

THERMOCHIMIE DES VERRES DE STOCKAGE DE DECHETS NUCLEAIRES : UNE NOUVELLE APPROCHE

Yannick LINARD, Daniel R. NEUVILLE et Pascal RICHEL

*Laboratoire de Physique des Géomatériaux, Institut de Physique du Globe,
URA-CNRS 734*

4, place Jussieu 75005 Paris Cedex 252



FR0203205

7MS-FR-1494

ABSTRACT

Understanding of the stability and weathering of glasses used for storing fission products is hampered by a general lack of basic thermochemical information. Models have been setup to predict Gibbs free energies of dissolution of glasses, but ascertaining their accuracy is made difficult by the very lack of reliable experimental data with which model results should be compared. As enthalpies of formation can in principle be determined from usual solution calorimetry experiments, the lack of Gibbs-free energy data for glasses mainly stems from the fact that, as disordered substances, glasses do not obey the third principle and have indeed large configurational entropies. These entropies can be determined from thermochemical measurements only when there exist a congruently melting crystalline compound with the same composition. Using available data, we have calculated the Gibbs-free energies of formation of a series of silicate glasses for which such a calorimetric determination is possible. With these results, we assess the predictions of Paul's model (1977) for calculating Gibbs-free energies of dissolution. As the complex compositions of the borosilicate glasses used for nuclear waste storage prevent determining configurational entropies by calorimetric methods, we point out how these can be determined instead from viscosity measurements. We finally discuss the implications of this approach for modeling of water-glass interactions.

1 - INTRODUCTION

Les verres borosilicatés sont la matrice actuellement retenue pour le confinement des déchets radioactifs de haute intensité. Afin de prédire à long terme (plus de 10 000 ans) la vitesse de dégradation des colis vitreux dans l'environnement de stockage, une modélisation chimique des réactions des "verres nucléaires" avec les eaux naturelles est toutefois nécessaire.

Thermodynamiquement, la cinétique de tout processus est fonction de l'enthalpie libre de la réaction. En l'absence de données thermochimiques pour des verres complexes, des modèles tels que celui de Paul (1977) ont été conçus pour estimer les enthalpies libres de dissolution. S'appuyant sur des considérations justifiables principalement pour des structures cristallines, ces modèles restent cependant à valider.

Les enthalpies libres de dissolution peuvent être calculées à partir des enthalpies libres de formation des verres et des espèces aqueuses produites. Nous présentons une nouvelle approche de détermination basée sur des méthodes calorimétriques et viscosimétriques.

II - Modèle de Paul (1977)

Paul a suggéré que la durabilité chimique d'un verre peut être estimée à partir de ses propriétés thermodynamiques, en posant que les vitesses de réactions entre l'eau et le verre peuvent être paramétrées par une sommation des enthalpies libres de dissolution des entités à "structure individualisée" (c'est-à-dire les oxydes ou les entités silicatées les plus simples constituant le verre). Paul (1977), puis Jantzen et Plodinec (1984) ont alors développé une base de données thermodynamiques pour étudier la dissolution des verres. Nous rappellerons ici brièvement leur démarche.

Le verre est considéré comme un mélange homogène d'entités telles que SiO_2 , Na_2SiO_3 , MgSiO_3 , CaSiO_3 , Al_2O_3 , B_2O_3 , etc. pour lesquelles on connaît l'enthalpie libre de dissolution dans l'eau. L'enthalpie libre de dissolution du verre est alors considérée comme étant la somme pondérée des enthalpies libres de chaque entité :

$$\Delta G_{diss} = \sum_i x_i (\Delta G_{diss})_i \quad [1]$$

où x_i représente la fraction molaire de l'entité i . Les enthalpies libres les plus élevées devraient ainsi correspondre aux verres les moins altérables.

Discutons maintenant les méthodes utilisées par ces auteurs pour estimer ces enthalpies libres de dissolution. Par définition, à une pression P et une température T données, l'enthalpie libre de formation d'une phase est égale à

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \quad [2]$$

où ΔU , ΔV , et ΔS sont respectivement l'énergie interne, le volume et l'entropie de formation du matériau. En supposant que le terme $P\Delta V$ pouvait être négligé dans le cas des silicates, que $T\Delta S$ était très inférieur à ΔU et que les énergies internes d'un verre et d'un cristal de même composition étaient très proches, Paul a conclu que l'enthalpie libre de formation des deux types de phases étaient semblables : $\Delta G_g^\circ \approx \Delta G_c^\circ$. Avec l'avancée des connaissances sur les structures et les propriétés des matériaux vitreux, il est devenu difficile de justifier ces hypothèses.

La somme $\Delta U + P\Delta V$ représente l'enthalpie de formation du verre, ΔH . Examinons les contributions entropiques et enthalpiques à l'enthalpie libre de formation de quelques matériaux vitreux et cristallisés à la Figure 1.

