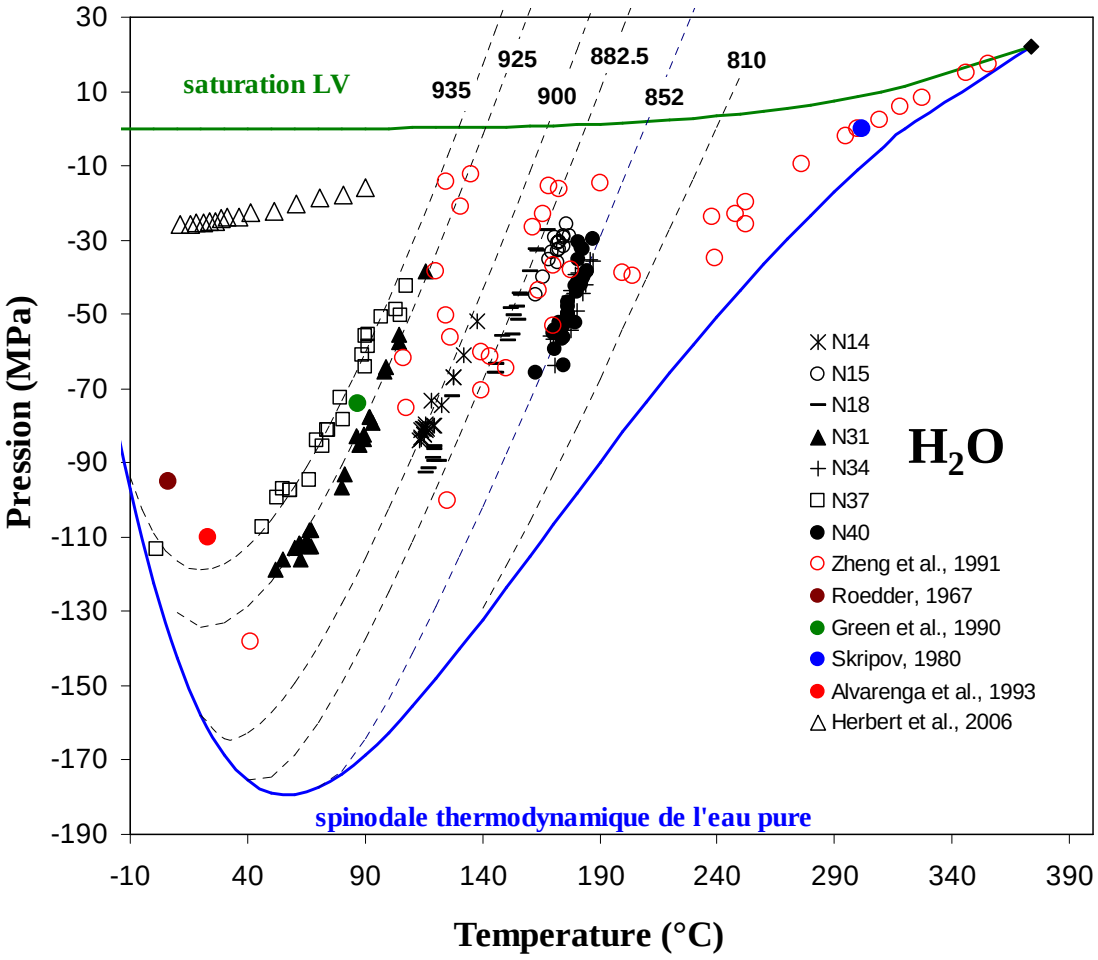


Figure 32 : Nos points expérimentaux comparés avec la littérature (les cercles rouge, vert, marron : travaux sur les inclusions fluide) le cercle bleu = goutte de Skripov

III.1 H_2O-NaOH

Les fluides occlus dans les IF contiennent des solutions faiblement concentrées à H_2O-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).

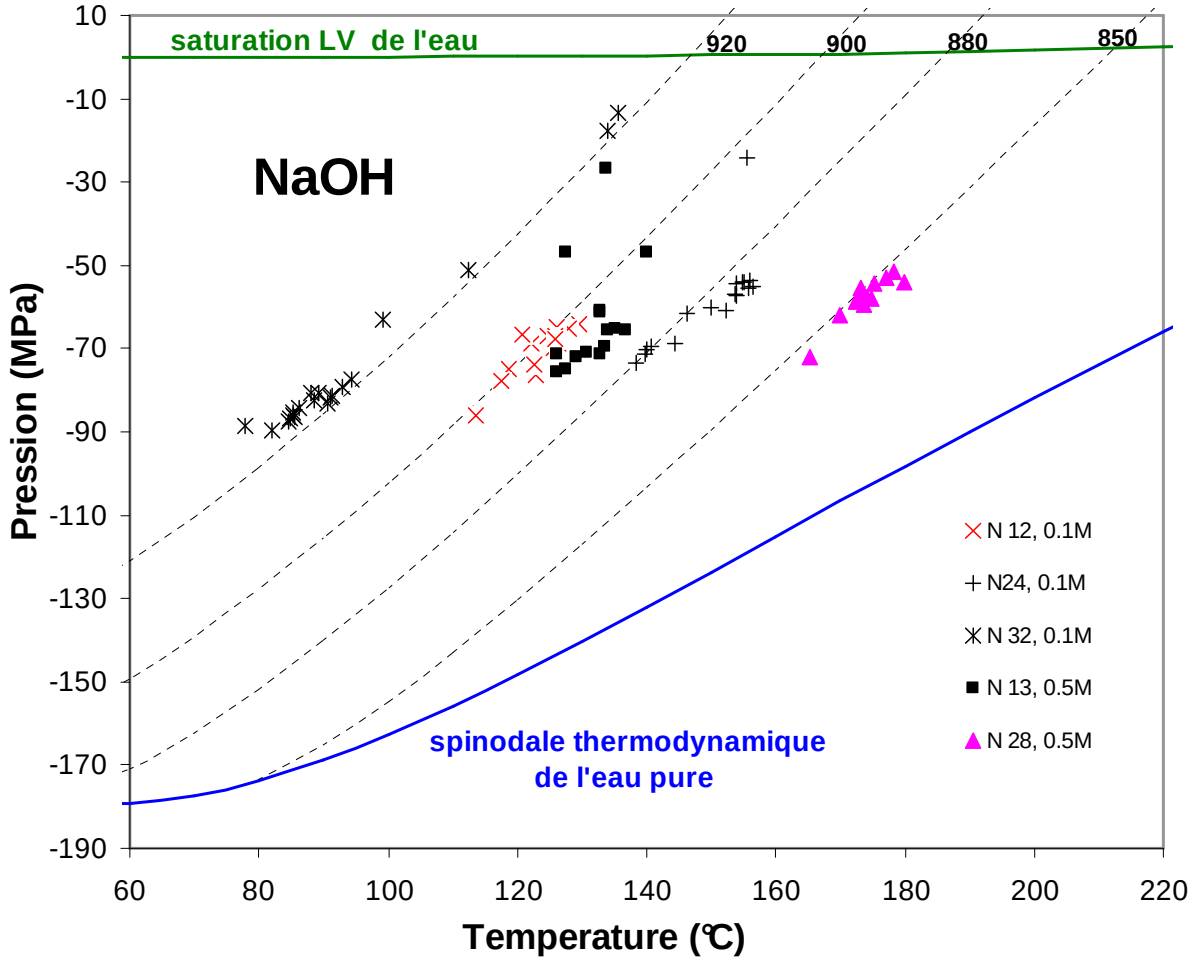


Figure 33 : Pressions négatives dans des solutions aqueuses à H_2O+ 0.1M et +0.5M NaOH dans un quartz pur, à partir des mesures microthermométriques (83 inclusions fluides).

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).

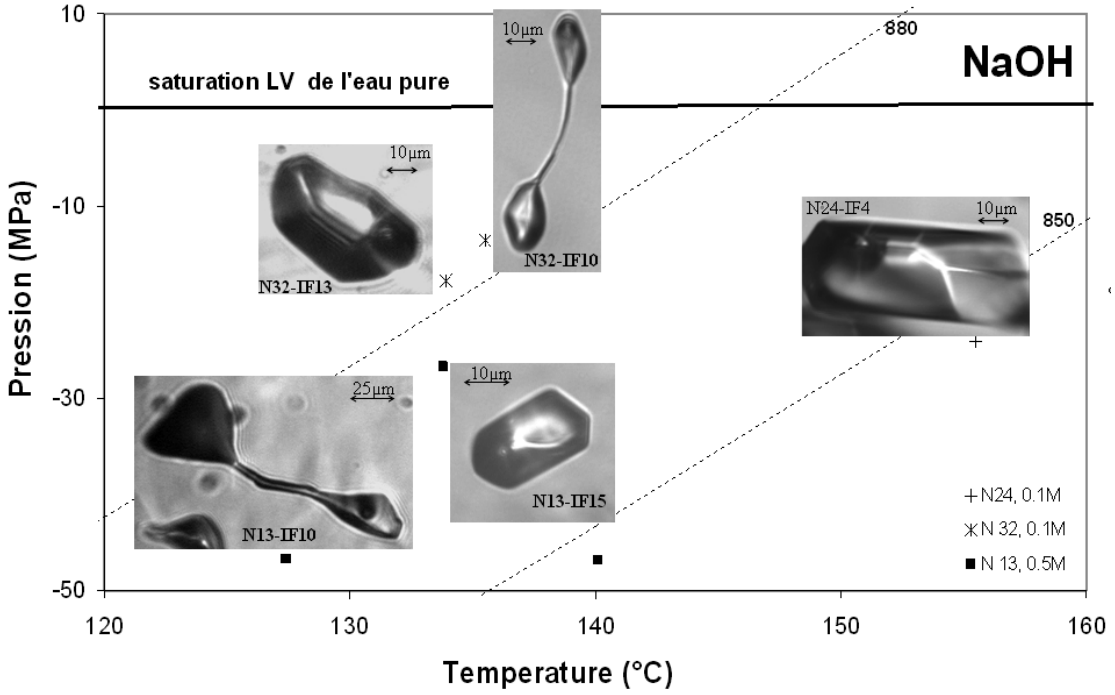


Figure 34 : Inclusions fluides avec forme de cristal négatif très complexe ou des formes qui associent le cristal négatif et le « necking down à la fois. Ces inclusions ont des densités et/ou des tensions très différentes des inclusions de même fragment.

III.2 H_2O-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). 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_2O-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_2O-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.

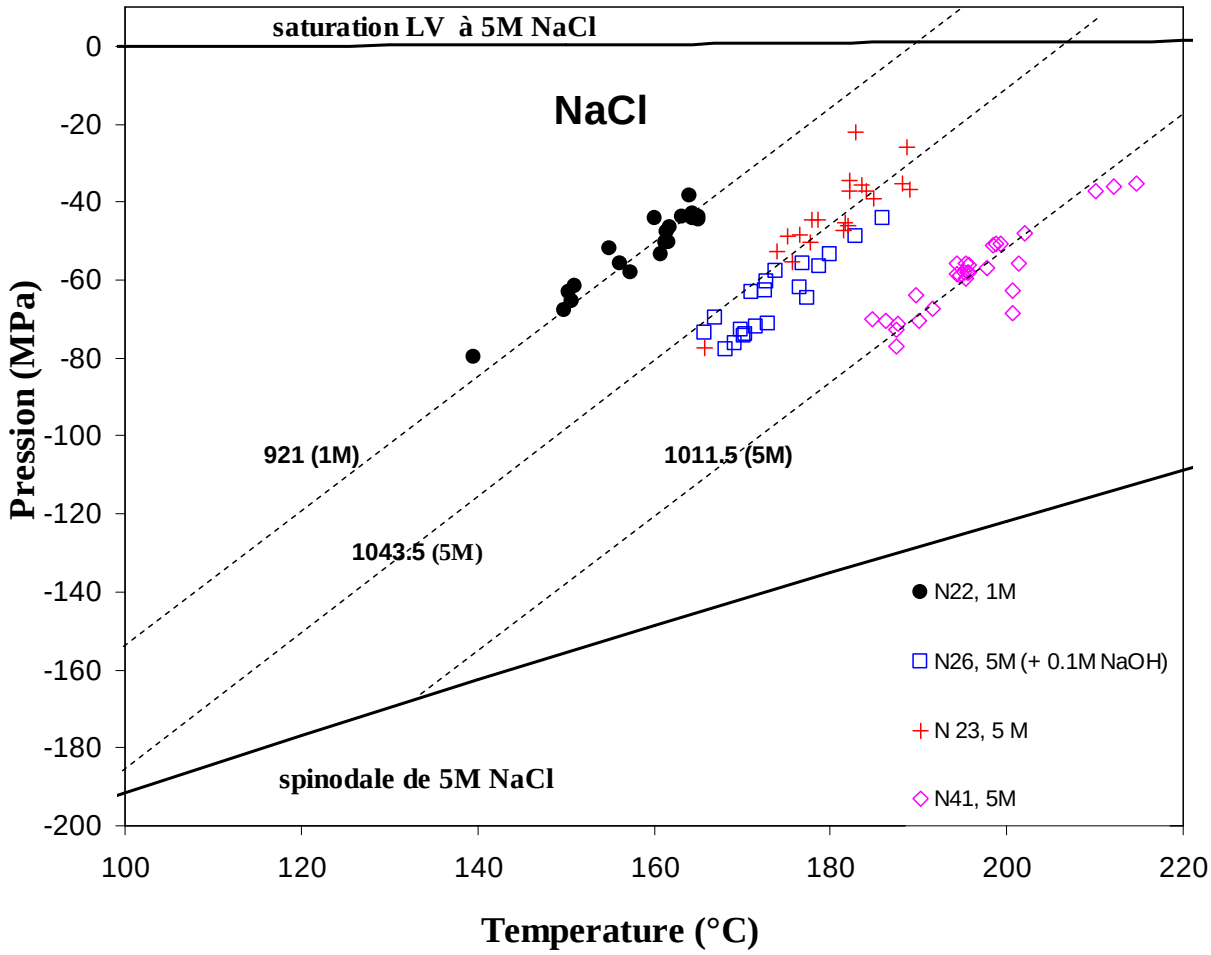


Figure 35 : Coordonnées P-T des solutions à H_2O +1M et +5M NaCl dans 88 inclusions fluides, à partir des mesures microthermométriques. Les isochores sont libellées avec les densités de liquide en $kg.m^{-3}$. La spinodale thermodynamique de H_2O +5M NaCl a été calculée à partir de l'EOS de Anderko et Pitze (1993).

III.3 H_2O-$CaCl_2$

Un grand nombre d'IF sont analysées dans des solutions à H_2O-1 et 5M $CaCl_2$. 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_2O-NaCl (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_2O-5M$CaCl_2$ de faibles densités (de 975 et de 1210 $kg.m^{-3}$) ont des Pn spécialement élevées et plus importantes que celles de l'eau pure ou de H_2O NaCl. La plus grande tension calculée ici est de -210.6MPa à 142.5°C, dans une grande IF en necking -down.

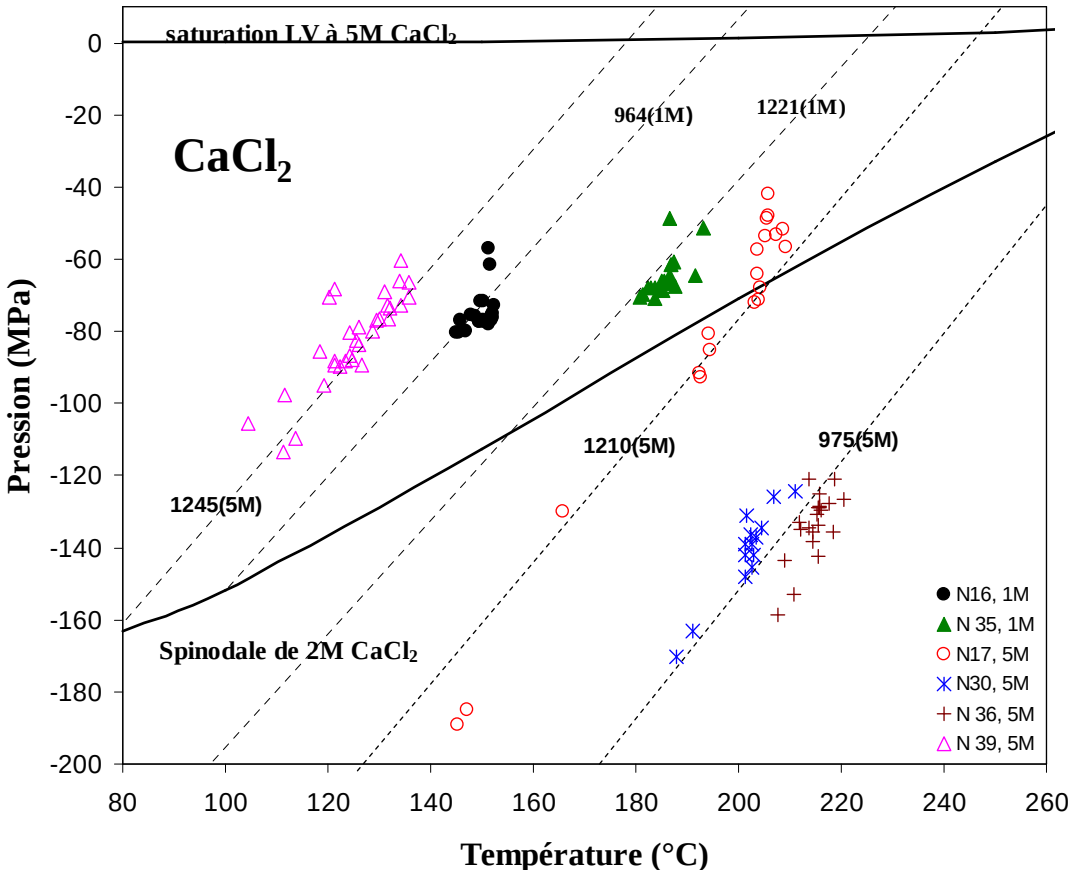


Figure 36: Tension dans des solutions à 1M et 5M $CaCl_2$ dans 128 inclusions fluides, à partir des mesures microthermométriques. Les isochores sont libellées avec les densités de liquide en $kg.m^{-3}$.

III.4 H_2O-C_SCL

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_2O-1M CsCl, on a utilisé l'EOS de H2O-NaCl de Zhang et Frantz (1987) qui est valable jusqu'à une concentration de 2M. Pour les solutions de H_2O-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.

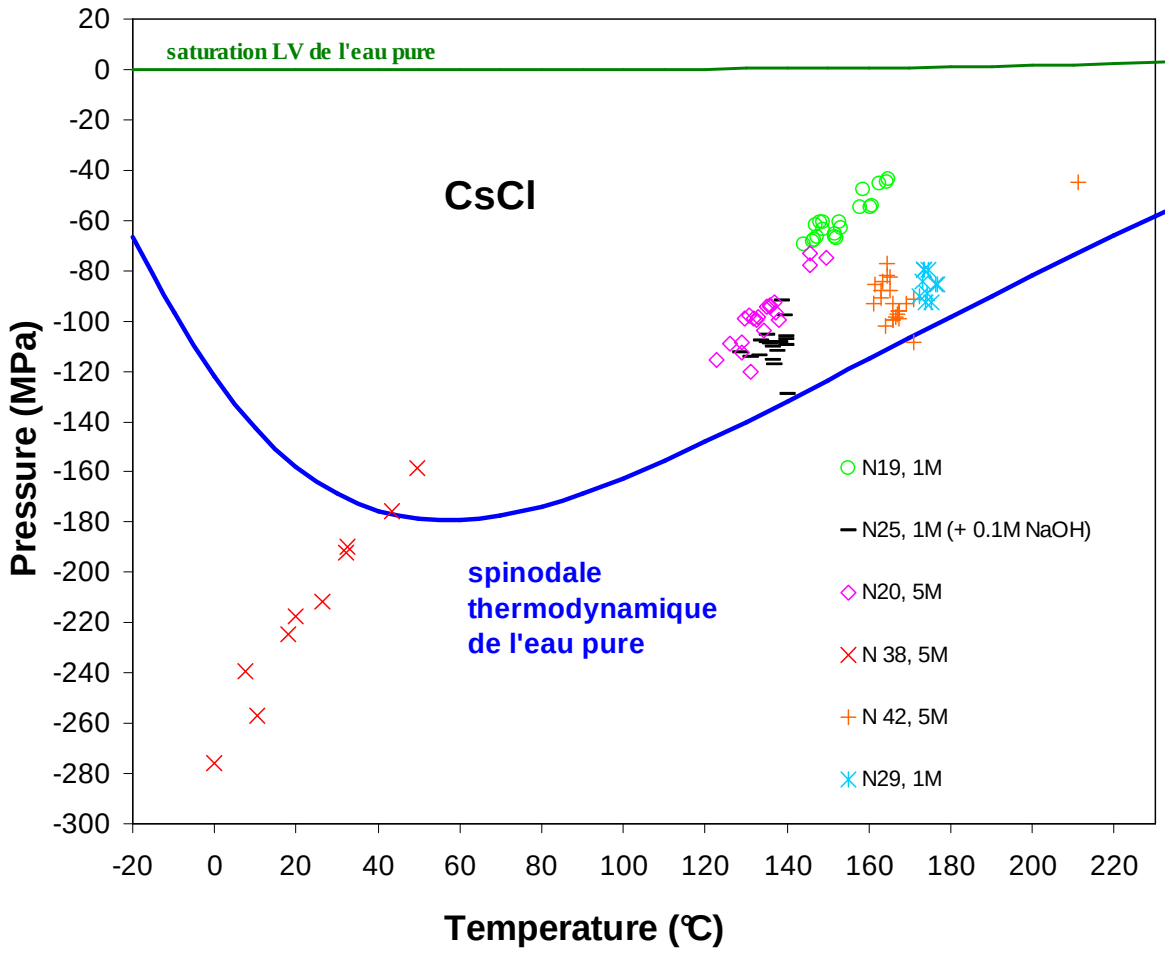


Figure 37 : Pressions négatives dans des solutions aqueuses à H_2O-1M et H_2O-5M CsCl dans un quartz pur, à partir des mesures microthermométriques (128 inclusions fluides).

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 µm) 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 α 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 (Th -Tn) = 50°C. Il attribue des couleurs foncées à des IF sphériques ou ellipsoïdales avec des Th – Tn > 50°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 Th – Tn < 50°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 Pn est de -35.8MPa à 187.3°C,

son paramètre (Th – Tn) est de 25.2°C. Malgré sa faible gamme de métastabilité, SPO lui attribue une couleur bleu foncé (Fig.39). De même, dans le N13 à H_2O-0.5M 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.

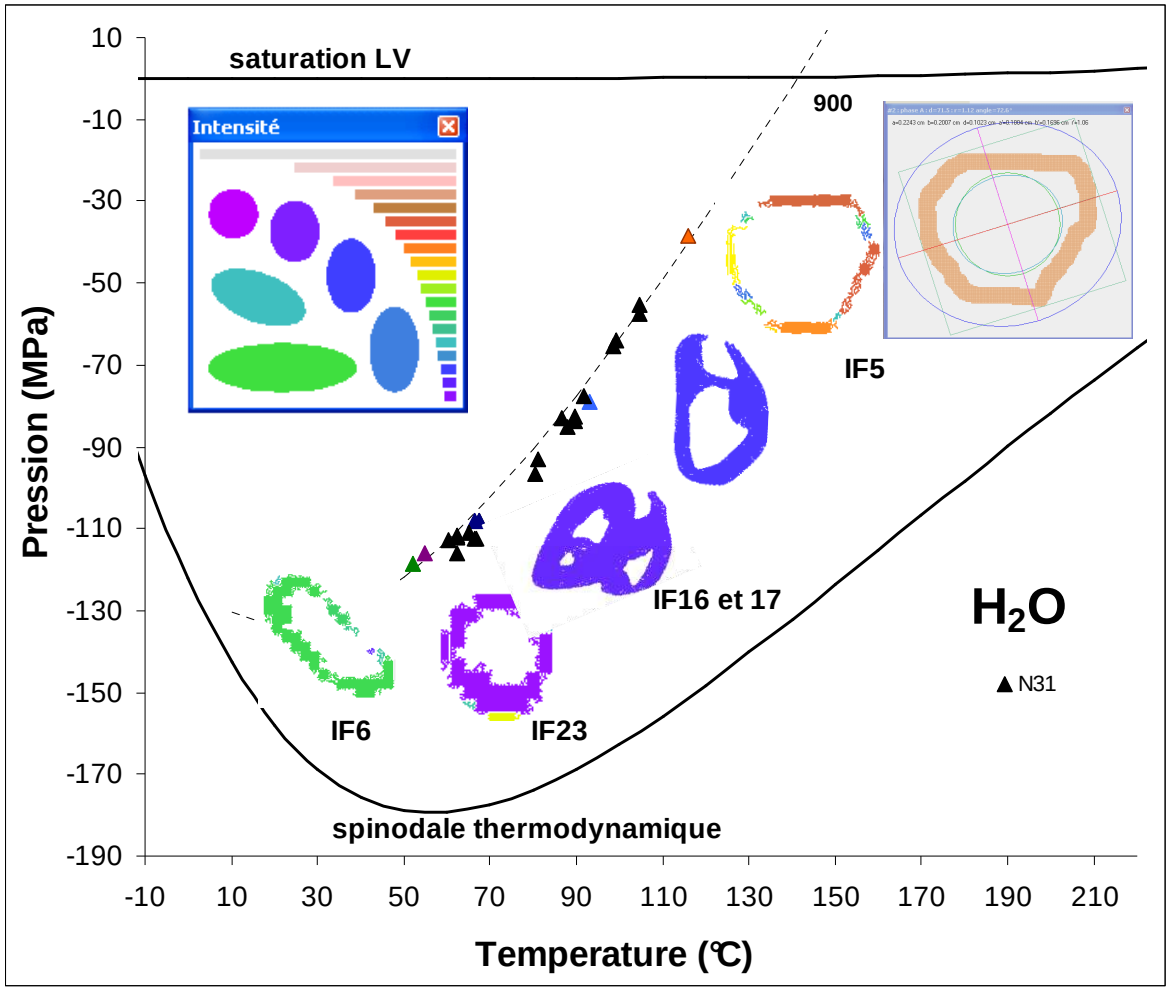


Figure 38 : Etude des formes des IF à l'aide du logiciel SPO 2003 (Launeau , 2004). Les couleurs foncées sont attribuées à des IF de forte tension et les couleurs claires pour celle qui ont une faible gamme de métastabilité.

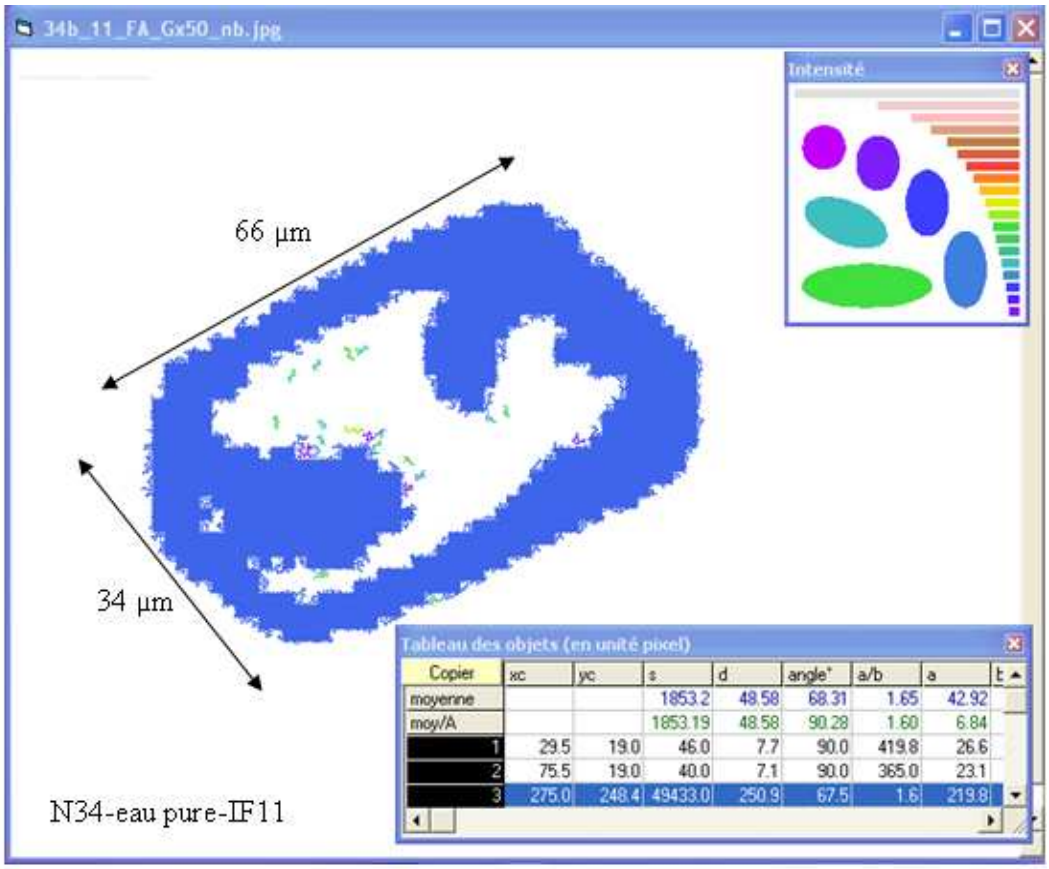


Figure 39 : Etude de forme de cristal négatif par le programme SPO

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_2O-0.5M NaOH et N38 à H_2O-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.

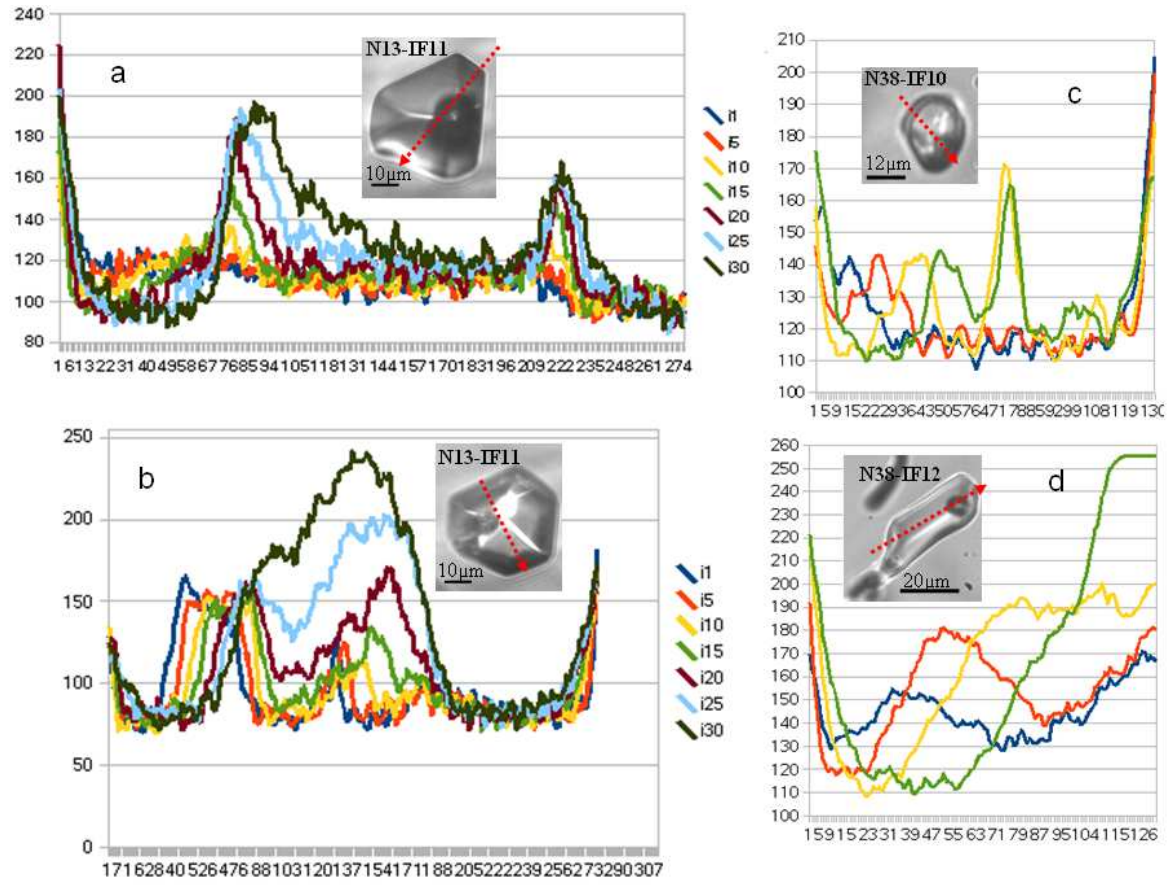


Figure 40 : Quelques profils d'IF réalisés sur un microscope confocal.

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 $Kg.m^{-3}$.

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.1Ajustement 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 (µm). Le volume de l'IF est ensuite calculé selon les formules données précédemment V_{gz} et V_{IF} en (μm^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 ~1μm^3 seulement.

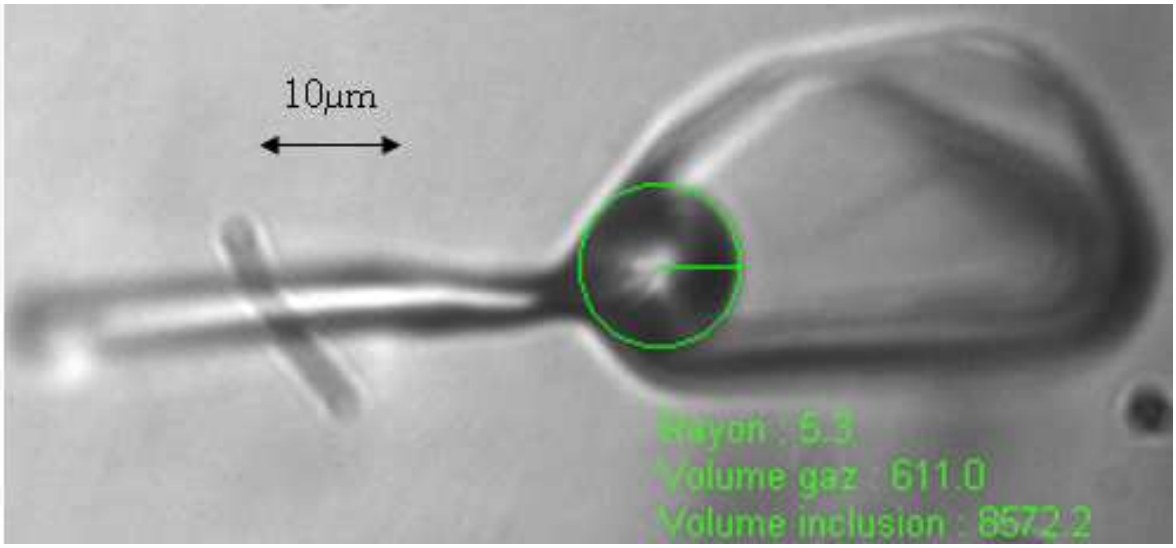


Figure 41 : Calcul de rayon, de volume de gaz et de volume total de l'IF 7 de l'échantillon 31 d'eau pure.

IV.2.1.b.2Reconstruction 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

Log(V_{IF}) / N31-IF	méthode 1	méthode 2	méthode 3	méthode 4	Calcul mathématique
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 $CaCl_2$, 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 γ 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 γ 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 $CaCl_2$, pourtant moins dissous que NaCl, a des Pn plus importantes. Ce comportement peut être expliqué par γ qui est 2 fois plus grande dans $CaCl_2$ que dans NaCl. Cette différence est liée à la concentration d'électrolyte dans la solution de $CaCl_2$, elle même liée à la nature de cation : Ca^{2+} est un fabricant de structure avec une entropie molaires d'hydratation fortement négative ; Na^+ 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 $CaCl_2$ 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 $CaCl_2$, 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 $CaCl_2$ 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 γ 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 $CaCl_2$, 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.

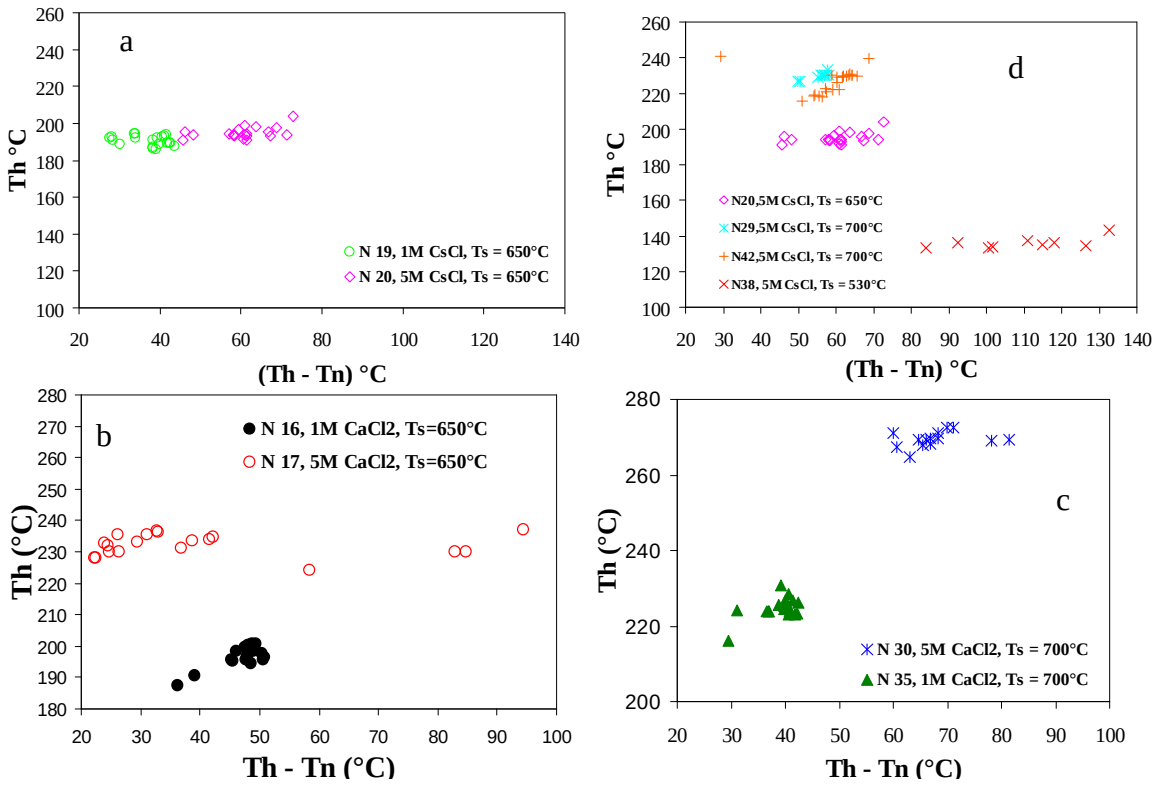


Figure 42 : Effet de l'augmentation de la molalité à température de synthèse constante (a) dans le CsCl ; (b) dans le $CaCl_2$ et les effets de changement des conditions de synthèses (d) sur la gamme de métastabilité.

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_2O-5M $CaCl_2$ et ~-280MPa à 0°C dans une solution à H_2O-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

I Lifetime of superheated water in a micrometric synthetic fluid inclusion

SUPERHEATING LIFETIME

MOUNA EL MEKKI[1],
CLAIRE RAMBOZ[1],
LAURENT PERDEREAU[1],
KIRILL SHMULOVICH[2],
LIONEL MERCURY[1]

[1]*Université d'Orléans-Tours, UMR 6113 CNRS-INSU et Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, 1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans, France.*
[2]*Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Science, 142432 Chernogolovka, Russia*

I.1 Abstract.

A synthetic pure water fluid inclusion presenting a wide temperature range of metastability (Th - Tn ≈ 50°C; temperature of homogenization Th = 144°C and nucleation temperature of Tn = 89°C) was selected to make a kinetic study of the lifetime of an isolated microvolume of superheated water. The occluded liquid was placed in the metastable field by isochoric cooling and the duration of the metastable state was measured repetitively for 7 fixed temperatures above Tn. Statistically, measured metastability lifetimes for the 7 data sets follow the exponential Reliability distribution, i.e., the probability of non nucleation within time t equals $e^{-\lambda t}$. This enabled us to calculate the half-life periods of metastability τ for each of the selected temperature, and then to predict τ at any temperature T > Tn for the considered inclusion, according to the equation $\tau(s) = 22.1 \times e^{1.046 \times \Delta T}$, (ΔT = T - Tn). Hence we conclude that liquid water in water-filled reservoirs with an average pore size ≈ 10^4 μm^3 can remain superheated over. geological timelengths (10^{13}s), when placed in the metastable field at 24°C above the average nucleation temperature, which often corresponds to high liquid tensions (≈ -50 MPa).

Key Words: microthermometry, experimental kinetics, microvolumes, pure water, natural systems

I.2 Introduction

Any liquid can experience three thermodynamic states with regard to the phase diagram: stable, metastable, and unstable. When metastable with respect to its vapour, the so-called superheated liquid persists over the more stable vapour owing to the nucleation barrier related to the cost to create the liquid-vapour interface. Practically speaking, a superheated liquid undergoes any P-T conditions located between the saturation and the spinodal curves (Fig. 48). It should be noted that the term "superheating" does not refer to a particular range of temperature, and goes down to temperatures in the melting area. This superheat metastability gives to the liquid a certain "overstability feature" with respect to vapour. Indeed, geologists have long observed that liquid water displays such overstability in certain low and high temperature contexts. For instance, the soil capillary water (Pettenati *et al.*, 2008) or the water state in very arid environments like the Mars surface (Meslin *et al.*, 2006; Jouglet *et al.*, 2007) are natural examples of low T superheated liquid states whereas certain continental and submarine geysers (Ramboz and Danis, 1990) or the deep crustal rocks (Shmulovich and Graham, 2004) can also generate high T superheated solutions.

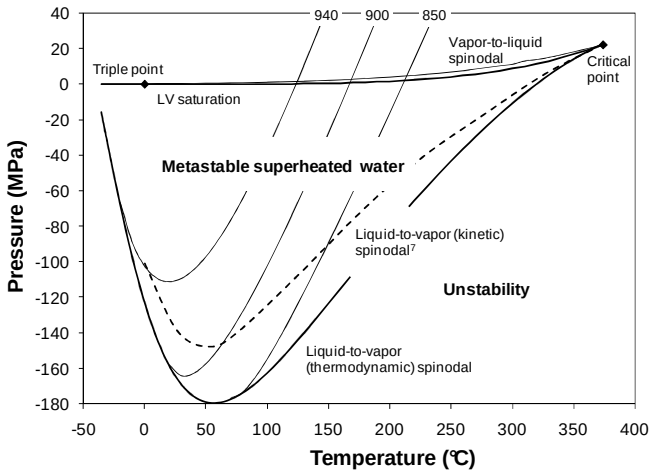


Figure 43 : Pure water phase diagram in (P,T) coordinates calculated from the IAPWS-95 equation of state (Wagner and Pruss, 2002), extrapolated at negative liquid pressures in the superheat domain. The outer lines starting from the critical point are the thermodynamic limits of metastability (spinodal). The dotted line is one of the proposed kinetic metastability limit (Kiselev and Ely,2001) (see text). Three isochoric lines (950, 900 and 850 kg m^{-3}) are also calculated by extrapolation of the IAPWS-95 equation.

The shape of the pure water spinodal has long been a matter of debate in the physics community. To date, three competing scenarios are proposed, one with the retracing shape towards positive pressure at low temperatures, the two others with a monotonous decreasing shape. The first model relates to the stability-limit conjecture (Speedy, 1982) based on experimental data on supercooled water. It can be demonstrated (Debenedetti and D'Antonio, 1986) that the retracing shape corresponds to the intersection of the spinodal curve with the Temperature of Maximal Density (TMD) line. The second proposed scenario derives from molecular simulation (Poole *et al.*, 1992) and predicts a constant positive slope, hence a spinodal monotonously extending towards negative pressures. That thermodynamically implies that this is the TMD the slope of which changes from negative to positive slope. The experimental data previously mentioned are here interpreted as related to the presence of a second critical point at low temperature and positive pressure (Poole *et al.*, 1992; Mishima. and Stanley, 1998). The third proposition is the singularity-free hypothesis (Sastry *et al.*,1996) , associating a non-retracing spinodal with thermodynamic divergences. In this model, all the polyamorphic transitions of liquid water at low temperature are just relaxation phenomena and not real phase transitions, referring explicitly in that respect to the percolation model (Stanley and Teixeira, 1980). It is worth noting that most equations of state (EOS) like the van der Waals equation or the IAPWS-95 EOS result in the retracing behaviour when extrapolated in the metastable field (Fig. 48). Obviously, this is not at all an argument in support of the latter conception. However, we want to highlight that our experimental investigations are not concerned for the time being with the low temperature superheating region, so that our calculations are not influenced by this debate. The problem of the extrapolative capability of the IAPWS-95 equation remains but seems to be satisfying enough as already discussed elsewhere (Span and Wagner, 1993).

I.3 Scientific context

The chosen experimental technique to investigate the metastability liquid field is to submit to heating-cooling cycles micrometric volumes of fluid trapped in a solid fragment (Shmulovich. *et al.*, 2010) This method allows measurement of the nucleation temperature (Tn) of every fluid inclusion (IF) in the host crystal, which is an evaluation of the extreme metastability that the given intracrystalline liquid can undergo before breaking instantaneously (over the

experimental time, this occurs within some tenth of seconds). By this method, the extreme tensile strength of one specific liquid (pure water, aqueous solutions...) can be directly recorded. Previous measurements provided evidences that water and in general aqueous solutions can reach very high degrees of metastability (tension reaching hundreds of MPa) (Roedder, 1967; Alvarenga *et al.*,1993). As a matter of fact, every inclusionnist (geologist dealing with fluid inclusions) is faced to the superheating ability of these micrometric fluid systems, which appears in general as a nuisance as it prevents further measurements of phase equilibria. On the other hand, a superheated liquid experiencing properties in the stretched state (negative pressure domain) displays specific thermodynamic properties. Hence distinctive solvent properties can be expected as compared to bulk water. As an example, in the Red Sea, the abnormal thermal balance of the Atlantis II Deep lower brine[4] has been accounted for by an influx of hypercaloric superheated brines (Ramboz and Danis, 1990).

As noted above, a metastable liquid can be superheated to a very high degree before nucleating a vapour instantaneously. In kinetic terms, this means that the nucleation energetic barrier is of the same order of magnitude as the thermal energy kT of the system. This spontaneous nucleation limit is sometimes called the kinetic spinodale (Kiselev and Ely,2001) (Fig. 48). When one goes towards PT pairs greater than those of the kinetic spinodal, the nucleation barrier becomes greater than the thermal energy and the lifetime becomes longer. Generally speaking, the Classical Nucleation Theory (CNT) tells us that the nucleation rate of vapour bubble follows an Arrhenius law (Debenedetti, 1996):

$$J = J_0 \times e^{-\frac{\Delta F^*}{kT}} \qquad (1)$$

where J is the number of nuclei per unit volume per unit time, J_0 is a kinetic pre-factor, E_b is the nucleation energy barrier related to the energy of interface creation.

