

Ces volcans qui produisent des flammes bleues

Un cas insolite de chimiluminescence naturelle

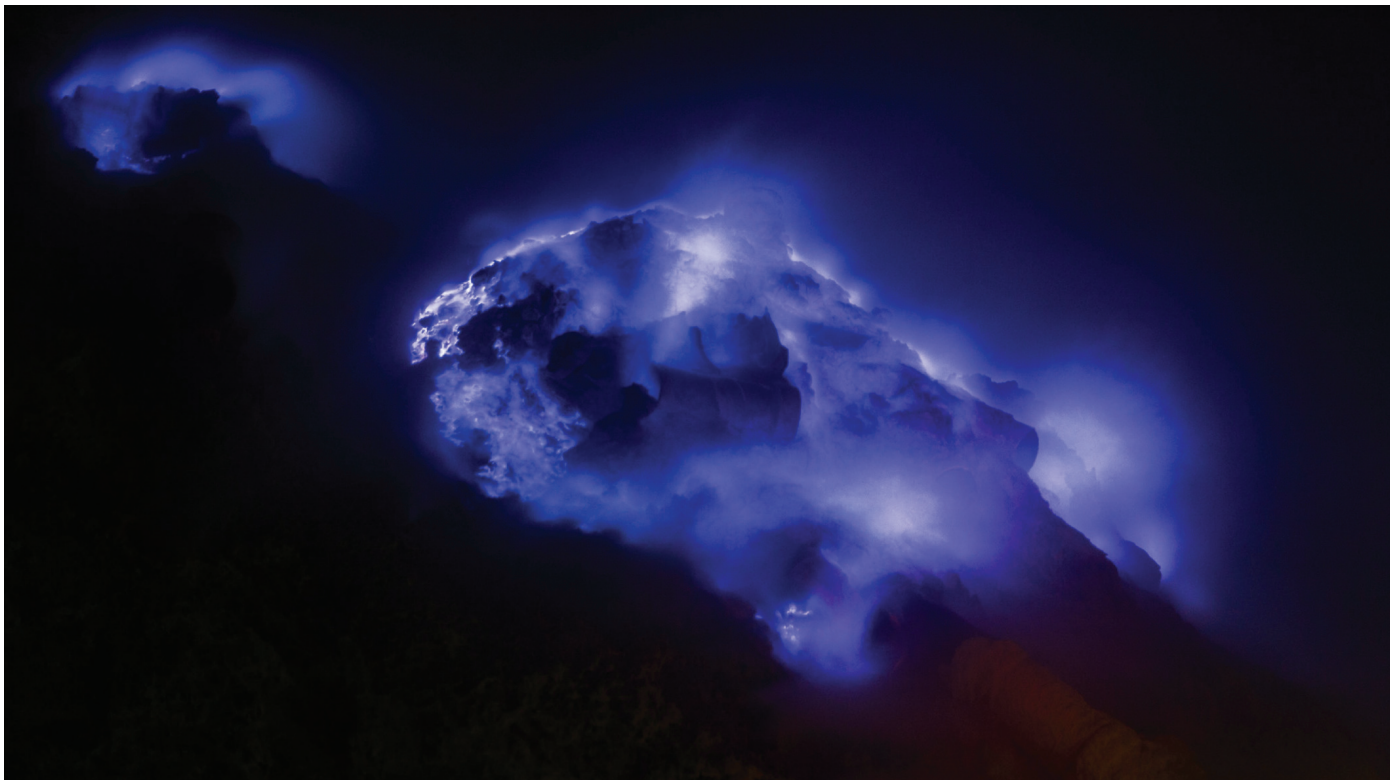


Figure 1 - La nuit, des flammes bleues sont visibles dans le cratère du volcan Kawah Ijen sur l'île de Java. Photo : Stéphane Damour/Flickr-Creative Commons.

La nuit, les cratères de certains volcans, comme le Dallol en Éthiopie ou le Kawah Ijen en Indonésie (sur l'île de Java) [1], offrent un spectacle grandiose, exceptionnel et intrigant : ils semblent produire de la lave bleue (*figure 1*). En fait, ce sont les flammes au-dessus de la lave qui sont de couleur bleu azur. Elles sont connues depuis l'Antiquité : le naturaliste romain Pline l'Ancien (au I^{er} siècle de notre ère) les avait déjà observées sur le Vésuve. En guise d'explication, il ne suffit pas de rappeler que la combustion du soufre s'accompagne d'une flamme bleue, et que ce dernier est présent en abondance dans les volcans mentionnés. À notre connaissance, aucun article ne précise la nature exacte du phénomène à l'origine de cette couleur bleue. Alors, menons l'enquête !