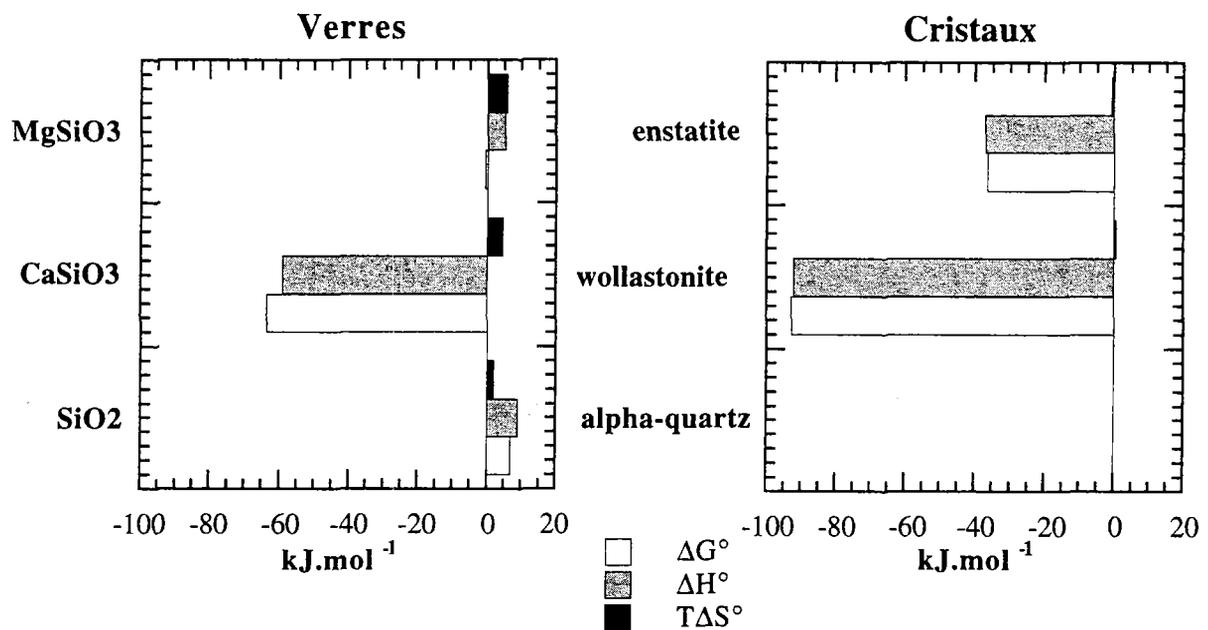


Figure 1 : Enthalpie libre de formation par rapport aux oxydes, à 298.15 K, et contributions entropiques et enthalpiques pour trois silicates à l'état vitreux et cristallin.

Cette figure montre d'abord que la contribution entropique peut être négligée dans le cas des cristaux, mais non pour les verres. En effet, on constate, par exemple dans le cas d'un verre de composition d'enstatite, que la contribution entropique peut être plus importante que la contribution enthalpique. L'enthalpie libre de formation par rapport aux oxydes est donnée par :

$$\Delta G_f^{\circ}(T) = \left[\sum_i n_i \Delta H_{S_i}(T) - \Delta H_S(T) \right] - T \left[S(0) + \int_0^T C_p dT/T - \sum_i n_i \left(S_i(0) + \int_0^T C_{p_i} dT/T \right) \right] \quad [3]$$

$$\text{soit } \Delta G_f^{\circ}(T) = \Delta H_f^{\circ}(T) - T \Delta S_f^{\circ}(T) \quad [4]$$

où ΔH_S est une enthalpie de dissolution d'une phase dans un solvant approprié, C_p la capacité calorifique et n exprime une fraction molaire. Pour les cristaux, comme pour les oxydes constitutifs, l'entropie à 0 K, $S(0)$, est nulle. La contribution entropique pouvant de ce fait être très petite devant le terme enthalpique, on peut effectivement la négliger dans le cas des minéraux. En revanche, dans le cas des verres, $S(0)$ n'est pas nulle car cette entropie, résiduelle, représente l'entropie de configuration du liquide figée à la température de transition vitreuse T_g :

$$S(0) = S^{conf}(T_g) \quad [5]$$

Cette entropie dépend fortement de la composition chimique du verre. A température ambiante, elle peut représenter jusqu'à 30 % de l'entropie totale des verres de silicates (Richet et Neuville, 1992).