The nucleation barrier is easy to formulate considering that the created gas-liquid interface related to bubble nucleation increases the system energy by $4\pi r^2\gamma$ (r is the radius of the spherical bubble, and γ is the liquid-vapour surface tension), while the formation of the most stable phase provides bulk energy ($4/3\pi r^3\Delta P$, with $\Delta P = P_{LIQUID} - P_{VAPOUR}$). According to the CNT, the competition between these two opposite effects results in an energy barrier E_b (Debenedetti, 1996):

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\,\Delta P^2} \qquad (2)$$

E_b is reached when the spherical bubble reaches a critical radius $r_C = \frac{2\gamma}{\Delta P}$.

According to (1), P, the probability of nucleation in a volume V and during a given timelength t is:

$$P = 1 - e^{-JVt} \quad (3)$$

Nucleation is assumed to occur when P = 0.5. Then, the half-life period τ (median value of duration) required to get at least one vapour nucleus is :

$$\tau = \frac{Ln(2)}{JV} \quad (4)$$

Thus, the time necessary to create a bubble nucleus is inversely proportional to the fluid volume. In other words, if one second is sufficient to create one nucleus in a volume of 1 litre, more than 11 days are required in a volume of 1 mm^3. Statistically, almost 32 000 years are necessary to do so in a volume of 1000 μm^3, a typical size for interstitial pores in most natural porous media. This calculation is made at constant J, namely for a given value of E_b, i.e., at constant metastable "intensity" and heterogeneous nucleation conditions (due to impurities in the liquid or to solid surface singularities). Thus, at constant physico-chemical conditions, nucleation is an event that becomes rarer as the fluid container is smaller. This is why soil scientists recently proposed that capillarity can occur without meeting the Young-Laplace condition, and so capillary water and its special superheating properties can occur in the whole range of microporosity, thus affecting rather large amounts of soil water[1].

The consequences of superheating in natural systems are twice. In contexts of high thermal anomalies (geyser, phreato-magma), the changes in the fluid properties at the nucleation event (relaxation of the superheating features) may have drastic physical consequences: rapid volume changes at the phase transition, potentially accompanied by deep changes in fluid speciation. This implies explosivity and massive solid precipitation (or massive dissolution depending on the role of superheating on the rock-solution equilibria). In dry environments, superheating is a long-lived process controlled by the aridity of the atmosphere (soil capillarity). The rock-water-gas interactions thus involve a superheated liquid component which modifies the chemical features of the resident solutions (Pettenati *et al.*, 2008). Whatever the superheating context, once a natural system becomes metastable, its effective influence will depend on the duration of the metastable state, as both chemical and heat exchanges also require long time to be fully achieved.

I.4 Samples.

The fluid inclusion chosen in this study was selected among the ones previously synthetized to investigate the extreme tensile strength of liquids, depending on composition and density[14]. Our experimental procedure is similar to that adopted in a previous paper (Takahashi *et al.*, 2002). The selected inclusion was placed in a superheated state at a given T > Tn by isochoric cooling, then we waited for the bubble to nucleate. Different intensities of liquid stretching were tested, as the same experiment was performed at 7 different temperatures above Tn. Note that Tn fixes the maximum stretching intensity sustainable by the selected inclusion. According to the CNT and as confirmed by previous experiments (Takahashi et al., 2002), the distribution of metastability lifetimes is expected to display an exponential decrease.

The chosen fluid inclusion (N31-7) is located in a 450 µm-thick quartz fragment and is located 77 µm-deep below the crystal surface. It is quite big, 64-µm long and 20 µm-wide (estimated volume ≈ 8600 μm^3) with a long appendix indicating a process of necking down (Fig. 49).

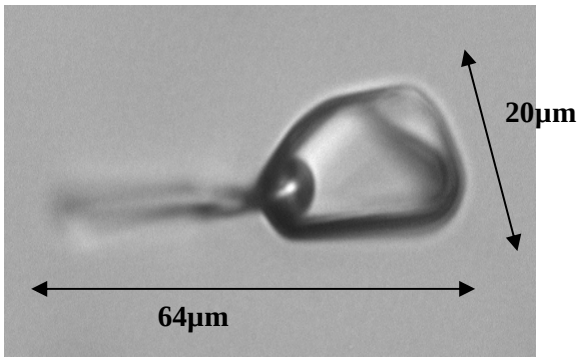


Figure 44 : Microphotograph of the studied pure water synthetic fluid inclusion (x50).

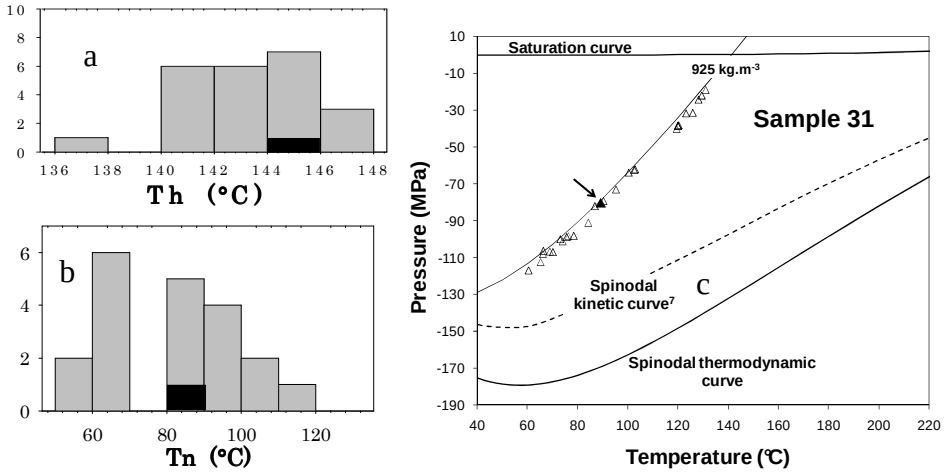


Figure 45 : Properties of sample N31 pure water fluid inclusions. Figs 50a and 3b: Distribution of Th and Tn measurements. Fig. 50c: PT conditions of nucleation of sample N31 inclusions (triangles), with the average corresponding isochore (d = 925 kg m^{-3}) extrapolated in the metastable field. The PT pure water phase diagram, the isochore and data points are calculated after IAPWS-95 EOS (Wagner and Pruss, 2002). The dark areas and arrow indicate the position of the studied n°31-7 inclusion (see text).

This inclusion belongs to quartz sample N31, which contains pure water synthetic inclusions with an average density of 925 kg m^{-3}. Note that as quartz is incompressible below 300°C, the PT path followed by the inclusion fluid at changing T is isochoric (constant volume, constant density). The average isochoric PT path of sample 31 inclusions is shown in Figure 50, together with their representative points at Tn. The internal pressure at Tn is calculated from the density-Tn measurements on extrapolating the IAPWS-95 "official" pure water EOS (Wagner and Pruss, 2002). This equation also allows to derive the thermodynamic fluid properties of pure water at given P-T pairs (see reference Shmulovich *et al.*, 2009 for more details).

I.5 Experimental procedure

Sample 31 quartz fragment was placed on a Linkam heating-cooling stage mounted on a Olympus BHS microscope. Its temperature was allowed to vary (Fig. 51). Phase changes in the inclusion were observed with a x50 LWD objective and were recorded using a Marlin black and white camera (CMOS 2/3" sensor, ≈ 15 pictures/s).

I.5.1 Microthermometry

The key characteristics of the studied N31-FI7 fluid inclusion are the homogenization and the nucleation temperatures (Th and Tn, respectively). Th is the disappearance temperature of the last drop of vapour in the cavity (at Th, the saturation conditions are met). Tn (Tn < Th) is the measured temperature when the trapped metastable liquid becomes diphasic (it marks the end of the stretched metastable state). Th and Tn were measured, in that order, in the course of strictly temperature-controlled heating and cooling cycles (Th: path 1 to 4; Tn: path 4 to 6, Fig. 51).

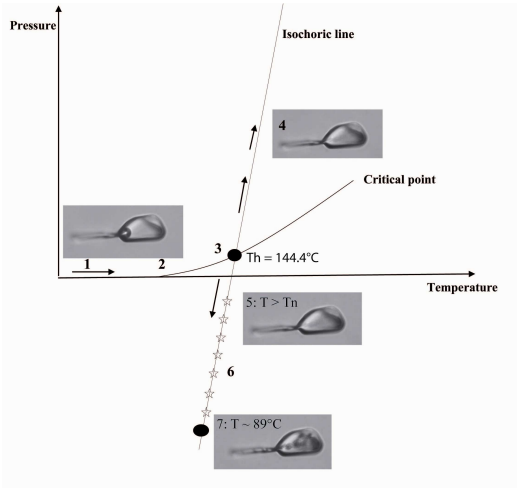


Figure 46 : PT pathways followed by a fluid inclusion heated from ambient conditions (path 1 to 4) then further cooled. Photomicrographs show the successive occluded fluid states observed. The bold curve is the saturation curve and the stars qualitatively represent the seven temperature steps chosen for the kinetic study.

Tableau 8 : Rate-controlled sequences of heating and cooling chosen for Th and Tn measurements. First, heating along the liquid-vapour curve (diphasic inclusion), then isochoric heating followed by isochoric cooling down (single-phase inclusion).

	Heating cycle (Th measurement)				Cooling cycle (Tn measurement)	
T range (°C)	25 - 130	130-140	140-150	150-160	160-105	105-80
			Th=144.4			Tn=89
Heating/cooling rate (°C/mn)	30	10	2	10	30	2

Table 8 summarizes the rates of temperature change that were adopted all along the kinetic study. A cooling rate of 2°C/min was chosen to measure Tn as it is offers the best conditions to observe bubble nucleation.

I.5.2 Kinetic measurements

Consisted in placing inclusion N31-FI7 in the metastable field. The procedure was the same as for Tn measurements except that, during cooling, the inclusion was stabilized at 1°, 1.3°, 2°, 3°, 3.5°, 4° and 5°C above Tn, successively (stars Fig. 51). The inclusion was thus kept metastable at 7 fixed temperatures between 90.4° and 94.4°C. For each given temperature, the duration of metastability was measured repetitively (between 5 and 16 metastability lifetime measurements). The beginning of the temperature step was taken as the starting point of the experiment (time 0). Between each set of kinetic measurements at a fixed temperature, we checked that Th and Tn had not changed significantly.

I.6 Results

I.6.1 Microthermometry

At the start of the study, Th and Tn measurements of inclusion N31-FI7 were repeated 11 times, following the T procedure summarized in Table 1. Measured Th and Tn were 144.4° and 88.8°C respectively, with a repeatability of ±0.2°C for Th and of ± 2.3°C for Tn. Thus the measured range of metastability for inclusion N31-FI7 was 54.6° ± 3.3°C (Table. 9), corresponding to internal P conditions of – 84 ± 4 MPa.

Tableau 9 : Repetitive cycles of Th and Tn measurements.

T(°C)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Th	144.4	144.4	144.4	144.2	144.2	144.2	145.1	145.1	144.4	144.4	144.4
Tn	89.8	89.8	86.5	86.5	87.0	87.5	87.5	89.8	91.2	87.2	87.2
Th-Tn	54.6	54.6	57.9	57.9	57.24	56.7	56.6	55.3	53.2	57.2	57.2

We observed more than 50 vapour nucleation events in the IF, which enabled us to identify the main stages of nucleation. The two-phase stable situation was recovered within about 1/3s (5 to 6 images with our camera). In general, nucleation started in the broadest part of the inclusion by foam, a milky cloud a little more contrasted than the liquid. Then, a burst of tiny bubbles, taking birth in the inclusion appendix, invaded the whole cavity (Microphotograph N31-FI7, Fig. 49).

I.6.2 Kinetic results

Figure 52 shows the distribution of kinetic measurements for 7 temperature steps between 90.4° and 94.4°C (duration times in logarithmic scale).

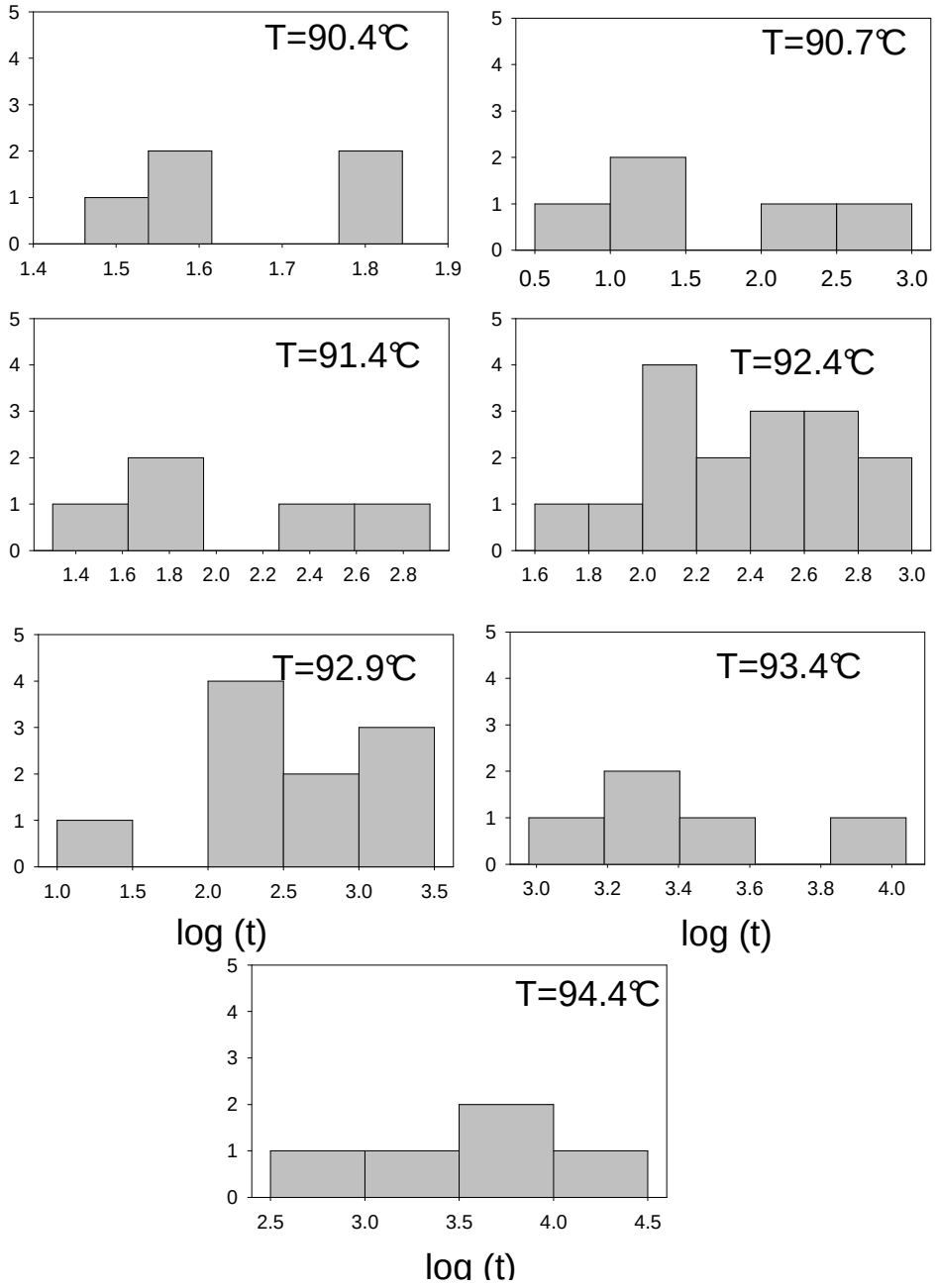


Figure 47 : Distribution of the measured metastability lifetimes (s) of inclusion N31-FI7 (logarithmic scale) for 7 temperature steps above Tn.

I.7 Interpretation of the kinetic data sets

Let T_{step} be the temperature above Tn at which inclusion N31-FI7 is stabilized in the metastable liquid state. Let t_o be the time at which the temperature step begins (t_o is taken as 0). Let t_i be the timelength elapsed between t_o and the vapour nucleation event ($t > 0$). The variable t is continuous and characterized by a density probability function f(t) such that:

$$\int_0^{\infty} f(t)dt = 1$$

According to the Classical Nucleation Theory, the repetitive formation of nuclei in a metastable liquid can be considered as a sequence of independent events and the distribution of metastable lifetimes shows an exponential decrease (see also Takahashi et *al.*, 2002). This implies that the density probability function f(t) of the nucleation event is:

$$f(t) = \lambda \times e^{-\lambda t} \qquad (5)$$

where λ is the exponential decay constant and 1/λ the mean life of the metastable state.

The probability that the vapour bubble nucleates within timelength t is thus:

$$P(E \leq t) = \int_0^t \lambda e^{-\lambda t} dt = 1 - e^{-\lambda t} \text{ (Exponential Failure distribution)} \qquad (6)$$

The probability of non nucleation of the vapour bubble within timelength t is

$$P(E > t) = e^{-\lambda t} \text{ (Exponential Reliability distribution)} \qquad (7)$$

Calculation of the decay rate λ and half-life period τ at a fixed temperature step: At each temperature step, we have built the exponential reliability distribution, i.e., the probability of the non nucleation event within timelength t (P(E>t). The Ln[P(E>t)] were plotted versus timelength t and the data were fitted by a straight line passing by the origin (Fig. 53; correlation coefficients of the fits ranging between 0.84 and 0.99, Table 10).

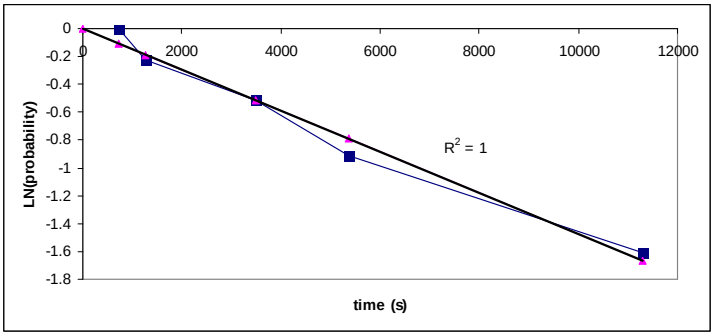


Figure 48 : Observed Fiability law at the temperature step T = 94.4°C.

Hence we derived the exponential decay constants λ for the 7 T-steps considered (Table 10). The half-life period τ at each T step was then calculated as follows:

$$\tau = \frac{Ln(2)}{\lambda} \qquad (8)$$

Tableau 10 : Exponential decay constants λ calculated from the reliability distributions observed at each temperature step, and: half-life periods τ related. R is the correlation coefficient of the linear fit of the data (see text). Number between brackets = number of t measurements.

Temperature (°C)	Exponential Fiability model		
	λ	R^2.	τ
90.4 (5)	0.0169	0.84	40.9
90.7 (5)	0.0046	0.94	149.5
91.4 (5)	0.0021	0.90	322.9
92.4 (16)	0.0024	0.99	286
92.9 (10)	0.00068	0.93	1025
93.4 (10)	0.00059	0.97	1166
94.4 (5)	0.000147	0.99	4702.1

On Figure 54, the calculated τ are plotted as a function of ΔT, the temperature distance to Tn (i.e. T-Tn). The τ values decrease exponentially as a function of ΔT, with a fitted decay constant close to 1. Due to the fact that the fitted pre-exponential factor is different from 1, we calculate a half-life period at Tn of about 22s instead of 0. On account of the heating rate adopted close to Tn (see Table 8), this indicates that the nucleation event started on average ≈ 0.7°C before the beginning of the temperature step during cooling, our chosen time zero. Given that the measured variability on Tn is ≈ 2.3°C (Table 9), these results corroborate our choice of placing the starting point of the kinetics experiment at around the beginning of the temperature step, rather than at Th, as previously proposed (Takahashi *et al.*, 2002).

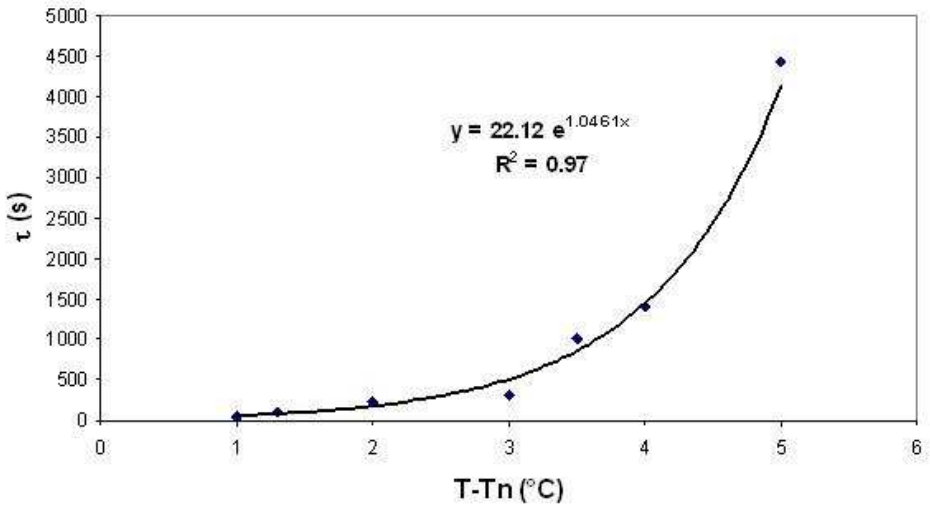


Figure 49 : Inclusion N31-FI7: Half-life period of metastability as a function of the intensity of superheating (T-Tn). Tn corresponds to the maximum degree of metastability sustainable by the inclusion.

I.8 Geological implications

Our data show that at a temperature of 24°C above Tn, an occluded liquid with a volume of ≈ 10^4 µm^3, undergoing a tension of ≈ -50 MPa, can sustain such a high superheated state during 10^{13} seconds. A first consequence is that the half-life duration of metastability of such a system, one order of magnitude larger than one million years, is quite relevant to geological timescales. Secondly, it has been recently indicated that the changes in water properties related to superheating significantly influence the rock-water-gas equilibria as soon as the tensile strength of the liquid reaches -20 MPa (Pettenati *et al.*, 2008). Thus, our data prove that the metastability of micrometric fluid volumes is indeed a process of major geochemical importance.

As a conclusion, this paper, together with a companion one, firstly highlights that fluid inclusions are very adapted to the experimental study of superheated solutions at the µm- to mm-scale, both from the metastable intensity and kinetics points of view. In addition, we previously showed that aqueous fluids appear to superheat easily since all the 937 inclusions studied, containing pure water and various aqueous solutions, displayed superheating, some to very high degrees up to -100 MPa. The major point of this paper is to give the first quantitative proof that microvolumes of highly superheated water can sustain this stretched state for a very long time, infinite at the human scale. The fact that superheating modifies both the thermodynamic and solvent properties of water has already been assessed (Mercury *et al.*,

2003, 2004; Lassin *et al.*, 2005). It is here illustrated that such changes can persist over geologically-relevant timelengths, large enough for superheated fluids to become a possible controlling parameter of the evolution of natural systems.

Acknowledgements

This work has received financial support from the French Agency for Research (Agence Nationale de la Recherche), grant SURCHAUF-JC05-48942 (grant responsible: L. Mercury) and from Russian Fund of Basic Investigations, grant 06-05-64460 (grant responsible: K. Shmulovich). Finally, Jean-François Lenain is greatly acknowledged for his advices and for controlling the statistical treatment of the data.

II Kinetic law of streched water and aqueous solutions in micrometric synthetic fluid inclusions: PART I - NUCLEATION RATES

Mouna El MEKKI[1], Claire RAMBOZ[1], Jean-François LENAIN[2], Kiril SHMULOVICH[3]

[1]Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 6113 CNRS/Universités d'Orléans et Tours, 1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex, France.

[2]Université de Limoges, Groupe de Recherches Eau Sol Environnement (GRESE), 123 avenue Albert Thomas 87060 Limoges, France.

[3]nstitute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Science, 142432 Chernogolovka, Russia.

[*] Corresponding author:Mouna.Elmekki@cnrs-orleans.fr

Keywords:

Metastability, microthermometry, lifetime, kinetic low, microvolumes, pure water, aquous solution, natural systems

II.1 Introduction

Metastability is the persistance of a phase (solid, liquid or gas) in the stability field of another phase. Liquid, solid or gas metastability is possible because the attainment of equilibrium between any two of these phases requires the creation of an interface, which has an energy cost. Metastability is therefore a process controlled by a barrier of energy (Debenedetti, 1996; Balibar and Caupin, 2002). A specific feature of metastable phases compared to stable ones is that their duration of life is limited. Metastable phases return to equilibrium by relaxation. A metastable liquid persisting in the stability field of vapour, or a metastable vapour persisting in the stability field of liquid are called superheated. A stretched liquid is a particular kind of superheated liquid, which is at a pressure below its corresponding vapour pressure at a given temperature. The spontaneous formation of cavities in stretched liquids is called cavitation. Both theoretical arguments and experimental evidences show that superheated liquids can exist under absolute negative pressures (e.g., Briggs, 1950; Apfel, 1972; Blander and Katz, 1973; Green *et al.*, 1990; Alvarenga *et al.*, 1993; Imre et al. 1998; Schmulovich *et al.*, 2009). Metastable liquids, like solids - condensed phases in general - can undergo pressures (Imre *et al.*, 1998). The reason why liquids can be superheated and, unlike gases, can be stretched or only with flow is that they were characterized by cohesive forces. Energetic and structural considerations show that intermolecular attractive forces become predominant over repulsive ones in liquids under tension (Imre *et al.*, 1998).

The existence of metastable liquids was first reported by Huygens in (1662), even before the concept of barometric pressure was discovered. After being forgotten for ≈ two centuries, metastability was rediscovered in the 19th century and the tensile strength of metastable liquids was first measured (see Kells, 1983 for a summary of early observations of metastable liquids). The development of the pioneer equation of state of Van der Waals (1873) was a decisive step for interpreting fluid metastability (Kells, 1983). Being both simple and built with physically significant parameters, this equation is still the basis for explaining why liquids can be stretched and why vapours cannot, and to calculate the superheating limits of liquids (Eberhart; 1973, 1974; Blander and Katz, 1975; Imre *et al.*, 1998). In the 30's to day, the Classical Nucleation Theory (CNT) developed a thermodynamic and kinetic approach of homogeneous nucleation to compute metastability.lifetimes, valid from the molecular to macroscopic scales. Since the 1950's, both experimental and theoretical efforts to investigate

and theorize liquid metastability have been continuous, particularly prompted by the development of industry and technology. The explosivity of relaxation processes in metastable liquids can cause strong damages in a wide variety of industries like underwater equipment, beverage industry, metallurgy, cryogenic fluid industry, power cycles (Fisher, 1976; Blander and Katz, 1973; Baidakov and Skripov, 1992; Nemec; see also the review in Debenedetti, 1996, chapter 1 and references therein). Widespread natural liquid metastability can also threaten the life of human beings either directly (e.g., the nucleation of gas bubbles in blood: Swanger and Rhines, 1972; the role of aerosols in concentrating atmospheric pollutants) or indirectly, like the highly destructive phreato-magmatic or metastable geyser explosions occurring in volcanic settings or geothermal areas (El Mekki *et al.*, 2010). Contrasting with the many negative impacts of metastable liquids on human activities, is the fact that tensile aqueous liquids control many essential aspects of the biology of living organisms. Some examples are the succion of sap under tension towards the top of trees (Tyree and Zimmermann, 2002; Pokman *et al.*, 1995), the snappping shrimp *Alpheus heterochaelis* which generates sounds by provoking the nucleation of water. More essential to the existence of life is the fact that water in cells consists of confined metastable clusters markedly distinct from bulk water and plays a significant role in the coding of information by proteins (e.g., Ball, 2006). The exploitation of negative pressure in liquids for industrial purposes is now progressively developing as technology is improving and new environmental challenges are faced. For example, after the usage of many widely used solvents has been banned by the Montreal protocole, environmental-friendly superheated water extraction has replaced the classical solvent extraction technology (e.g., Smith et al, 2002).

We here report on a set of kinetic data on tensile water in four synthetic fluid inclusions. They were chosen for being contrasted in volume, shape, density, chemistry and P_{cav} (*Table 11*).

Tableau 11 : Fluids inclusions descriptions and micro-thermometric measurements.

sample	composition	shape	density	Th(℃)	Tn(℃)	Th -Tn(℃)	Pn (MPa)	volume (µm3)
N31-FI6	pure water	tubular	0.925	140.3	56.8	83.5	-115	578
N31-FI26	pure water	round	0.929	136.6	64.1	72.5	-102	382
N16-FI11	1M H_2O-CaCl2	tubular	0.964	204.8	153.7	51.1	-88	3690
N50-FI1	0.2M H_2O-NaHCO3	tubular	0.800	283.7	262.2	22	-17.4	9047

The fluid inclusion methodology consists in placing microvolumes of fluids trapped in a crystal on a microthermometric stage and letting them evolve along isochoric P-T paths by monitoring temperature The mineral inclusion method is particularly suitable for studying

tensile water as it allows very easy microscopic observation of metastable fluids over a wide range of negative pressures and over considerable periods of time (see Imre *et al.*,1998). It also yields reproducible nucleation (or cavitation) temperatures (Tn) at controlled cooling rates (dynamic measurements: Schmulovich *et al.*, 2009; El Mekki *et al.*, 2010). Nucleation pressures (P_{cav}) in FI rely on the extrapolation of isochores into the negative pressure domain using EOS. FI yielded the most extreme tensile strengths ever reported for water, starting with the first account by Roedder (1967) of highly tensile solutions in nature around -90 MPa (see the review on cavitation pressure in supercooled and superheated water by Herbert et al. 2006). Recently, Schmulovich et al. (2009) investigated in detail the effect of solution chemistry on the tensile strengths of intracrystalline water using synthetic FI. Despite the fact FI are particularly suitable for measuring the lifetimes of tensile water, only two sets of kinetic data have been reported so far. Zheng et al. (1991) calculated a rate of 2.4 10^{14} $m^{-3}.s^{-1}$ in one pure water synthetic FI at P_{cav} = -140 MPa. Takahashi et al. (2002) measured lifetimes of tensile water in two natural FI and deduced nucleation rates around 10^{7} $m^{-3}.s^{-1}$ which changed by more than one order of magnitude in the P_{cav} range 16 - 16.7 MPa. The present kinetic report is part of a larger study which, as a whole, concerned seven fluid inclusions. Kinetic measurements were static and consisted in placing the occluded liquid in the metastable field by isochoric cooling and in measuring the duration of metastability repetitively for 5 to 7 fixed temperatures above the nucleation. In some inclusions of the studied set, the mean lifetimes of metastability either increased or decreased with time, indicating renewal or fatigue types of behaviour, respectively. The four presently selected FI showed a stationary type of behaviour, i.e., the mean lifetimes of metastability remained constant with time. Preliminary kinetic data on tensile water in one additional pure water inclusion (d=925 kg m^{-3}; $P_{cav} \approx$ -85 MPa) with stationary failure distributions were already published elsewhere (El Mekki *et al.*, 2010). In this paper, following the approach of Caupin (2005), we paid a special attention to the accuracy of nucleation statistics (see chapitre I in this volume). Indeed, accurate kinetic data are a prerequisite to our objective, which is to evaluate the pertinence of aqueous fluid metastability over geologically-relevant timelengths. This requires extrapolation of tensile water lifetimes measured in the laboratory over ≈ 9 orders of magnitude! This paper mainly discusses static failure measurements in terms of a generalized kinetic law of tensile water in FI. In a companion paper, we shall discuss in more detail the controlling parameters of metastability in individual FI and the consistency between Tn and lifetimes measurements, e.g., between dynamic and static measurements on FI-hosted tensile water

II.2 Prerequisite to metastability

II.2.1 Thermodynamics

The thermodynamic features of superheated water were calculated by extrapolating the Equation of State (EOS) of water at pressure below the saturated pressure. The problem of the extrapolative capability of the IAPWS-95 equation remains but seems to be satisfying enough as already discussed elsewhere (Span and Wagner, 1993; Shmulovich *et al.*, 2009). By this way, we can extend the phase diagram of water including the metastable fields (supersaturated vapor, superheated, streched and supercooled liquid).

It is worth noting that most equations of state (EOS) like the van der Waals equation or the IAPWS-95 EOS result in the retracing behaviour when extrapolated in the metastable field (*Figure 55*).

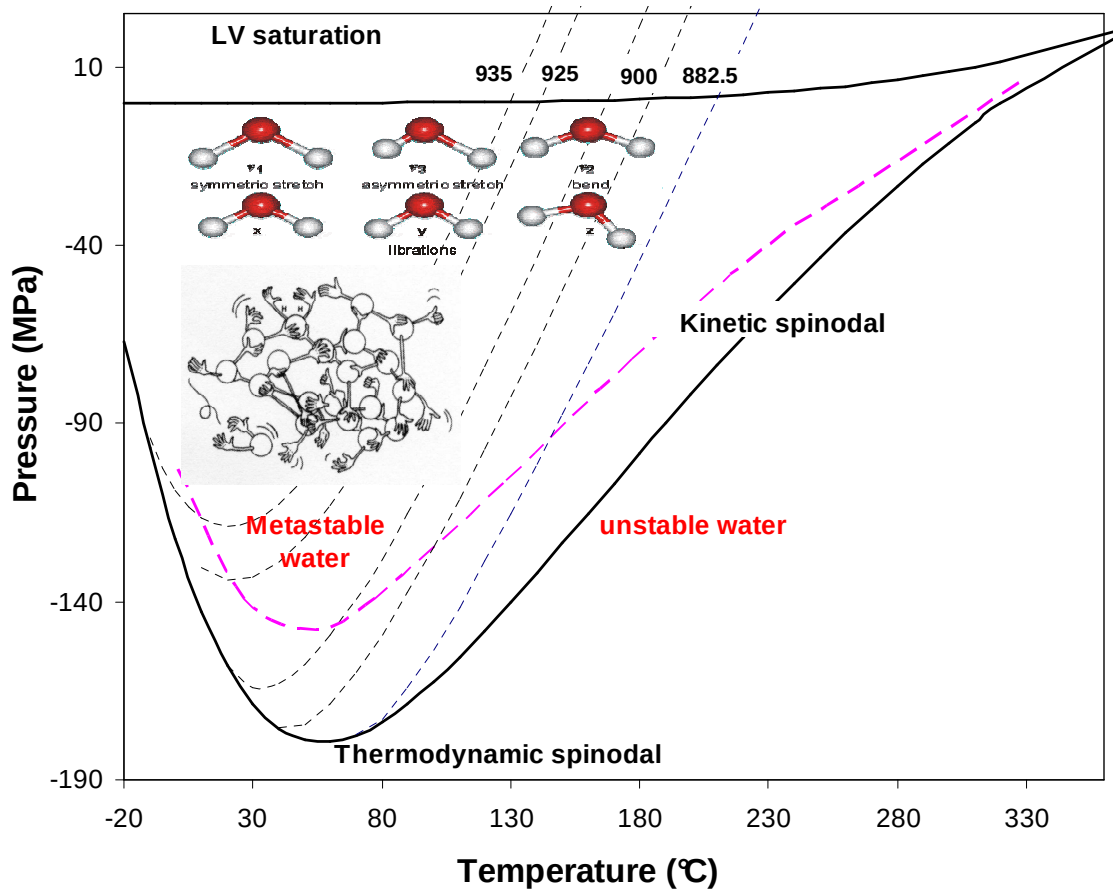


Figure 50 : Pure water phase diagram in (P,T) coordinates calculated from the IAPWS-95 equation of state (Wagner and Pruss, 2002), extrapolated at negative liquid pressures in the superheat domain. The outer lines starting from the critical point were the thermodynamic limits of metastability (spinodal). The dotted line is one maximum line nucleation. Three isochoric lines (935, 925, 900, 882.5 kg m^{-3}) were also calculated by extrapolation of the IAPWS-95 equation.

II.2.2 Kinetics

A metastable system has no thermodynamics stability. The return in the balance requires the system to reach a minimum absolved energy corresponding to the thermodynamics balance state and thus to supply an activation energy. This last one is a barrier of energy necessary for the starting up of a chemical process of nucleation. The variation of the speed of a chimical reaction according to the temperature can be described by the law of Arrhenius, which is compatible with the theory of collision and with the "sterique" effect (every atom occupys one space and the link between spaces makes a small cost of the energy) and we can write:

$$\frac{dLnK}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \qquad (1)$$

K, the speed coefficient, T, the temperature in Kelvin, R, the constant of perfect gas is equal to 8.314 J.mol-1. K-1 and Ea the energy of activation given in KJ.mol-1.

We limited temperature interval and we suppose that Ea is independent from the temperature then we can integrate the law of Arrhenius:

$$K = Z\rho.\exp(-\frac{E_a}{RT}) \qquad (2)$$

Z is the collision frequency, the "stérique" factor; these two parameters constitute the pre-exponential factor. This law shows that the value of Ea has the dominating importance on the speed of the reactions. Then we can say that the reactions having the most low Ea are the fastest and conversely those who have the highest Ea are the slowest and it is the case in the metastable systems.

As noted above, a metastable liquid can be sustain a big traction to a very high degree before nucleating a vapour instantaneously. In kinetic terms, this means that the nucleation energetic barrier is of the same order of magnitude as the thermal energy kT of the system. This spontaneous nucleation limit is sometimes called the kinetic spinodal (Kiselev and Ely, 2001). When one goes towards PT pairs greater than those of the kinetic spinodal, the nucleation barrier becomes greater than the thermal energy and the lifetime becomes longer.

II.3 Classical nucleation theory

The classic theory of homogeneous nucleation was developed by Volmer and Weber (1926) and formulated by Doring (1937). This theory connects the nucleation rate of with the properties of surface and interface of volatile liquid in touch with the host substratum and in

the metastability degree (Blander and Katz, on 1975). The CNT includes two aspects (i) an energy aspect and ii) a statistical aspect. (i) The first point of this theory is the calculation with constant and minimal and reversible working temperature form a bubble of vapor in a homogeneous liquid phase (Abraham, on 1974; Blander and Katz, on 1975). When this minimal work is realized in temperature and volume constant the formation of vapor in the liquid is equal to the variation of free energy of Helmoltz ΔF (Hirth and al ., on 1970).

When a new vapor phase is formed in the liquid, there are two contributions in the system change. At first time, the energy decreases because the energy by unit of vapor volume is more low than the liquid, then it increases excessively the interface train between the liquid and the vapor. Thus we have a competition between the volume and the surface which have an free energy with opposite sign. This competition results a finished maximum by energy (Debenedetti, on 1996, Baidakov, on 1997) when the radius bubble reaches its critical value.

($r_C = \frac{2\gamma}{\Delta P}$ follow the Young-Laplace low), Then it decrease. The nucleation barrier (ΔF) is easy to formulate considering that the created gas-liquid interface related to the nucleation bubble increases the energy system by $2\pi r^2\gamma$ (R is the radius of the spherical bubble, and γ is the liquid-vapour surface tension), while the formation of the most stable phase provides bulk energy.($4/3\pi r^3\Delta P$, with $\Delta P = P_{LIQUID} - P_{VAPOUR}$).

$$\Delta F = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta P^2} \qquad (3)$$

ii) The statistical aspect of the CNT concerns the nucleation rate. The nucleation rate can be seen as a flow of distribution of nucleus at critical size or as a product of a well-balanced concentration of the criticizes nucleus size n. This distribution also follows the Arrhenius law (e.g. Blander and Katz, on 1975; Cole, on 1976)

$$n = n_0 \exp(-\frac{\Delta F^*}{KT}) \qquad (4)$$

n_0 is the concentration of molecules in the liquid (Hirth and al ., on 1970). This relationsheep (of n) expresses a probability of formation of nucleus is can be substituted for an equation of nucleation rate by unit of time and unit of volume (e.g. Debenedetti, on 1996):

$$J = J^0 \times \ell^{(-\frac{\Delta F^*}{kT})} \qquad (5)$$

where J is the number of nuclei per unit volume per unit time; k the Boltzmann constant , T the temperature; J^0 is a kinetic pre-factor. Le calcul de ; J^0 est très difficile (Maris, 2006) mais il existe deux methodes possibles pour son estimation : La première

$$J^0 = f / V_c \quad (6)$$

f a frequency factor (equal to kT/h, , h, the Planck contant), and V_C the volume of the critical nucleus (Fisher, 1948; Turnbull, 1949, Maris, 2006).

La deuxième méthode (e.g Blander and Katz, 1975 ; Cole, 1976 ; Takahashi *et al.*, 2002)

$$J^{0'} = N(2\gamma / \pi mB)^{1/2} \quad (7)$$

Where N is the density number, γis the liquid-vapour surface tension, B=1 for nucleation.

According to the Reliability law, P, the probability of nucleation in a volume V and during a given lifetime t is:

$$P = 1 - e^{-JVt} \quad (8)$$

When P = 0.5, half of the nucleation events have occurred. The value of t for P=0.5 is the half-life period τ_m or median time:

$$\tau_m = \frac{Ln(2)}{JV} \quad (9)$$

Thus, the time necessary to create a bubble nucleus is inversely proportional to the fluid volume. In other words, if one second is sufficient to create one nucleus in a volume of 1 litre, more than 11 days were required in a volume of 1 mm^3. Statistically, almost 32 000 years were necessary to do so in a volume of 1000 μm^3, a typical size for interstitial pores in most natural porous media. This calculation is made at constant *J*, namely for a given value of E_b, i.e., at constant metastable "intensity" and heterogeneous nucleation conditions (due to impurities in the liquid or to solid surface singularities). Thus, at constant physico-chemical conditions, nucleation is an event that becomes rarer as the fluid container is smaller. This is why soil scientists recently proposed that capillarity can occur without meeting the Young-Laplace condition, and so capillary water and its special superheating properties can occur in the whole range of microporosity, thus affecting rather large amounts of soil water (Pettenati *et al.*, 2008).

The consequences of superheating in natural systems were twice. In contexts of high thermal anomalies (geyser, phreato-magmatism), the changes in the fluid properties at the nucleation event (relaxation of the superheating features) may have drastic physical consequences: rapid volume changes at the phase transition, potentially accompanied by deep changes in fluid speciation. This implies explosivity (Thiéry and Mercury, 2009a and b) and massive solid precipitation (or massive dissolution depending on the role of superheating on the rock-solution equilibria; see also Shmulovich *et al.*, 2009). In dry environments, superheating is a long-lived process controlled by the aridity of the atmosphere (soil capillarity). The rock-

water-gas interactions thus involve a superheated liquid component which modifies the chemical features of the resident solutions (Mercury and Tardy, 2001; Mercury *et al.*, 2003, 2004; Lassin *et al.*, 2005; Pettenati *et al.*, 2008). Whatever the superheating context, once a natural system becomes metastable, its effective influence will depend on the duration of the metastable state, as both chemical and heat exchanges also require long time to be fully achieved.

II.4 Samples

Two of the FI-rich quartz samples selected for this study were synthetized following the SFI experimental technique described by Shmulovich and Graham (2004) and were previously studied by Shmulovich et al. (2009). Sample N50 containing H_2O - 0.2M $NaHCO_3$ FI is presented here for the first time. It is a quartz megacrystal which was originally synthetized for performing neutron diffraction analyses of metastable liquid water, A specific feature of this crystal is to present a wide outer growth aureole along the c-axis, with a high FI density.

Four inclusions were selected in these 3 quartz, displaying different chemistries (pure water and aqueous solutions) and variable densities, different volumes and shapes, and also variable tensile limits in the range 17 to 115 MPa (see *Table 8*).

II.4.1 Pure water Inclusions

We chose two pure water FI in quartz fragment N31 synthetized at 750 MPa, 550°C for 13 days. This fragment is approximately 450µm-thick and 2mm-wide. The selected inclusions were located ~ 80µm-deep from one crystal face. IF-6 is a 20µm-long and 4µm-wide tube (fig.2a), with a volume of 570 μm^3. IF-26 is rounded and its volume is smaller (Fig.2b.; *Table 8*)

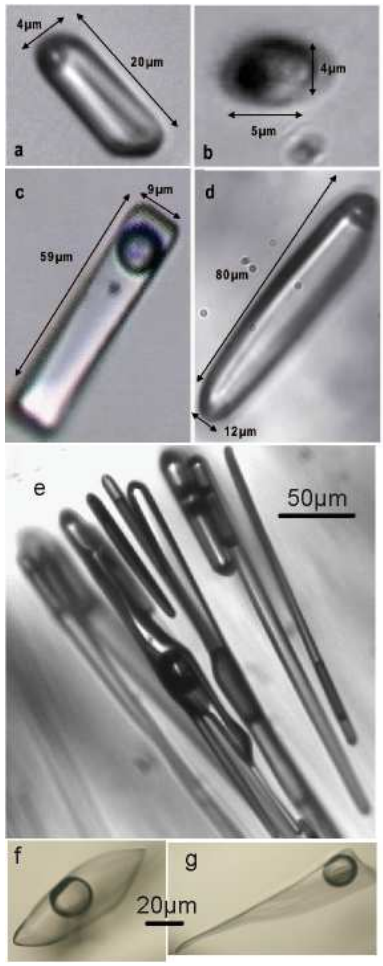


Figure 51 Microphotographs of the pure water (a and b) and aqueous solution (c) dilute 1 mol.kg^{-1} $CaCl_2$ and 0.2 mol.kg^{-1} $NaHCO_3$ synthetic fluids inclusions a:N31-FI 6 (x50)and b: N31-FI 26 (x80) and c:N16-FI 11 (x50) and d:N50-FI 1 (x32).

II.4.1.a 1M H2O- CaCl2 FI

Sample *N*16 was synthetized at 750 MPa, 650°C for 8 days in the presence of a H_2O-1M $CaCl_2$ solution. The selected N16-11 FI is tubular (Fig.2c; Table1) and located 130µm-deep into the 380 µm-thick quartz host.

II.4.2 H_2O- 0.2M $NaHCO_3$ FI

Sample N50 was synthetized at 750 MPa, 700°C, for 13 days in the presence of a H_2O - 0.2M $NaHCO_3$ solution. It was part of a originally pluricentimetric quartz monocrystal from which a ~1 cm - thick isometric fragment was first sampled. The crystal core contained scattered elongate to more isometric secondary FI with evidences of 'necking down' (Fig.56d, 56e). The newly-formed growth zones contained a dense network of pseudo-primary FI distributed

in 3 levels over the whole crystal thickness. The crystal growth zones displayed high liquid/solid ratio, with huge, tubular FI displaying variable lengths and widths (between 50 to 300 µm and 5 to 50 µm, respectively: *Fig. 56*f). All FI, whatever was their location in the crystal, displayed the same degree of fill ~80 volume % (Fig.56d, 56e, 56f). The kinetic measurements on inclusion N50-FI 1 were performed on 2x 1 x1 mm^3 quartz prism. This FI was tubular, 12 µm-wide and 80 µm-long (bulk volume ~ 9000 μm^3), located ~50µm deep into the crystal (*Fig. 56*d).