La couleur habituelle de la lave : rouge, orangé, jaune

La lave en fusion doit ses couleurs usuelles rouge, orangé, jaune, à l'incandescence des matériaux qu'elle contient. Cette émission de lumière ne dépend quasiment pas de la nature de ces derniers mais seulement de la température : de rouge vers 700 °C à jaune-orangé vers 1 500 °C. Il faudrait que la température dépasse 10 000 °C pour observer une incandescence bleutée (comme dans les étoiles les plus chaudes) [2]. Il est donc totalement exclu que la lumière bleue observée

dans le cratère de certains volcans résulte du phénomène d'incandescence.

Sachant que le soufre est très abondant dans ces volcans et que sa combustion s'accompagne d'une flamme bleue, regardons de plus près ce qui se produit dans cette flamme.

Zoom sur la combustion du soufre

Pour observer la flamme bleue qui apparaît lors la combustion du soufre, c'est très simple : il suffit de mettre des cristaux de soufre au contact de la flamme d'un allume-bougie [3]. Une petite flamme bleue se forme effectivement et se propage lentement. Son intensité étant faible, l'observation est plus facile dans la pénombre (*figure 2*).

L'incandescence étant hors de cause, la seule autre possibilité est le phénomène de luminescence. Il s'agit d'une émission de lumière par des espèces chimiques après qu'un apport d'énergie les a portées dans un état excité, c'est-à-dire dans un état d'énergie supérieure à celle de leur état normal [2]. Elles retournent à leur état initial en rétrocedant partiellement cette énergie sous forme de lumière, dénommée luminescence. Dans le cas particulier où c'est une réaction chimique qui procure l'apport d'énergie, on parle de chimiluminescence. C'est ainsi que l'on explique la couleur bleue de la flamme de combustion d'une gazinière [2]. La même



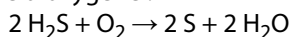
Figure 2 - La combustion du soufre produit une flamme bleue, plus facilement observable dans la pénombre (en dessous). Photos : Johannes « volty » Hemmerlein, CC BY-SA 3.0.

explication s'applique à la lumière bleue émise à la base de la flamme d'une bougie, ou émise par toute la flamme de celle-ci en apesanteur [4]. Dans tous ces cas, ce sont le dioxyde de carbone CO_2 et d'autres espèces chimiques dans la flamme qui sont responsables de l'émission d'une lumière bleue.

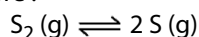
Un phénomène analogue de chimiluminescence se produit-il dans la flamme accompagnant la combustion du soufre ? En d'autres termes, les molécules de dioxyde de soufre SO_2 , produites lors de la combustion, émettent-elles de la lumière bleue ? Non, car il est prouvé que la chimiluminescence de SO_2 se situe dans l'ultraviolet [5]. Examinons alors les autres espèces chimiques à base de soufre présentes dans la flamme.

La solution de l'énigme se trouve dans la vapeur de soufre

Par ordre décroissant d'importance, voici les composés soufrés présents dans les gaz émis par les volcans : dioxyde de soufre SO_2 , sulfure d'hydrogène H_2S , soufre à l'état vapeur, sulfures et sulfates divers [6]. La vapeur de soufre est souvent abondante car la température d'ébullition du soufre liquide est de $445\text{ }^\circ\text{C}$ à la pression atmosphérique. En outre, du soufre se forme dans la vapeur par oxydation incomplète du sulfure d'hydrogène par le dioxygène :

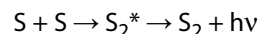


La forme sous laquelle le soufre se trouve dans la vapeur dépend de la température [7]. Aux environs de $600\text{ }^\circ\text{C}$, la forme prédominante est S_8 (molécule cyclique comportant huit atomes de soufre liés entre eux). Entre 620 à $720\text{ }^\circ\text{C}$, la vapeur est constituée d'un mélange de S_6 , S_7 et S_8 . Au-delà de $720\text{ }^\circ\text{C}$, le soufre est sous forme de molécules diatomiques S_2 . Cependant, à la température de la flamme, les molécules S_2 sont partiellement dissociées en deux atomes de soufre [8]. Il s'établit l'équilibre :



Or, il a été démontré que la recombinaison d'atomes de soufre à l'état gazeux conduit à des molécules S_2 à l'état excité qui

perdent leur surplus d'énergie en émettant de la lumière bleue [5] :



On a donc bien affaire à un phénomène de chimiluminescence.