De plus, la Figure 1 montre que l'on peut difficilement assimiler l'enthalpie de formation d'un verre à celle du cristal de même composition. La différence entre les deux représente l'enthalpie de vitrification, ΔH_v :

$$\Delta H_{f_g}^{\circ}(T) = \Delta H_{f_c}^{\circ}(T) + \Delta H_v(T) \quad [6]$$

qui est aussi négligée par le modèle de Paul. Cette autre approximation est peu propice à une modélisation précise puisque l'enthalpie de vitrification de silicates peut être plus grande que l'enthalpie de formation du cristal par rapport aux oxydes. Par exemple, les enthalpies de vitrification du quartz, de la wollastonite et de l'enstatite valent respectivement 9.12, 33.07 et 42.50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ alors que leurs enthalpies de formation par rapport aux oxydes sont de 0, -92.77 et -36.53 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Pour toutes ces raisons, les enthalpies libres de formation données par le modèle de Paul ne semblent pas devoir mener à des modèles cinétiques quantitatifs. Dans les paragraphes suivants, nous montrons qu'il est en fait possible de déterminer expérimentalement ces enthalpies libres et donc de s'affranchir des incertitudes de tels modèles.

III - DÉTERMINATION DES ENTHALPIES LIBRES DE FORMATION

Parmi les diverses méthodes utilisables pour déterminer des enthalpies de formation, celle qui est le mieux adaptée à des composés constitués d'oxydes consiste à mesurer séparément les parties enthalpiques et entropiques, dont les variations avec la température sont représentées dans la Figure 2.

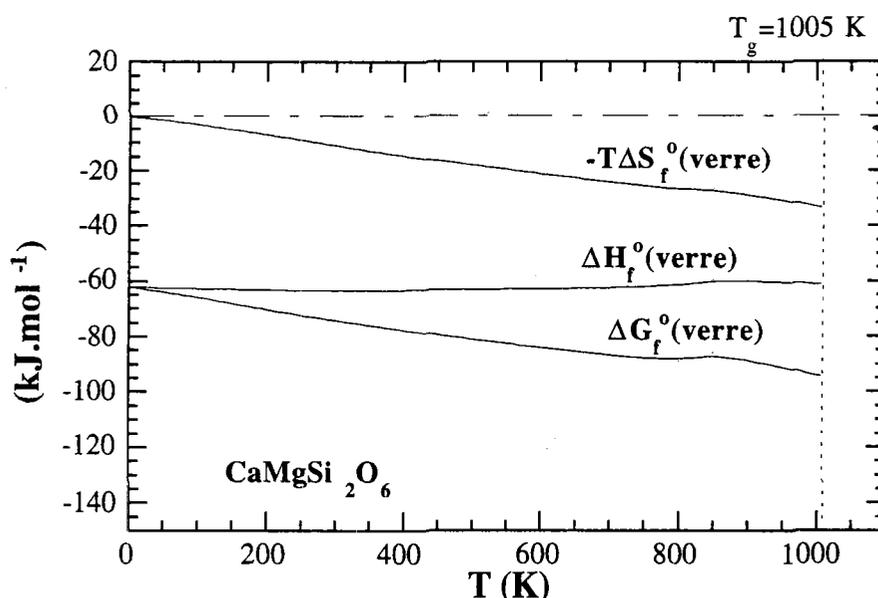


Figure 2 : Propriétés de formation pour une composition de diopside (cf. équation [4]).

Partie enthalpique

L'enthalpie de formation, ΔH_f^0 , est habituellement obtenue à partir de mesures d'enthalpies de dissolution dans un solvant approprié. Dans le cas de composés comportant des oxydes réfractaires comme CaO ou MgO, la dissolution dans des solutions acides (acide fluorhydrique, par exemple, à des températures proches de l'ambiante) est généralement incomplète. Pour obtenir des résultats fiables, on doit effectuer les dissolutions dans des oxydes fondus (borate de plomb par exemple) à des températures de 700°C environ (Navrotsky et al., 1980). Ayant mesuré l'enthalpie de dissolution, ΔH_{sg} , à la température T_s , on peut se ramener à n'importe quelle température T dès lors que la capacité calorifique du verre (C_{pg}) est connue :

$$\Delta H_{sg}(T) = \Delta H_{sg}(T_s) + \int_{T_s}^T C_{pg} dT \quad [7]$$

En ayant mesuré les enthalpies de dissolution des oxydes constitutifs dans le même solvant, on obtient l'enthalpie de formation du verre par rapport aux oxydes avec :

$$\Delta H_{fg}^0 = -\sum_i^{n_i} n_i \left[\Delta H_{si}(T_s) + \int_{T_s}^T C_p dT \right] - \left[\Delta H_{sg}(T_s) + \int_{T_s}^T C_{pg} dT \right] \quad [8]$$

Une difficulté se présente cependant du fait qu'un verre n'est pas une phase d'équilibre. Ses propriétés dépendent non seulement de la pression P et de la température T , mais aussi de son histoire thermique. L'état de configuration dans lequel est figé un verre dépend en effet de la vitesse de refroidissement du liquide. La température fictive (\bar{T}) permet de caractériser commodément cet état. Cette température est celle à laquelle la configuration du verre représenterait la configuration d'équilibre du liquide s'il pouvait être chauffé de manière instantanée à la température T .