II.5 Methods

The chosen experimental technique to investigate the liquid metastability field is based on fluid inclusions. It consists in submitting micrometric volumes of fluid trapped in a monocrystal, quartz in our case, to heating-cooling cycles (e.g. Shmulovich *et al.*, 2009).

II.5.1 Microthermometry

Apparatus., The selected quartz fragments were placed on a 200 µm-thick 1.6 cm- wide rounded glass window lying on the silver block of the Linkam heating-cooling stage, with the selected FI always placed as close as possible from the silver block . Phase changes in the inclusions were observed using an Olympus BHS microscope equipped with a x50 LWD Olympus objective. Temperature was measured using a class B Pt 100 thermistance, which has an intrinsic precision of 0.15° to 1.35°C between 0° and 600°C. Temperature was sampled ~ every 400 ms by a Eurotherm 902 controller which allows analogic output. The temperature cycles of the stage (heating-cooling rates and temperature steps) were controlled using a Labview computer program (see El Mekki *et al.*,2010 for more details). Phase changes were recorded using a Marlin black and white camera (CMOS 2/3" sensor, 1280 x 1024 $pixels^2$) at a rate of ~ 13 frames/s, limited by the data transmission rate between the controller, the computer and the stage. Temperature and time were integrated on the video image. The images were commonly compressed using the MPG4 codec before storage on the PC. Sometimes, the images were stored without compression in the vicinity of Tn in order not to degrade the image information. All T measurements were made by going through the video tape. Given that the heating or cooling rates chosen for measuring the phase changes were slow (~ 1°C or 2°C/mn), temperature remained unchanged within ± 0.1°C over 3 to 4 images and the change occurred within one image on te video tape.

II.5.2 Calibration

The stage was calibrated between -56.6° and 573°C using 8 reference temperatures. The standards used were natural and synthetic FI (melting point of CO_2 at -56.6°C; melting point of ice : 0°C); ceramics (solid – solid transitions at 37° and 47°C in $CsPbCl_3$ and at 180°C in $Pb_3(PO_4)_2$;salt : $\beta/\gamma - \alpha$ transition at 147°C in AgI and subsequent melting at 557°C; mineral : α / β transition in quartz at 573°C. Based on calibration, the precision on the measured temperatures is around ±1°C over 50° to 600°C (El Mekki *et al.*, in prep).

II.5.3 Th and Tn measurement.

The homogenization and nucleation temperatures were key characteristics of the studied FI (Th and Tn, respectively). Th is the disappearance temperature of the last drop of vapour in the cavity (at Th, the saturation conditions are met). Tn (Tn < Th) is the measured temperature when the trapped metastable liquid becomes diphasic (it marks the end of the stretched metastable state).

In order to carefully select the inclusions for kinetic studies based on their volume, shape, position in the crystal and metastabilty range, about 20 FI per sample were measured in each of the studied samples. Every measured FI was precisely located in the crystal in terms of XY and Z, the latter parameter being measured relative to a carefully identified crystal face.

The FI were heated at 30°C/mn up to Th-30°C. The heating rate was then decreased at 20°, 10°, 5° or 2° C/mn when Th-20°, Th-10°, Th-5° were reached, respectively. Th was then measured at a fixed heating rate of 1°C/mn (Th measurement : path 1 to 3, *Fig. 57*).

Tn measurement (paths 1 to 4 and 4 to 6, *Fig. 57*). After having reached Th, the FI is further heated by 5°C along the isochore, in order to dissolve any micro to nano bubble that could have remained attached on the FI wall. The efficiency of this procedure to limit subsequent heterogeneous nucleation was demonstrated by Ohde et al. (1988) and later recommended by Imre et al. (1998). The FI was then cooled from Th+5° C to ~ 15°C above Tn at 10°C/mn.

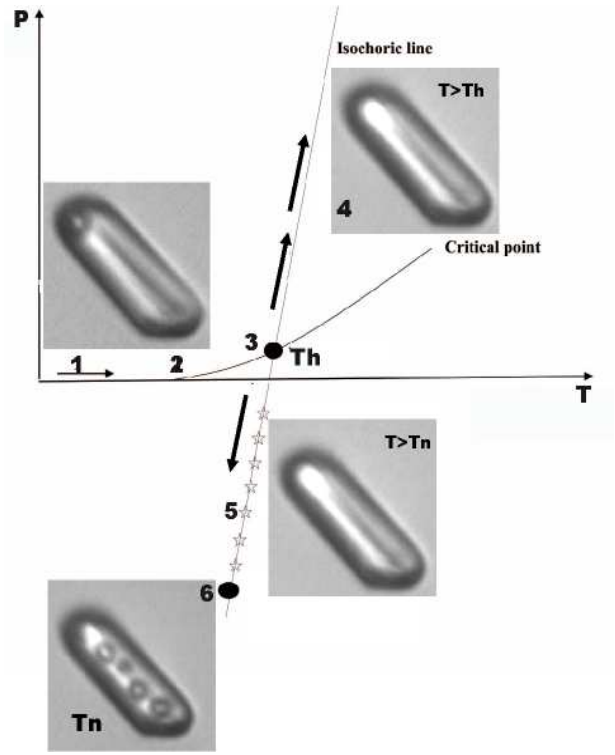


Figure 52 : PT pathways followed by a fluid inclusion heated from ambient conditions (path 1 to 4) then further cooled. Photomicrographs show the successive occluded fluid states observed. The bold curve is the saturation curve and the stars qualitatively represent the temperature steps chosen for the kinetic study.

The Tn values of inclusions N31-6, N31-26 and N16-11 were measured at a rate of 2°C/mm and that of FI N50-1 was measured at 5°C/mn. We found that Tn measurements were unchanged and reproducible for any cooling rate less than 5° C/mn. The breaking of the metastable liquid was observed to occur within ~0.5s.

II.6 Kinetic study

Two stages were mobilized night and day for this study, for about one year and 6 months, respectively.

II.6.1 Lifetime measurements

The procedure was the same as that for Tn measurements except that, during cooling, the inclusion was stabilized at 4 to 5 different temperatures above Tn (paths 1 to 4 then 4 to 5,

Fig. 57). The inclusion was thus kept metastable at each of these temperature steps until nucleation occurred. The lifetime of metastability was noted. The starting point of each experiment was determined on the video tape as the transition point between the rate-controlled cooling path and the stabilized temperature step. Given our slow cooling rates (2° to 5°C/mn), temperature was stabilized within ~1 ms (1 or 2 images). Between each kinetic data set, Th and Tn were measured again in order to check that the FI had not been significantly changed (5 Th -Tn measurements at the minimum).

II.6.2 Optimisation of the number of lifetime measurements at each T-step

Let λ=J.V and τ be the mean metastability lifetime (τ=1/λ, then a confidence interval can be calculated under the exponential hypothesis with the Khi-square distribution:

$$1/\hat{\lambda}.2n/\chi^2_{2n;\alpha/2} \prec 1/\lambda \prec 1/\hat{\lambda}.2n/\chi^2_{2n;1-\alpha/2} \qquad (9')$$

where n is the number of experiments and $\hat{\lambda}$ represents observed values and λ is the exponential decay constant. We shall further see an efficient resampling method that still gives more reliable confidence intervals.The theoretical meantime confidence interval as a function of the number of experiments n has been modelled in the case of exponential decay using equation (9') (*Fig. 58*). This interval is dissymmetric and becomes tighter as n increases. The experimental effort is very efficient up to n=15, efficient from 15 to 30. Larger n may have utility up to 60, depending on the kind of experiments, but about 25 observations were necessary to get precise enough intervals.

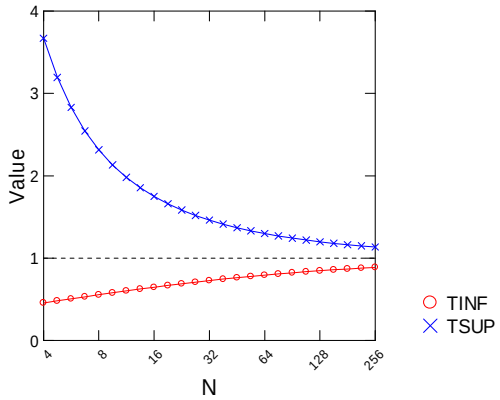


Figure 53 : 95% confidence interval of the estimated mean lifetime t in function of the number of experiments (exponential distribution). Case t=1 is represented; other values were deduced by a multiplicative factor t.

II.6.3 Statistical tests of nucleation rate stationarity

II.6.3.a Moving Average (MA) visual test

We used a weighted six points MA smoothing to check visually that the mean lifetime remained stable during the overall experimental time. Data were kept in experimental order and the weigths are (1, 2, 4, 4, 2, 1). If the nucleation rate seemed to vary, the following tests were performed:

II.6.3.b -Non parametric Kolmogorov-Smirnov (K-S) test.

Data in experimental order were partitioned into two sub-series (T1 and T2). Then the K-S test calculated the differences between the two cumulative histograms and gave the probability p for equality (no difference) A p-value > 5% means that the difference between T1 and T2 cannot be proven, whereas a p-value < 5% means that there is a significant difference between T1 et T2 cumulative curves.

II.6.3.c Fisher test on ratios of mean lifetimes or nucleation rates

This is a more efficient test than K-S to test nucleation rate stationarity. When experimental lifetimes are exponentially distributed, the mean lifetime follows a Gamma distribution which is closely linked to Khi-2. Then the ratio of two mean lifetimes follows a Fischer F distribution. Because F is symmetric we indifferently used T2/T1= $\lambda_{T1} / \lambda_{T2}$ or T1/T2. The test is bilateral and gives a probability value for equality of T1 and T2. If p < 5%, then T1 and T2 differ significantly. IF p > 5%, the difference between T1 and T2 cannot be confirmed and we admit that the lifetime is stationary.

II.6.3.d Test of Weibull against Exponential distribution.

Weibull is a larger model than the exponential one, where the rate increases or decreases during observation time, depending on a form parameter. Exponential is a special case when the form parameter is fixed to 1. In this case, a Likelihood Ratio Test can be driven. Given LLe and LLw the respective Log-Likelihoods of the two models, the difference 2*(LLw-LLe) is Khi-2 distributed with one degree of freedom. We decide that Weibull better describes the data when 2*(LLw-LLe) exceeds Khi-2(0.95,1)=3.84.

When the experimental data sample successfully went through these tests, the nucleation rate was considered as stationary.

II.6.4 Statistical methods of estimation

II.6.4.a Maximum Likelihood estimation.

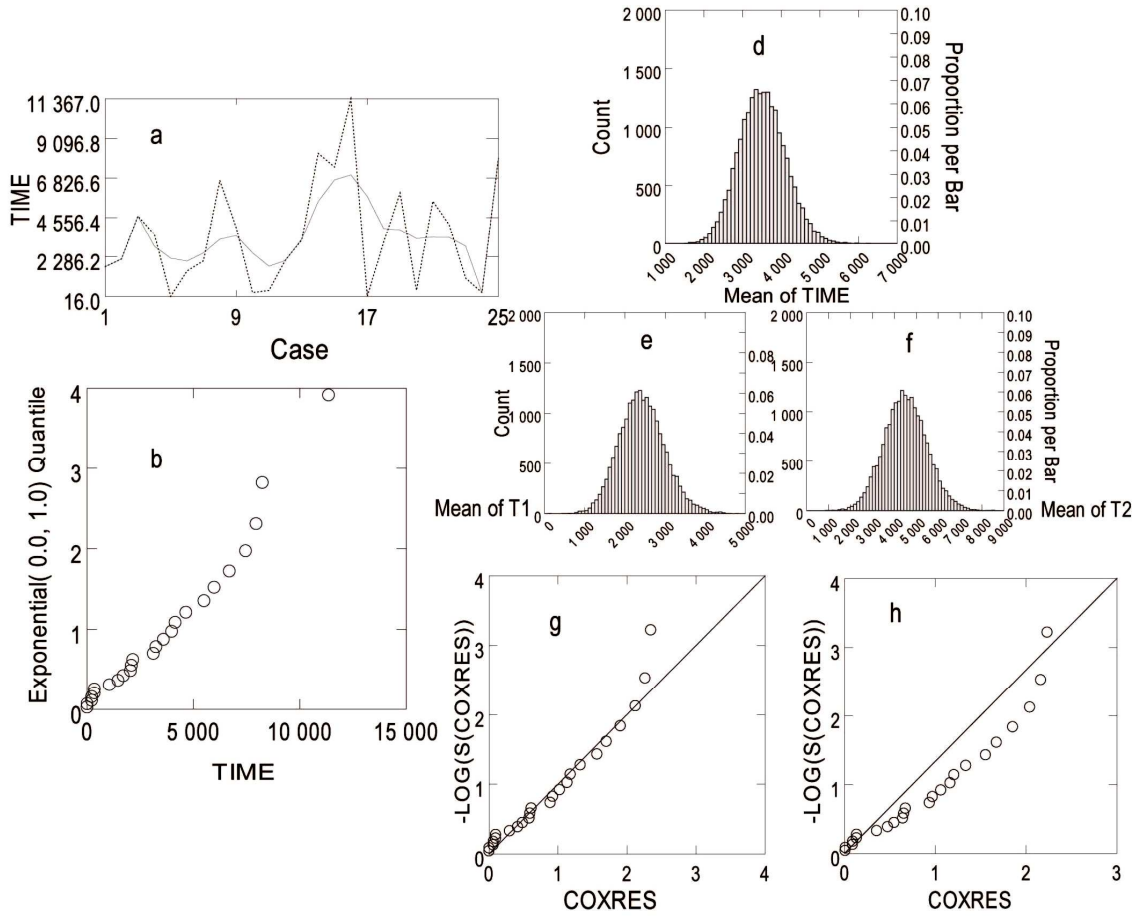
It is a popular statistical method used for fitting an underlying statistical model to data, and to provide estimates for the model's parameters. In the case of the Survival law, the Likelihood function is equal to the joint probability of the observed survival times. Parameters are tuned so that this probability is maximised (in practice, the log-likelihood is maximised).

II.6.4.b Linear regression estimation of λ.

Various linearization techniques exist like probability plots. They are used to visually check the model or to give pre-estimates of the parameters. (*Fig. 59* g and h represent Cox diagrams given by Systat)

II.6.4.c Model estimation of confidence intervals.

Under the exponential distribution of lifetimes, a theoretical interval of the mean lifetime can be estimated with the Khi-2 distribution equation (9').



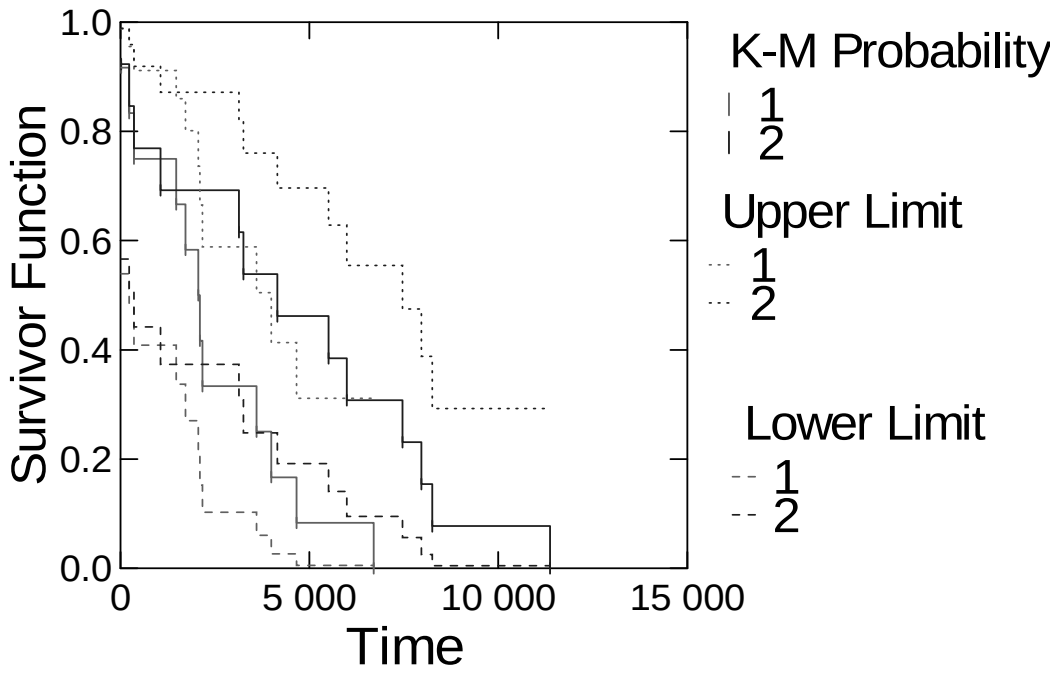


Figure 54 :.Statistical tests. Fig 6a: Le « smoothing » c'est une Moyenne Mobile pondérée faite sur six valeurs pour vérifier si la moyenne varie au cours de temps. Fig 6b: Kolmogorov-Smirnov Test Statistic. Fig 6c: Fisher test statistic. Fig 6d: Un bootsrap pour toute la série de meure. Fig 6e: Un bootsrap pour la moitié de la série. Fig 6f: Un bootsrap pour l'autre moitié des mesures de la série. Fig 5g: Ajustement de la fonction exponentielle. Fig 6g: Ajustement de la fonction weibull.

II.6.4.c.1 Bootstrap method for estimates and confidence intervals

It is a special case of Monte Carlo simulation. The first underlying principle is that the sample of measurements is the best representation we have of the distribution law. The second is that these measurements are equiprobable and therefore exchangeable between them. Bootstrapping is very useful when the probability distribution is unknown or differs more or less from the theoretical one. It is especially efficient in the case of small sample sizes. In the latter case, the bootstrap distribution is complete but the number of simulated samples increases very quickly with n (n^n). Otherwise it creates a large number of simulated samples by random sampling with replacement. Advanced Boostrap methods add a bias correction of the estimates under the unknown distribution. In our case, let n be the number of measured lifetimes. n random sampling with replacement were performed and a mean lifetime was calculated. This procedure was repeated 10 000 times. The mean value of the Boostrap distribution yields an optimized value of $1/\lambda$, where λ is the decay constant of the Survival law. The 95% confidence interval is defined by the values which limit 2.5% of the histogram surface area to the left and to the right.

II.7 Results

II.7.1 Microthermometry

Our Th-Tn measurements on samples N31and N16 were consistent with the ones published by Shmulovich *et al*. (2009). Th and Tn were interpreted in terms of density and tensile strength, respectively, referring to the same EOS as the ones used by Shmulovich *et al*. (2009). The IAPWS-95 "official" pure water EOS was used (Wagner and Pruss, 2002). Density - tensile strength calculations for the H_2O-$CaCl_2$ synthetic FI was based on the software available at the Duan Research Group (http://www.geochem-model.org/models/h2o_cacl2/index.htm, details in Duan and Mao (2006). On Figure 3, the reference spinodal curve for the latter FI is that of pure water displaced at constant shape in order to fit with the critical point of a H_2O-1M $CaCl_2$ solution (Shibue, 2003). Microthermometric measurements in the H_2O - 0.2M $NaHCO_3$ FI-1 were interpreted referring to the IAPWS-95 pure water EOS for lack of more appropriate volumetric data.

II.7.2 Samples

N31. Th's measured on 20 FI were between 136° and 148°C and the interpreted metastability range was between -38 and -115 MPa (52° < Tn < 116°C) (*Fig. 56*). Th's on these pure water synthetic inclusions define an average density of 925 kg m^{-3}. The tubular larger volume IF-6 inclusion displayed a similar tensile strength as that of the rounded smaller volume IF-26, namely -115 and -102 MPa, respectively (Fig.2a ; *Table 11*). Inclusion N31-6 enlarges the range of tensile strengths reported for pure water FI from sample N31 by Shmulovich *et al.* (2009).

Sample N16. The 20 FI measured in this sample yielded 187° < Th < 200.7 °C, 145.1°< Tn < 152.4°C). These results fix the average fluid density in this sample at 964 kg m^{-3}, and the range of tensile limits between -58 and -92MPa, respectively. FI-11 chosen for kinetic measurements is a large tube with sharp angles and a volume of 3700 μm^3. Its tensile strength, was deduced at -80 MPa from its measured Tn at 153.7°C, intermediate between that of the pure water FI and of the H_2O - 0.2M $NaHCO_3$ FI.

Sample N50. This sample with H_2O-0.2M $NaHCO_3$ FI is studied here for the first time. It yielded higher Th- and Tn-values than any other sample synthetized by Shmulovich *et al.* (2009). Its Th's and Tn's, ,(283.7°<Th<283.9°C; 262.1°< Tn<266.1°C) characterize an average fluid density of 800 kg m^{-3} and a range of metastabilty between -16 and -21 MPa. The selected inclusion N50-FI 1 has the lowest density and tensile strength of the 4 FI studied in this paper (*Table 11*).

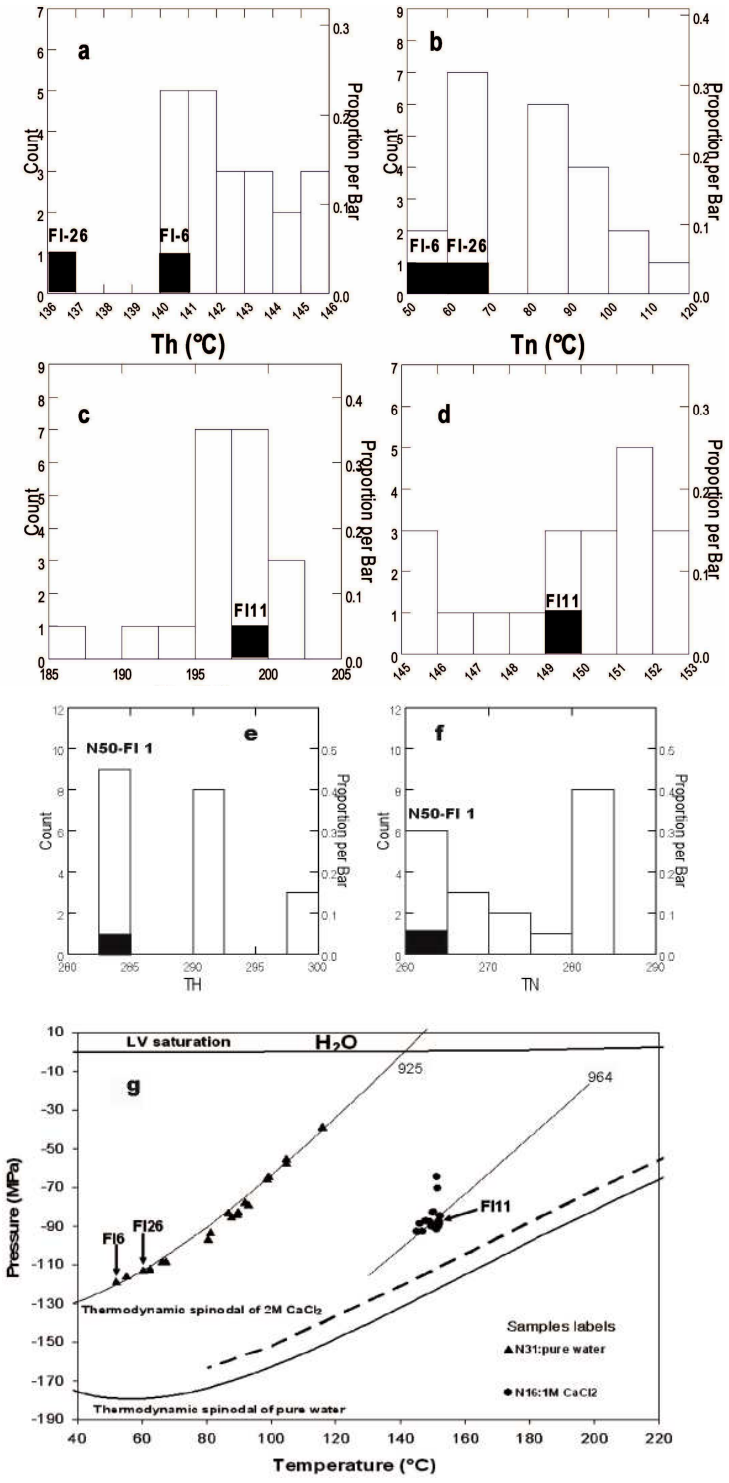


Figure 55 : Properties of samples 31 pure water and 16 dilute 1mol.kg^{-1} $CaCl_2$ fluid inclusions. Figs 3a and 3b: Distribution of Th and Tn measurements of sample 31 inclusions. Figs 3c and 3d: Distribution of Th and Tn measurements of sample 16 inclusions. Fig. 3e: PT conditions of nucleation of samples 31 inclusions (triangles) and N16 (circles), with the average corresponding isochore (d = 925 kg m^{-3}) for pure water and the average corresponding isochore (d = 964 kg m^{-3}) for $CaCl_2$ extrapolated in the metastable field. The PT pure water phase diagram, the isochore and data points were calculated after IAPWS-95 EOS. The thermodynamic spinodal of $CaCl_2$ (The dotted line) is calculated after Shibue (2003). The dark wereas and arrow indicate the position of the studieds N31-6 and 26 and N16-11 inclusions.

II.7.2.a Description of nucleation processes.

Nucleation is a very complex and quick process occurring within about 1/3s corresponding to about 5 or 6 images on our Marlin camera. The nucleation process was recorded at least 130 times in the 4 selected FI. Based on a synthesis of all our observations during dynamic and static measurements, we can say that nucleation at Tn is always marked by a rapid 'jerk' on the video image accompanied by a short perturbation of the temperature-recording device. Then, bubbles most generally coalesce in the narrowest part of the cavity. In negative crystal-shaped FI, bubble movement and coalescence is controlled by crystal edges. About 50 nucleation sequences were recorded with a high speed camera (200 images/s). The onset of nucleation was never observed even on recording at up to 900 images/s with a restricted field of view. When nucleation occurred at T>Tn, the nucleation process was all the shorter and the more limited in extent in the cavity volume as temperature was far from Tn.

II.7.2.b Th and Tn reproducibility

Measurement reproducibility was as the whole good, within a few tenths of degrees. This is particularly true for the 4 selected FI, for which we have more than 30 Th et Tn measurements A shift in Tn was only recorded once in sample N31 FI 6. This sample was continuously maintained in the metastable liquid field for about one year, starting with experiment on FI 7 in February 2008 (El Mekki et al, 2010), and continuing by experiments on FI 6, then FI 26 and back to FI 7 from July to February 2009. Tn in FI 6 was measured at 52.1°C repetitively in winter 2006, winter 2007. During kinetic experiments on FI 7, FI 6 was superheated for 6 months 30°C above its Tn. In July 2008, its nucleation temperature had shifted by 4.7°C corresponding to a 3.7MPa decrease of its tensile limit. Its Tn subsequently remained unchanged (56.8°C).

II.7.2.c **Explosivity**

We here report about an unconventional kinetic experiment on metastable liquid water in a – 1 cm^3 -sized N50 quartz fragment. which probably lead to the first explosive accident ever occurred with a microthermometric stage. The chosen prism volume was that required for a neutron diffraction study of tensile water in inclusions. A preliminary microthermometric study was necessary to measure the Th's and Tn's of the FI, and to evaluate the range of tensile strengths of trapped liquid water and its lifetimes. In order to determine the latter parameters, the prism was directly placed on the silver block of the stage. A 200 µm- long and

20µm-wide FI exhibiting a Th at 298°C and Tn at 286°C (tensile strength ~ - 17 MPa) was placed at a tensile strength of MPa (Tstep= 288°C) and a first lifetime of about 16 hours was measured The second kinetic measurement, required maintenance of the experiment overnight for lack of nucleation. The next morning, we found that the sample and the glass window were fragmented into pieces, the thermistance and the ceramics had molten, the temperature controller was damaged. Probably, the large volume of liquid water insufficiently confined into quartz was the cause of the explosive behaviour of metastable water in this sample. Also, it is possible that quartz has a lesser resistance to traction around large FI ~10^4 μm^3.

II.8 Kinetic results

II.8.1 Statistical treatment of lifetime series

Let T_{step} be the temperature above Tn at which an inclusion is stabilized in the metastable liquid state. Let t_o be the time at which the temperature step begins (t_o is taken as 0) and $t_e > t_0$ the time at which the vapour nucleation event occurs. Let $t = t_e - t_0$ be the metastable state lifetime. The variable t is continuous and characterized by a density probability function f(t) such that:

$$\int_0^\infty f(t\quad)dt = 1 \qquad (10)$$

According to the Classical Nucleation Theory, the repetitive formation of nuclei in a metastable liquid can be considered as a sequence of independent events and the distribution of lifetimes shows an exponential decrease (see also Takahashi *et al.*, 2002).

This implies that the density probability function f(t) of the nucleation event is:

$$f(t) = \lambda \times e^{-\lambda t} \qquad (11)$$

where λ is the exponential decay constant.

If X is an exponential random variable, the probability that the vapour bubble nucleates within lifetime *t* is:

$$P(X \le t) = \int_0^t \lambda e^{-\lambda x} dx = 1 - e^{-\lambda t} \text{ (Exponential Failure distribution)} \qquad (12)$$

The probability of non nucleation of the vapour bubble within lifetime *t* is thus:

$$P(X > t) = e^{-\lambda t} \text{ (Exponential Reliability (or Survival) distribution)} \qquad (13)$$

The exponential distribution has some major features. Like the radioactive decay rate, the nucleation rate is constant. The lifetime t does not depend on what happened before, i.e. the resistance to nucleation of a bubble at time t_0 does not depend on its resistance history before t_0. The nucleation is a process "without memory". This type of behaviour corresponds to the stationary hypothesis of the CNT. After reviewing some kinetic behaviours of inclusions, it was deduced that the exponential distribution of the metastability is not always verified. In one case, we observed an increase and in another a decrease of the lifetime along the successive experiments. For materials reliability, it corresponds to improvement or fatigue, i.e. the lifetime depends on history. The widely used Weibull distribution has a second parameter that measures this fatigue. The random variable X follows a Weibull distribution of second parameter β if X^{β} is exponentially distributed. $\beta < 1$corresponds to improvement, $\beta > 1$ corresponds to fatigue.

We used SYSTAT 12 statistical software to check the exponential distribution of our experimental data. A series of tests were applied to all kinetic data sets of every studied FI. They were illustrated on Figure 6, with the statistical treatment of kinetic data at t_{step}=152.2°C of inclusion N16-FI 11

II.8.2 Statistical tests for stationary nucleation

The consistency of all lifetime data sets to an exponential decay law was verified on statistical grounds for the four selected FI. For example, kinetic data of inclusion N16-FI 11 best fitted the exponential decay law, as illustrated on Figure 6 for the 152.2°C T_{step} Smoothing of the data (continuous curve, *Fig. 59*a) only showed random fluctuations and no increase or decrease of the duration of life with time .Also, these kinetic data near perfectly fit with the cumulative distribution function of an exponential law. The calculated p-value of the Kolmogorov-Smirnov test ~ 0.6 means that there are 60% chance to be wrong on stating that this data set is not stationary. The survival plots for two sub-series of the considered N16-FI 11 T_{step} appear visually coherent as their distributions functions overlap (*Fig. 59*c). The p-value of 9% and the value of 14%, show that the two subseries cannot be discriminated Figures. 6d, 6e and 6f illustrate the results of the Monte Carlo simulations on the entire data set. The slight dissymmetry to the right of the distributions is characteristic of the Gamma law. In the case of inclusion N16-FI 1, the fit to a exponential distribution is perfect (*Fig. 59*g) whereas the fit to a Weibull distribution is of lesser quality (*Fig. 59*h) All lifetimes series

collected on our four FI have been shown to be consistent with an exponential decay law and and stationary.

II.8.3 Mean lifetimes and nucleation rates.

Measured mean lifetimes of metastabilty (τ_{exp}) and calculated nucleation rates (J_{exp}) at each Tstep for every studied FI are reported in *Table 12*. Measured mean lifetimes in the selected FI are between - 50 and 63000s. Negative values were obtained, corresponding to relaxation of the tensile liquid occurring during the dynamic cooling part of the PT path (path 4 to 5, *Fig. 57*). These values were considered to be related to another physical process than the one studied at fixed Tstep>Tn, they were therefore rejected, as well as the zeros. In every FI, we tried to measure lifetimes of tensile water as close as possible to Tn. All our data however, were measured at 0.5°C from Tn or above (N31-FI 6 and N50-FI 1, *Table 12*). For instance, 50 % of measured lifetimes at Tn+ 0.5°C in FI 6 were negative. Closer to Tn, a majority of data were negative and had to be rejected. Occasionally, negative times were measured at Tn+1°C or Tn+2°C. Mean lifetimes in the studied FI ranged up to 24860 s (7 hours) at 7.5°C from Tn in N31-FI 6 to 63000s (~17 hours) at 6°C from Tn in N50-FI1. However, due to the high variability of measured lifetimes, some FI repetitively nucleated after one week or more at similar T-steps. The uncertainties shown in Figures are 50% confidence intervals.

Experimental data & interpretation								CNT model		
samples	**Th (°C)**	**Tstep (°C)**	**Pstep (MPa)**	**ΔT**	**τ_{exp} (s)**	**γ (mN.m^{-1})**	**Jexp (m^{-3}.s^{-1})**	**J(CNT) (m^{-3}.s^{-1})**	**ΔF*/KbT CNT**	**rs (CNT)**
N31-FI 6	140.30	56.8	-114.66	0	-	78.31	-	1.81E-19	133.55	8.5E+35
	Ph	57.3	-114.19	0.5	192	78.16	9.01E+12	1.60E-19	133.67	9.6E+35
	0.36	58.3	-113.24	1.5	359	77.90	4.82E+12	9.39E-20	134.21	1.7E+36
	V (m3)	62.8	-108.87	6	7150	76.71	2.42E+11	7.67E-21	136.73	2.1E+37
	5.78E-16	64.3	-107.22	7.5	24860	76.22	6.96E+10	2.97E-21	137.68	5.4E+37
N31FI 26	**Th**									
	136.6	64.1	-102.41	0	-	76.82	-	1.26E-28	154.66	2.1E+43
	Ph(MPa)	65.1	-101.41	1	187	76.57	1.40E+13	4.51E-29	155.69	5.8E+43
	0.32	66.1	-100.32	2	208	76.31	1.26E+13	1.17E-29	157.04	2.2E+44
	V (m3)	67.6	-98.71	3.5	4000	75.73	6.54E+11	5.68E-30	157.77	4.6E+44
	3.82E-16	69.1	-96.87	5	16700	75.24	1.57E+11	6.41E-31	159.95	4.1E+45
N16-FI 11	**Th**									
	199.1	149.2	-78.07	0	-	57.34	-	1.33E+02	85.75	2.0E+12
	Ph (MPa)	151.2	-74.89	2	412	56.81	6.56E+11	1.85E+00	90.03	1.5E+14
	1.44	152.2	-73.3	3	2489	56.52	1.09E+11	1.97E-01	92.28	1.4E+15
	V (m3)	153.2	-71.71	4	14550	56.07	1.86E+10	4.31E-02	93.80	6.3E+15
	3.7E-15	155.2	-68.53	6	63000	55.44	4.29E+09	3.45E-04	98.63	7.8E+17
N50-FI 1	**Th**									
	283.7	262.2	-17.4	0	-	27.17	-	5.01E+05	77.75	2.2E+08
	Ph (MPa)	262.7	-16.8	0.5	26	27.01	4.27E+12	3.95E+04	80.29	2.8E+09
	6.782	263.2	-16.25	1	99	26.86	1.12E+12	3.72E+03	82.66	3.0E+10
	V (m3)	263.7	-15.7	1.5	2467	26.62	4.50E+10	6.43E+02	84.42	1.7E+11
	9E-15	264.7	-14.6	2.5	37652	26.28	2.95E+09	3.38E+00	89.67	3.3E+13

Tableau 12 : Experimental microthermometric measurements on the 4 inclusions, as a function of the "distance" to the Tn value. les données expérimentales :T_h, T_n, T_{step}, T_{step}-T_n, les durées de vie expérimentales (τ_{exp}) et on a déduit un taux de nucléation expérimentale J_{exp} avec l'équation 15. The water-vapor surface tension γ follows the "official" IAPWS equation. Les calculs CNT de facteur pré-exponentiel (J°et J°') calculé avec l'équation 6 et 7 respectivement, J selon l'équation 5 et ΔF à partir de l'équation 3. On a calculé ensuite des ΔF expérimentaux (ΔF exp) et déduit les rayons critiques selon la loi de Young-Laplace.Calculations.

II.9 Interpretation and discussion

Variations of log(τ) and log(J) as a function of ΔT i.e., (Tstep-Tn) and ΔP, i.e., (Pn-Pstep) are shown in figures 61 and 62, respectively. In an earlier paper, kinetic data for one FI were already plotted as a function of ΔT (El Mekki *et al.*, 2010). This is because Tn represents the tensile limit of every FI, it is the lower boundary of the metastability field for the considered trapped fluid. It separates static from dynamic metastability measurements. For each FI, measured log(τ and log(J) as a function of ΔT or ΔP plot along a straight line, a behaviour already observed over 6°C on a pure water FI (El Mekki *et al.*, 2010). The log ($\tilde{\tau}$)-ΔT plot (*Fig. 61*) only shows rough uninterpreted data. Also, since the τ's are extensive variables, (they depend on the FI volume; e.g., Maris, (2006)), this plot describes each FI individually.. The data of every studied FI plot along a straitgh line. The plot appears fan-like, because the slope of the straight lines becomes all the steeper as the inclusion fluid is less tensile (N50-FI 1). This means that the lifetime of metastability increases as the fluid is less tensile. Also, the log (τ) at Tn are all the smaller as the slope of the straight line is steeper (as the fluid becomes less tensile). The validity and significance of these measured τ at Tn, as well as the controlling parameters of metastability in individual FI, will be discussed in a second paper.

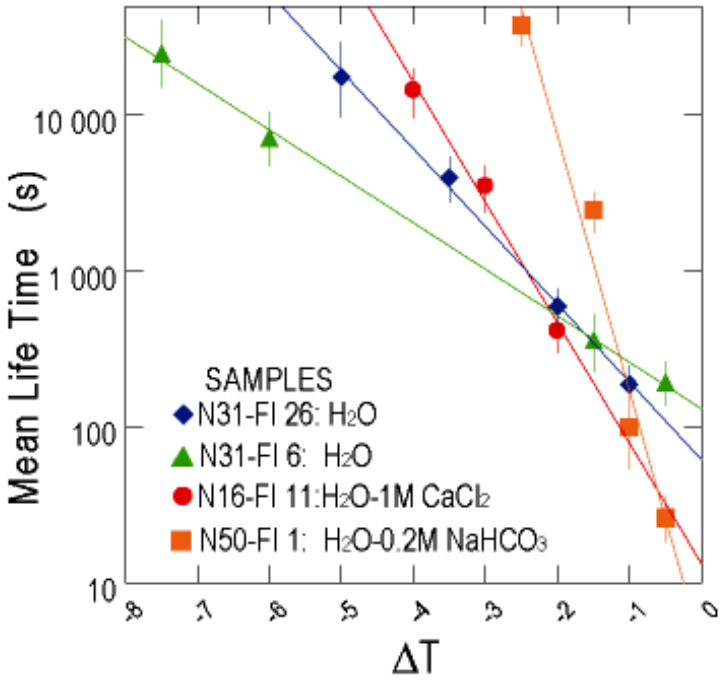


Figure 56 : (a) Lifetime with the decreasing liquid metastability (ΔT = T - Tn). Tn corresponds to the maximum degree of metastability sustainable by the inclusions N31-6, N31-26, N16-11 and N50-1.(b) Evolution de Log (J) en function de ΔP des quatre inclusions.

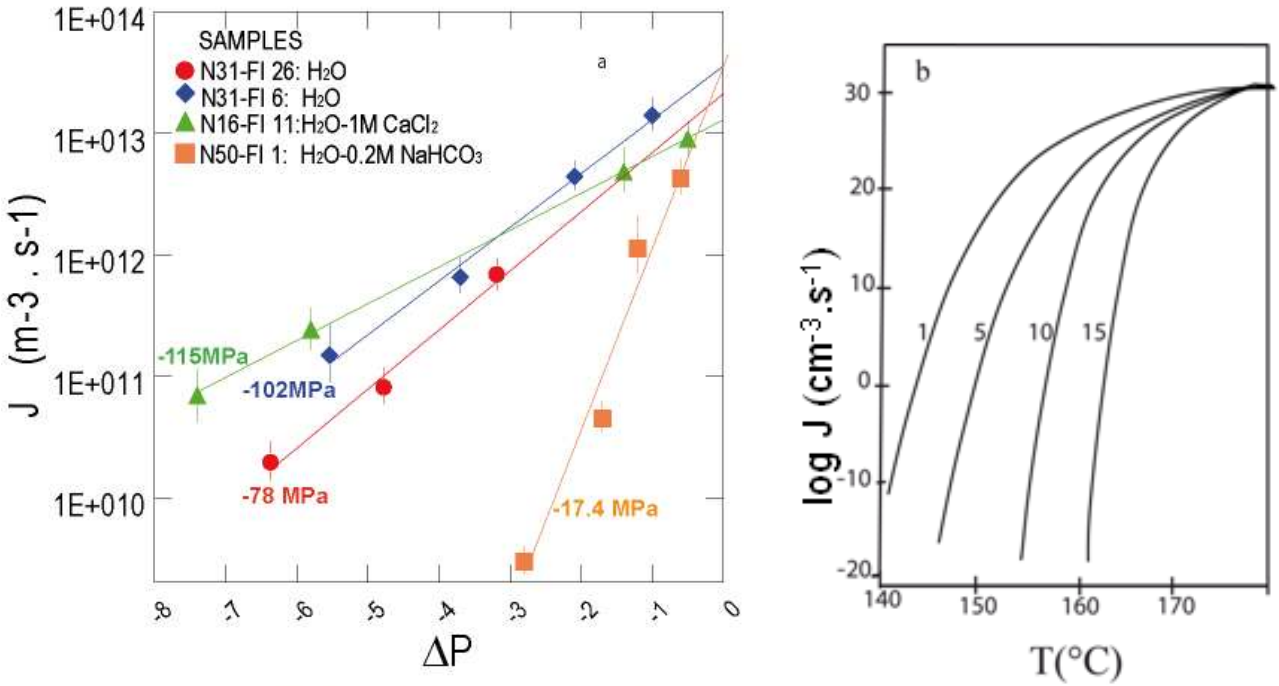


Figure 57 : (a) The nucleation frequency in superheated diethyl ether (Tc = 193.5°C); (b) Calculations were according to Kagan's hydrodynamic theory. The labels on each curve were pressures in bar. (Debenedetti, 1996)

On Figure 8, calculated nucleation rates are plotted as a function of ΔP, the latter parameter being derived using the IAPWS-95 or the Duan and Mao (2006) EOS. Note that the J's are specific variables, since the calculated rates are normalized per unit volume. The J's illustrate the general behaviour of metastable trapped liquids in inclusions, independently of the size and shape of the cavities. The log ($\tilde{J}$)-ΔP projection more readily illustrates a specific feature of the limit of tensile water in FI : the convergence of the J's towards a statistically defined unique value at Tn. This strongly suggests that the limit of tensile water in any FI occurs at a fixed nucleation rate ~10^{13} $m^{-3}.s^{-1}$.

The two FI which showed the most extreme tensile strengths in our selection (-115 for the pure water N31-FI 6 and -17.4 MPa for the $NaHCO_3$-bearing N50- FI) yielded the flattest and the steepest line of the log(J)- ΔP or log(J)-ΔT plots, respectively (*Fig. 61*). These two FI have similar shapes, but they have very contrasted volumes and densities. N31-FI 7 (El Mekki *et al.*, 2010) and N16-FI 11, which exhibit the same tensile strength, plot along same line on *Fig. 61*, despite the fact they have different chemistries (pure water and a 1M $CaCl_2$ solution, respectively), different densities and volumes (925 and 964 kg m^{-3}; 8600 and 3700 μm^3, respectively). These results suggest that the controlling parameter of the $\frac{\log J}{\Delta T}$ slope is the tensile strength of the liquid Pn and not density nor FI chemistry, even though the lines are isochoric not strictly isobaric. The slope K of the straight lines representative of every FI was linearly fitted as a function of Pn according to the equation K= 4.37-0.03*Pn. Note that previously published lifetimes on pure water FI 7, also originating from sample N31, fits with this equation. Thus, a generalized law for nucleation rates of tensile water in quartz-hosted FI can be proposed as follows:

Ln J= Ln [J(Tn)] +(4.37-0.03*Pn)*(T-Tn) with J(Tn) ~ 10^{13} s^{-1} m^{-3} and Ln [J(Tn)] ~ 31

The only parameters controlling this kinetic law are, at least within 10MPa from Pn, the P, T and J at the tensile limit of the inclusion fluid: Tn, Pn, J(Tn).

The inset in Figure 8a, reported by Debenedetti (1996, p. 183) after calculations by Skripov (1974), can be used as an aid to comment on the log ($\tilde{J}$)ΔT plot. This inset shows nucleation rates of diethyl ether projected along isobaric lines as a function of T. The lines converge towards the critical temperature of diethyl ether, around 193.5°C, i.e., towards an invariant point of the phase diagram. This point is characterized by constant P and T, constant J, the vanishing of the liquid-vapour interface and of the related nucleation energy barrier. On *Fig. 61*, the J's of metastable water in FI (i;e., along isochoric lines) converge towards a constant value of J, P and T at this saturation point are the Pn 's and Tn's, all different for every FI. On

the other hand, this convergence point in FI corresponds to a metastability limit and not to an instability limit: an interface is present, corresponding to a non null energy barrier.

II.9.1 Comparison between measured mean lifetimes and CNT predictions.