Il reste à déterminer la transition électronique responsable de l'émission de la lumière bleue. Rappelons que les molécules S_2 et O_2 sont isoélectroniques ; l'état fondamental de chacune d'elles est un état triplet [9]. Les trois états électroniques excités de plus basse énergie de S_2 sont des états singulets ($^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^-$) à partir desquels les transitions vers l'état fondamental triplet ($^3\Sigma_g^-$) se situent respectivement à $4\,395$, $7\,981$ et $20\,203\text{ cm}^{-1}$ [10]. Seule la troisième ($^1\Sigma_u^- \rightarrow ^3\Sigma_g^-$) correspond à une émission dans le visible, et plus précisément dans le bleu à 495 nm .

C'est donc de cette façon que l'on peut expliquer la couleur bleue des flammes observées lors de la combustion du soufre, ainsi que dans les volcans qui produisent de grandes quantités de soufre. Il s'agit, dans ce dernier cas, d'un exemple remarquable de chimiluminescence naturelle, à bien distinguer de la bioluminescence [2] qui implique, elle aussi, une réaction chimique, mais plus précisément une réaction biochimique au sein d'un être vivant.

Cet article est l'occasion de mettre en garde contre toutes les inexactitudes, erreurs et autres inepties que l'on peut trouver sur la toile, concernant en particulier le sujet traité ici [11].

Cet article est inspiré d'un billet du blog de l'auteur, « Questions de couleurs », hébergé par le site Scilogs de la revue Pour la Science (www.scilogs.fr/questions-de-couleurs).

[1] Voir le reportage photo d'Olivier Grunewald, « La nuit des forçats du soufre » (Volcan Kawah Ijen, Java, Indonésie), www.oliviergrunewald.com/photo/french/Stories-Kawah-Ijen.html#prettyPhoto

[2] Valeur B., *Lumière et luminescence – Ces phénomènes lumineux qui nous entourent*, Belin, 2005, 2^e éd. 2017.

[3] Voir la vidéo « Burning sulfur in the open air », www.youtube.com/watch?v=6Fv69ildQlc

[4] Valeur B., Pourquoi la flamme d'une bougie est-elle bleue et ronde en apesanteur ?, 2019, www.scilogs.fr/questions-de-couleurs/pourquoi-la-flamme-dune-bougie-est-elle-bleue-et-ronde-en-apesanteur

[5] Fontijn A., Golomb D., Hodgeson J.A., A review of experimental measurement methods based on gas-phase chemiluminescence, in *Chemiluminescence and Bioluminescence*, M.J. Cormier (ed.), Springer, 1973, p. 393.

[6] Thomas P., Les dépôts (soufre, sulfates et sublimés divers) des fumeroles et solfatares du Vulcano (Iles Éoliennes, Italie), 2016, <https://planet-terre.ens-lyon.fr/image-de-la-semaine/lmg538-2016-06-27.xml>

[7] Steudel R., Steudel Y., Wong M.W., Speciation and thermodynamics of sulfur vapor, *Top Curr. Chem.*, 2003, 230, p. 117.

[8] S_2 est beaucoup moins stable que O_2 : les énergies de liaison sont dans un rapport 6.

[9] Bardez E., *Mini Manuel de Chimie générale - Structure de la Matière*, Dunod, 2018 (3^e éd.), p. 150.

[10] Startsev A.N., Diatomic sulfur: a mysterious molecule, *J. Sulfur Chem.*, 2019, 40, p. 435.

[11] Florilège de ce que l'on peut lire sur l'origine des flammes bleues des volcans : « combustion des gaz sulfuriques », « coulées d'acide sulfurique enflammées », « le gaz [...] très chargé en acide sulfurique s'enflamme spontanément », « combustion [...] plus particulièrement du disulfure ». Remarquons que le terme « disulfure » est ici une transposition incorrecte en français du mot anglais *disulfur* ; on doit dire « disoufre » (S_2). Mais la couleur bleue ne vient pas de sa combustion (voir le texte). Il y a en outre souvent une confusion entre les phénomènes d'incandescence et de luminescence. On peut lire par exemple : « incandescence inhabituelle pour un volcan », ou encore « The blue sulfurous flares are much hotter than embers of red or orange because much more energy is being released » (les éruptions sulfureuses bleues sont beaucoup plus chaudes que les braises de couleur rouge ou orange car elles libèrent beaucoup plus d'énergie), ce qui est complètement erroné !

Bernard VALEUR,

Professeur honoraire du Conservatoire national des arts et métiers.

*valeur.bernard@orange.fr