De plus, lorsqu'un verre est recuit un certain temps dans le domaine de la transition vitreuse, un réarrangement configurationnel se produit qui tend à ramener l'échantillon vers l'état d'équilibre. Des recuits peuvent ainsi modifier de manière significative la température fictive et donc l'enthalpie de dissolution du verre. Richet et Bottinga (1986) ont montré, par exemple, qu'en effectuant des recuits sur des verres de diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) à des températures proches de la température de transition vitreuse, on peut produire une variation de température fictive de 100 K qui est associée à une enthalpie de recuit de 10 kJ/mol. Par conséquent, il est indispensable que la température fictive des verres utilisés en calorimétrie de dissolution soit connue. Une manière simple de connaître \bar{T} est de recuire un verre à une température où la cinétique de relaxation est assez rapide pour permettre d'atteindre l'équilibre thermodynamique en quelques heures, mais assez lente pour qu'aucune variation de température fictive ne se produise lors de la trempe rapide que l'on effectue à la fin du recuit. Des températures de recuit inférieures de 50 à

100 K à la température de transition vitreuse calorimétrique ou dilatométrique sont donc appropriées.

Par ailleurs, la calorimétrie de chute est la meilleure méthode pour déterminer des capacités calorifiques à des températures supérieures à 1000 K à partir de mesures d'enthalpies relatives, $H_T - H_{T_0}$. Cette technique nécessite que l'état configurationnel d'un verre à la température T_0 de référence soit toujours le même, quelle que soit la température T de l'expérience. Comme l'ont discuté Richet et Bottinga (1986), ces conditions sont réellement observées.

Partie entropique

L'entropie de formation est déterminée à partir de mesures de capacités calorifiques effectuées de 0 K à la température T voulue. Pour le verre considéré, tout comme pour ses oxydes constitutifs, on a :

$$S(T) = S(0) + \int_0^T C_p dT/T \quad [9]$$

On a déjà noté que les oxydes ont une entropie nulle à 0 K et que l'entropie résiduelle d'un verre est égale à l'entropie de configuration du liquide figée à la transition vitreuse, $S^{conf}(T_g)$. Cette entropie de configuration peut être déterminée par des mesures calorimétriques dans le cas particulier de verres ayant la composition de cristaux fondant de façon congruente (Richet, 1984). Cette méthode repose sur la réalisation du cycle entropique représenté dans la Figure 3. En partant d'une phase cristalline de même composition que le verre considéré, des mesures de capacités calorifiques (C_{pc}) effectuées de 0 K à T_f permettent de déterminer l'entropie absolue du cristal à son point de fusion T_f ,

$$S_c(T_f) = \int_0^{T_f} C_{pc} dT/T \quad [10]$$

En ajoutant l'entropie de fusion du cristal ($\Delta S_f = \Delta H_f/T_f$) à cette entropie, on obtient ensuite l'entropie du liquide à T_f . Par des mesures de C_p pour le liquide de T_f à la température de transition vitreuse, T_g , puis des mesures de C_p pour le verre de T_g à 0 K, on obtient enfin l'entropie résiduelle du verre à 0 K :

$$S^{conf}(0) = \int_0^{T_f} C_{pc} dT/T + \Delta S_f + \int_{T_f}^{T_g} C_{pl} dT/T + \int_{T_g}^0 C_{pg} dT/T \quad [11]$$

où C_{pl} et C_{pg} sont les capacités calorifiques du liquide et du verre.

Ce calcul est illustré dans la Figure 3 pour un verre de composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. Comme le montre cette figure, l'entropie résiduelle d'un verre représente une petite différence entre de grands nombres et sa valeur sera ainsi entachée d'une erreur inacceptable si les mesures calorimétriques ne sont pas effectuées avec la meilleure précision possible. On détermine à cet effet les C_p à mieux que 0.2 % par calorimétrie adiabatique entre 0 K et l'ambiante (Robie et Hemingway, 1972), et à mieux que 0.5 % par calorimétrie de chute à haute température (Richet et al., 1982).