Classical Nucleation Theory still remains a widely used reference model for metastable liquids (Xiao and Heyes, 2002; Oxtoby and Kashchiev, 1994; Debenedetti, 1996 ; Schmelzer, 2002 ; 2005 ; Maris, 2006 ;Herbert *et al.*, 2006; Vehkamäki, 2006). In *Table 12*, $\frac{\Delta F^*}{kT}$ were calculated at Tn and at the different Tsteps for the 4 studied FI. Surface tensions were calculated using IAPWS-95 and taking in account the correction for interface curvature proposed by Melrose (1968). The J_{CNT}'s were then calculated using the exponential prefactor proposed by Turnbull (1949, 1950) and Fisher (1948) and hence the τ_{CNT} were deduced. *Table 12* shows that the mean lifetimes calculated with the CNT, comprised between 10^8 to 10^{45}s, are outside the range of experimental data. We can question why CNT fails to predict our kinetic data, whereas it was shown to correctly calculate the superheat limit of water at 302°C measured by Skripov (1974), and also the tensile strength of -140MPa reported by Zheng (1991) in one pure water FI at 45°C (Caupin and Herbert, 2006). This is because nucleation pressure is a less sensitive parameter than mean lifetimes for testing the CNT. Indeed, our experimental nucleation pressures are roughly to precisely calculated with CNT (taking in account the correction of curved interface; *Table 13* wheras the τ's are widely overestimated.
Surface tension is a critical parameter to account for liquid metastabilty (Balibar and Caupin, 2002). Besides, calculated J_{CNT}'s are very dependant on surface tension (see Davitt *et al.*, in prep.). We have therefore tested if CNT predictions and experimental data could be reconciled on varying the γ's. The results were shown in *Table 13*. For N50-FI 1, with the lower tensile limit, CNT, predictions and experimental data are very close, there is nearly no need for adjusting the γ's. By contrast, the higher the FI tensile limit is, the more the γ's have be modified for the CNT predictions to fit with the data. *Table 13* presents the CNT model that has been successfully fitted on the experimental τ's. This model can in turn be validated on another independent measured parameter, nucleation pressures, which it perfectly reproduces (Tables 12 and 13). Davitt et al. (in prep.),considering the CNT as a priori valid, then fitted the surface tension of tensile water so as to properly calculate an experimental Pn. In this

study, by combining independent dynamic and static measurements on tensile water, we could further validate the fitted CNT model on another experimental parameter.

Tableau 13 : Surface tension parameters γ adjusted on experimental mean lifetimes τ at Tn and every Tstep for the four FI. The Table also shows recalculated $\Delta F^*/kT$, J values and nucleation *pressures* P_{cav} .

samples	τ (s)	recalculated γ ($mN.m^{-1}$)	recalculated ΔF*/K ıT	recalculated ΔF* E-19(J)	J E13 ($m^{-3}.s^{-1}$)	P_{CNT} at Tn (MPa)
N31-FI 6	130	60,03	60,17	2,74	1	-119,6
τ atTn (s)	192	60,02	60,57	2,76	0,9	
130	359	59,96	61,19	2,8	0,5	
	7150	59,62	64,19	2,98	0,02	
	24860	59,49	65,45	3,05	0,007	
N31-FI 26	36	55,55	58,48	2,72	7,45	-105,7
τ atTn (s)	187	55,76	60,13	2,81	1,43	
61	208	55,45	60,24	2,82	1,28	
	4000	55,82	63,19	2,97	0,06	
	16700	55,63	64,66	3,05	0,01	
N16-FI 11	53	51,3	61,39	3,58	0,5	-82,0
τ atTn (s)	412	50,5	63,43	3,71	0,06	
23	2489	50,37	65,23	3,83	0,01	
	14550	50,12	67,01	3,94	0,001	
	63000	49,09	68,48	4,05	0,0004	
N50-FI 1	4	24,9	59,87	4,42	3	-24,4
τ atTn (s)	26	24,75	61,77	4,57	0,4	
4	99	24,55	63,14	4,67	0,1	
	2467	24,56	66,29	4,91	0,05	
	37652	24,1	69,08	5,13	0,0003	

We can confidently calculate the constant energy barrier $\frac{\Delta F^*}{KT} \sim 60$ for the formation of critical nuclei in tensile liquids trapped in FI. The fact this barrier significantly above zero confirms our previous statement that nucleation conditions in FI are not an instability limit ($\Delta F^* \neq 0$). Finally, we can conclude that, on simply changing the γ's, our experimental linear fit of the J's with T can be made compatible with the CNT model. This is not straightforward as the theoretical J's are expressed as an exponential of a complex function of T. This point will be justified in part II paper.

II.10 Conclusions and geological implications

This paper has shown that, with a careful analytical procedure and an appropriate statistical methodology, microfluidic systems like fluid inclusions can easily provide good quality kinetic data on tensile water. Nucleation rates up to 2.4 $10^{21.5}$ m^3s^{-1} were measured for metastable liquid water at positive pressure and a temperature of 302°C by the pulse heating method (Skripov, 1974).This paper reports measured nucleation rates of tensile water in synthetic FI of ≈ 10^{13} m^3s^{-1}. These values are inconsistent with the rates of at ≈ 10^7 m^3s^{-1} previously measured in the tensile domain by Takahashi et al. (2002) in 2 natural FI and they precise the value of 2.4 10^{14} m^3s^{-1} calculated with the CNT by Zheng (1991) in one FI at -140MPa and 45°C. With our set of data, we were able to validate the CNT model on simply changing surface tensions. This fact probably indirectly proves that measured nucleations in FI were homogeneous, since CNT strictly applies to homogenous nucleation. So far, the only objective criterion we had for homogenous nucleation was the fact that our Tn measurements were reproducible (Imre *et al.*, 1998).

Our measurements demonstrate that nucleation rates at Tn are constant in any FI, whatever its volume, chemistry and fluid density, and at any 50°<Tn<280° and 17<Pn<115 MPa. Thus, the fluid inclusion method to study metastability (a variant of the Berthelot's method) appears a constant flux method, in contrast to many others which are either high flux or low flux methods (Eberhardt, 1973; Eberhart *et al.*, 1974; Debenedetti, 1996). From the constant value of J at Tn ~10^{13} $m^{-3}.s^{-1}$, we have calculated, using our fitted CNT model, a constant energy barrier for tensile water in FI of $\frac{\Delta F^*}{KT}$ of ~ 60, which seems to be valid over the whole negative P domain.

Can metastable water be invoked to interprete seismic data in the middle crust or can it influence fluid-rock interactions? We then have to question the extrapolation of our kinetic data, measured at up to 7°C of Tn and over timelegths of 10^5 s maximum, to temperatures up to 50° to 80°C from Tn along the isochore..and to timelengths of 10^9 s (i.e., a century : environmental conditions) and up 10^{13} s (1million years : geological conditions). Calculated nucleation rates of diethyl ester as a function of T using the CNT model below its critical temperature can be taken as an aid to answer this question. The diethyl ester model predicts exponentially-shaped isobaric lines over 40°C below the critical T (*Fig. 61*b). It is possible that our linear log(J) versus T model becomes exponential over a larger T-range. Approximating an exponential curve by a line should yield overestimated values of J, and

hence minimized estimations of mean lifetimes. Thus we can deduce from our kinetic data that a fluid reservoir with a tensile limit of 100 MPa (Th below 200°C) can sustain , -85.5 MPa over one century minimum (corresponding T= Tn+15°C) and and -75 MPa over 1 million years minimum (corresponding T= Tn+22°C) respectively. This work therefore emphasizes that tensile water can be a major controlling-parameter of geochemical processes. Then, geochemists should consider attentively the numerous physical data on superheated liquid water at positive pressures, which have proven its highly changeable hydrophilic-hydrophobic properties (Lu *et al.*, 2002). Some Raman spectroscopic data have already confirmed a similar type of behaviour for water in the negative pressure field (Green *et al.*, 1990).

Acknowledgements — This work greatly benefited from the technical support of Laurent Perdereau who developed the hardware and software around the kinetic measurements. We are grateful to Frédéric Caupin (LPS, ENS Paris) and Yves Garrabos (Bordeaux) who continuously encouraged us and answered to our numerous questions. .This study received financial support from the French Agency for Research (Agence Nationale de la Recherche), grant SURCHAUF-JC05-48942 and from Russian Fund of Basic Investigations, grant 06-05-64460.

III kinetic streched water and aqueous solutions in micrometric synthetic fluid inclusions:PART II: lifetimes and volumes

Mouna El MEKKI[1], Claire RAMBOZ[1], Jean-François LENAIN[2], Laurent Perdereau[1] and Kiril Shmulovich

[1]Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 6113 CNRS/Universités d'Orléans et Tours, 1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex

[2]Université de Limoges, Groupe de Recherches Eau Sol Environnement (GRESE), 123 avenue Albert Thomas 87060 Limoges, France.

[3]Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Science, 142432 Chernogolovka, Russia.

[*] Corresponding author:Mouna.Elmekki@cnrs-orleans.fr

III.1 Introduction

Fluid inclusions (FI) are very convenient microfluidic systems to study confined metastable water and solutions, based on the same principle as the Berthelot vase (1850). Recently, a large set of FI displaying a wide range of densities (965 to 825 $g.m^{-3}$), containing pure water and moderately to highly saline salt solutions, with various cations from Na, Ca and Cs, were

synthetized specifically for the latter purpose. A first paper explored the tensile limits of water in these FI and determined extreme nucleation pressures (P_{cav}), sometimes still to be quantified in the case of CsCl-bearing FI (Shmulovich et al., 2009). El Mekki et al. (2010; submitted), subsequently continued this exploration of the tensile domain of water and solutions on measuring lifetimes of water under negative pressure in 5 selected FI. They were able to propose an empirical equation for calculating nucleation rates J in FI within a pressure range of 10 MPa above P_{cav} in the range 17-115 Mpa. The papers by Shmulovich et al. (2009) and El Mekki et al. (2010; submitted) have exploited two advantages of the FI method: the capability to allow both dynamic and static measurements, i.e., measurements at controlled cooling rates and at constant temperatures, respectively. In this regard, it is worth noting that dynamic and static experiments have given access to different kinds of parameters so far : nucleation temperatures (Tn) and pressures (Pn or P_{cav}) on the one hand, lifetimes τ on the other hand. Tn, Pn and τ are size-dependant since the probability of nucleation depends on the FI size (e.g., Maris et al. 2006). In a previous paper, we considered J's, which are specific quantities, normalized per unit volume. In this paper, we want to consider the metastable behaviour of each FI individually, and analyze in more detail the controlling parameters of metastability in each of them. We shall also justify the constant nucleation rates at Tn that were obtained on extrapolating kinetic data to the tensile limit Tn for every FI.

III.2 Methods of estimations of fluid inclusion volumes

The methods for measuring the FI volumes and the results obtained have been presented in Chapter IV (in French). They will be translated and integrated later in this paper.

III.3 Results

We summarize the main relationships observed between FI volumes and their tensile limits. Negative crystal shaped inclusions will not be considered below, because their specific behaviour is beyond the scope of this paper. On Figure 63, the expected behaviour of increasing tensile limits of water as the FI volume increases is shown. However, rounded, tubular and more complex-shaped FI plot along different lines of the logV – Tn-Th plot, depending on their shapes.

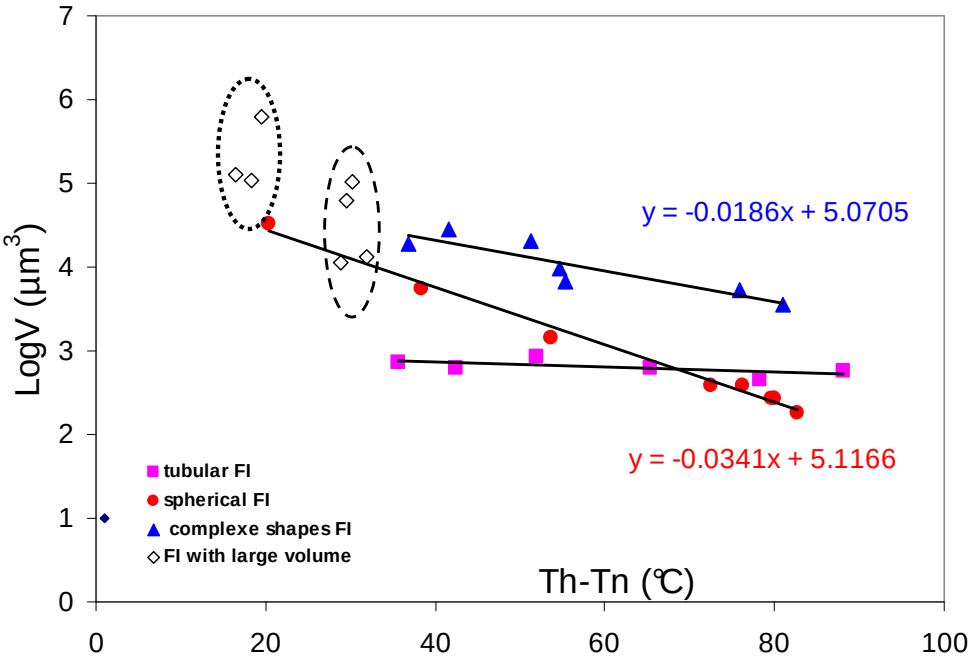


Figure 58 : Sample N31 pure water fluid inclusions. (a) LogV versus (Th-Tn) plot. Red dots : rounded FI. Blue triangles: complex shaped FI with one dimension ≥ 10 µm. Pink squares: tubular FI with fixed widths of 5±1µm. For the rounded and tubular FI, the diameters and calculated values of $\tau(Tn)$ are indicated for the smaller and larger FI and in s, respectively (in µm and s, respectively)

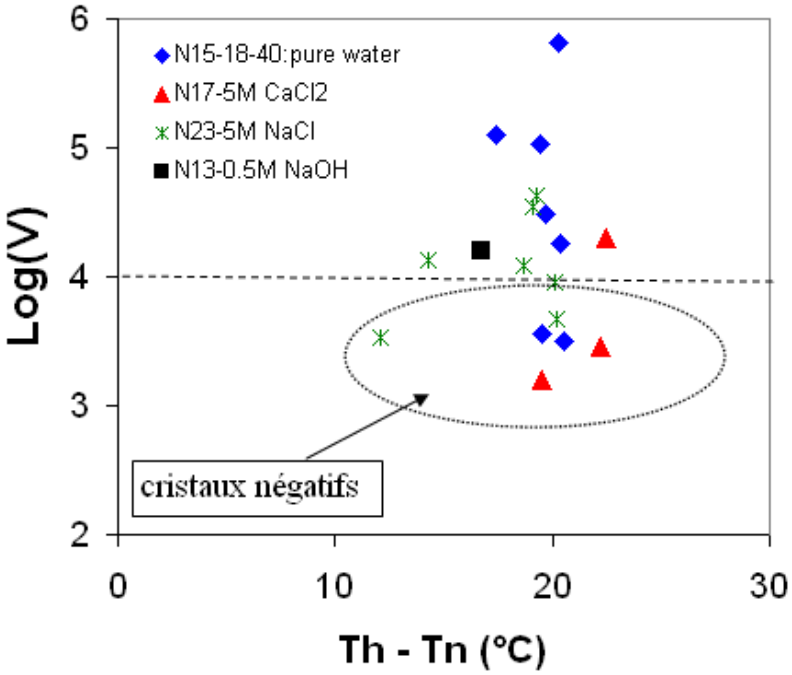


Figure 59 : *LogV versus (Th-Tn) plot of FI with (Th-Tn)~20°C, corresponding to low tensile strengths ~ -35 Mpa. These FI are characterized by volumes ≥10,000 µm³.*

On the other hand, for the FI the volume of which is larger than ~ 10,000 μm^3, the tensile limit remains low (~ -35 MPa) and independent of the FI volume Fig. 64).

III.4 Discussion

III.4.1 Calculation of τ(Tn) from rate-controlled Tn- V measurements.

The formalism used here was established by Skripov (1974) to interprete rate-controlled heating experiments on water droplets in the positive pressure domain, and developed by Blander and Katz (1974); Eberhart at al. (1975); Debenetti (1996).

Let N_0 be the density number of water, let N be the number of critical nuclei in a given volume V. Let the experiment occur at a controlled rate $\frac{dT}{dt}$. The decay rate of critical nuclei during a time interval dt can be expressed as follows, according to the Survival law (or the Boltzmann equation):

$dN = - N_0 J V dt$ (1)

where J is the nucleation rate.

Introducing the constant heating rate $\frac{dT}{dt}$, it follows:

$$\frac{dN}{N_0} = \frac{-JV}{\left(\frac{dT}{dt}\right)} dt \quad (2)$$

Let us integrate relation (2) along a cooling path from room temperature (where the probability of nucleation is 0) to Tn (we consider that the fluid cavitates when $\frac{N}{N_0} \approx 0.5$). We have:

$$\mathrm{Ln}(0.5) = \frac{-V}{\left(\frac{dT}{dt}\right)} \int_0^{Tn} J dT \quad (3)$$

El Mekki et al. (submitted) have established that within 10 MPa of Tn, J could be approximated by the relation: Ln (J)~Ln [J(Tn)] – LT. This approximation was also proposed by Skripov (1974). Hence

J~J(Tn) exp (-LT). It follows :

$$\text{Ln}(0.5)= \frac{-V \times J(Tn)}{L\left(\frac{dT}{dt}\right)} \quad (4)$$

El Mekki et al. (submitted) determined from their kinetic experiments that $J(Tn)$ in FI was a constant s equal to 10^{13}m^{-3}.s^{-1}. Hence L, the temperature dependence parameter, can be calculated as a function of the FI volume V and as a function of the cooling rate of the experiments (equation (4)) as follows:

$$L = \frac{V \times J(Tn) \times Ln2}{\left(\frac{dT}{dt}\right)} \quad (5)$$

Let $\tau(Tn)$ be the median lifetime of tensile water at Tn. We have:

$$\tau(Tn) = \frac{Ln2}{V \times J(Tn)}. \quad (6)$$

The temperature dependence parameter L calculated after equation (5) is shown in Table 1, together with the experimental L-values taken as the slopes of the straight lines Ln(J) versus (T-Tn) for the 4 FI (not shown). Median lifetimes $\tau(Tn)$ calculated after equation (6) are also shown together with the experimental $\tau(Tn)$ -values (taken as the intercepts at T = Tn of the straight lines Ln (τ) versus (T-Tn)). The consistency between measured and calculated $\tau(Tn)$ is quite good whereas the agreement between calculated and measured L is lesser. The accuracy on the $\tau(Tn)$'s probably relies on two factors: (1) The calculation of $\tau(Tn)$ involves J(Tn) and this parameter has been well constrained by careful static measurements (El Mekki et al., submitted). (2) A precise knowledge of Tn is essential for the treatment of kinetic data as this temperature is the boundary of the metastability field for the considered FI. The consistency between the two sets of $\tau(Tn)$ is an indirect indication of the proper evaluation of Tn, the tensile limit of the FI. The calculation of L by contrast depends on the cooling rate. Probably the estimation of the static parameter L referring to a parameter from the dynamic part of the path $\left(\frac{dT}{dt}\right)$ introduces a large uncertainty.

Tableau 14 : Calculation of the temperature dependence parameter L, and of normalized L per unit volume, where V is the FI volume.

Inclusion number	FI volume (m^3) X10^{16}	Cooling Rate (°C.s^{-1})	L (K^{-1})	L/V x10^{-15} (K^{-1} m^{-3})	calculated $\tau(Tn)$ (s)	measured $\tau(Tn)$ ° (s)
N31-FI6	5.78	0.03	0.28	0.48	120	130
N31-FI26	3.82	0.03	0.18	0.48	181	61
N16-FI11	37	0.03	1.80	0.48	19	23
N50-FI1	90	0.08	1.63	0.18	8	4
N50-FI1	90	**0.03***	4.35*	0.48*	8	4

°: after El Mekki et al. (submitted); *: recalculated for a cooling rate of 0.03 °C/s

III.4.2 Parameters controlling the tensile limit of inclusion fluids.

A previous paper on the kinetic behaviour of tensile water in FI has shown that the main controlling parameter of lifetimes of metastability is the tensile limit of the inclusion fluid. A major point to consider therefore is what fixes the Pn, Tn, $\tau(Tn)$ characteristic features of FI.

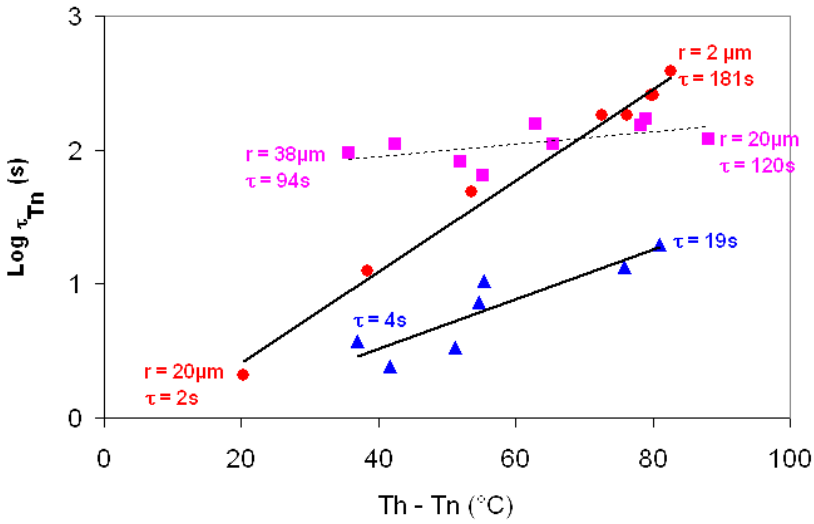


Figure 60 : Sample N31 pure water fluid inclusions. Log τ(Tn) versus (Th-Tn) plot. Symbols as in Fig.1. For the rounded and tubular FI, the diameters and calculated values of τ(Tn) are indicated for the smaller and larger FI, in µm and s, respectively.

Figure 65 allows to visualize how vary the sizes and shapes of FI as they plot deeper in the tensile field along a single isochore. Tubular, rounded and more complex-shaped FI define linear trends in the logV – (Th-Tn) diagram, however all of them whatever their shape, define a similar range of tensile limits between 37 and 115 MPa. The volumes of tubular FI vary in a small interval compare rounded FI, the volumes of which vary over 3-4 orders of magnitude (in log). This is normal as the plotted tubular FI have a constant section and variable lengths, whereas the volume of the rounded FI varies as a function of r^3. The two lines of rounded and tubular FI intersect at a point where a tube and a spherical FI have the same V~900µm^3, and show a similar range of metastability (Th-Tn) ~ 70°C. At lower (Th-Tn), for a given tensile strength, the spherical shape will host a larger volume of metastable fluid than the tube. Beyond the intersection point (Th-Tn), the tubular FI will host a larger fluid volume than the sphere. Let us introduce a dimensionless ratio S^3/V^2 to further characterize the inclusion forms (S and V are the surface area and volume of the shape, respectively). Figure 2 shows that sphere is a shape characterized by constant S^3/V^2. It is also the shape that has encloses the largest volume in the smallest surface. The line defined by the rounded FI in the logV – (Th-Tn) diagram (Fig. 66) is a constant S^3/V^2 line, where one can visualize the effect of the volume decrease at constant S^3/V^2on increasing the tensile strength of the inclusion. A

decrease in the FI volume by 1400µm^3 will result in an increase of the tensile strength of ~14 MPa

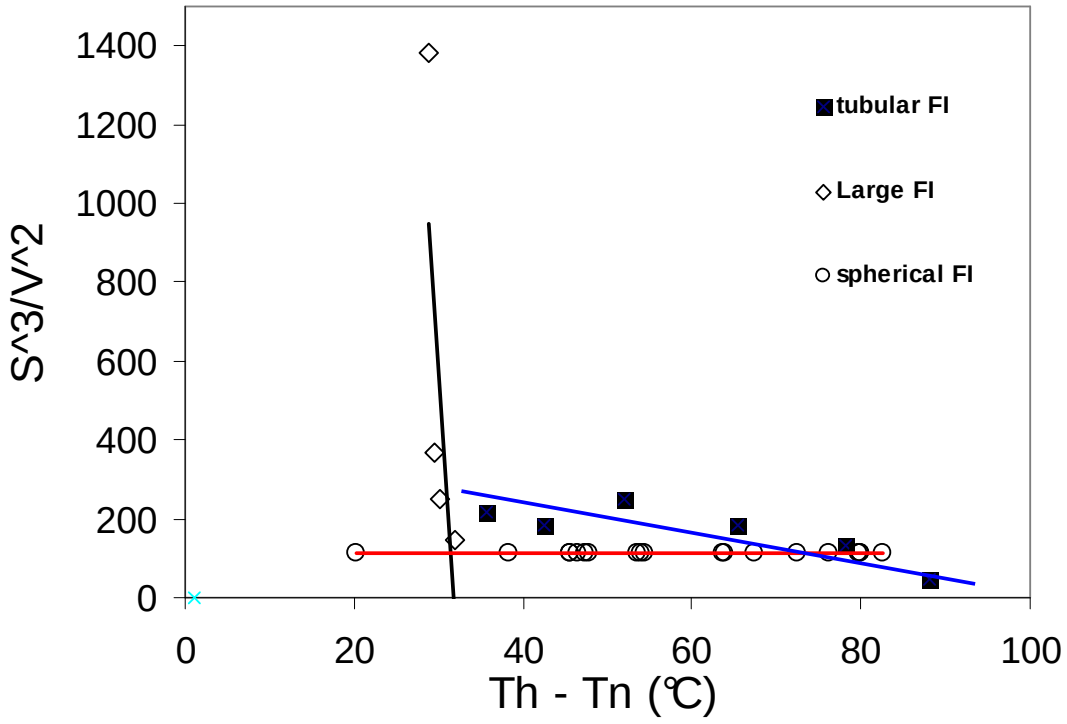


Figure 61 **:** *Dimensionless ratio S^3/R^2 of the spherical and tubular aqueous FI as a function of Th-Tn (°C). S= surface area of the FI; V : cavity volume. Also shown are some representative points of large tubular FI synthetized at 365°C and 160 MPa in H_2O-0.5M NaOH solutions.*

The S^3/V^2 parameter in tubular FI decreases as (Th-Tn) increases. On figure 2, the line of rounded FI intersects the line of tubular FI at (Th-Tn) ~ 70°C. Hence we conclude that, at constant tensile strength, the FI shape that has the lowest S^3/V^2 parameter will contain the larger volume of metastable fluid. Similarly, at constant volume, it will show a larger tensile limit. The tubular FI are a case where a small volume decrease of 45 µm^3 induces a spectacular decrease of 140 MPa of the tensile strength. However, its S^3/V^2 simultaneously decreases from 200 to 170: this proves that decreasing the S^3/V^2 of an inclusion shape strongly increases the tensile strength of the fluid it hosts. Judging from their characteristic slope in the logV – (Th-Tn) plot, nearly parallel to that of rounded FI, the complex-shaped FI should display near constant S^3/V^2. Finally, the largest FI, the tensile strength of which is fixed at ~ 35MPa independently of the FI volume > 10000 µm^3, show vertically increasing

S^3/V^2 values. Figures 1 and 2 thus show that when the shape of a FI is dominated by its surface area relative to its volume, the fluid it hosts will display a low tensile strength.

In Figure 65, the logV – (Th-Tn) plot has been converted to a log ($\tau(Tn)$) - (Th-Tn) diagram, according to equation (6). Figure 6 illustrates the fact that $\tau(Tn)$ is a parameter inversely proportional to volume. In the largest FI, $\tau(Tn)$ are close to 0 whereas the tubes with a fixed section of 5 µm in diameter, display $\tau(Tn)$ > 90, even in the low tensile range, where $\tau(Tn)$ in rounded FI is near 0.

III.5 CONCLUSIONS

In this paper, we have paid attention to the consistency between measurements on metastable water in FI at controlled cooling paths (Pn, Tn, $\tau(Tn)$) and the lifetimes measured under static conditions. We found a good consistency between the Skripov's approach of the dynamic part of metastability studies (1974) and extrapolated parameters to Tn deduced from kinetic measurements at T>Tn. A major point for understanding the behaviour of tensile water in fluid inclusions is to understand the controlling parameters of the tensile limit of trapped water. We have shown that the volume and the shape of FI controls their tensile limits. A major stereologic parameter of FI shape is the dimensionless ratio S^3/V^2. At near constant volume, increasing this ratio by 15% in tubes induces a decrease in the tensile limit of the hosted fluid by around 21%. By contrast, a much larger increase in the volume of a FI is required to induce a similar decrease in the fluid tensile limit. Shapes which enclose the largest volume in the smallest surfaces, like spheres, are favourable to increased tensile limits of the hosted fluid. By contrast, shapes the surface of which increases more rapidly than volume, are not favourable hosts for highly tensile liquids. The parameter $\tau(Tn)$, also characteristic of individual inclusions, is inversely proportional to FI volume. It amounts to a few hundreds seconds in 300 μm^3- sized FI. We suggest that high – $\tau(Tn)$ values could be indicative of capillary forces in FI. This parameter can be calculated precisely in individual FI taking in account the constant nucleation rate at Tn of 10^{13} $m^{-3}.s^{-1}$ kinetic measuremenst (El Mekki et al., submitted). We showed that the use of mathematical morphology computer programs can help predicting the tensile limit of water in individual FI. Some negative crystal

shaped FI may host large volume of fluids with high tensile limits. The tensile strength of water may increase as the FI volume increases. Metastable water in these faceted FI with edges requires a specific study.

IV Mesure cinétique dans une inclusion de dislocation

Pour confirmer les résultats obtenus par les mesures de cinétique, on a voulu vérifier le comportement cinétique des IF qui se trouvent dans le domaine métastable restreint, limité par le domaine critique et la courbe spinodale. Pour réaliser cette étude, on a choisi une IF à faible Pn, synthétisée avec une technique différente que celle de Kiril Shmulovich. Le but de ce choix étant de vérifier l'influence de la technique de synthèse sur la gamme de métastabilité et sur la durée de vie des IF métastables.

IV.1 Cristal utilisé et technique de synthèse

Les IF se trouvent dans un quartz synthétique. Ce quartz a été échantillonné à la SICN (Annency, France). Les analyses de spectrométrie IR ont montré que ce minéral contient probablement moins de 300 ppm d'OH dissous dans le réseau, ce qui est responsable de son desséchement.

Ce quartz a été synthétisé par croissance hydrothermale à T = 365°C et à P = 160MPa, dans une solution de 0.5M H_2O-NaOH, autour d'un germe allongé selon un axe a et aplati perpendiculairement à l'axe c. Les IF obtenues sont de forme cylindrique, de grande taille et allongées suivant une direction proche de l'axe c. Les analyses par tomographe ont montré que ces IF se sont formées par corrosion du cœur des longues dislocations très rectilignes contenues dans le germe, avant que la saturation ne soit atteinte dans l'autoclave grâce à un mécanisme évoqué par Wilkins et McLaren (1981). La croissance de quartz et le piégeage des IF ne se réalisent qu'après que la saturation atteint les conditions de synthèse dans l'autoclave. Le fluide ainsi piégé égale à la densité du fluide dans l'autoclave (Pécher et Boullier, 1984).

IV.2 Microthermométrie

L'échantillon contenant la section de germe a été coupé à l'aide d'une micro-scie et poli pour éviter les irrégularités de la surface. Le fragment de quartz obtenu a une épaisseur moyenne d'environ 500µm et contient des IF tubulaires et grande taille. Les volumes de IF sont importants et variables entre $1.1x10^{-14}$ et $1.06x10^{-13}$ m^3. Ce fragment a été placé dans la

platine THMS 600 et les Th et Tn ont été mesurées suivant le même protocole utilisé dans ce travail. Les Th ainsi obtenues sont variables entre 242 ° et 243°C, très proche de la valeur de 245°C obtenue par Pécher et Boullier (1984) dans le même type d'échantillon. Les Tn trouvées sur les IF sont variables entre 211° et 214.5°C et les gammes de métastabilité sont comprises entre 29.6° et 32°C. Les Pn ont été calculées à partir de l'EOS de l'eau pure (Wagner et Pruss, 2002) car la solution aqueuse occlus dans les IF est faiblement concentré. Les Pn ainsi calculées sont comprises entre -31 et -35MPa. On a réalisé des mesures microthermométriques extensives sur une IF de dislocation (Fig. 67).

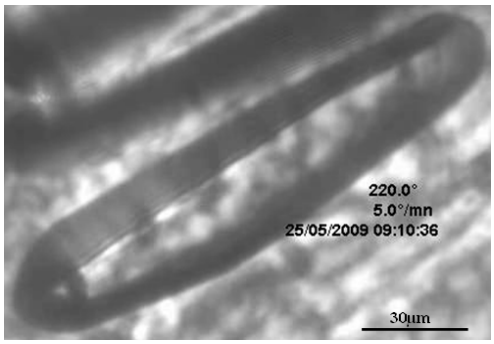


Figure 62: Photo de l'IF à 0.5M H_2O-NaOH, synthétisée par corrosion du cœur de dislocation, pendant le chauffage (x32).

Les Th et Tn sont reproductibles et égales à 242.4° et 212.2°C respectivement. La Pn calculée pour cette IF est de -37.4 MPa. Cette IF a servi pour réaliser l'étude de cinétique et les temps de vie ont été mesurés à quatre paliers de température à : 1°, 1.5°, 2° et 2.5°C de la Tn.

IV.3 Résultats et conclusions

Les résultats obtenus (Fig. 68 et 69) sont en parfait accord avec les résultats acquis précédemment. Cette IF de faible degré de surchauffe a pratiquement le même comportent que la N50-IF1 (à -17.4MPa). La cinétique de l'IF de dislocation montre aussi une convergence vers la valeur de $J = 10^{13}\ m^{-3}.s^{-1}$ à la Tn. Ceci confirme que la durée de vie dans les IF ne dépond que son degré de métastabilité. Pour cette IF, on a validé la CNT et la Pn de -37.5 MPa calculée par l'EOS.

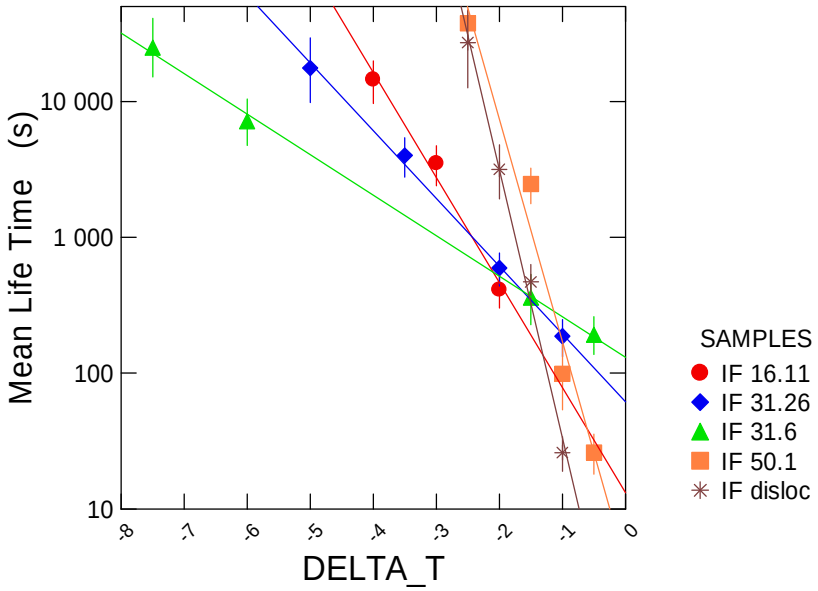


Figure 63*: Temps de vie dans les inclusions fluides métastables en fonction de l'éloignement par rapport à Tn.*

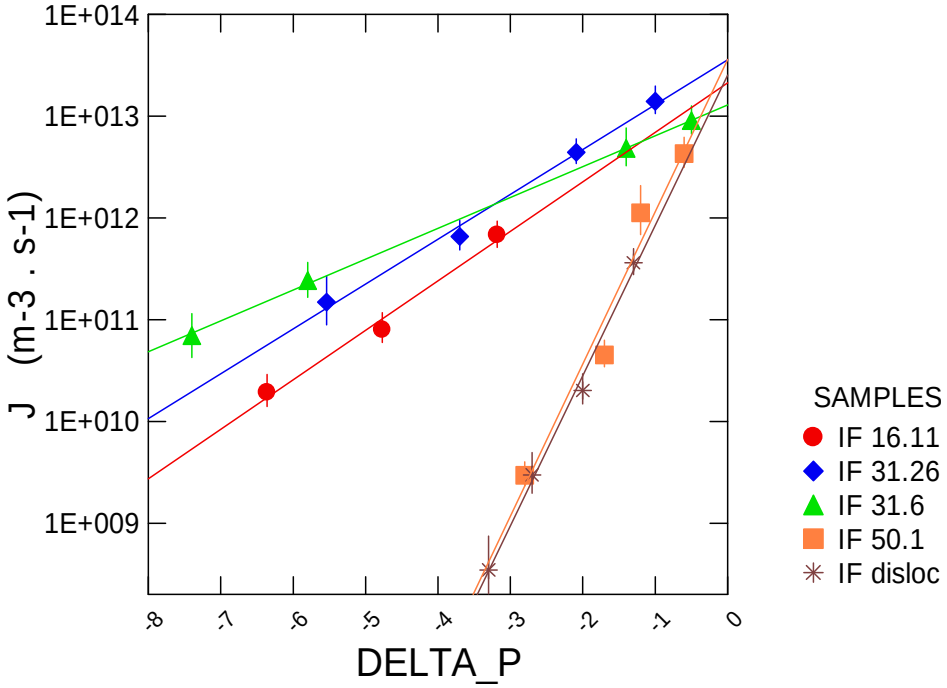


Figure 64: Taux de nucléation calculés pour chaque palier de température en fonction de l'éloignement par rapport à la pression de nucléation.

Les gammes de surchauffe obtenues dans les IF de dislocation sont plus importantes que celles obtenues dans les IF de même volume, synthétisées par Kiril Shmulovich. Le N50-IF1 de même forme et de volume plus petit a une Pn plus petite que l'IF de dislocation étudiée. Très probablement, le mode de synthèse par puits de dislocation efface les défauts de surface et freine la nucléation dans les IF. Le changement de la technique de synthèse et de la solution de fluide occlus n'a aucun effet sur la durée de vie ; seul le degré de métastabilité compte, plus celui-ci est petit plus la durée de vie de l'état tensile dans l'IF est longue et vise versa. *Cette étude fait l'objet d'un article (part III) en cours de préparation*.

V Cas particulier de la cinétique dans les inclusions fluides synthétiques

Grace aux mesures de cinétique sans interruption et aux traitements statistiques, on a observé deux cas particuliers dans les IF où le temps de vie change aux cours de temps (de l'expérience). Le 1er cas a été suspecté sur le necking down N31-IF7 (El Mekki *et al.*, 2010). Dans la première étude, le nombre limité des mesures réalisées d'une façon discontinue (arrêt pendant les nuits et les week end) sur cette IF n'ont pas permis de remarquer un changement de τ au cours de temps, mais, certaines grandes valeurs en fin de mesure ont été suspectées. Après avoir intégrer les règles statistiques et changer le protocole expérimentale (mesures sans interrompions), on a repris les mesures sur la N31-IF 7. Le 1er test de la moyenne glissante obtenu dans la figure 70 (comparé à un cas exponentiel normal dans la figure 70a) montre l'augmentation des τ aux cours de temps. Ce test visuel est suffisant pour montrer le non conformité à la loi de fiabilité. L'IF 7 a un comportement de bonification qui suit la loi Weibull (Fig. 70b). En revanche, le cristal négatif N32-IF 7 à H_2O-0.1M NaOH, lui suit une loi weibull qui montre une fatigue aux cours de temps (Fig. 70c). *Un article en préparation est dédié à ces cas particuliers en cinétique tout en insistant sur l'importance de la méthode expérimentale imposée par les règles statistiques.*

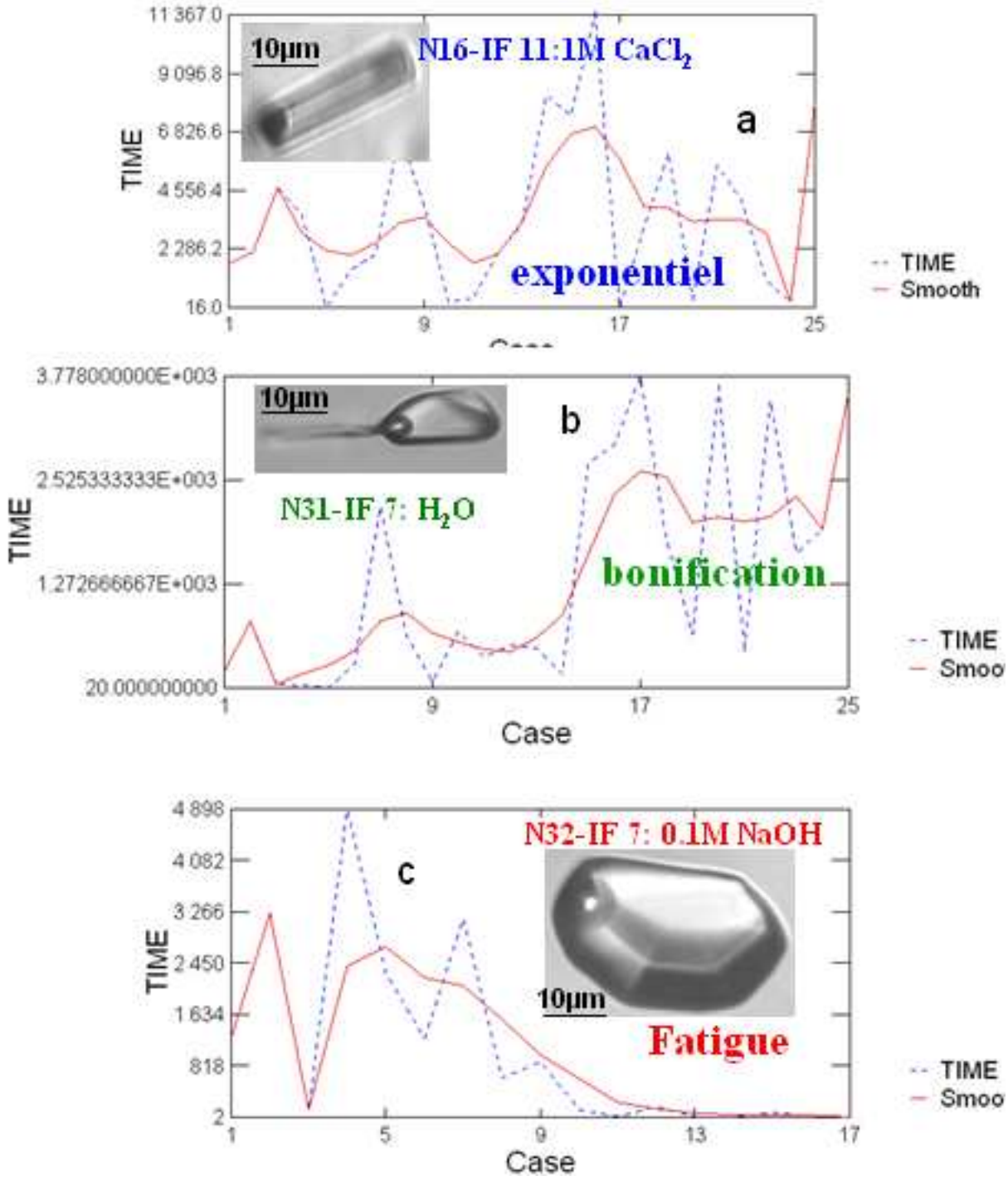


Figure 65 : *Le test de la moyenne glissante réalisé sur 25 mesures pour un pallier de température donné ; (a) une moyenne glissante normale (exponentielle) sur N16-IF 11 servant de témoin de la conformité à la loi de survie ; (b) une bonification dans le necking down N31-IF 7 et (c) une fatigue dans le cristal négatif N32-IF 7 aux cours de temps.*

VI Cas particulier de la cinétique dans une IF naturelle de l'anhydrite de la Mer Rouge

Une série de mesures microthermométriques a été réalisée sur des inclusions fluides naturelles à 17.8% NaCl. Ces dernières sont piégées dans un cristal d'anhydrite provenant de la Mer Rouge Centrale (Fig. 71) Ces mesures ont été difficiles à cause d'un phénomène de décrépitation très fréquent. Pour éviter ce problème, on a limité les mesures de Th et Tn sur 14 IF ayant un taux de remplissage n'excédant pas ~10%. Les Th et Tn ont été très peu variables et de l'ordre de 107.2° et 66°C, respectivement.

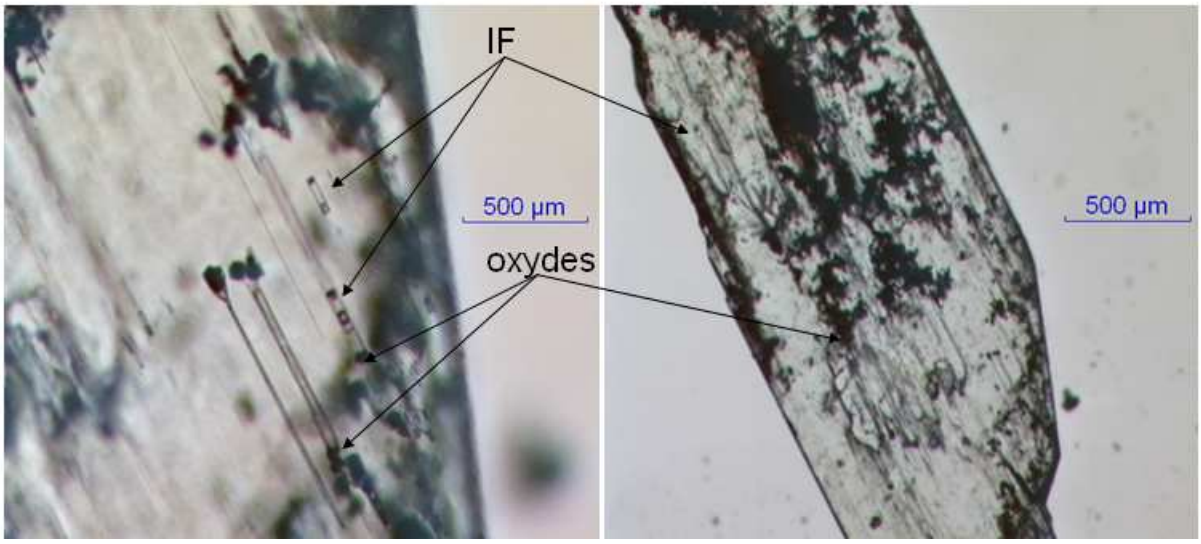


Figure 66 : *Inclusions fluides dans un cristal d'anhydrite (A16) provenant de la Mer Rouge.*

On a réalisé des mesures de cinétique sur une seule IF de densité initiale de 1040 $kg.m^{-3}$ et un volume de ~1562 μm^3. Pendant un mois de mesure, cette IF a changé 5 fois de Th et Tn (elles sont devenues plus imortantes), et un très grand nombre de mesures non exploitables de τ ont été obtenues. La mesure de la métastabilité à pression négative n'est pas concluante dans les IF piégées dans des cristaux clivables, car des microfissures se forment facilement et les crsitaux ne sont plus étanches.

Implications de la métastabilité pour le milieu naturel

Implications de la métastabilité pour le milieu naturel

I Les systèmes naturels métastables

La métastabilité existe dans le milieu naturel. Elle est présente dans les domaines superficiels à basses température et dans les domaines profonds à haute température.