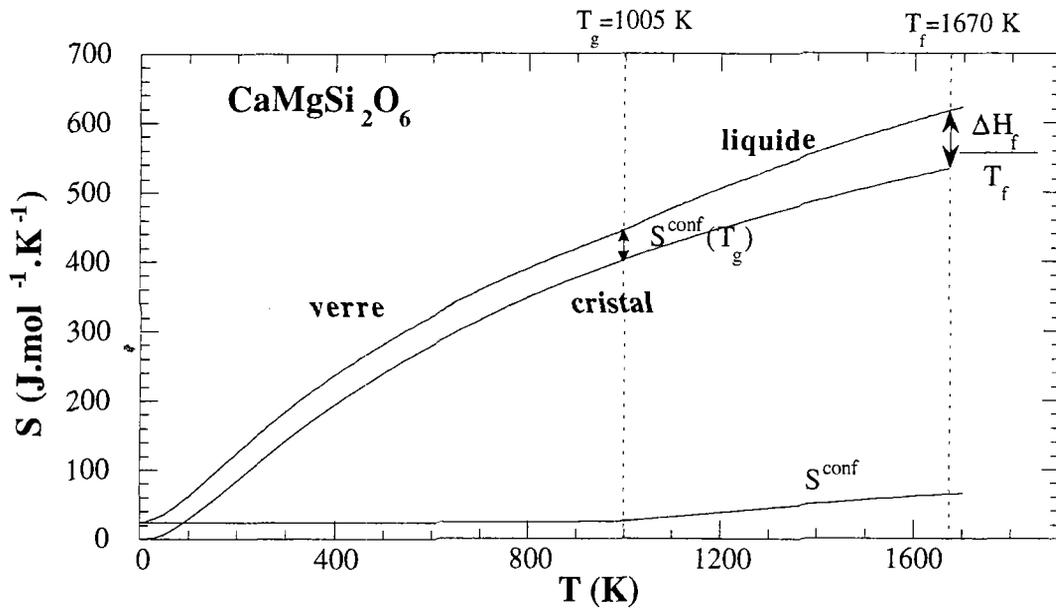


Figure 3 : Cycle entropique pour la composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (d'après Richet et Bottinga, 1994)

Cette méthode ne peut pas être utilisée pour les verres de confinement de déchets nucléaires car son utilisation est restreinte aux cas particuliers de verres ayant la composition de cristaux fondant de façon congruente. Il est donc nécessaire de déterminer l'entropie de configuration à partir d'une autre méthode. Celle-ci est viscosimétrique (Richet, 1984; Richet et al, 1986) et a déjà été mise en œuvre pour quelques silicates simples par Richet (1984) et Neuville et Richet (1991). Son fondement est donné par la théorie "entropique" des processus de relaxation (Adam et Gibbs, 1965).

Selon cette théorie, un écoulement visqueux nécessite un changement coopératif de configuration d'un liquide. Quand la température augmente, ces changements peuvent se produire de manière indépendante dans des parties de plus en plus petites du liquide. La viscosité diminue ainsi quand l'entropie de configuration augmente. Quantitativement, on obtient :

$$\log \eta = A_e + B_e / TS^{\text{conf}}(T) \quad [12]$$

où A_e est un terme pré-exponentiel et B_e une constante proportionnelle à la barrière d'enthalpie libre s'opposant aux réarrangements coopératifs requis pour l'écoulement visqueux.

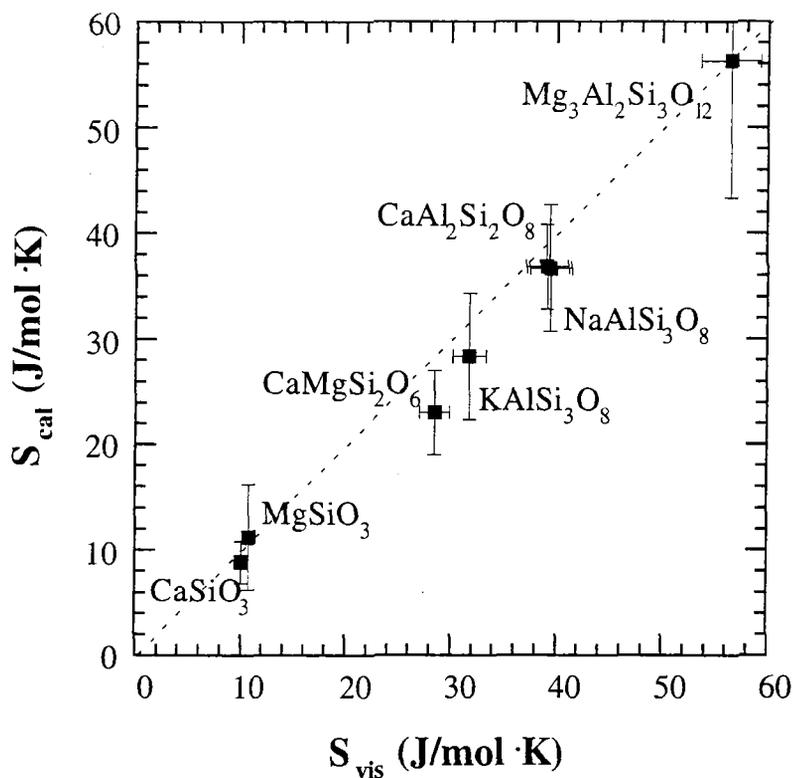


Figure 4 : Viscosité du diopside liquide : données expérimentales et valeurs calculées avec les équations [12-14] et les paramètres $C_p^{conf} = 39.87$ J/mol, $A_e = -2.47 \log$ Poise, $B_e = 2.041 \cdot 10^5$ J/mol et $S^{conf}(991 \text{ K}) = 13.16$ J/mol.K. (voir Neuville et Richet, 1991).

Cette équation donne ainsi la possibilité de déterminer des entropies de configuration à partir de la pente d'une courbe de viscosité dans un diagramme d'Arrhénius (Figure 4). En pratique, on se borne à déterminer les paramètres A_e et B_e ainsi que l'entropie de configuration à T_g à partir de l'équation [12] et des mesures de viscosité. Entre T_g et une température quelconque T l'entropie de configuration du liquide augmente suivant :

$$S^{conf}(T) = S^{conf}(T_g) + \int_{T_g}^T C_p^{conf} dT/T \quad [13]$$

où C_p^{conf} est la capacité calorifique de configuration. Comme justifié par Richet et al. (1986), cette dernière peut être prise égale à :

$$C_p^{conf}(T) = C_{pl}(T) - C_{pg}(T_g) \quad [14]$$

En résumé, des mesures calorimétriques permettent de déterminer avec l'équation [14] la capacité calorifique de configuration en fonction de T . On obtient ensuite $S^{conf}(T_g)$ en ajustant les équations [12] et [13] aux mesures de viscosités effectuées sur de vastes plages de température. L'excellent accord obtenu entre les entropies mesurées par calorimétrie et les valeurs déterminées à partir des viscosités (Figure 5) démontre la validité de cette méthode. L'intérêt de celle-ci est double. Elle est applicable à n'importe quel silicate fondu, et les entropies de configuration obtenues de la sorte à mieux que 5 % environ sont plus précises que les valeurs déterminées en effectuant le cycle thermodynamique complet.

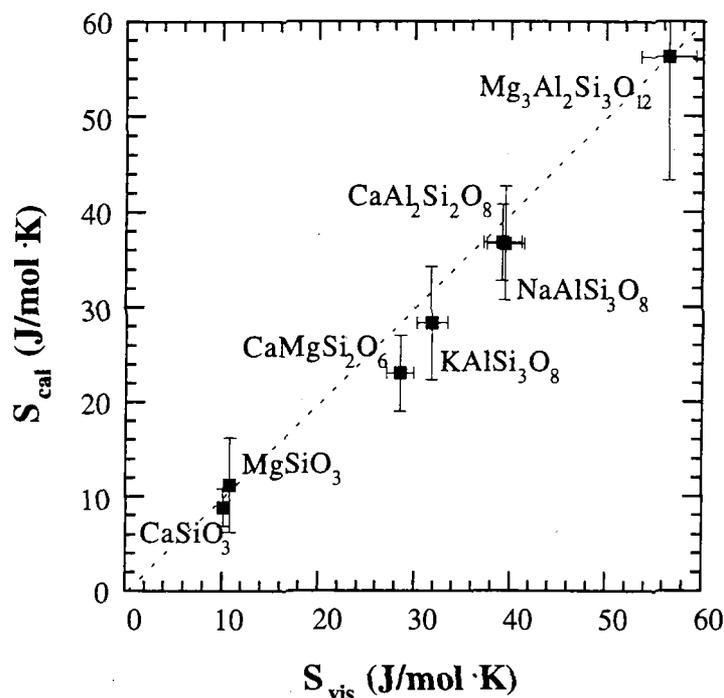


Figure 5 : Comparaison entre entropies de configuration à la température de transition vitreuse déterminées par viscosimétrie et calorimétrie (Richet et Bottinga, 1994).

IV - EXEMPLES D'APPLICATION DE LA MÉTHODE PROPOSÉE ET TEST DU MODÈLE DE PAUL

Afin d'illustrer la méthode présentée plus haut, nous avons tiré de la littérature les données nécessaires au calcul des enthalpies de formation à partir des oxydes de quelques silicates simples. Dans ce travail préliminaire, les calculs ont été effectués avec les entropies résiduelles déterminées calorimétriquement. Comme l'indique la Figure 5, des résultats semblables auraient donc été obtenus avec les valeurs déterminées à partir des mesures rhéologiques.