I.1 A basse température

L'eau métastable est présente dans des environnements hyper-arides, comme les déserts ou sur la planète Mars. Dans le désert de Khartoum, il y a plusieurs milliers de Km^2 de lacs souterrains malgré les conditions extrêmes de température et d'aridité. De même à la surface de Mars, le spectromètre IR OMEGA a enregistré des spectres montrant une bande d'absorption de l'eau (Meslin et al., 2006 ;Jouglet et al., 2007 ; Milliken et al., 2007). Dans le sol sous-saturé, l'eau est capillaire (Pettenati et al., 2008) et sa durée de vie est indéfinie. Dans ce sol, cette eau liquide est confinée dans des pores (capillaires). Les diamètres des pores sont tellement petits qu'une bulle de gaz n'a pas assez de place pour apparaitre. L'eau reste ainsi éternellement métastable.

I.2 A haute température

La métastabilité est aussi présente dans les zones à flux thermiques élevés, comme les systèmes géothermiques ou les rides océaniques, où sont localisés les geysers continentaux ou sous marins. Le geyser sous-marin de la fosse d'Atlantis II, en Mer Rouge Centrale en est un exemple. La fosse est alimentée par des solutions à l'ébullition entre 388° et 403°C (Ramboz et al., 1988). Cependant, le bilan de masse et de chaleur de la fosse établi sur 15 ans implique

un apport de fluides hypercaloriques par le geyser. De telles propriétés sont cohérentes avec le fonctionnement d'un geyser métastable, émettant transitoirement des saumures surchauffées, ce que confortent des données d'inclusions fluides dans la barytine (Ramboz et Danis, 1990; Orphanidis, 1996). Dans la croûte moyenne à profonde, des phénomènes explosifs sont aussi possibles avec des fluides aquo-carboniques métastables (Shmulovich et Graham, 2004 ; Thiéry et Mercury, 2009). Dans les éruptions volcaniques, le liquide silicaté est sursaturé en eau et volatils métastables. Ce mélange fragmente le magma et provoque son explosivité, causant les éruptions phréato-magmatiques (Thiéry et Mercury, 2009 a et b).

De plus, l'eau métastable existe dans les nuages sous forme surfondue. Ce sont des gouttelettes de petites tailles qui jouent un rôle dans la pluie et les phénomènes électriques (Herbert, 2006).

II Quelques implications de la métastabilité

Les applications de la métastabilité dans le milieu naturel sont liées essentiellement à sa capacité de stabilisation explosive. Des études sur la relaxation violente de l'eau pure (Thiéry et Mercury, 2009a) et des solutions aqueuses (Thiéry et Mercury, 2009b) ont été réalisées dans les conditions de décomposition spinodale où le gaz et le liquide forme un réseau connecté (Fig. 72).

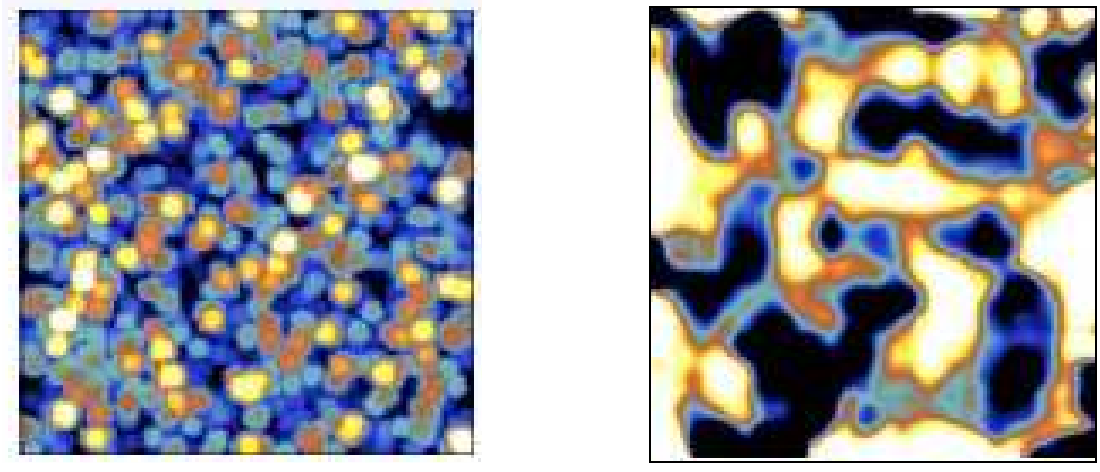


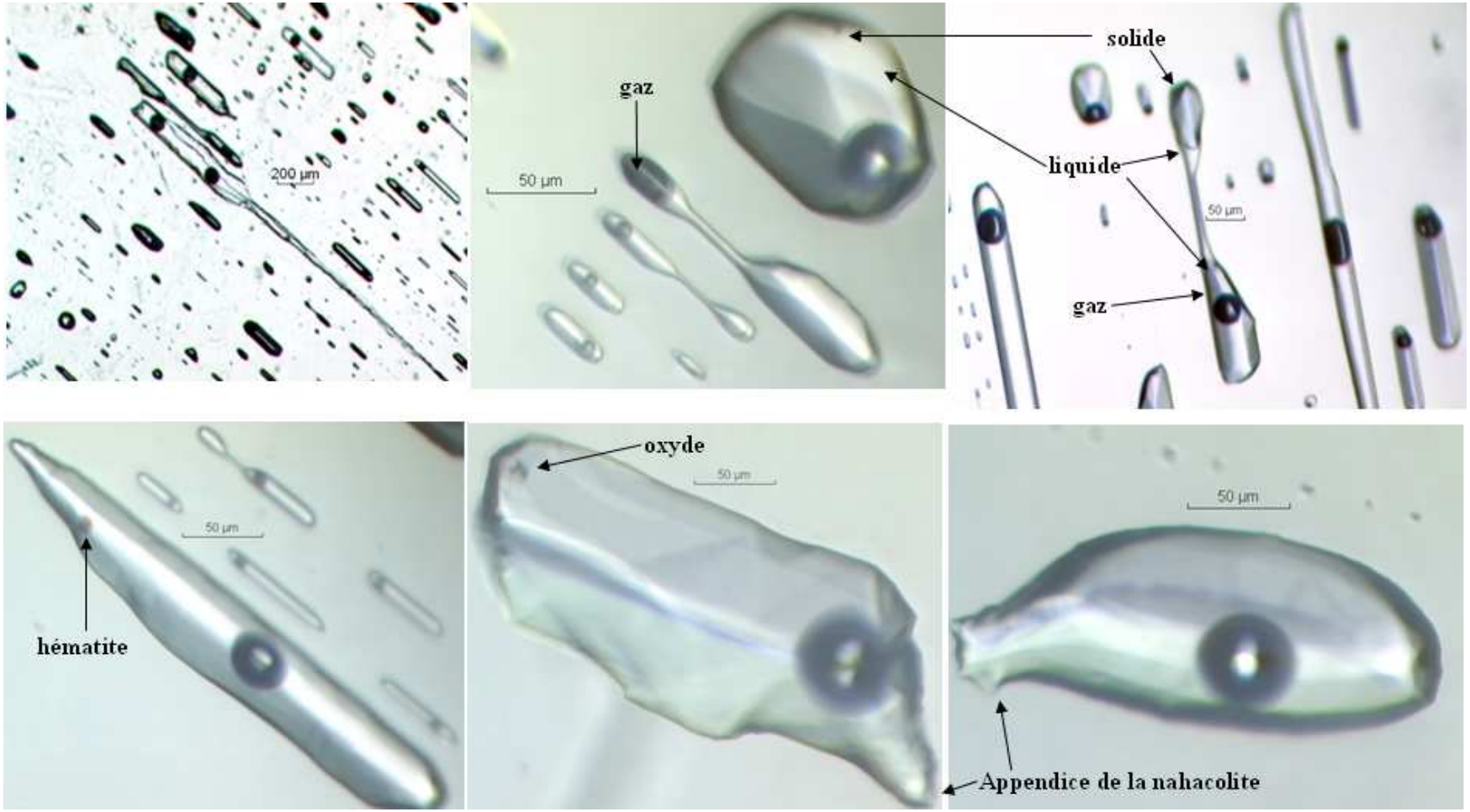
Figure 67 : Modélisation de la distribution de la phase liquide et de la phase vapeur : dans une nucléation (à gauche) et dans les conditions de décomposition spinodale (à droite) (Lionel Mercury : communication personnelle).

La violence de cette explosion est liée à l'association de deux phénomènes : (1) le changement des paramètres géochimiques de couple solide-solution occlus et notamment leurs solubilités ; (2) le changement des conditions géomécaniques, elles même liées aux conditions hydrodynamiques de la nucléation (Shmulovich et al., 2009).

D'autres études récentes se sont intéressées aux comportements géochimiques de l'eau métastable. Ces travaux ont calculé les propriétés thermodynamique de dissolution-précipitation de l'eau et des solutions surchauffées dans les sols des zones semi-aride et aride, où le degré de surchauffe est important (Mercury et Tardy, 1997, Zilberbrand, 1999 ; Mercury et Tardy, 2001; Mercury et al., 2003, 2004; Lassin et al., 2005; Pettenati et al., 2008) ; ainsi que des études de simulations numériques qui ont montré que cette eau évolue et perturbe les équilibres eau-roche-gaz à partir de -10MPa (Zilberbrand, 1999) ou de -20MPa (Lassin et al., 2005). Les travaux de Hemley et al. (1992) ont montré l'augmentation de la solubilité dans les sulfures surchauffés à 200°C et qui influencent les équilibres roches- solutions en changeant le bilan de masse du système (Shmulovich et al.,2009).

III Dissolution minérale dans une inclusion fluide naturelle

Des IF naturelles ont été observées et étudiées par la méthode microthermométrique sous microscope optique Ce sont les IF diphasiques ou triphasiques d'un cristal de quartz de Bitsch (à Valais en suisse ; cristal donné par Zep Mullis). Ces quartz ont été échantillonnés dans une roche métamorphisée dans le faciès de schistes verts lors du métamorphisme Alpin (Stalder, 1976). Les IF de ces quartz contiennent du liquide, du gaz et un solide fibreux : de la nahcolite. De petits cristaux de calcite sont aussi présents. Ces IF peuvent avoir des oxydes, de l'hématite ou des chlorites (Fig. 73). La nahcolite ($NaHCO_3$) appartient à la classe chimique des carbonates et la sous-classe des carbonates anhydres sans anion étranger. Ce minéral est monoclinique. Il a un clivage et une cassure conchoïdale. Ce minéral se trouve dans les dépôts d'évaporites continentales. La nahcolite peut avoir plusieurs morphologies : prismatique, en agrégats, en veines ou en fibres. Dans les IF naturelles de Bitsch, ce minéral est souvent fibreux et forme un appendice (Fig. 73). Ces IF ont été placées en métastabilité de la même façon que les IF synthétiques. Les Th obtenues sont comprises entre 208° et 218°C et les Tn varient de 163.1° à 180.1°C. Deux grandes IF naturelles voisines ont été particulièrement observées (Fig. 74). L'IF1 triphasée de 300/80 µm, a un appendice de 50µm de nahcolite et l'IF2 est un cristal négatif de 240/110µm, diphasique sans nahcolite.



Figures 68 : Les inclusions fluides naturelles diphasiques et triphasiques contenant du liquide, du gaz et du solide (nahcolite, oxydes, chlorite).

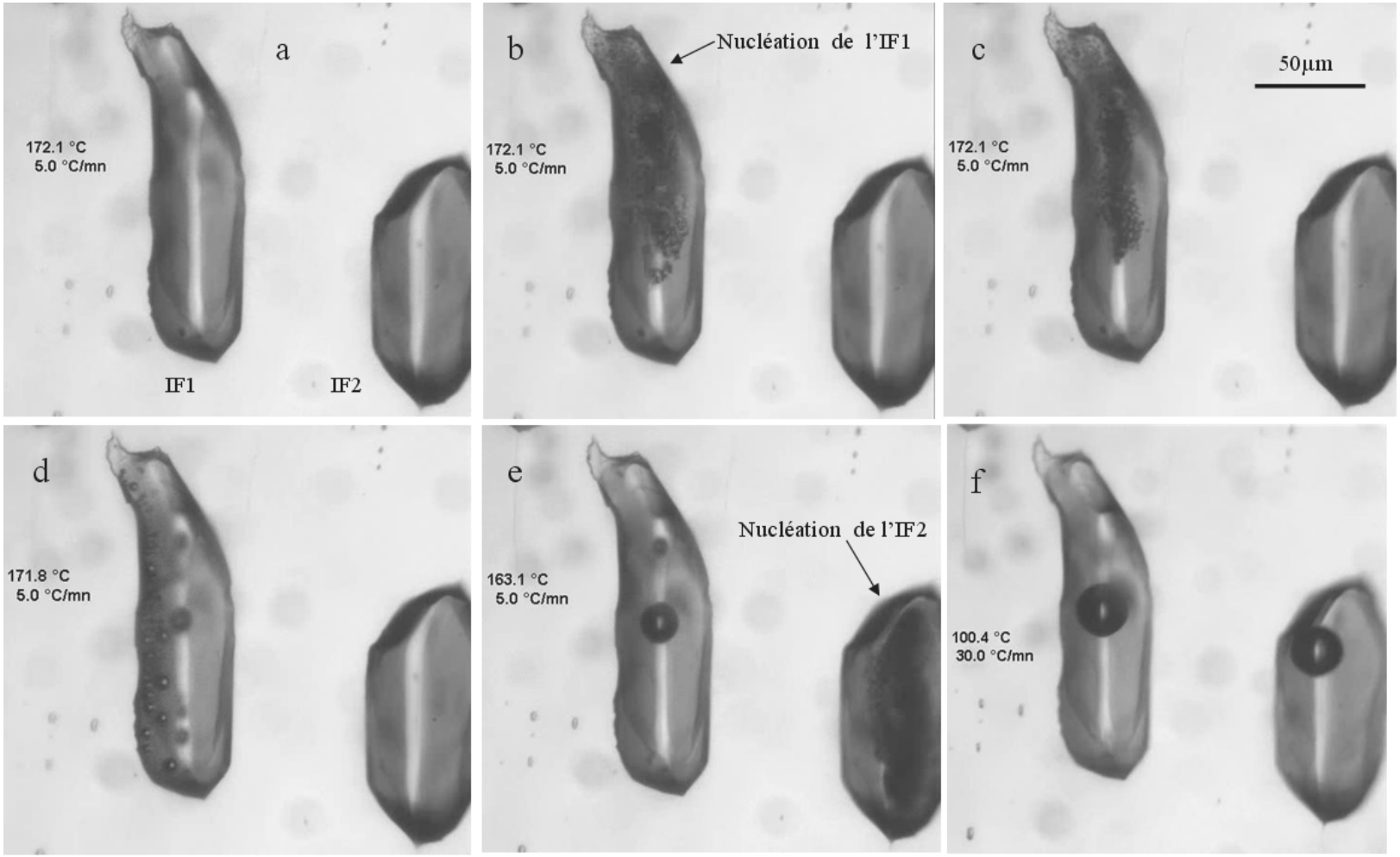


Figure 69 : Quelques séquences vidéo de la surchauffe et de la nucléation dans 2 inclusions fluides naturelles : l'IF1 avec nahcolite et l'IF2 sans

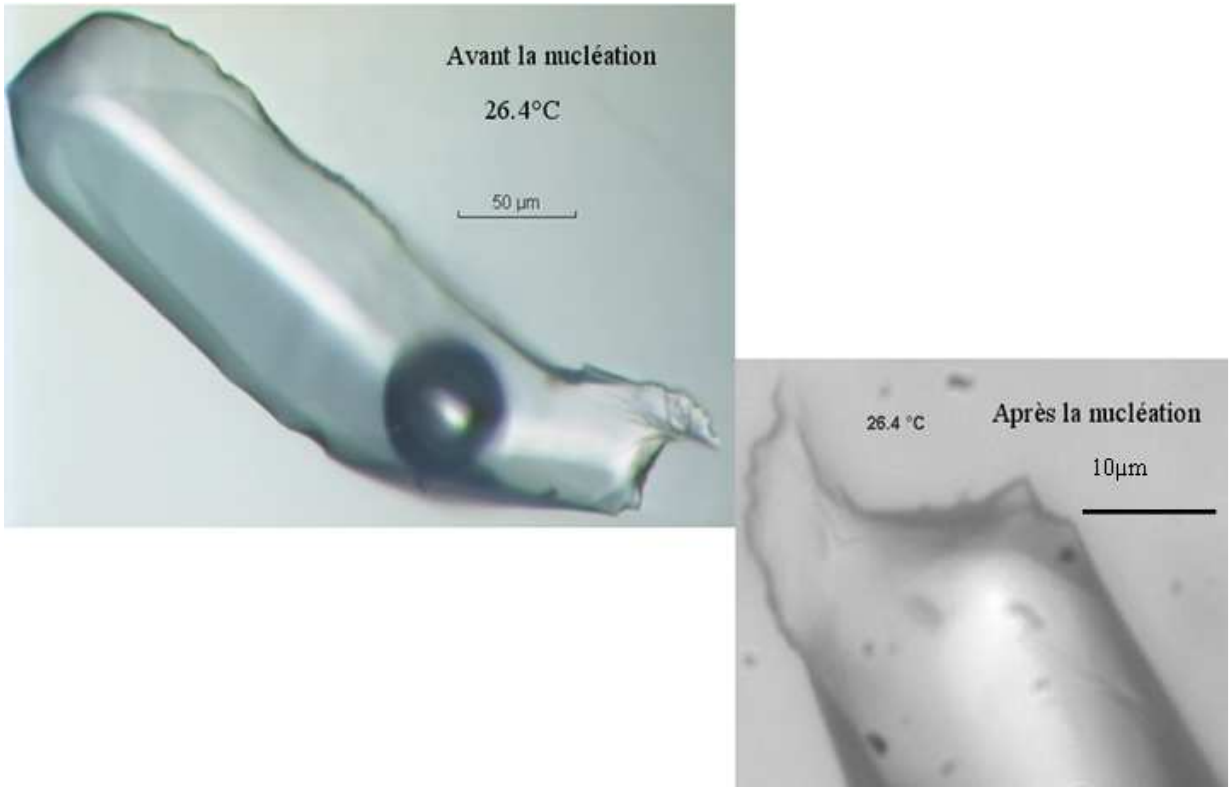


Figure 70: La nahcolite fibreuse piégée dans l'IF1 a complètement disparue à la nucléation

Les IF naturelles 1 et 2 ont un taux de remplissage de 20% et elles ont une même Th = 208.5°C. Pendant la surchauffe, la nahcolite de l'IF1 n'a pas changée, mais c'est seulement à la nucléation qu'elle a complètement disparue (Fig. 74 et 75).

La nucléation dans l'IF1 s'est exprimée par une ébullition à Tn = 172.1°C. Cette dernière a commencé dans l'appendice et a été accompagnée par la dissolution totale est rapide de la nahcolite. Ici, la présence du minéral a probablement provoqué la nucléation hétérogène. Cependant, l'IF2 qui ne contient pas du solide a nucléé à Tn = 163.1°C, c'est-à-dire, 10°C au-dessous de la Tn de l'IF1. La nucléation dans l'IF2 s'est exprimée par l'apparition d'un nuage de microbulles distribué sur un grand volume. Après la nucléation, des impuretés sont apparues autour de la bulle de gaz dans les deux IF1 et IF2. Ces impuretés se manifestent comme des feux d'artifice, bien visibles sur les enregistrements vidéo. Après cette expérience, j'ai resurchauffé 10 fois les deux IF. J'ai obtenu des Th très reproductibles et comprises entre 208° et 208.6°C pour l'IF1 et l'IF2, respectivement. En revanche, les Tn ont augmenté, donc les gammes de métastabilité sont devenues plus petites : ~ -19°C pour l'IF1 et ~ -22.4 °C pour l'IF2. Cependant ces Tn ont été très reproductibles.

IV Conclusions

Cette application a montré la capacité étonnante de la métastabilité à dissoudre la nahcolite. Un petit degré de surchauffe a rapidement libéré le CO_2 piégé depuis plusieurs années dans l'IF.

Les études scientifiques actuelles, et notamment les pétroliers cherchent à stocker le CO_2 dans les domaines géologiques. Le but étant de limiter le réchauffement climatique lié aux gaz à effet de serre. Une idée consiste à minéraliser le CO_2 puis à le stocker dans les sédiments. Cette idée reste valable en cas d'absence totale de la métastabilité. Mais si les carbonates sont au contact de solutions surchauffées, les carbonates peuvent être rapidement dissouts.

Conclusions générales et Perspectives

La technique des inclusions fluides par microthermométrie a montré une capacité étonnante à porter l'eau dans des forts degrés de tension. D'après nos résultats, la gamme de métastabilité dépend de 5 paramètres clefs : le volume, la forme, la chimie, les techniques et les conditions de synthèse des IF. En revanche, la durée de vie de la métastabilité dans les inclusions fluides ne dépend que du degré de tension de fluide piégé. Nos données expérimentales ont montré un flux de nucléation constant à la température de nucléation. Le réajustement de l'énergie d'interface a permis de valider à la fois la Théorie Classique de Nucléation et les pressions de nucléation déduites des équations d'état. On a obtenu un modèle permettant de calculer la durée de vie d'une inclusion à une pression de nucléation donnée. Ce même modèle a servi extrapoler à des temps adaptés aux échelles environnementales (un siècle) et géologiques (un million d'années) Bien qu'elle soit sous-estimée, la durée de vie de la métastabilité de forte gamme dans les inclusions fluides peut être de l'ordre d'un million d'années. On peut donc dire que cet état exotique pourrait contrôler les systèmes naturels métastables.

Malgré le nombre important de mesures de cinétique réalisées dans ce travail, tout le domaine à basse température et à basse pression reste à explorer (les zones rouges non hachurées dans la figure 76). En particulier, la dynamique (les Tn) et la statique (les temps de vie) dans le domaine à basse pression, proche de la zone de double métastabilité. L'exploration de ce domaine pourrait permettre de vérifier: 1) la différence entre les pressions de nucléation obtenue par la méthode microthermométrique (inclusions fluides) et la méthode acoustique (les ondes focalisées) de groupe de F. Caupin ; 2) la transition liquide-liquide d'une eau pure avec deux densités différentes.

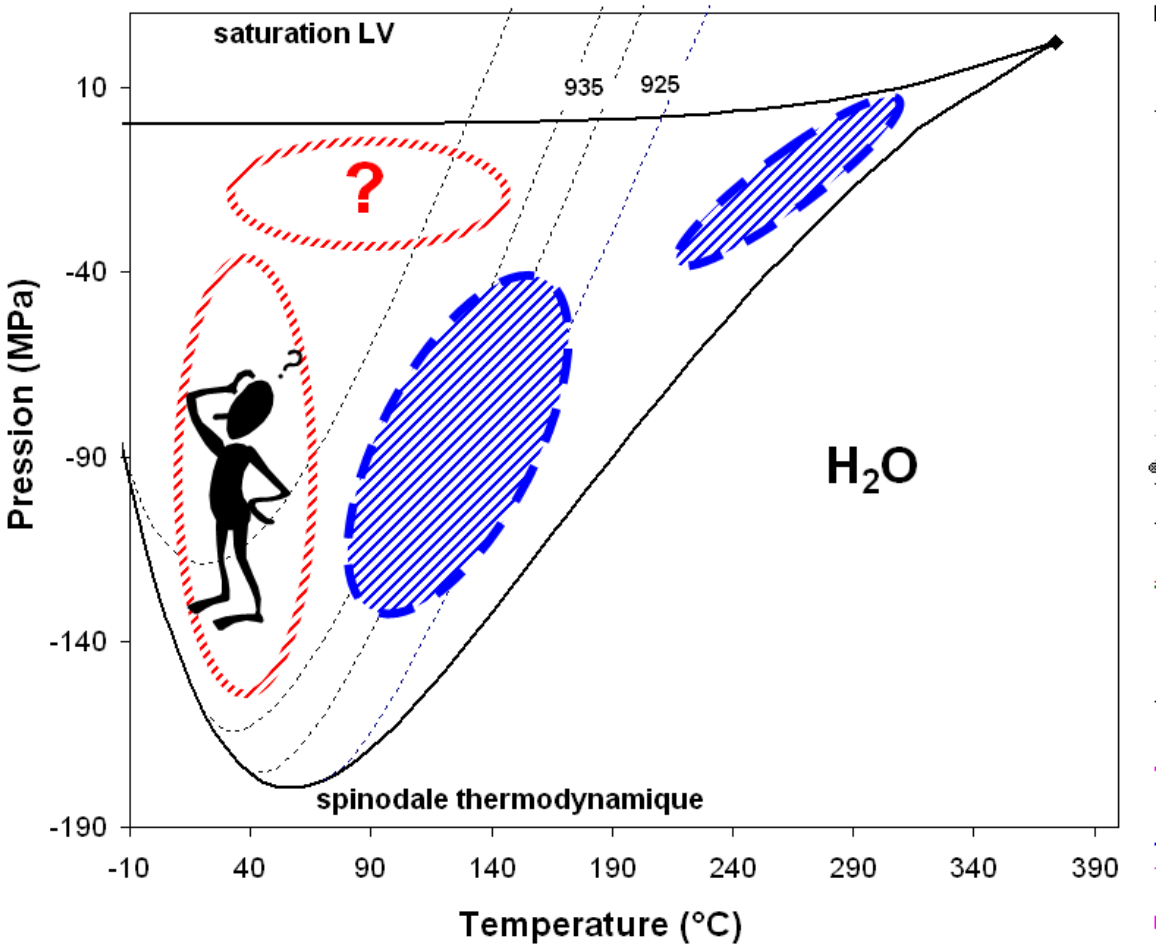


Figure 71 : Diagramme de phase de l'eau avec les domaines étudiés en bleu et les domaines non explorés en rouge.

Les extrapolations de temps de vie à des échelles environnementales et géologiques restent encore à vérifier. On pourrait installer une platine sous audio-surveillance pendant quelques années pour mesurer la durée de vie de la métastabilité dans les inclusions fluides. Mais est-ce qu'un liquide métastable a vraiment besoin d'un million d'année pour contrôler les systèmes naturels métastables ? Sachant que la nahcolite piégée depuis un temps géologique dans l'inclusion a été dissoute en quelques fractions de seconde !

Enfin, on sait que la présence de l'eau liquide est cruciale pour l'apparition de la vie sur Mars, or, cette eau est actuellement gelée du fait de la température trop basse. Or l'eau liquide métastable peut exister dans les inclusions fluides jusqu'à – 100°C. La vie sur Mars serait donc malgré tout possible.

Le Nouveau Chapitre de la Thèse Valorisation des Compétences

Valorisation des compétences

I Introduction

Le **doctorat** est le grade universitaire le plus élevé. Il jouit dans le monde entier d'une reconnaissance professionnelle exemplaire. Le jeune chercheur engagé dans la préparation d'une thèse est acteur de son projet et de sa vie professionnelle. Mais ce diplôme de docteur est-il adapté au monde socio-économique ? La préparation du doctorat est, de mon point de vue, un véritable projet professionnel et personnel. Si tel est le cas, alors les jeunes docteurs peuvent arriver sans complexe sur le marché du travail, conscients des compétences et de la valeur ajoutée qu'ils ont acquises. Le docteur livre des réflexions et des outils méthodologiques permettant aux recruteurs de déceler et apprécier, sans difficulté, l'assurance professionnelle que confère un projet bien mûri, cohérent et parfaitement maîtrisé.

A travers cette présentation, je vais tenter de vous faire part de mes expériences, des compétences et motivations acquises au cours de ma thèse qui s'intitule « Fluides métastables: approche du diagramme de phases par l'étude d'inclusions fluides synthétiques et application à l'interprétation des systèmes naturels métastables ».

Il s'agit d'une réflexion sur soi-même et d'une valorisation des compétences qui brisent certaines « parois de verre » qui entravent le dialogue entre le monde de l'université et celui de l'entreprise.

II Cadre général et enjeux de la thèse

II.1 Présentation succincte

J'étudie le comportement des solutions surchauffées (appelées aussi métastables), ce qui en milieu naturel concerne notamment l'eau dans les sols, dans les environnements hyper-arides comme les déserts ou sur la planète Mars, l'eau hydrothermale dans les geysers, l'explosivité des magmas, l'état physique de l'eau dans la croûte profonde de la Terre. Ce sont autant de phénomènes naturels où cette métastabilité pourrait jouer un rôle. En laboratoire et sur des échantillons synthétiques (des inclusions fluides intracristallines) contenant de l'eau pure et des solutions aqueuses avec des sels de différentes concentrations, je mesure avec précision l'intensité de cette métastabilité ainsi que sa durée de vie. Je fais cela à l'aide d'une platine chauffante-refroidissante, avec laquelle je «métastabilise» l'inclusion fluide, ensuite je la stabilise. Le retour à l'état stable est exprimé par une explosion. Ces données permettraient d'interpréter les systèmes naturels métastables.

Outre l'adrénaline de la découverte, cette thèse présente plusieurs enjeux. Du point de vue scientifique, cette thèse est une étude expérimentale, qui permet l'acquisition de données précises, propres et fondamentales. La connaissance des échantillons (descriptif complet de leur forme, taille, repérage des inclusions, comportement) est essentielle. Les données ont permis de mieux comprendre la physique de l'eau. Dans ce projet, nous avons produit des mesures qui sont des records du monde en intensité de métastabilité. Ces données vont d'ailleurs servir à d'autres communautés, notamment celles des physiciens et des ingénieurs dans le nucléaire.

Au niveau technique, la précision et la propreté de mesures sont obtenues par la calibration des instruments de mesure, le nettoyage des échantillons, la surveillance vidéo des manips et la vérification du bon fonctionnement des matériels. L'organisation générale du travail et les résultats obtenus sont consignés dans un cahier de laboratoire réglementé.

D'un point de vue économique, l'eau métastable dans les sols pompe le CO2, ce qui diminue la quantité de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. L'eau métastable revient à la

stabilité par explosion, ce qui intéresse particulièrement les ingénieurs du nucléaire. La métastabilité pourrait de même jouer un rôle dans le dépôt des métaux.

Enfin, l'enjeu social de cette étude est de comprendre les mécanismes de dépôt des métaux qui conditionnent l'exploitation minière et de ce fait, pourrait permettre la création de richesses et d'emplois.

A l'issue de cette thèse, nous devrions mieux comprendre la physico-chimie de l'eau métastable, et mieux interpréter les systèmes naturels métastables.

II.2 La thèse dans son contexte

Au sein du laboratoire d'accueil, ma thèse occupe une place originale, car elle présente une thématique nouvelle. Elle s'insère dans un projet financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) qui s'appelle «SURCHAUF» et réunit deux communautés : les géologues et les physiciens.
C'est un sujet particulier même au sein de l'équipe d'accueil puisque le laboratoire a recruté en 2008 un professeur spécialiste de la métastabilité. Avant 2008, il n'y avait pas de travaux de recherche sur ce sujet à l'ISTO.

Pour m'accompagner dans mes travaux et atteindre les objectifs de cette thèse, différents moyens sont mis à ma disposition. Tout d'abord, au niveau scientifique, ma directrice de thèse sait être disponible quand j'en ai besoin et gère le suivi de mes travaux quasi-quotidiennement. J'ai accès à internet et à intranet depuis, mon poste et je peux aussi me rendre à la bibliothèque universitaire et à la bibliothèque du CNRS. Je peux également consulter les ressources bibliométriques en ligne, ainsi que bibliopl@nets.

Au niveau technique, je dispose des équipements de laboratoire tels que les microscopes optiques, deux platines microthermométriques avec enregistrement vidéo, du matériel de polissage. J'ai un bureau, avec ordinateur de bureau et ordinateur portable mis à ma disposition par le laboratoire, ainsi qu'un disque dur externe.

D'un point de vue humain, j'ai de nombreuses personnes à mes cotés, à savoir, un ingénieur informatique pour réaliser les logiciels pour piloter les machines, les caméras et l'acquisition des données ; un mécanicien qui a adapté les systèmes de refroidissement des platines et réparé les pannes techniques; un technicien en électronique qui a fabriqué le boîtier électronique de régulation des platines thermométriques ; un informaticien pour résoudre les problèmes informatiques ; une secrétaire qui m'a présentée à tout le personnel du laboratoire et qui gère la plupart des démarches administratives ; deux gestionnaires/comptables pour la prise en charge des missions, une documentaliste pour la recherche des articles payants et enfin, une femme de ménage pour l'entretien des locaux.

Mon laboratoire d'accueil appartient à un réseau scientifique (convention de Recherches CNRS-BRGM). Quant à mon équipe, elle utilise pour ce travail, des échantillons de qualité (inclusions fluides) qui ont été synthétisés à Edinburg par Kirill Shmulovich, un membre important de ce projet. C'est un chercheur russe expérimenté de renommée internationale. Un autre réseau scientifique de mon équipe, concerne l'explosivité de magma en collaboration avec des laboratoires en Suisse.

Ma thèse se défend assez bien face à la concurrence publique, privée ou internationale et j'ai pu m'en apercevoir après un workshop en Ukraine où j'ai établi beaucoup de contact avec des physiciens travaillant sur la métastabilité, et où nous étions les seuls géologues impliqués sur ce sujet. Par ailleurs, nous avons prouvé à cette communauté de thermodynamiciens que, dans la nature, plusieurs km^3 de fluides géologiques sont affectés par des processus métastables pendant plusieurs années.

De même, il faut savoir faire ses preuves auprès des géologues (auxquels j'appartiens) pour valoriser notre travail de recherche sur ce sujet.

II.3 Moi dans ce contexte

J'ai une formation de base en géologie et environnement. J'ai eu l'occasion de faire plusieurs stages de terrain où j'ai touché à différents domaines de la géologie (cartographie, sédimentologie, pétrographie, minéralogie, géomorphologie, hydrogéologie, pédologie, géochimie, géophysique, géomatique, écologie…). L'hydrogéologie appliquée à l'environnement m'a particulièrement intéressée. En Licence, j'ai donc choisi de faire un stage professionnel et de recherche dans un laboratoire «Eau et Environnement» sur l'étude des eaux usées dans les stations d'épuration et des eaux dans des lagunes naturelles. Ensuite en Master 2, j'ai fait un stage de recherche sur une barrière argileuse, dans les centres d'enfouissement de déchet, infiltrée par des eaux polluées. Ces différents stages ont bien confirmé ma préférence pour l'étude de l'eau. Cela aidant, juste après ma soutenance de Master 2, le directeur de laboratoire ISTE (Institut des Sciences de la Terre et de l'Environnement) ainsi que ma directrice de thèse actuelle m'ont contactée pour postuler à cette thèse. C'est une étude interdisciplinaire entre la physique et la géologie sur une eau particulière dite métastable, un état exotique de l'eau que je ne connaissais pas. Ma curiosité de découvrir des propriétés supplémentaires de l'eau dite «mystérieuse», l'originalité du sujet (thématique nouvelle au laboratoire et en géologie), la qualité de l'environnement scientifique dans le cadre d'un projet ANR, et l'acquisition des compétences nouvelles en thermodynamique et en physique m'ont encouragée à choisir cette thèse.

Le plan de thèse est prédéfini dans un projet ANR; cependant, grâce à mes connaissances, je sais gérer mon temps et les priorités dans le travail. Je pilote et réalise seule toute les expériences, et des résultats nouveaux, intéressants et non prévus ont amené à réorienter le programme initial de la thèse.

III Déroulement, gestion et coût du projet

III.1 Préparation et cadrage du projet

Comme tout projet de thèse, cette étude présente des facteurs de succès comme des facteurs de risques. Un de nos succès est que nous avons été les premiers à démontrer que la forme et le volume des inclusions fluides (échantillons) jouent un rôle important pour contrôler la métastabilité de l'eau. Les données cinétiques montrent que la durée de vie de l'état métastable peut être très longue (quelques millions d'années est l'échelle géologique) et par conséquent, les variations géochimiques et thermodynamiques liées à l'état métastable peuvent contrôler l'évolution de certains systèmes naturels. Nous essayons d'évaluer les risques au mieux, par exemple, étant donné que nous travaillons et analysons des échantillons de taille micrométrique et pendant des temps réduits pour interpréter des systèmes géologiques, l'extrapolation est délicate.

De même, pour maîtriser au mieux ces risques, nous fournissons des données propres et précises et on réalise un traitement statistique complet des données, ce qui permet d'évaluer scientifiquement la fiabilité des conclusions de l'étude. On archive également de façon raisonnée les films sur les divers comportements métastables de l'eau, et après lecture de la bibliographie, on essaye toujours de correspondre avec les collègues physiciens pour trouver une piste d'interprétation des observations ! On peut également être amené à faire appel à d'autres communautés, comme par exemple un opticien pour interpréter les bandes vidéo, des physiciens pour comprendre certains effets physiques, un statisticien pour mieux traiter les données. Pour résoudre mes délicats problèmes de polissage de petits échantillons, je suis allée à discuter avec le litholamelleur de l'Université de Genève et j'ai importé au laboratoire de nombreuses techniques de travail.

Par ailleurs, pour gérer les différents aspects contractuels durant cette thèse, il nous a fallu connaître et maîtriser plusieurs points, tels que la communication et le travail avec un chercheur russe, et la maîtrise de machines et des mesures. En ce qui concerne la diffusion des résultats, les données ont été organisées et archivées selon un protocole strict dans un cahier de laboratoire d'utilisation réglementée, puis nous avons contribué à la rédaction de rapports ANR, participé au workshop NATO, la participation aux congrès nationaux et

internationaux, rédigé un article à la suite d'un atelier financé par le NATO. Nous prévoyons de participer au congrès AGU (fall meeting) aux USA en décembre prochain.

III.2 Conduite de projet

Au niveau de mon travail personnel au sein du laboratoire, je communique beaucoup avec ma responsable de thèse pour lui faire part des comportements magnifiques et souvent inattendus des inclusions, que l'on prend plaisir à ré-observer ensemble. Je fais également une présentation orale pour présenter mes données 2 fois par an.
J'ai aussi pu profiter du savoir-faire, du savoir être et des connaissances d'un couple russe, le chercheur Kiril Shmulovich et sa femme, que l'on a accueillis au laboratoire durant 6 mois sur la période 2006 - 2007. Le reste du temps, les mails restent un moyen efficace pour poser les questions auxquelles je suis confrontée, et la plus souvent, les réponses sont rapides.

De façon plus quotidienne, je suis libre de décider de ma méthodologie de travail et de l'organisation. Les décisions scientifiques se font après de longues discussions autour des résultats fournis. Malgré tout, l'acquisition des résultats a pris un temps considérable et par conséquent, une partie préprogrammée de la thèse ne sera pas réalisée.

Pour réaliser mes travaux de thèse, je travaille sur des échantillons transparents et extrêmement petits. Une toux, un éternuement ou même des travaux dans le bâtiment font perdre facilement l'échantillon. Pour minimiser ces facteurs, je prends des précautions particulières (beaucoup de concentration) et j'utilise un plan de travail de couleur noire. Dans les premiers temps de ma thèse, je perdais plus facilement l'échantillon, j'ai donc utilisé des microfibres optiques pour les faire briller.

Par ailleurs, j'ai eu deux incidents de fuite d'eau dans la nuit. J'étais seule et obligée de trouver une solution rapide de dépannage pour stopper le dégât des eaux, sans arrêter les manipulations qui tournaient depuis au moins un mois. Pour le bon déroulement des manipulations, une fiche complète, rappelant les consignes et les vérifications obligatoires (circuit de refroidissement, les branchements électriques, la température...). Malgré toutes les précautions prises, des mini coupures de courant peuvent arrêter les manipulations. Une

surveillance régulière doit être effectuée même le soir et les week-ends pour relancer assez rapidement le système en cas de besoin. J'ai pensé à installer une webcam pour pouvoir surveiller les manipulations à distance et aussi à une signalisation téléphonique à chaque coupure de courant.

Au niveau des résultats, j'ai parfois des difficultés à comprendre quelques effets optiques liés au microscope. Je cherche donc des informations et je fais appel à des spécialistes. Et notamment, ma directrice de thèse, très ouverte aux discussions et aux partages d'avis, appréciable tant sur le niveau scientifique que humain. Ses critiques ainsi que mes autocritiques ne font qu'améliorer le déroulement de ma thèse. J'entretiens de bonnes relations cordiales avec les différents partenaires scientifiques et les sous-traitants. J'ai aussi une bonne communication avec Jean François Lenain, statisticien du département de géologie à Limoges. Il intervient sur le traitement statistique des résultats de cinétique. Trois journées bien chargées de travail ont déjà été réalisées à Limoges. Un échange de mails régulier permet de discuter les résultats obtenus.

III.3 Evaluation et prise en charge du coût du projet

Une estimation du coût de la thèse a été effectuée, le budget global est de 200K€, répartis en plusieurs catégories.

Tout d'abord, les ressources humaines qui comprennent les rémunérations au pourcentage du temps passé : Temps complet pour moi-même sur 3 ans et mi-temps pour la directrice de thèse, Chargée de Recherche. Pour le reste du personnel, 10% du temps du mécanicien et de l'électronicien et 20% du temps de l'ingénieur informatique les deux premières années et enfin 2% du temps pour la gestionnaire, la documentaliste, la secrétaire et la femme de ménage.

La seconde catégorie de coût inclut tous les frais relatifs à l'infrastructure, tels que l'entretien, le gardiennage, les charges, le téléphone…

Il y a aussi un pourcentage pour le matériel, les consommables, les frais de déplacement et de formation ainsi que les frais de documentation et communication.

Les frais de formation sont en partie à la charge de CNRS et en partie à la charge de l'Ecole Doctorale, le reste étant financé par l'Université.

Un tableau détaillé de toutes les dépenses figure ci-dessous.

Tableau : ESTIMATION DU COUT CONSOLIDE DE LA THESE

Se référer aux règles de calcul avant de compléter le tableau

Montants en euros TTC

	Nature de la dépense	Détails *		Coûts totaux (euros TTC)			
				Nombre d'unités	Coût unitaire moyen	Quote-part utilisation	Total
1	**Ressources Humaines**						
1.1	Doctorant	Salaire brut	Charges				55900
1.2	Encadrant 1	Salaire brut	Charges				28015
1.3	Prime Encadrement						
1.4	Encadrant 2	Salaire brut	Charges				
1.5	Prime Encadrement						
1.6	Autre personnel (hors sous-traitance)	Salaire brut	Charges				
1.7	Sous-traitance		A				30000
	Sous-total Ressources Humaines						113915
2	**Consommables**						
2.1	Fournitures expérimentales		B				63000
2.2	Fournitures de bureau		C				50
2.3	Autres achats						105
	Sous-total Consommables						63155
3	**Infrastructures**						
3.1	Entretien, gardiennage, secrétariat						1800
3.2	Loyers des locaux	Loyer brut	Charges locatives				
3.3	Electricité, eau, chauffage, ... (si non inclus dans les charges locatives)						6300
3.4	Autres						
	Sous-total Infrastructures						8100
4	**Matériel (amortissements)**						
4.1	Matériel d'expérimentation (dont les ordinateurs et logiciels spécialisés)	Taux d'amortissement	D				3450
4.2	Ordinateur de bureau	Taux d'amortissement	900				900
4.3	Logiciels de bureau	Taux d'amortissement					
4.4	Autre	Taux d'amortissement					
	Sous-total Matériel						4350
5	**Déplacements**			Suisse			580
5.1	Missions en France	Transport	Hébergement + autres frais	Paris			40
5.2	Missions à l'étranger	Transport	Hébergement + autres frais	Tunisie			1065
5.3	Congrès en France	Transport	Hébergement + autres frais	Limoges			158
5.4	Congrès à l'étranger	Transport	Hébergement + autres frais	Ukraine+USA			3000
	Sous-total Déplacements						4843
6	**Formation**						
6.1	Formations		E				3700
6.2	Autres frais (Inscription à l'Université, Sécurité Sociale étudiante, etc.)						705
	Sous-total Formation						4405
7	**Documentation et communication**						
7.1	Affranchissements, Internet, téléphone						1100
7.2	Publicité, communication, impressions	Direct	Sous-traitance agence				650
7.3	Documentation (périodiques, livres, bases de données, bibliothèque, etc.)						55
7.4	Autres						
	Sous-total Documentation et communication						1805
8	**Charges financières (intérêts des emprunts)**						
	Sous-total Charges financières						
9	**Charges exceptionnelles**						
	Sous-total Charges exceptionnelles						
10	**TOTAL**						200573

A : mécaniciens + ingénieur + secrétaire + gestionnaire + documentaliste + femme de ménage

B : 2 platines Linkham + microscope+réparation d'un ancien microscope + 2 caméras dont une ultra-rapide + pyromètre + disque de quartz et de fluorine + pompe pour le système de refroidissement

C : stylos + marqueurs + papiers recyclés

D : ordinateur portable + disque dur externe + clé USB

IV Savoir-faire et savoir faire illustrés par des exemples

IV.1 Compétences scientifiques et techniques

Durant ce projet, j'ai acquis et développé des compétences dans divers domaines d'expertises scientifiques tels que la thermodynamique et la géochimie pour comprendre l'état physique de l'eau métastable. En plus, l'étude des inclusions fluides et la microthermométrie m'ont permis de comprendre les fluides et de réaliser des mesures physiques de précision et de qualité à l'aide des platines thermométriques également. Une grande partie de mes résultats de cinétique ont été traités après avoir compris les différentes lois de probabilités et les importants tests statistiques. Le traitement partie de mes résultats de cinétique m'a obligée à maîtriser les différentes lois de probabilités et les importants tests statistiques.

Pour ce qui est des domaines d'expertises techniques ou appliquées, les mesures microthermométriques, par exemple, j'ai pu fournir des mesures propres, ordonnées et corrigées d' inclusion fluides bien repérées (en x, y et z) après avoir calibré les platines et maîtrisé les commandes électroniques et informatiques. Le travail de mesure et de repérage a permis à d'autres chercheurs d'effectuer d'autres types d'expériences sur des échantillons clés. J'ai aussi créé une fiche d'identité propre à chaque échantillon. Je connais parfaitement environ 1000 inclusions au point que je peux maintenant prédire le comportement d'une inclusion en terme d'explosion avant d'effectuer les mesures. J'ai observé des comportements d'explosion d'inclusions très intéressants qui n'ont pas été décris auparavant.

J'ai également acquis de nouvelles compétences, comme la maîtrise de la microscopie (optique, électronique, confocale), le polissage des échantillons, la mesure de températures avec pyromètre, l'analyse d'images sur SPO ou sur imageG ou sur GIMP, participer à la synthèse des inclusions fluides. J'ai démonté à plusieurs reprises les platines et les microscopes pour réparer des petites pannes ou pour chercher un échantillon perdu. Enfin, je sais utiliser le logiciel Sigma Plot pour présenter des graphiques et j'apprends à me servir de Systat12 pour le traitement statistique des données.

Pendant ma formation universitaire de géologue et grâce aux différents stages de recherche et de terrain, j'ai compris la géochimie des eaux et le comportement de barrière d'enfouissement en relation avec l'environnement et l'hydrologie. J'ai pu acquérir aussi des connaissances approfondies en géologie générale (cartographie, sédimentologie, pétrographie, minéralogie, géomorphologie, hydrogéologie, pédologie, géochimie et matière organique, géophysique, géomatique, volcanologie, écologie…). J'ai également abordé un domaine que j'aime particulièrement, la pédagogie et l'enseignement.

Les communications orales ou écrites sont les moyens d'évaluer le travail d'un chercheur et donc d'un doctorant. En terme de communication, on a pu publier un article, un deuxième est soumis et un troisième article est en préparation. J'ai participé au workshop NATO, à des congrès nationaux et internationaux, à trois séminaires informels. Je réalise une présentation annuelle à la journée des doctorants.

IV.2 Compétences méthodologiques

J'ai une vision claire sur l'ensemble du projet et sur les compétences à acquérir. Je distingue bien les priorités à traiter. Je gère le temps et l'organisation générale de mes travaux avec la matrice d'Eisenhower. Concrètement, je liste toutes mes taches et je les classe en 4 catégories :

-A : importantes et urgentes, que je dois réaliser de suite et par moi-même,
-B : importantes et non urgentes, que je peux planifier ou déléguer,
-C : urgentes et non importantes, que j'exécute rapidement,
-D : non urgentes et non importantes, donc a priori inutiles.

J'ai aussi un planning personnel général pré-établi afin de pouvoir consacrer mes week-ends à ma famille et en particulier à ma fille de 16 mois, ce qui est très important pour moi. Mes journées y compris le dimanche commencent à 6H du matin, je commence ma journée au CNRS à 8H et je fini à 17H45. Je prends toujours un quart d'heure pour déjeuner et un quart d'heure pour discuter avec les gens du laboratoire. Je planifie tout mon temps et je gère sans aucune difficulté les imprévus ou professionnels (voyages à Genève ou Limoges,

réunion non programmée avec ma directrice, panne de machines, coupure de courant…). Tous les soirs avant de partir du bureau, je fais le bilan de la journée et je prépare en fonction de cela le programme de travail pour le lendemain.

La communication et mon esprit de persévérance m'ont aussi aidé à gérer les situations difficiles et à continuer le travail malgré toutes les difficultés que l'on peut rencontrer. Par exemple, j'ai récemment dû gérer le conflit entre ma directrice et mon ancien encadrant de thèse ce qui a été un coup dur et une surprise pour l'équipe, mais j'en ai ensuite beaucoup discuté avec ma directrice pour faire avancer le travail malgré tout. La direction a été à l'écoute et elle veille sur la bonne communication entre le personnel et au déroulement de travail.

Au laboratoire, je travaille seule dans la salle de microthermométrie, mais je fais souvent appel au personnel technique. J'ai pris le temps au début de ma thèse de connaître le personnel du laboratoire (doctorants, professeurs, ingénieurs, femmes de ménage…). J'ai tissé de très bonnes relations avec le personnel affecté à ma thèse. Je pense que l'intégration, l'adaptation et la communication sont des missions accomplies et réussies au sein de l'équipe. De plus, j'ai gardé de bons liens avec des scientifiques de différentes disciplines que j'ai connus dans les congrès ou workshop. Je reçois toujours de leurs nouvelles et leurs invitations pour d'autre workshop par mails.

IV.3 Autres compétences

Durant les trois années de thèse, j'ai pu développer des compétences administratives et organisationnelles. J'ai rédigé des demandes de devis et des bons de commande. J'ai trouvé les congrès et j'ai fais le nécessaire pour les inscriptions et les réservations (avion, taxi, hôtel…). J'organise les réunions avec la directrice de thèse (réservation de la salle et du matériel informatique pour la projection…) et aussi des réunions dans l'association des doctorants.

J'ai enseigné des travaux dirigés en géologie générale pour des licences 1 de géologie et de biologie. Pendant les enseignements, j'ai proposé des examens et j'ai correctement évalué les

étudiants. Enfin j'ai participé aux travaux dirigés en microthermométrie pour des étudiants de Master 2 recherche au CNRS.

Mes compétences linguistiques sont plus développées en français après les dix ans que je viens de passer en France, mais je communique également en anglais scientifique et en espagnol et j'ai des notions en italien, l'arabe étant ma langue maternelle.

J'ai fait également des formations sur la prise de parole en public, la gestion des situations difficiles, de la peur au plaisir de prendre la parole en public en Français et en anglais, sur la pédagogie, et pouvoir trouver un travail et le garder. Ces formations m'ont aidée à développer une aptitude à l'encadrement et à l'animation.

J'ai maîtrisé mon appréhension pour la thermodynamique au point que j'ai pu rédiger un petit rapport sur ses principes. Ressentir le plaisir de la réflexion et de chercher ce qui se cache derrière des données ou des phénomènes. Avoir la patience de voir si les résultats d'une manipulation vont confirmer ou contredire mes idées de départ ; par exemple, j'ai réalisé des manipulations appelées 'manipulations de cinétique'. Ces expérimentations ont tourné pendant presque un an sans interruption (même soirs, week-ends et vacances), l'oubli de la moindre étape technique ou informatique conduit à l'échec de l'expérience, donc nécessite une vigilance extrêmement importante à chaque lancée d'expérience. Ces expériences tournent grâce à un courant électrique, en plus d'un système de refroidissement avec de l'eau de robinet. Une mini coupure de courant ou d'eau accidentelle arrête la manipulation, et cet accident a déjà arrêté des manipulations qui tournaient depuis 2 ou 3 semaines, mais je suis très patiente et j'ai toujours recommencé mes expérimentations en gardant mon enthousiasme et en me disant que « c'est ça la recherche ! ».

J'ai aussi fait du soutien scolaire (bénévole) pour un adulte de 47 ans et cette personne a eu son baccalauréat. Il travaille maintenant à l'hôpital, ce qui m'a apporté une grande satisfaction.

Enfin, cette thèse m'a apportée beaucoup de confiance en moi, en termes de créativité, d'innovation et de capacité d'analyse et de synthèse. Toutes les compétences que j'ai pu acquérir ou développer aux cours de ce projet sont transférables à tout projet et même en dehors de domaine de recherche.

V Résultats et impacts de la thèse

V.1 Pour l'équipe, les partenaires du projet.

En parallèle de tout ce que cette thèse a pu m'apporter d'un point de vue personnel, elle a aussi eu différents impacts, tout d'abord pour le laboratoire d'accueil, cette thèse aura apporté une thématique nouvelle, des résultats intéressants et une communication bien reconnue (article + présentations orales). Au niveau de l'équipe, cela a permis de mieux comprendre la métastabilité dans les inclusions fluides et d'ouvrir de nouvelles pistes pour la recherche.

V.2 Pour moi-même

La conduite de ce projet de thèse a plusieurs points positifs. J'ai pu développer et acquérir des compétences clés adaptables à tous types de projets. J'ai tissé des relations amicales et professionnelles riches. Mais le plus important, j'ai identifié des pistes professionnelles et j'ai choisi les métiers que je préfère et dans lesquels je peux évoluer.

Dans l'idéal, je cible un emploi fondé sur le conseil et la valorisation en recherche et développement avec une possibilité d'enseignement dans des écoles, universités …. Le métier de chargé de valorisation de la recherche ainsi que le métier de chargé de recherche m'intéressent particulièrement. Le chargé de valorisation de la recherche favorise et négocie les conditions de collaboration entre un laboratoire public ou privé et les acteurs de la recherche. Il identifie les partenaires stratégiques et il favorise la recherche. Le chargé de recherche définit, étudie et approfondit un sujet de recherche au sein d'une discipline en s'appuyant sur de nouvelles techniques, connaissances ou théories. Il analyse les résultats, valide les hypothèses et valorise la recherche. Les points communs entre ces deux métiers sont le conseil et la valorisation. Ces deux métiers peuvent s'exercer au sein d'un organisme public ou privé, en cabinet de conseil en management de l'innovation ou aussi dans les associations spécialisées dans la valorisation de la recherche. Je suis prête à me déplacer n'importe où en France et je reste ouverte à toutes propositions.

Pour valider ce projet professionnel, j'ai contacté les directeurs de deux organismes différents : le directeur de Technopôle à Orléans a accepté de m'accueillir dans son organisme pour approuver mon projet professionnel. C'était une réunion riche de conseils et d'orientations. Monsieur Ros a joué le jeu d'un recruteur, il a commenté le CV, a posé des questions diverses et j'ai répondu en respectant le temps demandé pour la réponse. L'exercice a été très important pour moi. J'ai eu des informations sur les différents domaines de travail dans lesquels je peux m'intégrer. M. Ros a insisté sur l'importance des objectifs pour réussir un projet professionnel.

Pour le métier de chargé de valorisation, j'ai compris que le contact avec les industriels est primordial. Dans l'industriel, il faut chercher ensuite les compétences et les « humains ». J'ai précisé à M. Ros que j'ai une expérience de 7 ans dans le domaine de la vente et que par conséquent le contact avec le client « l'industriel » ne m'est pas étranger.

M. Daniel Pierre, directeur de l'entreprise Géo-Hyd a validé mon projet. Il a vu une relation logique et complémentaire entre les deux fonctions : chargé de recherche et chargé de valorisation de la recherche. Il a apprécié ma démarche ainsi que mon rapport sur la valorisation des compétences. M. Pierre confirme mon bon contact avec des chefs d'entreprise et ma capacité à contacter le client. Ce contact est une condition essentielle dans le métier de valorisation sans oublier tous les aspects juridiques qu'il faut connaître. Mr. Pierre a ajouté que mon CV convient bien au PME parce qu'il montre le savoir être et le savoir faire. J'ai précisé que le savoir être et le savoir faire sont deux qualités complémentaires. Mr. Pierre a gardé mon CV ainsi que mon rapport de valorisation des compétences.

Les deux réunions ont été riches de conseils, échanges et orientation. J'ai apprécié la générosité de deux directeurs. Je vais continuer ma démarche auprès de la DRIRE et l'ARITT ainsi que d'autres organismes pour m'intégrer dans le monde de travail.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

A

Abraham, F. F. (1974). Homogenous nucleation theory. New York and London.

Adushkin V.V., Andreev S.N., and Popel S.I. (2004) Cavitation mechanism of formation of nano- and microsize particles of minerals in ore deposits. Geol. Ore Deposits 46, 5, 313-320.

Alvarenga A.D., Grimsditch M., and Bodnar R.J. (1993) Elastic properties of water under negative pressures. J. Chem. Phys. 98, 11, 8392-8396.

Ancilotto, F., M. Barranco, et al. (2005). "Freezing of 4He and its liquid-solid interface from density functional theory." Physical Review 72(214522): 1-5.

Anderko A. and Pitzer K.S. (1993) Equation-of-state representation of phase equilibria and volumetric properties of the system NaCl-H_2O above 573 K. Geochim Cosmochim. Acta 57, 8, 1657-1680.

Angell, C. A. (1982). "Les anomalies de l'eau." La Recherche 133(15): 584-593.

Apfel R.E. (1972) The tensile strength of liquids. Sci. Amer. 227, 6, 58-71.

Arnold, M. (1986). "A propos des inclusions fluides monophasées dites métastables à température ambiante." C.R. Acad.Sci., Paris 303: 459-461.

Aucher, M. (1985). "La cavitation." La Recherche 16: 864-872.

B

Baidakov, V. G, Skripov, V. P. (1992) "Experimental studies of cryogenic liquids in metastable state". Experimental thermal and fluid science. 5: 664-678.

Baidakov, V. G. (1997). "Nucleation in superheated liquid argon-krypton solutions." Journal of Chemical Physics 106: 13-.

Ball P. "Water as an active constituant in cell biology" American Society. Chemical Reviews –Columbus 2. posté sur le web 8 December 2007. 30 p.

Belkin, H. E. (1988). Microthermometric investigations: Th and Tm. Practical and theoretical aspects. Fluid inclusions in minerals: methods and applications. B. D. V. a. M. L. Frezzotti: 25-44.

Bertand M and Charles B (1989). Initiation à la statistique et aux probabilités, édition eyrlles Paris, p333.

Berthelot, M. (1850). "Sur quelques phénomènes de dilatation forcée des liquides." Ann. Chem. Phys. 30: 232-237.

Bigg, E. K. (1953). "The Supercooling of Water." Departement of Meteorology, Imperial College, London: 688-694.

Blander, M. and J. L. Katz (1975). "Bubble nucleation in liquids." AIChE Journal 21: 833-848.

Bodnar R.J. (1994).Philosophy of fluid inclusion analysis

Bodnar R.J. and Sterner S.M. (1985) Synthetic fluid inclusions in natural quartz. II. Application to PVT studies. Geochim. Cosmochim. Acta 49, 9, 1855-1859.

Bodnar R.J., Binns P.R., and Hall D.L. (1989) Synthetic fluid inclusions. VI. Quantitative evaluation of the decrepitation behavior of fluid inclusions in quartz at one atmosphere confining pressure. J. Metam. Geol. 7, 229-242.

Bodnar, R. (1994). Philosophy of fluid inclusion analysis. Fluid inclusions in minerals: Methods and applications. B. d. V. e. M. l. Frezzotti: 1-6.

Bouzitat C, Bouzitat P and Pagès G. (1990). Statistique Probabilité estimation ponctuelle. Dunod, p224.

Briggs L.J. (1950) Limiting negative pressure of water. J. Appl. Phys. 21, 721-722.

Briggs L.J. (1955) Maximum superheating of water as a measure of negative pressure. J. Appl. Phys. 26, 8, 1001-1003.

C

Cahn, J. and J. Hilliard (1957). Free energy of a nonuniform system. I. interfacial free energy. General electric reasearch laboratory. Schenectady, New York: 258-267.

Caupin F. and Herbert E. (2006) Cavitation in water: a review. C.R. Phys. 6, 1000-1017.

Caupin, F. (2005). "Liquid-vapor interface, cavitation, and the pahse diagram of water." Physical Review E71: 1-5.

Caupin, F. and E. Herbert (2006). "Cavitation in water: a review." Comptes Rendus Physique 7(9-10): 1000.

Caupin, F. and S. Balibar (2001). "Cavitation pressure in liquid helium." Physica review 64: 064507.

Chaok, S. and D. Oxtoby (1997). "Phase transition in AgI." Physical Review 56(18): 11485-11492.

Chapelle, J. P., X. Cao, et al. (1976). "Free energy of (PO4)2Pb3 aroud the transition point." Solid state communication 19: 573-575.

Chienthavorn O. And Su-in P. (2006) Modified superheated water extraction of pesticides from spiked sediment and soil. Anal. Bioanal. Chem. 385, 83-89.

Chienthavorn, O. and R. M. Su-in (1999). "Bufferd superheated water as an eluent for reversed-phase high perfermance liquid chromatography." chromatographia 50(7-8): 485-489.

Clocchiatti, R. (1995). Mem. Soc. Géol. 122.

Cole, R. (1976). Homogenous and Heterogenous Nucleation. Boiling phenomena: physiochemical and engineering fundamentals and applications. S. a. C. Van Stralen, R. NY, McGraw-Hill. 1.

Combrouze A. (1993). Probabilités et Statistiques. Dunod , p994.

Coym, J. W. and J. G. Dorsey (2004). "Reversed-phase retention thermodynamics of pure-water mobile phases at ambient and elevated temperature." J. Chromatogr. 1035: 23-29.

Cruiziat, P. and M. T. Tyree (1990). "La montee de la seve dans les arbres." La Recherche 21: 406-414.

D

Davitt, K., A. Arvengas, et al. (2009). "Path-dependant cavotation threshold of water." En préparation.

Dayton J. (1739) An experience to prove, that water, when agitated by fire, is infinitely more elastic than air in the same circumstances. Phil. Trans. 41(1), 162-166.

Debenedetti P.G. (1996) Metastable Liquids. Princeton University Press, Princeton, New Jersey.

Debenedetti P.G. and D'Antonio M.C. (1986) On the nature of the tensile instability in metastable liquids and its relationship to density anomalies. J. Chem. Phys. 84(6), 3339-3345.

Dorïng, W. (1937). "Die Überhitzungsgrenze und Zerreissfestigkeit," Z. Phs. Chem., 36, 371.

Dress F. (2007). Les probabilités et la statistique. Dunod, p201.

Duan Z.H., Mao S.D. (2006) A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523 K and from 1 to 2000 bar. Geochim. Cosmochim. Acta. 70(13), 3369-3386.

Dubois, M. (1992). Fluides crustaux: approche expérimentale et analytique. 1) Détermination du solvus des systèmes H2O-MCL (M=Li, K, Rb, Cs) et, 2) Caractérisation et dynamique des fluides des domes thermiques, sur l'exemple du diapir vellave (S-E Massif Central Français). Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques. L'Institut Polytechnique de Lorraine.

Eberhart, J. G. (1976). "The thermodynamic and the kinetic limits of superheat of a liquid." Journal of Colloid and Interface Science 56: 262-269.

Eberhart, J. G. and H. C. Schnyders (1973). "Application of the mechanical Stability condition to the prediction of the limit of superheat for normal alkanes, ether, and water." The Journal of Physical Chemistry 77(23): 2730-2736.

Eberhart, J. G., W. Kremsner, et al. (1974). "Metastability limits of superheated liquids: bubble nucleation temperatures of hydrocarbons and their mixtures." Journal of Colloid and Interface Science" 50(2): 369-378.

El Mekki, M., C. Ramboz, et al. (2010). Lifetime of superheated water in a micrometric synthetic fluid inclusion. Metastable Systems under Pressure, Springer: 279-292.

Fisher J.C. (1948) The fracture of liquids. J. Applied Phys. 19, 1062-1067.

Franzese G and Stanley H.E. (2007). The widom line of supercooled water. J. Phys: Condens. Matter. 19, 205126, 16p.

Franzese, G. and E. Stanley (2007). "The Widom line of supercooled water." Journal of Physics: Condensed Matter 19: 1-16.

Goldstein R.H. and Reynolds T.J. (1994) Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. SEPM short course notes 31, 189-198.

Green J.L., Durben D.J., Wolf G.H. and Angell C.A. (1990) Water and solutions at negative pressure: Raman spectroscopic study to -80 Megapascals. Science 249, 649-652.

Haar, L., J. Gallagher, et al. (1984). NBS/NRC steam tables. thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI units. Hemisphere Pub.

Hayward A.T.J. (1971) Negative pressure in liquids: can it be harnessed to serve man Amer. Sci. 59, 434-443.

Hemley J.J., Cygan G.L., and d'Angelo W.M. (1986) Effects of pressure on ore mineral solubilities under hydrothermal conditions. Geology 14, 377-379.

Hemley J.J., Cygan G.L., Fein J.B., Robinson G.R., and d'Angelo W.M. (1992) Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock-buffered systems: I. Iron-Copper-Zinc-Lead sulphide solubility relations. Econom. Geol. 87, 1, 1-22.

Herbert, E. (2006). Cavitation acoustique dans l'eau pure. Ecole normale supérieur, Département de Physique, Paris 7-Denis Diderot: 130.

Herbert, E. and F. Caupin (2005). "The limit of metastability of water under tension: theories and experiments." Journal of Physics: Condensed Matter 17: 3597-3602.

Herbert, E., S. Balibar, et al. (2006). Cavitation pressure in water. Universit¶es Paris 6 et Paris 7, Laboratoire de Physique Statistique de l'Ecole Normale Sup¶erieure: 24.

Hideo, O., H. Jimpei, et al. (1973). "Superstructure and phase transition in CsPbCl3." solid state communication 13: 1969-1972.

Hirth, J. P., G. M. Pound, et al. (1970). Bubble nucleation. Etallurgical transactions. Ohio state University, Stanford, California. 1: 939-945.

IAPWS (1995). IAPWS release on surface tension of ordinary water substance, International Association for the Properties of Water and Steam Secretariat EPRI, Palo Alto, CA: 4 pp.

Imre A. and Kraska T. (2005) Stability limits in binary fluid mixtures. J. Chem. Phys. 122, 1-8.

Imre A. and Van Hook W.A. (1998) Liquid-liquid equilibria in polymer solutions at negative pressure. Chem. Soc. Rev. 27, 117-123.

Imre A., Martinas K., and Rebelo L.P.N. (1998) Thermodynamics of negative pressures in liquids. J. Non-Equilib. Thermodyn. 23, 4, 351-375.

Jehl, V. (1975). Le métamorphisme et les fluides associés des roches océaniques de l'atlantique nord. recherche sur les équilibres entre fluides et minéraux. Nancy, Nancy: 242.

Jouglet D., Poulet F., Milliken R.E., Mustard J.F., Bibring J.P., Langevin Y., Gondet B., and Gomez C. (2007) Hydration state of the Martian surface as seen by Mars Express OMEGA: 1. Analysis of the 3 µm hydration feature. J. Geophys. Res. 112, art. E08S06, 20 p.

K

Kanno, H., R. J. Speedy, et al. (1975). "Supercooling of water to -92°C under pressure." Science 189: 880-881.

Kell G.S. (1983) Early observations of negative pressures in liquids. Am. J. Phys. 51, 11, 1038-1041.

Keutsch, F. N. and R. J. Saykally (2001). Water clusters: Untangling the mysteries of the liquid, one molecule at a time. Proc. Natl. Acad. Sci, USA. 98: 10533-10540.

Kinjo, T. and M. Matsumoto (1998). "Cavitation processes and negative pressures." Fluid Phase Equilibria 144: 343-350.

Kiselev S.B. and Ely J.F. (2001) Curvature effect on the physical boundary of metastable states in liquids. Physica A 299, 357-370.

Kiselev, S. B. (1999). "Kinetic boundary of metastable states in superheated and stretched liquids." Physica A269: 252-298.

Kiselev, S. B. and J. F. Ely (2001). "Curvature effect on the physical boundary of metastable states in liquids." Physica A 299: 357-370.

Koster, R. H., A. H. Reed, et al. (1985). "Thermodynamics of the lamda transition and the equation of state o quartz." american mineralogist 70: 782-793.

L

Lassin A., Azaroual M., and Mercury L. (2005) Geochemistry of unsaturated soil systems: aqueous speciation and solubility of minerals and gases in capillary solutions. Geochim.Cosmochim. Acta 69, 22, 5187-5201.

Launeau, P. (2004). "Mise en evidence des ecoulements magmatiques par analyse d'images 2D des distributions 3D d'orientation préférentielles de formes." bulletin soc. geol 4: 331-350.

Lu, J., J. S. Brown, et al. (2002). "Solvatochromic characterization of near-critical water as a benign reaction medium." Industrial and Engineering Chemi. Res. 41: 2835-2841.

M

Macdonald, J. (1963). "Homogenous nucleation o vapor condensation. I. Thermodynamic Aspects." American Journal of Physics 31: 31.

Mao S.D. and Duan Z.H. (2008) The PVTX properties of binary aqueous chloride solutons up to T = 573 K and 100 MPa. J. Chem. Therm. 40 (7), 1046-1063.

Maris, H. J. (2006). "Introduction to the physics of nucleation." Comptes Rendus Physique 7(9-10): 946.

Massare, D., G. Syfosse, et al. (1988). C.R. Acad. Sci., Paris. 307 II: 375.

Mcdonald, J. (1962). "Homogenous nucleation of vapor condensation. II. Kinetic aspects." American Journal of Physics 30: 870.

Melrose, J. (1968). "Thermodynamic aspects of capillarity. Industrial & Engineering Chemistry. 60 (3), 53-70.

Mercury L. and Tardy Y. (1997a) Negative pressure and thermodynamic properties of capillary water. C. R. Acad. Sci. Paris 324, 11, 863-873.

Mercury L. and Tardy Y. (1997b) Physicochemical features of water in capillaries and fog water droplets. C. R. Acad. Sci. Paris 325, 12, 947-954.

Mercury L. and Tardy Y. (2001) Negative pressure of stretched liquid water. Geochemistry of soil capillaries. Geochim.Cosmochim. Acta 65, 20, 3391-3408.

Mercury L. and Tardy Y. (2004) Response to the Comment by J.V. Walther. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 2775–2780.

Mercury L., Azaroual M., Zeyen H., and Tardy Y. (2003) Thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressures. Geochim. Cosmochim. Acta 67, 1769–1785.

Mercury L., Pinti D. L., and Zeyen H. (2004) The effect of the negative pressure of capillary water on atmospheric noble gas solubility in ground water and palaeotemperature reconstruction. Earth & Planetary Sci. Lett. 223, 147–161.

Mercury, L. and Y. Tardy (2001). "Negative pressure of stretched liquid water. Geochemistry of soil capillaries." Geochimica Cosmochimica Acta 65: 3391–3408.

Mercury, L. and Y. Tardy (2004). "Response to the comment by J. V. Walther on "negative pressure of stretched liquid water: Geochemistry of soil capillaries." (2001) Geochim. Cosmochim. Acta 65, 3391-3408; and "thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressures." (2003) Geochim. Cosmochim. Acta 67, 1769-1785." Geochimica et Cosmochimica Acta 68(12): 2775.

Mercury, L., M. Azaroual, et al. (2003). "Thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressures." Geochimica et Cosmochimica Acta 67(10): 1769.

Meslin P.Y., Sabroux J.-C., Berger L., Pineau J.-F., and Chassefière E. (2006) Evidence of 210Po on martian dust at meridiani planum. J. Geophys. Res. 111, art. E09012, 14 p.

Millander, B. E., A. Lundén, et al. (1981). "High pressure studies of silver iodide and copper iodide." solid state Ionics 5: 477-480.

Milliken RE., Mustard JF., Poulet D., Binding J.-P., Gondet B and Langevin Y. (2007) Hydratation state of the Martian surface as seen by Mars Express OMEGA: 2H2O content of surface. J. Geophys. Res. 112, art. E08507.

Mishima O. and Stanley H.E. (1998) The relationship between liquid, supercooled and glassy water. Nature 396, 329-335.

Mosbah, M., J. Durand, et al. (1997). "use of the alpha-beta quartz transition to monitor the temperature increase produced by a proton microbeam." Nuclear instruments and methods in physical reasearch 130: 171-175.

Mourtada-Bonnefoi, C. (1998). Croissance des cristaux dans le magma. Géosciences. Clermont Ferrand: 219.

Munster G and Rosch S. (2000) Analytical calculation of the nucleation rate for first order phase transitions beyond the thin wall approximation. Eur. J. C 12, 161-171.

Münster, G. and Rotsch, S (2000). "Analytical calculation of the nucleation rate for order phase transitions beyond the thin wall approximation." The European physical journal. J. C 12: 161-171.

N

Nemec, T and Marsik, F.(" classical Nucleation Theory-Power Cycle Remarks". 14th International conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto: 220-225.

O

Ogunsola, O. M. and N. Berkowtz (1995). "Extraction of oil shales with sub-and near critical water." Fuel processing technology 45: 95-107.

Ohde, Y., M. Ikemizu, et al. (1988). Journal of Physics. D: Applied Physics 21: 1540-1542.

Oxtoby, D. W. and D. Kashchiev (1994). "A general relation between the nucleation work and the size of the nucleus in multicomponent nucleation." J. Chem. Phys. 100: 7665-7671.

P

Pécher A and Boullier A.M. (1984). Evolution fluid inclusions in a synthetic quartz at high pressure and temperature. Bull. Mineral. 107, 139-153.

Pettenati M., Mercury L., and Azaroual M. (2008) Capillary geochemistry in non-saturated zone of soils. Water content and geochemical signatures. Applied Geochem. 23, 3799-3818.

Pokman, W. T., J. S. Sperry, et al. (1995). "Sustained and significant negative water pressure in xylem." Science 378: 715.

Poole P.H., Sciortino F., Essmann U. and Stanley H.E. (1992) Phase behaviour of metastable water. Nature 360, 324-328.

Poole, P. H., F. Sciortino, et al. (1993). "Spinodal of liquid water." Physical Review E 48: 3799-3817.

Poty, B., J. Leroy, et al. (1976). "Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope: L'installation de microthermométrie Chaixmeca." Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie. 99: 182-186.

R

Ramboz C. and Danis M. (1990). Superheating in the Red Sea? The heat-mass balance of the Atlantis II Deep revisited. Earth Planet. Sci. Lett. 97, 190-210.

Reid R.C. (1976) Superheated liquids. Amer. Sci. 64, 146-156.

Richet, P. (2000). Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie, Sciences Belin Sup.

Roedder E. (1967) Metastable superheated ice in liquid-water inclusions under high negative pressure. Science 155, 1413-1417.

Roedder, E. (1963). "Studies of fluid inclusions II: Freezing data and their interpretation." Econ. Geol. 58: 167-211.

Roedder, E. (1971). Metastability in fluid inclusions. Proc. IAM-IAGOD Meeting' 70, IAGOD, Soc. Mining Geol.

Roedder, E. (1979). Fluid inclusions as samples of ore fluids, in "Geochemistry of hydrothermal ore deposits". ed. H.L. Barnes, Wiley, New York: 684-737.

Roedder, E. (1984). "Fluid inclusions." Mineral. soc. American reviews in mineralogy 12: 644.

Roedder, E. and H. E. Belkin (1988). "Significance of monophase fluid inclusions in minerals." C.R.Acad.Sci., Paris 306: 283-287.

Rzoska, S., A. Drozd-Rzoska, et al. (2010). "Metastable Systems under Pressure." NATO Science for Peace and Security Series- A Chemistry and Biology: 430.

Rzoska, S., A. Drozd-Rzoska, et al. (2010). Platform for novel fundamental, technological, and environmental applications in the 21th century. Metastable Systems under Pressure, Springer: XI-XVIII.

Sastri, S., F. Sciortino, et al. (1993). "Limits of stability of the liquid phase in a latiice model with water-like properties." J. Chem. Phys. 98: 9863-9872.

Sastry S., Debenedetti P.G., Sciortino F and Stanley H.E. (1996) Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water. Phys. Rev. E 53, 6144-6154.

Schmelzer, J. W. P. (2002). "Phases, Phase Transitions, And Nucleation Theory." Encyclopedia of Surface and Colloid Science: 4017-4029.

Schmelzer, J. W. P. (2003). "Kinetic and thermodynamic Theories of nucleation." Mater. Phys. Mech 6: 21-33.

Schmelzer, J. W. P. and J. J. Schmelzer (2003). "Kinetics of bubble formation and the tensile strength of liquids." Atmospheric Research 65: 303-324.

Schmelzer, J. W. P. (2005). Nucleation Theory and Applications, Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co. KGaA.

Shen, A. H. and W. A. Basset (1993). "the alpha-beta quartz transition at high temperatures and pressures in a diamond-anvil cell by laser interfometry." American mineralogist 78: 694-698.

Shibue Y. (2003) Vapour pressures of aqueous NaCl and CaCl2 solutions at elevated temperatures. Fluid Phase Equil. 213, 39-51.

Shmulovich K.I. and Graham C.M. (2004). An experimental study of phase equilibria in the systems H_2O–CO_2–$CaCl_2$ and H_2O–CO_2–NaCl at high pressures and temperatures (500–

800°C, 0.5–0.9 GPa): geological and geophysical applications. Contr. Mineral. Petrol. 146, 450-462

Shmulovich K.I., Yardley B.W.D., and Graham C.M. (2006) Solubility of quartz in crustal fluids: experiments and general equations for salt solutions and H_2O–CO_2 mixtures at 400–800°C and 0.1–0.9 GPa. Geofluids 6, 154-167.

Shmulovich K.I., Mercury L., Thiéry R., Ramboz C. and El Mekki M. (2009) Experimental superheating of water and aqueous solutions. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 2457-2470.

Skripov V.P. (1974) Metastable liquids. J. Wiley & Sons, New York, and Israel program for scientific translations, Jerusalem, 272p.

Skripov, V. P. (1980). Metastable states of water. superhiting, supercooling and the boundary of thermodynamic stability. In "water and steam: their properties and current industrial application." Proc. of the 9thICPWS. J. Straub and K. Scheffer (eds), Oxford, pergamon press.

Skripov, V. P. and V. I. Kukshkin (1961). "Apparatus for observing the superheating limits of liquids." J. Phys.chem 35: 1393.

Smith R.M. (2006) Superheated water: the ultimate green solvent for separation science. Anal. Bioanal. Chem. 385, 419-421.

Smith R.M. (2006) Superheated water: the ultimate green solvent for separation science. Anal. Bioanal. Chem. 385, 419-421.

Smith, R. M. (2002). E xtractions with superheated water.

Span R. and Wagner W. (1993) On the extrapolation behavior of empirical equation of state. Int. J. Thermophys. 18(6), 1415-1443.

Speedy R.J. (1982) Stability-limit conjecture. An interpretation of the properties of water. J. Phys. Chem. 86, 982-991.

Stalder, H. A. (1976). "Inclusions fluides des cristaux de quartz des Alpes siusses: Btsch (Valais), Camperio (Tessin) et Lengenbch (Valais)." Bulletin de la spciété française de Mnéralogie et de Cristallographie. 99: 80-84.

Stanley H.E. and Teixeira J. (1980) Interpretation of the unusual behavior of H_2O and D_2O at low temperatures: tests of a percolation model. J. Chem. Phys. 73 (7), 3404-3422.

Steinberg G.S., Merzhanov A.G., and Steinberg A.S. (1982) Geyser process: its theory, modelling, and field experiment. Part 3. On metastability of water in geysers. Modern Geol. 8, 75-78.

Stillinger F.H. (1980) Water Revisited. Science. 209, 4455.

Stolen, R. H. and G. E. Walrafen (1976). "Water and its relation to broken bond defects in fused silica." The Journal of Chemical Physics 64(6): 2623.

Swanger, L. A. and W. C. Rhines (1972). "On the necessary conditions for homogeneous nucleation of gas bubbles in liquids." Journal of Crystal Growth 12: 323-326.

Swanger, L. A. and W. C. Rhines (1972). "On the necessary conditions for homogenous nucleation of gas bubbles in liquids." Journal of crystal growth 12: 323-326.

T

Taborek, P. (1985). "Nucleation in emulsified supercooled water." Physical Review 32(9): 5902-5906.

Takahashi M., Izawa E., Etou J. et Ohtani T. (2002) Kinetic characteristic of bubble nucleation in superheated water using fluid inclusions. J. Phys. Soc. Japan 71(9), 2174-2177.

Tanaka, T., M. Sasuke, et al. (1992). "Disorder entropy at the phase transition of AgI and Ag2S." Progress of theoritical physics supplement 115: 185-194.

Tanger IV J.C. and Helgeson H.C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. Am. J. Sc. 288, 19-98.

Tas N.R., Mela P., Kramer T., Berenschot J.W., and van den Berg A. (2003) Capillarity induced negative pressure of water plugs in nanochannels. Nano Lett. 3(11), 1537-1540.

Teixeira, J. (1999). "L'eau liquide ou cristal déiquescent." La Recherche" 324: 36-39.

Temperley, H. N. V. (1947). "The behaviour of water under hydrostatic tension: II. Proc. soc.

Thiéry R. and Mercury L. (2009a) Explosive properties of water in volcanic and hydrothermal systems. J. Geophys. Res. (accepted).

Thiéry R. and Mercury L. (2009b) Explosivity Conditions of Aqueous Solutions. J. Sol. Chem. 38(7), (accepted).

Tolman, R. C. (1949). "The Effect of Droplet Size on Surface Tension." The Journal of Chemical Physics 17(3): 333.

Tomoyuki, K. and M. Mitsuhiro (1998). "Cavitation processes and negative pressure." Fluid Phase Equilibria 144: 343-350.

Trevena D.H. (1987) Cavitation and tension in liquids. Adam Hilger, Bristol.

Trevena, D. H. (1979). "Reynolds on the internal cohesion of liquids." American Journal of Physics 47(4): 341.

Turnbull, D. (1950). "Isothermal rate of solidification of small droplets of mercury and tin." J. chem. phys.(18): 768.

Turnbull, D. and J. C. Fisher (1949). "Rate of nucleation in condensed systems." 17: 71-73.

Tuttle, P. F. (1949). American mineralogist 34: 723-730.

Tyree, M. T. and M. H. Zimmermann (2002). Xylem Structure and the Ascent of Sap, Springer.

V

Van der Waals, J. D. (1873). Over de continuiteit van gas en vloeistoftestand. Hollande, Leyde: 269.

Vehkamäki. H (2006). Classical Nucleation Theory in multicomposent Systems.Springer: 176

Vogler, E. A. (1999). "Water and the acute biological response." J. Biomater. Sci. Polymer Edn 10: 1015-1045.

Volmer, M and Weber, A. (1926) "Nucleus formation in super-saturated systems ", Z. Phys. Chem, 119, 277.

W

Wagner W. and Pruss A. (2002) The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. J. Phys. Chem. Ref. Data 31, 2, 387-535.

Weisbrod, A. a. L., J. (1987). "Comportement métastable des inclusions fluides monophasées dans les minéraux des roches. Conséquences." C.R.Acad.Sci., Paris 305: 455-459.

Weisbrod, A. and J. Leroy (1987). Comportement métastable des inclusions fluides monophasées dans les minéraux des roches. Conséquences. Mineralogy. c.r. Acad. Sci. Paris: 455-459.

Weissenborn P.K. and Pugh R.J. (1996) Surface Tension of Aqueous Solutions of Electrolytes: Relationship with Ion Hydration, Oxygen Solubility, and Bubble Coalescence. J. Colloid Interf. Sci. 184, 550–563.

Wernet, P., D. Testemale, et al. (2005). "Spectroscopic characterization of microscopic hydrogen-bonding disparities in supercritical water." J. Chem. Phys. 123.

Wilkins R.W.T and McLaren A.C. (1981). The formation of primary fluid inclusions from etch pits in crystals. N. Jb. Miner. Mh. 5, 220-224.

X

Xiao, C and Heyes, D. M. (2002). "Cavitation in streched liquids". The royal society: 458, 889-910.

Yamada, M., S. Mossa, et al. (2002). "Interplay between time-temperature transformation and the liquid-liquid phase transition in water." Phys. Rev.Lett. B 88: 195701.

Zhang Y.-G. and Frantz J. (1987) Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-$CaCl_2$-H_2O synthetic fluid inclusions. Chem. Geol. 64, 335-350.

Zheng Q., Durben D.J., Wolf G.H. and Angell C.A. (1991) Liquids at large negative pressures: water at the homogeneous nucleation limit. Science 254, 829-832.

Zilberbrand M. (1999) On equilibrium constants for aqueous geochemical reactions in water unsaturated soils and sediments. Aquatic Geochem. 5, 195-206.

Liste des figures

Figure 1: *Géométrie tétraédrique de la molécule d'eau.*.....- 26 -

Figure 2 : Evolution de la densité dans le cas d'un liquide simple et de l'eau (Debenedetti, 1986)......- 28 -

Figure 3 : Diagrammes de phase (P-T) à gauche et en trois dimension (P-V-T) à droite d'une substance pure.http://www.futura-sciences.com/uploads/tx_oxcsfutura/img/diag_phase_eau.gif.....- 30 -

Figure 4 :Diagrammes de phase (P-V) de l'eau liquide (IAPWS-1995 ; Wagner et Pruss, 2002)......- 31 -

Figure 5 : exemples d'équilibres mécaniques stable, métastable, instable et neutre. Les flèches blanches indiquent comment l'énergie change lorsqu'on fait varier la coordonnée x (Richet, 2000). .....- 33 -

Figure 6 : Phases stables et métastables dans un diagramme (a) P-T ; (b) P-V par la construction de Maxwell .....- 34 -

Figure 7 : Trois méthodes expérimentales permettant d'avoir l'état métastable. .....- 35 -

Figure 8 : Diagramme de phase PT avec les spinodales : thermodynamique en bleu et cinétique en rose. Les lignes discontinues sont des isochores. .....- 39 -

Figure 9 : Les deux formes différentes de spinodale proposées par les différents modèles : (a) ré-entrante : la spinodale remonte aux pressions positives, (b) la spinodale continue dans les pressions négatives (Herbert, 2006). .....- 41 -

Figure 10 : Le travail de formation ΔF d'un nucléus gazeux de rayon r et de pression interne Pg dans liquide est la somme de trois composantes (1) l'énergie libre d'évaporation ; (2) l'énergie de la formation d'une interface liquide-gaz; (3) l'énergie de sursaturation. Ce travail

de formation possède un maximum correspondant au travail de formation ΔF d'un nucléus de taille critique r* en équilibre thermodynamique instable avec le liquide (Mourtada-Bonnefoi, 1998).* .....- 50 -

Figure 11 Quelques exemples des limites de l'eau pure tensile obtenus par trois méthodes : la méthode de la goutte (cercle bleu ; Skripov (1980), les ondes focalisées (triangle).Les autres cercles sont des pressions de nucléation maximales obtenues dans des inclusions fluides synthétiques. Les lignes pointillées sont les isochores. Les chiffres hauts sont les densités exprimes en kg/m^3.....- 57 -

Figure 12 : Photos de quelques inclusions fluides en formes de cristal négatif dans des solutions alcalines (en haut) et très hétérogènes dans l'eau pure (en bas) (x50)......- 69 -

Figure 13: La platine Linkam THMS 600.....- 72 -

Figure 14 : Schéma de fonctionnement de la microthermométrie dans son environnement électronique et vidéographique (d'après Laurent Perdereau) .....- 73 -

Figure 15 : Trajet PT suivi par une IF chauffée sous microscope et microphotographies des états du fluide (Claire Ramboz, modifié). 75

Figure 16 : Transitions de phase observées sous microscope dans l'AgI (x50). a : transition $\beta/\gamma \rightarrow \alpha$ à 147°C, b : fusion à 557°C......- 83 -

Figure 17 : Les différentes transitions de $CsPbCl_3$. : (a) à l'état initial avant la transition (b) 1ère transition à 37°C, (c) 2ème transition à 47°C, (d) 3ème transition à 52°C. G (x50)......- 84 -

Figure 18 : Observation de la transition orthorhombique dans un cristal monoclinique de l'orthophosphate de plomb $Pb_3(PO_4)_2$. (x50).....- 85 -

Figure 19 : Inclusion vitreuse dans un quartz du volcan de la Soufrière. a : juste avant la transition et b : installation d'un flou juste à la transition. (x50)......- 86 -

Figure 20 : Photos d'un groupement d'inclusions fluide (IF1, 2 et 3) d'eau pure dans un monocristal de quartz pure, synthétisé par Kiril Shmulovich. (x 50) .....- 88 -

Figure 21 : Courbe de calibration à basses et à hautes températures de la platine linkam THMS 600. .....- 93 -

Figure 22 : Trois IF dans un fragment de l'échantillon 37 d'eau pure. Ce sont des If semblables mais à caractères métastables différenst.....- 99 -

Figure 23 : Photos de quelques IF et des certains plans d'IF dans une solution 0.2M $NaHCO_3$ (x50). .....- 100 -

Figure 24 : Etude de la planéité sur une surface : (a) de fragment 18d d'eau pure ; (b) d'un fragment 34b d'eau pure, Réf 0 correspond à une épaisseur de 600µm et les croix en rose correspondent à des zones à épaisseurs supérieures à 600µm. G(x10).....- 102 -

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). .....- 102 -

Figure 26 : Etude de la reproductibilité des Th et Tn dans les N31-IF1 et 7 contenants de l'eau pure. .....- 105 -

Figure 27 : Quelques photos illustrant différentes expressions de la nucléation dans les IF. Les températures indiquées en bas des photos sont les Tn. Le flou observé sur certaines photos s'est installé au moment de la nucléation.....- 107 -

Figure 28 : Un exemple de nucléation dans le N31-IF6 à eau pure.....- 107 -

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 $kg.m^{-3}$. 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. .....- 109 -

Figure 30 : Photo de l'IF 19 de l'échantillon 15 d'eau pure. G x20.....- 110 -

Figure 31 : Photo des IF 5 et 6 de l'échantillon 37a. G x 50. .....- 111 -

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.....- 111 -

Figure 33 : Pressions négatives dans des solutions aqueuses à H_2O+ 0.1M et +0.5M NaOH dans un quartz pur, à partir des mesures microthermométriques (83 inclusions fluides).- 112 -

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. .....- 113 -

Figure 35 : Coordonnées P-T des solutions à H_2O +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^{-3}. La spinodale thermodynamique de H_2O +5M NaCl a été calculée à partir de l'EOS de Anderko et Pitze (1993)......- 114 -

Figure 35':Tension dans des solutions à 1M et 5M $CaCl_2$ dans 128 inclusions fluides, à partir des mesures microthermométriques. Les isochores sont libellées avec les densités de liquide en kg.m^{-3}p110

Figure 36 : Tension dans des solutions à 1M et 5M $CaCl_2$ dans 128 inclusions fluides, à partir des mesures microthermométriques. Les isochores sont libellées avec les densités de liquide en kg.m^{-3}.La spinodale thermodynamique à 2M CaCl2 est calculée à partir de l'EOS de Shibue (2003)......**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 37 : Pressions négatives dans des solutions aqueuses à H_2O-1M et H_2O-5M CsCl dans un quartz pur, à partir des mesures microthermométriques (128 inclusions fluides).- 116 -

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......- 118 -

Figure 39 : Etude de forme de cristal négatif par le programme SPO.....- 119 -

Figure 40 : Quelques profils d'IF réalisés sur un microscope confocal. .....- 120 -

Figure 41 : Calcul de rayon, de volume de gaz et de volume total de l'IF 7 de l'échantillon 31 d'eau pure. .....- 122 -

Figure 42 : Variations de volumes V en μm^3 des IF de l'échantillon 31 avec les gammes de métastabilité (Th – Tn).Les triangles bleus sont les IF de forme complexe avec une (ou deux) dimension(s) égale(s) ou supérieure(s) à 10 ; les Cercles rouges sont des IF rondes et les carrés roses sont des IF de forme tubulaire de diamètre moyen égale à 5µm. Ici les barres d'erreurs sont de $1\mu m^3$, invisibles à cause de la fonction Log. ..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 43 : Volumes en μm^3des IF rondes de toutes chimies confondues en fonctions des gammes de métastabilités (Th–Tn)..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 44 : Traitement statistique sur les IF sphérique de l'eau pure pour déterminer l'intervalle de confiance, estimer l'erreur et déterminer une équation de la droite. Ici THTN correspond à la différence de Th – Tn et LR est le log (rayon de l'IF sphérique)..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 45 : Volumes en μm^3 des cristaux négatifs de forme simple et de forme complexe dans des solutions à H_2O- 0.5M NaOH et dans l'eau pure..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 46 : Variation de V en μm^3 des IF de différentes chimies en fonction de la gamme de métastabilité ..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 47 : Effet de l'augmentation de la molalité à température de synthèse constante (a) dans le CsCl ; (b) dans le $CaCl_2$ et les effets de changement des conditions de synthèses (d) sur la gamme de métastabilité.....- 125 -

Figure 48 : Pure water phase diagram in (P,T) coordinates calculated from the IAPWS-95 equation of state (Wagner and Pruss, 2002), extrapolated at negative liquid pressures in the superheat domain. The outer lines starting from the critical point are the thermodynamic limits of metastability (spinodal). The dotted line is one of the proposed kinetic metastability limit (Kiselev and Ely,2001) (see text). Three isochoric lines (950, 900 and 850 kg m^{-3}) are also calculated by extrapolation of the IAPWS-95 equation. 130