Ces calculs préliminaires permettent donc un premier test de la validité du modèle de Paul. A partir des enthalpies libres de formation du Tableau 1, nous avons calculé les enthalpies libres de dissolution de verres en utilisant les enthalpies libres de formation des espèces aqueuses données par la littérature. Le Tableau 2 compare ainsi les enthalpies libres de dissolution de quelques verres déterminées à partir des enthalpies libres de formation et à partir du modèle de Paul. On constate que les résultats donnés par le modèle de Paul peuvent différer d'un facteur quatre des véritables enthalpies libres de dissolution. Le modèle de Paul semble d'autant moins précis que la contribution entropique à l'enthalpie libre de formation est importante, ce qui était envisageable puisque ce modèle néglige cette contribution.

Tableau 1 : Propriétés thermodynamiques de quelques verres simples

	T_g (K)	$S^{conf}(T_g)^*$ (J/mol/K)	$\Delta H_f^0^{**}$ (kJ/mol)	$\Delta S_f^0^{***}$ (J/mol/K)	ΔG_f^0 (kJ/mol)
SiO ₂	1480	5.11	9.12	7.04	7.02
CaSiO ₃	1065	8.56	-59.09	15.13	-63.60
MgSiO ₃	1040	13.99	5.35	19.76	-0.54
CaMgSi ₂ O ₆	1005	24.53	-59.09	36.42	-69.95
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1160	36.71	-19.34	63.37	-38.23
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	1118	90.71	150.40	142.31	107.97

* Calculé à partir des capacités calorifiques de Richet et al. (1982, 1991), Richet et Bottinga (1986), Krupka et al. (1985), Thiéblot (1996), Richet et Bottinga (1984), de Ligny et al. (1995), Robie et Hemingway (1995), et à partir des ΔS_f de Richet et al. (1982, 1991), Richet et Bottinga (1984, 1986).

** Calculé avec les $\Delta H_s(T_s)$ données par Richet et al. (1982), Charlu et al. (1975, 1978), Navrotsky et al. (1980), de Ligny et al. (1995), Navrotsky et Kleppa (1973), qui ont été ramenées à 298.15 K avec les capacités calorifiques déjà citées.

*** Calculé à partir des capacités calorifiques déjà citées et des entropies de configuration à T_g données dans ce tableau.

Tableau 2 : Comparaison des enthalpies de dissolution expérimentales avec les valeurs prédites par Paul (1977)

Réactions de dissolution des verres	ΔG_{diss} (25° C)* ce travail (kJ/mol)	ΔG_{diss} (25° C) Paul (1977) (kJ/mol)	différence absolue entre les données (kJ/mol)
$(SiO_2)_{verre} + 2H_2O \Leftrightarrow H_4SiO_4$	15.06	16.24	1.18
$(CaSiO_3)_{verre} + H_2O + 2H^+ \Leftrightarrow H_4SiO_4 + Ca^{2+}$	-101.91	-73.03	28.88
$(MgSiO_3)_{verre} + H_2O + 2H^+ \Leftrightarrow H_4SiO_4 + Mg^{2+}$	-100.57	-82.59	17.98
$(CaMgSi_2O_6)_{verre} + 2H_2O + 4H^+ \Leftrightarrow 2H_4SiO_4 + Mg^{2+} + Ca^{2+}$	-73.47	-155.62	82.15
$(CaAl_2Si_2O_8)_{verre} + 8H_2O \Leftrightarrow 2H_4SiO_4 + 2Al(OH)_4^- + Ca^{2+}$	35.87	77.40	41.53
$(Mg_2Al_4Si_5O_{18})_{verre} + 18H_2O \Leftrightarrow 5H_4SiO_4 + 4Al(OH)_4^- + 2Mg^{2+}$	38.20	151.92	113.72

* les données concernant les espèces aqueuses proviennent de Michard, 1983 ; Robie and Hemingway, 1995

V - CONCLUSION

De bonnes enthalpies libres de dissolution sont un préalable à la modélisation des processus d'altération des verres. La démarche expérimentale présentée ici permet de déterminer les diverses contributions à l'enthalpie libre de dissolution des verres, et en particulier des verres borosilicatés tels que ceux utilisés pour le confinement de déchets nucléaires. De plus, cette étude préliminaire montre que les modèles utilisés jusqu'alors pour estimer ces enthalpies libres de dissolution sont a priori d'autant moins fiables que la composition chimique des verres est complexe.

REMERCIEMENTS

Cette étude est financée par l'ANDRA et le CEA/Valrho. Nous remercions Z. Adriambololona, T. Advocat et E. Vernaz pour leur aide.