Figure 49 : Microphotograph of the studied pure water synthetic fluid inclusion (x50)..... 134

Figure 50 : Properties of sample N31 pure water fluid inclusions. Figs 50a and 3b: Distribution of Th and Tn measurements. Fig. 50c: PT conditions of nucleation of sample N31 inclusions (triangles), with the average corresponding isochore (d = 925 kg m^{-3}) extrapolated in the metastable field. The PT pure water phase diagram, the isochore and data points are calculated after IAPWS-95 EOS (Wagner and Pruss, 2002). The dark areas and arrow indicate the position of the studied n°31-7 inclusion (see text)...... 135

Figure 51 : PT pathways followed by a fluid inclusion heated from ambient conditions (path 1 to 4) then further cooled. Photomicrographs show the successive occluded fluid states observed. The bold curve is the saturation curve and the stars qualitatively represent the seven temperature steps chosen for the kinetic study...... 136

Figure 52 : Distribution of the measured metastability lifetimes (s) of inclusion N31-FI7 (logarithmic scale) for 7 temperature steps above Tn. 139

Figure 53 : Observed Fiability law at the temperature step T = 94.4°C...... 140

Figure 54 : Inclusion N31-FI7: Half-life period of metastability as a function of the intensity of superheating (T-Tn). Tn corresponds to the maximum degree of metastability sustainable by the inclusion...... 142

Figure 55 : Pure water phase diagram in (P,T) coordinates calculated from the IAPWS-95 equation of state (Wagner and Pruss, 2002), extrapolated at negative liquid pressures in the superheat domain. The outer lines starting from the critical point were the thermodynamic limits of metastability (spinodal). The dotted line is one maximum line nucleation. Three isochoric lines (935, 925, 900, 882.5 kg m^{-3}) were also calculated by extrapolation of the IAPWS-95 equation. 149

Figure 56 Microphotographs of the pure water (a and b) and aqueous solution (c) dilute 1 mol.kg^{-1} $CaCl_2$ and 0.2 mol.kg^{-1} $NaHCO_3$ synthetic fluids inclusions a:N31-FI 6 (x50)and b: N31-FI 26 (x80) and c:N16-FI 11 (x50) and d:N50-FI 1 (x32)...... 154

Figure 57 : PT pathways followed by a fluid inclusion heated from ambient conditions (path 1 to 4) then further cooled. Photomicrographs show the successive occluded fluid states observed. The bold curve is the saturation curve and the stars qualitatively represent the temperature steps chosen for the kinetic study...... 157

Figure 58 : 95% confidence interval of the estimated mean lifetime t in function of the number of experiments (exponential distribution). Case t=1 is represented; other values were deduced by a multiplicative factor t. 158

Figure 59 :.Statistical tests. Fig 6a: Le « smoothing » c'est une Moyenne Mobile pondérée faite sur six valeurs pour vérifier si la moyenne varie au cours de temps. Fig 6b: Kolmogorov-Smirnov Test Statistic. Fig 6c: Fisher test statistic. Fig 6d: Un bootsrap pour toute la série de meure. Fig 6e: Un bootsrap pour la moitié de la série. Fig 6f: Un bootsrap pour l'autre moitié des mesures de la série. Fig 5g: Ajustement de la fonction exponentielle. Fig 6g: Ajustement de la fonction weibull. 161

Figure 60 : Properties of samples 31 pure water and 16 dilute 1mol.kg^{-1} $CaCl_2$ fluid inclusions. Figs 3a and 3b: Distribution of Th and Tn measurements of sample 31 inclusions. Figs 3c and 3d: Distribution of Th and Tn measurements of sample 16 inclusions. Fig. 3e: PT conditions of nucleation of samples 31 inclusions (triangles) and N16 (circles), with the average corresponding isochore (d = 925 kg m^{-3}) for pure water and the average corresponding isochore (d = 964 kg m^{-3}) for $CaCl_2$ extrapolated in the metastable field. The PT pure water phase diagram, the isochore and data points were calculated after IAPWS-95 EOS. The thermodynamic spinodal of $CaCl_2$ (The dotted line) is calculated after Shibue (2003). The dark wereas and arrow indicate the position of the studieds N31-6 and 26 and N16-11 inclusions...... 164

Figure 61 : (a) Lifetime with the decreasing liquid metastability (ΔT= T - Tn). Tn corresponds to the maximum degree of metastability sustainable by the inclusions N31-6, N31-26, N16-11 and N50-1.(b) Evolution de Log (J) en function de ΔP des quatre inclusions......- 171 -

Figure 62 : (a)The nucleation frequency in superheated diethyl ether (Tc = 193.5°C); (b) Calculations were according to Kagan's hydrodynamic theory. The labels on each curve were pressures in bar. (Debenedetti, 1996).....- 171 -

Figure 63 : Sample N31 pure water fluid inclusions. (a) LogV versus (Th-Tn) plot. Red dots : rounded FI. Blue triangles: complex shaped FI with one dimension ≥ 10 µm. Pink squares: tubular FI with fixed widths of 5±1µm. For the rounded and tubular FI, the diameters and calculated values of $\tau(Tn)$ are indicated for the smaller and larger FI and in s, respectively (in µm and s, respectively).....- 179 -

Figure 64 : *LogV versus (Th-Tn) plot of FI with (Th-Tn)~20°C, corresponding to low tensile strengths ~ -35 Mpa. These FI are characterized by volumes ≥ 10,000 µm^3*.....- 179 -

Figure 65 : Sample N31 pure water fluid inclusions. Log $\tau(Tn)$ versus (Th-Tn) plot. Symbols as in Fig.1. For the rounded and tubular FI, the diameters and calculated values of $\tau(Tn)$ are indicated for the smaller and larger FI, in µm and s, respectively......- 183 -

Figure 66 **:** *Dimensionless ratio S^3/R^2 of the spherical and tubular FI as a function of Th-Tn (°C). S= surface area of the FI; V : cavity volume. Also shown are some representative points of large tubular FI synthetized at 365°C and 160 MPa in H_2O-0.5M NaOH solutions.*...- 184 -

Figure 67: Photo de l'IF à 0.5M H_2O-NaOH, synthétisée par corrosion du cœur de dislocation, pendant le chauffage (x32)......- 188 -

Figure 68: Temps de vie dans les inclusions fluides métastables en fonction de l'éloignement par rapport à Tn......- 189 -

Figure 69: Taux de nucléation calculés pour chaque palier de température en fonction de l'éloignement par rapport à la pression de nucléation......- 189 -

Figure 70 : Le test de la moyenne glissante réalisé sur 25 mesures pour un pallier de température donné ; (a) une moyenne glissante normale (exponentielle) sur N16-IF 11 servant de témoin de la conformité à la loi de survie ; (b) une bonification dans le necking down N31-IF 7 et (c) une fatigue dans le cristal négatif N32-IF 7 aux cours de temps....- 191 -

Figure 71 : *Inclusions fluides dans un cristal d'anhydrite (A16) de la Mer Rouge.*.....- 192 -

Figure 72 : Modélisation de la distribution de la phase liquide et de la phase vapeur : dans une nucléation (à gauche) et dans les conditions de décomposition spinodale (à droite) (Lionel Mercury : communication personnelle)...... 196

Figures 73 : Les inclusions fluides naturelles diphasiques et triphasiques contenant du liquide, du gaz et du solide (nahcolite, oxydes, chlorite)...... 198

Figure 74 : Quelques séquences vidéo de la surchauffe et de la nucléation dans 2 inclusions fluides naturelles : l'IF1 avec nahcolite et l'IF2 sans 199

Figure 75: La nahcolite fibreuse piégée dans l'IF1 a complètement disparue à la nucléation 200

Figure 76 : Diagramme de phase de l'eau avec les domaines étudiés en bleu et les domaines non explorés en rouge. 204

Liste des tableaux

Tableau 1: Les échantillons de quartz dans différentes conditions de synthèse dans les autoclaves, chaque échantillon. .....- 69 -

Tableau 1 : Les différents programmes de température et de vitesse de rampe utilisés pour la calibration de la platine Linkam THMS600 à basse température. .....- 90 -

Tableau 2 : Les différents programmes de température et de vitesse de rampe utilisés pour la calibration de la platine Linkam THMS600 à haute température. .....- 90 -

Tableau 1 : Mesure d'étalonnage avec les standards à basse et haute température, ΔT étant la différence entre la température vraie et la température mesurée. .....- 92 -

Tableau 5 comparaison des corrections de température sur les platines Chaix-Méca et Linkam THMS 600 .....- 95 -

Tableau 6 : Exemple de programme de mesure utilisé pour les IF. .....- 103 -

Tableau 7 : Volumes d'IF calculé par différentes méthodes .....- 123 -

Tableau 8 : Rate-controlled sequences of heating and cooling chosen for Th and Tn measurements. First, heating along the liquid-vapour curve (diphasic inclusion), then isochoric heating followed by isochoric cooling down (single-phase inclusion). 136

Tableau 9 : Repetitive cycles of Th and Tn measurements. 137

Tableau 10 : Exponential decay constants λ calculated from the reliability distributions observed at each temperature step, and: half-life periods τ related. R is the correlation coefficient of the linear fit of the data (see text). Number between brackets = number of t measurements. 141

Tableau 11 : Fluids inclusions descriptions and micro-thermometric measurements. 147

Tableau 12 : Experimental microthermometric measurements on the 4 inclusions, as a function of the "distance" to the Tn value. les données expérimentales : T_h, T_n, T_{step}, T_{step}-T_n,

les durées de vie expérimentales (τ_{exp}) et on a déduit un taux de nucléation expérimentale J_{exp} avec l'équation 15. The water-vapor surface tension γ follows the "official" IAPWS equation. Les calculs CNT de facteur pré-exponentiel (J°et J°') calculé avec l'équation 6 et 7 respectivement, J selon l'équation 5 et ΔF à partir de l'équation 3. On a calculé ensuite des ΔF expérimentaux (ΔF exp) et déduit les rayons critiques selon la loi de Young-Laplace.Calculations...... 169

Tableau 13 : Surface tension parameters γ adjusted on experimental mean lifetimes τ at Tn and every Tstep for the four FI . The Tabble also shows recalculated $\Delta F^*/KT$, J values and cavitation pressures P_{cav} . .....- 174 -

Annexes

Annexes

Annexe. 1: Boite à outil pour la statistique

Introduction

Les sciences de la terre sont des sciences naturelles, qui se fondent sur un raisonnement inductif, basé sur des observations. Par conséquent, « les données ont toujours raison ». Ces données, qui sont souvent des mesures, sont entachées d'erreurs. Souvent, les erreurs sont liées plutôt au processus de détermination. On va considérer que les erreurs sur les mesures instantanées sont purement aléatoires. Dans ce cas, on peut utiliser l'arsenal des probabilités et de la statistique pour essayer de tirer quelques informations pertinentes à partir de nos données expérimentales. Les probabilistes, comme la plupart des scientifiques, ont trouvé un moyen de ne pas réinventer la roue à chaque fois. Ils ont calculé toutes les probabilités qui pourraient servir. Après cela, il suffit de trouver une relation entre le problème que l'on veut traiter et un des cas typiques pour pouvoir traiter le cas particulier. Les lois de probabilité ont été inventées pour décrire et traiter des problèmes concrets, au sein d'une théorie mathématique (celle de la mesure). Les probabilités offrent des évaluations fines et dont le contrôle est une quotité importante de la statistique. Dans ce qui suit, on va voir d'abord quelques lois de probabilités discrètes et continues : leurs définitions et leurs relations et le passage du discret au continu dans des expériences aléatoire, c'est-à-dire soumises au hasard. La détermination des paramètres des lois de probabilité en question tel que : la moyenne, l'écart type, la vraisemblance…, peut faire intervenir des procédures d'ajustement mettant en œuvre des tests statistiques. On verra à la suite des lois de probabilité ainsi quelques tests statistiques.

Lois de probabilités discrètes et continues

Pour pouvoir comprendre les lois de probabilité et utiliser la statistique, il est nécessaire de connaitre quelques définitions utiles telles que les variables aléatoires discret et continue, ainsi que les hypothèses de travail et de modèle sur lesquelles se basent les probabilités et la statistique.

Variables aléatoires (random variable)

Définition : C'est une variable soumise au hasard. Intuitivement, c'est une fonction d'un évènement aléatoire, dont on ne peut pas prévoir avec certitude la valeur, mais à propos de laquelle on peut calculer toutes les probabilités. On peut distinguer deux types de variables aléatoires : les discrètes et les continues (Combrouze, 1993).

- Variable aléatoire discrète : Soit Ω un univers fini et P une probabilité sur Ω. on appelle variable aléatoire discrète définie sur Ω toute application de Ω dans $\mathbb{R}$. L'ensemble des valeurs prises par X c'est à dire X(Ω) est appelé univers image. On peut établir alors une loi de probabilité Px par :
  Pour tout x Є X(Ω), P_x ({x}) = P ({ω Є Ω tel que X(ω)=x}) = {X = x}= P(X = x).

  - *Espérance mathématique d'une variable discrète :* C'est un paramètre de position, les valeurs possibles d'une variable aléatoire gravitent autour de cette valeur.

$$E(X) = \sum_{i=1}^{n} x_i \, C(X = x_i) = x_1 P(X = x_1) + \ldots + x_n P(X = x_n)$$

  - *Variance et écart type d'une variable discrète :* La variance est le moment d'ordre 2 d'une variable aléatoire par rapport à son espérance mathématique : $V(X) = E(X - E(X))^2$. L'écart type est la racine carrée de la variance.

$$\mathrm{Var}(X) = \sum_{i=1}^{n} (x_i - \mu)^2 p_i \,.$$

où pi = P(X=xi)

  - *Fonction de répartition d'une variable aléatoire discrète :* c'est la fonction définie sur X (Ω) par F(x) = P(X≤ x)

- Variable aléatoire réelle : Soit Ω un univers, on dit qu'une variable aléatoire est continue si l'ensemble des valeurs de X est un intervalle de $\mathbb{R}$. La probabilité que la variable aléatoire X prenne une valeur donnée de l'intervalle est nulle. On ne peut donc plus définir de loi de probabilité comme pour les variables aléatoires discrètes. On va utiliser dans ce cas la fonction de répartition de la variable aléatoire.

- *Fonction de répartition d'une variable aléatoire continue :* C'est l'application F définie sur $\mathbb{R}$ par F(x) = P(X ≤ x). cette application est à valeur dans l'intervalle [0 ; 1] puisqu'une probabilité par construction est un nombre compris entre 0 et 1.

  La fonction F est croissante et continue sur $\mathbb{R}$:

  $$\lim_{x \to -\infty} F(x) = 0 \quad \lim_{x \to +\infty} F(x) = 1$$

  Pour tout réel x, si X > x, P(X > x) = 1 – F(x)

- *Densité de probabilité d'une variable aléatoire continue :* On appelle densité de probabilité toute fonction f définie continue et positive sur $\mathbb{R}$ et telle que : $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = 1$. Soit X une variable aléatoire continue de fonction de répartition F alors : Pour tout réel x, la fonction f définie sur $\mathbb{R}$ par $f(x)$ = F'(x) appelée densité de probabilité de x et $F(x) = \int_{-\infty}^{x} f(t)dt$.

- *Espérance mathématique d'une variable continue :* L'espérance mathématique d'une variable continue X est le nombre réel, noté E(X) défini par : $E(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} xf(x)dx$

- *Variance et écart type d'une variable continue :* pour une variable continue X, c'est le nombre réel, noté V(X) défini par : V(X) = E[X– E(X)]^2. L'écart type est la racine carrée de la variance défini par : $\sigma(X) = \sqrt{V(X)}$

Hypothèse de travail et hypothèse de modèle

Deux types d'hypothèses : les hypothèses de travail et de modèle. Pour illustrer ces deux types d'hypothèses, on va prendre l'exemple type, c'est celui de lancer d'un dé.

- Hypothèses de travail : Réunir toutes les conditions de fabrication du dé pour qu'aucune face ne soit favorisée lors du lancer.

Ces hypothèses de travail qui sont de nature heuristique seront transformer en termes mathématiques adaptés aux outils probabilistes et donc en hypothèse de modèle.

- Hypothèse de modèle : c'est l'équiprobabilité de six faces du dé. Dans le modèle probabiliste, on désigne par X la variable aléatoire qui peut prendre les six issues possibles du lancer de dé. On établit alors la loi de X qui est une loi discrète sur {1, 2, 3, 4, 5, 6}, de probabilités {1/6, 1/6, 1/6, 1/6, 1/6, 1/6}.

Ces deux hypothèses permettent de comprendre le passage d'une situation aléatoire concrète dans laquelle l'ensemble des issus possibles est naturellement discret, à un modèle probabiliste continu. Ces deux hypothèses peuvent aussi décrire et avec le maximum possible de précision les phénomènes aléatoires et même de lever certains contradictions qui peuvent s'imposer par manque d'informations suffisantes sur le fait.

Du discret au continu

Attente d'un phénomène au hasard:

C'est un évènement qui se produit de façon imprévisible dans le temps ou dans l'espace : panne de voiture, radioactivité…Deux problèmes se posent d'une manière naturelle. Le premier est de trouver la loi du temps d'attente aléatoire jusqu'au prochain évènement, ceci nous conduit aux notions de durée de vie et de taux de « mortalité . Le deuxième problème est de trouver la loi du nombre d'évènements qui peuvent se produire durant un intervalle de temps donné ou en un lieu donné.

- **Hypothèses de travail :**
  - Il n'y a pas un temps précis où l'évènement apparait plus souvent, on dit que *le phénomène est homogène dans le temps*.
  - L'apparition de l'évènement ne dépend pas de ce qui s'est passé auparavant. Ce serait le cas pour un composant électronique par exemple, si la probabilité qu'il fonctionne encore x années sachant qu'il a déjà fonctionné pendant s années ne dépendait que de x et pas de s. On dit alors que *le_phénomène est sans mémoire* ou aussi *sans vieillissement*.

- L'évènement ne se reproduit pas ou très rarement deux fois en même temps. Un seul évènement peut se produire à la fois (non simultanéité des réalisations). Aussi, si le Δt est petit, on a moins de chance de voir l'évènement entre t et $t + \Delta t$. *On dit que le phénomène est rare*.

L'homogénéité, l'absence de « mémoire » et la rareté de phénomène sont transformées en hypothèses de modèle adaptées aux outils probabilistes :

- **Hypothèses de modèle :** on considère l'ensemble continu $\Omega =]0,+\infty[$ contenant tout les issues possibles des instants où le phénomène peut se créer. Sachant qu'on a trois hypothèses de travail, on aura donc (au moins) trois hypothèses de modèle correspondants.
  - Si l'évènement a des chances de se reproduire entre deux instants t et $t + \Delta t$, la probabilité d'apparition de l'évènement ne dépend que de Δt (phénomène homogène et sans mémoire).
  - On considère la probabilité $P(\Delta t)$. On suppose que $P(\Delta t) \sim \lambda \Delta t$ quand Δt tend vers zéro et $\lambda > 0$ est une constante (phénomène rare).
  - Si t_1, t_2, t_3, t_4 sont quatre instants successifs, l'évènement se produit d'une manière indépendante entre $t_1$et t_2 et entre t_3 et t_4 (phénomène sans mémoire).

On s'intéresse au temps aléatoire d'attente pour observer la première manifestation de phénomène à partir d'un temps initial t_0. Soit Z le temps d'attente. Quelle est alors la loi de Z ?

Dans les hypothèses de travail, on a dit que le phénomène est homogène dans le temps, donc, il n y a pas un instant préféré dans le Δt et donc sur Z où l'évènement apparait plus souvent. Cela signifie que tous les instants à l'intérieur de Z ont la même chance d'être le moment où le phénomène se manifeste. Cette équiprobabilité entre les instants de Z rappelle la loi uniforme discrète. Mais, on a dit aussi dans les hypothèses de travail que si Δt est petit on a moins de chance de voir l'évènement entre t et $t + \Delta t$. Dans ce cas, on considère la variable continue Z comme limite de variables discrètes. Ici, on va utiliser les mêmes solutions que pour le jeu de Franc-Carreau. Ce jeu inventé par le comte de Buffon en 1733, consiste à jeter un écu sur carrelage régulier. C'est avec ce jeu que la probabilité élémentaire géométrique a été introduite pour la première fois et dans laquelle les issues théoriques considérées forment

un ensemble géométrique, continu. L'expérience de Bernoulli est la plus connue pour expliquer la loi géométrique. Si on considère une épreuve de Bernoulli dans laquelle le succès a une probabilité p. On note q la probabilité (1 - p) de l'échec. On répète l'épreuve de Bernoulli de façon indépendante jusqu'à l'obtention d'un succès. Soit X le nombre de répétions nécessaires à l'obtention d'un succès. L'évènement X = n est la conjonction de n – 1 échecs suivi d'un succès. Comme les épreuves successives sont indépendantes, les probabilités se multiplient :

$P(X = n) = p * q^{n-1}$, $n \in N^+$. Cette loi de probabilité est appelée loi géométrique élémentaire de paramètre p sur N^+*.

Discrétisation et modélisation du temps d'attente : *Processus de Poisson*

Pour pouvoir modéliser et discrétiser le temps d'attente, on va utiliser «le schéma de Poisson» qui est une illustration schématique de processus de Poisson. Le processus de Poisson est un processus de comptage, qui a pour vocation à modéliser un nombre entier aléatoire évoluant dans le temps. Ce processus n'est valide que s'il vérifie les hypothèses heuristiques précédentes.

Dans le schéma de Poisson ci-dessous, on présente l'ensemble des hypothèses posées précédemment.

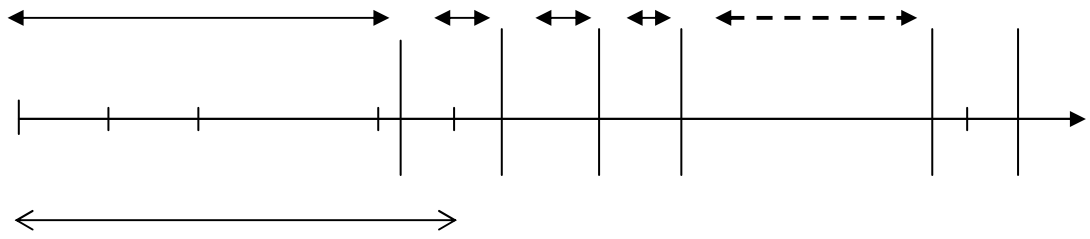


Schéma de Poisson.

Dans le schéma de Poisson, on présente l'apparition des évènements aléatoires indépendants dans un intervalle de temps [0, T]. Dans cet intervalle, on fait une observation séparée par un petit intervalle Δt = 1 minute par exemple pour voir si un nombre N d'évènements aléatoires se produient. Les chiffres 0, 1 et 2 ainsi que K–1 et k sont les instants d'observation. Les notations t_1, t_2, …, t_n correspondent aux instants où le phénomène se manifeste et $Z_k = t_k - t_{k-1}$, les variables d'attentes successives.

Si on considère E_k la première apparition de phénomène à la $k^{ème}$ minute. Soit x le temps d'attente discrétisé de N*, ($x \in N^*$). N_k correspond à la production de phénomène entre K–1 et k et N_n est la manifestation de l'évènement en dehors de K–1 et k. En vertu de la troisième hypothèse de modèle N_k et N_n sont deux évènements indépendants. La probabilité de N_k ne dépend pas de k mais de Δt ($1^{ère}$ hypothèse de modèle). Considérons $P(N_k) = P(\Delta t) = p$. On obtient donc $P(N_n) = 1 - p$. Le phénomène peut se manifester à n'importe quel instant de x (en vertus de la $1^{ère}$ hypothèse), on revient donc à l'équiprobabilité. Dans ce cas, si on veut déterminer la probabilité de Px de x, on sera ramené à utiliser les probabilités élémentaires géométriques : $p_k = P(E_k) = P(x = k) = Px(k)$. Le calcul de p_k repose sur le fait que E_k est la conjonction de N_k et N_n pour $n < k$. Ces évènements sont indépendants, on peut écrire donc la loi géométrique élémentaire : $p_k = P(N_k) * \Pi P(N_n) = p*(1 - p)^{k-1} = P(x = k)$. On obtient donc :

$$\sum_{k=1}^{\infty} p_x = p\sum_{k=1}^{\infty} (1-p)^{k-1} = p/1-(1-p) = 1$$

Exemples : si on considère que l'évènement se passe deux fois par heure. Il faut donc attendre en moyenne 1/c = ½ heure ou 60/2 minute pour observer la première manifestation. On a donc p = c/60 = 0.03, c'est une très faible probabilité vu la rareté de l'événement. Mais si on cherche la probabilité de ne pas avoir le phénomène dans les dix premières minutes sachant que la cadence c = 2/heure : $(1 - p)^{10} = (1 - 2/60)^{10} = 0.712$

De la loi géométrique à la loi exponentielle

Maintenant, on va s'intéresser en détail à toutes les secondes dans le même intervalle de schéma de Poisson. On fera donc une observation toutes les secondes et chaque instant sera considérer comme un multiple de 1/n minute et on obtient ainsi un $\Delta t = 1/n$. Suivant la $1^{ère}$ hypothèse de modèle (homogénéité de phénomène), $P(\Delta t) \sim \lambda \Delta t$, on peut écrire $P(1/n) \sim \lambda/n$.
Soit F_Z une fonction continue et dérivable de la forme : $F_Z(t) = P(Z \leq t)$, on peut alors utiliser le théorème des accroissements finis qui annonce l'existence d'un réel strictement compris entre a et b (a et b étant des réels tel que a > b) tel que : F'(c) = F(b) – F(a) / b – a
Dans notre cas, a et b seront remplacé respectivement par t et t + ε.
On peut écrire $P(t < Z \leq t + \varepsilon) = F_z(t + \varepsilon) - F_Z(t) = \varepsilon * F_Z'(\tau)$ avec $t < \tau < t + \varepsilon$
Soit y_n le nombre de fraction de ε de minute à attendre avant la production de l'évènement, dans ce cas $\varepsilon = \Delta t = 1/n$ et la loi de y_n est la loi élémentaire géométrique (équiprobabilité pour toutes les secondes de ε) : $p = P(\Delta t) = P(1/n)$ et on a $P(y_n = k_n) = P(1/n)(1- P(1/n))^{kn-1}$

Supposons que le phénomène se produit à l'instant t (en minute) compris entre $(k_n\text{-}1) * \Delta t$ et $k_n * \Delta t$, avec $(k_n - 1) * \Delta t = (k_n - 1/n)$ et $k_n * \Delta t = k_n / n$, avec ces notations, on $k_n / n \rightarrow t$ quand $n \rightarrow \infty$. Si $y_n = k_n$, $k_n - 1/n < Z < k_n / n$ et $P(k_n - 1/n < Z \leq k_n / n) = P(y_n = k_n) = 1/n * F_Z'(\tau_n)$ où $k_n - 1/n < \tau_n \leq k_n / n$, on obtient donc $F_Z'(\tau_n) = n * P(1/n) * (1- P(1/n))^{kn-1}$, quand $n \rightarrow \infty$, $\tau_n \rightarrow t$ et $F_Z'(\tau_n) \rightarrow F_Z'(\tau)$. Puisque $P(1/n) \sim \lambda/n$, on peut écrire alors $n * P(1/n) \sim \lambda$.
Si on passe au log de $(1- P(1/n))^{kn-1}$, on obtient : $n * \text{Ln}(1- P(1/n))^{kn-1} \sim n * (-P(1/n)) \rightarrow -\lambda$, ce signe négatif explique la décroissance de paramètre λ. On a donc $(1- P(1/n))^{n*(kn-1)/n} \rightarrow e^{-\lambda t}$, $P(Z > t) = e^{-\lambda t}$ est la *loi de fiabilité* : C'est la probabilité pour qu'un système accomplisse sa fonction pendant un temps donné et dans des conditions de fonctionnement données (Bertand et Charles, 1989). Une loi de fiabilité n'a de sens que si les conditions de fonctionnement sont fixées. En d'autre terme, c'est la probabilité du non apparition de l'événement. Le concept précis de la fiabilité se définit comme l'aptitude du dispositif étudié à accomplir la fonction requise dans des conditions données et de façon ininterrompu durant une période de temps donnée.
Maintenant, on remplace les expressions dans $F_Z'(t)$ et on obtient une densité de la loi de Z de paramètre λ de la forme : $F_Z'(t) = \lambda e^{-\lambda t}$, cette fonction est définie sur $[0 ; +\infty [$. La fonction de répartition de cette loi est : $F_Z(t) = P(Z \leq t) = \int_0^t \lambda e^{-\lambda\tau} d\tau = 1 - e^{-\lambda t}$ appelée la *Loi de défaillance* : C'est la probabilité qu'une faiblesse (ou panne) survienne avant un temps donné. En d'autre terme c'est l'apparition de l'événement avant un temps donné.

D'une manière générale, la théorie de la fiabilité étudie les défaillances qui peuvent affecter un système destiné à fonctionner. Le mot défaillance ne signifie pas arrêt complet du fonctionnement mais cessation du bon fonctionnement (Dress, 2007). Une partie de la théorie de la fiabilité est consacrée à la modélisation probabiliste des défaillances, permettant d'étudier des problèmes de sureté ou de qualité (espérance mathématique).Il s'agit de répartition des temps de défaillance. Quand le taux de défaillance est constant, la loi de fiabilité est la loi exponentielle. Mais, si le taux de défaillance dépend du temps, les lois le plus souvent utilisés sont la loi de Weibull et la loi log normale que nous allons voir plus loin.

Propriétés de la loi exponentielle

La durée de vie, exprimée en années, d'un noyau radioactif (par exemple) est modélisée par une variable aléatoire suivant une loi exponentielle. On dit que la loi exponentielle de paramètre λ est une loi de durée de vie sans vieillissement et c'est la version continue de la loi géométrique. L'espérance de vie (ou temps moyen) dans la loi exponentielle ne change pas au cours de temps ; elle est égale à l'écart type. Selon les relations mathématiques établies précédemment, on peut calculer le temps moyen d'attente de phénomène : $\tau = \mathrm{E}(Z) = \int_0^{\infty} \tau\lambda e^{-\lambda\tau} d\tau = 1/\lambda$. Ici, E (Z) est la même que dans le cas discret pour $1/\lambda = 60/c$ si Z est en minutes et si c est la cadence horaire du phénomène.

De la loi exponentielle à la loi gamma et à la loi khi2

La loi exponentielle de paramètre λ est un cas particulier de la loi gamma (λ, k) quand k = 1. En effet, si la loi exponentielle correspond à la distribution de la probabilité du temps séparant l'apparition de deux évènements donnés, la loi gamma fournit la distribution de probabilité du temps qui s'écoule $k^{ème}$ et la $(k + r)^{ème}$ apparition de l'événement. La loi gamma est appliquée comme modèle de probabilité pour prévoir la durée de vie des appareils qui subissent une usure ou une fatigue. La loi gamma est aussi la loi de distribution des temps moyens $1/\lambda$ de la loi exponentielle. On peu aussi relier la loi gamma à la loi de χ^2 (khi2) avec des paramètres (λ, k) = (1/2, m/2), m étant le nombre de degrés de liberté.

De la loi exponentielle à la loi Weibull

Cette loi est aussi très utilisée pour caractériser la fiabilité des matériels. Elle est reliée à la loi exponentielle par la relation suivante : X suit une loi de Weibull de paramètre β si X^{β} suit une loi exponentielle. On dit que β est le paramètre de forme. Quand : $\beta = 1$ (cas où la loi est exponentielle) correspond à un matériel sans usure (« panne » purement accidentelle), $\beta > 1$ à un matériel qui se dégrade avec le temps (usure ou fatigue) et $\beta < 1$ à un matériel qui se bonifie avec le temps.

De la loi exponentielle à la loi de Poisson et à la loi gamma

Comme on a obtenu la loi exponentielle par le processus de Poisson, on peut introduire aussi la loi de Poisson. On va considérer des évènements qui se produisent à des instants aléatoires dont les temps de séparation sont des variables aléatoires exponentielles indépendantes de même paramètre λ. Alors la variable qui compte le nombre d'évènement qui se sont produits au fur et à mesure que le temps s'écoule est un processus de Poisson d'intensité λ qui s'écrit mathématiquement sous la forme : $P(N = K) = (\lambda \mathrm{T})^k / k! * e^{-\lambda \mathrm{T}}$, avec T la durée et k le nombre d'évènements pendant T (Par exemple, la loi de Poisson donne la probabilité d'avoir cinq évènements pendant une heure).

De processus de Poisson à la loi binomiale

On peut introduire la loi binomiale à partir du processus de Poisson. La loi binomiale est associée à n répétitions, dans des conditions identiques et indépendamment, d'une expérience aléatoire dont l'issue est l'apparition ou la non apparition d'un évènement. Pour simplifier, cette loi permet de donner un nombre moyen d'évènements dans un intervalle de temps donné alors que la loi de Poisson est la probabilité d'avoir un nombre x défini d'évènements dans un intervalle du temps donné. On peut donc obtenir une variable aléatoire de la loi binomiale à partir d'une loi de Poisson et donc du processus de Poisson. Soit N le nombre d'apparitions aléatoires d'un phénomène dans un intervalle de temps [0, T]. Quelle est la loi de N ?
On discrétise d'abord le problème en décomposant [0, T] en n intervalle de durée Δt :
T = n Δt et p = P (Δt) ~ λ Δt = λ T/ n (phénomène homogène). Pour chaque intervalle, l'apparition de phénomène d'une manière indépendante, réalise une expérience de Bernoulli de paramètre p. La manifestation de l'évènement (N = k) à un instant k quelonque de n intervalle. N suit donc une loi binomiale B (n, p) avec P (N=k) = $\binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k}$, quand n tend vers ∞; p tend cers zéro et n.p tend vers λ.T différent de ∞, en d'autre terme, lorsque n devient très grand et lorsque p devient très petit avec une espérance n.p constante et strictement positive. La loi de N tend vers la loi de Poisson de paramètre λ T. La loi de Poisson peut être considérée alors comme une limite de la loi binomiale mais elle n'est pas seul, la loi normale peut être aussi une limite de la loi binomiale comme le montre la paragraphe suivante.

Loi normale

Définition : C'est incontestablement la loi la plus connue. Historiquement, Laplace a utilisé cette loi pour étudier la distribution des erreurs de mesure d'un phénomène physique. Mais tout le mérite, on le doit à Abraham Moivre, qui en 1738 a amélioré le contrôle de l'écart entre fréquence observée et probabilité limite dans le problème de Bernoulli. La loi normale joue un rôle important en probabilité puisqu'elle mesure la moyenne théorique μ (l'espérance) par la loi de grands nombres. Ce résultat est connu sous le nom de théorème de la limite centrale. Nous allons voir d'abord la définition de la loi normale, ensuite nous verrons le théorème de central limite.

La loi normale est la loi d'un phénomène résultant d'une multiplicité de causes aléatoires continues, dont les lois sont inconnues, agissant de manière additive et ayant des influences de même ordre (Bouzitat *et al.*, 1990).

Pour mieux définir la loi normale, il faut poser les hypothèses de travail et de modèle pour phénomène gaussien :

- Hypothèse de travail : On fait un très grand nombre d'observation et on cherche une variable aléatoire continue qui peut prendre une valeur réelle parmi d'autre existant dans un intervalle centré en μ et de demi-longueur de 2σ. La probabilité est concentrée autour μ a pour avantage à proposer un modèle continu sur $\mathbb{R}$.
- Hypothèse de modèle : Soit X une variable aléatoire sur $\Omega = \mathbb{R}$ représentant les issus possibles de ce caractère aléatoire continu. La loi de Px d'une variable aléatoire X de densité $F_{(\mu,\sigma)}$ est déterminée par les probabilités :

$$P_{(\mu,\sigma)}(]a,b[) = P(X \in]a,b[) = \int_a^b F_{(\mu,\sigma)}(X)dx$$

La fonction de répartition est $F_{(\mu,\sigma)}(x) = P(X \leq x) = \int_{-\infty}^{x} F_{(\mu,\sigma)}(t)dt$, on dit alors qu'une variable aléatoire réelle à densité X a une loi de probabilité normale de paramètre μ et σ si et seulement si , sa densité de probabilité est donnée par la formule :

$F_{(\mu,\sigma)} f(x) = 1/\sqrt{2\pi\sigma} \times e^{-1/2((x-\mu)/\sigma)^2}$, comme $F_{(\mu,\sigma)}$ est une densité de probabilité, le paramètre σ est nécessairement un nombre réelle supérieur à zéro.

Le coefficient $1/(2\pi\sigma)^{1/2}$ est le coefficient de normalisation qui assure que la somme de probabilité est égale à 1 : $\int_{-\infty}^{+\infty} F_{(\mu,\sigma)}dx = 1$.

L'expression de la densité est simplifiée en posant $U = x - \mu / \sigma$ et la densité de la loi de U est alors : $F_{(\mu,\sigma)}U = 1/\sqrt{2\pi} \times e^{-0.5 \times U^2}$ la présentation de F_U est la célèbre courbe en cloche (courbe de gauss).

Théorème de la limite centrale

Prenons l'exemple de la fabrication d'une pièce avec une côte bien définie. On sait qu'en cours d'usinage de multiples causes perturbatrices interviennent : vibrations, usure… Si ces causes sont nombreuses, leurs effets additifs et de dispersions semblables, alors le théorème de la limite centrale (TLC) dit que la distribution de leur somme ou de leur moyenne se rapproche de la loi normale au fur et à mesure que leur nombre augmente.

Soit X_1, X_2,…, X_n, une suite de n variables aléatoires indépendantes, de moyennes μ_1, μ_2,..., μ_n et de variances $\sigma_1^2, \sigma_2^2, ..., \sigma_n^2$ et de lois de probabilités quelconques. Lorsque n augmente leurs sommes suit une loi normale de moyenne et de variance : $\mu = \sum_{i=1}^{n} \mu_i$ et $\sigma^2 = \sum_{i=1}^{n} \sigma_i^2$. Ainsi la loi normale est la loi limite quand n est grand pour un grand nombre de distributions (lois binomiale, de Poisson, du Khi2, gamma, Student…) C'est pourquoi par exemple les tables de la loi binomiale s'arrêtent généralement à n = 50.

La loi log-normale

On dit qu'une variable aléatoire X suit une loi log-normale de paramètre μ et σ si la variable Y = Ln(X) suit une loi normale de paramètre μ et σ. Tout comme la loi normale, la loi log-normale est une loi limite, mais cette fois des évènements à effets multiplicatifs. Ainsi le produit ou la moyenne géométrique de tels évènements sont log-normaux.

A côté des lois de probabilités, il existe des distributions empiriques :

Les simulations et distributions de Monte-Carlo

Cette simulation est particulièrement intéressante dans le cas ou l'estimateur est une fonction complexe des données. Cette méthode consiste à isoler les variables clés et à leurs affecter une distribution de probabilité arbitraire. On obtient en retour une distribution simulée des variables ou des paramètres d'intérêt.

Les simulations et distributions bootstrap

C'est un cas particulier de simulation de Monte-Carlo. Le premier principe sous-jacent est que l'échantillon de mesures est le meilleur représentant que l'on possède de la loi de distribution. Le second est que ces mesures sont équiprobables et donc échangeables entre elles. Le bootstrapping est très utile lorsqu'on ne connaît pas la loi de distribution des erreurs et en particulier pour les échantillons de petite taille. Dans ce dernier cas la distribution peut être complète mais le nombre d'échantillons simulés croit très vite avec n (n^n). Sinon on crée un grand nombre d'échantillons simulés par un tirage aléatoire avec remise.

La vraisemblance

Définition : Soit D une distribution continue de densité de probabilité p(x), et x = {x_1, x_2, ..., x_n} un échantillon de n observations indépendantes tirées de cette distribution. On part du principe que ces valeurs sont indépendantes. Dans ce cas la probabilité d'observer toutes ces données simultanément est le produit de leur probabilités selon D : $L_D(x) = \Pi_i\ p(x_i)$ que l'on nomme vraisemblance ou likelihood en anglais. Ce concept de vraisemblance joue un rôle central dans l'estimation des paramètres d'un modèle, aussi bien dans le domaine prédictif que le domaine descriptif. La vraisemblance est une mesure de l'adéquation entre un échantillon et une distribution ou un modèle. Elle permet en particulier de tester un modèle par rapport à un autre lorsqu'ils sont emboîtés c'est-à-dire lorsque l'un s'obtient à partir de l'autre en fixant un ou plusieurs paramètres. C'est le cas de la distribution de Weibull : lorsque le paramêtre de forme = 1 elle se réduit à la distribution exponentielle. Ces tests sont appelés tests du rapport de vraisemblance (Likelihood ratio test)

Le Maximum de vraisemblance

Soit x = {x_1, x_2, ..., x_n } un échantillon issu d'une distribution de probabilité $p(x, q)$, où q est un paramètre dont la valeur est inconnue, et que l'on cherche à estimer. La méthode la plus largement utilisée est celle qui va choisir comme estimation de la valeur du paramètre q la valeur q_0 qui rend maximale la vraisemblance $L(x, q)$ de la distribution pour l'échantillon. En pratique on maximise la log-vraisemblance. Cette méthode porte tout naturellement le nom de Méthode du Maximum de vraisemblance. Cette méthode est largement utilisée pour l'estimation des paramètres de très nombreux modèles et en particulier des modèles de fiabilité (survie). Il existe aussi des méthodes de linéarisation et de régression où les paramètres sont habituellement estimés par la méthode des moindres carrés. Ces valeurs peuvent servir de valeurs initiales pour la méthode du Maximum de Vraisemblance.

Estimation des données censurées (cencored data)

Qualifie une situation où il est impossible (ou trop couteux, trop long) d'observer la totalité des valeurs d'un échantillon. Une situation typique est celle des essais de fiabilité. La censure peut porter sur la durée d'observation (on arrête les observations à l'instant $t = \Theta$, ou sur le nombre d'observation (on arrête les observations après la $r^{ème}$ observation). La théorie de l'estimation des paramètres repose essentiellement sur la méthode de Maximum de vraisemblance. On donne ci-dessous les formules de base dans l'unique cas de la loi exponentielle de paramètre λ et espérance mathématique $\tau = 1/\lambda$. On rappelle que dans le cas non censuré, un échantillon de n observations individuelles $t_1, t_2,\ldots t_n$, $\tau = (t_1 + t_2,\ldots + t_n)/n$. Dans le cas où la censure est à l'instant $t = \Theta$: r valeurs ont été observées, formant un échantillon tronqué $t_1, t_2,\ldots t_r$ et $\tau = (t_1 + t_2,\ldots + t_n + (n-r)* \Theta)/r$. Mais si la censure est au $r^{ème}$ évènement, $\tau = (t_1 + t_2,\ldots + t_n + (n-r)* t_r)/r$. Malgré leur apparence similaire, les deux dernières formules sont très différentes, dans la première, r est la valeur observée d'une variable aléatoire, alors que dans la deuxième, r est fixée par l'expérimentateur.

Intervalle de confiance (interval estimation)

En statistique, lorsqu'on cherche à estimer la valeur d'un paramètre, on parle d'intervalle de confiance lorsque l'on donne un intervalle qui contient, avec un certain degré de confiance, la valeur à estimer. Le degré de confiance est en principe exprimé sous la forme d'une probabilité. Lorsqu'on estime la valeur d'un paramètre λ d'une loi de probabilité à partir d'un

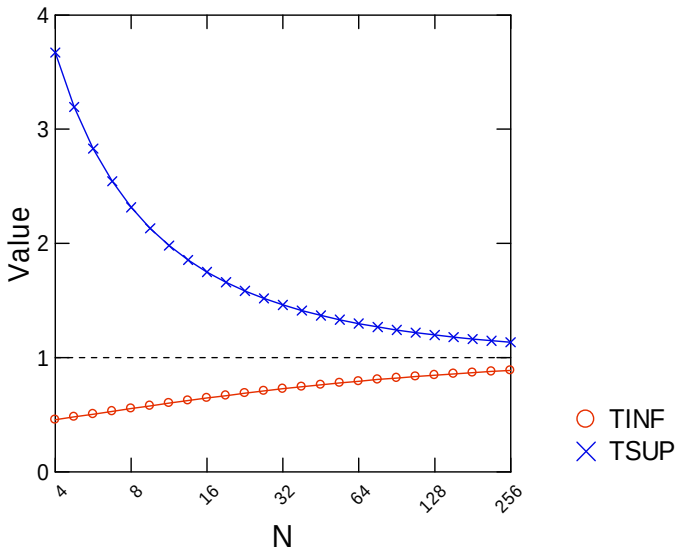
échantillon, on s'approche plus ou moins de la vraie valeur inconnue λ. En revanche, il est souhaitable de pouvoir dire à partir de l'estimation que cette valeur inconnue est dans l'intervalle [a,b] avec un risque d'erreur inférieur ou égal à p%. On dit alors que [a,b] est un intervalle de confiance du paramètre λ avec un niveau de risque de p%. Par exemple, un intervalle de confiance à 95% (ou au seuil de risque de 5 %) a une probabilité égale à 0.95 de contenir la valeur du paramètre que l'on cherche à estimer. On parle aussi d'intervalle de confiance à 50% et dans ce cas le risque d'erreur est plus élevé. Mais plus l'intervalle de confiance est petit, plus l'incertitude sur la valeur estimée est petite. Dans une distribution gaussienne l'intervalle de confiance est symétrique ; par contre, dans un comportement exponentiel, ce dernier est dissymétrique. Le calcul de l'intervalle de confiance peut se faire avec la loi de kHI2 suivant les formules suivantes : $1/\hat{\lambda}.2n/\chi^2_{2n;\alpha/2} \prec 1/\lambda \prec 1/\hat{\lambda}.2n/\chi^2_{2n;1-\alpha/2}$ ou λ est la vitesse et 1/λ le temps moyen (espérance de vie)

L'intervalle de confiance donne aussi une idée sur le nombre des mesures minimales à effectuer pour pouvoir réaliser les tests statistiques notamment le test de vraisemblance pour calculer le temps de vie le plus proche de la vérité.

Exemples d'intervalles de confiance à 95% du temps moyen d'une distribution exponentielle

Le graphique ci-dessous montre l'évolution de l'intervalle de confiance du temps moyen en fonction du nombre de mesure (loi gamma). On voit que l'effort d'échantillonnage est très efficace jusqu'à une quinzaine de mesures, efficace jusqu'à une trentaine, utile si c'est possible jusqu'à une soixantaine. La même chose en % de la valeur mesurée (b)

Echelle X-log2



Evolution de l'intervalle de confiance du temps moyen à 95% en fonction de nombre de mesures: (a) ratio / valeur mesurée (b) pourcentage de la valeur mesurée.