BIBLIOGRAPHIE

- Adam, G. et Gibbs J.H., 1965, On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids, *J. Chem.Phys.* **43**, 139-146
- Charlu, T.V., Newton R.C. et Kleppa O.J., 1975, Enthalpies of formation at 970 K of compounds in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂ from high temperature solution calorimetry, *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 1487-1497
- Charlu, T.V., Newton R.C. et Kleppa O.J., 1978, Enthalpies of formation of some lime silicates by high-temperature solution calorimetry, with discussion of high pressure phase equilibria, *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 367-375
- Dingwell, D.B. et Webb S.L., 1990, The onset of non-newtonian rheology of silicate melts : A fiber elongation study, *Phys. Chem. Minerals* **17**, 125-132
- Jantzen, C.M. et Plodinec M.J., 1984, Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability, *J. Non-Cryst. Solids* **67**, 207-223
- Kirkpatrick R.J., 1974, Kinetics of crystal growth in the system CaMgSi₂O₆-Ca Al₂SiO₆, *Amer. J. Sci.* **279**, 117-140, voir Richet et al. 1986 pour les données.
- Krupka, K.M., Hemingway B.S., Robie R.A. et Kerrick D.M., 1985, High-temperature heat capacities and derived thermodynamic properties of anthophyllite, diopside, dolomite, enstatite, bronzite, talc, tremolite and wollastonite, *Amer. Mineral.* **70**, 261-271
- de Ligny, D., Richet P. et Westrum E.F., Jr., 1996, Entropy of calcium and magnesium aluminosilicate glasses, *Chem. Geol.* **128**, 113-128
- Michard, G., 1983, Recueil des données thermodynamiques concernant les équilibres eaux-minéraux dans les réservoirs hydrothermaux, publié par la Commission des Communautés Européennes, EUR 8590 FR
- Navrotsky, A. et Coons W.E., 1976, Thermochemistry of some pyroxenes and related compounds, *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1281-1288
- Navrotsky, A., Hon R., Weill D.F. et Henry D.J., 1980, Thermochemistry of glasses and liquids in the systems CaMgSi₂O₆-CaAl₂Si₂O₈-NaAlSi₃O₈, SiO₂-CaAl₂Si₂O₈-NaAlSi₃O₈ and SiO₂-Al₂O₃-CaO-Na₂O, *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1409-1423
- Neuville, R.D. et Richet P., 1991, Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets, *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, pp.1011-1019

- Paul, A., 1977, Chemical durability of glasses, *J. Mater. Sci.* **12**, 2246-2268
- Richet, P., 1984, Viscosity and configurational entropy of silicate melts, *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1535-1541
- Richet, P. et Bottinga Y., 1984, Anorthite, andesine, wollastonite, diopside, cordierite and pyrope : thermodynamics of melting, glass transitions and properties of the amorphous phases, *Earth Planet. Sci. Lett.* **67**, 415-432
- Richet, P. et Bottinga Y., 1986, Thermochemical Properties of Silicate Glasses and Liquids : A Review, *Reviews of Geophysics* **24**, 1, 1-25
- Richet, P. et Bottinga Y., 1994, Rheology and configurational entropy of silicate melts, Reviews in Mineralogy, édité par J.F. Stebbins, P.F. McMillan and D.B. Dingwell, Mineralogical Society of America, volume **32**, chap. 3, 67-93
- Richet, P. et Neuville D.R., 1992, Thermodynamics of silicate melts : configurational properties, *Adv. Phys. Geochem.* **10**, 132-161
- Richet, P., Bottinga Y., Denielou L., Petitet J.P. et Téqui C., 1982, Thermodynamic properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO₂ : drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K, *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2639-2658
- Richet, P., Robie R.A. et Hemingway B.S., 1986, Low-temperature heat capacity of diopside glass (CaMgSi₂O₆) : A calorimetric test of the configurational-entropy theory applied to the viscosity of liquid silicates, *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1521-1533
- Richet, P., Robie R.A. et Hemingway B.S., 1991, Thermodynamic properties of wollastonite, pseudowollastonite and CaSiO₃ glass and liquid, *European J. Mineral.* **3**, 475-484
- Robie, R.A. et Hemingway B.S., 1992, Calorimeters for heat of solution and low-temperature heat capacity measurements, *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* **755**.
- Robie, R.A. et Hemingway B.S., 1995, Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar pressure and higher temperatures, *U.S. Geol. Survey Bull.* **2131**
- Scarfe, C.M., Cronin D.J., Wenzel J.T. et Kauffman D.A., 1983, Viscosity-temperature relationships at 1 atm in the system diopside-anorthite, *Amer. Mineral.* **68**, 1083-1088
- Tauber, P. et Arndt J., 1987, The relationship between viscosity and temperature in the system anorthite-diopside, *Chem. Geol.* **62**, 71-81
- Thiéblot, L., 1996, Etude des propriétés thermodynamiques de l'enstatite et des grenats à haute température et de la préfusion, Thèse de doctorat de l'Université Paris VII