Tableau. Calcul de l'intervalle de confiance à 95% pour un nombre croissant de mesures

Case	N	TINF	TSUP	PINF	PSUP
1	2,00000	0,35896	8,25732	-64,10395	7,25732E+002
2	4,00000	0,45624	3,67018	-54,37578	2,67018E+002
3	8,00000	0,55468	2,31627	-44,53179	1,31627E+002
4	**16,00000**	**0,64672**	**1,74952**	**-35,32798**	**74,95168**
5	**32,00000**	**0,72724**	**1,46199**	**-27,27607**	**46,19898**
6	**64,00000**	**0,79400**	**1,29850**	**-20,59984**	**29,84958**
7	1,28000E+002	0,84708	1,19866	-15,29179	19,86624
8	2,56000E+002	0,88798	1,13477	-11,20249	13,47663
9	5,12000E+002	0,91873	1,09260	-8,12665	9,26048

L'évolution de l'intervalle de confiance et son calcul montrent qu'il faut un nombre minimum de 25 mesures pour avoir un intervalle de confiance de taille raisonnable. De même, il faut ce même minimum de mesures pour pouvoir faire un test de vraisemblance.

Annexe. 2 : Protocole de polissage de l'Université de géologie à Genève.

Liste des produits employés:

Feutres de polissage.

- *Dégrossissement* de l'échantillon: N°74 de chez 3M (commercialisé par BROT)
- *Dressage*: - Le premier de chez Escil.
  - Feutres à liant métallique de chez Brot : 20µ blanc
    10µ bleu
- *Polissage*: revêtement du disque: Buelher Texmet Perfoiert ø 203mm (8 pouces), référence 40-7638

Liquide diamanté 6µ Bio-diamant 500ml, référence 020636050

Liquide diamanté 3µ Bio-diamant 500ml, référence 020336050

1µ Escil métaplast V, réf. 014 004011

Abrasifs.

Pour le dégrossissage, poudre carborindon, SIC dunkelkorn F800 Trommeh

Colles.

Imprégnation standard. Araldite XW396 de chez Abatech, colle très fluide (temps de mélange minimum: 1mn)

Imprégnation stable à haute température jusqu'à 300° (occasionnel) ou 250° (permanent). Epoxy 353 ND DARTA 802k de chez Abatech (Abatech, 4 rue du Marché, la Chaux de Fonds CH 2300).

Cyanolithe. Prendre toujours un tube neuf (tube de 5g).

Colle pour les LM: Hillquist 'Thin section Epoxy', USA, film incommensurable.

Colle pour les SP: Epofix hard de Struers (moins de retrait)

Crystal bound (voir site 2spi.com)

Produit en bâton, à chauffer à 120°C : crystal bound 509.

Il existe d'autres produits crystal bound à 40, 69°C…

Egalement, crystal bound en feuilles (épaisseur contrôlée) ou en autocollants

Moules pour inclusions. Sériform 25mm de ø, réf. 7190-3847.

Procédures de travail.

Imprégnation.

Procédure à utiliser dès qu'un caillou est fragile ou un tant soit peu poreux: boucher les trous empêche de polluer avec des grains reliques lors du polissage.

Imprégnation d'un sucre: préparer la colle dans un verre plastique. Immerger l'échantillon. Mettre le verre avec l'échantillon sous la cloche pompée avec une pompe à palettes.

Sortir l'échantillon de la colle, égoutter quelques minutes. Le mettre à l'étuve à 70/80°C pendant 1H ou à 40° pendant 24H.

Imprégnation d'un caillou. Mettre l'échantillon dans un sac à échantillons. Recouvrir de colle, serrer le haut du sac en laissant ouvert. Mettre le sac dans une grande étuve et pomper sous vide.

Réparation d'un sucre ou échantillon cassé: poser l'échantillon sur un plastique en rassemblant les morceaux. Verser de la colle dessus. Poser l'échantillon sur la plaque chauffante à 70-80° pour fluidifier la colle. Mettre sous vide puis à l'étuve.

Collage.

Pour coller un sucre sur lame de verre avec du crystal bound, dégraisser le verre avec de l'alcool absolu, chasser les bulles d'air sous le caillou en le bougeant, mettre sous un poids à 120°C.

Pour coller les lames sans chauffer: Découper une plaque de vitronit (fibre de verre + résine époxy pour circuit intégré), Coller avec la cyanolithe en film sans chauffer, mettre sous presse à 50 kg de pression puis scier une tranche à 300µ ou 500µ.

Pour inclure de petits minéraux: prendre une lame de verre et marquer le centre. Avec une spatule, étaler la colle, renverser le poudrier de minéraux et répartir les minéraux à la pince sur une surface. Mettre sur la plaque chauffante à 70°C.

Polissage.

Après le dressage, on passe successivement au 6, 3 et 1µm. 3 plateaux tournants, avec 5 porte-échantillons et des poids de 3 kg pour chaque échantillon.

Le temps de polissage au 6µm avec une section polie ou une lame mince est de 30 mn. Avec de petits cristaux, une durée de 12 mn suffit.

Pour nos fragments de Quartz : Poser l'échantillon sur une lame de verre. Utiliser la pâte ‘ Répare-minute’, la placer sous l'eau chaude pour la ramollir. Poser la pâte sur l'échantillon, la façonner pour pouvoir attraper l'échantillon pour le polissage. Laisser sécher 1mn puis passer sous l'eau froide pour durcir la pâte, la sécher.

Polir l'échantillon sur un support avec des mouvements de translation :

Passer au dressage pour retirer les petits problèmes. Passer au 20 puis au 10 quelques mn.
Passer au 1µ. Vérifier l'état de l'échantillon au microscope binoculaire après chaque étape de polissage. Si des éraillures sont visibles sur l'échantillon, il faut recommencer le polissage : 20, 10 et 1µ.

Mettre l'échantillon dans l'eau chaude pour ramollir la pâte. Dégager l'échantillon puis le retourner et recommencer à polir l'autre face.

Pour la dernière étape de polissage, on utilise plutôt le support à 1µ et non les feutres pour ne pas créer des reliefs

Pour le quartz monté dans la résine, dresser avec le disque métallique x20. Pour nettoyer les surfaces, passer sous l'eau froide et frotter avec la brosse à poils de soie. Quand les rayures sont homogènes, on passe au 6µm pendant 12 mn avec le liquide diamanté 6µm. On érode 3µ pas plus.

Nettoyer. Passer au 3 µm (je peux rajouter de la poudre diamantée 3µ pour accélérer le processus) puis au 1µm. Je peux aussi passer directement au 1µ.

Annexe 3 : Mode d'emploi de la platine THMS 600 et de systèmes informatique et électronique

1- Placer la platine sur le microscope et centrer l'image au plus faible grossissement
2- Mettre délicatement l'échantillon dans la platine et passer au fort grossissement
3- Fixer la platine sur le microscope après le centrage et la mise au point de l'échantillon
4- Connecter la platine au boîtier électronique par un fil double détecteur de température
5- Monter la caméra infrarouge sur le microscope
6- Activer les logiciels de Microthermométrie : DataStocket server, AcquiMicrothermo et Acquividéo Marlin : contrôler la qualité de l'image par le schter et/ou augmenter le gain pour acquérir plus d'image et d'information

Pour programmer la température il faut :

7- Mettre la pause rampe : pause rampe ⟶ **OUI**
8- Choisir une vitesse de rampe
9- Préciser la consigne finale
10- Mettre le bouton de boitier électronique sur REGUL
11- Mettre le chauffage sur ON et le bouton froid sur OFF
12- Ouvrir la vanne de l'azote
13- Enlever la pause rampe : pause rampe ⟶ **NON**
14- Purger la platine et envoyer une partie de l'azote sur l'échantillon pour chasser la glace
15- Une fois la consigne finale est maintenue (**E** s'affiche sur l'écran de boîtier), on réchauffe le système :
16- Activer la programmation de température, imposer des consignes ainsi que des vitesses de rampe
17- Appuyer sur RUN PROGRAM
18- Diminuer la quantité d'azote
19- Enregistrer la vidéo en appuyant sur RECORD et choisir un format d'image MPG4, « codec 4 »
20- Appuyer de nouveau sur RECORD une fois l'enregistrement fini.
21- Récupérer une séquence de vidéo et convertir les formats AVI en format MPEG

Annexe 4 : mesures microthermométriques sur les inclusions fluides synthétiques de H_2O pure

Echantillon n° 31 – Eau pure

-Nombre des fragments analysés : 1,

-Nom des fragments analysés : 31,

-Nombre totale des inclusions fluides analysées : 20 (3 inclusions sont présentées ici),

-Echantillon fabriqué dans la bombe n° 2,

-Echantillon fabriqué avec l'échantillon n° 32.

Fiche de mesure (N°31- 1)

Date : 10/05/07

Inclusion N°31-1 **Coordonnées : Z (µm) = 412.5 L (µm) = 80 l (µm) = 28**

IF analysée seule	IF analysée avec IF N°
x	

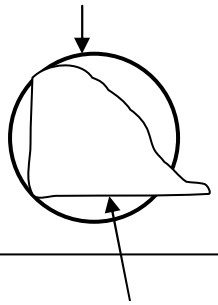
Mesure :

-Température d'homogénéisation (T_h) \ chauffage en °C

Consigne finale	130	140	150	160
Vitesse de rampe	30	10	2	10

La date	$T_{h\ mesurée}$	$T_{h\ corrigée}$	+/-Δ T
28/11/06	144.6	140.3	1.3
10/05/07	145.1	140.8	1.3
10/05/07	145.1	140.8	1.3
18/07/07	144.8	140.5	1.3
18/09/07	144.8	140.5	1.3
3/06/08	145.1	140.8	1.3
3/06/08	145.1	140.8	1.3
6/06/08	145.1	140.8	1.3
18/03/09	144.5	140.2	1.3
3/06/09	145.1	140.8	1.3
6/09/09	144.6	140.3	1.3

Position de l'échantillon dans la platine par rapport au centre de la lumière :



Echantillon N31

- Température de nucléation (T_n)\ refroidissement en °C

Consigne finale	120	115	105	95
Vitesse de rampe	20	10	2	10

La date	$T_{n\ mesurée}$	$T_{n\ corrigée}$	+/-Δ T
28/11/06	110	106.6	1
10/05/07	112.5	109	1
18/07/07	102.5	99.2	0.9
18/09/07	103.3	100	0.9
3/06/08	93.9	90.8	0.9
3/06/08	93.6	90.5	0.9
6/06/08	94.6	91.5	0.9
18/03/09	92.7	89.7	0.9
3/06/09	91.3	87.9	0.8
6/09/09	90.2	86.8	0.8

Mode et description de la nucléation : c'est une nucléation hétérogène.

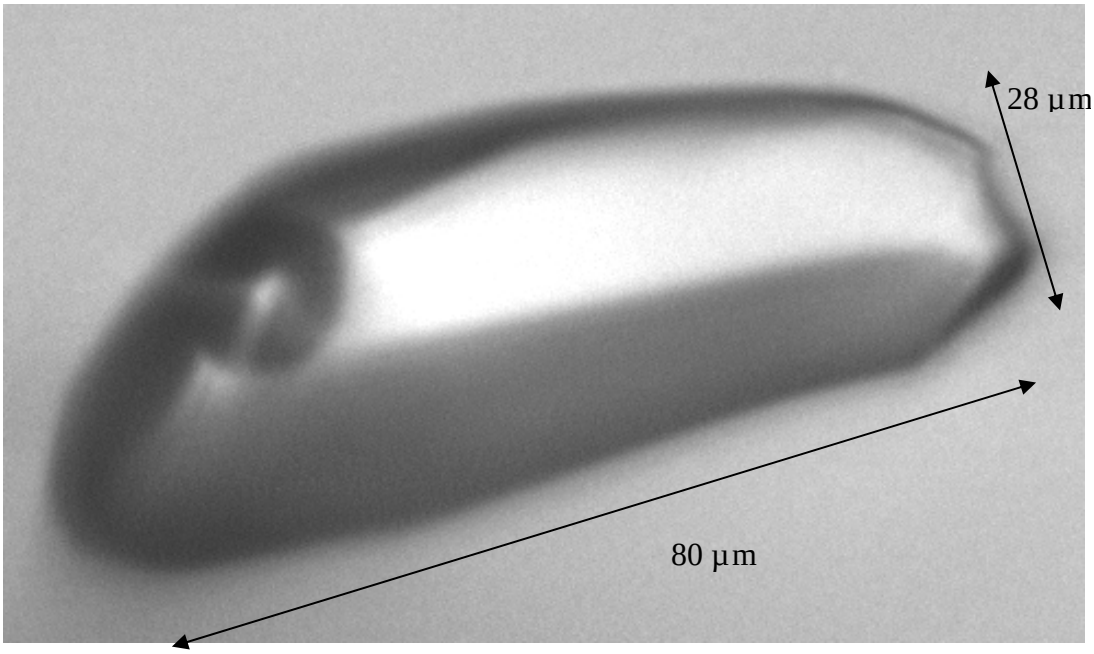
Un nuage s'est installé sur toute la surface de l'inclusion. La structuration des bulles a été assez rapide. La coalescence a été assez longue et donc bien observée.

- Les deux dernières mesures de nucléations ont été faites avec la caméra ultra-rapide (800 image/s) et sur une zone très restreinte de l'inclusion.

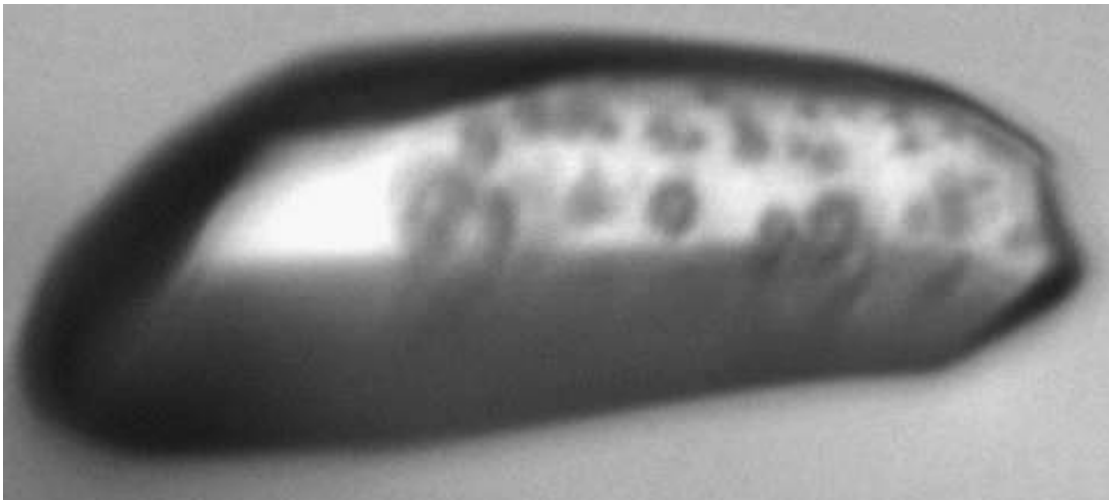
$D_{h\ (kg/m^3)}$	$P_{n\ (bar)}$	Tf (°C)	Th-Tn(°C)
925.420	-640.920	0	41,6

- Durée de vie

La date	$T_{durée\ de\ vie}$ (°C)	T corg	Durée de vie
15/05/	115 à 5°/min	111.4	+7H



Détail de l'IF1 de l'échantillon 31. G x 50.



Nucléation homogène de l'IF1 de l'échantillon 31. G x 50.

Fiche de mesure (N°31- 5)

Date : 23/06/07
Inclusion N°31-5 Coordonnée Z (µm) = 231 L (µm) = 20 l (µm) = 19

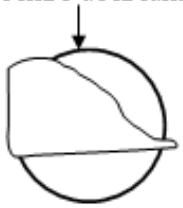
IF analysée seule	IF analysée avec IF N°
x	

Mesure :
-Température d'homogénéisation (T_h) \ chauffage en °C

Consigne finale	130	140	150	160
Vitesse de rampe	30	10	2	10

La date	$T_{h\,mesurée}$	$T_{h\,corrigée}$	+/-Δ T
10/05/07	144.5	140.2	1.3
7/07/07	144.5	140.2	1.3
23/06/08	144.5	140.2	1.3
25/06/08	144.5	140.2	1.3
26/06/08	144.5	140.2	1.3
1/07/08	144.5	140.2	1.3

Position de l'échantillon dans la platine par rapport au centre de la lumière :



L'échantillon

- Température de nucléation (T_n)\ refroidissement en °C

Consigne finale	120	115	105	95
Vitesse de rampe	20	10	5	10

La date	$T_{n\,mesurée}$	$T_{n\,corrigée}$	+/-Δ T
10/05/07	119.5	115.8	1.1
10/05/07	119.5	115.8	1.1
10/05/07	119.5	115.8	1.1
7/07/07	112.2	108.5	1.1
7/08/07	112.5	108.8	1.1
23/06/08	114.6	110.9	1.1
25/06/08	121.1	117.4	1.1
26/06/08	119.8	116.1	1.1
1/07/08	112.0	108.3	1.1

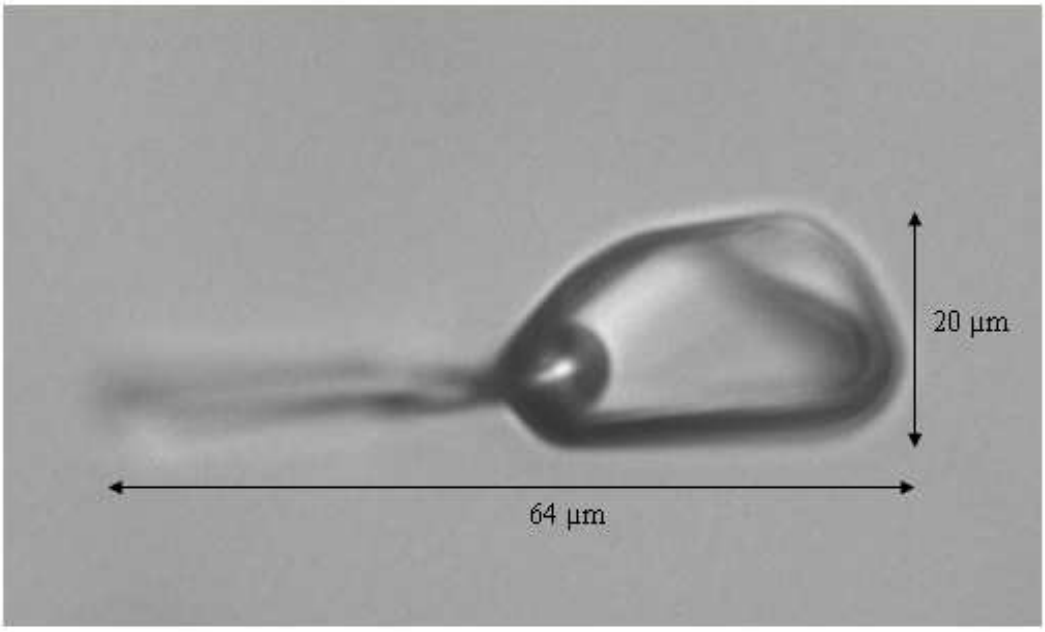
Mode et description de la nucléation : c'est une nucléation homogène.

$D_{h\,(kg/m^3)}$	$P_{n\,(bar)}$	Tf(°C)	Th-Tn(°C)
925.956	-385.843	0	24,4

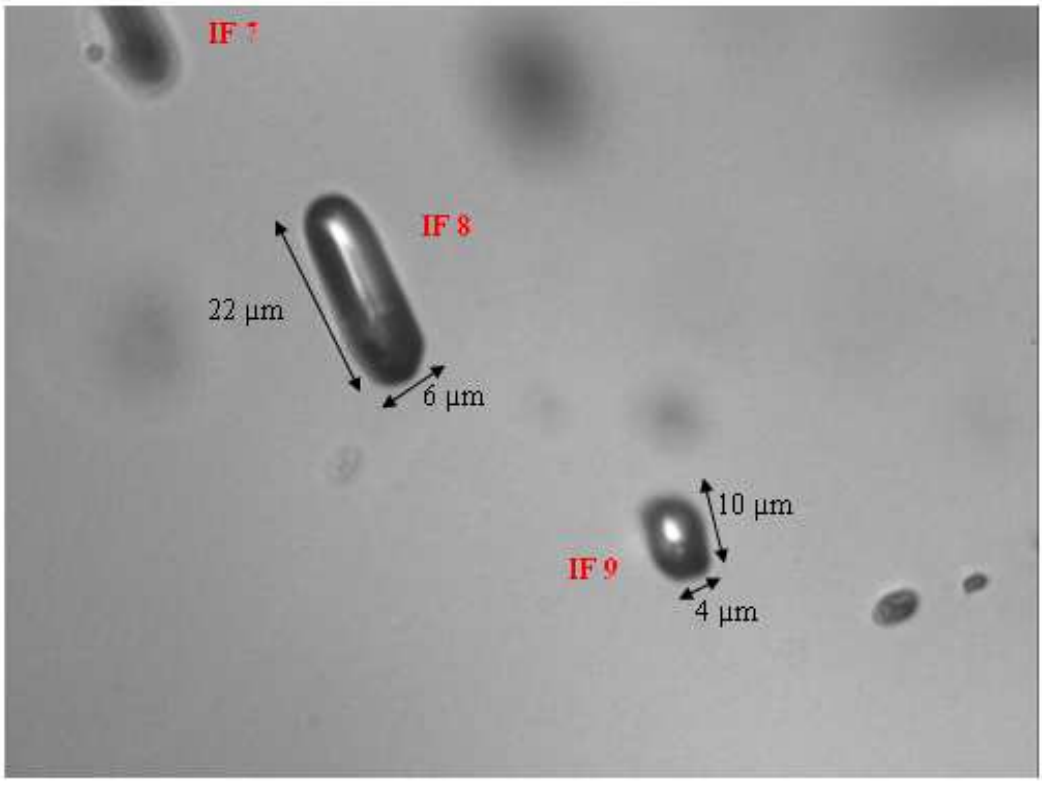
- Durée de vie

La date	$T_{durée\,de\,vie}$ (°C)	T corg	Durée de vie
11/05/07	125 à 5°/min	121.2	+7h

Autres commentaires : L'IF 5 est polluée avec la matière organique (MO). Cette MO est bien visible à T> Th. On a l'impression que la totalité de fluide à l'intérieur de l'IF est polluée. Cette IF a une forme hexagonale, son rapport L/l est très proche de 1 cela nous permet de la classer parmi les cercles.



Détail de l'IF 7 de l'échantillon 31..G x 50.



Détail de l'IF 8 et 9 de l'échantillon 31..G x 50.

Fiche de mesure (N°31-7)

Date : 10/05/07

Inclusion N°31-7 Coordonnée Z (µm) = 76.5 L (µm) = 64 1(µm) = 20

IF analysée seule	IF analysée avec IF N°
x	

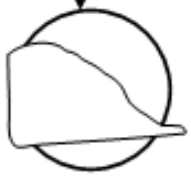
Mesure :

-Température d'homogénéisation (T_h) \ chauffage en °C

Consigne finale	130	140	150	160
Vitesse de rampe	30	10	2	10

La date	$T_{h\,mesurée}$	$T_{h\,corrigée}$	+/-Δ T
10/05/07 x 2	148.8	144.4	1.4
3/06/08 x 4	148.6	144.2	1.4
4/06/08	149.5	145.1	1.4
9/06/08 X6	149.5	145.1	1.4
12/06/08 X 2	148.8	144.4	1.4
13/06/08	148.8	144.4	1.4
16/06/08	148.8	144.4	1.4
11/02/09	148.7	144.3	1.4
11/02/09 X 3	148.8	144.4	1.4
12/02/09 X 2	148.7	144.3	1.4
23/02/09	148.8	144.4	1.4
25/02/09 X 7	148.7	144.3	1.4
6/03/09	149.5	145.1	1.4
6/03/09	149.3	144.8	1.4
6/03/09	149.5	145.1	1.4

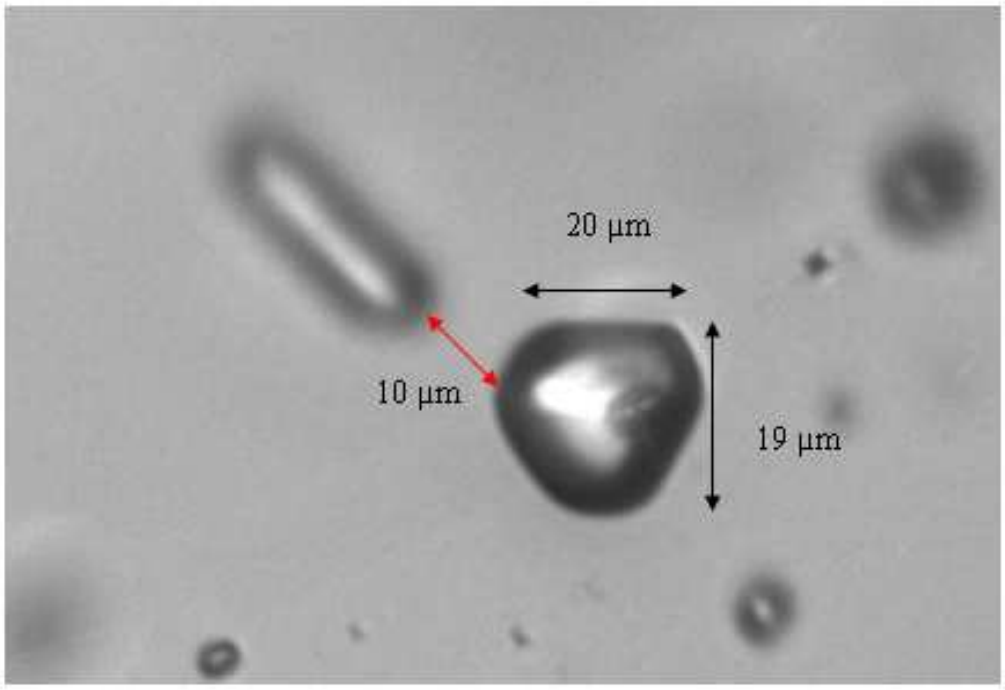
Position de l'échantillon dans la platine par rapport au centre de la lumière :



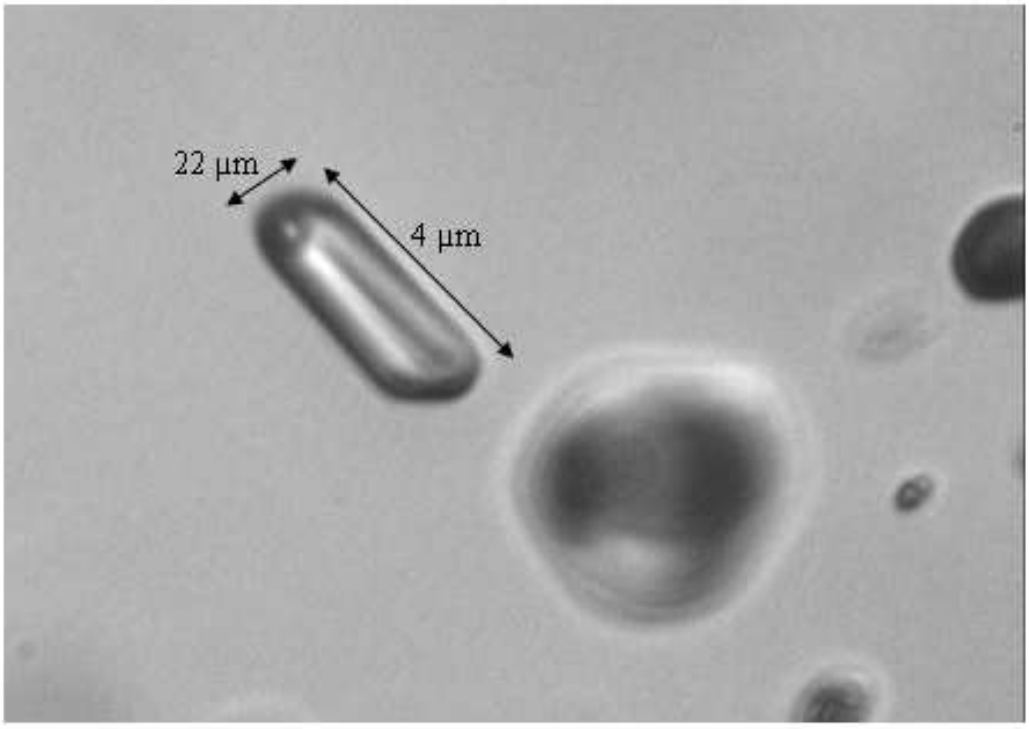
L'échantillon

Température de nucléation (T_n)\ refroidissement en °C

Consigne finale	105	80	70
Vitesse de rampe	30	2	10



Détail de l'IF5 de l'échantillon 31..G x 50.



Détail de l'IF6 de l'échantillon 31..G x 50.

La date	$T_{n\,mesurée}$	T_{n} corrigée	+/-Δ T
10/05/07	92.8 à 10°C/mn	89.8	0.8
10/05/07	90.9 à 10°C/mn	87.9	0.8
10/05/07	94.4 à 15°C/mn	92.3	0.9
10/05/07	92.9 à 15°C/mn	89.9	0.8
10/05/07	95.0 à 15°C/mn	92.1	0.9
10/05/07	95.0 à 20°C/mn	92.1	0.9
10/05/07	94.8 à 20°C/mn	92.5	0.9
10/05/07	102.2 à 30°C/mn	99.3	1.1
10/05/07	97.3 à 30°C/mn	94.9	1.1
3/06/08 X 4	89.4 à 2°/mn	86.5	0.8
4/06/08	89.4 à 2°/mn	86.5	0.8
9/06/08 X5	89.4 à 2°/mn	86.5	0.8
9/06/08	89.9 à 2°/mn	87.0	0.8
12/06/08	90.4 à 2°/mn	87.5	0.8
12/06/08	90.1 à 2°/mn	87.2	0.8
16/06/08	90.1 à 2°/mn	87.2	0.8
18/06/08	90.1 à 2°/mn	87.2	0.8
11/02/09	89.4	86.5	0.8
11/02/09 X 3	89.4	86.5	0.8
11/02/09	89.5	86.6	0.8
12/02/09 X 2	89.6	86.7	0.8
23/02/09	89.4	86.5	0.8
25/02/09 X 7	89.8	86.9	0.8
6/03/09	90.1	87.2	0.8
6/03/09	90	87.1	0.8
6/03/09	89.7	86.8	0.8

Mode et description de la nucléation : c'est une nucléation homogène. Cette IF est un necking down

Les deux premières valeurs de Tn sont obtenues avec le programme de mesure de l'IF6.

$D_{h\,(kg/m^3)}$	$P_{n\,(bar)}$	Th-Tn (°C)	Tf (°C)
922.171	-824.962	54,6	0

Echantillon n° 37 – Eau pure

-Nombre des fragments analysés : 3,

-Nom des fragments analysés : 37a, 37b et 37c,

-Nombre totale des inclusions fluides analysées : 20,

-Echantillon fabriqué dans la bombe n°3,

-Echantillon fabriqué avec l’échantillon n° 38 et 39.

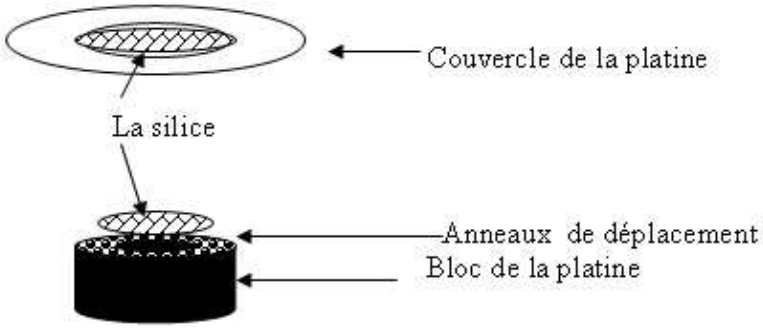
Echantillon N° : 37a

Composition	Température de synthèse	Pression de synthèse	Temps de fabrication	Bombe N°	Nombre d'IF analysée
Eau pure	530°C	7500 bars	9 jours	3	10

Appareillages :

Platine	Contrôleur	PID N°
CNRS	920 Alim.3 Add 02	1

Montage :



Dessin détaillé du montage dans la platine

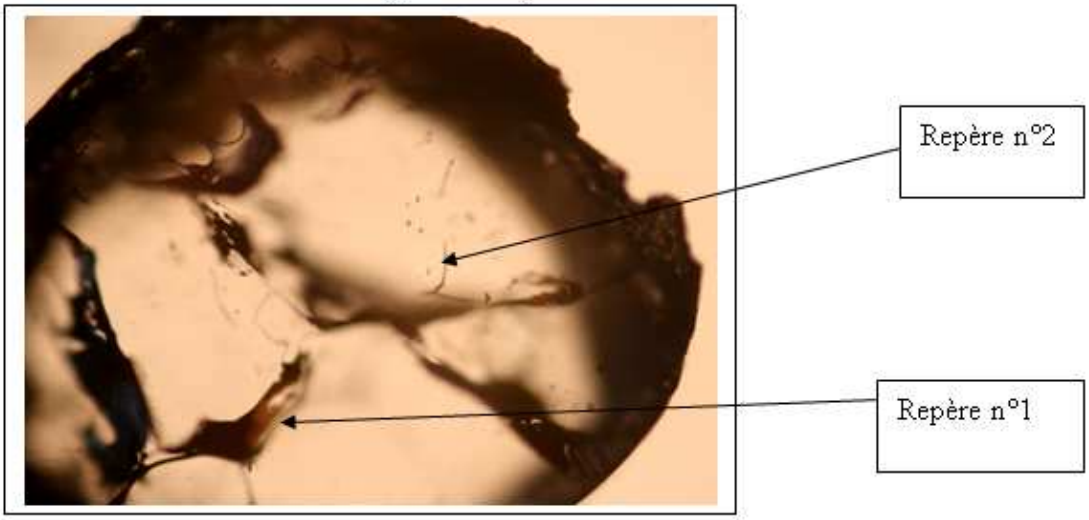
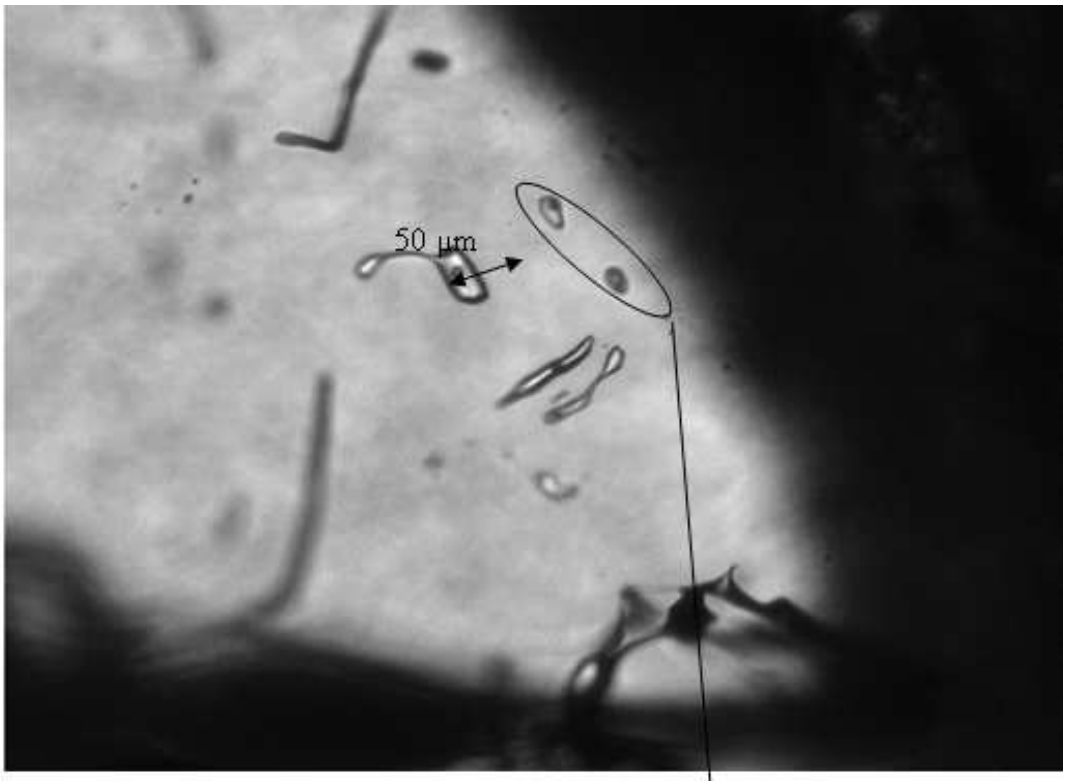


Photo de la face étudiée de l'échantillon N° 37a G x 2.5.

Moyen de reconnaissance de la face : Repère n°1 ressemble à des chaussures, et repère n°2 est un pied de cheval. Pour retrouver la face, il faut avoir ces deux repères dans la même position que dans la photo ci-dessus. Toutes les IF étudiées se trouvent dans la zone de repère n°2 mais à des profondeurs différentes. L'échantillon a une épaisseur moyenne de 660 µm.



Repérage des IF 5 et 6. G x 10.

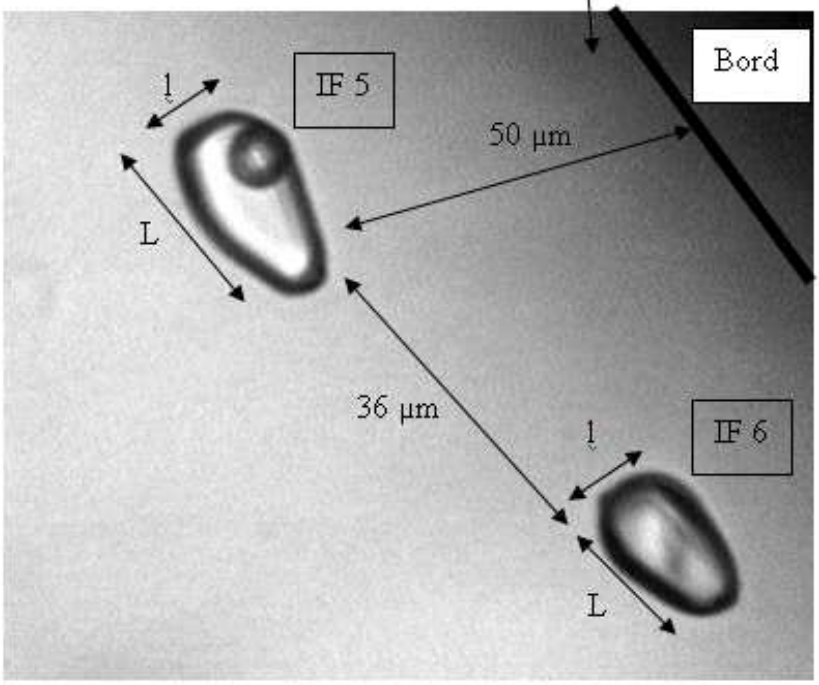


Photo des IF 5 et 6 de l'échantillon 37a. G x 50.

Fiche de mesure (N°37-5)

Date : 13/04/07

Inclusion N° 37a-5, Coordonnée Z (µm) = 307.5, L (µm) = 18, l (µm) = 9

IF analysée seule	IF analysée avec IF N°
	6

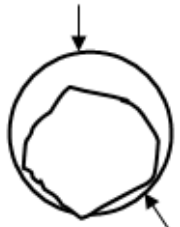
Mesure :

-Température d'homogénéisation (T_h) \ chauffage en °C

Consigne finale	100	120	125	140	150
Vitesse de rampe	20	10	5	2	10

La date	$T_{h\ mesurée}$	$T_{h\ corrigée}$	+/-Δ T
13/04/07	139.7	135.6	1.3
23/04/07	139.5	135.4	1.3
23/04/07	139,7	135,6	1,3

Position de l'échantillon dans la platine par rapport au centre de la lumière :



- Température de nucléation (T_n)\ refroidissement en °C

Consigne finale	100	70	65	50	25
Vitesse de rampe	20	10	5	2	10

La date	$T_{n\ mesurée}$	$T_{n\ corrigée}$	+/-Δ T
13/04/07	106.7	103.3	0.9
23/04/07	106.8	103.4	1
23/04/07	106.7	103.3	0,9

Mode et description de la nucléation : La nucléation est hétérogène. La 1ère mesure de T_n est à 10°/min et la 2ème est à 2°/min.

T_{fusion}(°C)	T_h-T_n (°C)	$D_{h\ (kg/m^3)}$	P_h (bar)	%ΔV_{quartz}	V_{quartz} à T_h	V_{quartz} à T_{syn}
0	32	930.01	3.18	1.7	22.749z	22.361

- Durée de vie

La date	$T_{durées\ de\ vie}$ (°C)	Durée de vie
24/04/07	115°C à 5°/min	+ 8 H

Autres commentaires : Les IF 5, 6, 7, 8, 9 et 10 appartiennent au même groupement.

Fiche de mesure (N° 37-6)

Date : 23/04/07

Inclusion N°37a-6, Coordonnée Z (µm) = 307.5, L (µm) = 17, l (µm) = 4.

IF analysée seule	IF analysée avec IF N°
	5

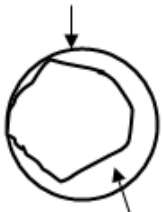
Mesure :

-Température d'homogénéisation (T_h) \ chauffage en °C

Consigne finale	100	120	125	140	150
Vitesse de rampe	20	10	5	2	10

La date	$T_{h\ mesurée}$	$T_{h\ corrigée}$	+/-Δ T
23/04/07	pas	de	bulle
24/04/07	144.2	138.3	0.4
24/04/07	144.4	138.4	0.4
24/05/07	138.6	134.2	1.3
24/05/07	138.6	134.2	1.3

Position de l'échantillon dans la platine par rapport au centre de la lumière :



L'échantillon

- Température de nucléation (T_n)\ refroidissement en °C

Consigne finale	-100	-70	-20	+10	100
Vitesse de rampe	30	25	20	2	30

La date	$T_{n\ mesurée}$	$T_{n\ corrigée}$	+/-Δ T
24/04/07	2.3	1.4	0
24/04/07	2.2	1.3	0
24/04/07	2.3	1.4	0
24/05/07	2.2	1.3	0
24/05/07	2.2	1.3	0

T_{fusion}(°C)	T_h-T_n (°C)	$D_{h\ (kg/m^3)}$	P_h (bar)	$\%\Delta V_{quartz}$	V_{quartz} à T_h	V_{qtz} à T_{syn}
0	132	932.8090	3.06	1.7	22.7	22.361

Description de comportement anormale : Cette inclusion n'avait pas de bulle même avant de commencer les expériences sur l'échantillon 37a. Le comportement de cette IF a été surveillé ~24H avant la mesures de sa Th et Tn. A température ambiante (24°C) et pendant une nuit, l'IF6 n'avait pas de bulle. Elle a été refroidie jusqu'à -100°C, mais la cavitation n'a pas eu lieu. Le lendemain, j'ai trouvé une bulle de vapeur qui s'est homogénéisée à 138.3°C ; puis elle nucléée à 1.3°C.

Un mois plus tard, L'IF6 avait une bulle de vapeur à 25°C. Elle s'est homogénéisée à 134.2°C et elle a nucléé à la même Tn (=1.3°C). L'IF5 est à 36µm de l'IF6. IF5 a pratiquement la même forme et taille que l'IF6. Mais son comportement vis-à-vis de la métastabilité est complètement différent.

En ce qui concerne la cavitation, je n'ai pas vu de brouillard. Mais l'image vidéo a été perturbée en même temps que l'apparition des bulles.

Mouna EL MEKKI-AZOUZI

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'EAU ET DE SOLUTIONS AQUEUSES METASTABLES : IMPLICATIONS POUR LE MILIEU NATUREL

L'eau tensile est de l'eau liquide métastable qui persiste dans le champ de stabilité de la vapeur à pression négative, sa durée de vie est finie. Des états de traction de l'eau jusqu'à -1400 bar ont été mesurés de façon spécifique dans des micro-inclusions intracristallines. La nucléation de vapeur (Tn) marque le retour à l'équilibre. Les effets destructeurs liés à la rupture d'états transitoires d'eau tensile sont observés dans le milieu naturel : explosions phréato-magmatiques, geysers. Modéliser la cinétique de l'eau métastable est fondamental pour gérer les risques qui lui sont associés. Des inclusions fluides synthétiques (IF) de composition et de densité connues, piégées dans du quartz, ont été placées dans le champ métastable par refroidissement isochore et leurs gammes de métastabilité ont été mesurées. On montre que la traction maximale de l'eau dans chaque IF dépend de son volume et de sa forme, de la méthode de synthèse de l'IF, de la chimie des solutions occluses. Des expériences de durée de vie ont été ensuite réalisées sur des IF placées de 0,5° à 10°C au-dessus de leurs Tn. Les 8 IF choisies rende nt compte de la diversité des formes, des volumes, des densités et gammes de traction observées. Les résultats montrent que la durée de vie de l'eau tensile en IF est d'autant plus courte que la traction de l'eau est plus forte. Une loi empirique est proposée qui permet de calculer la durée de vie de la métastabilité pour chaque IF de Tn et volume fixés. Par ailleurs, nos données peuvent être rendues compatibles avec la Théorie Classique de la Nucléation. Nos résultats montrent que l'eau dans les réservoirs poreux naturels peut rester métastable pendant des durées géologiques et ainsi, contrôler les interactions fluides-roches dans la croûte.

Mots clés : eau métastable, inclusions fluides, nucléation, durée de vie

EXPERIMENTAL STUDY OF WATER AND AQUEOUS SOLUTIONS METASTABLES: IMPLICATIONS FOR THE NATURAL ENVIRONMENT

Stretched (tensile) liquid water is a metastable liquid which persists at negative pressures in the stability field of vapour. The lifetime of metastability is limited. Tensions down to - 1400 bar have been specifically measured in aqueous inclusions inside quartz monocrystals. Vapour nucleation (Tn) marks the end of metastability. The destructive effects related to vapour nucleation in transiently tensile fluids are observed in nature: phreato-magmatic explosions, geysers. Modelling the kinetics of tensile water is critical in order to control the risks associated to metastable liquids. Quartz-hosted synthetic fluid inclusions (FI) with known densities and chemistries have been placed into the metastable tensile field by isochoric cooling and their Tn have been measured. We show that the tensile strength of water in individual FI depends on the FI volume and shape, the method used to synthetize the FI and the fluid chemistry. Experiments on metastability lifetimes have been performed by placing FI at temperatures 0.5° to 10°C above th eir Tn. Eigth FI were chosen that encompass the diversity of FI volumes, shapes, densities, fluid chemistries and tensile strengths. Our results show that tensile water lifetimes are all the shorter as the trapped water is more stretched. An empirical kinetic law is proposed that allows the lifetimes of tensile water in FI to be calculated as a function of the FI volume and Tn. Our data can also be reconciled with the Classical Nucleation Theory. Our data finally show that water in natural porous reservoirs can remain stretched for geologically-relevant timescales. Tensile water can therefore control fluid-rock interactions in the continental crust.

Keywords : metastable water, fluid inclusions, nucleation, lifetime

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans 1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans, France.